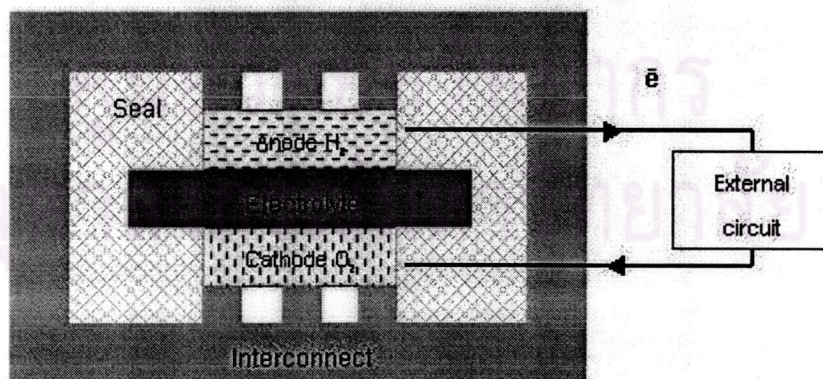
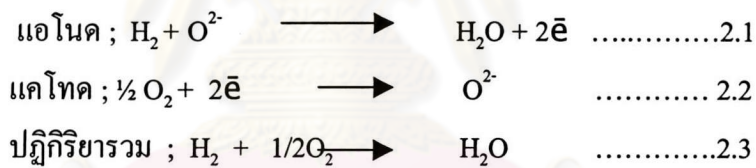


## บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งเป็นอุปกรณ์ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี โดยใช้แก๊สเชื้อเพลิง (fuel) และแก๊สออกซิเดนต์ (oxidant) เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้วคือ แอโนด และแคโทด มีอิเล็กโทรไลต์คั่นกลางระหว่างขั้วอิเล็กโทรด ทำงานโดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนไปที่ขั้วแอโนด แก๊สไฮโดรเจนถูกออกซิไดซ์ ได้อิเล็กตรอนโดยอิเล็กตรอนไหลจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดผ่านวงจรภายนอก ขณะเดียวกันผ่านแก๊สออกซิเดนต์คือแก๊สออกซิเจนเข้าไปที่ขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์และรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกเกิดออกซิเจนไอออนวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ในรูปของออกซิเจนวาแคนซี (vacancy) ไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด ก็จะได้อิเล็กตรอนไหลจากขั้วแคโทดมายังขั้วแอโนดอีก โดยผ่านทางวงจรภายนอกได้ไฟฟ้ากระแสตรง โดยมีวัสดุป้องกันแก๊สรั่วป้องกันการผสมกันระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิการใช้งาน ส่วนประกอบและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

## 2.1 วัสดุที่เลือกใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

### 2.1.1. อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์โดยทั่วไปที่เลือกใช้เป็นสารประกอบอิตเทรียสเตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย (yttria-stabilized zirconia, YSZ) มี  $Y_2O_3$  8 โมลเปอร์เซ็นต์ และ  $ZrO_2$  92 โมลเปอร์เซ็นต์ มีหน้าที่ในการนำออกซิเจนไอออน (oxygen-ion conductivity) มีเสถียรภาพ (stability) ทั้งในบรรยากาศออกซิไดซิงและรีดิวซิง มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน  $10.8 \times 10^{-6} / ^\circ C$  (100-1000 $^\circ C$ )

### 2.1.2. แอโนด (anode)

แอโนดที่นิยมใช้เป็นสารประกอบที่ได้จากการผสมโลหะนิกเกิล (Ni) กับ YSZ ในอัตราส่วนผสม Ni ต่อ YSZ เป็น 40 ต่อ 60 เปอเซ็นต์โดยน้ำหนัก แอโนดทำหน้าที่เป็นตัวนำอิเล็กตรอน (electronic conductor) ในบรรยากาศรีดิวซิง โครงสร้างเป็นรูพรุนสำหรับให้เกิดไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยา มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน  $12.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$

### 2.1.3. แคโทด (cathode)

แคโทดที่ใช้กันแพร่หลายเป็นสารประกอบแคลเซียมโคปแลนทานัมแมงกานีส (strontium-doped  $LaMnO_3$ ) มีอัตราส่วนผสม Sr ต่อ  $LaMnO_3$  เป็น 20 ต่อ 80 เปอเซ็นต์โดยโมล มีสูตรเคมี  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  แคโทดมีหน้าที่เป็นตัวนำอิเล็กตรอน (electronic conductor) ในบรรยากาศออกซิไดซิง มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน  $11.2 \times 10^{-6} / ^\circ C$  (25-1100  $^\circ C$ ) มีโครงสร้างเป็นรูพรุนเพื่อให้เกิดออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยา

### 2.1.4. อินเตอร์คอนเนค (interconnect)

อินเตอร์คอนเนคทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้า (electronic conductivity) โดยเชื่อมต่อระหว่างแอโนดกับแคโทดของเซลล์ถัดไปอินเตอร์คอนเนคในปัจจุบันได้เปลี่ยนจากแคลเซียมโคปแลนทานัมโครไมต์ ( $La_{0.65}Ca_{0.35}CrO_3$ ) มาเป็นเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก (ferritic) เนื่องจากแคลเซียมโคปแลนทานัมโครไมต์ ไม่สามารถเผาผนึกให้มีความหนาแน่นสูง และขึ้นรูปที่มีรูปร่างลักษณะซับซ้อนได้ยาก ข้อดีของเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกคือ มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ( $12 \times 10^{-6} / ^\circ C$ ) มีความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง การนำไฟฟ้าสูง ความแข็งแรงสูงสามารถขึ้นรูปเป็นรูปร่างซับซ้อนได้ ป้องกันการรั่วของแก๊สได้ดี

### 2.1.5. วัสดุป้องกันแก๊สรั่ว (seal)

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วมีหน้าที่ป้องกันการผสมกันของแก๊สออกซิเจนที่แคโทดกับแก๊สไฮโดรเจนที่แอโนดที่อุณหภูมิการใช้งาน (600-1000  $^\circ C$ ) หากแก๊สทั้งสองเกิดการผสมกันที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการสันดาปทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเกิดความเสียหาย วัสดุที่นำมาใช้เป็นวัสดุป้องกันแก๊สรั่วมีหลายชนิด คือ แก้ว, แก้วเซรามิก, กาวเซรามิก, โลหะผสมเบรซ (brazing alloy) และวัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบวัสดุเชิงประกอบ (composite seal) สมบัติของวัสดุป้องกันแก๊สรั่ว มีสัมประสิทธิ์การขยาย

ตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นๆของเซลล์อยู่ในช่วง 10 ถึง  $13 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$  มีความเข้ากันได้ทางเคมีกับส่วนต่างๆของเซลล์ทั้งในภาวะออกซิไดซิงและรีดิวซิง เป็นฉนวนไฟฟ้าเพื่อป้องกันการเกิดไฟฟ้าลัดวงจรภายในชั้นของเซลล์ (stack) นอกจากนั้นระบบป้องกันการรั่วของแก๊สโดยใช้แก้วและแก้วเซรามิกจะต้องมีการเปียก (wetting) ที่ดี และมีค่าความหนืด (viscosity) เหมาะสมที่อุณหภูมิการยึดติดและที่อุณหภูมิการใช้งาน ระบบป้องกันการรั่วของแก๊สแบ่งเป็น 2 ระบบคือระบบยึดติด (bonding) และระบบการใช้แรงอัด (compressive)

#### 2.1.5.1. วัสดุป้องกันแก๊สรั่วใช้ระบบยึดติด (bonding)

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วใช้ระบบยึดติดทำหน้าที่ป้องกันการรั่วของแก๊สในลักษณะยึดติดวัสดุ 2 ชั้นเข้าด้วยกัน และวัสดุป้องกันแก๊สรั่วต้องมีสมบัติไม่ให้แก๊สผ่านทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิการใช้งาน วัสดุป้องกันแก๊สรั่วประเภทนี้คือ แก้ว, แก้วเซรามิก และกาวเซรามิก

##### (1) แก้ว และแก้วเซรามิก

ได้มีผู้ศึกษาแก้ว และแก้วเซรามิกหลายระบบ แต่ละระบบมีโครงสร้างผลึกหลายชนิดประกอบกัน และโครงสร้างผลึกแต่ละชนิดก็มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนแตกต่างกันตามตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ระบบของแก้ว และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของโครงสร้างผลึก

ระบบแก้ว	โครงสร้างผลึก	ส.ป.ส. การขยายตัวทางความร้อน $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [1]	Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) Wallastonite ( $\text{CaSiO}_3$ )	-
$\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [17]	-	-
$2\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-3.3P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [18]	$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ , $\text{AlPO}_4$ (orthorhombic), $\text{AlPO}_4$ (cubic)	-
$\text{AO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (A = Ba, Ca, Mg) [5]	$\text{BaSiO}_3$ , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , $\text{CaSiO}_3$ , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , $\text{MgSiO}_3$ , $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} = 2$ $\text{CaSiO}_3$ , $\text{MgSiO}_3 = 9-12$
$\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [7]	$\text{LaBO}_3$	-
$\text{BaO-CaO-SrO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [19]	$\text{BaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ , $2 \text{BaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ , $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ , $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	-

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ระบบแก้ว	โครงสร้างผลึก	ส.ป.ส. การขยายตัวทางความร้อน $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [20]	Celsian (BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Celsian = 2.29 (20-300 °C)
MgO- BaO- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [21]	2MgO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4BaO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO.SiO <sub>2</sub>	-
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO (R = Mg, Ca, Ba, Sr) [8]	Hexacelsian (BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) Celsian (BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) Quartz, cristobalite, enstatite	Hexacelsian = 7.1(20-1000 °C) Celsian = 2.29 (20-300 °C) Quartz = 23 (20-600 °C) Cristobalite = 50 (20-300 °C) Quartz = 23 (20-600 °C) Cordierite = 2

“ – “ หมายความว่าไม่มีข้อมูล

## (2) กาวเซรามิก (ceramic adhesive)

มีการทดสอบการยึดติดของกาวเซรามิก 4 ชนิด กับ YSZ และกับอะลูมินา สมบัติของกาวดังแสดงในตารางที่ 2.2 [6]

ตารางที่ 2.2 สมบัติของกาวเซรามิก

ชนิดกาว	ส.ป.ส. การขยายตัวทาง ความร้อน $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	ส่วนผสมหลัก
Cerabond 503	7.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cerabond 671	7.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cerabond 516	7.4	ZrO <sub>2</sub>
Cerabond 571S	12.6	MgO

หมายเหตุ “ RT “ หมายความว่าอุณหภูมิห้อง

พบว่ากาวเซรามิกเกรด 503, 571 ไม่ติดกับ YSZ ส่วนกาวเซรามิกเกรด 516 ติดกับ YSZ แต่  
ก็หลุดเมื่อผ่านวัฏจักรความร้อน กาวเซรามิกเกรด 571S, 516 และ 671 ติดกับอะลูมินา แต่ก็หลุด  
เมื่อผ่านวัฏจักรความร้อน

### 2.1.5.2. วัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบใช้แรงอัด

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วในระบบใช้แรงอัด (compressive seal) โดยใช้วัสดุป้องกันแก๊สรั่วที่มีสภาพของแข็ง และมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิการใช้งาน โดยวัสดุป้องกันแก๊สรั่วถูกอัดด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมและโลหะผสมที่มีนิคเกิลเป็นส่วนผสมหลักที่เป็นอินเตอร์คอนเนคในเซลล์เชื้อเพลิง ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุป้องกันแก๊สรั่วและเหล็กกล้าไร้สนิมควรมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากในการใช้งานจะต้องผ่านวัฏจักรความร้อน ถ้าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่างกันมาก ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมจะเสียดสีกับผิวของวัสดุป้องกันแก๊สรั่ว ทำให้วัสดุป้องกันแก๊สรั่วสึก เกิดเป็นรอยซึ่งแก๊สสามารถรั่วผ่านได้ [12] โดยวัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบใช้แรงอัดส่วนใหญ่เป็นแก้วเซรามิกแบบไมกา และเส้นใยเซรามิก

## 2.2. สมบัติของวัสดุป้องกันแก๊สรั่วในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

### 2.2.1. ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน

เนื่องจากวัสดุป้องกันแก๊สรั่วยึดติดกับส่วนต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงและในการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต้องผ่านวัฏจักรความร้อน วัสดุป้องกันแก๊สรั่วและส่วนต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงจะขยายตัวและหดตัวพร้อมกันดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุป้องกันแก๊สรั่วกับส่วนต่างๆ ของเซลล์จะต้องมีค่าใกล้เคียงกัน มิฉะนั้นจะเกิดความเค้นทำให้วัสดุป้องกันแก๊สรั่วและเซลล์เกิดการแตกร้าวได้ ความแตกต่างกันของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต้องน้อยกว่า  $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  [8] แก้วและแก้วเซรามิกนั้น มีผู้ทำการศึกษาหลายระบบ ซึ่งแต่ละระบบก็มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนแตกต่างกันดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้ว และแก้วเซรามิก

ระบบแก้ว	ช่วงอุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ส.ป.ส. การขยายตัวทางความร้อน $\times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [1]	25-1000	7.7
$\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [7]		
สูตร 14 และ สูตร 43	25-600	11.5
	25-600	9.2
Mica (macor) [4]	800	12.3
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [18]		
สูตร 1	25-500	5.6
สูตร 6	25-500	4.5

### ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

ระบบแก้ว	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	ส.ป.ส. การขยายตัวทางความร้อน $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
BaO-CaO-SrO-MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>		
[19] สูตร 9	25-1000	10.5
สูตร 14	25-1000	-
BaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [7]	25-670	8.8

#### 2.2.2. การมีเสถียรภาพ (stability)

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วต้องมีเสถียรภาพทั้งในบรรยากาศออกซิไดซิงและรีดิวซิง จะต้องไม่เกิดธาตุหรือสารประกอบใดระเหยไปเป็นไอ หรือมีการเปลี่ยนแปลงใดๆที่ส่งผลให้สูญเสียสมบัติในการป้องกันการรั่วของแก๊ส

การทดสอบเสถียรภาพทางเคมีของแก้วเซรามิก macor โดยคงไว้ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน พบว่าแก้วเซรามิก macor เปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีเทาอ่อนโดยสีเทาอ่อนมีความลึกเข้าไปในเนื้อแก้ว 0.7 มิลลิเมตร แต่ไม่มีการสูญเสียน้ำหนัก และไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของแก้วเซรามิก macor ที่ใช้ทดสอบ [6] แก้วเซรามิกไมกาประกอบด้วยแผ่นไมกาหลายแผ่นยึดติดกันด้วยสารประกอบอินทรีย์และภายในแก้วเซรามิกไมกา ยังมีน้ำเป็นส่วนประกอบ โดยน้ำที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีของแก้วเซรามิกไมกาชนิดมัสโคไวต์ นั้นระเหยออกไปที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าน้ำหนักของแก้วเซรามิกลดลง 4 เปอร์เซ็นต์ ส่วนแก้วเซรามิกไมกาชนิดโพลโกไพต์ (phlogopite) น้ำที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีระเหยออกไปที่อุณหภูมิ 950 °C [11] การระเหยของน้ำออกจากแก้วเซรามิกไมกาชนิดมัสโคไวต์ผลึกเดี่ยว (muscovite single crystal) จะเกิดรอยร้าวของแก๊สแบบ 2 มิติ คือระหว่างชั้นของผลึกเดี่ยว ส่วนมัสโคไวต์เปเปอร์และโพลโกไพต์เปเปอร์ (muscovite paper and phlogopite paper) เกิดรอยร้าวของแก๊สเป็นทาง 3 มิติ เนื่องจากโครงสร้างประกอบด้วยแผ่นไมกา (mica flake) ที่ยึดกันด้วยสารประกอบอินทรีย์ (organic) [22] การป้องกันการรั่วของแก้วเซรามิกไมกาส่วนใหญ่เป็นการป้องกันการรั่วของแก๊สแบบใช้แรงอัด มีการศึกษาการป้องกันการรั่วของแก๊สโดยใช้แก้วเซรามิกไมกาแบบมัสโคไวต์เป็นวัสดุป้องกันแก๊สรั่ว ได้ศึกษาการเสียดสีกับเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 และกับโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด inconel #600 ด้วยแรงกด 100 psi บนหน้าแปลนเหล็กกล้าไร้สนิม โดยการทดสอบการรั่วเมื่อผ่านวัฏจักรความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C พบว่าอัตราการรั่วของแก้วเซรามิกมัสโคไวต์ที่ประกบด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 มีค่าน้อยกว่ามัสโคไวต์ที่ประกบด้วยโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด inconel #600 เพราะว่าผลต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างมัสโคไวต์กับเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 มีค่าน้อยกว่ามัสโคไวต์

ที่ประกอบด้วยโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด inconel #600 โดยค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของมัสโคไวต์, เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 และ โลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด inconel #600 มีค่า  $7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,  $12.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  และ  $19 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  ตามลำดับ และยังได้ศึกษาการสึกกร่อนผิวหน้าของเซรามิกไมกาชนิดโพลโกไฟต์เมื่อเสียดสีกับโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด inconel #600 เมื่อผ่านวัฏจักรความร้อน 30 รอบ ที่อุณหภูมิ  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ใช้แรงอัด 100 psi บนหน้าแปลนที่ทำจากโลหะผสม โดยใช้แก้วสอดอยู่ระหว่างโพลโกไฟต์กับโลหะผสม (glass interlayer) พบว่าผิวหน้าของโพลโกไฟต์คงเหมือนกับตอนที่ไม่ได้ผ่านวัฏจักรความร้อน มีเฉพาะแก้วที่ซึมเข้าไปในรอยต่อแผ่นของไมกา (mica flake) [12]

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วที่ใช้แก้วที่มีฟอสเฟต ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) เป็นองค์ประกอบหลัก มีเสถียรภาพทางเคมีน้อย เนื่องจากการระเหยกลายเป็นไอของฟอสเฟตไปทำปฏิกิริยากับโลหะนิกเกิลที่ขั้วแอโนดเกิดนิกเกิลฟอสไฟด์ (Nickelphosphide) และเซอร์โคเนียมออกซิฟอสเฟต (zirconiumoxyphosphate) นอกจากนั้นเกิดผลึกออกมาในรูป เมตาหรือไพโรฟอสเฟต (meta or pyro-phosphate) ซึ่งมีเสถียรภาพต่ำในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่อิ่มตัวด้วยน้ำที่อุณหภูมิการใช้งาน [19] แต่เมื่อเติมซิลิกาลงไปจะช่วยให้เสถียรภาพดีขึ้น เช่น แก้วระบบ ( $32\text{MgO} - 16\text{Al}_2\text{O}_3 - 52\text{P}_2\text{O}_5$ ) ไม่มีซิลิกา ที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  สูญเสียน้ำหนัก  $15\text{ mg} / \text{cm}^2 / \text{h}$  ถ้าเติมซิลิกาลงไป 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ( $30\text{MgO} - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{P}_2\text{O}_5 - 5\text{SiO}_2$ ) น้ำหนักลดน้อยกว่าเดิม 5 เท่า และถ้าเติมซิลิกามากขึ้นเป็น 30 โมลเปอร์เซ็นต์ ( $30\text{MgO} - 11\text{Al}_2\text{O}_3 - 37\text{P}_2\text{O}_5 - 30\text{SiO}_2$ ) น้ำหนักลดน้อยกว่าเดิม 15 เท่า [18]

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก จะเกิดไอของซิลิกอนมอนอกไซด์ (silicon monoxide) ที่ขั้วแอโนด [23]

แก้วเซรามิกที่มีองค์ประกอบหลักเป็นแก้วอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ในระบบ  $\text{AO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ) เกิดไอของโบรอนออกไซด์ ทั้งในภาวะออกซิไดซิงและรีดิวซิง [5] ในภาวะรีดิวซิง โบรอนจะทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่อิ่มตัวด้วยน้ำ (humidified hydrogen) ที่อุณหภูมิการใช้งานเกิดแก๊สในกลุ่ม  $\text{B}_2(\text{OH})_2$  และ  $\text{B}_2(\text{OH})_3$  จะสูญเสียน้ำหนักสูงถึง 20 เปอร์เซ็นต์ [19] นอกจากนั้นธาตุโซเดียมและโปแทสเซียมในวัสดุป้องกันแก๊สรั่ว ไปเพิ่มให้ธาตุโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้ทำอินเตอร์คอนเนคท์ระเหยมากขึ้น โดยอยู่ในรูปของแก๊ส  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  และ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ไอของโครเมียมจะไปลดพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทด [5]

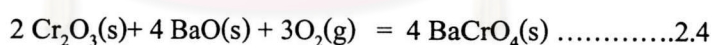
แก้วโบโรซิลิเกตในระบบ  $\text{A}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) จะเกิดผลเสียดกับขั้วแคโทด (LSM) ที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  เวลา 144 ชั่วโมง โดยพบว่าไอของ  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  ทำปฏิกิริยากับขั้วแคโทด ทำให้ขนาดเกรน (grain size) ของ LSM โตขึ้น ทำให้เกิดการสูญเสียจากการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization loss) ทำให้บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาของ LSM ตรงบริเวณที่แก๊ส อิเล็กโตรดและอิเล็กโตรไลต์พบกัน (three phase boundary) ลดลง [24]

การป้องกันการรั่วของแก๊สบางระบบใช้เส้นใยเซรามิกป้องกันการรั่วแบบใช้แรงอัด ซึ่งเกิดการขัดสีของเส้นใยเซรามิกกับวัสดุที่ติดอยู่กับเส้นใยเซรามิกขณะที่มีการเคลื่อนที่ ได้ศึกษาความสามารถทนต่อการขัดสี (sliding) ของเส้นใยเซรามิก 2 ชนิด คือเกรด Nextel 312 (wt%,  $62\text{Al}_2\text{O}_3-14\text{B}_2\text{O}_3-24\text{SiO}_2$ ) และ 440 (wt%,  $70\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3-28\text{SiO}_2$ ) ใช้แรงอัดในการเสียดสี 340 kPa และความเร็วในการเสียดสีเส้นใยเซรามิกกับเหล็กกล้าไร้สนิม 0.025 m/s เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิห้องพบว่าเส้นใยเซรามิกจำนวนน้อยที่เกิดการแตกหัก แต่เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิสูง 900 °C เส้นใยเซรามิกทั้งหมดเกิดการแตกหัก เนื่องจากแรงเสียดทานระหว่างตัวขัดสีกับเส้นใยเซรามิกมีค่ามากขึ้น [25]

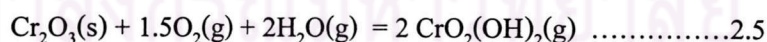
### 2.2.3. การเข้ากันได้ทางเคมี (chemical compatibility) กับส่วนต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิง

วัสดุป้องกันการรั่วที่ติดตั้งจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งในบรรยากาศออกซิไดซิงและรีดิวซิง ถ้ามีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นจะเกิดเฟสใหม่ซึ่งมีคุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเฟสเดิม เช่นเฟสใหม่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่างจากเฟสเดิม เกิดความเค้นในตัวเซลล์ทำให้เซลล์เกิดความเสียหาย

การศึกษาการทำปฏิกิริยาของแก้วอะลูมิโนซิลิเกตระบบ BCAS สูตร 18 (โมล%,  $10\text{BaO}, 7.19\text{CaO}, 5.39\text{Al}_2\text{O}_3, 6.66\text{B}_2\text{O}_3, 21.45\text{SiO}_2$ ) กับเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 446 (wt%,  $26\text{Cr}, <1.5\text{Mn}, <1\text{Si}, 0.02\text{C}, 0.25\text{N}, <0.04\text{P}, <0.03\text{S}, \text{Fe}$ ) โดยประกบแก้วสูตร G18 ด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 446 สองแผ่น ทดสอบในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิมายัง 750 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าบริเวณขอบเหล็กกล้าไร้สนิมบริเวณที่แก๊สออกซิเจนเข้าถึงจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างโครเมียมออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งเป็นออกไซด์ที่ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมกับ BaO ในแก้วเกิดเป็น  $\text{BaCrO}_4$  ตามปฏิกิริยา



นอกจากนั้นแบเรียมโครเมตยังเกิดจากแก๊สในตระกูลโครเมียมที่เกิดในภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนและไอน้ำดังปฏิกิริยา



แบเรียมโครเมต ( $\text{BaCrO}_4$ ) มีโครงสร้างผลึกแบบออโธโรมบิก (orthorhombic) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนดังนี้คือ ( $\alpha_a = 16.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_b = 33.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_c = 20.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) อุณหภูมิในช่วง 20 – 813 °C ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแบเรียมโครเมตมีค่าสูงมากกว่าส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้เกิดการแยกตัวของแก้วเซรามิกกับเหล็กกล้าไร้สนิม ส่วนบริเวณด้านในที่แก๊สออกซิเจนไม่สามารถเข้าถึง ธาตุโครเมียมไม่



สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นโครเมียมออกไซด์ได้ ธาตุโครเมียมจึงแพร่เข้าไปในแก้ว เกิดเป็นสารประกอบของแข็งของโครเมียมปนกับเฟสของแก้วเซรามิก (chromium rich phase) ที่บริเวณผิวหน้าของแก้วกับเหล็กกล้าไร้สนิม สามารถยึดติดได้ดีเนื่องจากสารประกอบของแข็งโครเมียมในแก้วเซรามิกมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับแก้ว G18 และกับเหล็กกล้าไร้สนิม [26] นอกจากนี้ธาตุโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิมทำปฏิกิริยากับน้ำในแก้วระบบ BCAS เกิดแก๊สไฮโดรเจนลักษณะเป็นฟองอากาศ (pore) ที่ผิวรอยต่อระหว่างแก้วกับเหล็กกล้าไร้สนิม และเมื่อแก้วกลายเป็นแก้วเซรามิก ฟองอากาศที่บริเวณรอยต่อจะเคลื่อนเข้าไปในเนื้อแก้ว [27]

แก้วเซรามิกอะลูมิเนียมซิลิเกตในระบบ  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (mol%, 16.9 CaO- 9.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 63.6SiO<sub>2</sub>, 7.3R<sub>2</sub>O) R<sub>2</sub>O คือ (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีกับเฟสเสถียรของ YSZ และ แลนทานัมโครไมต์เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 500 ชั่วโมง [1]

มีการศึกษาการทำปฏิกิริยาเคมีของ แก้วอะลูมิเนียมซิลิเกตหลายระบบตามตารางที่ 2.4 กับเหล็กกล้าไร้สนิม, YSZ และกับ Ni ทั้งภาวะออกซิไดซิง และรีดิวซิง

ตารางที่ 2.4 ระบบของแก้วที่ทำการทดสอบการเข้ากันได้ทางเคมีกับเหล็กกล้าไร้สนิม, YSZ และกับ Ni

Sealants	Composition (mol%)						
	BaO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
BAS	45	0	0	45	5	5	0
CAS	0	45	0	45	5	5	0
MAS	0	0	45	45	5	5	0
MAS10	0	0	40	45	10	5	0
MAST10	0	0	38	45	10	5	2
MAST5	0	0	43	45	5	5	2
MAST12	0	0	35.6	43.1	12.8	3.6	4.9

ผลที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาคือเกิดเฟสใหม่ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาตามตารางที่ 2.5 สรุปได้ดังนี้

- ระบบ แก้ว BAS ที่ติดอยู่กับเหล็กกล้าไร้สนิม ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 1000 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะรีดิวซิงจะทำให้ผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเกิดการสึกกร่อน

- แก้วระบบ CAS ที่อยู่ติดกับ YSZ ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 1000 ชั่วโมง จะทำให้ YSZ เปลี่ยนเป็น m-ZrO<sub>2</sub> ทำให้เซลล์เกิดความเสียหายเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ซึ่งเกิดจากอัตราขยาย (Y) ของ YSZ แพร่เข้าไปในแก้ว และแคลเซียมแพร่เข้าไปใน YSZ

- แก้วระบบ MAS ทำปฏิกิริยากับ YSZ ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 500 ชั่วโมง เกิดคอร์เดียไรต์ (cordierite)

- แก้วในระบบ MAST5 ไม่เกิดคอร์เดียไรต์

- แก้วในระบบ MAST12 ทำปฏิกิริยากับ YSZ เกิดเซอร์คอน (ZrSiO<sub>4</sub>) เนื่องจากการแพร่ของเซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในแก้ว

- แก้วในระบบ MAS และ MAST5 ทำปฏิกิริยากับ YSZ เกิดเฟสหลักที่สอง (second major phase) คือ MgSiO<sub>3</sub>

- แก้วระบบ MAST12 เกิด Mg<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub> เป็นเฟสหลักที่สอง

- ในส่วนการทำปฏิกิริยาของแก้วกับเหล็กกล้าไร้สนิมพบว่าแก้วในระบบ MAS ทำปฏิกิริยากับเหล็กกล้าไร้สนิมเกิดคริสโตบาไลต์ (cristobalite) จะไม่เกิดคอร์เดียไรต์ (cordierite) เมื่อเปรียบเทียบกับแก้วในระบบ MAS ที่ไม่ได้ผสมกับสารเคมีตัวใดมีทั้งคริสโตบาไลต์และคอร์เดียไรต์ การที่แก้วระบบ MAS ทำปฏิกิริยากับเหล็กกล้าไร้สนิมแล้วไม่เกิดคอร์เดียไรต์เนื่องจากธาตุโครเมียมไปขัดขวางการเกิดคอร์เดียไรต์

- แก้วระบบ MAS และ MAS10 ทำปฏิกิริยากับ Ni ในภาวะรีดิวซิงที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 500 ชั่วโมง เกิดฟอสเตอไรต์ (forsterite, Mg<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>) และโปรเตนสไตต์ (protoenstatite, MgSiO<sub>3</sub>) ซึ่งโลหะนิกเกิลเป็นตัวก่อให้เกิดผลึกนี้ และไปลดการเกิดผลึกคอร์เดียไรต์ [28]

**ตารางที่ 2.5** การเกิดปฏิกิริยาเคมีของแก้วอะลูมินอซิลิเกตกับ Ni, YSZ และเหล็กกล้าไร้สนิมทั้งภาวะออกซิไดซิง และรีดิวซิง ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 1000 ชั่วโมง

sealants	Ni		YSZ		Stainless steel
	Oxidizing	Reducing	Oxidizing	Reducing	Oxidizing
BAS	BaSiO <sub>3</sub> NiO BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	BaSiO <sub>3</sub> Ni Ba <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BaAl <sub>7</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	BaSiO <sub>3</sub> BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	BaCrO <sub>2</sub> Ba <sub>3</sub> Fe <sub>32</sub> O <sub>51</sub> Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
CAS	CaSiO <sub>3</sub> NiO	CaSiO <sub>3</sub> Ni Ca Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CaSiO <sub>3</sub> Ca Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ca <sub>3</sub> Zr(Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) O <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> m-ZrO <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Fe <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

ตารางที่ 2.5 (ต่อ)

sealants	Ni		YSZ		Stainless steel
	Oxidizing	Reducing	Oxidizing	Reducing	Oxidizing
MAS	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> NiO	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Ni c	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrSiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrSiO <sub>4</sub>	(Fe <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> (e)
MAS10	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> NiO	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrSiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrSiO <sub>4</sub>	(Fe <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MAST10	NiO	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrSiO <sub>4</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>	(Fe <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MAST5	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> NiO	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 8YSZ ZrO <sub>2</sub> (cub) b	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrSiO <sub>4</sub> B	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub> (cub) b	(Fe <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MAST12	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> NiO MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZrSiO <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub> (cub) b		

b : No cordierite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)

c : No MgSiO<sub>3</sub> , No cordierite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)

e : cristobalite

ได้มีการทดลองนำแก้วไฟเร็กซ์ทดสอบการเป็นวัสดุป้องกันแก๊สรั่วเนื่องจากมีอุณหภูมิการอ่อนตัว (softening temperature) ใกล้เคียงกับอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งทำให้แก้วไฟเร็กซ์สามารถป้องกันการรั่วของแก๊สได้ มีการทดสอบการทำปฏิกิริยาของแก้วไฟเร็กซ์กับเพลลิตของ YSZ พบว่าแก้วไฟเร็กซ์ทำปฏิกิริยากับเพลลิตของ YSZ ที่อุณหภูมิ 800-1000 °C เป็นเวลา 200 ชั่วโมง เกิดชั้นปฏิกิริยาเซอร์คอน (zircon) ที่รอยต่อมีความหนา 7.5 ไมครอน [29] และซิลิกอนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก้วไฟเร็กซ์ไปอยู่บนพื้นผิวของซิลิโคน [30] ซึ่งขัดแย้งกับผลการทดลองของ S.B. Sohr et al. [31] ซึ่งกล่าวว่าแก้วโบโรซิลิเกตในระบบ BaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> (35BaO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16.7 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-33.3 SiO<sub>2</sub>) ไม่ทำปฏิกิริยากับเพลลิตของ YSZ ที่อุณหภูมิ 800 – 850 °C เป็นเวลา 100 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังได้มีการนำผงของแก้วไฟเร็กซ์มาผสมกับผงของ

เซรามิกและสารเติมแต่ง โดยทำเป็นเป็นวัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบวัสดุเชิงประกอบ (composite seal) ซึ่งใช้แก้วไพเร็กซ์ (wt%, 80.6 SiO<sub>2</sub>, 13 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4Na<sub>2</sub>O, 2.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1K<sub>2</sub>O) ผสมกับผงเซรามิกของเมมเบรนตัวนำไอออน (ionic conducting membrane) สูตรเคมีของผงเซรามิกคือ SrCe<sub>0.95</sub>Tb<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (SCT) พบว่าถ้าใช้แก้วไพเร็กซ์มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ แก้วไพเร็กซ์จะทำปฏิกิริยากับเมมเบรน การเกิดปฏิกิริยาจะลดลงถ้าใช้แก้วให้น้อยลงแต่เติมสารช่วยลดอุณหภูมิการหลอมเหลว (melting aid) ลงไปแทน [32]

#### 2.2.4. ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (resistivity)

เนื่องจากวัสดุป้องกันแก๊สรั่วอยู่ติดกับขั้วแคโทดและแอโนด ดังนั้นวัสดุป้องกันแก๊สรั่วจึงต้องมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเพื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลไปตามชั้น (stack) ของเซลล์เชื้อเพลิง ได้มีผู้ศึกษาค่าความต้านทานไฟฟ้าของแก้วเซรามิกตามตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ค่าความต้านทานไฟฟ้าของแก้วเซรามิก

ระบบแก้ว	อุณหภูมิ	ค่าความต้านทาน ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
MgO- BaO- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [21]	700 °C	10 <sup>7.8</sup>
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [7] สูตร 14	1000 °C	10 <sup>3</sup>
Pyrex [33]	RT	10 <sup>13</sup>

#### 2.2.5. ค่าความหนืด (viscosity)

ค่าความหนืดของวัสดุป้องกันแก๊สรั่วที่อุณหภูมิการเชื่อมต่อ (joining temperature) มีค่าอยู่ระหว่าง 10<sup>5</sup> ถึง 10<sup>6</sup> Pa.s ซึ่งอุณหภูมินี้ควรมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการใช้งาน [8] ถ้าความหนืดที่อุณหภูมิการใช้งานต่ำ วัสดุป้องกันแก๊สรั่วจะไหลตัวเนื่องจากได้รับแรงกระทำจากแก๊ส ทำให้เกิดช่องว่างจึงเกิดการรั่วของแก๊ส ที่อุณหภูมิการใช้งานความหนืดต้องมีค่ามากกว่า 10<sup>9</sup> Pa.s เพื่อความแข็งแรงในการรับน้ำหนักภายในชั้นของเซลล์เชื้อเพลิง ค่าความหนืดของแก้วแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ค่าความหนืดของแก้วเซรามิกที่อุณหภูมิสูง

ระบบแก้ว	ที่อุณหภูมิ	ความหนืด (Pa.s)
MgO- BaO- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [21]	800 °C	10 <sup>4.6</sup>
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [7] สูตร 14 , 43	1000 °C	10 <sup>6</sup>
Pyrex 7740 [16]	800-950 °C	10 <sup>5</sup> - 10 <sup>7</sup>

### 2.2.6. สมบัติการเปียก (wetting)

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วที่สามารถยึดติดกับส่วนต่างๆของเซลล์ได้ดีจะต้องมีการเปียกที่ดี โดยมุมการเปียกมีค่ามากกว่า  $90^{\circ}$

แก้วอะลูมิเนียมซิลิเกตระบบ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  สามารถเปียกได้ดีกับ YSZ และเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครเมียมเป็นส่วนประกอบ ที่อุณหภูมิ  $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากพลังงานพื้นผิว (surface energy) มีค่าต่ำที่อุณหภูมิสูง [1,34]

แก้วโบโรซิลิเกตนั้นก็ยังมีอยู่หลายระบบ แต่ละระบบก็มีสมบัติในการเปียกกับวัสดุต่างๆ แตกต่างกันไป แก้วระบบอัลคาไลน์เอิร์ธ โบโรซิลิเกต (wt%, 49  $\text{SiO}_2$ , 25BaO, 15  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0.3 $\text{Na}_2\text{O}$ ) สามารถเปียกกับโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด inconel # 600 แต่ไม่เปียก YSZ ที่อุณหภูมิ  $1000^{\circ}\text{C}$  [14] แต่แก้วโบโรซิลิเกตระบบ  $\text{BaO- La}_2\text{O}_3\text{- Al}_2\text{O}_3\text{- B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  สูตร 14 มีสมบัติการเปียกสูงบน YSZ ที่อุณหภูมิ  $1130^{\circ}\text{C}$  [31]

การใช้วัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบวัสดุเชิงประกอบ (composite seal) โดยใช้แก้วไพเรกซ์ (wt%, 80.6  $\text{SiO}_2$ , 13  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4 $\text{Na}_2\text{O}$ , 2.3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.1 $\text{K}_2\text{O}$ ) ผสมกับผงเซรามิกของแผ่นตัวนำไอออน (ionic conducting membrane) สูตรเคมีของผงเซรามิก  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_3$  (SCT) เพื่อให้เกิดการเปียกบนผิวของเมมเบรน จะต้องใช้แก้วไพเรกซ์มากกว่า 60 เปอร์เซ็นต์ ผสมกับผง SCT [32]

### 2.2.7. อัตราการรั่วของแก๊ส

วัสดุป้องกันแก๊สรั่วทำหน้าที่ป้องกันการผสมกันของแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดกับแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทดที่อุณหภูมิการใช้งาน เพื่อมิให้เกิดการสันดาปซึ่งจะทำให้เซลล์เกิดความเสียหายโดยอัตราการรั่วจะต้องมีค่าน้อยกว่า  $10^{-7}$  mbar.l.s<sup>-1</sup> ( $1.45 \times 10^{-6}$  psi.cm<sup>3</sup> / s) ต่อความยาว 1 เซนติเมตรของวัสดุป้องกันแก๊สรั่ว [8] ซึ่งแก้วแต่ละระบบก็มีความสามารถในการป้องกันการรั่วของแก๊สแตกต่างกันดังนี้คือ

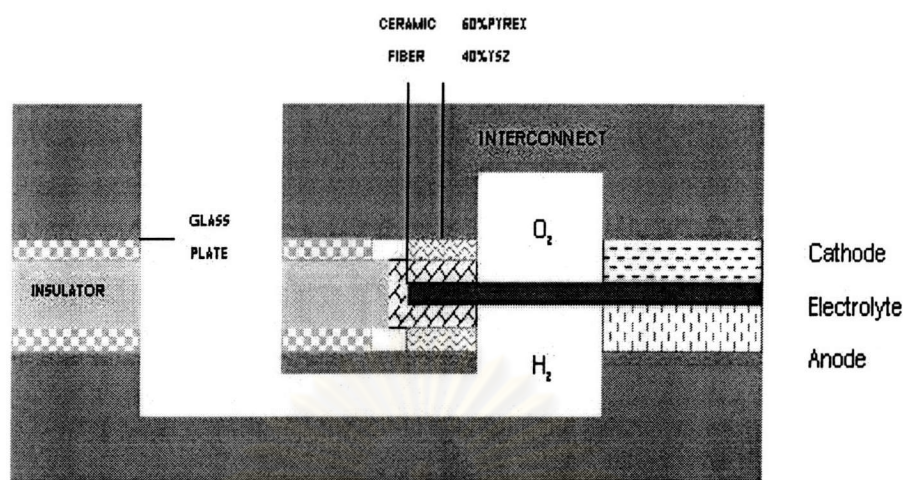
แก้วโบโรซิลิเกตระบบ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{- B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  (RO = MgO, CaO, BaO, SrO) สูตรที่ 4 (wt%, 50 $\text{SiO}_2$ , 11 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 $\text{B}_2\text{O}_3$ , 24BaO) ผ่านการปรับปรุงทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ  $850^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 400 ชั่วโมง แล้ววัดอัตราการรั่วที่อุณหภูมิห้อง ด้วยแก๊สฮีเลียมที่ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการรั่ว  $3 \times 10^{-8}$  mbar.l.s<sup>-1</sup> [8]

แก้วอะลูมิเนียมซิลิเกตระบบ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  อัดเป็นเพลตประกบติดกับ YSZ ผ่านการปรับปรุงทางความร้อนที่อุณหภูมิ  $1100^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้องวัดอัตราการรั่วโดยอัดแก๊สฮีเลียมเข้าชุดทดสอบการรั่ว เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง พบว่าสามารถป้องกันการรั่วของแก๊สได้ดีสังเกตจากความดันของแก๊สที่ใช้ทดสอบการรั่วมีค่าคงที่ [1]

การใช้วัสดุป้องกันแก๊สรั่วรูปวงแหวน YSZ ประกอบด้วยโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลัก Inconel #600 เป็นการป้องกันแก๊สรั่วของแก๊สแบบใช้แรงอัดโดยใช้แรงอัด  $0.2 \text{ kgf/cm}^2$  กดลงบนชั้นของเซลล์ แล้ววัดประสิทธิภาพที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  ได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าขณะที่ยังไม่จ่ายกระแสตัวจรรยาภายนอก (OCV) 1.07 โวลต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีคือ 1.11 โวลต์ [35]

ความสามารถในการป้องกันการรั่วของแก๊สของวัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบวัสดุเชิงประกอบมีอยู่ด้วยกันหลายลักษณะคือ ใช้เหล็กกล้าไร้สนิมแบบเฟอร์ริติกเกรด aluchrom YHf (1.4767) ผิวหน้ามีลักษณะเป็นร่องสันเขา (corrugated profile) จำนวน 4 สัน แต่ละสันมีความสูง 1 มิลลิเมตร ภายในร่องสันเขามีผงแก้วเซรามิกไม่กาผสมกับสารประกอบอินทรีย์ ประกอบด้วยประเก็นที่ทำจากโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นหลัก (Ni-based alloy, Inconel 800) โดยใช้แรงอัด 900 นิวตัน วัดอัตราการรั่วที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  โดยการปล่อยแก๊สความดัน 1500 mbar เข้าระบบทดสอบการรั่ว อัตราการรั่ว  $1.2 \times 10^{-4} \text{ mbar.l.s}^{-1} \text{ mm}^{-1}$  และได้ทดสอบการรั่วของวัสดุป้องกันแก๊สรั่วอีก 2 ชนิด คือเส้นใยเซรามิกอลูมินา และแผ่นแก้วเซรามิกไม่กา พบว่าวัสดุทั้งสองไม่สามารถป้องกันการรั่วของแก๊สได้ถึงแม้จะใช้แรงอัดถึง 10 kN [36] การใช้วัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบวัสดุเชิงประกอบ โดยใช้แก้วอัลคาไลน์เอิร์ธ โบโรซิลิเกต (wt%, 49 SiO<sub>2</sub>, 25BaO, 15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3Na<sub>2</sub>O), ผงแก้วโบโรซิลิเกตผสมกับผง YSZ ในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเส้นใยเซรามิกอะลูมินา / ซิลิกา ออกแบบการป้องกันแก๊สรั่วออกเป็น 4 แบบ A, B, C, และ D โดยแบบ D ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุด ใช้แก้วอัลคาไลน์เอิร์ธ โบโรซิลิเกตเป็นวัสดุป้องกันแก๊สรั่วบริเวณท่อนำแก๊สเข้าและออกจากตัวเซลล์ และใช้เส้นใยเซรามิกหุ้ม YSZ อิเล็กโทรไลต์ ระบบป้องกันการรั่วของแก๊สแบบนี้เป็นการป้องกันการรั่วแบบผสมผสานการยึดติดเข้ากับการใช้แรงอัด โดยใช้แรงอัด  $2 \text{ kgf/cm}^2$  กดลงบนชั้น (stack) ของเซลล์ วัดค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  ได้  $0.26 \text{ w/cm}^2$  ซึ่งมีค่าสูงกว่าแบบ C, B และ A มีค่าประมาณ  $0.12 \text{ w/cm}^2$  รูปแบบการจัดวัสดุกันรั่วแบบ D ตามรูปที่ 2.2 [14]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 รูปแบบการจัดวัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบ D

การทดสอบการรั่วของวัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบใช้แรงอัด [ 3, 9, 10, 12, 13 ] วัสดุที่ใช้เป็นแก้วเซรามิกไมกาชนิดมัสโคไวต์ผลึกเดี่ยว โดยใช้แรงอัดบนหน้าแปลนที่ใช้ทดสอบการรั่ว 100 psi วัดอัตราการรั่วที่อุณหภูมิ 800°C ความดันที่ใช้ทดสอบการรั่ว 2 psig อัตราการรั่ว 0.65 cm<sup>3</sup> / min . cm พบว่ารอยรั่วเกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่างแก้วเซรามิกไมกากับหน้าแปลนทดสอบการรั่วที่ทำจากโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด Inconel #600 [11] ได้มีการนำแผ่นแก้วโบโรซิลิเกตสอดระหว่างผิวหน้าของแก้วเซรามิกไมกากับหน้าแปลนโลหะผสม โดยแผ่นแก้วทำหน้าที่เป็นอินเตอร์เลเยอร์ (interlayer) เรียกระบบป้องกันการรั่วของแก๊สแบบนี้ว่าไฮบริด (hybrid seal) วัดอัตราการรั่วที่อุณหภูมิ 800°C ใช้แรงอัดบนหน้าแปลน 25 และ 100 psi ความดันของแก๊สที่ใช้ทดสอบการรั่วมีค่า 2 psig มีค่า 3.59x10<sup>-4</sup> และ 1.55x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> / min . cm ส่วนอัตราการรั่วของแก้วเซรามิกชนิดโพลโกไฟต์ที่อุณหภูมิ 800 °C ความดันที่ใช้ทดสอบการรั่ว 2 psig ใช้แก้วไพเร็กซ์เป็นอินเตอร์เลเยอร์ อัตราการรั่ว 1.08x10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> / min . cm [3] และได้ทำการทดสอบอัตราการรั่วโดยเปลี่ยนจากการใช้แก้วเป็นอินเตอร์เลเยอร์มาเป็นโลหะเงินหนา 25 ไมครอน ใช้แรงอัดบนหน้าแปลนที่ใช้ทดสอบการรั่ว 25 และ 100 psi ความดันที่ใช้ทดสอบการรั่ว 2 psig วัดอัตราการรั่วได้ 4.7x10<sup>-3</sup> และ 3.0x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> / min . cm ตามลำดับ ส่วนอัตราการรั่วของแก้วเซรามิกโพลโกไฟต์ที่ภาวะเดียวกันมีค่า 1.64x10<sup>-1</sup> และ 9.8x10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> / min . cm ตามลำดับ [9] นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาอัตราการรั่วของแก๊สเมื่อเปลี่ยนความหนาของแก้วเซรามิกไมกาชนิดโพลโกไฟต์ มีความหนา 3 ขนาดคือ 0.1, 0.2 และ 0.5 มิลลิเมตร อัตราการรั่วของแก๊สที่อุณหภูมิ 800°C ใช้แรงอัดบนหน้าแปลน 100 psi ความดันของแก๊สที่ใช้ทดสอบการรั่ว 2 psig อัตราการรั่วของแก้วเซรามิกโพลโกไฟต์ที่มีความหนาทั้ง 3 ขนาด มีค่า 0.5 cm<sup>3</sup> / min . cm จึงสรุปได้ว่าความหนาของแก้วเซรามิกไม

มีผลต่ออัตราการรั่ว เพราะว่าทางรั่วหลักของแก๊สอยู่ที่ผิวสัมผัสระหว่างแก้วเซรามิกกับหน้าแปลนโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักเกรด Inconel ส่วนช่องทางการรั่วเกิดจากรอยต่อระหว่างแผ่นไมกา (mica flake) มีผลน้อยกว่า แต่เมื่อใช้แก้ว Ba-Al-SiO<sub>2</sub> เป็นอินเตอร์เลเยอร์ พบว่าอัตราการรั่วของโพลโกไฟต์ความหนา 0.5, 0.2 และ 0.1 มิลลิเมตร มีค่า 0.08, 0.05 และ 0.04 cm<sup>3</sup> / min . cm ตามลำดับ ความหนาของแก้วเซรามิกโพลโกไฟต์ลดลง จะทำให้อัตราการรั่วน้อยลงเนื่องทางรั่วหลักที่เกิดจากรอยต่อแผ่นไมกาลดลง [13]

การทดสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้วัสดุป้องกันแก๊สรั่วแบบวัสดุผสม (composite seal) โดยส่วนผสมประกอบด้วยแก้วไพเร็กซ์ (wt%, 80.6 SiO<sub>2</sub>, 13 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4Na<sub>2</sub>O, 2.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1K<sub>2</sub>O) ผสมกับผงเซรามิกของแผ่นตัวนำไอออน (ionic conducting membrane) สูตรเคมีของผงเซรามิก SrCe<sub>0.95</sub>Tb<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (SCT) และสารปรุงแต่ง (additive) ทดสอบการรั่วของเมมเบรน SCT ที่เชื่อมต่อกับท่ออะลูมินาโดยใช้วัสดุผสมป้องกันแก๊สรั่วสูตร 8 (wt%, 40SCT, 50PYREX, 10NaAlO<sub>2</sub>) ทดสอบการรั่วโดยผ่านแก๊ส 10%H<sub>2</sub> ใน He วัดอัตราการรั่วด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) พบว่าอัตราการรั่วมีค่า 0.0013 cm<sup>3</sup> / min . cm<sup>2</sup> [32]

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย