



ไมโครเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ
Micro-Solid Oxide Fuel Cell Sensor for Measuring Biogas Composition

สุธาวิ ไพจิตร
Suthawee Phaijit

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Energy Technology
Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ไมโครเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ
Micro-Solid Oxide Fuel Cell Sensor for Measuring Biogas Composition

สุธาวิ ไพจิตร
Suthawee Phaijit

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Energy Technology
Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ ไมโครเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ
ผู้เขียน นางสาวสุธาวิ ไพจิตร
สาขาวิชา เทคโนโลยีพลังงาน

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	คณะกรรมการสอบ
..... (ดร.มนตรี สุขเลื่อง)ประธานกรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.นันทกาญจน์ มุรติต)กรรมการ (ดร.มนตรี สุขเลื่อง)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมกรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมवास)
..... (รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมवास)กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัชชัย พุทซ้อน)กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยวัฒน์ ประไพยนา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยี
พลังงาน

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้างู่งสง)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ดร.มนตรี สุขเลื่อง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นิยมवास)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ.....

(นางสาวสุธาวิ ไพจิตร)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวสุธาวี ไพจิตร)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ ไมโครเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ
ผู้เขียน นางสาวสุธาวี ไพจิตร
สาขาวิชา เทคโนโลยีพลังงาน
ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งได้รับความสนใจสำหรับเป็นหน่วยเซลล์ผลิตพลังงานปฏุมภูมิ ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งคือให้ประสิทธิภาพสูงในการแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าอีกทั้งยังเป็นพลังงานที่สะอาดส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อออกแบบเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรูปแบบสลับฟันปลา โดยขั้วแอโนด และขั้วแคโทดอยู่บนพื้นผิวหน้าอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้นแบบเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับวัดองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ สารออกไซด์ที่ผสมคือ 50wt% BYCF+ 50wt% GDC₁₀ แคโทด 60wt%NiO+40wt% GDC₁₀ แอโนด และ GDC₁₀ อิเล็กโทรไลต์ โดยใช้เทคนิคสเปรย์-ไพโรไลซิส ในการขึ้นรูปชั้นแอโนดและแคโทดบนอิเล็กโทรไลต์ โดยเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรับก๊าซมีเทนด้านเดียว อัตราการไหลของก๊าซ 0.2 ลิตรต่อนาที ส่งผลให้ความหนาแน่นของพลังงานมีค่าสูงสุดถึง 1 ไมโครวัตต์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ระดับแรงดันไฟฟ้าที่แปลงผันจากปริมาณก๊าซชีวภาพ 40 ถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าความถูกต้องที่สูงมาก ในขณะที่ปริมาณก๊าซมีเทน 10 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์มีค่าความถูกต้องน้อย โดยเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งถูกออกแบบสำหรับใช้ตรวจจับองค์ประกอบของก๊าซมีเทนในระบบก๊าซชีวภาพ อีกทั้งยังใช้งานที่อุณหภูมิและความชื้นสูง

Thesis Micro-Solid Oxide Fuel Cell Sensor for Measuring Biogas Composition
Author Miss Suthawee Phaijit
Major Energy Technology
Years 2017

Abstract

Solid oxide fuel cell (SOFC) is very interesting in developing unit of primary power sources. Advantages of SOFCs are a high efficient conversion of electrochemistry and green energy without pollution. This investigation is focusing on a novel μ -SOFC, with rectangular saw-tooth shape 50wt% BYCF+50wt%GDC₁₀ cathode and a 60wt% NiO+40wt% GDC₁₀ anode were deposited on GDC₁₀ electrolyte substrate by spray pyrolysis (SP) technique. This sensor SOFC only receives methane (CH₄) as fuel gas from one side. The fuel gas was applied at a flow rate of 0.2 L/min. The power density obtained was 1.0 μ W/cm² at 800 °C. Voltage levels generated by the sensor SOFC at 40% to 99.99% CH₄ that was highly accurate representing the quantity of CH₄. Low accuracy was observed at 30% to 10% of CH₄. The sensor SOFC can be adapted as a sensor to detect CH₄ in a biogas system as it is able to operate in conditions of high humidity.

Keywords: μ -SOFCs; BYCF cathode; Methane; Biogas; Sensor

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ เพราะได้รับความช่วยเหลือจากหลายฝ่าย ผู้เขียนขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดร.มนตรี สุขเลี้ยง ที่ให้ความช่วยเหลือในทุกด้านเป็นอย่างดีตลอดมา ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหารวมถึงอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นียมवास อีกทั้งคณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ได้สละเวลามอบคำแนะนำ และตรวจสอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้เสร็จสมบูรณ์รวมทั้ง ดร.สุธิดา หมาดโตะชะ๊ะ ที่ชี้แนะให้โอกาสและคำแนะนำสำหรับการศึกษาระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต และผู้มีพระคุณทุกท่านดังนี้

ขอขอบคุณ คุณงยุท และคุณจ่านงค์ ไพจิตร บิดา และมารดาผู้ให้การดูแล เลี้ยงดู สนับสนุนและเปิดโอกาสทางการศึกษาตลอดมา

ขอขอบคุณ รศ.ดร.สุเมธ ไชยประพัทธ์ และบัณฑิตวิทยาลัยสหวิทยาการระบบพลังงานที่ให้การสนับสนุนทุนการศึกษา ขอขอบคุณคณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความเมตตา ให้ความรู้กับผู้วิจัยโดยตลอด รวมทั้งครุอาจารย์ในอดีตทุกท่านที่สั่งสอน อบรม ให้ความรู้กับผู้วิจัย

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาเครื่องกล มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษาและให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ในการทดลอง ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่สาขาเทคโนโลยีพลังงานและคณะวิศวกรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือและประสานงานด้านเอกสารตลอดระยะเวลาที่ศึกษา รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทย์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ให้คำแนะนำ และช่วยอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือทดสอบงานวิจัย และขอขอบคุณ คุณพงศธร จันทักษ์ วิศวกรบริษัทสเวจลอค ประเทศไทยในการช่วยเหลือออกแบบระบบผสมก๊าซสำหรับทดสอบเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

ขอขอบคุณ Dr.Voo Nyuk Yoong อาจารย์มหาวิทยาลัยแห่งบูรไนดารุสซาลาม ประเทศบรูไน ที่ให้ความสนับสนุนเครื่องมือวิทยาศาสตร์ในการวิเคราะห์เก็บข้อมูล และขอขอบคุณ ดร.ภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์ ที่คอยสนับสนุนช่วยเหลือทางด้านความรู้ทางวิชาการ

สำหรับคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยในครั้งนี้ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือและให้กำลังใจที่มีได้เอื้อนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

สุธาวี ไพจิตร

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	16
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
1.5 สถานที่ทำงานวิจัย	4
1.6 ขั้นตอนการดำเนินงาน	5
บทที่ 2 ทฤษฎี หลักการ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ประวัติของเซลล์เชื้อเพลิง	6
2.2 เซลล์เชื้อเพลิง	6
2.2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	7
2.2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง	9
2.2.3 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง	10
2.2.4 การประยุกต์ใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง	10
2.3 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	12
2.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบต่าง (Alkaline fuel cell, AFC)	12
2.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC)	13
2.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)	14
2.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC)	15
2.3.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)	16
2.4.1 ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง	20
2.4.2 ลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ถูกออกแบบเพื่อใช้งาน	22
2.4.3 การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง	25
2.4.4 การพัฒนาวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง	27
2.4.5 วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์	27
2.5 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน	31
2.5.1 กระบวนการไฟฟ้าเคมี (Electrolysis process)	32

สารบัญ(ต่อ)

เรื่อง	หน้า
2.5.2 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photolytic process)	32
2.5.3 กระบวนการเชิงเคมีความร้อน (Thermo-chemical process)	32
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา	33
2.6.1 การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)	33
2.6.2 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)	34
2.7 การดูดซับและการคายซับ	35
2.7.1 ชนิดของการดูดซับ	35
2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	36
2.8.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที	36
2.8.2 การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุ	39
2.8.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาค	39
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	39
2.8.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซ	41
2.8.5 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	42
2.9 อิทธิพลของค่าความดันของก๊าซที่ป้อนเข้าช่วงแอโนดและแคโทด	43
2.10 อุณหพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิง	44
2.11 โพลาริเซชัน	49
2.12 โพลาริเซชันทางเคมี	49
2.13 โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน	51
2.14 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง	51
2.15 ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้า	53
2.16 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน	53
2.17 ประสิทธิภาพรวม	53
2.18 ก๊าซชีวภาพ	54
2.18.1 องค์ประกอบและคุณสมบัติของก๊าซชีวภาพ	54
2.18.2 การปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพก่อนนำไปใช้ประโยชน์	55
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย	56
3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	56

สารบัญ(ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	81
4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา	82
4.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ	85
4.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกด้วย	86
4.4 วิเคราะห์พื้นที่จำเพาะและปริมาตรรูพรุน	88
4.5 ผลการวิเคราะห์สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง TMA	90
4.6 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรง	91
4.7 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ	94
4.8 ผลระดับแรงดันไฟฟ้าจากการทดสอบปริมาณก๊าซมีเทนมาตรฐาน	98
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	103
บรรณานุกรม	105
ประวัติผู้เขียน	115

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด	37
2.2 เปรียบเทียบปริมาณการเติมสารสตอนเชื่อมที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า	46
2.3 เปรียบเทียบปริมาณการเติมสารสตอนเชื่อมที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า	46
2.4 องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ	71
2.5 สมบัติของก๊าซชีวภาพ	72
3.1 ข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง	74
3.2 ข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction ขึ้นรูปเมดเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง	76
3.3 อัตราการผสมก๊าซมีเทน CH_4 กับไนโตรเจน N_2 โดยใช้สเกลปรับระดับ	93
3.4 ชื่อวัสดุอุปกรณ์สำหรับระบบการผสมก๊าซมีเทนและก๊าซไนโตรเจน	95
4.1 เปรียบเทียบปริมาณการเตรียมสารแคโทด $BYCF+GDC_{10}$ ทดสอบโดยเครื่อง XRF	101
4.2 เปรียบเทียบปริมาณการเตรียมสารแอโนด $NiO+GDC_{10}$ ทดสอบโดยเครื่อง XRF	101
4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของสารประกอบออกไซด์ในชั้นแคโทดอิเล็กโทรไลต์และแอโนด	106
4.4 เปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน TEC ระหว่างแคโทดอิเล็กโทรไลต์และแอโนด	107
4.5 แรงดันไฟฟ้าของเซนเซอร์ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์มีเทน 10 ถึง 99.99 เปอร์เซ็นต์แต่ละเปอร์เซ็นต์ทดสอบจำนวน 100 ครั้ง	113
4.6 ผลการทดสอบ Gas Chromatography (GC) จากสหกรณ์กองทุนสวนยางจังหวัดสงขลา	114
4.7 ผลการทดสอบ Gas Chromatography (GC) จากโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร	115
4.8 เปรียบเทียบระดับแรงดันไฟฟ้า (mV) เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงในระบบทดสอบ SOFC ทดสอบโดยการใช้ก๊าซมาตรฐาน ก๊าซชีวภาพจากโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร และ สกย.จังหวัดสงขลาทดสอบตัวอย่างละ 100 ครั้ง	116

รายการภาพประกอบ

ภาพที่	หน้า
1.1	20
2.1	22
2.2	23
2.3	26
2.4	27
2.5	27
2.6	28
2.7	29
2.8	30
2.9	31
2.10	33
2.11	33
2.12	38
2.13	39
2.14	39
2.15	42
2.16	45
2.17	46
2.18	47
2.19	48
2.20	49
2.21	51
2.22	51
2.23	52
2.27	56
2.28	64

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.1 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state Reaction ในส่วนของอิเล็กโทรไลต์ (GDC ₁₀)	74
3.2 ตู้อบลมร้อน(Oven) ยี่ห้อ memmert รุ่น GMBh	75
3.3 (ก.) กราฟแสดงการเผาแคลไซน์สาร GDC ₁₀ (ข.) เตาเผาอุณหภูมิสูง (Mufe Furnance) 1,200 องศาเซลเซียส	76
3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น England Quanta 400	76
3.5 (ก.) แม่พิมพ์ขึ้นรูปเม็ดอิเล็กโทรไลต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร (ข.) เครื่องอัดขึ้นรูป Hydraulic sample press รุ่น Carver,inc, 4128	77
3.6 (ก.) กราฟแสดงการเผาผนึกเม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀ (ข.) เตาเผาอุณหภูมิสูง	78
3.7 เม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀ ความหนา 2 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร	78
3.8 (ก) เครื่องมือวัดความต้านทานทางไฟฟ้า (ข) แสดงตำแหน่งเข็มวัด 4 จุดบนชิ้นงาน	78
3.9 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ในส่วนของแคโทด	81
3.10 (ก.) กราฟแสดงการเผาแคลไซน์สาร BYCF (ข.) เตาเผาอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	82
3.11 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ในส่วนของแอโนด	83
3.12 (ก.) กราฟแสดงการเผาแคลไซน์สาร BYCF (ข.) เตาเผาอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	84
3.13 แผนภาพขั้นตอนการใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยการสเปรย์สารแอโนดและแคโทด ลงบนเม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀	85
3.14 แสดงการใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสลงบนเม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀	86
3.15 การเตรียมตัวอย่างเม็ดอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีการติดสติ๊กเกอร์ก่อนการสเปรย์	86
3.16 ขึ้นรูปเม็ดเซนเซอร์ก่อนและหลังสเปรย์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (ก) เม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀ ก่อนการสเปรย์ (ข) ชิ้นแคโทดขึ้นรูปด้วยการสเปรย์ และ (ค) ชิ้นแคโทดและแอโนดขึ้นรูปด้วยการสเปรย์	87
3.19 (ก) ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งก๊าซมาตรฐาน (Testing Station for SOFC) (ข) ระบบการผสมก๊าซมีเทนและไนโตรเจนมาตรฐาน (ค) ไดอะแกรมการผสมก๊าซและระบบทดสอบ SOFC	91

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.20 (ก) ถูงเฉพาะสำหรับเก็บก๊าซชีวภาพ (ข) ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับทดสอบก๊าซชีวภาพจากโรงงาน	93
4.1 โครงสร้างการทำงานพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรูปแบบทั่วไป	94
4.2 โครงสร้างการทำงานพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรูปแบบใหม่	95
4.3 กราฟแสดงผล XRD เปรียบเทียบผลของ GDC_{10} อิเล็กโทรไลต์ BYCF แคโทด และ $50wt\% GDC_{10}+50wt\% BYCF$	96
4.4 กราฟแสดงผล XRD ของ $40wt\%GDC_{10}+60wt\%NiO$ แอนโนด	97
4.5 โครงสร้างจุลภาคหลังการเผาผนึก (ก) เซนเซอร์ SOFC (ข) โครงสร้างจุลภาคผิวหน้าชั้นแคโทดของสาร BYCF (ค) โครงสร้างจุลภาคผิวหน้าชั้นแอนโนดของสาร $NiO+GDC_{10}$ (ง) โครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์ของสาร GDC_{10}	99
4.6 โครงสร้างจุลภาคภาพตัดขวางหลังการเผาผนึก (ก) เซนเซอร์ SOFC (ข) ภาพตัดขวางชั้นแคโทดของสาร $50wt\%BYCF+50wt\%GDC_{10}$ (ค) ภาพตัดขวางผิวหน้าชั้นแอนโนดของสาร $60wt\%NiO+40wt\%GDC_{10}$	100
4.7 กราฟไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารประกอบออกไซด์ (ก) แคโทด $50wt\%BYCF+50wt\%GDC_{10}$ (ข) อิเล็กโทรไลต์ GDC_{10} (ค) แอนโนด $60wt\%NiO+ 40wt\%GDC_{10}$	102
4.8 เครื่องทดสอบการขยายตัวทางความร้อน TMA (Thermo mechanical Analysis) โดยแสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน TEC (Thermal Expansion Efficiency)	104
4.9 (ก) กราฟแสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของสารแคโทด $50wt\% BYCF +50wt\%GDC_{10}$ (ข) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสารแคโทด $50wt\%BYCF+ 50wt\% GDC_{10}$	105
4.10 (ก) กราฟแสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของสารแอนโนด $60wt\% NiO + 40wt\%GDC_{10}$ (ข) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสารแคโทด $60wt\%NiO+40wt\%GDC_{10}$	105
4.11 (ก) กราฟแสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของอิเล็กโทรไลต์ GDC_{10} (ข) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสารแคโทด GDC_{10}	106
4.12 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ Nyquist Plot	107
4.13 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ Bold Plot	107

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.14 กราฟแสดงความหนาแน่นของพลังงาน (Power density) ของเซนเซอร์ SOFC ขณะรับก๊าซชีวภาพอัตราการไหล 0.2 ลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส	108
4.15 ไดอะแกรมภาพตัดขวางอธิบายการไหลของไอออนออกไซด์ (O^{2-}) ภายในเซนเซอร์จากการจ่ายก๊าซชีวภาพภายใต้ความร้อน 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส	109
4.16 กราฟแสดงแรงดันไฟฟ้าเซนเซอร์ Voltage-number of measurement ทดสอบแบบ No-load ขณะรับก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	110
4.17 เปรียบเทียบระดับแรงดันไฟฟ้า (mV) เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงในระบบทดสอบ SOFC ทดสอบโดยการใช้ก๊าซมาตรฐาน ก๊าซชีวภาพจากโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพรและ สกย. จังหวัดสงขลาสงขลา	112

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

a	รัศมีของพื้นที่ซ้อนทับ (m)
A	พื้นที่หน้าตัด (cm^2)
c_i	ความเข้มข้นของสาร i (mol/cm^3)
d_{pore}	เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน (cm)
d	ระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของทั้งสองอนุภาค (m)
F	ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96485.3 C/mole)
ΔG	พลังงานอิสระกิบส์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (kJ)
i	ความหนาแน่นกระแส (A/cm^2)
i_0	ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (A/cm^2)
i_e	กระแสไฟฟ้า (A)
k	ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์ (J/K)
K_i	ค่าการซึมผ่าน (permeability) ของสาร i ($\text{m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$)
L_{TPB}	ความยาวของสภาวะขอบสามเฟสเฉลี่ย (m)
l_a	ความหนาของชั้นแอโนด (mm)
M_i	น้ำหนักโมเลกุลของสาร i (g/mole)
M	อัตราส่วนจำนวนอนุภาคเฟสไอออนิกและเฟสของอิเล็กโทรนิกส์
n	จำนวนอิเล็กตรอนอิสระของระบบต่อ 1 โมเลกุล
n_e	จำนวนอิเล็กตรอนที่แลกเปลี่ยนในระบบต่อหนึ่งปฏิกิริยา
N	เลขอาโวกาโดร 6.002×10^{23} โมเลกุลต่อโมล
N_p	จำนวนอนุภาคทั้งหมด
N_{pl}	จำนวนอนุภาคทั้งหมดของรัศมีของอนุภาคที่ 1 ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า
N_i	ฟลักซ์เชิงโมลของสาร i ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
p	ความดันระบบ (Pa)
P	ความดัน (atm)
R	ค่าคงที่ของก๊าซ ($(82.057 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/(\text{mole} \cdot \text{K}))$, $(8.3143 \text{ J}/(\text{Kg} \cdot \text{mole}))$)
r	รัศมีของอนุภาคเมื่อทุกอนุภาคมีขนาดเท่ากัน (m)
r_1	รัศมีของอนุภาคที่ 1 ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า (m)
r_2	รัศมีของอนุภาคที่ 2 ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า (m)
R_e	ค่าความต้านทานประจุ (Ω)

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

R_i	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
μ	ความเร็วของสารในการแพร่ (cm/s)
μ_i	ความเร็วที่ผิว (superficial velocity), (m/s)
v	ความเร็วของของไหล (cm/s)
V_0	ศักย์ไฟฟ้าอุดมคติ (V)
V_l	ปริมาตรของพื้นที่ขั้ว (m^3)
V_{cell}	ศักย์ไฟฟ้าสุทธิ (V)
$v_{L\text{-TPB}}$	ความยาวของสถานะของสามเฟสต่อหน่วยปริมาตร (m/m^3)
$y_{\text{react,TPB}}$	สัดส่วนโมลของเชื้อเพลิงบริเวณสถานะขอบสามเฟส
Z	ค่าเฉลี่ยเลขโคออร์ดิเนชัน
Z_2	ความหนาที่แก๊สสามารถแพร่ภายในขั้วแอโนด (mm)
ρ	ความหนาแน่นของของไหล (g/cm^3)
μ	ความหนืดของแก๊ส (atm.s)
η_{ohm}	ค่าการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานภายใน (V)
η_{act}	ค่าการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากพลังงานกระตุ้น (V)
η_{conc}	ค่าการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (V)
K	ค่าคงที่โบลต์มันน์ $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในสภาวะการณ์ปัจจุบันการขยายตัวของประชากร การเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ อุตสาหกรรม และความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีด้านต่างๆ เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้ามีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก โดยทั่วไปพลังงานไฟฟ้าสามารถผลิตได้จากกระบวนการทางความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน) การผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยกระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพไม่สูงนัก และมักก่อให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ประกอบกับเซลล์เชื้อเพลิงฟอสซิลยังเป็นเชื้อเพลิงที่มีอยู่อย่างจำกัด ส่งผลให้ในอนาคตอาจเกิดการขาดแคลน และมีปัญหาทางด้านราคาที่สูงขึ้นตามมา ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพ รวมทั้งการแสวงหาพลังงานทดแทนแหล่งใหม่ที่ประหยัดและมีความยั่งยืนจึงมีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ

(Larminie, 2003) เซลล์เชื้อเพลิงเป็นหน่วยผลิตพลังงานทางเลือกรูปแบบใหม่ชนิดหนึ่งที่ได้รับความนิยมสูงมากในปัจจุบัน โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคือการเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ (Battery) ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า ด้านเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงมีหลากหลายชนิดที่สามารถนำไปใช้กับการผลิตกระแสไฟฟ้า ด้วยข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดจะต้องใช้ไฮโดรเจนที่เป็นรูปแบบจำเพาะเท่านั้น แต่ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง มีคุณสมบัติแตกต่างจากเซลล์ประเภทอื่นๆ เพราะสามารถรับไฮโดรเจน ด้วยเหตุนี้จึงนำพลังงานทางเลือกอีกรูปแบบหนึ่งคือ ก๊าซชีวภาพมาใช้ร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า

(Charnnok et al., 2013) ก๊าซชีวภาพ หรือ ไบโอก๊าซเป็นก๊าซที่สามารถเกิดเองตามธรรมชาติจากการหมักย่อยสลายของสารอินทรีย์ภายใต้สภาวะที่ปราศออกซิเจน (Anaerobic digestion) โดยทั่วไปจะหมายถึงก๊าซมีเทนที่เกิดจากการหมัก (Fermentation) ของสารอินทรีย์ กระบวนการนี้เกิดได้กับหลุมหมักขยะ กองมูลสัตว์ และ บ่อน้ำนิ่ง ด้วยเหตุที่สารอินทรีย์เกิดการหมักกันเป็นเวลานาน สามารถผลิตก๊าซชีวภาพ โดยมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นก๊าซมีเทน (CH₄) 50 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (Manenti et al., 2015) ก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ (CO₂) ประมาณ 30 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) และก๊าซไนโตรเจน (N) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง สามารถประยุกต์ใช้กับองค์ประกอบก๊าซไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ เช่น (CH₃, C₂H₆,

C_4H_{10}) ที่มีส่วนประกอบของธาตุไฮโดรเจน (H_2) ร่วมกับก๊าซออกซิเจน (O_2) หรืออากาศ (Air) ผ่านเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งโดยผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming) ผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้า โรงไฟฟ้าที่ใช้ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งขนาด 1 ถึง 5 กิโลวัตต์ (kW) (Azizi et al., 2016) (Bompard, et al., 2008) ขึ้นไปสามารถนำก๊าซชีวภาพที่มีก๊าซไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเกิดจากการหมักเป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง แต่เนื่องจากคุณภาพของก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการหมักมีหลายปัจจัยที่ทำให้ปริมาณก๊าซมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับวัสดุในการหมัก และระยะเวลาในการหมัก เป็นต้น ปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อการผลิตกระแสไฟฟ้า อย่างไรก็ตามในการวัดปริมาณก๊าซสามารถใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) วิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพได้ ซึ่งอ่านค่าเป็นเปอร์เซ็นต์ของปริมาณก๊าซ แต่ไม่สามารถบ่งบอกเป็นระดับแรงดันไฟฟ้าและมีค่าใช้จ่ายในการทดสอบสูง ในขณะที่เดียวกันเซนเซอร์ที่เป็นระบบอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งสร้างจากสารกึ่งตัวนำและอ่านค่าคุณภาพก๊าซเป็นระดับแรงดันไฟฟ้าแต่ระบบต้องการแหล่งจ่ายไฟฟ้าเพื่อให้เซนเซอร์ทำงาน ตัวเซนเซอร์อาจเกิดการเสียหาย สึกกร่อน ได้ง่ายจากก๊าซชีวภาพ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อออกแบบและสร้างเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบเม็ดแผ่นกลม ประกอบด้วยอัตราส่วนผสมของสารเคมีออกไซด์ชนิดใหม่ ที่สามารถทนต่อกำมะถัน (Sulfur) มากที่สุด และไม่ถูกทำลายด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ใช้งานที่อุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส โดยออกแบบให้สามารถรับก๊าซด้านเดียว ง่ายต่อการใช้งาน ไม่ต้องการแหล่งจ่ายไฟฟ้า แสดงผลด้วยระดับแรงดันไฟฟ้า นำไปใช้งานได้กับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming) สำหรับการผลิตไฮโดรเจน ที่สามารถป้อนให้กับโรงไฟฟ้า ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง อีกทั้งยังศึกษาส่วนผสมสารเคมีออกไซด์ สำหรับสร้างชั้น แอโนด (Anode) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) และแคโทด (Cathode) โดยควบคุมตัวแปรอัตราการไหลของก๊าซ (Flow rate) และอุณหภูมิ (Temperature) เลือกใช้ช่วง 600 700 และ 800 องศาเซลเซียสในระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาชนิดและอัตราส่วนผสมของสารเคมีออกไซด์ที่ส่งผลกระทบต่อแรงดันไฟฟ้าและความหนาแน่นของพลังงานในเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรูปแบบเม็ดแผ่นกลมขนาดเล็กให้เหมาะสมกับการรับก๊าซชีวภาพ

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของตัวแปร อัตราการไหลของก๊าซชีวภาพ ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ในระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ที่ส่งผลการแยกก๊าซของเซนเซอร์ในการผลิตกระแสไฟฟ้าแรงดันต่ำ

1.2.3 เพื่อเปรียบเทียบปริมาณความเข้มข้นของก๊าซมีเทน (CH_4) ที่แปรผันกับแรงดันไฟฟ้าและความหนาแน่นของพลังงานจากเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งเปรียบเทียบกับเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) เพื่อให้มีค่าความถูกต้องและน่าเชื่อถือสูงสุด

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงมีโครงสร้างหลักประกอบด้วย 3 ส่วนคือ แคโทด (Cathode) ใช้สารเคมีออกไซด์ BYCF (Suklueng et al., 2014) ประกอบด้วย แบเรียมออกไซด์ (BaO) อิตเทียมออกไซด์ (Y_2O_3) โคบอลต์ออกไซด์ (Co_2O_3) ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) ส่วนของอิเล็กโทรไลต์ สารซีเรียเจือแกโดลิเนียม (GDC_{10}) และแอโนดเลือกใช้นิกเกิลออกไซด์ (NiO)

1.3.2 การขึ้นรูปเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงใช้อุปกรณ์ 2 ชนิด คือบ้ำเหล็กและเครื่องสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolysis) บ้ำเหล็กสำหรับขึ้นรูปเป็นเม็ดกลม (Pellets) เส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร (Azizi et al.) ความหนา 0.5 มิลลิเมตร เริ่มกระบวนการจากการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ ใช้สารซีเรียเจือแกโดลิเนียม (GDC_{10}) ส่วนนี้ต้องการความแข็งแรงเนื่องจากเป็นฐานรองรับอีก 2 ชั้นของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง และเผาที่อุณหภูมิสูงพร้อมกับเชื่อมต่อกับอิเล็กโทรดสำหรับดึงกระแสไฟฟ้า ส่วนของแอโนด สารนิกเกิลออกไซด์ (Manenti et al.) และแคโทดสาร BYCF ขึ้นรูปด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสต้องการให้ชิ้นงานมีความบางในระดับไมโครเมตร (μm) เพื่อลดความต้านทานเชิงพื้นที่ (Electrical resistivity) และเพิ่มการถ่ายเทไอออนออกไซด์ (O^{2-}) ให้มากขึ้น

1.3.3 ส่วนประกอบเพื่อทดสอบ เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งใช้อุปกรณ์ทั้งหมดเป็นเซรามิกสร้างจากอะลูมินา เพื่อให้สามารถทนความร้อนสูงได้ดี ส่วนอิเล็กโทรด สำหรับดึงแรงดันไฟฟ้าใช้ลวดแพลทินัม (Pt wire) เพราะทนความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดีส่งข้อมูลสัญญาณที่แปรผันตามคุณภาพของก๊าซ เก็บเป็นข้อมูลแรงดันไฟฟ้า และความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้านำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลจากเครื่องวัดก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC) เพื่อให้เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง มีค่าที่ถูกต้องมากที่สุดและน่าเชื่อถือสูงสุด โดยทดสอบตัวอย่างปริมาณความเข้มข้นของก๊าซมีเทนจากก๊าซชีวภาพ (Biogas) โรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร 1 แห่ง และสหกรณ์กองทุนสวนยางจังหวัดสงขลา 1 แห่ง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรูปแบบใหม่และเข้าใจหลักการ
ทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

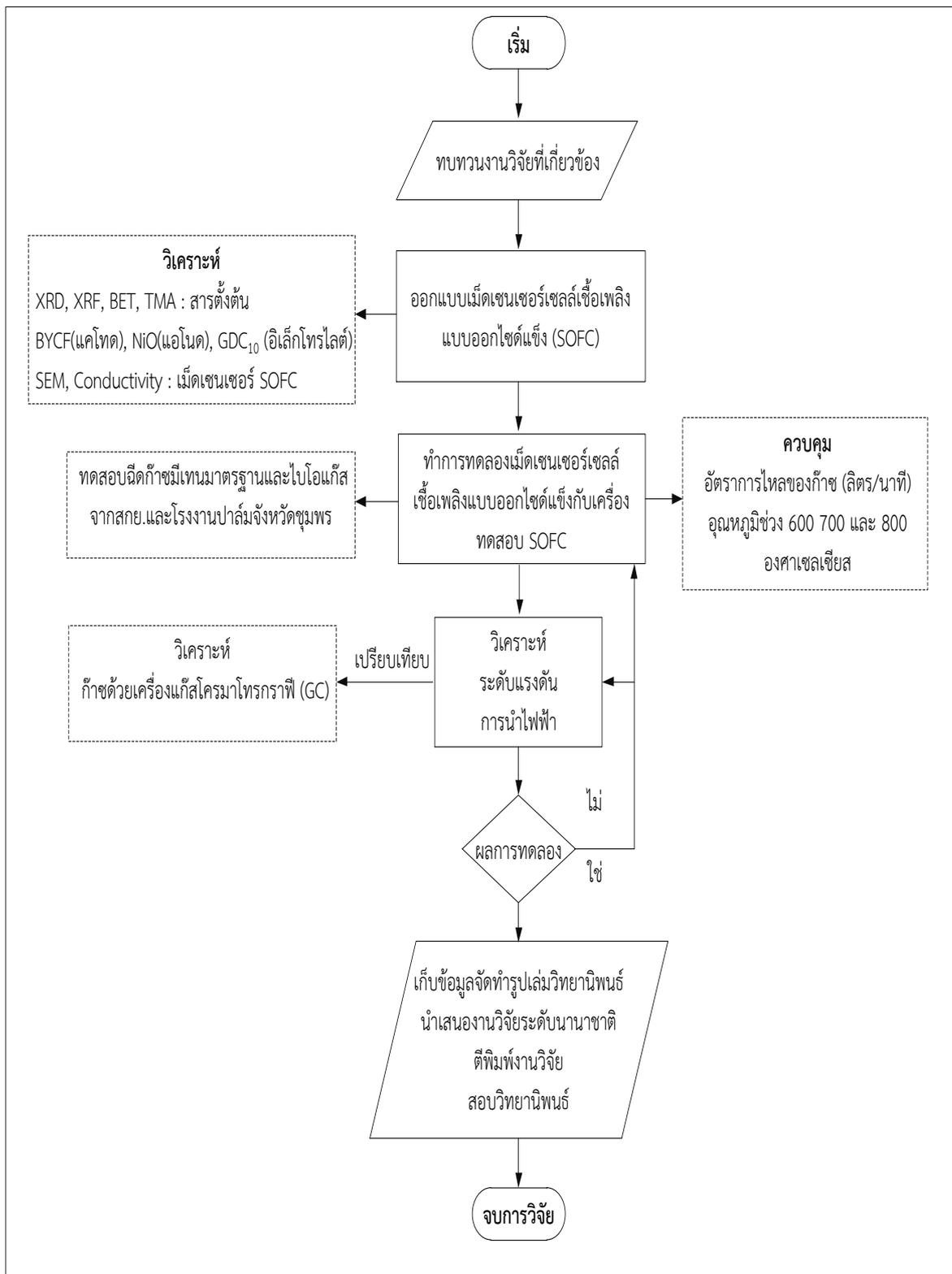
1.4.2 ทราบถึงผลของตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ
ออกไซด์แข็งเพื่อนำไปประยุกต์และปรับปรุงในการเพิ่มประสิทธิภาพของเซนเซอร์ต่อไป

1.4.3 การขึ้นรูปเมมเบรนเซนเซอร์ขนาดเล็กแบบใหม่โดยการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีเซลล์
เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

1.5 สถานที่ทำงานวิจัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ห้องปฏิบัติการวิจัยเซรามิก
(S408 และ S412) อาคารวิศวกรรมประยุกต์สิรินธรคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลา-
นครินทร์และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

1.6 ขั้นตอนการดำเนินงาน



ภาพที่ 2.1 แผนภาพขั้นตอนการทดลองงานวิจัย

บทที่ 2

ทฤษฎี หลักการ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ประวัติของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบโดย Christian Friedrich Schoenbein นักวิทยาศาสตร์ชาวสวิสเซอร์แลนด์ ปี ค.ศ. 1838 ถูกตีพิมพ์ในวารสาร Philosophical Magazine (ศิริสัมพันธ์วงศ์, 2012) จากนั้น Sir William Grove นักวิทยาศาสตร์ชาวเวลส์ ได้อาศัยหลักการจากงานเขียนดังกล่าวในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงต้นแบบปี ค.ศ. 1843 จนกระทั่งปี ค.ศ. 1950 แนวคิดของ William Grove ได้รับความสนใจอีกครั้ง เพื่อใช้เป็นแหล่งจ่ายไฟฟ้าขนาดเล็ก สำหรับงานด้านอวกาศ และด้านการทหารซึ่งต้องการระบบพลังงานไฟฟ้าโดยไม่ใช้เทคโนโลยีเครื่องยนต์สันดาปภายใน จากนั้นในปี ค.ศ. 1959 Francis Thomas Bacon นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 5 กิโลวัตต์ สำหรับเครื่องเชื่อมได้สำเร็จจนนำไปสู่การจดสิทธิบัตร ในปีเดียวกันกลุ่มวิจัยที่นำโดย Harry Ihrig ได้ผลิตเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 15 กิโลวัตต์ โดยได้นำไปจัดแสดงทั่วประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งระบบนี้ใช้สารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น อิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นต้นแบบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ ซึ่งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับโครงการด้านอวกาศในปัจจุบัน จากนั้นในช่วงปี ค.ศ. 1980 ถึง ค.ศ. 1990 Geoffrey Ballard เจ้าของบริษัทด้านเซลล์เชื้อเพลิงในประเทศแคนาดาได้มีการพัฒนาสารแนฟิออน (Nafion) มาใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นวัสดุที่ดูกว่าและทนทาน เป็น อิเล็กโทรไลต์ และลดการใช้แพลทินัม ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีความสามารถในการแข่งขันกับเทคโนโลยีอื่นๆ ได้ เช่น การนำไปใช้ในรถยนต์ ต่อมาต้นทศวรรษที่ 90 นักวิทยาศาสตร์และวิศวกร ได้พัฒนาเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างๆ อย่างต่อเนื่อง ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพและลดราคาของระบบได้ดีขึ้น ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายรูปแบบ และเป็นเทคโนโลยีที่ปฏิวัติการใช้พลังงานของโลกในอนาคต

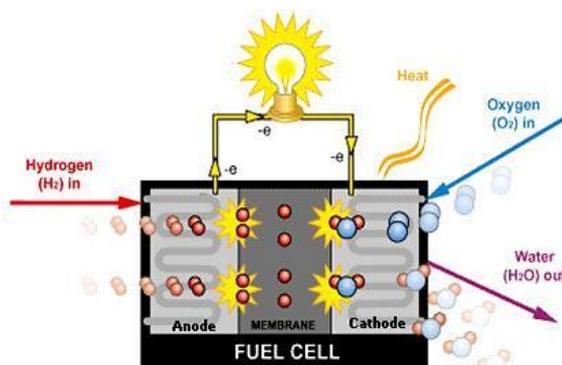
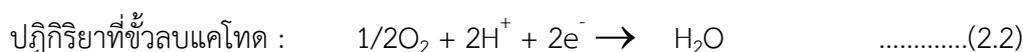
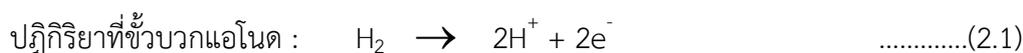
2.2 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

(สงวนรักษ์, 2545) เซลล์เชื้อเพลิง คือเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ กล่าวอีกนัยหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงจึงไม่มีการสูญเสียระหว่างการเปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นพลังงาน ความร้อน และพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการ

เปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงไปเป็นกระแสไฟฟ้าในช่วง 50 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ (Le et al., 2018) (Minh and Takahashi, 1995) นอกจากนี้เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเพียงน้ำบริสุทธิ์และความร้อนเท่านั้น การปล่อยของเสียจึงเป็นศูนย์ (Zero emission) ซึ่งเป็นข้อดีหลักเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้ในยานพาหนะ (Dicks and Rand, 2018) (Larminie, 2003) (Singhal and Kendall, 2003) ยิ่งไปกว่านั้นเซลล์เชื้อเพลิงเป็นระบบที่มีความไม่สลับซับซ้อน เพราะประกอบไปด้วยองค์ประกอบเพียง 3 ส่วน ได้แก่ สารพาประจุหรืออิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) คั่นอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วอิเล็กโทรด (electrode) 2 ขั้วคือขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) และเนื่องจากไม่มีส่วนที่เคลื่อนที่ จึงไม่มีการสั่นสะเทือนที่ก่อให้เกิดเสียงดัง ซึ่งในส่วนนี้ยังเป็นผลดีต่อการนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้งานในอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพาในอนาคตได้อีกด้วย (Sherif et al., 2005)

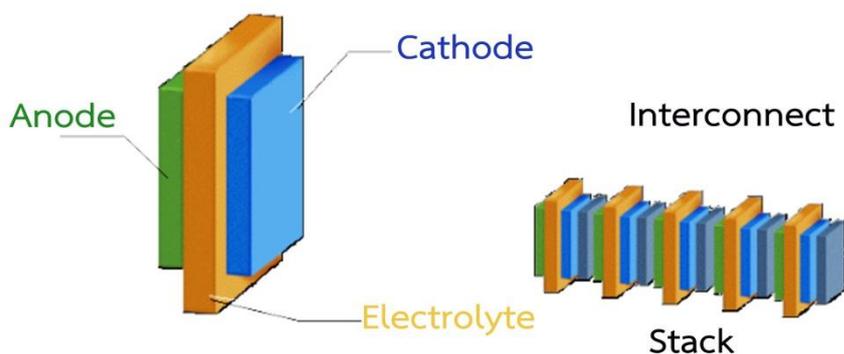
2.2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

หลักการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในภาพที่ 2.1 ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุน 2 ขั้ว (ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของแข็งหรือของเหลว โดยเชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติหรือไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปยังขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดตามปฏิกิริยาที่ (2.1) โดยที่ก๊าซเชื้อเพลิงจะปล่อยอิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งถ่ายไปยังขั้วแคโทดผ่านตัวนำจากภายนอกและผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการออกซิไดส์ไฮโดรเจน (ซึ่งก็คือไฮโดรเจนไอออน) จะแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดกับก๊าซออกซิเจนตามปฏิกิริยาที่ (2.2) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ



ภาพที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง (บุญพาไสว, 2548)

จากปฏิกิริยาทั้งสองในข้างต้น จะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) โดยที่ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เสมือนแหล่งปฏิกิริยา (Reaction sites) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้าของเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์ขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดมีการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันสามารถผลิตแรงดันไฟฟ้าได้ในระดับโวลต์เท่านั้น จึงมีความจำเป็นต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงหลายๆ เซลล์มาต่อแบบอนุกรมกัน เพื่อให้ได้ขนาดของแรงดันไฟฟ้าที่มากขึ้น ซึ่งการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาต่อกันหลายๆ เซลล์เรียกว่า Stack แสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ stack

ขั้วแอโนดและแคโทดที่ใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติในการยอมให้ก๊าซซึมผ่าน (Permeable) และจะต้องนำกระแสไฟฟ้าได้ดีในทางตรงกันข้าม อิเล็กโทรไลต์จะต้องไม่ยอมให้ก๊าซซึมผ่านและสามารถถ่ายเทโปรตอนได้ดี ในกรณีที่ต้องการให้ความต่างศักย์มีค่าสูงขึ้นสามารถทำได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลายๆ เซลล์เข้าด้วยกันแบบอนุกรม

เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบตรง (Direct fuel cells) ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงแบบอ้อม (Indirect fuel cells) เชื้อเพลิงจะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซผสมที่องค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจนสูง โดยผ่านกระบวนการแตกโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Cracking of hydrocarbons) หรือผ่านกระบวนการแปรรูปของแอลกอฮอล์แบบใช้น้ำ กระบวนการเหล่านี้จะสำเร็จได้ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นในเครื่องปฏิรูปเชื้อเพลิง (Reformer) ซึ่งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนในขณะที่ปฏิกิริยาจากเคมีไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นแบบคายความร้อน ดังนั้นความร้อนที่ผลิตขึ้นจากเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกนำมาใช้กับปฏิกิริยาแปรรูปเชื้อเพลิง

ปัจจุบันถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะได้รับความสนใจในการศึกษาอย่างแพร่หลายแต่ด้วยข้อจำกัดต่างๆ อาทิเช่น ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ และก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์รวมทั้งแพลตินัมที่ใช้

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่มีราคาสูง อีกทั้งก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนอยู่ในก๊าซออกซิเจนหรือก๊าซไฮโดรเจนแม้แต่ในปริมาณน้อย จะส่งผลเสียต่อแพลทินัมที่นำไฟฟ้า ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ข้อจำกัดดังกล่าวจึงเป็นอุปสรรคที่เกิดขึ้นในการใช้งานและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาเพื่อหาทางแก้ไขปัญหาดังกล่าวเพื่อให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพในการทำงานสูงสุด และมีราคาที่เหมาะสม

2.2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

2.2.2.1 ขั้วไฟฟ้าหรือขั้วอิเล็กโทรด (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าหรือขั้วอิเล็กโทรดประกอบด้วยอย่างน้อย 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด ในบางกรณีอาจมี 3 ขั้วคือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) เช่นในการวัดแบบครึ่งเซลล์ ขั้วไฟฟ้านี้จะเป็นแหล่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชัน โดยอาศัยหลักการทางจลนพลศาสตร์ (Chemical kinetics) และการถ่ายเทมวลมาอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้า เช่น ค่าจำกัดศักย์ส่วนเกินค่าต่ำและค่าสูง (Low and high over potential limits) โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization) ปฏิกิริยาเคมีและความต้านทานความสัมพันธ์ของสมการ Butler-Volmer equation และอัตราการถ่ายเทประจุ ขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้ในปัจจุบันจะเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดที่ยอมให้ก๊าซแพร่ผ่านได้ (Gas diffusion electrode)

ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก จะมีไอออนลบ (Anion) เคลื่อนที่เข้ามาและให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วบวก ส่วนขั้วที่ทำหน้าที่เป็นขั้วลบ ไอออนบวก (Cation) จะเคลื่อนที่เข้ามาและรับอิเล็กตรอนจากขั้วลบ โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส ต้องมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อน เช่น แพลทินัม หรือโลหะอื่นที่เคลือบด้วยแพลทินัม แกรไฟต์ โดยผิวขั้วไฟฟ้าควรสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากที่สุด เพื่อให้ไอออนมีโอกาสเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง โดยส่วนมากนิยมใช้ผงแกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าเนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูงและเป็นตัวนำความร้อน นำไฟฟ้าได้ดี และมีอิเล็กตรอนอิสระซึ่งสามารถเคลื่อนที่ภายในผลึกได้ดี (สงวนลิขสิทธิ์, 2545)

2.2.2.2 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงมีบทบาทในเรื่องการถ่ายเทโปรตอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด คุณสมบัติสำคัญของอิเล็กโทรไลต์ คือต้องมีความสามารถในการถ่ายโอนประจุได้ดี และจะต้องไม่เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงจะมีสถานะเป็นของแข็งและเป็นของเหลว ตัวอย่างเช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีลักษณะเป็น

เยื่อแผ่นพอลิเมอร์ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกจะมีอิเล็กโทรไลต์เป็นกรด ได้แก่ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นต้น

2.2.3 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง

2.2.3.1 เพิ่มความมั่นคงทางด้านพลังงาน ลดการใช้และการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิง และเพิ่มความสามารถในการจัดหาไฟฟ้าให้กับผู้ใช้

2.2.3.2 สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซพรอพেন ก๊าซบิวเทน เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและยังสามารถผลิตไฟฟ้าได้อย่างสม่ำเสมอ และต่อเนื่อง

2.2.3.3 เป็นพลังงานสะอาดที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และไม่มีเสียงดังระหว่างการทำงาน ปราศจากมลพิษโดยเซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้า จากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์โดยตรง โดยปราศจากการสันดาป (Combustion) ดังนั้นจึงไม่มีการปล่อยก๊าซพิษ เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และอนุภาคอื่นๆ ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในปริมาณต่ำ ประกอบกับเชื้อเพลิงที่ใช้คือไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นผลผลิตหลักที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นน้ำบริสุทธิ์ อาจกล่าวได้ว่ามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมมีค่าเป็นศูนย์

2.2.3.4 ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าสูงถึงร้อยละ 50 ถึง 70 และ มากกว่าร้อยละ 90 ในกรณีที่รวมพลังงานความร้อนที่ผลิตได้ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ดังนั้นจึงมีการสูญเสียพลังงานเกิดขึ้นน้อยกว่ากระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมที่มีการเปลี่ยนรูปของพลังงาน เป็นผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าสูงกว่าเครื่องยนต์ต่างๆไป ที่มีการผลิตไฟฟ้าด้วยการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง

2.2.3.5 ความเงียบ ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงาน ไม่มีการสั่นของส่วนประกอบภายในเซลล์ จึงทำให้เซลล์ทำงานได้เงียบและลดการสึกหรอของส่วนประกอบภายในเซลล์ ทำให้สามารถติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงตามแหล่งชุมชนทั่วไปได้โดยไม่สร้างมลพิษทางเสียงให้กับแหล่งชุมชน

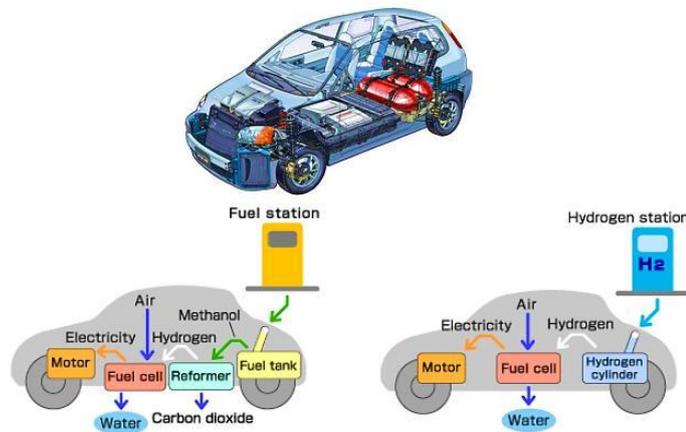
2.2.4 การประยุกต์ใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถประยุกต์ใช้งานได้ดังนี้

2.2.4.1 การประยุกต์ใช้เซลล์เชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ (Vehicle)

เซลล์เชื้อเพลิงได้ถูกนำมาทดสอบ เพื่อจะใช้แทนที่เครื่องยนต์เบนซินและเครื่องยนต์ดีเซลมีลักษณะคล้ายกับรถยนต์พลังงานไฟฟ้า ต่างกันเพียงแค่ว่าใช้เซลล์เชื้อเพลิงแทนแบตเตอรี่ และใช้เมทานอล เป็นเชื้อเพลิงเครื่องยนต์ที่ใช้พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเครื่องยนต์สะอาด ไม่มีการจุดระเบิดและไม่มีการเผาไหม้นอกจากนี้ยังไม่มียังไม่มีชิ้นส่วนอุปกรณ์ใดๆ เคลื่อนไหวและมีประสิทธิภาพของ

เครื่องยนต์ซึ่งใช้เซลล์เชื้อเพลิงอาจสูงกว่าเครื่องยนต์เผาไหม้ประมาณ 1 ถึง 3 เท่าเนื่องจากใช้หลักการการทำงานเปลี่ยนพลังงานเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานกล แล้วจึงเปลี่ยนมาเป็นพลังงานไฟฟ้าอีกครั้ง เครื่องยนต์ที่ใช้แปลงพลังงานชนิดนี้มีประสิทธิภาพโดยรวมอยู่ในระดับ 30 ถึง 35 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น แต่เซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการการทำงานโดยการเปลี่ยนพลังงานจากเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงจึงได้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าอาจถึง 80 เปอร์เซ็นต์ เพราะเป็นการแปรผันพลังงานทางเคมีโดยตรง และรถชนิดนี้สามารถรับกำลังและแรงบิดได้มากกว่ารถไฟฟ้าทั่วไปไม่ว่าจะเป็นรถขับเคลื่อนแบบ 2 ล้อ หรือ 4 ล้อ ดังภาพที่ 2.3 แต่ปัญหาสำคัญ คือ เมทานอลมีราคาสูง และเป็นสารไวไฟ ซึ่งต้องมีกระบวนการในการจัดการเชื้อเพลิงเป็นอย่างดี (แสงอรุณเลิศ, 2012)



ภาพที่ 2.3 การใช้เซลล์เชื้อเพลิงในยานยนต์ (บุญพาไสว, , 2548)

2.2.4.2 การประยุกต์ใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบพกพา (Portable)

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เครื่องคอมพิวเตอร์พกพา โทรศัพท์มือถือ หรือเครื่องช่วยฟังได้ ดังภาพที่ 2.4 การใช้งานกับอุปกรณ์เหล่านี้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถใช้งานได้ยาวนานกว่าแบตเตอรี่ทั่วไป และสามารถประจุไฟ (Recharge) ใหม่ได้อย่างรวดเร็วโดยเชื้อเพลิงเหลวหรือก๊าซ



ภาพที่ 2.4 โทรศัพท์เคลื่อนที่ และคอมพิวเตอร์แบบกระเป๋าหิ้วใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบ DMFC (บุญพาไสว, 2548)

2.2.4.4 การประยุกต์ใช้เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นแหล่งจ่ายไฟฟ้าขนาดใหญ่ (Power plant)

ด้วยเทคโนโลยีด้านเซลล์เชื้อเพลิงที่ก้าวหน้า ทำให้มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทดแทนโรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนที่ใช้กันอยู่ เซลล์เชื้อเพลิงขนาดใหญ่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าสูงกว่าโรงไฟฟ้า ที่มีอยู่ในปัจจุบัน เทคโนโลยีด้านเซลล์เชื้อเพลิงได้ถูกพัฒนาจนสามารถผลิตไฟฟ้าได้โดยตรงจากไฮโดรเจน ในเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังสามารถใช้ความร้อนและน้ำที่ได้เพื่อปั่นกังหัน (Turbine) ผลิตไฟฟ้าได้อีกด้วยเช่นโรงไฟฟ้าเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PACF ที่เมือง Minato-ku Tokyo ประเทศญี่ปุ่น ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 โรงไฟฟ้าเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PAFC ที่เมือง Minato-ku, Tokyo ประเทศญี่ปุ่น (บุญพาไสว, 2548)

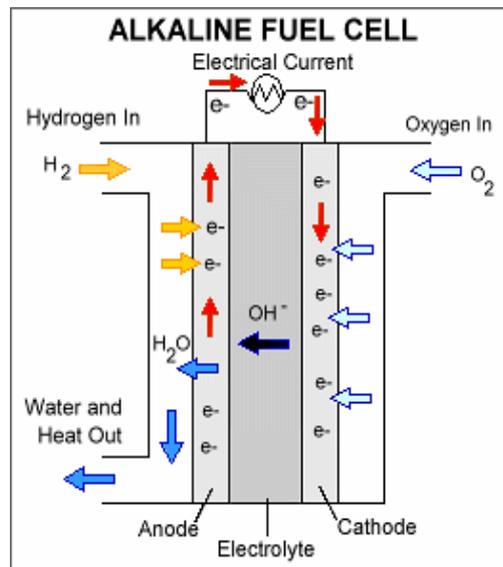
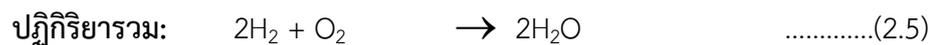
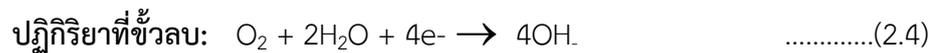
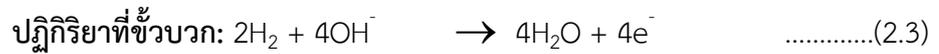
2.3 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งตามประเภทของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ 5 ประเภทได้ดังต่อไปนี้

2.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบต่าง (Alkaline fuel cell, AFC)

(Chokkha and Kuharuangrong, 2010) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแบบต่าง จัดเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนาขึ้นในรุ่นแรกๆ และประสบความสำเร็จอย่างมาก เมื่อองค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติประเทศสหรัฐอเมริกา หรือรู้จักกันในนามองค์การนาซา (NASA) ได้นำมาใช้งานทางด้านอวกาศ เช่น ยานอวกาศอะพอลโลและกระสวยอวกาศ เป็นต้น โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้สารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิ 100 ถึง 250 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพถึงร้อยละ 60 แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความไวต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศแม้เพียงเล็กน้อยก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งหลักการทำงานแสดงดังภาพที่ 2.6 โดย

ไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด เข้าไปทำปฏิกิริยากับ ไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น น้ำและอิเล็กตรอนดังสมการที่ 2.3 ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกส่งไปยังวงจรไฟฟ้า และส่งกลับไปยังขั้วแคโทด สมการที่ 2.4 เพื่อรวมกับน้ำและออกซิเจน ในสมการที่ 2.5

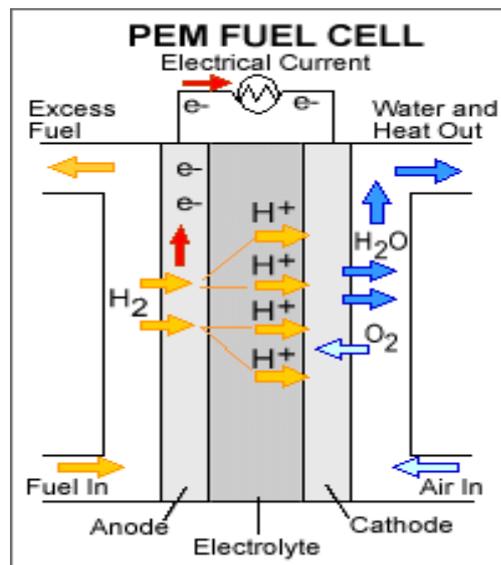
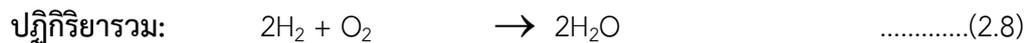
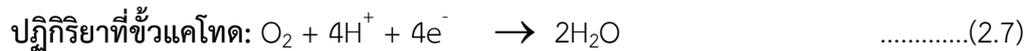
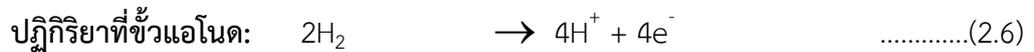


ภาพที่ 2.6 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบด่าง (บุญพาไสว, 2548)

2.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)

(วงษ์แก้ว, 2557) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ประกอบด้วยเมมเบรนพอลิเมอร์ของแข็ง เช่น ซัลโฟเนทโพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน (Sulphonated polytetrafluoroethylene, Nafion) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยชั้นของเมมเบรนพอลิเมอร์จะถูกประกอบด้วยขั้วแอโนดและแคโทดซึ่งขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะทำมาจากโลหะแพลทินัมหรือโลหะผสมของแพลทินัมซึ่งมีราคาแพง ทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงชัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้พอลิเมอร์เมมเบรนเป็นอิเล็กโทรไลต์ จึงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการรั่วซึมและการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว แต่ก๊าซเชื้อเพลิงที่ใช้ต้องเป็นก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เกิน 10 ส่วนในล้านส่วน (ppm) และไม่มีกำมะถันเจือปน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงเหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 120 องศาเซลเซียส หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังภาพที่ 2.7 คือเมื่อผ่านก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปที่ขั้วแอโนด และผ่านก๊าซออกซิเจนเข้าไปที่ขั้วแคโทด จะทำปฏิกิริยากับสารเร่ง

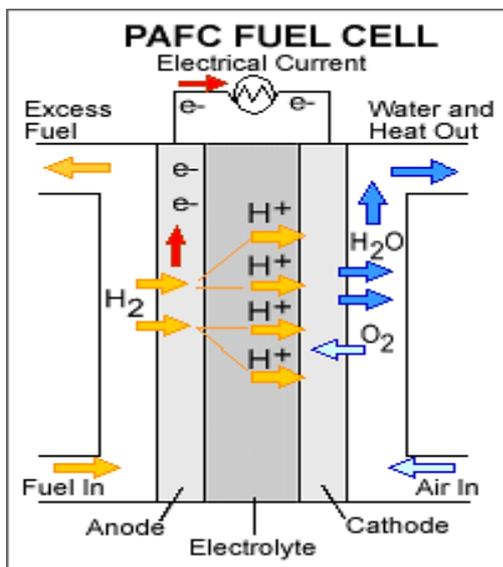
ปฏิกิริยาโลหะบนขั้วไฟฟ้าและเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอน (e^-) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะนำไปใช้เป็นพลังงานสำหรับอุปกรณ์ต่างๆ ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทด เพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนกลายเป็นโมเลกุลน้ำ (H_2O)



ภาพที่ 2.7 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (วงษ์แก้ว, 2557)

2.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)

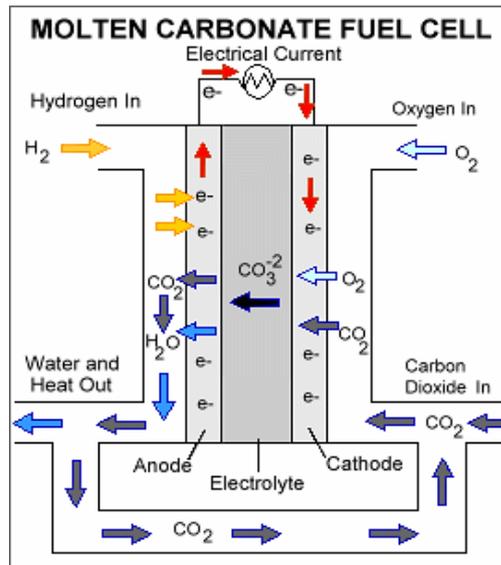
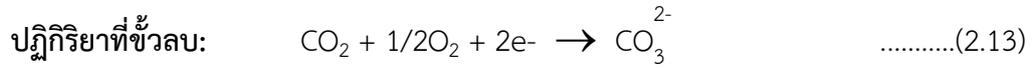
เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก ใช้ของเหลวที่เป็นกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และใช้โลหะผสมของแพลทินัมเป็นวัสดุแอโนดและแคโทด เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกใช้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรก (First generation) ของเซลล์เชื้อเพลิงสมัยใหม่ และเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้งานมานานที่สุดรวมทั้งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงแบบแรกในการนำมาใช้งานเชิงธุรกิจซึ่งมีมากกว่า 200 แห่ง ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะขาร์ตเข้าไปในสถานผลิตกำลังไฟฟ้า (Power plant) รวมไปถึงการใช้งานในระบบยานยนต์ขนาดใหญ่อย่างรถประจำทาง เป็นต้น นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ที่มีสารอื่นเจือปนได้มากกว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์อุณหภูมิมีการใช้งานอยู่ที่ประมาณ 150 ถึง 220 องศาเซลเซียส แต่ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือมีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าต่ำลง และเกิดการกัดกร่อนของกรดที่อุณหภูมิการใช้งาน โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกแสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (บุญพาไสว, , 2548)

2.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC)

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้แตกต่างกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบอื่นคือ สารอิเล็กโทรไลต์ที่นำไปใช้ ซึ่งสารที่นิยมใช้คือลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ผสมกับโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) หรือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โดยใช้นิกเกิลออกไซด์ (NiO) โดยเกลือเหล่านี้จะหลอมเป็นคาร์บอเนตไอออน ซึ่งไหลจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดเพื่อรวมกับไฮโดรเจนเป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และอิเล็กตรอน โดยอุณหภูมิที่ใช้งานจะอยู่ประมาณ 650 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 2.9 จึงไม่จำเป็นที่จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงเพื่อเร่งการแตกตัวของไฮโดรเจน ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม ใช้กับก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน สำหรับโรงไฟฟ้า เพื่อผลิตไฟฟ้าจ่ายให้กับบ้านเรือน และใช้ในหน่วยงานทหาร โดยสามารถประยุกต์ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ เป็นต้น ปัญหาสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้คือ ใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของเหลวที่เป็นสารกัดกร่อน จึงทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้น รวมไปถึงการทำงานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเร่งให้การเสื่อมของเซลล์เชื้อเพลิงเร็วขึ้นด้วย

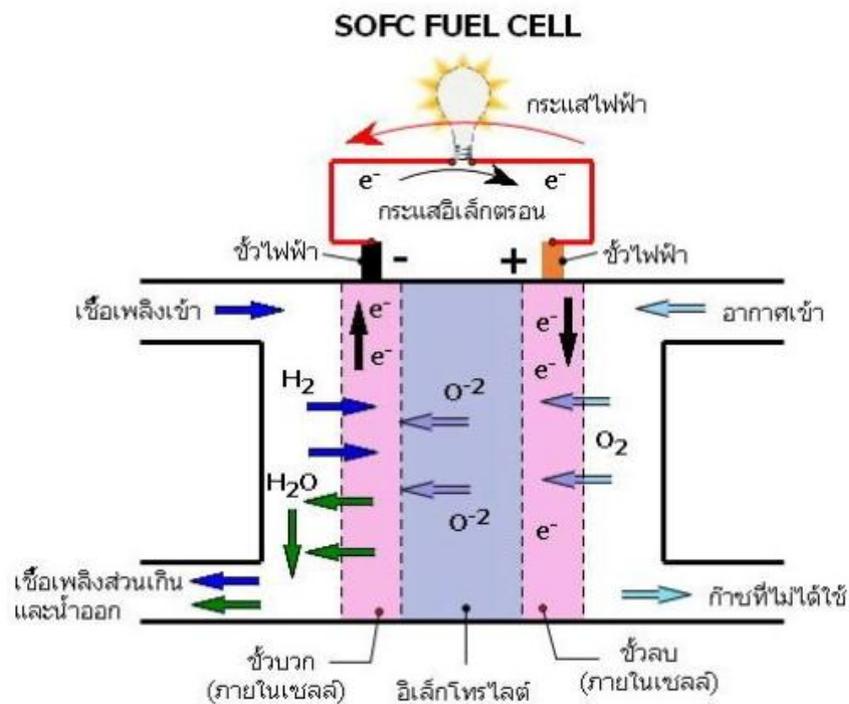
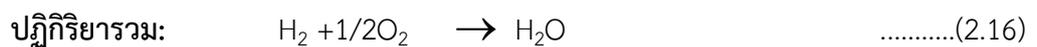
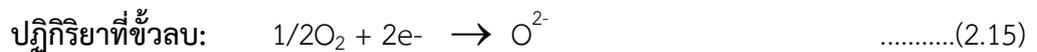


ภาพที่ 2.9 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม (บุญพาไสว, 2548)

2.3.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เซรามิกเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งวัสดุที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในอดีต คือ สารประกอบของเซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO₂) ที่เจือด้วย อิตเทียม (Yttrium) โดยมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่ 650 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ การออกแบบและสารที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อดีคือสามารถใช้กับ เชื้อเพลิงได้หลายประเภทโดยเฉพาะเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ เอทานอล เมทานอล และไม่จำเป็นต้องใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังให้ ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง ถึง 60 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ สามารถนำความร้อนที่ได้จากการผลิตไฟฟ้า ภายในเซลล์มาใช้ร่วมกับพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบซึ่งความแตกต่างหลักระหว่าง อิเล็กโทรไลต์ทั้ง 2 แบบคือ ตำแหน่งของน้ำที่เซลล์เชื้อเพลิง สามารถผลิตได้สำหรับที่อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนน้ำจะเกิดขึ้นในด้านขั้ว แคโทดซึ่งประเภทนี้ไม่นิยมใช้เนื่องจากอายุการใช้งานของอิเล็กโทรไลต์และขั้วอิเล็กโทรดมีระยะเวลา ที่สั้นกว่า ในขณะที่สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนน้ำจะเกิดขึ้นใน ด้านขั้วแอโนดซึ่งประเภทนี้เป็นที่นิยมในปัจจุบัน

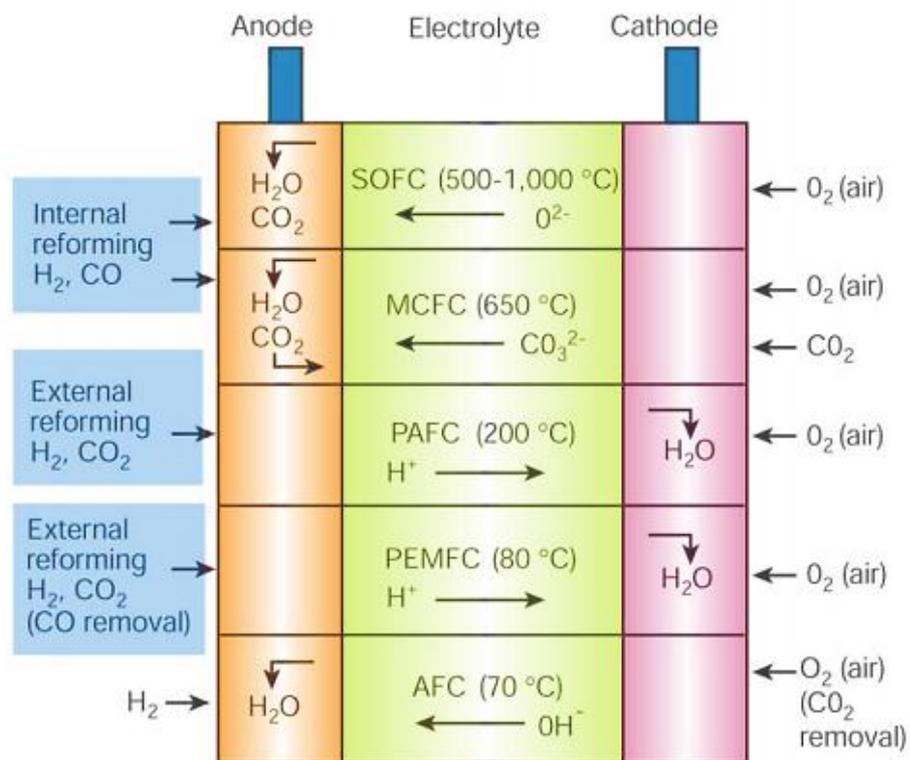
หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงนี้แสดงดังภาพที่ 2.10 โดยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ขึ้นที่ขั้วแคโทด ซึ่งไอออนนั้นจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังพื้นที่ผิวระหว่างขั้วแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ (Anode|Electrolyte interface) ณ บริเวณนี้ออกซิเจนไอออนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลของน้ำและอิเล็กตรอน (e^-) ออกมาโดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอก แล้ววนกลับเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ณ พื้นที่ผิวระหว่างขั้วแคโทดกับ อิเล็กโทรไลต์ (Cathode|Electrolyte interface) ทำให้เกิดออกซิเจนไอออนอีกครั้งหนึ่ง



ภาพที่ 2.10 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (บุญพาไสว, 2548)

สรุปการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆดังนี้

เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทมีลักษณะเฉพาะในการทำงาน และนำไปใช้งานที่ต่างกันซึ่งสามารถสรุปได้ดังภาพที่ 2.11 และตารางที่ 2.1



ภาพที่ 2.11 แผนภาพแสดงกลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ
(Steele and Heinzel, 2011)

ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด (บุญพาไสว, 2548)

ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิที่ทำงาน (องศาเซลเซียส)	Output ของระบบ	ประสิทธิภาพ (เปอร์เซ็นต์)	การใช้งาน	ข้อดี	ข้อเสีย
AFC	สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	100 ถึง 250	10 ถึง 100 kW	45 ถึง 60	- ทางทหาร - ยานอวกาศ	- ประสิทธิภาพสูงเนื่องจากแคโทดทำปฏิกิริยาได้เร็ว - ใช้ตัวเร่งที่เกรดไม่สูงมาก	- ตอบสนอง CO ₂ เร็วทำให้อายุการใช้งานสั้น - ต้นทุนเพิ่มเนื่องจากต้องทำให้ H ₂ และ O ₂ บริสุทธิ์
PEMFC	เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน	50 ถึง 100	<1kW ถึง 250 kW	40 ถึง 50	- กำลังไฟฟ้าสำรอง - ยานพาหนะ - อุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา	- เกิดการกัดกร่อนน้อย - ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ - เริ่มทำงานได้เร็ว	- สารเร่งมีราคาแพง - ตอบสนองต่อสารที่ไม่บริสุทธิ์ได้เร็ว
PAFC	กรดฟอสฟอริกหลอมเหลว	150 ถึง 200	50 kW ถึง 1MW	40 ถึง 50	- โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ - ยานพาหนะขนาดใหญ่	- ประสิทธิภาพสูง - ใช้ไฮโดรเจนที่ไม่บริสุทธิ์ได้	- สารเร่งมีราคาสูง - ขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก - ประสิทธิภาพต่ำ
MCFC	คาร์บอนหลอมเหลว	600 ถึง 700	<1kW ถึง 1MW	50 ถึง 60	- โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่	- ประสิทธิภาพสูง - ใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด - ใช้สารเร่งได้หลากหลาย	- เกิดการกัดกร่อนได้ง่าย - อายุการใช้งานสั้น - ส่วนประกอบชำรุดง่าย - เริ่มทำงานได้ช้า
SOFC	เซอร์โคเนียมที่โดปด้วยอิตเทียม	600 ถึง 1000	5kW ถึง 3MW	50 ถึง 70	- โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่	- ประสิทธิภาพสูง - ใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด - เกิดการกัดกร่อนน้อย	- ส่วนประกอบชำรุดง่าย - เริ่มทำงานได้ช้า

2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

2.4.1 ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง

2.4.1.1 ขั้วแอโนด (Anode)

(Chokkha and Kuharuangrong, 2010) ขั้วแอโนดเป็นส่วนที่ก๊าซเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกจากแอโนดไปยังแคโทดโดยวิ่งผ่านวงจรภายนอก ในช่วงเริ่มแรกของการศึกษาได้มีการนำโลหะแพลทินัม (Pt) และโลหะนิกเกิล (Ni) มาใช้เป็นวัสดุแอโนด แต่ก็มักพบปัญหาที่ตามมาหลังจากมีการใช้งาน คือ โลหะแพลทินัม จะเกิดการหลุดร่อน ส่วนที่อุณหภูมิสูงพบว่าจะเกิดการรวมตัวเป็นก้อนของโลหะนิกเกิล ทำให้ก๊าซเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปในระบบได้น้อยลง จึงได้มีงานวิจัยเพื่อปรับปรุงวัสดุแอโนดขึ้นเป็นจำนวนมาก โดยสารที่เหมาะสมในการนำมาทำเป็นวัสดุแอโนดควรมีสมบัติทนสภาพรีดิวส์ได้ มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่าง และขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารที่ใช้ทำเป็นแอโนด ในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปหรือแม้แต่ในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง สมบัติการขยายตัว และการหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนที่ดี (Electron conductivity) มีความพรุนตัวที่เหมาะสม เพื่อยอมให้ก๊าซเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น และต้องมีการเร่งปฏิกิริยาที่ไวเพียงพอ

2.4.1.2 ขั้วแคโทด (Cathode)

ขั้วแคโทดเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าขึ้นในบรรยากาศของออกซิเจนหรืออากาศ และทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขึ้นในสภาวะก๊าซยูทรีดิวส์เป็นไอออนของออกซิเจนโดยการรับอิเล็กตรอนจากภายนอกของเซลล์ โดยทั่วไปวัสดุที่นิยมนำมาเป็นแคโทด ได้แก่ โลหะแลนทานัมแมงกาเนต (LaMnO_3) และสารเจือที่นิยมใช้คือสตรอนเซียม (Sr) เป็นสารเจือที่มีทั้งข้อดีและข้อเสียต่อการใช้งาน เนื่องจากทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุดีขึ้น แต่ขณะเดียวกันก็ส่งผลให้สมบัติการขยายตัวของวัสดุมากขึ้นด้วย จึงได้มีการศึกษาหาสารอื่นทดแทนเช่น La-Sr Cobaltite ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าโลหะแลนทานัมแมงกาเนต (Sr doped lanthanum manganite) แต่ก็เกิดปัญหาด้านสมบัติการขยายตัวและความไม่เสถียรของวัสดุ ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีงานวิจัยเพื่อหาสารประกอบใหม่ๆ เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทด โดยสารประกอบที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดต้องคำนึงถึงสมบัติที่มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนสูง ทนต่อสภาวะออกซิไดส์ได้ มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่าง และขนาดไม่เปลี่ยนแปลงในสภาวะอุณหภูมิ และบรรยากาศขณะใช้งานรวมถึงการเผาหลังขึ้นรูปเช่นเดียวกับวัสดุแอโนด สมบัติการขยายตัวและ

หุดตัวเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปจะต้องเหมาะสมเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นของเซลล์เชื้อเพลิง ความพรุนตัวต้องมีพอให้ออกซิเจนหรืออากาศที่เป็นสารออกซิแดนท์ผ่านเข้าไปได้ถึงบริเวณที่ต่อกันระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์

2.4.1.3 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนที่อยู่ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ทำหน้าที่นำไอออนจากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่ง ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งยังเป็นตัวกั้นแยกระหว่างก๊าซเชื้อเพลิงกับตัวออกซิแดนท์ในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย สารที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อทำเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งคือ yttria stabilized zirconia (YSZ) แต่เนื่องจาก YSZ จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส จึงได้มีการศึกษาสารประกอบอื่นๆ ที่จะใช้แทนที่ YSZ สารที่นักวิจัยกำลังให้ความสนใจในปัจจุบันคือ สารประกอบซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) $LaGaO_3$ LAMOX และ $BaCeO_3$ เป็นต้นโดยสารประกอบที่เหมาะสมกับการนำมาทำเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ต้องคำนึงถึงสมบัติดังต่อไปนี้ เป็นตัวนำไอออนแบบออกซิเจน (Oxygen conductor) หรือแบบโปรตอน (Proton conductor) ที่ดี กล่าวคือการนำไฟฟ้าของวัสดุเป็นการนำด้วยไอออน (Ionic conductivity) และไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด สามารถทนการเปลี่ยนแปลงทางด้านเคมี ขนาดและรูปร่างได้ทั้งในสภาวะรีดิวส์และออกไซด์ มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันก๊าซเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิแดนซ์แพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่งในขณะใช้งาน มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่พอเหมาะกับส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งในช่วงการเผาหลังขึ้นรูปและระหว่างการใช้งาน และมีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าอิเล็กโทรด แคโทด และแอโนดเพื่อป้องกันการลัดวงจรภายในเซลล์เชื้อเพลิง

2.4.1.4 ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ (Interconnect)

ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์มีหน้าที่ คือเชื่อมต่อระหว่างขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งกับขั้วแอโนดของอีกเซลล์เชื้อเพลิงถัดไป และเป็นตัวกั้นระหว่างก๊าซเชื้อเพลิงกับสารออกซิแดนท์ของแต่ละเซลล์ โดยวัสดุที่มีการศึกษาเพื่อทำเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์มี ทั้งวัสดุทางเซรามิกและโลหะผสมโดยสารที่เหมาะสมกับการนำมาทำเป็นตัวเชื่อมต่อต้องมีสมบัติ มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนเพื่อให้อิเล็กตรอนจากแอโนดวิ่งผ่านเข้าไปสู่แคโทดของอีกเซลล์หนึ่งจนได้ทั้งสภาวะรีดิวส์และออกไซด์ มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางด้านเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของสาร ทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้วและในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหุดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง

มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันไม่ให้ก๊าซวิ่งผ่านตัวเชื่อมต่อ และมีความแข็งแรงเชิงกลสูงในระหว่างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

2.4.1.5 วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ (Sealing)

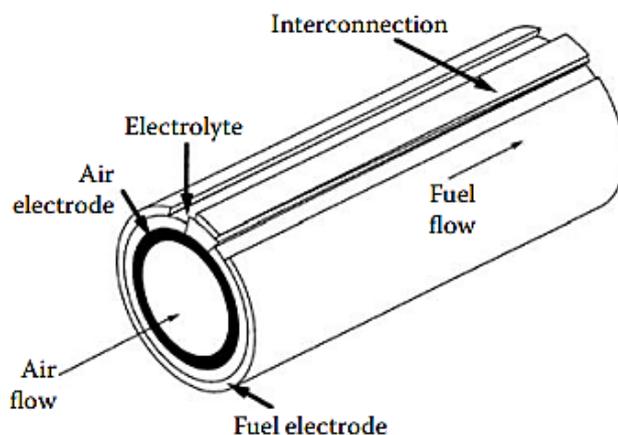
วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ ทำหน้าที่ปิดรอยต่อระหว่างเซลล์เพื่อป้องกันการรั่วซึมของก๊าซเชื้อเพลิงเข้าสู่เซลล์ หรือออกจากเซลล์ซึ่งวัสดุเชื่อมปิดรอยต่อที่ใช้ในปัจจุบัน ได้แก่แก้วที่สามารถทนต่ออุณหภูมิที่สูงขึ้นและกลาสเซรามิก (Glass-ceramic) โดยสารที่เหมาะสมสำหรับทำเป็นวัสดุเชื่อมปิดรอยต่อควรมีสมบัติ ปราศจากรูพรุนเพื่อป้องกันการรั่วซึมเข้าหากันของเซลล์เชื้อเพลิงและอากาศเป็นฉนวนไฟฟ้าเพื่อป้องกันการลัดวงจร มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นๆ ภายในเซลล์ มีความเสถียรทางเคมี นั่นคือไม่ทำปฏิกิริยากับส่วนอื่นๆ ภายในเซลล์มีความเสถียรทางขนาดและรูปร่างในอุณหภูมิและสภาวะการทำงาน สามารถทนต่อสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์ได้ดี และสามารถทนต่อการขึ้นลงของอุณหภูมิในระหว่างการทำงานได้หลายครั้ง

2.4.2 ลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ถูกออกแบบเพื่อใช้งาน

โดยปกติแล้วค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวจะมีค่าน้อยกว่า 1 โวลต์ ดังนั้นในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงก็จำเป็นต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวมาต่อกันแบบอนุกรมเพื่อให้ได้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น ซึ่งเรียกการนำเซลล์มาต่ออนุกรมกันว่าสแตค (Stack) ในปัจจุบันการออกแบบรูปร่างของ (Geometry) ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งมีหลายชนิด แต่ที่ได้รับความนิยมมี 2 แบบคือ แบบท่อ (Tubular) และแบบแผ่น (Planar)

2.4.2.1 ลักษณะท่อทรงกระบอก (Tubular designs)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ออกแบบเป็นรูปทรงกระบอกแสดงดังภาพที่ 2.12 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบทรงกระบอกที่ได้มีการพัฒนาไปได้มากที่สุดนั้นจะให้พลังงาน 25 กิโลวัตต์ จากการสร้างเซลล์โดยนำเซลล์เดี่ยวทรงกระบอกหลายๆเซลล์มาต่อเข้าด้วยกันโดยใช้แผ่นนิเกิล (Ni) เป็นตัวเชื่อม (Patcharavorachot, 2009)

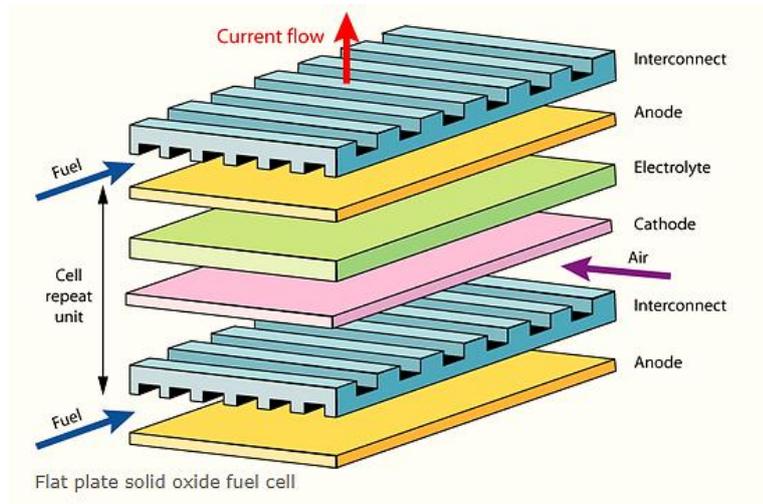


ภาพที่ 2.12 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งลักษณะทรงกระบอก (Kakaç et al., 2007)

ข้อดีของเซลล์รูปทรงกระบอก คือไม่ต้องใช้ตัวประสานระหว่างแคโทดและแอโนด แต่มีข้อเสียคือ ให้พลังต่อพื้นที่ต่ำเมื่อเทียบกับแบบอื่นๆ และมีราคาสูงมากเกินกว่าที่จะทำเพื่อประกอบการทางเชิงพาณิชย์

2.4.2.2. ลักษณะแผ่นแบน (Planar design)

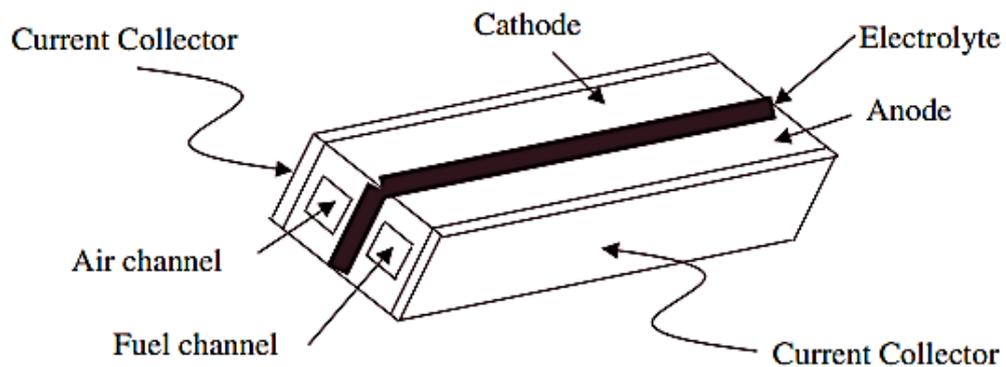
เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ออกแบบให้มีลักษณะเป็นแผ่น ดังแสดงในภาพที่ 2.13 เป็นการนำอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ทำเป็นชั้นบางๆ แผ่นที่ใช้เชื่อมระหว่างอิเล็กโทรไลต์ ทำจากวัสดุที่เป็นเซรามิกส์หรือโลหะอัลลอยด์ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีช่องให้ก๊าซผ่านเข้าไปได้ แต่ละเซลล์จะเชื่อมต่อกันด้วยตัวประสานที่ทนต่อความร้อนสูง เซลล์ที่ออกแบบด้วยวิธีนี้มีแนวโน้มว่าจะเป็นเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ราคาถูกที่สุด ปัจจุบันได้มีการนำเสนอการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่มีโครงสร้างรองรับ (Self-supported) สามารถสร้างได้ 2 แบบคือแบบที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ (Electrolyte-supported) และใช้อิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ (Electrode-supported) แบบแรกเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจะออกแบบให้ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนามากที่สุด (มากกว่า 150 ไมครอน) ในขณะที่ชั้นอิเล็กโทรดมีความหนาไม่มาก ซึ่งชั้นอิเล็กโทรดที่หนาขึ้นก่อให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าตามไปด้วย เพื่อลดค่าความสูญเสียนี้ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจึงควรดำเนินงานภายใต้อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ชั้นอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ ชั้นแอโนดหรือชั้นแคโทดมีความหนาที่สุด (ประมาณ 2 มิลลิเมตร) ในขณะที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์จะเป็นองค์ประกอบที่บางที่สุด ทำให้สามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย เนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าลงได้โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ชั้นอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ จะเหมาะสำหรับการดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (Virkar et al., 2000)



ภาพที่ 2.13 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งลักษณะแผ่นแบน (Kakaç et al., 2007)

2.4.2.3 ลักษณะโมนอลิติก (Monolithic design)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งลักษณะโมนอลิติก ดังภาพที่ 2.14 เป็นเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งอยู่ในระหว่างการวิจัยพัฒนาภายใต้หน่วยงาน Allied Aerospace โดยประกอบด้วย 3 ส่วน คือการให้เชื้อเพลิงและตัวออกซิโดส์ผ่านเข้าไปในเซลล์ในทิศทางเดียวกัน หรือให้ผ่านสวนทางกันหรืออาจให้ผ่านในทิศทางที่ตัดกัน เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งในลักษณะนี้มีแนวโน้มให้พลังงานต่อพื้นที่สูง จึงเป็นที่น่าสนใจในการพัฒนาขึ้นมาใช้สำหรับการเดินทางไปอวกาศ และประยุกต์ใช้ในการคมนาคมประเภทต่างๆ (Fan et al., 2007)



ภาพที่ 2.14 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งลักษณะโมนอลิติก (Kakaç et al., 2007)

2.4.3 การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

2.4.3.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียไดออกไซด์ (ZrO₂-Based)

วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียไดออกไซด์ ถือเป็นวัสดุทางเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีความเหนียวในตัว เมื่อเทียบกับวัสดุทางเซรามิกประเภทอื่นที่มีความแข็งแต่เปราะ โดยความเหนียวของเซอร์โคเนียไดออกไซด์มาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อนโดยความเหนียวของเซอร์โคเนียไดออกไซด์ มาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อนโดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโมโนคลินิก (Monoclinic) ไปเป็นเฟสแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ที่อุณหภูมิ 1,170 องศาเซลเซียส จะมีการหดตัวของปริมาตรสูงประมาณ 3 ถึง 5 เปอร์เซ็นต์ และจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ 2,370 องศาเซลเซียส ซึ่งโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนคือ โครงสร้างแบบคิวบิก ดังนั้นการที่จะทำให้โครงสร้างคิวบิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องนั้น จะสามารถทำได้โดยการแทนที่สารเจือบางส่วนใน เซอร์โคเนีย (Zr) สารเจือที่ใช้ในการแทนที่ลงในเซอร์โคเนีย ได้แก่ ธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth element) เช่นธาตุแคลเซียม (Ca) แมกนีเซียม (Mg) และ สตรอนเชียม (Sr) หรือธาตุแรเอิร์ท (Rare-earth element) เช่น สแกนเดียม (Sc) และ อิตเทียม (Y) เป็นต้นนอกจากนี้การเติมสารเจือด้วยไอออนบวกที่มีประจุ +2 และ +3 แทนที่ในตำแหน่งของ Zr⁴⁺ จะช่วยทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ซึ่งเป็นผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบสูงขึ้นด้วย

ดังนั้นสารที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในปัจจุบันคือ เซอร์โคเนียไดออกไซด์ที่เจือด้วยอิตเทียมออกไซด์ (Y₂O₃) เรียกว่า YSZ และเมื่อทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียสพบว่าวัสดุ YSZ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเติมสารเจือ Y₂O₃ ในปริมาณ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเจือมากขึ้นจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ถึงแม้ว่าวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกเจือด้วยสแกนเดียม (Scandia Stabilized Zirconia, ScSZ) จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าส่วนผสมอื่น (Nomura et al., 2000) แต่นักวิจัยพัฒนาส่วนใหญ่ยังไม่ให้ความสนใจกับ ScSZ มากนัก ซึ่งเป็นเพราะสารเจือชนิดสแกนเดียม มีราคาสูงหาได้ยากและเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นเตตระโกนอล ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำลงมากกว่าสาร YSZ

2.4.3.2 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดแลนทานัมแกแลท (LaGaO₃-Based)

สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite, ABO₃) ได้เริ่มมีการศึกษาเพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 850 องศาเซลเซียส โดยสารประกอบที่มีผู้ให้ความสนใจกันอย่างแพร่หลาย

ตัวหนึ่งก็คือ แลนทานัมแกลเลท (Lanthanum Gallate, LaGaO_3) ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 145 องศาเซลเซียสจะมีโครงสร้างแบบบรูไนต์ (Rhombohedral trigonal) และเพื่อปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ LaGaO_3 ให้ดีขึ้นจึงได้มีการเติมสารเจือลงในตำแหน่ง A หรือ B ของโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ABO_3 ซึ่งประโยชน์ของการเติมสารเจือคือ จะช่วยทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น (Oxygen vacancy) ซึ่งจะส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของแคโทดไอออนที่เป็นสารเจือด้วย

ตัวอย่างของสารเจือที่เติมลงในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์คือ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (LSMG) เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนของสาร LSMG กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น พบว่าวัสดุ LSMG จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่นเมื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าที่ดีก็ตาม แต่ก็มักพบข้อเสียคือ เมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศแบบรีดิวซ์ จะเกิดปฏิกิริยากับส่วนประกอบอื่นภายในเซลล์ จึงอาจทำให้เกิดความเสียหายของเซลล์และลดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงให้ลดลง

2.4.3.3 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดสารประกอบซีเรียมออกไซด์ (CeO_2 -Based)

วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดสารประกอบซีเรียมออกไซด์ เป็นวัสดุที่มีผู้ศึกษาวิจัยเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิต่ำลงมา แต่เนื่องจากซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์จะมีการเปลี่ยนแปลงของออกซิเจนในปริมาณสารสัมพันธ์ (Oxygen stoichiometry) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิและบรรยากาศของออกซิเจน จึงอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุแคโทดไอออนคือเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} ได้ง่ายภายใต้บรรยากาศแบบรีดิวซ์ จึงทำให้วัสดุชนิดนี้แสดงค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนลดลง โดยทั่วไปจึงไม่นิยมนำสารซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์มาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนนั้นจะมีค่าต่ำเช่นเดียวกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นเพื่อปรับปรุงความเสถียรภาพและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ซีเรียมออกไซด์ให้ดีขึ้นจึงต้องทำการแทนที่ตำแหน่งแคโทดไอออนของซีเรียมออกไซด์ ด้วยประจุบวกของธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท หรือธาตุแรเอิร์ท ซึ่งจะสามารถทำให้โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ควิบมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง และที่สำคัญการเติมสารเจือจะช่วยเพิ่มช่องว่างของออกซิเจน ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น สำหรับสารประกอบออกไซด์ที่นิยมศึกษาเพื่อนำมาใช้เป็นสารเจือในซีเรียมออกไซด์ ได้แก่ สารประกอบออกไซด์จำพวกแลนทานัม (La_2O_3) ซามาเรียม (Sm_2O_3) อิตเทียม (Y_2O_3) และ กาโดลิเนียม (Gd_2O_3) ซึ่งสารเจือดังกล่าวจะมีประจุบวก 3 ส่วนสารประกอบออกไซด์ของแคโทดไอออนที่มีประจุ +2 และนิยมศึกษานำมาเป็นสารเจือในซีเรียมออกไซด์ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และสตรอนเชียมออกไซด์ (SrO) เป็นต้น ทั้งนี้การเติมสารเจือลงไปในซีเรียมออกไซด์ จะช่วยปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้สูงกว่า

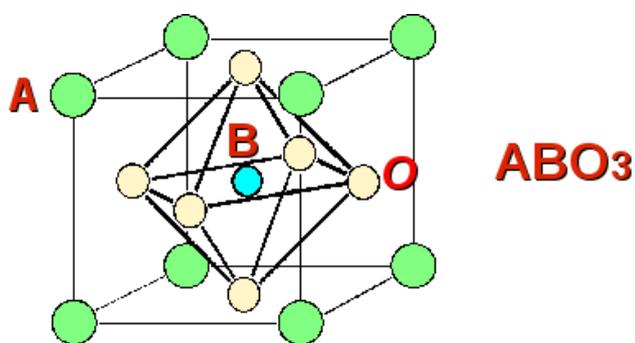
วัสดุวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ชนิดเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ แต่ปัญหาที่มักพบสำหรับการเลือกใช้ซีเรียออกไซด์ เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งก็คือ เมื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส จะมีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงจากเดิม (Dalslet et al., 2006) แต่การนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนจะเกิดได้น้อยมากเมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ชนิดนี้จึงเหมาะกับการใช้งาน สำหรับยานยนต์เพราะจะให้ประสิทธิภาพการทำงานที่สูงกว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

2.4.4 การพัฒนาวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบดั้งเดิมจะทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส ดังนั้นวัสดุที่นำมาทำขั้วแคโทด ต้องเป็นวัสดุที่สามารถทำงานได้ดีในสภาวะออกไซด์และมีความเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสารที่มีสมบัติเหมาะกับการนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดในยุคแรกคือ โลหะแพลทินัม ถึงแม้ว่าโลหะแพลทินัมจะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน แต่ก็ยังไม่เหมาะกับการนำมาใช้งานทางการค้าเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีราคาแพง ดังนั้นจึงได้เกิดการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่โลหะแพลทินัม นั่นคือสารประกอบออกไซด์

2.4.4.1 วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์

วัสดุแคโทดแบบดั้งเดิม คือสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ ซึ่งมีสูตรเคมีทั่วไปคือ ABO_3 โดยอะตอมของธาตุ A อยู่ที่ตำแหน่งมุม (Corner) ทั้งแปดมุมของลูกบาศก์ ส่วนอะตอมของธาตุ B อยู่ที่กึ่งกลางของลูกบาศก์ (Body center) และอะตอมของธาตุ O อยู่ที่กึ่งกลางหน้าของลูกบาศก์ (Face center) ทั้งหมดแสดงภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ (ที่มา: <http://www.physics.ohio-state.edu/~trivedi/groupresearchb.html> เข้าถึงเมื่อ 7/06/2561)

สารประกอบ $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{(3-\delta)}$ (LSM) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด P-Type นั่นคือการนำไฟฟ้าที่ได้จากการเคลื่อนที่ของโฮล (Hole hopping) ระหว่าง Mn^{2+} กับ Mn^{3+} โดยค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, σ) ของสารประกอบ LSM จะขึ้นอยู่กับปริมาณของสตรอนเซียม ที่เติมเข้าไปและอุณหภูมิการใช้งาน กล่าวคือการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของสตรอนเซียม และอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีงานวิจัยกล่าวไว้ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบปริมาณการเติมสารสตรอนเซียมที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า

ปริมาณสตรอนเซียม(โมลเปอร์เซ็นต์)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)	อ้างอิง (Reference)
20	100 ถึง 200	(Basu et al., 2007)
30	250	(Shirai et al., 2014)
50	294	(Basu et al., 2007)

อย่างไรก็ตามการใช้งานจริงของวัสดุแคโทด จำเป็นต้องขึ้นรูปให้มีรูพรุน เพื่อให้สามารถป้องกันออกซิเจนที่เข้าสู่เซลล์ได้สะดวก ดังนั้นจึงทำให้ค่าการนำไฟฟาลดลงด้วยอีกทั้งการเติมสารเจือสตรอนเซียม ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion Coefficient, TEC) มีค่ามากขึ้นด้วย (Gao and Yang, 2006) (Malkow, 2008) ซึ่งผลเสียที่ตามมาคือ เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง วัสดุแคโทดมีการขยายตัวที่ไม่เข้ากับส่วนประกอบอื่นในเซลล์อาจทำให้เซลล์แตกหักเสียหายได้ อีกทั้งการใช้งาน LSM ที่อุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดปฏิกิริยากับ YSZ เกิดเป็นสารประกอบซึ่งเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เช่น $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ SrZrO_3 ขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่าง LSM และ YSZ ทำให้ค่าการนำไฟฟาลดลง อีกทั้งยังทำให้เกิดความเค้นทางความร้อน (Thermal stress) ขึ้นระหว่างรอยต่อของ LSM และ YSZ ทำให้เซลล์เกิดการแยกตัวออกจากกัน (Basu et al., 2007; Fujiwara et al., 2003) ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาสารประกอบชนิดใหม่ ที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีคือวัสดุ BYCF ประกอบด้วย แบเรียมออกไซด์ (BaO), อิตเทียมออกไซด์ (Y_2O_3), โคบอลต์ออกไซด์ (Co_2O_3) ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) (Suklueng et al., 2014) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

วัสดุแคโทดสมัยใหม่ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1958 โดย Ruddlesden และ Popper ซึ่งวัสดุ RP จะมีสูตรเคมีทั่วไปคือ $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=1,2,3$ และ ∞) ซึ่ง A เป็นไอออนบวกที่อยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 6 อะตอมซึ่งมักจะเป็นโลหะทรานซิชัน (Transition metal) โครงสร้างแบบ RP จะประกอบไปด้วย n ชั้นของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) สลับกับโครงสร้างแบบ Rock salt (AO) จำนวน 1 ชั้น สลับกันไปเช่นนี้ตามแนวแกน C (C-axis) (Greenblatt, 1997) ส่วนในระนาบ ab จะเชื่อมกันด้วย

โครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ หรือแบบ Rock salt (Singkha and Kuharuangrong , 2008) ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเดียวกันในชั้นนั้นๆแสดงในภาพที่ 2.16

เนื่องจากโครงสร้าง Ruddlesden-Popper เป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนโดยมีการเรียงตัวของ 2 โครงสร้าง นั่นคือ โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ และโครงสร้าง Rock Salt ดังนั้นจึงสามารถเขียนสูตรเคมีได้อีกแบบหนึ่งคือ $AO(ABO_3)_n$ ซึ่ง n คือจำนวนชั้นของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ และสามารถเขียนสูตรได้ดังต่อไปนี้

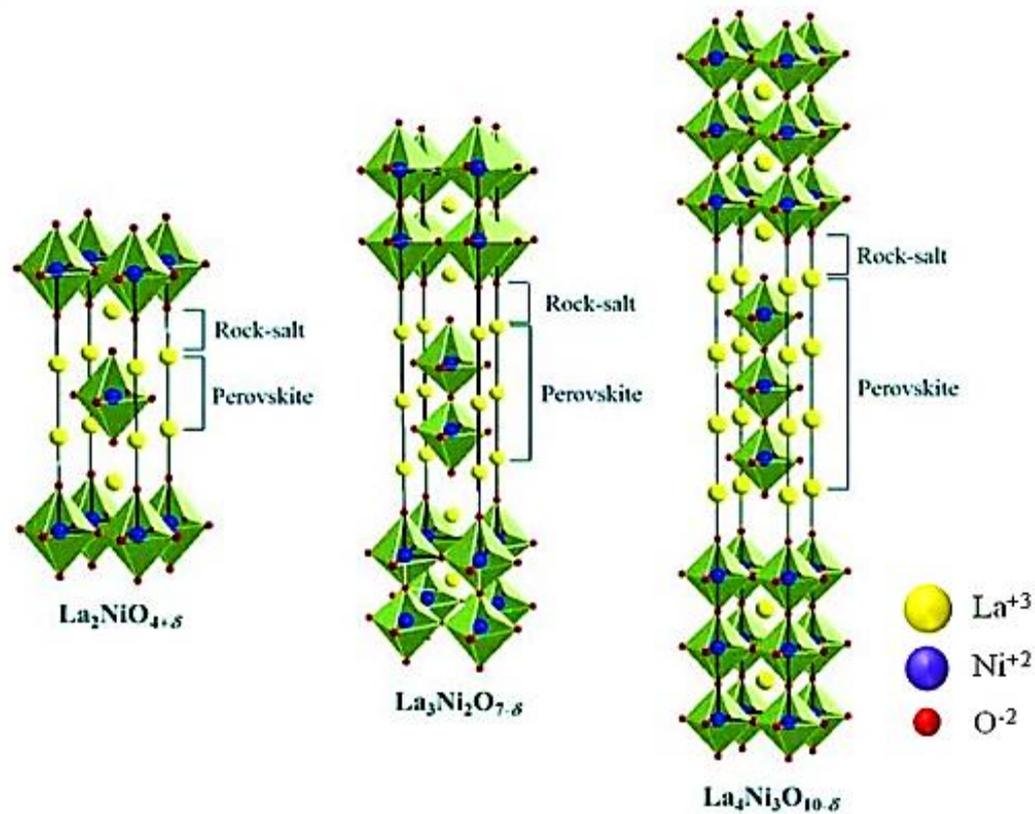
$n=1$ มีสูตรทั่วไปคือ A_2BO_4 เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ 1 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C ซึ่งวัสดุ $La_2NiO_{4+\delta}$ ที่สังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ มักพบว่าเกิดออกซิเจนเกินเข้ามาในโครงสร้าง (Oxygen excess, δ) ซึ่งจะมีค่า δ ประมาณ 0.15 โดยที่อุณหภูมิต่ำ วัสดุ $La_2NiO_{4+\delta}$ มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด P-Type เนื่องจากการ Hopping ของ Ni^{2+}/Ni^{3+} (Kharton, Tsipis, Yaremchenko, & Frade, 2004) แต่ที่อุณหภูมิสูง ค่าการนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ เนื่องจากโครงสร้างเกิดการสูญเสียออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง

$n=2$ มีสูตรทั่วไปคือ $A_3B_2O_7$ เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ 2 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C วัสดุ $La_2Ni_2O_{7-\delta}$ ที่สังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ มักพบว่ามียกออกซิเจนขาดหายไปจากโครงสร้าง (Oxygen deficient, δ) โดยมักจะเกิดการขาดหายไปของออกซิเจนที่ตำแหน่งของจุดเชื่อมต่อระหว่างชั้นของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์สองชั้นที่อยู่ติดกัน (Apical oxygen) (Poltavets et al., 2006)

$n=3$ มีสูตรทั่วไปคือ $A_4B_3O_{10}$ เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ 3 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C สารประกอบ $n=3$ RP เป็นสารที่สังเคราะห์และทำให้เกิดวัฏภาคเดี่ยวยาก

$n=4$ มีสูตรทั่วไปคือ $A_5B_4O_{13}$ เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ 4 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C นอกจากนี้ สารประกอบ $n=4$ RP ยังเป็นสารที่สังเคราะห์ให้วัฏภาคเดี่ยวยาก เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียรแต่อาจพบในลักษณะที่เป็นสารเจือปนในสารประกอบ RP ที่มีค่า $n < 4$

$n=\infty$ มีสูตรทั่วไปคือ ABO_3 หรือสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์



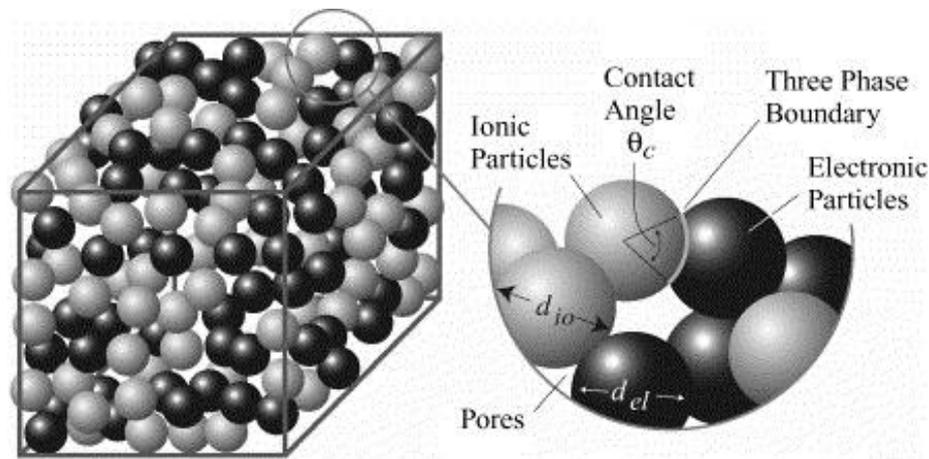
ภาพที่ 2.16 การจัดเรียงอะตอมในโครงสร้าง Ruddlesden-Popper (Yoo et al., 2012)

อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยจำนวนมาก กล่าวว่าสมบัติของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ RP ขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของเพอโรฟสไกต์ (n layer) ธรรมชาติของไอออน A ความยาวพันธะ มุมระหว่างพันธะ B-O-B และปริมาณของออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้าง

2.4.5 การพัฒนาวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

ระบบโครงสร้างภายในของขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง มีลักษณะการเชื่อมต่อกันของอนุภาคทรงกลมหลายๆลูก ซึ่งลักษณะที่ได้ดังภาพที่ 2.17 วัสดุที่เลือกมาใช้เป็นขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและนำไอออนได้เป็นอย่างดี ในปัจจุบันโลหะนิเกิลบนเซอร์โคเนียออกไซด์ (Ni/ZrO_2) ได้รับความนิยมในการใช้เป็นขั้วแอโนดอย่างแพร่หลาย (Brown et al., 2000) (Wilson et al., 2006) เนื่องจากวัสดุชนิดนี้มีทนต่อสารมลทินภายในเชื้อเพลิง มีค่าการนำไฟฟ้าและนำไอออนที่ดีในสภาวะอุณหภูมิที่ต่ำกว่าวัสดุชนิดอื่นๆ และมีค่าการขยายตัวทางความร้อนที่เหมาะสมกับมีอิธเทียมสเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย (Ytria-stabilised zirconia, YSZ) (Fehringer et al., 2004) (Singhal and Kendall, 2003) ซึ่งนิยมนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการเชื่อมต่อกันจะเกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคและจุดเกิดการเชื่อมต่อจะมีการ

ซ้อนทับกันของอนุภาค บริเวณที่เกิดการเชื่อมต่อกันของแต่ละอนุภาคภายในโครงสร้างขั้วแอโนดหรือความยาวของสภาวะขอบสามเฟส (Triple-phase-boundary length) (Brown et al., 2000) (Deng and Petric, 2005)



ภาพที่ 2.17 การเชื่อมต่อของอนุภาคภายในโครงสร้างขั้วแอโนดและบริเวณที่เกิดสภาวะขอบสามเฟส (Nam and Jeon, 2006)

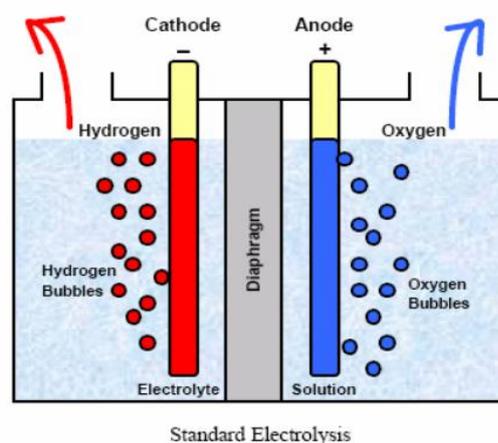
ความยาวของสภาวะขอบสามเฟสเป็นการแสดงถึงการเชื่อมโยงของบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมีภายในขั้วแอโนด โดยบริเวณนี้เกิดขึ้นเมื่อเชื้อเพลิงแพร่ผ่านไปในขั้วแอโนดและได้สัมผัสกับเฟสของอนุภาคไอออนิกและอิเล็กตรอนิกส์พร้อมกัน พบว่าบริเวณนี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ทำให้เชื้อเพลิงเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนออกไป ซึ่งอิเล็กตรอนที่เสียออกไปนี้จะวิ่งผ่านอนุภาคที่เป็นเฟสอิเล็กตรอนิกส์และโพลไฟฟ้าเกิดเป็นพลังงานไฟฟ้าต่อไป ส่วนไอออนที่เกิดขึ้นจะวิ่งผ่านอนุภาคที่เป็นเฟสไอออนิกและเข้าทำปฏิกิริยาอีกครั้งที่บริเวณเหนือผิวสัมผัสของอิเล็กโทรไลต์กับขั้วแอโนด

2.5 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน

(วงศ์แก้ว, 2557) ก๊าซไฮโดรเจนสามารถพบได้ทั่วไปในรูปสารประกอบ เช่น น้ำหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ แต่การที่จะนำก๊าซไฮโดรเจนไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ซึ่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นซึ่งกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนแต่ละกระบวนการมีรายละเอียดดังนี้

2.5.1 กระบวนการไฟฟ้าเคมี (Electrolysis process)

เป็นกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังภาพที่ 2.18 โดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำ เพื่อแยกน้ำออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน โดยกระแสไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการแยกน้ำสามารถใช้จากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนหรือพลังงานนิวเคลียร์



ภาพที่ 2.18 กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (วงษ์แก้ว, 2557)

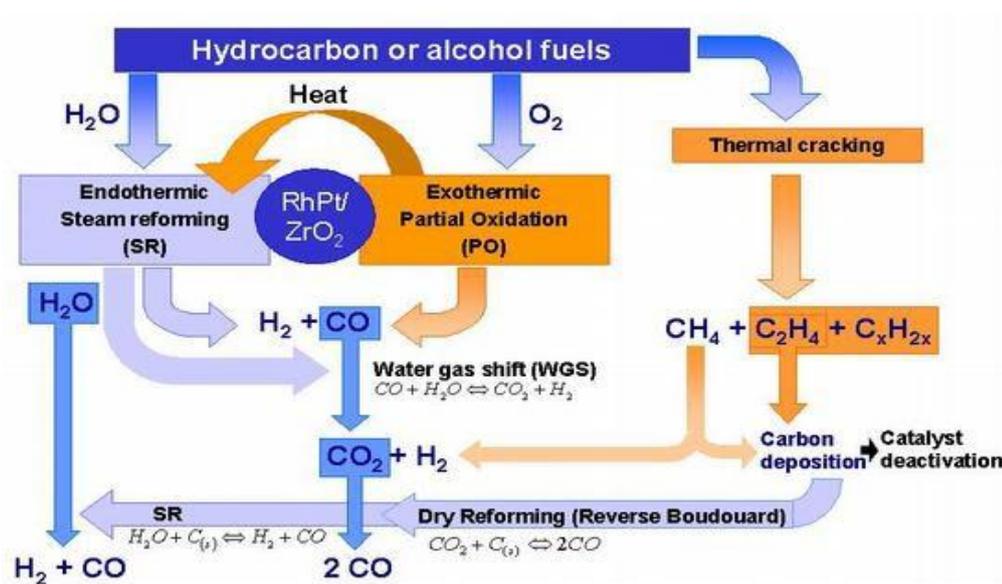
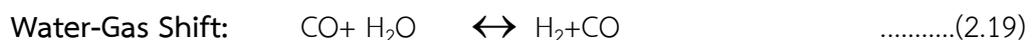
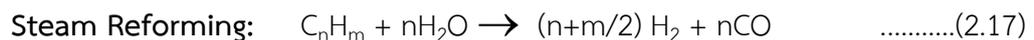
2.5.2 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photolytic process)

กระบวนการนี้เป็นการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้พลังงานแสงอาทิตย์เพื่อแยกน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน มีการใช้แสงแดดและกระบวนการทางชีวภาพของสาหร่ายเซลล์เดียวและแบคทีเรียในการแยกน้ำให้เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน นอกจากนี้ยังมีกระบวนการ Photo electrochemical process เป็นกระบวนการไฟฟ้าเคมีที่เหนี่ยวนำด้วยแสง โดยใช้แสงอาทิตย์แยกน้ำออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน

2.5.3 กระบวนการเชิงเคมีความร้อน (Thermo-chemical process)

เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้ความร้อนทางเคมี โดยวัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการนี้คือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล เป็นต้น ซึ่งการผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการทางความร้อนเคมี ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นต้น ในปัจจุบันนี้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากก๊าซธรรมชาติเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ถูกที่สุดและให้ก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก จากภาพที่ 2.19 หลักการของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งคือการป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ใน

สถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้จะแตกต่างกันไปตามชนิดของสารตั้งต้น โดยทั่วไปหลักการของกระบวนการนี้สามารถอธิบายได้ตามสมการดังนี้



ภาพที่ 2.19 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (วงษ์แก้ว, 2557)

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่สารเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทตามลักษณะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ คือการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ โดยการเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

2.6.1 การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นจะอยู่ในสถานะเดียวกันทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย แต่การที่จะแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสาร

ผลิตภัณฑ์นั้นทำได้ยาก นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอายุการใช้งานที่สั้นและการนำกลับมาใช้ใหม่
ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใช้จ่ายสูง

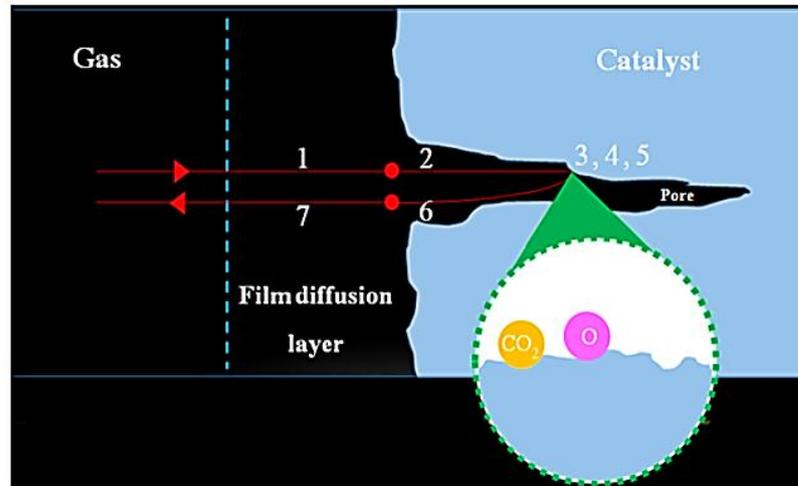
2.6.2 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นจะมีสถานะต่างกัน โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในสถานะของแข็งทำให้ทนต่อความดันและอุณหภูมิ สามารถแยกสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังมีอายุการใช้งานที่นานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ และการนำกลับมาใช้งานใหม่สามารถทำได้ง่ายจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ได้รับความนิยมในภาคอุตสาหกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 2 ส่วนคือ ส่วนว่องไว (Active site) ที่ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการและส่วนรองรับ (Support) ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของสารว่องไว นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังอาจมีการเติมสารโปรโมท (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเติมในปริมาณเพียงเล็กน้อยโดยสารโปรโมทที่เติมลงไปนี้จะช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานอกจากนี้อาจจะช่วยในการกระจายตัวของสารว่องไวด้วย

2.6.2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารดังภาพที่ 2.20 ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอนดังนี้

- (1) การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นเป็นการไหลจากกระแสของสารตั้งต้นไปยังผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมี
- (2) การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุนเป็นการเคลื่อนที่ของสารตั้งต้นจากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนในขั้นตอนนี้ อาจเกิดการชนกันเองของโมเลกุลสารตั้งต้นหรือเกิดการชนของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา
- (3) การดูดซับเป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- (4) ปฏิกิริยาที่พื้นผิวหลังจากการดูดซับของโมเลกุลสารตั้งต้นบนพื้นผิวดังกล่าวปฏิกิริยาสารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์
- (5) การคายซับ (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนย้อนกลับของการดูดซับ
- (6) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ สารผลิตภัณฑ์จะเคลื่อนที่ออกจากภายในรูพรุนไปยังผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- (7) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.20 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (วงษ์แก้ว, 2557)

2.7 การดูดซับและการคายซับ (Adsorption and desorption)

การดูดซับ (Adsorption) และการคายซับ (Desorption) เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การดูดซับของโมเลกุลต่างๆ บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ กล่าวคือ มีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับการคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การแตกออกของพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมาซึ่งจะเหมือนกับการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (Dissociation) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

2.7.1 ชนิดของการดูดซับ

การดูดซับของก๊าซที่เฉื่อยหรือก๊าซที่ไวต่อปฏิกิริยามีลักษณะขึ้นกับผิวหน้าวัสดุ การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

2.7.1.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีการเกิดพันธะเคมีขึ้นแรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้ากับตัวถูกดูดซับ คือแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals force) มีค่าความร้อนการดูดซับต่ำ เป็นกระบวนการคายความร้อนไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์และไม่มีการแตกพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้

อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้าแต่กรณีที่ตัวดูดซับมีความพรุนสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลงเนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ ปริมาณของการดูดซับแบบนี้เป็นแบบไม่เลือกกล่าวคือขึ้นอยู่กับจุดเดือดของก๊าซ แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของพื้นผิวและชนิดของก๊าซหลังการดูดซับที่ผิวหน้าไม่เป็นชั้นเดียว

2.7.1.2 การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

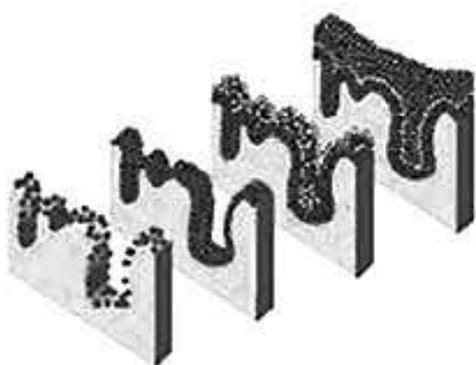
เป็นการดูดซับที่แข็งแรงเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวที่ถูกดูดซับ การดูดซับทางเคมีขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซและชนิดของพื้นผิว หลังการดูดซับก๊าซที่ผิวหน้าเป็นชั้นเดียว การที่จะให้การดูดซับทางเคมีเข้าสู่สมดุลนั้น จะต้องใช้เวลานานโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นอยู่กับชนิดของระบบ

2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานับว่าเป็นสิ่งสำคัญที่อธิบายถึงลักษณะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้จะแสดงรายละเอียดการวิเคราะห์พื้นที่ผิววิเคราะห์โครงสร้างผลึก ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและองค์ประกอบของก๊าซผสม

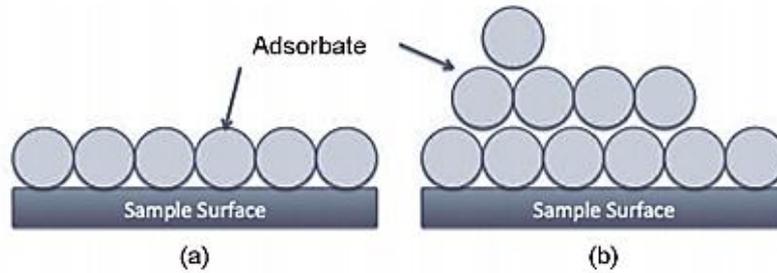
2.8.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)

โดยทฤษฎีของบรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ดังภาพที่ 2.21



ภาพที่ 2.21 การดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ (จินดาจุติกุล, 2560)

ซึ่งอธิบายหลักการทำงานโดยก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นผิวก่อน จากนั้นก๊าซไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้นดังแสดงในภาพที่ 2.22



ภาพที่ 2.22 แสดงการดูดซับโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ (จินดาวุฒิกุล, 2560)

จากที่กล่าวมาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับ (W) กับความสัมพัทธ์ (P/P₀) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้นดังสมการที่ 2.20

$$\frac{1}{W \left[\frac{P_0}{P} \right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \dots\dots\dots(2.20)$$

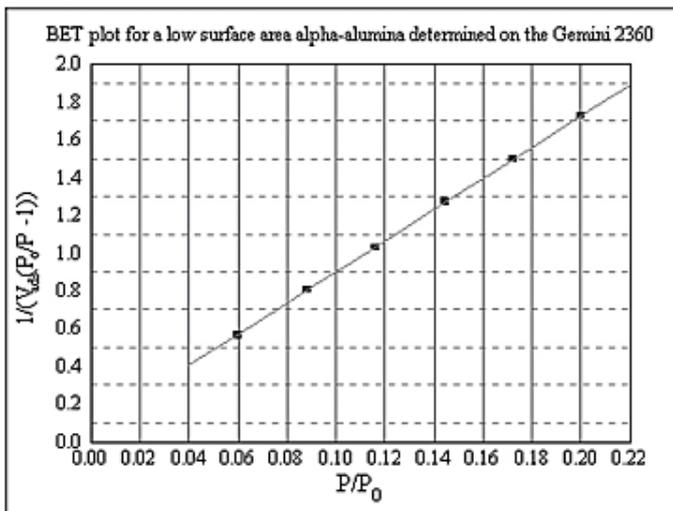
- โดย W = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P₀
 W_m = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
 P = ความดันของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)
 P₀ = ความดันอิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)
 C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง 1/W[(P₀/P)-1] กับ P/P₀ จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในภาพที่ 2.23 มีความชัน (Slope, s) ดังสมการ 2.21

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad \dots\dots\dots(2.21)$$

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ 2.22

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad \dots\dots\dots(2.22)$$



ภาพที่ 2.23 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (จินตารุฒิกุล, 2560)

ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ 2.23

$$W = \frac{1}{s+i} \dots\dots\dots(2.23)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุคำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ 2.24

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M} \dots\dots\dots(2.24)$$

โดย S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

N = เลขอวกาโตร (6.023×10^{23}) หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล

M = น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) หน่วยเป็นตารางเมตร

ค่า S_t จากสมการที่ 2.24 เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{w} \dots\dots\dots(2.25)$$

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของวัสดุ คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการ 2.26 และ 2.27 ดังนี้

$$V_p = \frac{W_s}{\rho} \quad \text{.....(2.26)}$$

$$\left(\frac{\rho}{s_t} \right) = \frac{2V_p}{S_t} \quad \text{.....(2.27)}$$

โดย w_s = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1

ρ = ความหนาแน่นของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1

S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

2.8.2 การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุ

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูงมาก เพราะสามารถบอกเฟสตำแหน่งโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ดังสมการที่ 2.28

$$\bar{d}_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \quad \text{.....(2.28)}$$

เมื่อ $\bar{d}_{B(hkl)}$ คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย มีหน่วยนาโนเมตร

K คือ Scherer constant มีค่าเท่ากับ 0.9

λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์

B_d คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน

θ คือ The Bragg angle หน่วยเป็นดีกรี

จากเทคนิคดังกล่าวสามารถนำมาใช้หาขนาดผลึกเฉลี่ยของวัสดุที่อยู่ในช่วง 3 ถึง 5 นาโนเมตร

2.8.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาค

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ ลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอะตอมและสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในเชิงปริมาณได้ด้วย ภาพที่ได้จากเครื่องนี้เป็นภาพ 3 มิติ ซึ่งมีกำลังขยายถึง 10 นาโนเมตร หลักการทำงานเริ่มจากอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) เคลื่อนผ่านเลนส์รวมแสง (Condenser lens) เป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้จะผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งลำอิเล็กตรอนจากราดลง

บนพื้นผิวของชิ้นงานเกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งสัญญาณนี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณภาพบนจอรับภาพเครื่องมือมีส่วนประกอบอยู่ในท่อสุญญากาศดังภาพที่ 2.24 โดยมี ส่วนประกอบหลัก ดังนี้

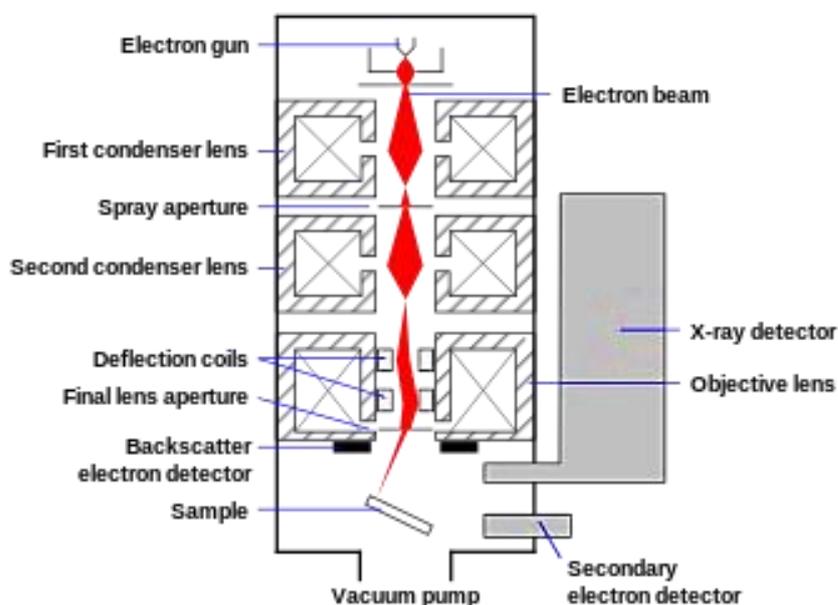
แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้เป็นขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้คืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron)

- **เลนส์รวมแสง (Condenser lens)** ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง

- **ขดลวดสำหรับส่องกราด (Scanning coil)** ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างที่เป็นสื่อนำไฟฟ้า

- **เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens)** เป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพขั้นต้นอาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กปรับเปลี่ยนความคมชัดของภาพ

- **ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector)** ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยจะเก็บสัญญาณภาพแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอ



ภาพที่ 2.24 แผนผังองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(ที่มา: https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
เข้าถึงเมื่อ 7/06/2561)

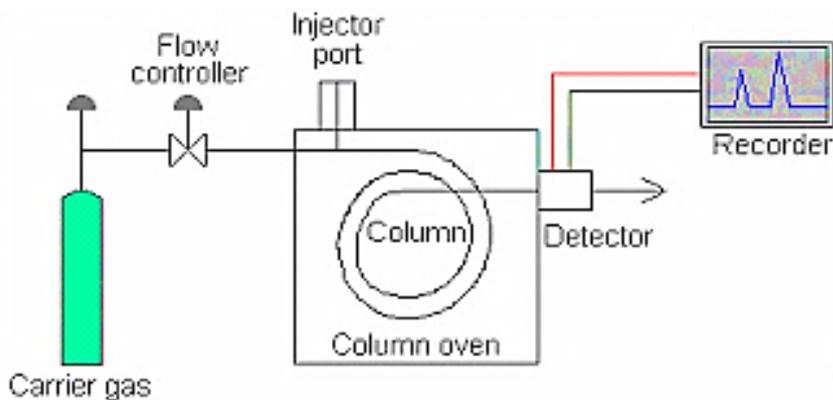
2.8.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซ

การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC) เป็นเครื่องมือที่ใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีสำหรับแยกสารผสมที่มีคุณสมบัติที่สามารถเป็นก๊าซได้ โดยใช้เฟสเคลื่อนที่ที่เป็นก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารผสม เช่น ฮีเลียม จะทำหน้าที่เป็นตัวพาสารผสมส่วนเฟสอยู่กับที่อาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ เมื่อทั้งตัวพาและสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตตามขั้วของสารกับโมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน สารผสมจะแยกออกจากกัน เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบก๊าซใช้ในการวิเคราะห์ทั้งคุณภาพและปริมาณในหลายด้าน เช่น ทางด้านอาหาร ยา ยาฆ่าแมลง น้ำมันหอมระเหย ทางการแพทย์ปิโตรเลียม และทางสิ่งแวดล้อม เป็นต้น องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่อง GC สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ

2.8.4.1 อินเจคเตอร์ (Injector) คือ ส่วนที่สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องมือ และระเหยกลายเป็นไอก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ คุณสมบัติที่เหมาะสมของอินเจคเตอร์ควรเป็นคุณสมบัติที่สูงพอที่จะทำให้ตัวอย่างระเหยได้ แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว เช่น Split, Split less injector และ On-column injector เป็นต้น

2.8.4.2 โอเวน (Oven) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์และส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับวิธีการที่ต้องการวิเคราะห์สารผสม การควบคุมอุณหภูมิของโอเวนนั้นมี 2 แบบ คือ ไอโซเทอร์มอล (Isothermal) จะใช้อุณหภูมิเดียวตลอดการทดลอง และแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature program) จะสามารถเปลี่ยนอุณหภูมิระหว่างการวิเคราะห์ มักจะนิยมใช้กับสารผสมที่มีช่วงจุดเดือดกว้างทำให้โครมาโทแกรม (Chromatogram) ที่ได้มีพีคในลักษณะชัดเจน ไม่กว้าง และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์

2.8.4.3 ดีเทคเตอร์ (Detector) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่าง ซึ่งความสามารถของการตรวจวัดขึ้นอยู่กับชนิดของดีเทคเตอร์ ชนิดของดีเทคเตอร์ที่ใช้กับเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีนั้นมีอยู่หลายประเภทเช่น Flame ionization detector (FID), Thermal conductivity detector (TCD), Nitrogen phosphorus detector (NPD), Flame photometric detector (FPD) และ Electron capture detector (ECD) เป็นต้น



ภาพที่ 2.27 ส่วนประกอบพื้นฐานเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี(ที่มา:<http://share.psu.ac.th/blog/scient1/42820> เข้าถึงเมื่อ 7/06/2561)

2.8.5 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity test)

เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป รวมทั้งอัตราการไหลของก๊าซผสมที่เปลี่ยนแปลงไปตามที่กำหนด ส่วนประกอบของเครื่องมือนี้จะมีก๊าซที่ต้องการศึกษา คือ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยก๊าซเหล่านี้จะเจือจางด้วยก๊าซเฉื่อย การไหลของก๊าซจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวตรวจวัดก๊าซจะเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (TCD) หรือเป็นแบบ (FID) ก็ได้ขึ้นอยู่กับประเภทของโมเลกุลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะวัดปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้นหลังการเกิดปฏิกิริยาผลที่ได้คือกราฟของปริมาณก๊าซกับอุณหภูมิหรือเวลา โดยปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบคือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ก๊าซออกซิเจน โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนถูกเจือจางด้วยก๊าซเฉื่อย สามารถคำนวณร้อยละการ

เปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Conversion) ได้ดังสมการที่ 2.29

$$\text{CO Conversion (\%)} = \frac{\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}}}{\text{CO}_{\text{in}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2.29)$$

ปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Selective CO oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มี ก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป โดยการทดสอบในส่วนนี้จะพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) และ

ปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจน ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) สามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (S_{CO}) ได้ดังสมการที่ 2.30

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{0.5(\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}})}{\text{O}_{2\text{in}} - \text{O}_{2\text{out}}} \dots\dots\dots(2.30)$$

- CO_{in} คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเริ่มต้น
 CO_{out} คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในทางออกเครื่องปฏิกรณ์
 $\text{O}_{2\text{in}}$ คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในสายป้อนเริ่มต้น
 $\text{O}_{2\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในทางออกเครื่องปฏิกรณ์

2.9 อิทธิพลของค่าความดันของก๊าซที่ป้อนเข้าสู่อานอดและแคโทด

(Larminie, 2003) การเพิ่มความดันก๊าซโดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซที่เป็นสารออกซิไดส์ จะมีผลทำให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่ามากขึ้น และมีค่าโดยประมาณคือ

$$\Delta E_{\text{cell}} = \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left(\frac{P''}{P'}\right) \dots\dots\dots(2.31)$$

- เมื่อ ΔE_{cell} คือ ค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น (Volt)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas constant) มีค่า 8.314 J/mol K
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
 F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant) มีค่า 96,489 A s/mol
 P'' คือ ค่าความดันสุดท้าย (atm)
 P' คือ ค่าความดันเริ่มต้น (atm)

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ควรทำงานที่ความดันสูง ค่าความดันในการทำงานโดยปกติมีค่าอยู่ในช่วง 300 ถึง 500 กิโลปาสคาล (kPa) ทั้งก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน แต่กรณีที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ความดันสูงช่วยลดปัญหาการเกิดโพลาไรเซชันจากความเข้มข้นได้ เนื่องจากเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์โอกาสที่ความเข้มข้นของออกซิเจนบริเวณขั้วไฟฟ้าจะลดลงเร็วกว่าการใช้ออกซิเจน ทำให้ความแตกต่างของความดันระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนดกับแคโทดมีมากกว่า ทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ดังนั้นการเพิ่มความดันให้กับระบบจะเป็นการช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวได้

2.10 อุณหพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิง (Thermodynamics of fuel cell)

(McDougall, 1976) (Simader and Kordesch, 1996) เซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยอาศัยหลักการของกระบวนการเคมีไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในกระบวนการสามารถอธิบายหลักการทางอุณหพลศาสตร์ได้ดังนี้

จากความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์ในกฎข้อที่ 1 และงานที่ได้จากกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าจะอยู่ในรูปของพลังงานเสรีกิ๊บส์ (Gibbs free energy, G) จะได้ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานดังสมการที่ 2.32

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta PV + \Delta G \tag{2.32}$$

- โดยที่ ΔU คือ พลังงานภายในระบบที่เปลี่ยนแปลง (J)
- ΔQ คือ พลังงานความร้อนแลกเปลี่ยนกับสิ่งแวดล้อม (J)
- ΔP คือ ความดันของระบบที่เปลี่ยนแปลง (Pa)
- ΔV คือ ปริมาตรที่เปลี่ยนแปลง (m^3)
- ΔG คือ พลังงานเสรีกิ๊บส์ (J)

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากจุดสมดุลเล็กน้อย เนื่องจากระบบเป็นกระบวนการแบบผันกลับได้ (Reversible processes) ดังนั้นสามารถใช้กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ แทนเทอมของพลังงานความร้อนในรูปของเอนโทรปี ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในเซลล์ของระบบเมื่อเซลล์ทำงานที่ภาวะอุณหภูมิและความดันคงที่ จะแสดงได้ดังสมการที่ 2.33

$$dU = Tds - PdV + \Delta G \tag{2.33}$$

เนื่องจากพลังงานเสรีของกิ๊บส์เป็นปริมาณที่ขึ้นกับจำนวนโมลของสาร (Extensive factor) ทำให้ไม่สะดวกในการระบุสมบัติของสาร ดังนั้นจึงนิยามในเทอมของศักย์เคมี (Chemical potential, μ) ที่ไม่ขึ้นกับจำนวนโมลของสาร (Intensive factor) เพื่อระบุสมบัติของสารดังสมการที่ 2.34 เมื่ออุณหภูมิและความดันคงที่

$$dG = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_j dn_j = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \tag{2.34}$$

เมื่อ $n_{j \neq 1}$ หมายถึงสารทุกตัวที่เกี่ยวข้องยกเว้นสารตัวที่ i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \tag{2.35}$$

ในทางปฏิบัติไม่สามารถที่จะวัดค่าศักย์เคมีได้โดยตรง แต่จะวัดค่าความดันก๊าซหรือความเข้มข้นของสารละลาย และอุณหภูมิ แล้วนำมาคำนวณค่าศักย์เคมี ดังนั้นจึงต้องทราบความสัมพันธ์ระหว่างศักย์เคมีกับความดันก๊าซ เมื่อแทนค่าพลังงานเสรีกิ๊บส์สมการที่ 2.34 ในสมการ 2.35 จะได้การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในระบบเป็นดังสมการที่ 2.36

$$dU = Tds - PdV + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad \text{.....(2.36)}$$

จากสมการที่ 2.32 เมื่อระบบทำงานที่สภาวะที่ค่าอุณหภูมิและความดันไม่คงที่ จะได้ว่า

$$dG = dU + PdV + VdP - Tds - SdT \quad \text{.....(2.37)}$$

แทนค่า dU จากสมการ 2.36 ลงในสมการ 2.37 จะได้

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad \text{.....(2.38)}$$

พิจารณาเปรียบเทียบกับสมการ 2.33 จะเห็นว่ามิเทอมหน้า 2 เทอมเพิ่มเข้ามาเพราะว่าไม่ได้ใช้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ และความดันคงที่ ในกรณีที่อุณหภูมิและจำนวนโมลของสารคงที่และพิจารณาผลของความดันต่อการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเสรีกิ๊บส์ จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad \text{.....(2.39)}$$

สำหรับก๊าซอุดมคติ สมการที่ 2.39 สามารถเขียนใหม่ได้ดังสมการที่ 2.40

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{nRT}{P} \quad \text{.....(2.40)}$$

เมื่ออินทิเกรตจากความดัน P° ถึง P ใดๆ ทำให้สมการที่ 2.40 เขียนใหม่ได้ดังนี้

$$G - G^\circ = nRT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad \text{.....(2.41)}$$

เมื่อ P° เป็นความดันมาตรฐาน 1 บรรยากาศ และ G° เป็นพลังงานเสรีของกิ๊บส์ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 298 เคลวิน ในกรณีที่มีก๊าซอุดมคติหลายชนิดผสมกันอยู่และก๊าซแต่ละชนิดจะประพฤติแบบก๊าซเดี่ยว ดังนั้นจึงคิดเฉพาะความดันย่อยของแต่ละก๊าซ เช่น ก๊าซ i ทำให้เกิดความดันย่อย P_i ก็จะได้ว่า

$$G_i - G_i^\circ = n_i RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad \text{.....(2.42)}$$

โดยนิยามของศักย์เคมีในสมการที่ 2.34 แล้วจะได้ว่าค่าศักย์เคมีของก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิ T, ความดัน P_i ของสาร i ดังสมการ

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad \text{.....(2.43)}$$

สำหรับกรณีทั่วไปแล้วจะใช้ค่าแอกทิวิตี (Activity) แทนความดันหรือความเข้มข้นดังนี้

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad \text{.....(2.44)}$$

โดย $a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ}$ เมื่อเป็นก๊าซและ $a_i = \frac{r_i C_i}{C_i^\circ}$ เมื่อเป็นสารละลายทั้งนี้ P_i° และ C_i° เป็นความดันมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นตามลำดับ ส่วน r_i เป็นสัมประสิทธิ์ของแอกทิวิตี (Activity Coefficient) จะมีค่าเป็น 1 ในกรณีของสารละลายอุดมคติ โดยทั่วไปแล้ว r_i มีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ ในกรณีของปฏิกิริยาทั่วไปคือ



จะได้พลังงานเสรีกิบส์

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad \text{.....(2.46)}$$

และที่สภาวะมาตรฐานคือ

$$\Delta G^\circ = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ \quad \text{.....(2.47)}$$

แทนค่าสมการที่ 2.44 และ 2.47 ลงในสมการที่ 2.46 จะได้ว่า

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad \text{.....(2.48)}$$

เนื่องจากค่าแอกทิวิตีสามารถแทนได้ด้วยค่าความเข้มข้น ดังนั้นสามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{.....(2.49)}$$

เมื่อ ΔG° เป็นผลต่างของพลังงานเสรีของกิบส์ระหว่างสารที่ได้ออกกับตัวทำปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน คือ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 298 เคลวิน และ [A], [B], [C] และ [D] เป็นความเข้มข้นของสารตามสมการ 2.49 โดยที่ a b c และ d เป็นตัวเลขแสดงจำนวนโมลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและสารที่ได้ จากความสัมพันธ์ของพลังงานเสรีกิบส์และพลังงานไฟฟ้าดังสมการที่ 2.50

$$\Delta G = -n_e F \Delta E_{\text{cell}} \quad \text{.....(2.50)}$$

โดยที่ n_e คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant) มีค่า 96,489 As/mol

ΔE_{cell} คือ ค่าผลต่างระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 2.48 จะได้ความสัมพันธ์ของค่าศักย์ไฟฟ้าตามสมการของเนินสต์คือ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[c]^c [d]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{.....(2.51)}$$

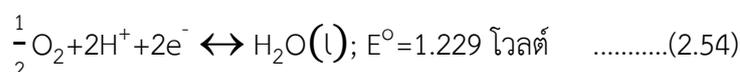
เมื่อ E_{cell}° เป็นศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ T และ E_{cell}° เป็นศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะมาตรฐาน
ในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันได้ดังนี้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



สมการเขียนในรูปสมการของเนินสต์คือ

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]} \right] \quad \text{.....(2.53)}$$

ปฏิกิริยารีดักชัน



สมการความสัมพันธ์ในรูปสมการของเนินสต์คือ

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}^+]^2} \right] \quad \text{.....(2.55)}$$

จากปฏิกิริยารีดอกซ์ในสมการที่ 2.56



ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (E_{cell}) ได้จากผลต่างของศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction Potential) ของขั้วไฟฟ้าออกซิเจนและขั้วไฟฟ้าออกซิเดชัน (Oxidation Potential) ของขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน ดังนี้

$$E_{\text{cell}} = 1.229 - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]} \right] \quad \text{.....(2.57)}$$

โดย $E_{\text{H}_2}^\circ = 0$ โวลต์ และ $E_{\text{O}_2}^\circ = 1.229$ โวลต์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนและ $[\text{H}_2\text{O}]$ เท่ากับ 1 เพราะผลที่ได้จากปฏิกิริยาเป็นน้ำบริสุทธิ์ส่วน $[\text{O}_2]$ สามารถแทนด้วยความดันก๊าซออกซิเจนและ $[\text{H}_2]$ สามารถแทนด้วยความดันก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นสามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$E_{\text{cell}} = 1.229 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}} \quad \text{.....(2.58)}$$

จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความดันของเชื้อเพลิง และความดันของตัวออกซิไดส์ในรูปลอการิทึม ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนความดันจะมีผลต่อแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เพียงเล็กน้อย

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นหาได้จากสมการ 2.38 ที่ P และ n_i คงที่จะได้

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad \text{.....(2.59)}$$

จากความสัมพันธ์ของพลังงานเสรีกิ๊บส์และเอนทาลปีดังสมการ

$$G = H - TS \quad \text{.....(2.60)}$$

แทนในสมการที่ 2.59 จะได้

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = \frac{G-H}{T} \quad \text{.....(2.61)}$$

ในกรณีที่น่ามาใช้กับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงจากเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์ไปเป็นสารที่ได้ สมการ 2.61 สามารถเขียนได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad \text{.....(2.62)}$$

และสามารถเขียนในเทอมของศักย์ไฟฟ้า ก็จะได้สมการกิ๊บส์-เฮมโฮลซ์ (Gibbs - Helmholtz Equation)

$$E = -\frac{\Delta H}{n_e F} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad \text{.....(2.63)}$$

จะเห็นว่าพลังงานเสรีของกิ๊บส์และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิตามสมการ 2.62 และสมการ 2.63

2.11 โพลาริเซชัน (Polarization)

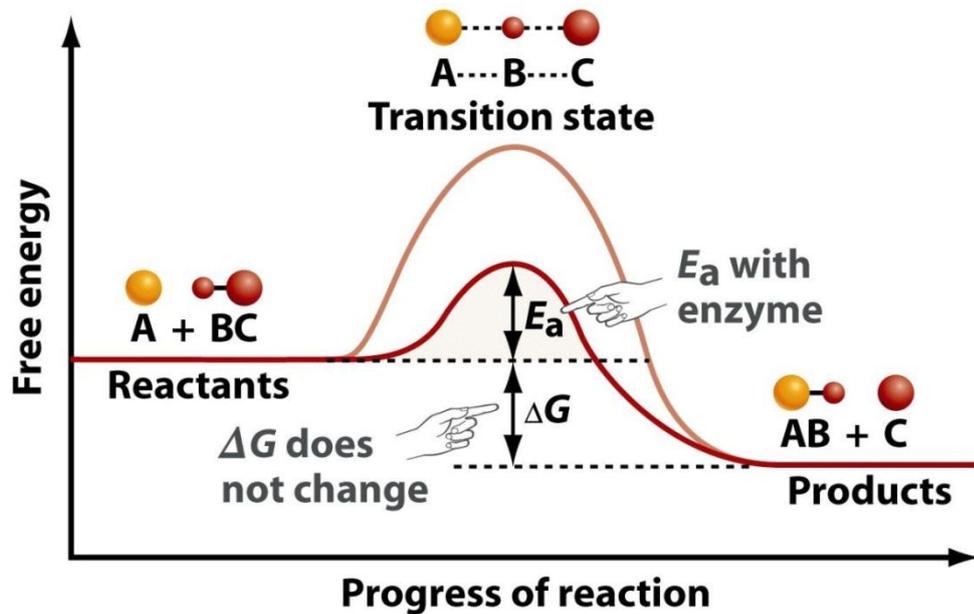
เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนก๊าซเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้นๆ แต่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้า แต่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าที่ลดลงไม่เท่ากับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี หรือได้จากกระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซออกซิเจนจะได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีจะประมาณ 1.229 โวลต์ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้กับวงจรภายนอกกับค่าความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) การลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพลาริเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - |\epsilon_c| - |\epsilon_a| - IR \quad \dots\dots\dots(2.64)$$

โดยที่ E_{cell}° คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน
 ϵ_c คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด
 ϵ_a คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด
 IR คือ เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง

2.12 โพลาริเซชันทางเคมี (Activation polarization or chemical polarization)

(McDougall, 1976) โพลาริเซชันทางเคมีเกิดเนื่องจากผลของปฏิกิริยาทางเคมีและกระบวนการทางเคมีฟิสิกส์ประกอบกับการที่โมเลกุลหรืออะตอมถูกดูดซับที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าซึ่งสามารถเปรียบได้กับพลังงานกัมมันต์ (Activation energy) ภาพที่ 2.28 เป็นกราฟที่แสดงถึงกระบวนการที่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ พิจารณาในด้านของเทอมพลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs) ที่จุดสูงสุดของกราฟเป็นจุดที่เมื่อปฏิกิริยามีพลังงานถึงจุดนี้จะสามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้โดยที่ผลต่างระหว่าง ΔG_1 กับ ΔG_2 คือผลต่างของพลังงานเสรีกิบส์ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์



ภาพที่ 2.28 ค่าพลังงานเสรีกิบส์ของการเกิดปฏิกิริยา

(ที่มา: <https://www.pinterest.com.au/pin/212021094933593758/> เข้าถึงเมื่อ 9/06/2561)

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีต่ำ ซึ่งอาจเกิดขึ้นในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งหรือหลายขั้นตอน ในปฏิกิริยาอย่างเช่นที่ขั้วแอโนดมีปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น



ขณะที่วงจรเปิดไม่มีกระแสไหลผ่านเซลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ 2.65 จากซ้ายไปขวา และจากขวาไปซ้ายมีค่าเท่ากัน เพราะอยู่ในภาวะสมดุล เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลออกจากเซลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากซ้ายไปขวามากกว่าปฏิกิริยาจากขวาไปซ้าย และศักย์ไฟฟ้าจะลดลงจนถึงภาวะคงที่ (Steady state) ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับพลังงานกัมมันต์ (Activation energy) โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงกว่าพลังงานกัมมันต์ ถ้ากำแพงพลังงานศักย์ (Potential energy barrier) มีค่าสูงเมื่อเทียบกับพลังงานของโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาแล้ว อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีจะมีค่าต่ำทำให้เกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก วิธีแก้ไขคือเพิ่มพลังงานโมเลกุลของสารตั้งต้นให้มากขึ้น เช่นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น แต่วิธีการดังกล่าวไม่สามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ เพราะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงมากๆได้ วิธีที่เหมาะสมคือ ลดกำแพงพลังงานศักย์ลงโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง

2.13 โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization)

(Larminie, 2000) ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานจะเพิ่มขึ้นตามความต้านทาน (R) ของอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นกระแส (j) ได้ว่า

$$\mathcal{E}_R = jAR \quad \text{.....(2.66)}$$

โดยที่ A คือพื้นที่สำหรับทำปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ความต้านทานนี้สามารถหาความสัมพันธ์กับค่าการนำ (Conductivity, k) ได้โดยที่ x คือความหนาของอิเล็กโทรไลต์

$$R = \frac{x}{kA} \quad \text{.....(2.67)}$$

เมื่อนำสมการที่ 2.64 มาแทนในสมการ 2.63 จะได้ว่า

$$\mathcal{E}_R = \frac{jx}{A} \quad \text{.....(2.68)}$$

วิธีในการลดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ในส่วนของขั้วไฟฟ้าทำได้โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสให้มีค่าความนำสูงๆ เพื่อลดแรงต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มความชื้นในอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น

2.14 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนับว่าเป็นส่วนหนึ่งที่น่าสนใจมาก เพราะเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่น โดยเซลล์เชื้อเพลิงทำการเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง จึงทำให้มีการสูญเสียพลังงานน้อยกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆ ที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานรูปแบบอื่นก่อน แล้วจึงเปลี่ยนมาเป็นพลังงานไฟฟ้า (Appleby and Foulkes, 1993)

ประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงนั้น สามารถคำนวณโดยทางทฤษฎีได้แต่ในทางปฏิบัติแล้วประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะวัดได้ต่ำกว่าในทางทฤษฎี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นหลัก โดยสาเหตุที่ทำให้มีประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงนั้นเกิดจากความต้านทานภายในเซลล์ ดังนั้นถ้าต้องการให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงก็จะต้องหาทางลดความต้านทานภายในเซลล์ลง ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งพิจารณาดังต่อไปนี้

2.14.1 ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ (Faraday efficiency, η_F)

ในทางปฏิบัติแล้วปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าอาจมีได้หลายปฏิกิริยา กล่าวคือปฏิกิริยาหลักที่ต้องการและปฏิกิริยาข้างเคียง ดังนั้น ปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจึงไม่สัมพันธ์กับประจุที่ได้รับตามกฎของฟาราเดย์

นอกจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแล้ว การที่ก๊าซซึมผ่านขั้วเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนไปทำปฏิกิริยากันโดยตรงเหล่านี้ทำให้ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ลดลงได้ การวัดประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ทำได้โดยการวัดประจุที่ได้รับต่อโมลของเชื้อเพลิง เปรียบเทียบกับประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อโมลของเชื้อเพลิงดังต่อไปนี้

$$\eta_F = \frac{\text{ประจุที่ได้รับต่อโมลของเชื้อเพลิง}}{\text{ประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อโมลของเชื้อเพลิง}} \quad \dots\dots\dots(2.69)$$

$$\eta_F = \frac{\text{กระแสไฟฟ้าที่วัดได้}}{\text{กระแสไฟฟ้าที่คำนวณได้จากอัตราการใช้เชื้อเพลิง}} \quad \dots\dots\dots(2.70)$$

$$\eta_F = \frac{j}{n_e F A \left(\frac{dN}{dt} \right)} \quad \dots\dots\dots(2.71)$$

โดยที่

- J คือ กระแสที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- n_e คือ จำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (equivalent/mole)
- A คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตร)
- F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ เท่ากับ 96,489 A.s/equivalent
- dN/dt คือ อัตราการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง (โมล/วินาที)

ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์นี้ แสดงถึงเมื่อมีการใช้ก๊าซไปด้วยอัตราเท่าใด ควรได้กระแสไฟฟ้าเท่าใด แล้วในทางปฏิบัติจริงจะได้กระแสเท่าใด ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกประสิทธิภาพนี้ว่า ประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current efficiency) โดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงจะมีประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ค่อนข้างสูงกว่าประสิทธิภาพที่คำนวณแบบอื่น โดยเฉพาะเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ ทั้งนี้เป็นเพราะปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น

2.15 ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้า (Voltage Efficiency, η_V)

ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าแสดงถึงการลดลงของศักย์ไฟฟ้าเมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี (E_{cell}°) เช่นในทางทฤษฎีสำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าหนึ่ง สามารถคำนวณทางทฤษฎีได้ ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ E_{cell}° โวลต์ หมายความว่าเชื้อเพลิง 1 โมล มีพลังงานศักย์เป็น nFE จูลล์แต่เมื่อใช้งานจริงได้ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงเหลือ E_{cell} โวลต์ ทำให้มีการสูญเสียพลังงานศักย์ไป $nF(E_{\text{cell}}^{\circ} - E_{\text{cell}})$ จูลล์ดังนั้นประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าสามารถเขียนได้เป็น

$$\eta_V = \frac{E_{\text{cell}}}{E_{\text{cell}}^{\circ}} \quad \dots\dots\dots(2.72)$$

2.16 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน (Thermal efficiency, η_T)

ปกติแล้วพลังงานที่ได้รับจากปฏิกิริยาเคมีจะเป็นพลังงานความร้อน (ΔH) เมื่อปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงจะได้พลังงานไฟฟ้า (ΔG) และมีบางส่วนในรูปพลังงานความร้อน ดังนั้นประสิทธิภาพเชิงความร้อน (η_T) หาได้จาก

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \dots\dots\dots(2.73)$$

ประสิทธิภาพเชิงความร้อน แสดงถึงความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าสูงสุด ซึ่งจะขึ้นกับชนิดของปฏิกิริยาและอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง ไม่ขึ้นกับลักษณะอื่นของเซลล์พบว่า η_T จะลดลงเมื่ออุณหภูมิของเซลล์เพิ่มขึ้น

2.17 ประสิทธิภาพรวม (Overall Efficiency, η_{overall})

ประสิทธิภาพรวมเป็นการคิดประสิทธิภาพทั้งหมดเข้าด้วยกัน เขียนได้เป็น

$$\eta_{\text{overall}} = \eta_F \eta_V \eta_T \quad \dots\dots\dots(2.74)$$

จากสมการ 2.71 และ 2.72 จะเห็นได้ว่าผลคูณของ η_F และ η_V หมายถึง ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานเสรีของกิบส์ (ΔG) ไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ส่วน η_T ซึ่งหมายถึง ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเอนทาลปี (ΔH) ให้เป็นพลังงานเสรีของกิบส์ก่อนที่จะเปลี่ยนต่อไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นประสิทธิภาพรวม (η) ซึ่งเป็นผลคูณของทั้งหมดดังสมการ 2.74 หมายถึง ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในการแปลงเอนทาลปีเป็นพลังงานไฟฟ้าว่ามีมากน้อยเพียงใด ดังนั้นประสิทธิภาพรวมของเซลล์เชื้อเพลิง จึงสามารถใช้เปรียบเทียบกับประสิทธิภาพรวมของเครื่อง

กำเนิดไฟฟ้าแบบเครื่องยนต์ความร้อน (Heat engine) ได้โดยตรง ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากระบบ แล้วเปรียบเทียบกับพลังงานความร้อนที่ให้แก่ระบบ

2.18 ก๊าซชีวภาพ (Biogas)

ก๊าซชีวภาพเกิดจากการย่อยสลายของอินทรีย์วัตถุ เช่น สัตว์ พืช ที่ตายลงแล้วถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ จุลินทรีย์กลุ่มนี้มีชีวิตอยู่ได้โดยไม่ต้องอาศัยออกซิเจนในขณะที่ย่อยสลายนั้น จะเกิดก๊าซมีเทนเป็นส่วนประกอบหลัก รองลงมาเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซไนโตรเจน ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซชนิดอื่นๆ

2.18.1 องค์ประกอบและคุณสมบัติของก๊าซชีวภาพ

องค์ประกอบหลักและคุณสมบัติของก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นโดยขบวนการย่อยสลายอินทรีย์แสดงในตารางที่ 2.4 และ 2.5

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ (Porpatham et al., 2007)

ชนิดของก๊าซ	ปริมาณ
มีเทน (CH ₄)	50 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)	35 ถึง 45 เปอร์เซ็นต์
ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H ₂ S)	0 ถึง 1 ppm
ไนโตรเจน (N ₂)	0 ถึง 3 ppm
ไฮโดรเจน (H ₂)	0 ถึง 1 ppm
ออกซิเจน (O ₂)	0 ถึง 2 ppm
แอมโมเนีย (NH ₃)	0 ถึง 1 ppm

ตารางที่ 2.5 สมบัติของก๊าซชีวภาพ (Porpatham et al., 2007)

สมบัติ	ปริมาณ
Calorific value	17,000 (kJ/kg)
Density at 1 atm and 15 °C	1.2 (kg/m ³)
Flame speed	0.25 (m/s)
Stoichiometric A/F	5.7 (kg of air/kg of fuel)
Flammability limits	7.5-14 (vol.% in air)
Research octane number	130
Auto-ignition temperature	650 (°C)

2.18.2 การปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพก่อนนำไปใช้ประโยชน์

(ช่วยบุญ, 2556) ก่อนที่จะมีการนำก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซไปใช้ประโยชน์ จำเป็นที่จะต้องมีการปรับปรุงคุณภาพก่อน เนื่องจากก๊าซชีวภาพจากระบบบำบัดน้ำเสียมีความชื้น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เจือปนมากเกินไปที่อุปกรณ์จะสามารถทำงานได้อย่างปกติ วิธีการปรับปรุงคุณภาพก๊าซ แบบการกำจัดน้ำในท่อส่งก๊าซชีวภาพ เนื่องจากปกติก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้จะมีความชื้นสูงเกือบถึงจุดอิ่มตัว ดังนั้น เมื่อไหลผ่านท่อส่งก๊าซที่มีอุณหภูมิต่ำ ความชื้นจึงกลั่นตัวเป็นหยดน้ำ และสะสมจนเป็นอุปสรรคในการส่งก๊าซไปตามท่อ จึงต้องติดตั้งชุดดักน้ำในระบบท่อส่งก๊าซ ส่วนแบบการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อให้มีสัดส่วนของก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น และทำให้ก๊าซชีวภาพมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้น อีกทั้งหากมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากเกินไป จะทำให้ติดไฟยาก การปรับลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีหลายวิธี ได้แก่ การใช้น้ำความดันสูง วิธีการนี้จะใช้น้ำ 2 ส่วน คือให้น้ำที่มีความดันสูงในส่วนแรกไหลสวนทางกับก๊าซชีวภาพเพื่อให้น้ำจับตัวกับคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์บางส่วนไว้ และอีกส่วนใช้น้ำในส่วนที่สองเป็นตัวขับไล่คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ออก โดยระบบนี้สามารถนำน้ำที่ใช้แล้วกลับไปใช้ใหม่ได้ การนำก๊าซชีวภาพไปผ่านสารละลายที่เป็นด่าง ซึ่งโดยปกติใช้น้ำปูนขาว และการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ในก๊าซชีวภาพเมื่อสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำจะเปลี่ยนสภาพเป็นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ซึ่งที่สามารถกัดกร่อนโลหะรวมถึงอุปกรณ์ต่างๆได้ ดังนั้นการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพจึงเป็นการลดมลพิษที่ปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม และเป็นการยืดอายุอุปกรณ์ที่ใช้ก๊าซชีวภาพอีกด้วย การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ bio filter และการเติมออกซิเจนในปริมาณที่เหมาะสม

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการออกแบบเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งเป็นแผ่นขนาดเล็กทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร ความหนา 2 มิลลิเมตร และศึกษาอัตราการไหลของก๊าซชีวภาพ สารประกอบออกไซด์ และอุณหภูมิความร้อน ที่ส่งผลต่อเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง เพื่อผลิตระดับแรงดันไฟฟ้าที่แปรผันกับปริมาณมีเทนจากก๊าซชีวภาพ ส่วนประกอบต่างๆที่ใช้สำหรับการทดลอง และขั้นตอนของงานวิจัย แสดงดังต่อไปนี้

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
1. เครื่องอัด ไฮดรอลิก (Hydraulic sample press)	USA	Carver, inc, 4128
2. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Mufe furnance)	Thailand	1200 °C
3. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Chamber furnace)	England	Lenton UAF16/10/2416CG (1,600 °C)
3. เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะความพรุนของวัสดุ (Surface area and porosity analyzer, BET)	USA	Micromeritics/ASAP2060, ASAP2460
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	England	Quanta 400,FEI, Czech Republic
5. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Chromatography, GC) ทดสอบปริมาณ องค์ประกอบของก๊าซ H ₂ S เครื่องมือทดสอบ Flame photometric detector (GC-FPD)	USA	GC 7820, Agilent
6. เครื่องวิเคราะห์หาสารประกอบในตัวอย่าง (X-Ray Diffract meter, XRD)	USA	รุ่น Empyrean ยี่ห้อ PANalytical
7. วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ (X-ray fluorescence, XRF)	USA	ยี่ห้อ PANalytical รุ่น ZETIUM

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
8. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	USA	Pioneer PA214
9. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Chromatography, GC) ทดสอบปริมาณ องค์ประกอบของก๊าซ H ₂ N ₂ CH ₄ และ CO ₂ เครื่องมือทดสอบ (GC-TCD)	USA	GC 7820, Agilent
Pack column Part Nbr:19808 Serial Nbr: C40743-06 ShinCarbon ST 100/120 2mm 1mmID 1/16" OD Silco		
10. เวอร์เนียคาลิเปอร์แบบดิจิตอล (Digital Vernier caliper)	China	PD-151 Electronic Type
11. เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีเข็มวัด 4 จุด (Resistivity meter; 4 Points probe)	Japan	Mitsubishi/MCP-T700 LORESTA-GX
12 เครื่องมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)	China	VA 18B USB Interface
13. เครื่องสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolysis)	Thailand	-
14 เครื่องวัดและวิเคราะห์กำลังไฟฟ้า (Solar module analyzer)	Taiwan	PROVA 200
15. เครื่องวิเคราะห์ความร้อนเชิงกล (Thermo mechanical analysis, TMA)	France	Setaram (ambient / 2400°C)
16 เครื่องวัดความต้านทานกระแสสลับ (Impedance/gain-phase Analyzer)	USA	Solartron 1260
17. อุปกรณ์ผสมก๊าซ (Gas mixer)	USA	Swagelok
18. ตู้อบความร้อน (Oven)	EU	oven memmert GmbH
19. ปีกเกอร์ (Beaker)	Germany	PYREX
20. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)	Germany	PYREX
21. ช้อนตักสารสแตนเลส (Spatula stainless steel)	Thailand	-
22. เครื่องบดละเอียด Ball mill	Thailand	-
23. ถ้วยเซรามิกส์ทนไฟ	Thailand	Corelle
24. ขวดพลาสติกทนกรด HDPE 250 cc	Italy	LP (Approx. Volume)

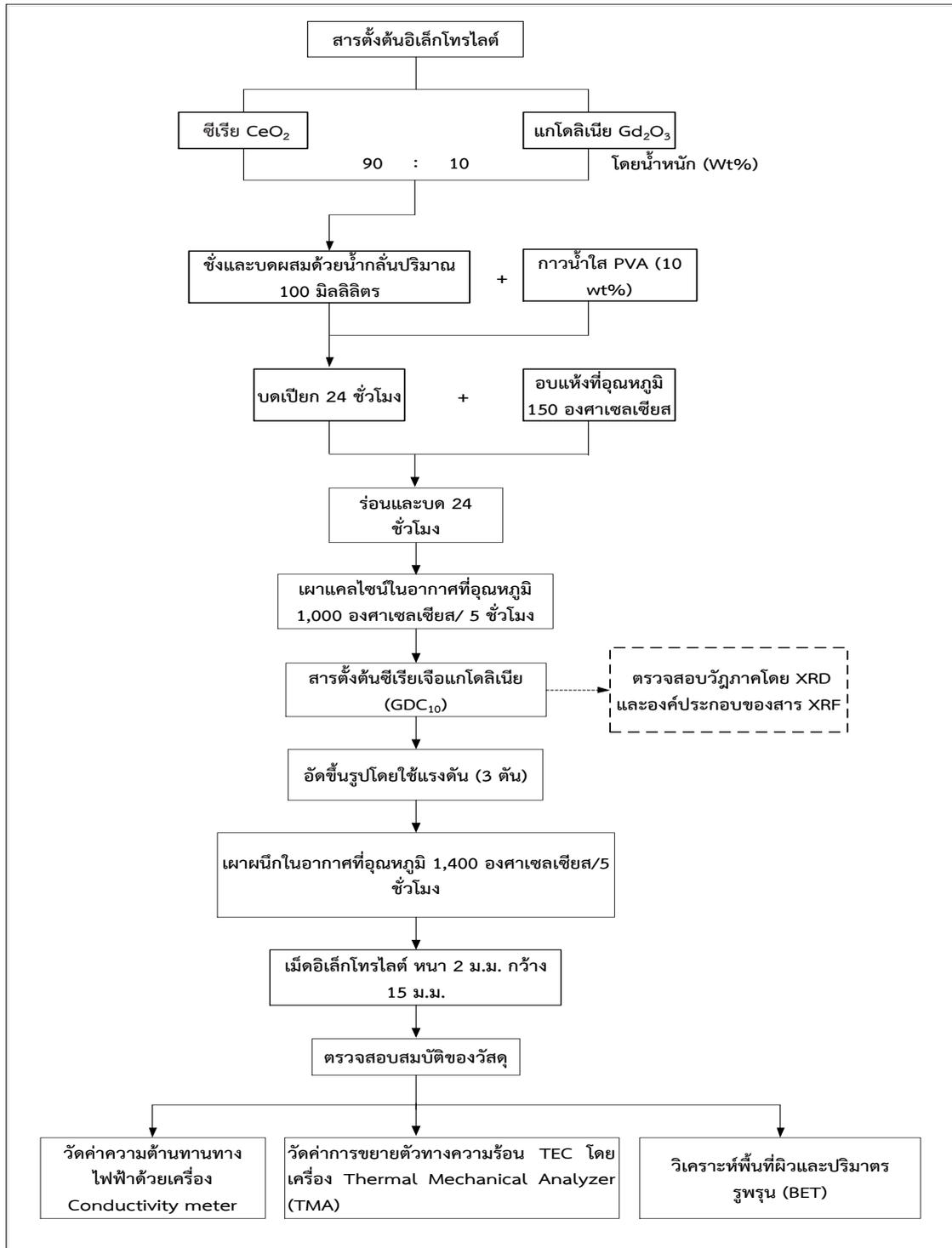
สำหรับงานวิจัยนี้ทำการออกแบบเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง โดยเลือกใช้สารประกอบออกไซด์แคโทด (BYCF) อิเล็กโทรไลต์ (GDC_{10}) และแอโนด (NiO) สำหรับ ขึ้นรูปเมมเบรนเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งโดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction สารเคมีที่ใช้สำหรับทำการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction ขึ้นรูป เมมเบรนเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

ประเภทของสาร	ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
(แอโนด) ^{ตั้งต้น}	Nickle(II) oxide	NiO	99%	Fuelcell materials USA
(แคโทด) ^{ตั้งต้น}	Barium Oxide	BaO	97%	SIGMA-ALDRICH
	Yttrium (III) oxide	Y_2O_3	99.99%	SIGMA-ALDRICH
	Cobalt (II,III) oxide	Co_3O_4	99.99%	SIGMA-ALDRICH
	Iron(III) oxide	Fe_2O_3	99%	SIGMA-ALDRICH
(อิเล็กโทรไลต์) ^{ตั้งต้น}	Gadolinium (III) oxide	Gd_2O_3	99.9%	SIGMA-ALDRICH
	Cerium(IV) oxide	CeO_2	99.95%	SIGMA-ALDRICH
ตัวทำละลาย	Distilled water	H_2O	99.99%	Thailand
	Polyvinyl alcohol	PVA	-	Horse (Thailand)

3.2 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ในส่วน
ของอิเล็กโทรไลต์ (GDC_{10}) แสดงดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ในส่วนของอิเล็กโทรไลต์ (GDC_{10})

3.2.1 ขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์ (GDC₁₀)

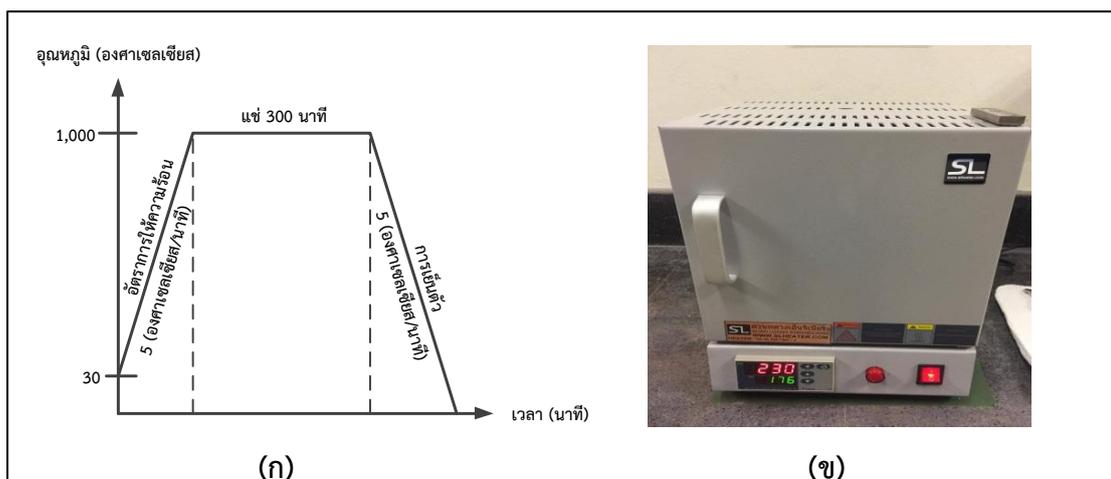
จากภาพที่ 3.1 แสดงแผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลอง โดยการเตรียมสารประกอบทางเคมีสำหรับขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์ GDC₁₀ ซึ่งได้อธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธี Solid state reaction ดังต่อไปนี้

3.2.1.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

การสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี Solid state reaction งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงอนุภาคของสารตามสูตร GDC₁₀ โลหะซีเรียมที่เจือด้วยโลหะแกโดลิเนียมโดยนำ Cerium(IV)oxide (CeO₂) 99.95 เปอร์เซ็นต์ และ Gadolinium (III) oxide (Gd₂O₃) 99.99 เปอร์เซ็นต์ผสมกันในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก (wt%) Ce:Gd 90:10 เติมน้ำกลั่น (Distilled water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร พร้อมกับหยดกาวน้ำใส PVA (Polyvinyl alcohol) 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักหรือ 1-2 หยด เพื่อให้ผงเกาะตัวได้ดีเมื่ออัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลม โดยทำการเทสารลงไปในขวดพลาสติกทนกรด พร้อมทั้งทำการบดผสมที่มีลูกบดเซอร์โคเนียบรรจุอยู่เพื่อให้สารที่ผสมลงไปมีความเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังจากการบดเปียก สารที่ได้นำมาอบแห้งด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3.2 นำผงตัวอย่างมาบดผสมแห้งอีกครั้งเพื่อให้เป็นเนื้อเดียวกันอีก 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงสารประกอบไปทำการแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง กระบวนการนี้คือการนำอนุภาคสารไปเผาภายใต้อุณหภูมิสูงแต่ยังไม่ถึงจุดหลอมเหลวเพื่อกำจัดความชื้น สารเกิดการรวมตัวทางองค์ประกอบเคมี และไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Chourashiya & Jadhav, 2011) ดังภาพที่ 3.3 หลังจากเผาเสร็จใช้โกร่งบดสารให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน และนำผงสารเคมีมาร่อนด้วยตะแกรงที่มีความละเอียด 150 เมท (mesh) เพื่อให้เป็นเนื้อเดียวกันอีกครั้งพร้อมอัดขึ้นรูป



ภาพที่ 3.2 ตู้อบลมร้อน (Oven) ยี่ห้อ memmert รุ่น GMBh

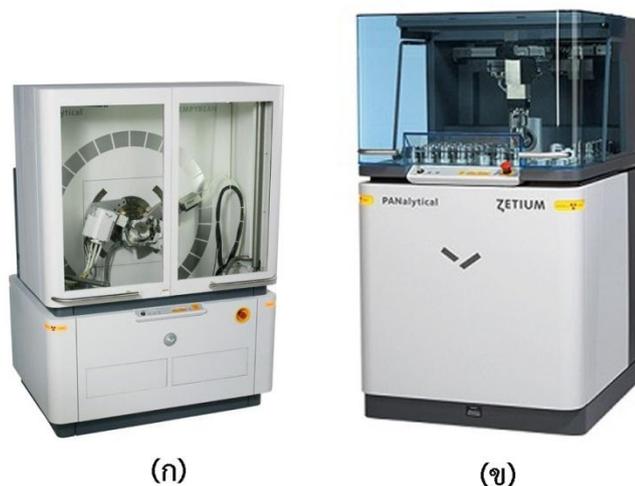


ภาพที่ 3.3 (ก.) กราฟแสดงการเผาแคลไซน์สาร GDC₁₀

(ข.) เตาเผาอุณหภูมิสูง 1,200 องศาเซลเซียส

3.2.1.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกและธาตุเชิงปริมาณของสารประกอบออกไซด์

หลักจากเตรียมสารประกอบออกไซด์ขึ้นรูปแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ เสร็จ จึงนำไปวิเคราะห์วัฏภาคโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รุ่น Empyrean ยี่ห้อ PANalytical และวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ยี่ห้อ PANalytical รุ่น ZETIUM ดังภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 (ก) เครื่องวิเคราะห์หาสารประกอบในตัวอย่างรุ่น Empyrean ยี่ห้อ PANalytical

(ข) เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพยี่ห้อ PANalytical รุ่น ZETIUM

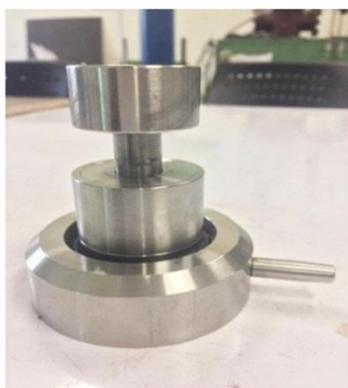
3.2.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งหลังจากขึ้นรูปเสร็จนำไปวิเคราะห์โครงสร้างภายในโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น England Quanta 400, FEI, Czech Republic ทำการเคลือบทองที่ชิ้นงานหลังจากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ดังภาพที่ 3.5 พร้อมทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิต้อง



ภาพที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น England Quanta 400

3.2.1.4 การขึ้นรูปด้วยการอัดแห้ง



(ก)



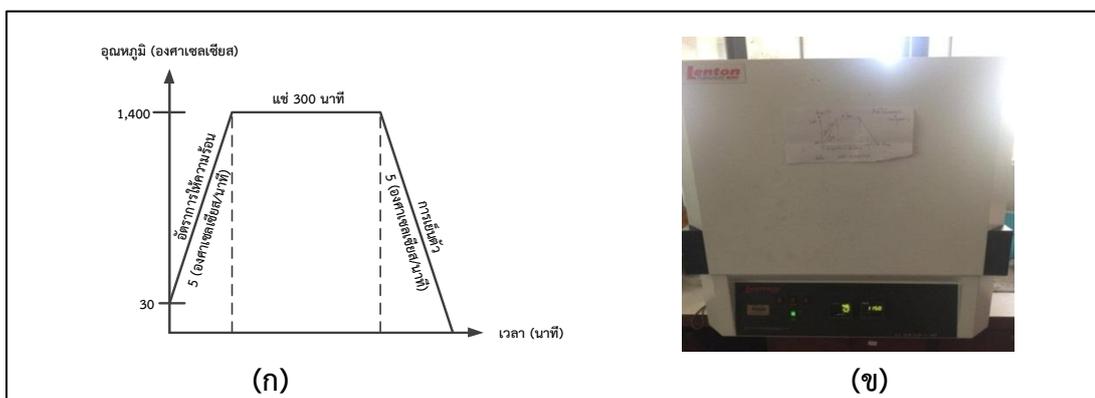
(ข)

ภาพที่ 3.6 (ก.) แม่พิมพ์ขึ้นรูปเม็ดอิเล็กโทรไลต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
(ข.) เครื่องอัดขึ้นรูป Hydraulic sample press รุ่น Carver, inc, 4128

วิธีการขึ้นรูปมีอยู่หลายแบบที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมา เพื่อขึ้นรูปผงที่เตรียมให้ได้รูปร่างและขนาดที่ต้องการก่อนจะนำไปเผาด้วยการอัดแบบไม่ใช้ความร้อน (Cold-pressing) ในแม่พิมพ์เหล็กซึ่งมีค่าใช้จ่ายต่ำและเหมาะกับการใช้งานมากที่สุด วิธีการเริ่มจากชั่งน้ำหนักสารอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ 1 กรัม บรรจุลงในแม่แบบพิมพ์เหล็กขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร อัดขึ้นงานเป็นเม็ดกลมแบน (Pellets) ขึ้นรูปขึ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิค แสดงดังภาพที่ 3.6 โดยใช้แรงอัด 3 ตัน ค้างไว้เป็นเวลา 20 วินาที ทำการจดบันทึกข้อมูลน้ำหนักก่อนที่จะนำไปเผาผนึก

3.2.1.5 การเผาผนึก (Sintering)

นำขึ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบใช้แรงดันที่เท่ากันทุกทิศทางไปทำการเผาผนึกด้วยเตาเผาไฟฟ้า (Carbolite Furnace RHF 16/8 1,600 °C) ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อนขึ้นลง 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ ดังภาพที่ 3.7 ขั้นตอนนี้จะทำให้ช่องว่างระหว่างอนุภาคของสารเกิดการประสานรวมกันภายในขึ้นงานซึ่งจัดได้ว่าเป็นขั้นตอนสำคัญที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางกลต่างๆ เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ต้องการความหนาแน่นสูงเพื่อนำไอออนออกไซด์ได้ดีและป้องกันการไหลของก๊าซเข้าหากันระหว่างระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ดังภาพที่ 3.8 หลังการเผาเข้าไปวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้าโดยเครื่อง วัดค่าความนำไฟฟ้า วัดค่าการขยายตัวทางความร้อน (TEC) ด้วยเครื่อง TMA และวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (BET)



ภาพที่ 3.7 (ก.) กราฟแสดงการเผาผนึกเม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ (ข.) เตาเผาอุณหภูมิสูง

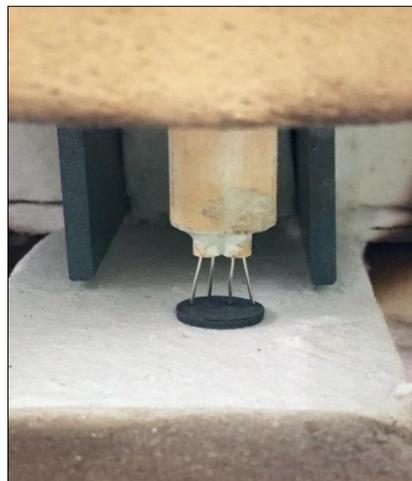


ภาพที่ 3.8 เม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ ความหนา 2 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร

3.2.1.6 การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีเข็มวัด 4 จุด



(ก)



(ข)

ภาพที่ 3.9 (ก) เครื่องมือวัดความต้านทานทางไฟฟ้า (ข) แสดงตำแหน่งเข็มวัด 4 จุดบนชิ้นงาน

ขั้นตอนการทดสอบ

(1) จากภาพที่ 3.9 (ก) เทียบเครื่องมือ (Calibration) ด้วยแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์ที่ทราบค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าจากผู้ผลิต ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (d) 125 ± 0.5 มิลลิเมตร สารกึ่งตัวนำ พี เจ็ดด้วยสารโบรอน ระบาย 100 ความหนา (t) 260-340 ไมโครเมตร ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า 1.001 โอห์ม และเข็มวัด 4 จุด (Four Point Probe) ระยะระหว่างเข็มวัด (s) 0.50 เซนติเมตร

(2) ภาพที่ 3.9 (ข) วางชิ้นงาน ณ จุดวัด กดเข็มวัดทั้ง 4 ลงสัมผัสกับชิ้นงานพร้อมหยดสาร Pt paste ระหว่างชิ้นงานกับเข็มวัด 4 ตำแหน่งเพื่อให้จุดเชื่อมระหว่างเข็มวัดแพลทินัมสามารถวัดค่าได้อย่างถูกต้องและแม่นยำ ควบคุมอุณหภูมิตั้งแต่ 50 ถึง 800 องศาเซลเซียส โดยกำหนดอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ครั้งละ 50 องศาเซลเซียส

(3) จากนั้นทำการเก็บข้อมูลบันทึกค่าความต้านทานไฟฟ้าจากเครื่องทดสอบในรูปแบบของไฟล์ Excel

3.2.1.7 วิเคราะห์สมบัติโครงสร้างรูพรุน

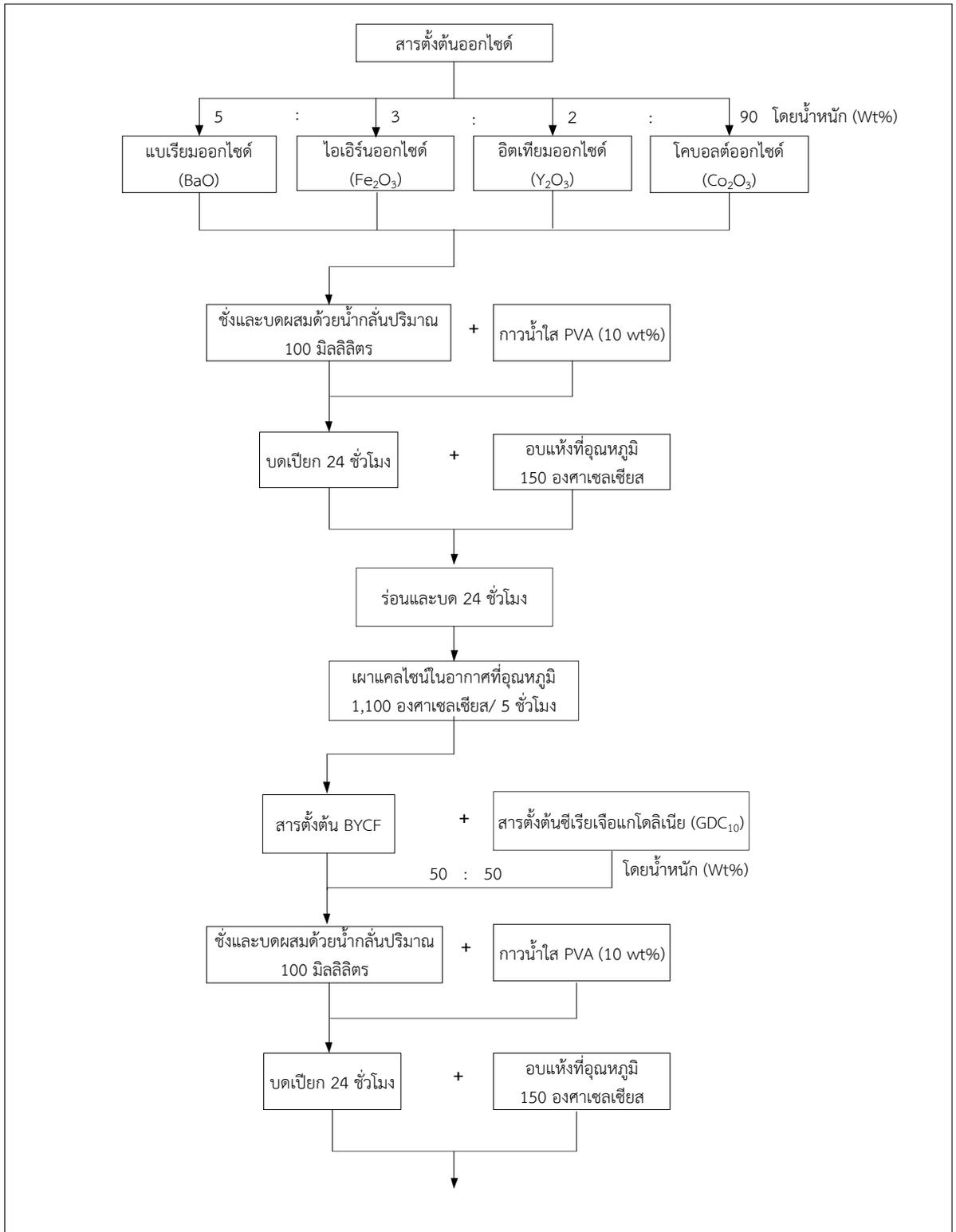
วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างรูพรุนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะความพรุนของวัสดุ (Surface area and porosity analyzer, BET) เพื่อหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และการกระจายขนาดของ รูพรุน โดยใช้ข้อมูลไอโซเทอร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียสด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นผิวโดยมีการคำนวณสมบัติ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะคำนวณปริมาตรรูพรุน

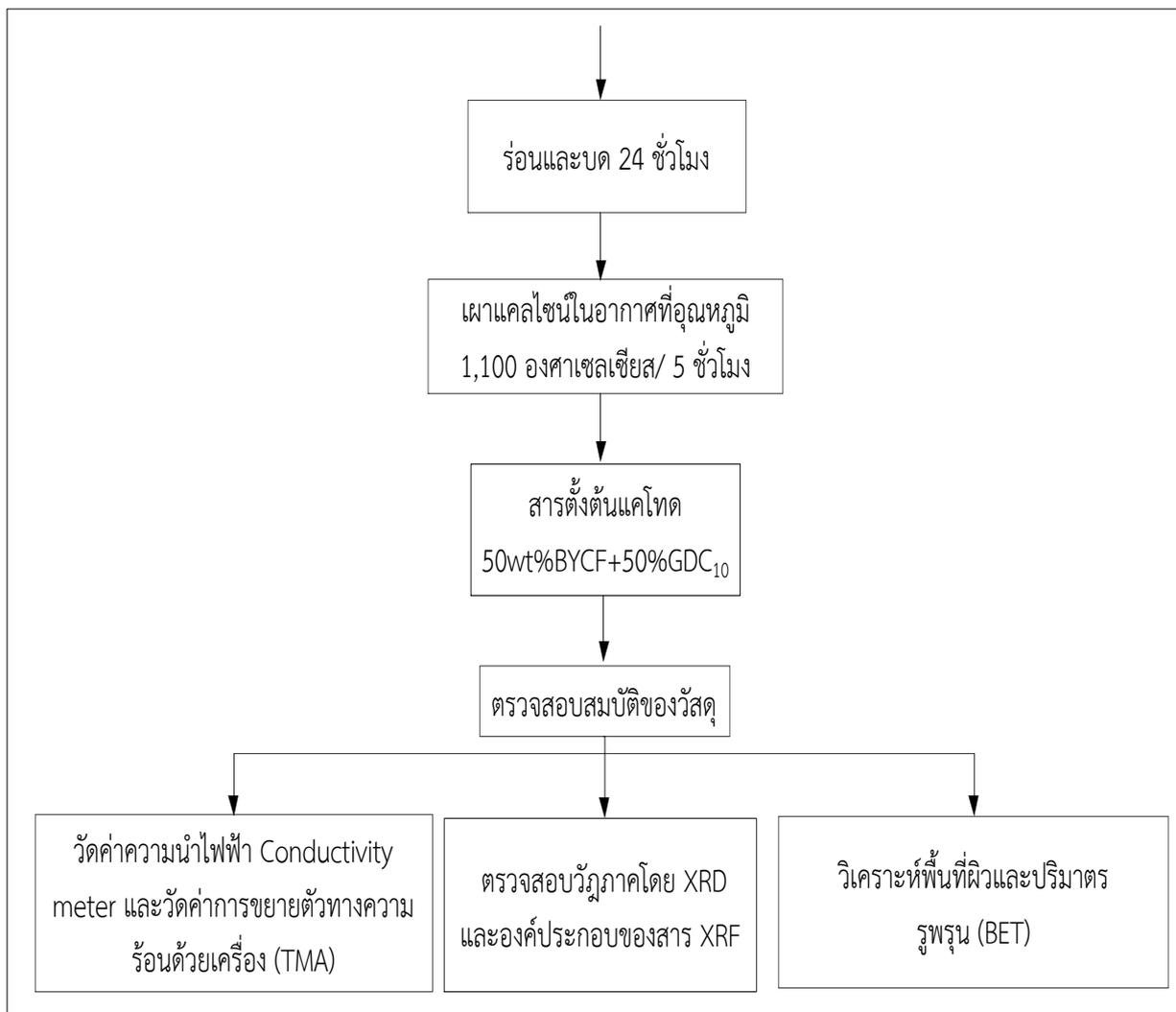
รวมจากปริมาณการดูดซับของไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์ 0.99 ปริมาณรูพรุนขนาดเล็ก และวิเคราะห์การกระจายของขนาดของรูพรุน (Pore size distribution)

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ พื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างเม็ดเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของก๊าซชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านก๊าซไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยก๊าซไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของก๊าซไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยก๊าซไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และก๊าซไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้ จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ($P/P_0 \approx 1$) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับก๊าซไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน (จินดาวุฒิกุล, 2560)

3.2.2 ขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารแคโทด

ขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ในส่วนของแคโทด 50wt%BYCF + 50wt%GDC₁₀ แสดงดังภาพที่ 3.9





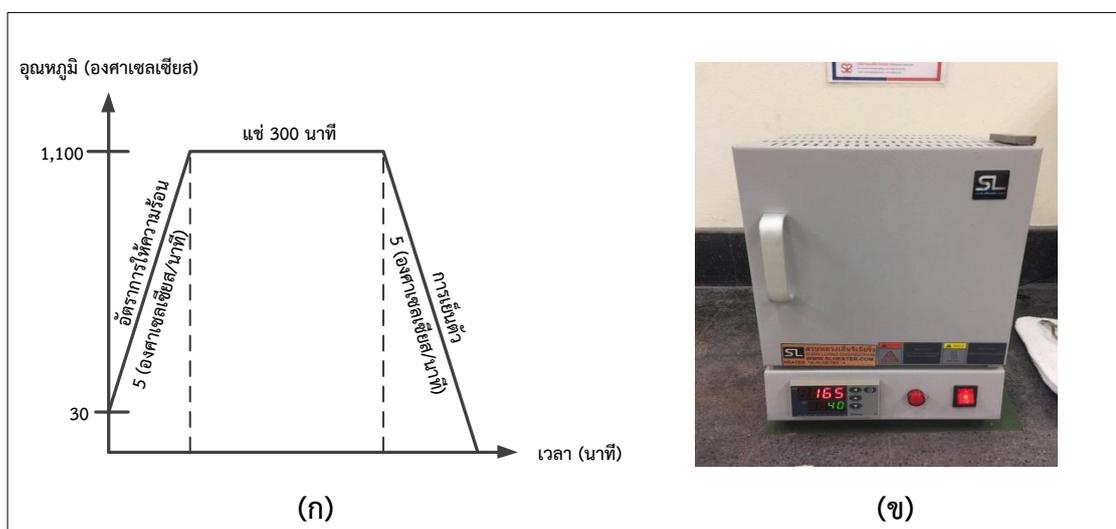
ภาพที่ 3.10 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ใน ส่วนของแคโทด

จากภาพที่ 3.10 แสดงแผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลอง โดยการเตรียมสารประกอบ ทางเคมี ด้วยวิธี Solid state reaction ซึ่งได้อธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง ดังต่อไปนี้

3.2.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

เตรียมผงอนุภาคของสาร แบเรียมออกไซด์ (Barium oxide, BaO), ไอรอนออกไซด์ (Iron(III) oxide, Fe₂O₃), อิตเทียมออกไซด์ (Yttrium (III) oxide, Y₂O₃) และโคบอลต์ออกไซด์ (Cobalt (II,III) oxide, Co₃O₄) อัตราส่วน 5:3:2:90 โดยน้ำหนัก (wt%) ตามลำดับผสมกันเติมน้ำกลั่น (Distilled water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร พร้อมกับหยดกาวน้ำใส PVA 10 เปอร์เซ็นต์โดย

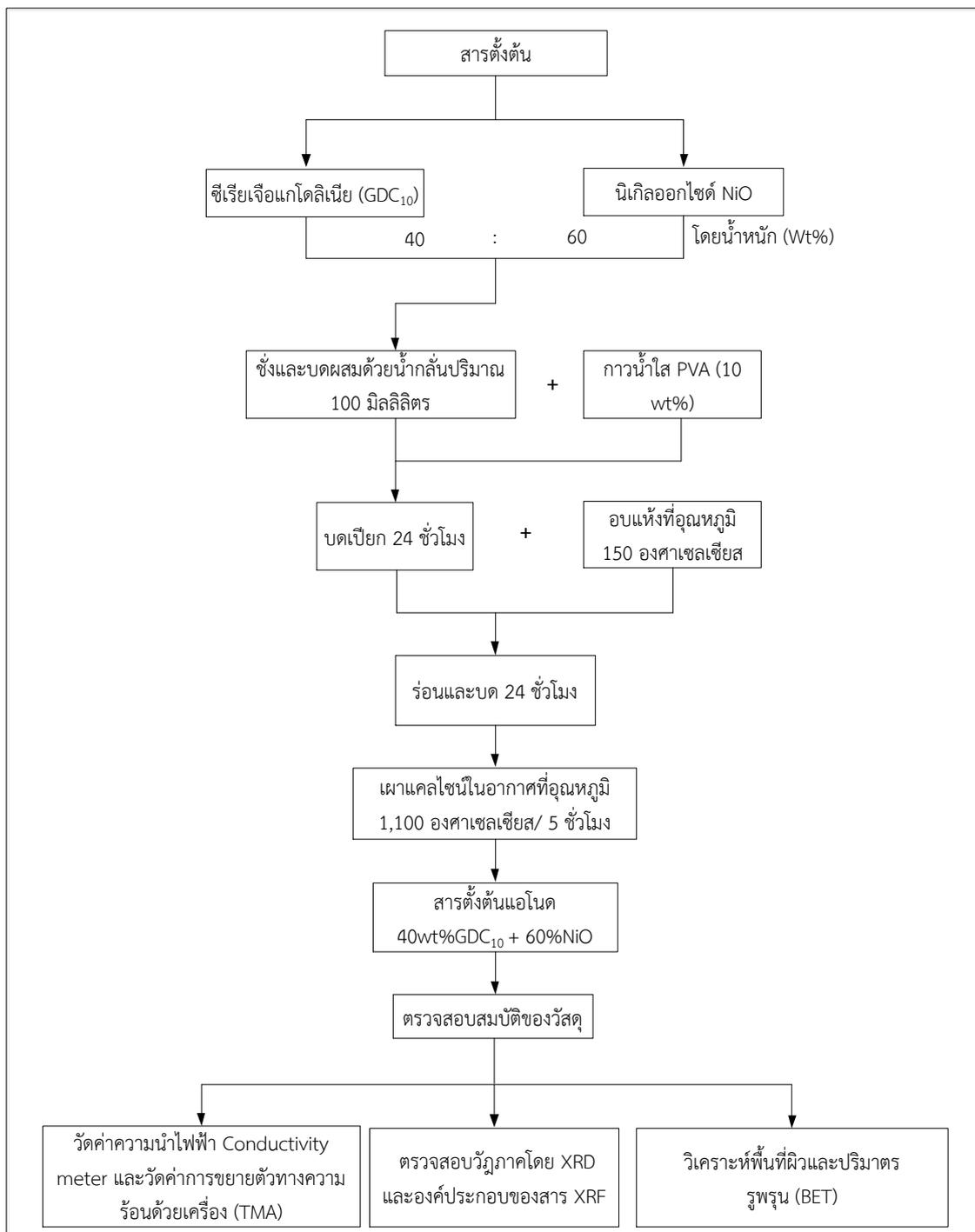
น้ำหนัก (1-2 หยด) (Suklueng, 2014) เพื่อให้ผงเกาะตัวได้ดีเมื่อทำการสเปรย์ไฟโรไลซิสลงบนเมมไดอิเล็กทโรไลต์ โดยทำการเทสารลงไปในช่วงพลาสติกทนกรด พร้อมทั้งทำการบดผสมที่มีลูกบดเซอร์โคเนียบรรจุอยู่เพื่อให้สารมีความเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังจากการบดเปียก สารที่ได้นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงตัวอย่างมาบดผสมแห้งอีกครั้งเพื่อให้เป็นเนื้อเดียวกัน และนำผงสารประกอบไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (Chourashiya & Jadhav, 2011) 1,000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (Calcination) ดังภาพที่ 3.11 เพื่อให้องค์ประกอบสารเกิดการรวมตัวทางองค์ประกอบเคมี นำผงสารเคมีมาบดโดยใช้โกรงบดสารให้ละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกัน นำมาร้อนด้วยตะแกรง ที่มีความละเอียด 150 ไมครอน เป็นเนื้อเดียวกันอีกครั้ง ได้สารตั้งต้น BYCF พร้อมนำไปผสมกับ GDC_{10} ในอัตราส่วน 50:50 wt% (เพื่อปรับปรุงสมบัติการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ TEC ให้ใกล้เคียงกับอิเล็กทโรไลต์) ผสมกันทำซ้ำข้างต้น เมื่อได้สารตั้งต้น 50wt%BYCF+ 50wt% GDC_{10} นำไปตรวจสอบสมบัติของวัสดุโดยตรวจสอบวัฏภาคโดยเทคนิค XRD, องค์ประกอบของสารวัฏภาคโดยเทคนิค XRF, วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตร BET วัดค่าความนำไฟฟ้า (Conductivity meter) และวัดค่าการขยายตัวทางความร้อน TEC โดยเครื่องวิเคราะห์ความร้อนเชิงกล



ภาพที่ 3.11 (ก.) กราฟแสดงการเผาแคลไซน์สาร BYCF (ข.) เตาเผาอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

3.2.3 ขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารแอโนด

ขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ในส่วนของแอโนด 60wt%NiO + 40wt%GDC₁₀ แสดงดังภาพที่ 3.12

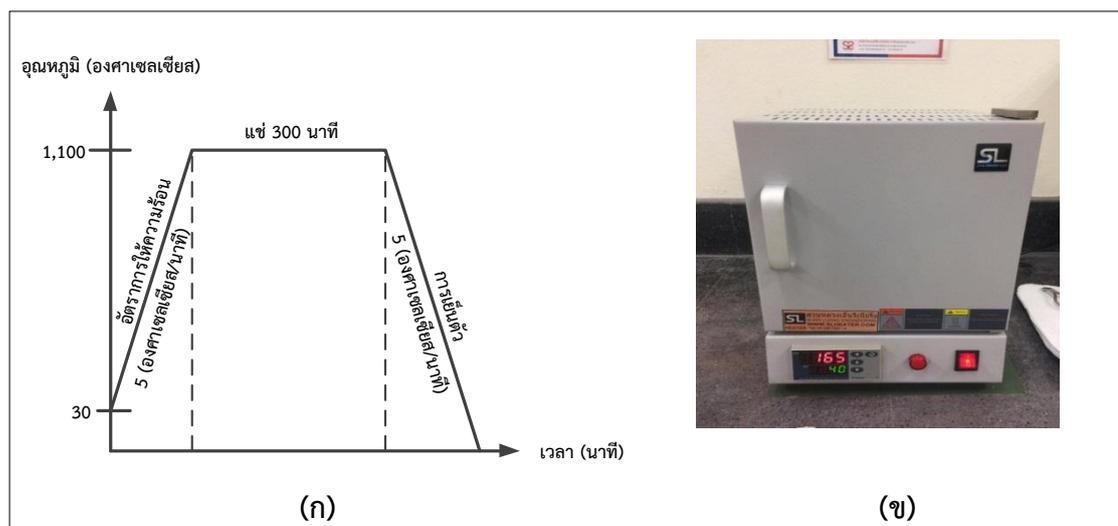


ภาพที่ 3.12 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction ในส่วนของแอโนด

จากภาพที่ 3.12 แสดงแผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลอง โดยการเตรียมสารประกอบทางเคมี ด้วยวิธี Solid state reaction ซึ่งได้อธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง ดังต่อไปนี้

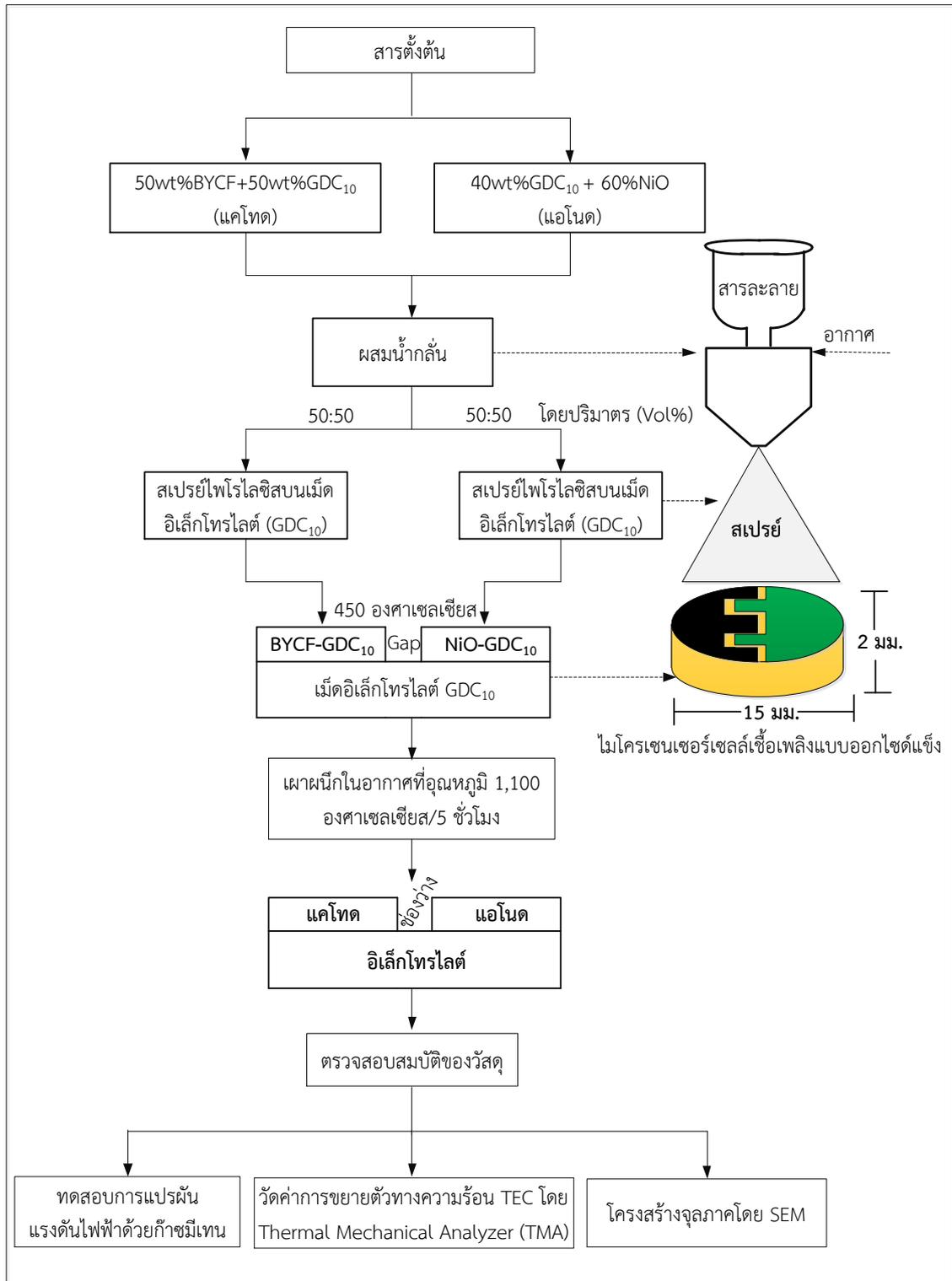
3.2.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

เตรียมผงอนุภาคของสารนิเกิลออกไซด์ NiO และซีเรียเจือแกโดลิเนียม (GDC_{10}) ในอัตราส่วน 60:40 wt% (ผสมกันเพื่อปรับการขยายตัวทางความร้อนให้ใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ และให้ความหนาแน่นพลังงานสูงสุด) (Wachsman, Bock, Hunter, & Traversa, 2011) เติมน้ำกลั่น (Distilled water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร พร้อมกับหยดกาวน้ำใส PVA 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (1-2 หยด) เพื่อให้ผงเกาะตัวได้ดีเมื่อทำการเสปย์ไฟโรไลซิสลงบนเมมดอิเล็กโทรไลต์ เทสารลงไปในขวดพลาสติกทนกรด พร้อมทั้งทำการบดผสมที่มีลูกบดเซอร์โคเนียบรรจุอยู่เพื่อให้สารมีความเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังจากการบดเปียก สารที่ได้นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงตัวอย่างมาบดผสมแห้งอีกครั้ง เพื่อให้เป็นเนื้อเดียวกัน และนำผงสารประกอบไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (Calcination) ดังภาพที่ 3.13 เพื่อให้องค์ประกอบสารเกิดการรวมตัวทางองค์ประกอบเคมี หลังจากเผาเสร็จนำผงสารเคมีบดละเอียด ร่อนด้วยตะแกรง ที่มีความละเอียด 150 ไมครอน ได้สารตั้งต้นแอนดอ 60wt%NiO+40wt%GDC₁₀ นำไปตรวจสอบสมบัติของวัสดุโดยตรวจสอบวัฏภาค XRD องค์ประกอบของสาร XRF วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตร BET และวัดค่าการขยายตัวทางความร้อน TEC โดยเครื่องวิเคราะห์ความร้อนเชิงกล

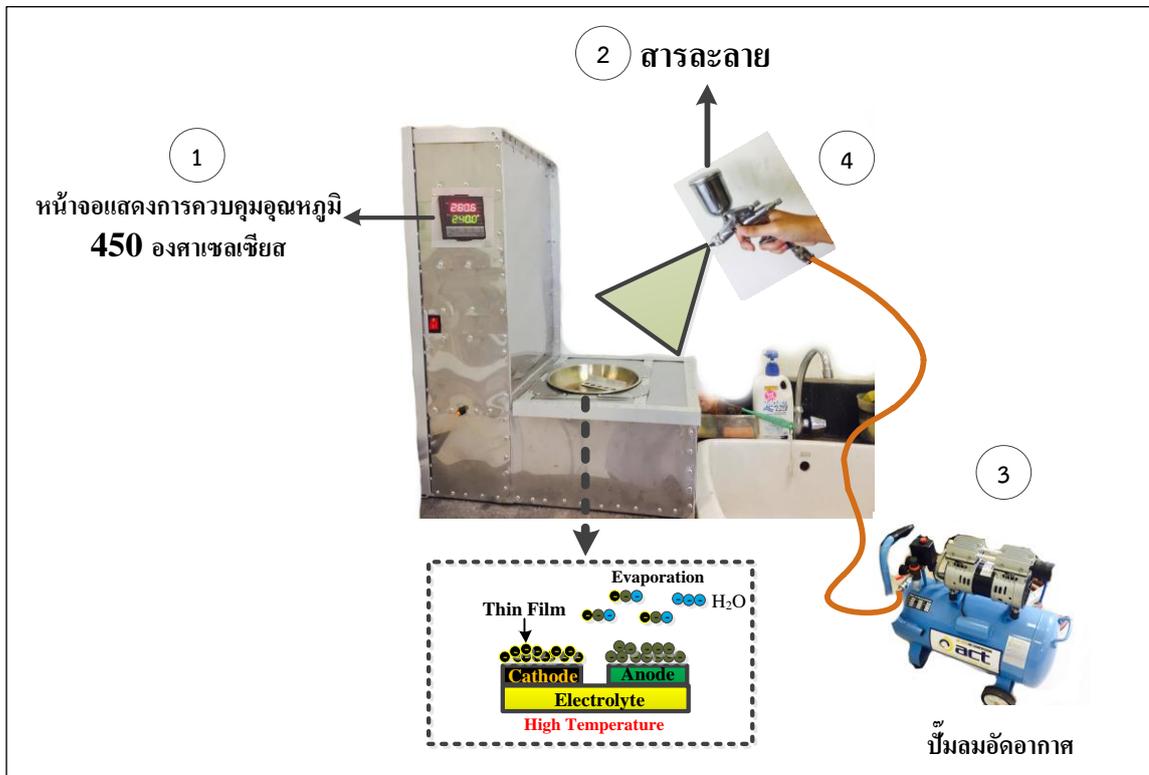


ภาพที่ 3.13 (ก.) กราฟการเผาแคลไซน์สาร BYCF (ข.) เตาเผาอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

3.2.4 ขั้นตอนและวิธีการสเปรย์ไฟโรไลซิส



ภาพที่ 3.14 แผนภาพขั้นตอนการใช้เทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยการสเปรย์สารแอนไนด์และแคไทด์ลงบนเม็ทอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀



ภาพที่ 3.15 แสดงการใช้เทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสลงบนเม็ดอิเล็กทรอนิกส์ GDC₁₀

ภาพที่ 3.14 และ 3.15 แสดงขั้นตอนการใช้เทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่สามารถสร้างแผ่นฟิล์มบางในระดับไมโครเมตร (μm) และระดับนาโนเมตร (nm) ขึ้นอยู่กับเม็ดเกรนของสารโดยเทคนิคนี้มีความเหมาะสมกับการสร้างแผ่นเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

(1) กดสวิตช์เปิดเครื่องตั้งอุณหภูมิโดยเครื่องนี้จะใช้หลักการวางเม็ดอิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการสเปรย์บนภาตที่มีความร้อน 450 องศาเซลเซียส เพื่อสร้างชั้นอิเล็กโทรดบนผิวของอิเล็กทรอนิกส์ในระดับไมโครเมตร และเกิดการเกาะติดระหว่างชั้นได้ดี (Rozati et al., 2000) โดยปิดเตปกวายนสลับพื้นปลาขนาดครึ่งวงกลมวางลงบนเม็ดอิเล็กทรอนิกส์แล้วนำไปวางลงบนภาตรอให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 450 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 3.16

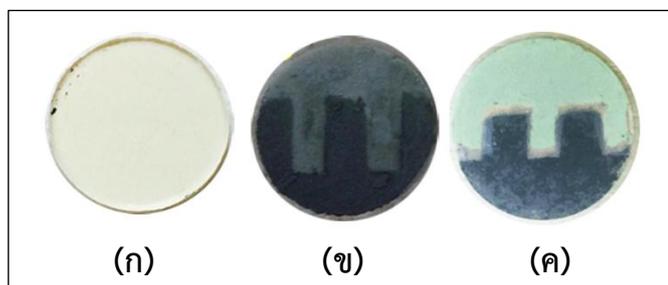


ภาพที่ 3.16 การเตรียมตัวอย่างเม็ดอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีการติดสติกเกอร์ก่อนการสเปรย์

(2) เตรียมสารละลายแอนิโอด (NiO) ผสมกับน้ำกลั่นในอัตราส่วน 50:50 โดยปริมาตร ลงในแก้วปิกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ใช้ช้อนตักสาร (Spatula) คนสารให้เข้ากัน จากนั้นเทลงไปในกรวยปิดฝาพร้อมสเปรย์ (ในขณะที่สเปรย์ควรคนสารอย่างสม่ำเสมอเพื่อไม่ให้สารเกิดการแยกชั้น)

(3) เปิดปั๊มลมอัดอากาศ 120 psi พร้อมกำหนดทิศทางการสเปรย์ที่ความสูง 20 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลางการฉีดพ่น 16 ซม. ทำการพ่นลงบนผิวหน้าเม็ดอิเล็กโทรไลต์เป็นเวลา 5 ถึง 6 วินาที (ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความชำนาญในการใช้เครื่องมือเพื่อกำหนดชั้นของอิเล็กโทรด) นำเม็ดเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผ่านการสเปรย์ด้านแคโทด เผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง การเตรียมสารละลายแคโทดก็ทำเช่นเดียวกันกับสารแอนิโอด

(4) นำเม็ดเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผ่านการสเปรย์ด้านแคโทดมาแล้ว ติดสติ๊กเกอร์อีกด้านโดยเว้นช่องว่างตรงกึ่งกลางบนเม็ด SOFC เพื่อป้องกันกระแสไฟฟ้าลัดวงจร นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียสอีกครั้ง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 3.17 จะได้เม็ดเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่สมบูรณ์พร้อมทดสอบวัดโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM วัดค่าแปรผันแรงดันไฟฟ้าและก๊าซมีเทน



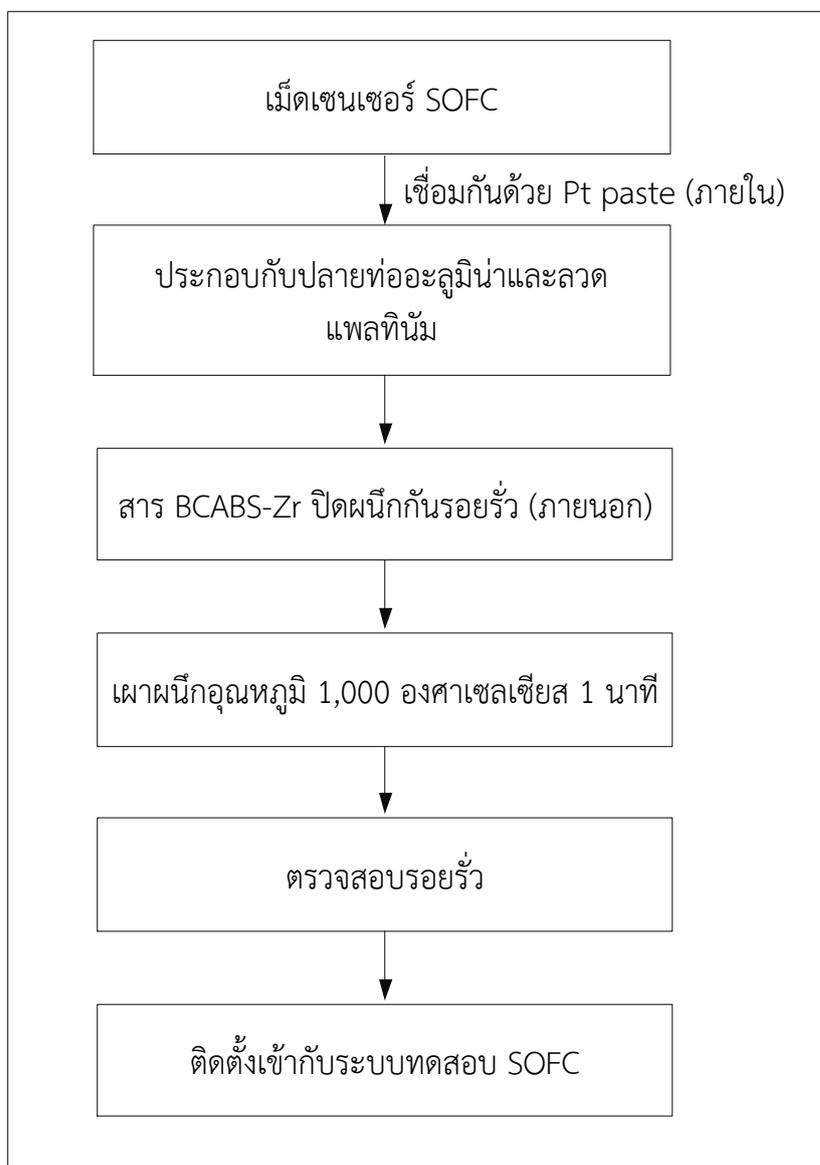
ภาพที่ 3.17 ชั้นรูปเม็ดเซนเซอร์ก่อนและหลังสเปรย์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไฟโลโรซิส

(ก) เม็ดอิเล็กโทรไลต์ GDC_{10} ก่อนการสเปรย์

(ข) ชั้นแคโทดชั้นรูปด้วยการสเปรย์

และ (ค) ชั้นแคโทดและแอนิโอดชั้นรูปด้วยการสเปรย์

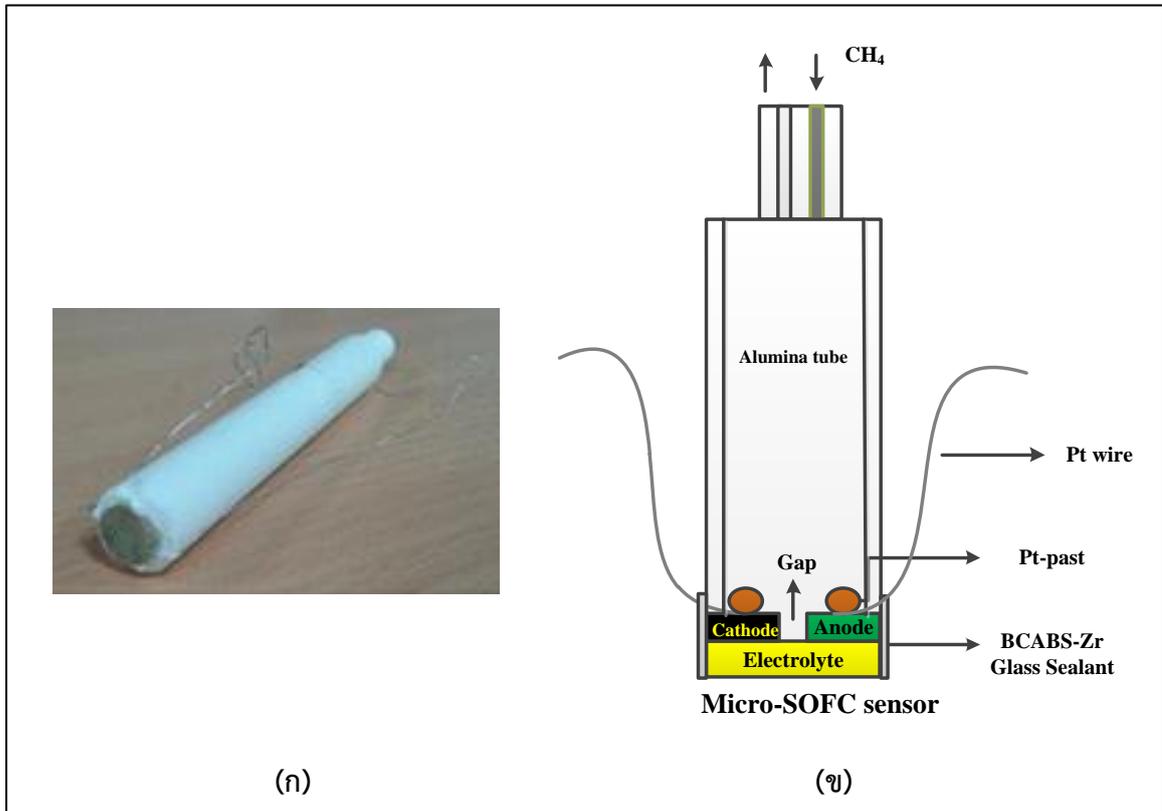
3.2.5 ติดตั้งเมตเซนเซอร์ SOFC เพื่อทดสอบกับระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Installation of the sensor in SOFC testing station)



ภาพที่ 3.18 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารแคโทดและแอโนดสำหรับทดสอบก๊าซมีเทน

เนื่องจากเซนเซอร์ต้องประกอบด้วยชิ้นส่วนอื่นเพื่อให้สามารถใช้งานได้ โดยต่อเข้ากับท่ออะลูมินาทนความร้อน สำหรับรับก๊าซเข้ามาทดสอบคุณสมบัติ ลวดแพลทินัมสำหรับปล่อยกระแสไฟฟ้าเพื่อวิเคราะห์หรือแสดงผล Pt paste สำหรับเชื่อมต่อเซนเซอร์กับลวดแพลทินัมด้วยสาร BCABS-Zr เนื่องจากสารประเภทนี้ป้องกันการทำปฏิกิริยาของแบเรียม (Ba) ในแคโทด กับซิลิกาในสารวัสดุเชื่อมปิดรอยต่อป้องกันการรั่วของก๊าซออกสู่ภายนอก (Suklueng, Voo, Lim, Razak, & Hing, 2015) ชุดเซนเซอร์ทดสอบคุณสมบัติการทำงานด้วยระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

แบบออกไซด์แข็ง (Testing station for SOFC) โดยที่ระบบสามารถควบคุมความร้อน อัตราการปล่อยก๊าซ และคุณสมบัติทางไฟฟ้าดังภาพที่ 3.19

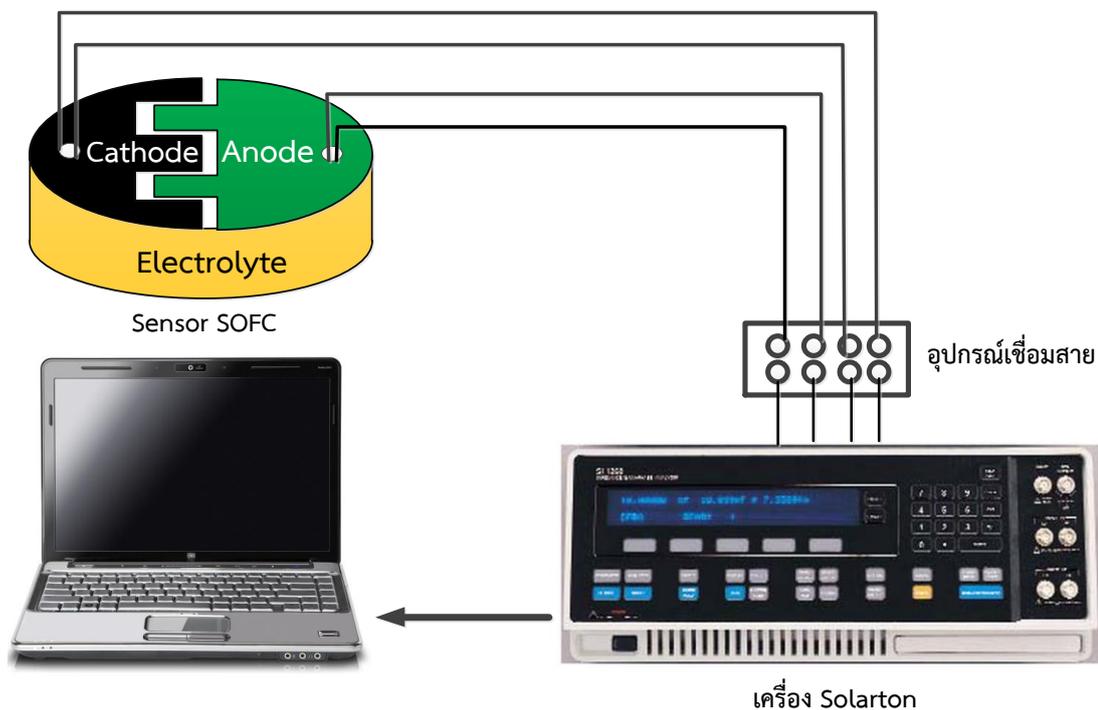


ภาพที่ 3.19 ติดตั้งเซนเซอร์กับท่ออะลูมินาและลวดแพลทินัม (ก) ชุดเซนเซอร์ที่ประกอบแล้วพร้อมใช้งาน (ข) ไดอะแกรมส่วนประกอบของชุดเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

3.2.6 ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

3.2.6.1 ทดสอบค่าความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับ (Impedance)

เมื่อติดตั้งเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งเข้ากับท่ออะลูมินาและลวดแพลทินัม นำไปบรรจุลงในระบบทดสอบ SOFC ควบคุมอุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ลวดแพลทินัมเป็นตัวนำไฟฟ้าระหว่างระบบเซนเซอร์ SOFC กับเครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับ ดังภาพที่ 3.20



ภาพที่ 3.20 ไดอะแกรมการทดสอบความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับ (Impedance spectrometer)

ในการทดสอบคุณสมบัติเซนเซอร์ได้ทำการเปรียบเทียบก๊าซมาตรฐานกับก๊าซชีวภาพจากโรงงานปาล์มน้ำมันในจังหวัดชุมพร และสหกรณ์กองทุนสวนยางจังหวัดสงขลา 2 แห่งโดยแบ่งการทดสอบออกเป็น 2 ส่วนดังนี้

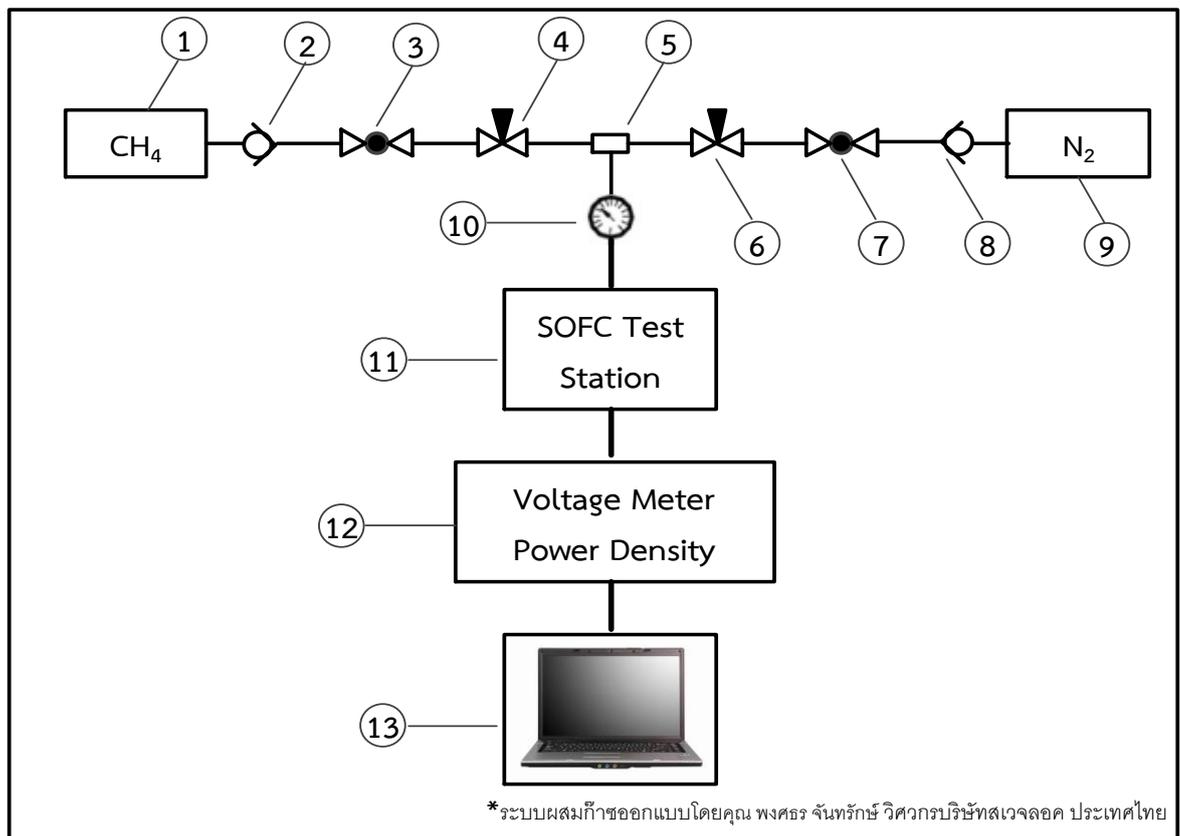
3.2.6.2 ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (ก๊าซมาตรฐาน)

ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Testing station for SOFC) สามารถควบคุมตัวแปรทั้งหมดของการทดสอบเซนเซอร์ ในการทดสอบเบื้องต้นใช้การผสมก๊าซระหว่างมีเทน (CH_4) และไนโตรเจน (N_2) ในอัตราส่วน (99.99:0 90:10 80:20 70:30 60:40 50:50 60:40 70:30 80:20 และ 90:10 ตามลำดับ) ดังตารางที่ 3.3 ภาพและไดอะแกรมเครื่องผสมก๊าซ จากภาพที่ 3.21 (ข-ค) ทำการผสมโดยผ่านเช็ควาล์ว (Check valve) เพื่อป้องกันก๊าซไหลย้อนกลับ ปรับปริมาณก๊าซวาล์วควบคุมด้วยมือ (Needle Valve) ค่าความละเอียด (1/16 inch hex key wrench) ตามอัตราส่วนที่กำหนด บอลวาล์ว (Ball Valve) ระบบปิด-เปิดก๊าซโดยตรงผ่านท่อเชื่อม 3 ทาง (Union Tech) ควบคุมทิศทางการรวมกันของก๊าซทั้ง 2 ชนิด โดยผ่านลงมายังเกจวัดอัตราการไหล (Flow meter) โดยควบคุมอัตราการไหลของก๊าซที่ 0.2 ลิตรต่อนาที ลงมายังเครื่องทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่สามารถควบคุมอุณหภูมิตามที่กำหนดในช่วง 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถผลิตแรงดันไฟฟ้าได้ในรูปของไฟฟ้ากระแสตรง (DC current) แต่ในความเป็นจริง

กระแสตรงอาจเกิดการแกว่งจากการเปลี่ยนเฟสจากวัสดุภายในเซลล์ อัตราการไหลของก๊าซ การไหลของไอออน ดังนั้นจึงต้องวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ (AC current) ด้วยเครื่อง Impedance spectrometer บันทึกเก็บผลข้อมูลในรูปแบบของไฟล์ Excel

ตารางที่ 3.3 อัตราการผสมก๊าซมีเทน CH₄ กับไนโตรเจน N₂ โดยใช้สเกลปรับระดับ

อัตราส่วนการผสมก๊าซ		ระดับวาล์วควบคุม		เปอร์เซ็นต์ก๊าซ	
มีเทน (CH ₄)	ไนโตรเจน (N ₂)	Needle Scale CH ₄	Needle Scale N ₂	% CH ₄	%N ₂
99.99	0	12.00	0.00	99.99	0
90	10	10.80	1.20	90	10
80	20	9.60	2.40	80	20
70	30	8.40	3.60	70	30
60	40	7.20	4.80	60	40
50	50	6.00	6.00	50	50
40	60	4.80	7.20	40	60
30	70	3.60	8.40	30	70
20	80	2.40	9.60	20	80
10	90	1.20	10.80	10	90
0	100	0.00	12.00	0	100



(ค)

ภาพที่ 3.21 (ก) ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งก๊าซมาตรฐาน (Testing Station for SOFC)

(ข) ระบบการผสมก๊าซมีเทนและไนโตรเจนมาตรฐาน

(ค) ไดอะแกรมการผสมก๊าซและระบบทดสอบ SOFC

ตารางที่ 3.4 ชื่อวัสดุอุปกรณ์สำหรับระบบการผสมก๊าซมีเทนและก๊าซไนโตรเจน

หมายเลข	ชื่อวัสดุ
1	ถังก๊าซมีเทน
2,6	เช็ควาล์ว (Check valve)
3,7	บอลวาล์ว (Ball Valve)
4,8	วาล์วควบคุม (Needle Valve)
5	ถังก๊าซไนโตรเจน
9	ท่อเชื่อม 3 ทาง (Union Tech)
10	สเกลปรับอัตราการไหล (Flow rate)
11	เครื่องทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง
12	เครื่องวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า
13	คอมพิวเตอร์ประมวลผลข้อมูล

3.2.6.1 ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (ก๊าซชีวภาพจากโรงงาน)

ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับก๊าซชีวภาพจากโรงงาน มีการทดสอบที่แตกต่างจากระบบทดสอบก๊าซมาตรฐาน เนื่องจากโรงงานมีการหมักก๊าซชีวภาพแบบไร้อากาศขนาดใหญ่ ในการทดสอบต้องใช้ถังเก็บก๊าซชีวภาพโดยเฉพาะและเก็บได้ในปริมาณที่จำกัด การทดสอบในส่วนนี้ต้องใช้เข็มฉีดยาขนาด 25 มิลลิลิตร ในการดูดก๊าซชีวภาพสำหรับทดสอบเข้ากับระบบดังภาพที่ 3.22 โดยการควบคุมความเร็วของมอเตอร์ผ่านเกลิยวส่งกำลังไปยังด้ามเข็มฉีดยาเป็นเวลา 7.50 วินาที เพื่อกำหนดให้อัตราการไหล (Flow rate) เท่ากับ 0.2 ลิตรต่อนาที ส่งผลค่าความถูกต้อง และเที่ยงตรงสำหรับการทดสอบในแต่ละครั้ง พร้อมทั้งควบคุมอุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ให้เหมือนก๊าซมาตรฐานเพื่อเปรียบเทียบผลค่าระดับแรงดันไฟฟ้าตามความเข้มข้นของปริมาณก๊าซมีเทน



(ก)



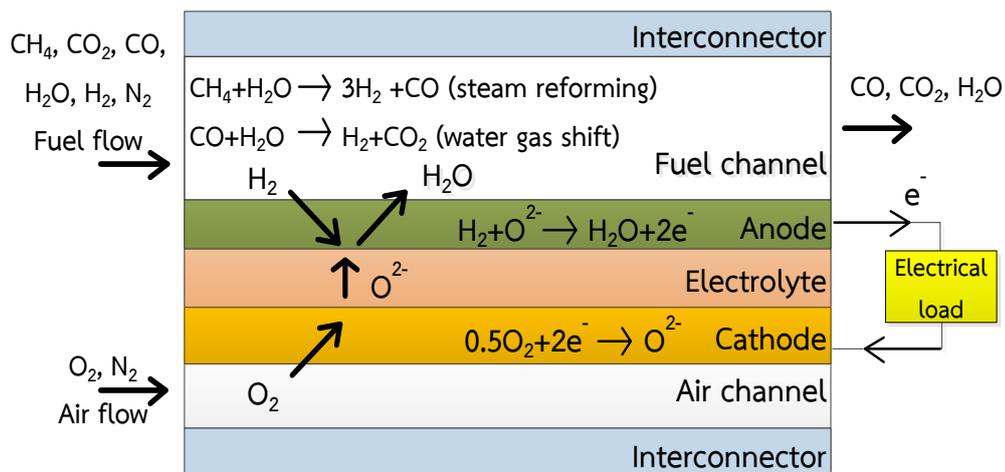
(ข)

ภาพที่ 3.22 (ก) ถังเฉพาะสำหรับเก็บก๊าซชีวภาพ (ข) ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับทดสอบก๊าซชีวภาพจากโรงงาน

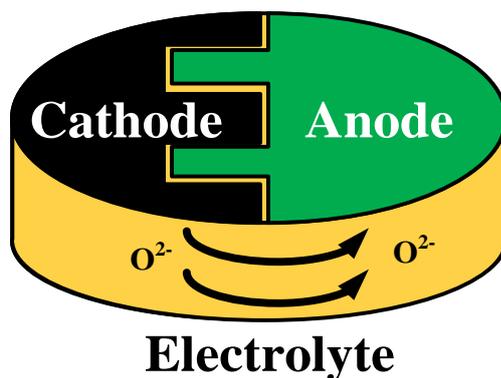
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งเป็นการออกแบบใหม่จากโครงสร้างเดิมที่มีลักษณะสามชั้น Triple Phase Boundry (TPB) คือชั้น แคโทด|อิเล็กโทรไลต์|แอโนด โดยการรับก๊าซไฮโดรเจนที่ส่วนของชั้นแอโนด และรับก๊าซออกซิเจนหรืออากาศที่ชั้นแคโทด โดยรูปแบบใหม่ออกแบบเป็นเมมเบรนเซนเซอร์ SOFC รับก๊าซด้านเดียวบนโดยชั้นแคโทด และแอโนดอยู่บนชั้นอิเล็กโทรไลต์ เหมาะสำหรับนำไปทดสอบในระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเปลี่ยนเป็นพลังงานในรูปแบบของกระแสไฟฟ้า และเกิดการรวมตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจน เป็นผลิตภัณฑ์น้ำ (H₂O) แสดงดังภาพที่ 4.1 ในขณะที่งานวิจัยได้ออกแบบเซนเซอร์รูปแบบใหม่ ดังภาพที่ 4.2 โดยการใช้อิเล็กโทรไลต์ (แกโดลิเนียมเจอร์เมียม, GDC₁₀) เป็นฐานรองรับชั้นแคโทด 5wt% BaO, 2wt% Y₂O₃, 3wt% Fe₂O₃ 90wt% Co₂O₃ (BYCF) โดยที่ผสม GDC₁₀ ในอัตรา (50wt%BYCF+50wt%GDC₁₀) และชั้นของแอโนด(60wt%NiO + 40wt%GDC₁₀) ซึ่งชั้นแอโนดและแคโทดต้องผสมสารอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ เพื่อปรับค่าขยายตัวทางความร้อน (Thermal Expansion Co-efficiency: TEC) ให้มีค่าใกล้เคียงกับ GDC₁₀ ค่า TEC ของ GDC₁₀ อยู่ในช่วง 12-13×10⁻⁶ °C⁻¹ สำหรับป้องกันการแตกหักของเมมเบรนเซนเซอร์ในช่วงที่ให้ความร้อนสูงเพิ่มความนำไฟฟ้า และต้องไม่สูญเสียค่าความนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างการทำงานพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรูปแบบทั่วไป



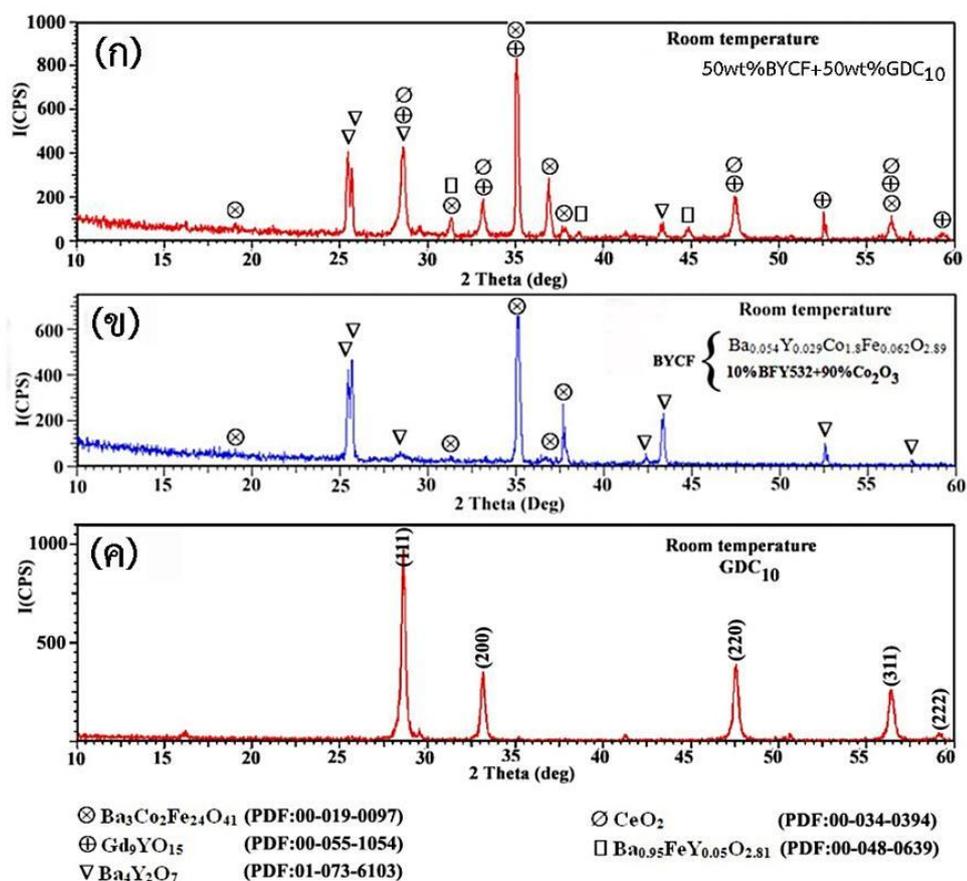
ภาพที่ 4.2 โครงสร้างการทำงานพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งรูปแบบใหม่

4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงผลการรวมตัวสารประกอบทางเคมีในส่วนของแคโทด BYCF หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าจากการวิเคราะห์อัตราส่วนแคโทด BYCF (5 wt% BaO, 3 wt% Fe₂O₃, 2 wt% Y₂O₃, 90 wt% Co₃O₄) เฟสมีส่วนประกอบของ Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ (Co₂Z) แบบเรียมโคบอลไอรอนออกไซด์ โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) และเป็นกลุ่ม P63/mmc โครงสร้างดังกล่าวทำให้แคโทดมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า เนื่องจากไอออนของเหล็ก Fe⁺ เกิดการเปลี่ยนแปลง Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ ซึ่งเป็นไอออนด้าน B-site ของตารางธาตุ (Zhang et al., 2000) (Zhang et al., 2002) Ba₄Y₂O₇ เป็นเฟสรองเพอรอฟสไกต์ มีโครงสร้างเป็นแบบเตตราโกนอล (Tetragonal) และกลุ่ม 14/mmm มีส่วนประกอบของ Y³⁺ ไอออนที่รวมกับแบเรียม (Ba) วาแกนซีซึ่งทำให้เพิ่มคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า และการรวมกันของแบเรียม (Ba) และอิตเทียม (Y) ออกไซด์ สามารถเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส (Engelsen and Gaertner, 2006) (Szymanik et al., 1998) ดังภาพที่ 4.3 (ข)

50wt%GDC₁₀+50wt%BYCF แคโทดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่รวมกันของ GDC₁₀ และ BYCF ในอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นโดยน้ำหนัก (wt%) ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าค่าของ Co₂Z และ Ba₄Y₂O₇ ซึ่งมีลักษณะของ BYCF เฟสที่เพิ่มขึ้นคือ Gd₉YO₁₅ มีโครงสร้างแบบคิวบิก (Cubic) อยู่ในกลุ่ม Ia-3 มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าเมื่อมีส่วนประกอบของแบเรียมออกไซด์เฟสซีเรียมออกไซด์ CeO₂ เป็นส่วนที่ได้มาจาก GDC₁₀ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก อยู่ในกลุ่ม Fm-3m มี

คุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า นำออกซิเจนไอออนได้ดี ที่อุณหภูมิต่ำ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส ซีเรียมออกไซด์มีสถานะความเป็นขั้ว (Polarization) ทางไฟฟ้ากระแสสลับน้อยทำให้มีคุณสมบัติลดความต้านทานในการเชื่อมต่อของชั้นเซลล์ระหว่าง อิเล็กโทรไลต์ และแคโทด (Gu et al., 2013) เฟสของ $Ba_{0.95}FeY_{0.05}O_{2.81}$ มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก อยู่ในกลุ่ม Pm-3m มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าและออกซิเจนเนื่องจากการส่งผ่านอิเล็กตรอนมีการหมุนในระดับอนุภาคที่ซ้ำของ Fe 3d ซึ่งซ้อนกันระหว่าง Fe 3d และ O 2p มีช่องว่างพลังงานที่แคบ ทำให้นำไฟฟ้าได้ดี และเกิดสมบัติการเป็นโครงสร้างหลักเพิ่มมากขึ้น (Liu et al., 2011) แสดงดังภาพที่ 4.3 (ก)

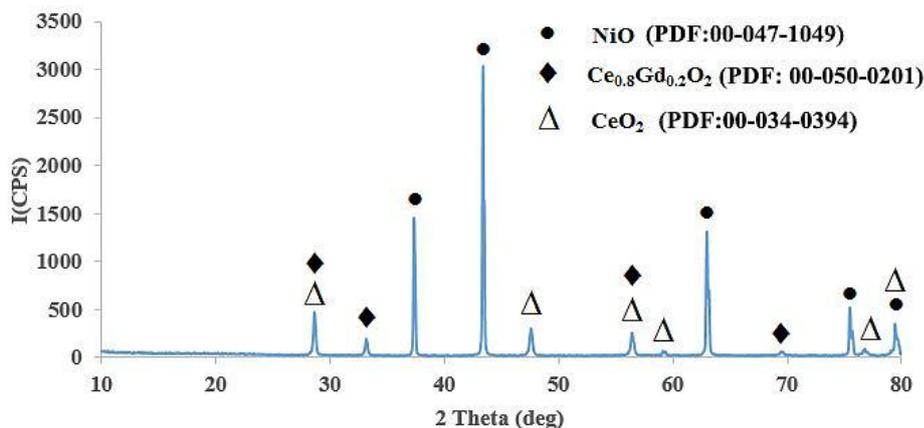


ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงผล XRD เปรียบเทียบผลของ GDC₁₀ อิเล็กโทรไลต์ BYCF แคโทด และ 50wt%GDC₁₀+50wt% BYCF

GDC₁₀ อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นของแกดโกลีนีเยอออกไซด์ Gd₂O₃ และซีเรียมออกไซด์ CeO ผลของการวิเคราะห์เฟสตรงกับข้อมูล (PDF card No. 01-075-0161: GDC₁₀) เป็นเฟสมาตรฐาน สารประกอบออกไซด์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งอ้างอิงตามฐานข้อมูล XRD (Medisetti et al., 2017) ดังภาพที่ 4.3 (ค) คุณสมบัติของ CeO สามารถนำไอออนออกไซด์ได้ดี ในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง

800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิช่วงความร้อนระดับกลาง ในส่วนของ Gd_2O_3 เป็นลักษณะการประสานเม็ดเกรนกับ CeO ได้ดี ทำให้เกิดความหนาแน่นสูงหลังจากการเผาที่ 1400 ถึง 1500 องศาเซลเซียส

40wt%GDC₁₀+60wt%NiO แอนโนด วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อให้เห็นผลการรวมตัวสารประกอบหลักทางเคมีของนิกเกิลออกไซด์ NiO แสดงความเป็นผลึก มีโครงสร้างแบบคิวบิก อยู่ในกลุ่ม Fm-3m คุณสมบัติของนิกเกิลคือนำไฟฟ้า มีความไวต่อการปฏิกิริยาเคมีกับก๊าซไฮโดรเจน H₂ สามารถแยกไฮโดรเจนที่ผสมอยู่กับก๊าซไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซอาร์กอน (Ar) (Jadhav, Puri, & Jadhav, 2016) นอกจากนี้ยังสามารถตัดพันธะโครงสร้างทางเคมีของก๊าซมีเทน CH₄ โดยการตัดคาร์บอน C ออกให้เหลือเพียง H₂ (Cruz-Hernández et al., 2017) ทำให้เซลล์ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ เฟสของ Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ มีส่วนประกอบที่เหมือนกับ GDC₁₀ อิเล็กโทรไลต์ เปลี่ยนแปลงที่ตัวเลขโมลเปอร์เซ็นต์ซึ่งอาจจะเกิดจากความร้อนในการเผาที่อุณหภูมิสูงขณะขึ้นรูปเซนเซอร์ สารประกอบ Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก อยู่ในกลุ่ม Fm-3m สามารถเกิดการปลูกผลึกแบบเอพิแทกเซียล (Epitaxial Growth: การปลูกผลึกเดี่ยว) เป็นผลให้เกิดออกซิเจน วาแกนซี (Oxygen Vacancies) และรูปแบบสารกึ่งตัวนำ (Tang et al., 2017) เฟสของซีเรียมออกไซด์ CeO₂ เป็นสารประกอบที่แยกเฟสมาจาก GDC₁₀ อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเกิดจากการเผาซีเรียม มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก อยู่ในกลุ่ม Fm-3m เกิดคุณสมบัติที่ดีของแคทาลิสต์ (Catalytic activity) เปลี่ยนโครงสร้างจำพวกไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) และเป็นกลไกทางเคมีที่เร่งให้เกิดอิเล็กตรอน (Sanboğa and Öksüzömer, 2016) ในส่วนของแอนโนด ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง นิกเกิลออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักส่วนของแอนโนด เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาเมื่อรับก๊าซไฮโดรเจน และปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดีกว่าธาตุอื่นๆ การผสม NiO กับ GDC₁₀ เป็นหลักการในการลดอัตราการขยายตัวทางความร้อนอีกด้วย (Thermal expansion) (Venkataramana et al., 2017) เนื่องจากเซนเซอร์ทำงานในระบบที่อุณหภูมิสูง ดังนั้น ชั้นแอนโนด อิเล็กโทรไลต์ และแคโทดมีการขยายตัวที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เซนเซอร์แตกหักง่าย และอีกเหตุผลหนึ่งในส่วนของ GDC₁₀ มีส่วนผสมของ CeO ทำให้มีความนำไอออน (O²⁻) เพิ่มมากขึ้น (Sun et al., 2017)



ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงผล XRD ของ 40wt%GDC₁₀+60wt%NiO แอนโนด

4.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบปริมาณการเตรียมสารแคโทด BYCF+GDC₁₀ ทดสอบโดยเครื่อง XRF

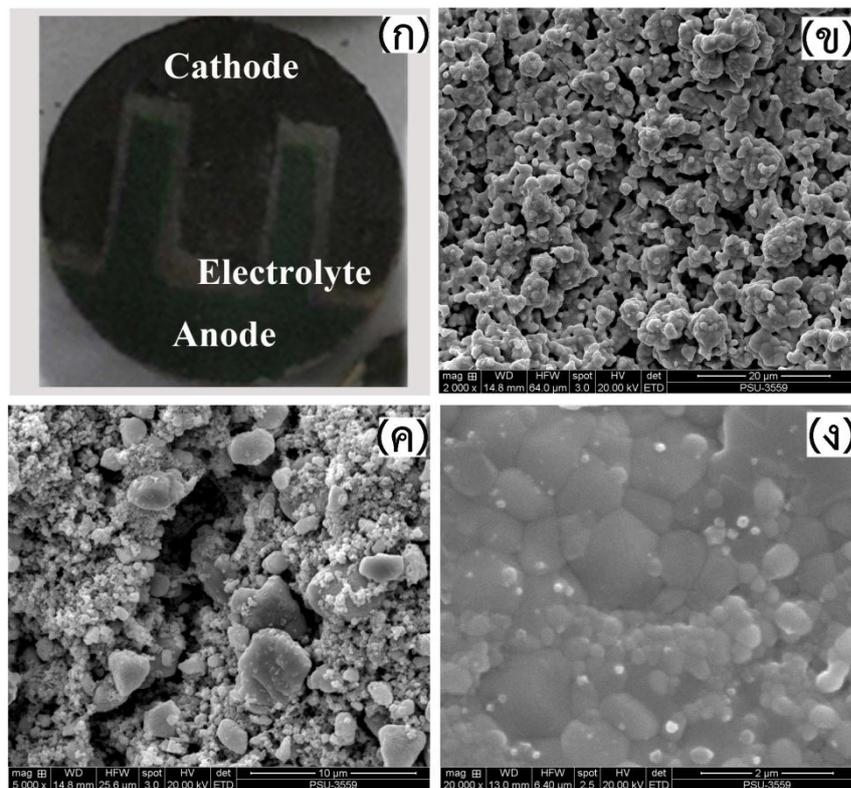
สารประกอบออกไซด์	ปริมาณการเตรียม (wt%)					
	BaO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	CeO
แคโทด 50wt% BYCF + 50wt%GDC ₁₀	2.50	1.50	1.00	45.00	5.00	45.00
อิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀	-	-	-	-	10.00	90.00
สารประกอบออกไซด์	ทดสอบด้วยเครื่อง XRF					
แคโทด 50wt%BYCF+50wt%GDC ₁₀	2.51	1.41	1.04	46.00	4.90	44.14
อิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀					10.06	89.94
เปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาด	0.4	6.00	4.00	2.93	2.00	1.91
50wt%BYCF+50wt%GDC ₁₀						
เปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาด GDC ₁₀	-	-	-	-	0.60	0.06

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบปริมาณการเตรียมสารแอนโนด NiO +GDC₁₀ ทดสอบโดยเครื่อง XRF

สารประกอบออกไซด์	ปริมาณการเตรียม (wt%)		
	NiO	Gd ₂ O ₃	CeO
60wt%NiO+40wt%GDC ₁₀	60.00	4.00	36.00
ทดสอบด้วยเครื่อง XRF			
60wt%NiO+40wt%GDC ₁₀	60.50	3.63	35.87
เปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาด	0.83	9.25	0.36
60wt%NiO+40wt%GDC ₁₀			

จากตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบการเตรียมสารออกไซด์สำหรับเซนเซอร์และตรวจสอบอัตราส่วนการผสมสารด้วยเครื่อง XRF อัตราส่วนผสมของแคโทด 50wt%BYCF+ 50wt%GDC₁₀ มีเปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาดอยู่ในช่วง 2 ถึง 6 เปอร์เซ็นต์ ในส่วนของตารางที่ 4.2 อัตราส่วนการผสมส่วนของแคโทด 60wt%NiO+40wt%GDC₁₀ มีเปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาดอยู่ในช่วง 0 ถึง 9 เปอร์เซ็นต์ ค่าที่ได้บางส่วนจะใกล้เคียงกับการเตรียมสาร และบางส่วนมีค่าความผิดพลาดสูงอาจจะเกิดจากกระหว่างการเตรียมสารเช่นเดียวกัน อีกประเด็นหนึ่งคือความละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งมีผลต่อการตรวจจับของเครื่อง XRF (Bran-Anleu et al., 2018)

4.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกด้วย

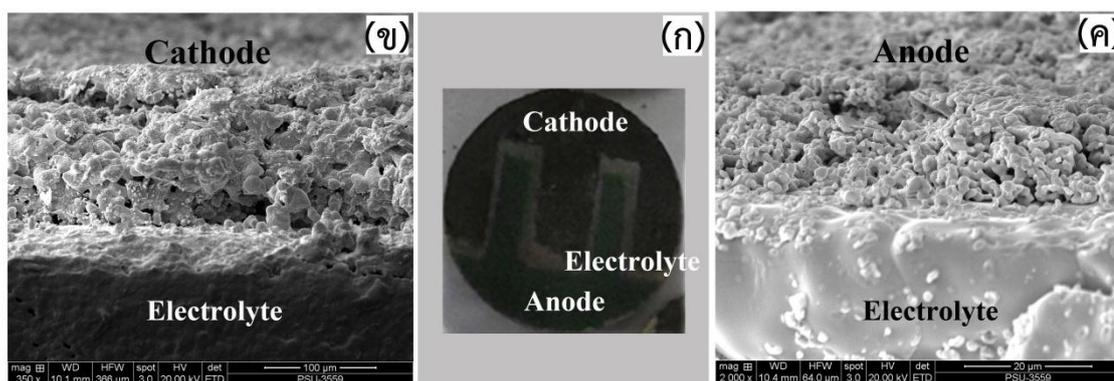


ภาพที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคหลังการเผาผนึก (ก) เซนเซอร์ SOFC (ข) โครงสร้างจุลภาคผิวหน้าชั้นแอโนดของสาร NiO+GDC₁₀ (ค) โครงสร้างจุลภาคผิวหน้าชั้นแคโทด 50wt%BYCF+50wt%GDC₁₀ (ง) โครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์ของสาร GDC₁₀

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังการเผาผนึกเม็ดเซรามิกเชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ประเทศอังกฤษ อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.5

จากภาพที่ 4.5 (ก) เซรามิกเชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งนำมาวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าเพื่อแสดงโครงสร้างจุลภาค โดยภาพที่ 4.5 (ข) โครงสร้างจุลภาคผิวหน้าชั้นแอโนดของสาร $\text{NiO}+\text{GDC}_{10}$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่ามีขนาดรูพรุน (Pore size) ในระดับ 5 ไมโครเมตร ภาพที่ 4.5 (ค) โครงสร้างจุลภาคผิวหน้าชั้นแคโทด $50\text{wt}\%\text{BYCF}+50\text{wt}\%\text{GDC}_{10}$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 5 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่ามีขนาดรูพรุน (Pore size) ในระดับ 1 ไมโครเมตร ซึ่งชั้นของแคโทดและแอโนดเป็นชั้นที่ต้องดูดซับก๊าซมีเทน ขนาดรูพรุนที่เยอะทำให้มีพื้นที่สัมผัสกับก๊าซมากขึ้น เพิ่มปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Lee et al., 2015) และรีดักชัน (Amaya et al., 2017) และเพิ่มค่าความหนาแน่นของพลังงานต่อพื้นที่ได้ดี (Huang et al., 2018)

ส่วนโครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์ของสาร GDC_{10} เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง คุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ ต้องมีความหนาแน่นสูงไม่มีรูพรุน (High density) ดังภาพที่ 4.5 (ง) พบว่าเม็ดเกรนของอนุภาค GDC_{10} มีการเชื่อมติดกันอย่างแน่นหนา ไม่มีรูพรุนเกิดขึ้นบนพื้นผิวหน้า ป้องกันการไหลทะลุผ่านของก๊าซจากชั้นแอโนดและแคโทดสามารถทำปฏิกิริยาส่งผ่านไอออนออกไซด์ได้ดี (Daza et al., 2018) ทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย (Hossain et al., 2017)



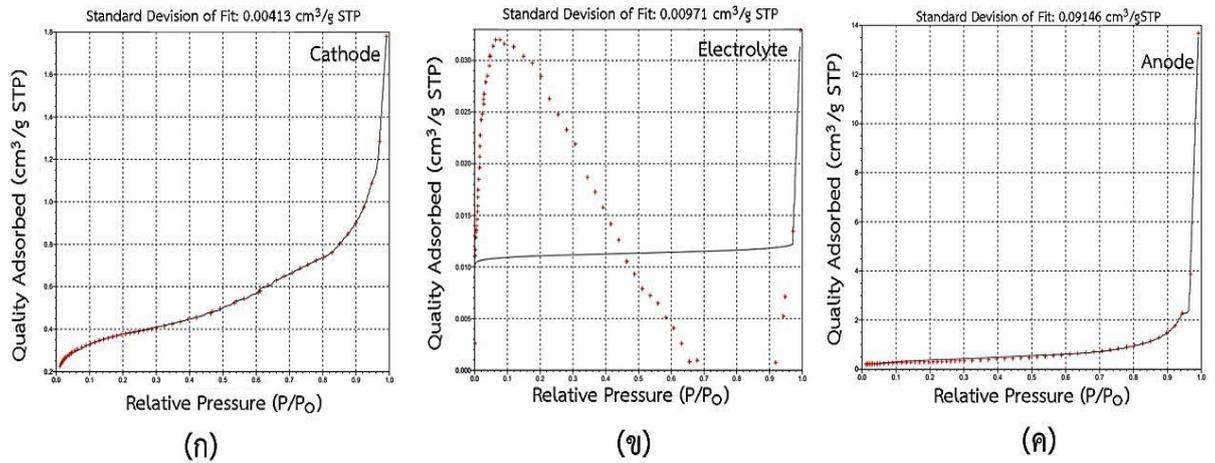
ภาพที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคภาพตัดขวางหลังการเผาผนึก (ก) เซรามิกเชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งของสาร $60\text{wt}\%\text{NiO}+40\text{wt}\%\text{GDC}_{10}$ (ข) ภาพตัดขวางชั้นแคโทดของสาร $50\text{wt}\%\text{BYCF}+50\text{wt}\%\text{GDC}_{10}$ (ค) ภาพตัดขวางผิวหน้าชั้นแอโนดของสาร $60\text{wt}\%\text{NiO}+40\text{wt}\%\text{GDC}_{10}$

จากภาพที่ 4.6 (ก) โครงสร้างจุลภาคภาพตัดขวางของเซรามิกเชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งหลังการเผาผนึก โดยภาพที่ 4.6 (ข) แสดงภาพตัดขวางผิวหน้าชั้นแคโทดของสาร

50wt%BYCF+50wt%GDC₁₀ แสดงให้เห็นว่าชั้นความบางของแคโทด 80 ไมโครเมตร มีการเชื่อมติดกันระหว่างชั้นได้ดี ภาพที่ 4.5 (ค) โครงสร้างจุลภาคภาพตัดขวางผิวหน้าชั้นแอโนดของสาร 60wt%NiO+40wt%GDC₁₀ พบว่ามีชั้นความบาง 40 ไมโครเมตร ซึ่งบางกว่าชั้นแคโทด แต่มีการเชื่อมติดกันระหว่างชั้นได้ดีเช่นเดียวกับกับชั้นแคโทด ซึ่งการใช้เทคนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิส ทำให้ชั้นผิวมีความบางและเกิดรูพรุน (Reolon et al., 2014) ลดค่าความต้านทานทางไฟฟ้าเชิงพื้นที่ได้ดี ส่งผลให้ลดความสูญเสียของอิเล็กตรอนเมื่อปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง (Shi et al., 2017)

4.4 วิเคราะห์พื้นที่จำเพาะและปริมาตรความพรุนของเซนเซอร์ SOFC

ผลการวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ผสมของแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และแอโนด ถูกนำไปทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยหลักการวัดดูดซับด้วยก๊าซ (Surface area and porosity analyzer) ใช้หลักการวัดปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิวของอนุภาคแบบ Static volumetric gas adsorption ระบบปฏิบัติการ wachi จากภาพที่ 4.7 แสดงไอโซเทอมการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารประกอบออกไซด์ออกไซด์แนวแกน X แสดงค่า P/P_0 เป็นค่าความดันของก๊าซไนโตรเจนที่ผ่านเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา แกน Y แสดงปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนี้ ภาพที่ 4.7(ก) กราฟไอโซเทอมแคโทดเป็นแบบที่ II โดยจำแนกตามระบบ IUPAC เป็นรูปแบบปกติของไอโซเทอมที่ตัวดูดซับรูพรุนขนาดใหญ่ (microporous) หรือมีลักษณะการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจึงเกิดเป็นหลายชั้นจากไอโซเทอมนีจุดเปลี่ยนโค้ง แสดงถึงการดูดซับแบบชั้นเดียวที่เสร็จสมบูรณ์ จากนั้นความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ ในขณะที่ ภาพที่ 4.7(ข) ลักษณะกราฟไอโซเทอมอิเล็กโทรไลต์เป็นแบบ I ไอโซเทอมของการดูดซับมีลักษณะเฉพาะของสารดูดซับในรูพรุนขนาดเล็ก ลักษณะไอโซเทอมจะโค้งเข้า (concave) หาแกน X (P/P_0) สารดูดซับมีขนาดใหญ่กว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่มาก พื้นที่ผิวภายนอกน้อย ส่งผลต่อคุณสมบัติที่ดีสำหรับเป็นอิเล็กโทรไลต์เพราะส่วนนี้มีหน้าที่นำไอออนออกไซด์แต่ไม่ต้องการให้ก๊าซไหลผ่านทำให้ป้องกันการลวดวงจรไฟฟ้าภายนอกเมื่ออิเล็กโทรไลต์ทำปฏิกิริยาปล่อยอิเล็กตรอน ดังนั้นการดูดซับของอิเล็กโทรไลต์จะถูกจำกัดเนื่องจากไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ การบรรจุโมเลกุลลงในรูพรุนขนาดเล็กของสารดูดซับนี้อย่างสมบูรณ์และมีการอิมมิดิเอตที่แน่นอนโดยเกิดการเรียงตัวเป็นชั้นเดียว และภาพที่ 4.8(ค) กราฟไอโซเทอมแอโนดเป็นแบบที่ III รูปแบบของการดูดซับที่มีแรงดึงดูดที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ แต่แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันมีค่อนข้างมาก จากกรณีจะทำให้เกิดการรวมตัวกันของตัวถูกดูดซับก่อนที่การดูดซับชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวสารดูดซับมากเส้นกราฟจะโค้งออก (Convex) จากแกน X (P/P_0) จำนวนสารที่ถูกดูดซับก๊าซเพิ่มขึ้นอย่างไม่จำกัด



ภาพที่ 4.7 กราฟไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารประกอบออกไซด์
(ก) แคโทด 50wt%BYCF+50wt%GDC₁₀ (ข) อิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ (ค) แอโนด
60wt%NiO+ 40wt%GDC₁₀

จากตารางที่ 4.3 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของสารประกอบออกไซด์ในชั้นแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และแอโนด ที่มีความแตกต่างกันจากการเติมสารแคโทด 50wt%BYCF+50wt%GDC₁₀ แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย มีค่า 1.3506 ตารางเมตรต่อกรัม 0.002752 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และ 8.151520 นาโนเมตร ตามลำดับ ในส่วนของอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่า 0.1401 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนรวม 5×10^{-5} ตารางเซนติเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 1.439490 นาโนเมตร และแอโนด 60wt%NiO+40wt%GDC₁₀ มีค่า 1.0783 ตารางเมตรต่อกรัม 0.021154 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม 78.47491นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งในส่วนของแคโทดและแอโนดปริมาตรรูพรุนมีค่ามากทำให้สามารถรับการปะทะของก๊าซ และดูดซับได้ดีขึ้น (Pikalova et al., 2018) ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างจุลภาคภาพที่ 4.5(ข-ค) ขั้วแอโนด แคโทด ขนาดเกรนมีช่องว่างระหว่างกันเยอะ ส่วนขั้ว อิเล็กโทรไลต์มีขนาดเกรนเรียงตัวติดกันอย่างหนาแน่นไม่ต้องการพื้นที่สัมผัสจากก๊าซในระบบทดสอบเซนเซอร์ SOFC ซึ่งมีความสัมพันธ์กับภาพที่ 4.5(ง) โครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์มีขนาดเกรนเรียงตัวติดกันอย่างหนาแน่นไม่มีลักษณะความเป็นรูพรุนให้เห็นบนชั้นผิว

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของสารประกอบออกไซด์ในชั้นแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และแอโนด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบของสาร (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุนรวม (ตารางเซนติเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
แคโทด	50wt%BYCF +50wt%GDC ₁₀	1.3506	0.002752	8.151520
อิเล็กโทรไลต์	GDC ₁₀	0.1401	0.000050	1.439490
แอโนด	60wt%NiO +40wt%GDC ₁₀	1.0783	0.021154	78.47491

4.5 ผลการวิเคราะห์สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง TMA

สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน TEC มีความสำคัญมากต่อระบบของเซลล์เชื้อเพลิง SOFC โดยใช้เครื่อง (Thermo mechanical analysis, TMA) ดังภาพที่ 4.8 ในการทดสอบ เนื่องจากเซนเซอร์มีลักษณะเป็นฟิล์มบางของชั้นแอโนดและแคโทด ที่วางบนอิเล็กโทรไลต์ ระบบการทำงานที่ความร้อนสูงทำให้ชั้นของแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ เกิดการขยายตัว ส่งผลให้ชั้นเซลล์ทั้งสามเกิดการแตกหักได้ เพื่อป้องกันการแตกหักเสียหายของชั้นเซลล์ขณะอยู่ภายใต้อุณหภูมิสูงหรือการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ดังนั้น จึงจำเป็นต้องปรับแต่ง TEC ทั้งชั้นแอโนดและแคโทดมีค่าใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ โดยการเติมสารอิเล็กโทรไลต์ผสมในแคโทด 50wt%GDC₁₀ ส่วนแอโนดเติม 40wt%GDC₁₀ ดังตารางที่ 4.4 ส่งผลให้เกิดการเชื่อมต่อที่ดีระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์กับแคโทด (Le et al., 2018) และอิเล็กโทรไลต์กับแอโนด (Jadhav et al., 2016) ช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส แสดงความสัมพันธ์ที่สอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคภาพตัดขวางที่ 4.6 ขณะเดียวกันทำให้ลดค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ (Impedance) (Zhao et al., 2012) และอีกทั้งยังเพิ่มการนำไอออนระหว่างชั้นแคโทด (Heidari et al., 2017) แอโนดได้ดี (Chavan et al., 2012)

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน TEC ระหว่าง แคโทด อิเล็กโทรไลต์ และแอโนด

สารประกอบออกไซด์	ช่วงของอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)			
	40-200	40-400	40-600	40-800
	TEC ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
แคโทด 50wt%BYCF+50wt%GDC ₁₀	10.89	10.80	10.46	12.34
อิเล็กโทรไลต์ GDC ₁₀	10.73	10.91	11.47	12.95
แอโนด 60wt%NiO+40wt%GDC ₁₀	10.37	11.88	11.38	11.84

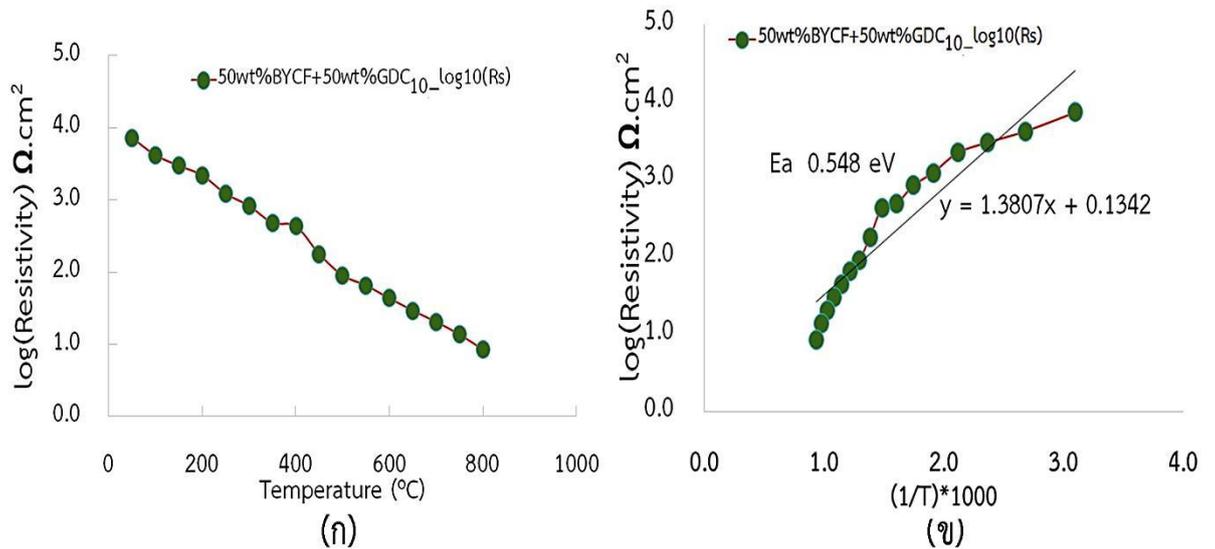


ภาพที่ 4.8 เครื่องทดสอบการขยายตัวทางความร้อน TMA โดยแสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน

4.6 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรง

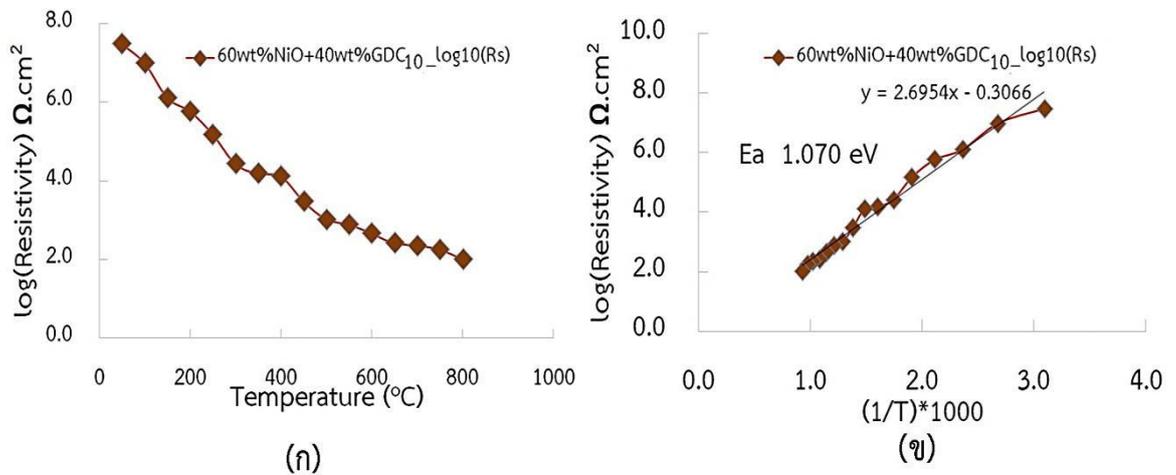
ผลความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของสารแคโทด 50wt%BYCF+50wt%GDC₁₀ ดังภาพที่ 4.9 ก โดยอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส มีค่าความต้านทาน 7.270 โอห์ม อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่าความต้านทาน 4.32 โอห์ม ในขณะที่ 600 และ 800 องศาเซลเซียส มีค่าความต้านทาน 0.4 กิโลโอห์ม และ 8.48 โอห์ม ตามลำดับ แสดงให้เห็นค่าความต้านทานมีค่าที่ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์สัณฐานของสารด้วยเครื่อง XRF สารประกอบภายในของ 50wt%BYCF + 50wt% GDC₁₀ มีส่วนผสมของ Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ (Co₂Z), Ba₄Y₂O₇ CeO₂ และ Ba_{0.95}FeY_{0.05}O_{2.81} ซึ่งมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดีเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น (Suklueng et al., 2014) จากข้อมูลค่าความต้านทานทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงทางอุณหภูมิสามารถนำไปวิเคราะห์ค่าพลังงาน ก่อกัมมันต์ดังภาพที่ 4.9(ข) พบว่ามีค่าถึง

0.548 eV ซึ่งอยู่ในช่วงที่สามารถเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ง่ายเหมาะกับการนำไปใช้งานสำหรับขั้วแคโทด



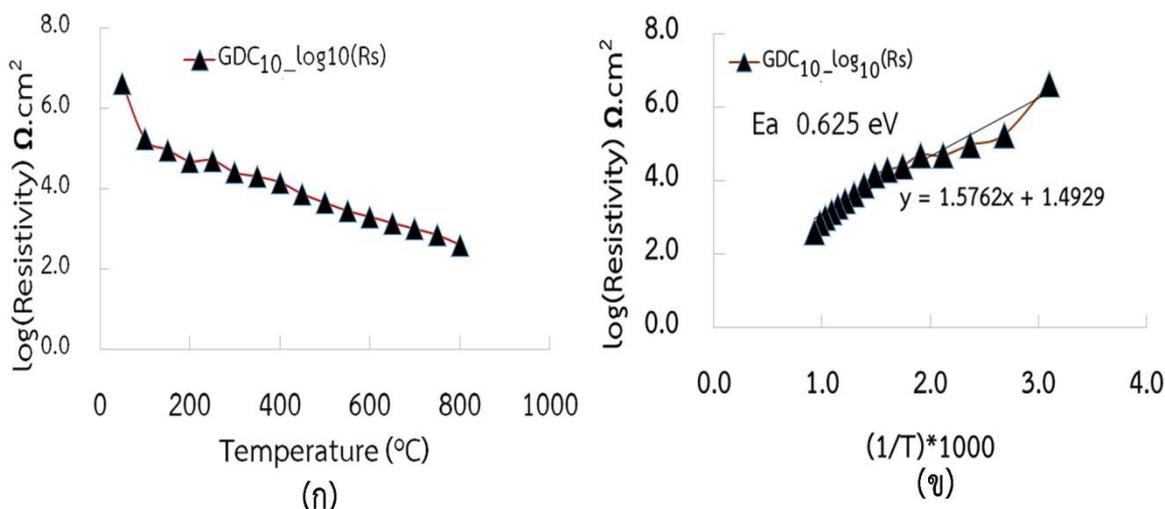
ภาพที่ 4.9 (ก) กราฟแสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของสารแคโทด 50wt%BYCF+ 50wt%GDC₁₀ (ข) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสารแคโทด 50wt%BYCF+ 50wt%GDC₁₀

ผลความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของสารแอโนด 60wt%NiO+40wt%GDC₁₀ ดังภาพที่ 4.10 (ก) โดยอุณหภูมิที่ 50 ถึง 450 องศาเซลเซียสมีค่าความต้านทานลดลงที่ไม่คงที่ ในขณะที่ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส มีค่าความต้านทานลดลงอย่างต่อเนื่องมีค่า 2.58 โอห์ม ถึง 1.89 โอห์ม ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF สารประกอบภายในของ 60wt%NiO +40wt% GDC₁₀ มีส่วนผสมของ CeO, Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ และ NiO ซึ่งมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดีเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถดูดซับก๊าซได้ดีเมื่อทำปฏิกิริยาทางเคมี จากข้อมูลค่าความต้านทานทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงทางอุณหภูมิสามารถนำไปวิเคราะห์ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ดังภาพที่ 4.10 (ข) พบว่ามีค่า 1.070 eV ซึ่งอยู่ในช่วงที่สามารถเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ง่ายเหมาะกับการนำไปใช้สำหรับขั้วแอโนด (Chourashiya and Jadhav, 2011)



ภาพที่ 4.10 (ก) กราฟแสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของสารแอโนด 60wt%NiO + 40wt%GDC₁₀ (ข) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสารแคโทด 60wt%NiO+40wt%GDC₁₀

ผลความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของอิเล็กโทรไลต์ GDC₁₀ ดังภาพที่ 4.11 (ก) อุณหภูมิห้องตั้งแต่ 50 ถึง 800 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความต้านทานลดลงอย่างต่อเนื่อง มีค่า 21 MΩ ถึง 1.76 KΩ ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD สารประกอบภายในของ GDC₁₀ มีส่วนผสมของ Gd₂O₃ และ CeO ซึ่งมีความสมบัติค่าความต้านทานสูงในการนำไอออนออกไซด์ (O²⁻) (Laukaitis & Virbukas, , 2013) ป้องกันกันไหลผ่านของก๊าซเมื่อทำปฏิกิริยาทางเคมี จากข้อมูลค่าความต้านทานทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงทางอุณหภูมิสามารถนำไปวิเคราะห์ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ดังภาพที่ 4.11 ข พบว่ามีค่าถึง 0.625 eV ซึ่งอยู่ในช่วงที่สามารถเร่งปฏิกิริยาเคมีนำไอออนออกไซด์ได้ดี เหมาะกับการนำไปใช้สำหรับอิเล็กโทรไลต์ (Chourashiya and Jadhav, 2011)

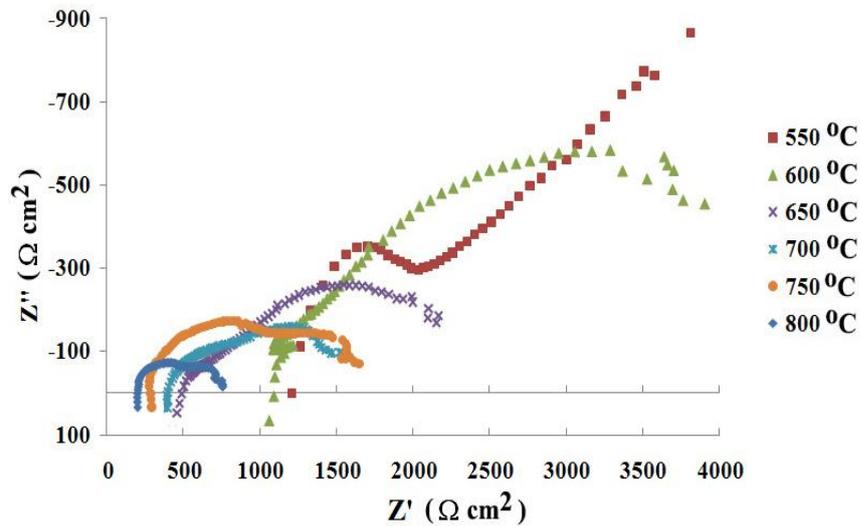


ภาพที่ 4.11 (ก) กราฟแสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสตรงของอิเล็กโทรไลต์ GDC_{10} (ข) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสารแคโทด GDC_{10}

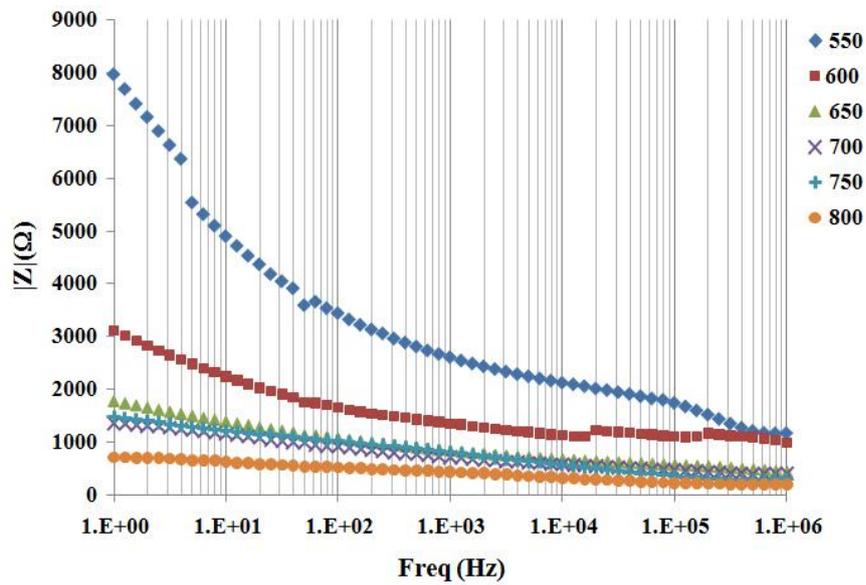
4.7 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ

ระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Testing station for SOFC) สามารถควบคุมตัวแปรทั้งหมดของการทดสอบเซนเซอร์ โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งเมื่อมีการจ่ายก๊าซ H_2 และ O_2 สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้เป็นลักษณะของไฟฟ้ากระแสตรง DC แต่ในความเป็นจริงไฟฟ้ากระแสตรงอาจจะเกิดการแกว่งจากการเปลี่ยนเฟส (กราฟ XRD) ของวัสดุภายในเซลล์ อัตราการไหลของก๊าซ การไหลของไอออนออกไซด์ (O^{2-}) ดังนั้น กระแสไฟฟ้าที่ได้มีส่วนของไฟฟ้ากระแสสลับ AC ด้วย จึงจำเป็นต้องวัดความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับด้วย Impedance Spectrometer ปรับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยผลการทดสอบแสดงผลได้สองลักษณะคือ Nyquist plot ดังภาพที่ 4.12 (Nyquist Plot) เป็นค่าของ Imaginary และ Real โดยที่ทั้งสองค่าเกิดจากเม็ดเกรนภายในของวัสดุที่เชื่อมต่อกัน ทำให้เกิดลักษณะค่าคาปาซิแตนซ์ ภายในโครงสร้างจุลภาคแอโนด แคโทดและอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพที่ 4.5 และลักษณะความเป็นชั้นของอิเล็กโทรด (ชั้นระหว่างแคโทดอิเล็กโทรไลต์และแอโนดอิเล็กโทรไลต์) แสดงค่าความเป็นคาปาซิแตนซ์เช่นกัน ดังภาพที่ 4.6 ที่สร้างเซนเซอร์และชั้นของเซลล์ (Nielsen & Hjelm, 2014) ลักษณะชั้นที่เกิดขึ้นก่อให้เกิดค่าของคาปาซิแตนซ์ (-Z") ค่าความต้านทานที่น้อยที่สุดแสดงว่าเซลล์มีการนำไอออนมากขึ้นมีผลดีต่อการผลิตกระแสไฟฟ้า คืออุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ค่าความต้านทานรวมกันระหว่าง Imaginary และ Real คือ $|Z|$ ซึ่งแปรผันตามความร้อนและความถี่ (Frequency) และความถี่ ดังภาพที่ 4.13 (Bode plot) แสดงให้เห็นว่าความร้อนมีผลต่อการลดความต้านทานภายในของชั้นเซลล์และเซนเซอร์ SOFC ความถี่ในช่วงต่ำบ่งบอกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ความถี่สูงแสดงการเกิดการส่งผ่านไอออนออกไซด์และการปลดปล่อยอิเล็กตรอน

(Y. K. Li et al., 2015) ดังนั้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสให้ค่าความต้านทานที่น้อยที่สุด และนำไอออนผลิตอิเล็กตรอนได้มากที่สุด



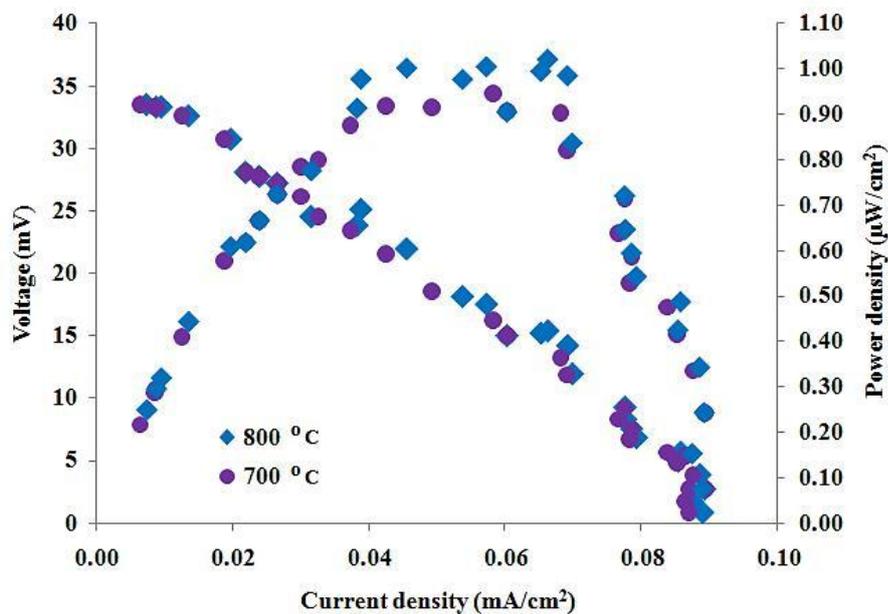
ภาพที่ 4.12 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ Nyquist Plot



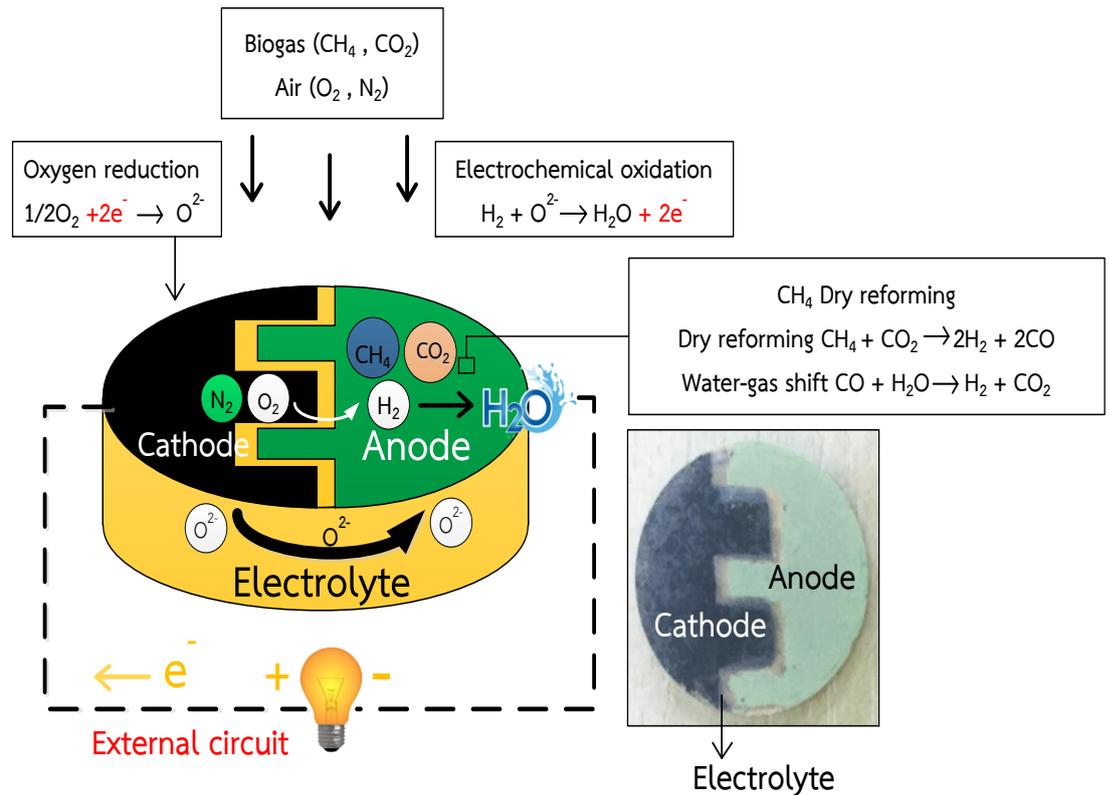
ภาพที่ 4.13 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ากระแสสลับ Bode Plot

4.8 ผลค่าความหนาแน่นพลังงาน (Power density)

เซนเซอร์ซึ่งมีพื้นฐานการทำงานมาจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสามารถผลิตกระแสและแรงดันไฟฟ้า จึงสามารถวัดค่าความหนาแน่นของพลังงาน (Power density) โดยจ่ายก๊าซชีวภาพที่อัตราการไหล 0.2 ลิตรต่อนาที ควบคุมอุณหภูมิช่วง 700 และ 800 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 4.14 พบว่าพลังงานสูงสุดมีค่าประมาณ 0.9 ไมโครวัตต์ (μW) ไม่มีความแตกต่างกันมาก ด้วยจุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ ต้องการระดับแรงดันไฟฟ้า (Voltage level) ที่มีผลต่อคุณสมบัติของก๊าซ ดังนั้นจึงทดสอบด้วยระดับแรงดันไฟฟ้าต่อเวลา โดยในสถานะที่ไม่มีโหลดทางไฟฟ้า (No load) เมื่อใช้ในการทดสอบด้วยก๊าซมีเทนที่ความเข้มข้น 99.99% มีแรงดันไฟฟ้า 34 ถึง 35 มิลลิโวลต์ (mV) ซึ่งการทดสอบนี้เป็นก๊าซมีเทนแบบมาตรฐาน



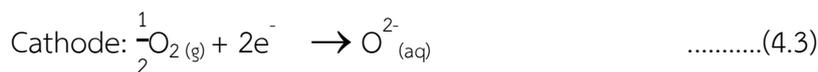
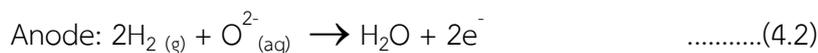
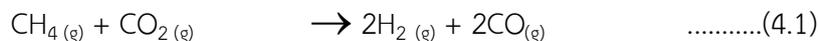
ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงความหนาแน่นของพลังงาน (Power density) ของเซนเซอร์ SOFC ขณะรับก๊าซชีวภาพอัตราการไหล 0.2 ลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.15 ไดอะแกรมแสดงการไหลของไอออนออกไซด์ (O^{2-}) ภายในเซนเซอร์จากการจ่ายก๊าซชีวภาพ ภายใต้ความร้อน 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส

การทดลองเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งทดสอบเข้าในระบบ SOFC ดังภาพที่ 4.15 โดยการฉีดก๊าซชีวภาพที่หมักแบบระบบไร้อากาศ (Anaerobic digestion) มีองค์ประกอบของก๊าซมีเทน 58 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 35 เปอร์เซ็นต์และ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 5 ถึง 7 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิภายในระบบควบคุมในช่วง 600 700 และ 800 องศาเซลเซียสหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในส่วนของแอโนดตั้งสมการที่ 4.1 โดยการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทน CH_4 ด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming) โดยใช้หลักการรีฟอร์มมิงภายในโดยตรง (Internal direct reforming, DIR) (Tran, Tran, Sakamoto, Sasaki, & Shiratori, 2017) ระบบเริ่มทำงานจากการรวมตัวของก๊าซ CH_4/CO_2 โดย CH_4 มีปฏิกิริยากับ CO_2 เร่งปฏิกิริยาด้วยสาร NiO ที่อุณหภูมิสูงผลที่ได้คือ H_2 และ CO เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งใช้ อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ขึ้นที่ขั้วแคโทดตั้งสมการที่ 4.2 ไอออนนั้นจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังพื้นที่ผิวระหว่างขั้วแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ ณ บริเวณนี้ออกซิเจนไอออนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและอิเล็กตรอน (e^-) ออกมาโดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอก แล้ววนกลับเข้ามาทำปฏิกิริยา

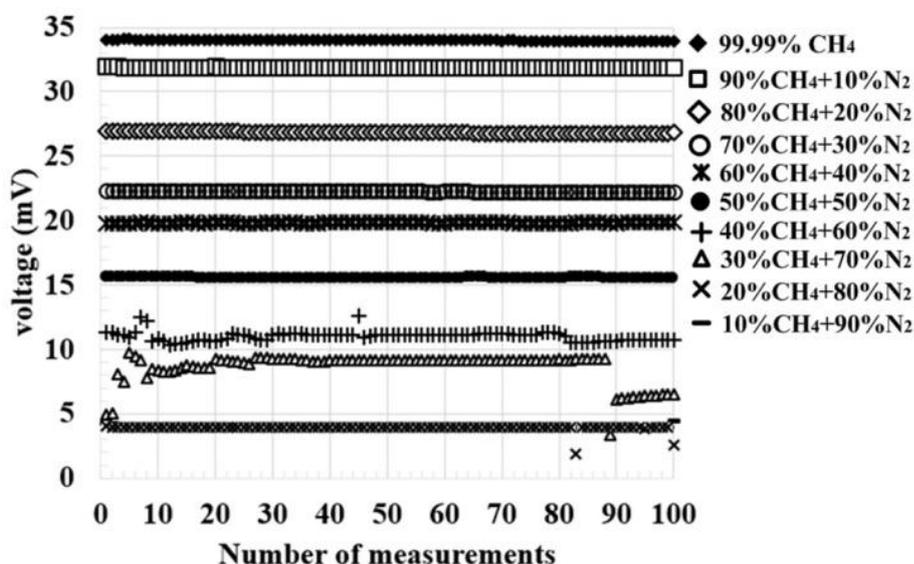
กับออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ณ พื้นที่ผิวระหว่างขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดออกซิเจนไอออนอีกครั้งหนึ่ง ดังสมการที่ 4.3



เมื่อเกิดการ Dry reforming ในขั้วของแอโนด ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) โดยก๊าซไฮโดรเจนจ่ายเข้าสู่ขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับไอออนออกไซด์ O^{2-} ทำให้เกิดการรวมตัวของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนเกิดเป็นน้ำ H_2O และปล่อยอิเล็กตรอน 2e^- ออกสู่วงจรไฟฟ้าภายนอกดังสมการที่ 4.2 ในขณะเดียวกันด้านแคโทดเมื่อได้รับก๊าซที่มีองค์ประกอบของอากาศซึ่งมีออกซิเจนประมาณ 21 เปอร์เซ็นต์ เมื่อก๊าซออกซิเจนจ่ายเข้าสู่ขั้วของแคโทดรวมกับ 2e^- ที่รับมาจากวงจรไฟฟ้าภายนอก ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ปล่อยไอออนออกไซด์ O^{2-} เข้าสู่ขั้วของอิเล็กโทรไลต์ ดังสมการที่ 4.3 ซึ่งในระบบของเซนเซอร์ SOFC แตกต่างจากระบบเซลล์เชื้อเพลิงทั่วไป เนื่องจากเซนเซอร์ที่ออกแบบใหม่ ไอออนออกไซด์ O^{2-} ไหลผ่านช่องว่างระหว่างแอโนดและแคโทดเป็นแนวโค้งผ่าน ดังภาพที่ 4.15

4.8 ผลระดับแรงดันไฟฟ้าจากการทดสอบปริมาณก๊าซมีเทนมาตรฐาน

จากภาพที่ 4.16 แสดงผลการทดสอบระดับแรงดันไฟฟ้าของเซนเซอร์ SOFC จำนวนการทดสอบด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์แบบบันทึกผลข้อมูล จำนวน 100 ครั้ง ทดสอบแบบไม่มีโหลดไฟฟ้า (No-load) ขณะรับก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ผลปรากฏว่าแรงดันไม่คงที่ จึงทำให้ไม่สามารถบันทึกค่าออกมาในรูปแบบกราฟได้ แต่ในขณะอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถบันทึกผลข้อมูลระดับแรงดันที่แปรผันกับก๊าซมีเทนได้ ดังภาพที่ 4.5 และตารางที่ 4.5 แรงดันไฟฟ้าจากการทดลองพบว่าก๊าซมีเทน 99.99 ถึง 50 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าระดับแรงดันไฟฟ้าคงที่ คงที่ มีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard division) น้อย ในขณะที่ 40 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์ มีค่าระดับแรงดันไฟฟ้าไม่คงที่ ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานจึงมีค่าที่สูงขึ้น และที่ 20 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าระดับแรงดันไฟฟ้าที่เท่ากัน ไม่สามารถบอกความแตกต่างของปริมาณเปอร์เซ็นต์ก๊าซมีเทนได้ (Kim et al., 2018) ได้อธิบายการทดลองเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งโดยแคโทด BSCF-GDC₁₀ อิเล็กโทรไลต์ GDC และแอโนด NiO-GDC ให้ระดับแรงดันที่ค่อนข้างคงที่ 0.7 โวลต์ กระแส 0.55 แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร อุณหภูมิในการทดสอบ 550 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงแรงดันไฟฟ้าเซนเซอร์ Voltage-number of measurement (flow rate 0.2 L/min) ทดสอบแบบ No-load ขณะรับก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.5 แรงดันไฟฟ้าของเซนเซอร์ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์มีเทน 10 ถึง 99.99 เปอร์เซ็นต์ แต่แต่ละเปอร์เซ็นต์ทดสอบจำนวน 100 ครั้ง

แรงดัน ไฟฟ้า (mV)	เปอร์เซ็นต์ก๊าซมีเทนต่อก๊าซไนโตรเจนมาตรฐาน %(CH ₄ :N ₂)									
	99.99:0	90:10	80:20	70:20	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
\bar{x}	33.980	31.872	26.849	22.305	19.853	15.504	11.007	8.613	4.002	3.948
SD	0.035	0.013	0.066	0.029	0.024	0.044	0.362	1.172	0.066	0.251

4.7 ผลระดับแรงดันไฟฟ้าจากการทดสอบปริมาณก๊าซชีวภาพจากโรงงาน

ผลระดับแรงดันไฟฟ้าจากการทดสอบปริมาณก๊าซชีวภาพจากสหกรณ์กองทุนสวนยางจังหวัดสงขลา และโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร เพื่อให้เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงสามารถใช้งานได้จริงและมีความถูกต้องสูง นำค่าระดับแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากเซนเซอร์เปรียบเทียบกับค่าระบบก๊าซมาตรฐาน ด้วยเครื่องวัดก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อหาระดับการแปรผันตามของแรงดันไฟฟ้า โดยทำการทดสอบ 3 ครั้งแล้วมีค่าเฉลี่ยก๊าซมีเทน 58 % ค่าความผิดพลาด (Standard deviations) 0.403 เปอร์เซ็นต์ และประกอบด้วยก๊าซไนโตรเจน N₂ คาร์บอนไดออกไซด์ CO₂ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ H₂S ดัง ตารางที่ 4.6 ในส่วนของโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร จากข้อมูลของการทดสอบด้วย GC มีค่าเฉลี่ยก๊าซมีเทน 60% ค่าความผิดพลาด (Standard deviations) 1.461

เปอร์เซ็นต์ จึงนำมาเปรียบเทียบกับก๊าซที่ได้จากการผสม $60\%CH_4+40\%N_2$ แสดงดังภาพที่ 4.17 จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าก๊าซที่เกิดจากการผสมก๊าซมาตรฐาน และก๊าซชีวภาพจากโรงงานมีความแตกต่างกันประมาณ 10.434 เปอร์เซ็นต์ ดังตารางที่ 4.8 ความต่างที่เกิดขึ้นจากก๊าซชีวภาพในโรงงาน ให้ค่าแรงดันไฟฟ้าสูงกว่า ก๊าซมีเทนมาตรฐานที่เกิดจากการผสม สามารถอธิบายได้ดังนี้

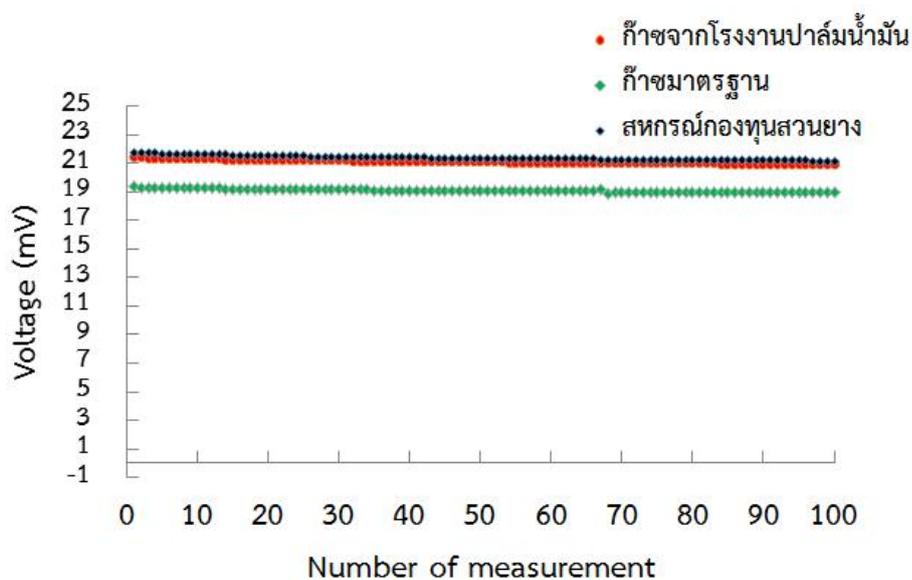
1. จากหลักการ Dry reforming ในสมการที่ (4.1) เป็นการทำงานของขั้วแอโนดใน เซนเซอร์ การเปลี่ยนก๊าซมีเทน CH_4 เป็นก๊าซไฮโดรเจน H_2 ได้ดี เมื่อมีก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ CO_2 เพิ่มมากขึ้น จากการเปรียบเทียบก๊าซทั้งสอง ก๊าซจากโรงงาน มีคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่า ในขณะที่ ก๊าซมาตรฐานไม่มีส่วนผสมของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้น ก๊าซชีวภาพจากโรงงาน ให้ค่าแรงดันไฟฟ้าสูงกว่า
2. ก๊าซจากโรงงานมีองค์ประกอบของก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ H_2S เล็กน้อย เนื่องจากตาม หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) ในสมการที่ (4.2) ขั้ว แอโนดมีความไวต่อก๊าซที่มีโครงสร้างของไฮโดรเจน H_2 ดังนั้น อาจมีความเป็นไปได้ที่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีส่วนในการเร่งปฏิกิริยาให้แรงดันไฟฟ้าของเซนเซอร์สูงขึ้นในปริมาณ ที่น้อยมาก แต่อาจมีความเป็นไปได้ที่ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่งผลต่อเม็ดเซนเซอร์ SOFC เมื่อใช้งานหลายครั้งเนื่องจากซัลเฟอร์ S เกาะปิดหน้าพื้นผิวสัมผัสของแอโนด

ตารางที่ 4.6 ผลการทดสอบ Gas Chromatography (GC) จากสหกรณ์กองทุนสวนยางจังหวัด สงขลา

ก๊าซชีวภาพ (สภย.) สงขลา	องค์ประกอบก๊าซชีวภาพเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (%Volume)				
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	H_2S (ppm)
ทดสอบครั้งที่ 1	0.000	3.727	57.972	38.798	-
ทดสอบครั้งที่ 2	0.000	6.605	58.769	34.944	-
ทดสอบครั้งที่ 3	0.000	8.555	58.263	33.182	-
\bar{X}	0.000	6.296	58.334	35.641	-
SD	0.000	2.429	0.403	2.872	-

ตารางที่ 4.7 ผลการทดสอบ Gas Chromatography (GC) จากโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร

ก๊าซชีวภาพโรงงานปาล์ม	องค์ประกอบก๊าซชีวภาพเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (%Volume)				
	H ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ S (ppm)
ทดสอบครั้งที่ 1	0.000	5.286	61.072	35.333	923.893
ทดสอบครั้งที่ 2	0.000	4.921	60.592	34.781	953.304
ทดสอบครั้งที่ 3	0.000	4.793	58.336	34.886	956.115
\bar{X}	0.000	5.000	60.000	35.000	944.437
SD	0.000	0.256	1.461	0.293	17.847



ภาพที่ 4.17 เปรียบเทียบระดับแรงดันไฟฟ้า (mV) เซลล์เชื้อเพลิงในระบบทดสอบ SOFC ทดสอบโดยใช้ก๊าซมาตรฐาน ก๊าซชีวภาพจากโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร และ สกย. จังหวัดสงขลาสงขลา

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบระดับแรงดันไฟฟ้า (mV) เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงในระบบทดสอบ SOFC ทดสอบโดยใช้ก๊าซมาตรฐาน ก๊าซชีวภาพจากโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร และ สกย. จังหวัดสงขลาทดสอบตัวอย่างละ 100 ครั้ง

แรงดันไฟฟ้า (mV)	ก๊าซมาตรฐาน	ก๊าซชีวภาพ (สกย.) สงขลา	ก๊าซชีวภาพโรงงานปาล์ม
\bar{X}	19.090	21.082	21.375
SD	0.116	0.157	0.132
% difference	-	11.96	10.434

จากการทดลองโดยรวมเซนเซอร์ใช้งานได้ดีสามารถวัดค่าปริมาณก๊าซมีเทน ที่มา จากก๊าซชีวภาพได้เป็นอย่างดี และแปรผันเป็นแรงดันไฟฟ้า ตัวอย่างจากโรงงานปาล์มน้ำมันจังหวัดชุมพร และสหกรณ์กองทุนสวนยางจังหวัดสงขลา แต่มีข้อจำกัดอยู่ที่ค่ามีเทนค่อนข้างต่ำมากในช่วง 30 ถึง 10% แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้ไม่คงที่ และ ขนาดแรงดันไฟฟ้าที่เท่ากัน ไม่สามารถแยกได้ว่ามี ปริมาณมีเทนมีกี่เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตาม ส่วนใหญ่การหมักก๊าซในโรงงานมี มีเทนอยู่ประมาณ 70-60% ซึ่งเป็นช่วงที่ไม่โครเซนเซอร์จากงานวิจัยนี้สามารถวัดแรงดันไฟฟ้าได้ 21.082 mV ค่าความ ผิดพลาดอยู่ที่ 0.132 เป็นคุณสมบัติเฉพาะของเซนเซอร์ ซึ่งในการใช้งานจริงนำตัวเซนเซอร์เชื่อมต่อ เข้ากับ ระบบให้ความร้อน จอแสดงผล และบอร์ดควบคุมให้เป็นระดับที่ตรงกับผลของวัดปริมาณก๊าซ GC ก็สามารถใช้งานได้

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

จากผลการทดสอบทั้งหมดของงานวิจัยจุดเด่นคือ การแปรผันค่ามีเทนของ เซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง จากก๊าซชีวภาพน้ำยางข้นและการหมักของทะเลสาบปาล์ม ซึ่งนำมาเปรียบเทียบกับ การทดสอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี GC มีค่าก๊าซมีเทนเฉลี่ย 58 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์ จากการทดสอบ 3 ครั้ง ในขณะที่เซนเซอร์ให้ค่าแรงดันไฟฟ้าเฉลี่ย 21.082 mV ทดสอบจำนวน 100 ครั้ง ค่าความผิดพลาดอยู่ที่ 0.132 ซึ่งเป็นคุณสมบัติมาตรฐานและมีค่าความน่าเชื่อถือมากขึ้น ความหนาแน่นของพลังงานสูงถึง 1 ไมโครวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้น เมื่อนำค่าแรงดันไฟฟ้าจากการผสมก๊าซมาตรฐาน เปรียบเทียบกับก๊าซชีวภาพจากโรงงาน มีค่าความแตกต่างกันประมาณ 10.434 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามเนื่องจากข้อจำกัดด้วยปริมาณก๊าซมีเทน ที่ระดับต่างๆ ไม่สามารถหาได้จาก แหล่งหมักจากที่ต่างๆได้ จึงได้ทำการผสมก๊าซมีเทน และก๊าซไนโตรเจนในอัตราส่วน (99.99:0 10:90 20:80 30:70 40:60 50:50 60:40 70:30 80:20 90:10) ได้ผลเป็นค่าระดับแรงดันไฟฟ้าที่แปรผันตามปริมาณก๊าซมีเทน โดยเฉพาะผสม 99.99 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์ ในส่วนนี้ เซนเซอร์ทำงานได้ดี ในขณะที่ 30 เปอร์เซ็นต์ ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ เซนเซอร์ให้ความผิดพลาดสูงมากขึ้น ส่วนในช่วง 20 เปอร์เซ็นต์ และ 10 เปอร์เซ็นต์ เซนเซอร์ให้ระดับไฟฟ้าเดียวกัน คือประมาณ 4 มิลลิโวลต์ (mV) ไม่สามารถบ่งบอกปริมาณก๊าซมีเทนได้ ถึงแม้ว่าเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงในงานวิจัยสามารถตรวจจับมีเทนในช่วง 30 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์ได้น้อยและไม่เที่ยงตรง แต่อย่างไรก็ตามปริมาณก๊าซชีวภาพโดยทั่วไปที่มีองค์ประกอบของก๊าซมีเทน 60 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรสามารถตรวจจับและแปรผลได้เที่ยงตรง สามารถใช้งานได้

จากข้อมูลแรงดันไฟฟ้าของเซนเซอร์เซลล์ SOFC ทดสอบด้วยก๊าซที่ได้จากการผสม และเก็บจากโรงงาน ก๊าซชีวภาพจากโรงงานให้ค่าแรงดันไฟฟ้าสูงกว่า 10.434 เปอร์เซ็นต์ สามารถอธิบายด้วยหลักการ Dry Reforming ในสมการที่ 4.1 เนื่องจากการผลิตแรงดันไฟฟ้าได้ดีขึ้นของ เซนเซอร์ต้องการก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้น ข้อดีของเซนเซอร์ชนิดนี้คือ สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูง 800 องศาเซลเซียสและทนต่อการกัดกร่อน เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นเซรามิกเหมาะกับการนำไปใช้ทดสอบในระบบที่มีความร้อนสูงเช่นระบบ Stream reforming หรือระบบใดๆ ที่ต้องการวัดค่าก๊าซมีเทนที่มีความร้อนสูง

จากการขึ้นรูปเมตเซนเซอร์ SOFC ด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสพบว่า มีข้อดีคือขึ้นรูปง่ายสามารถสร้างชั้นพื้นผิวในระดับบางถึงนาโนเมตร มีการเชื่อมต่อระหว่างชั้น อิเล็กโทรไลต์ แคโทด อิเล็กโทรไลต์แอโนด มีปริมาณรูพรุนมาก ทำให้เกิดการดูดซับก๊าซได้ดี แต่ขณะเดียวกันการ

ชั้นรูปเซนเซอร์ SOFC มีอุปสรรคในการทดลองในขั้นตอนการสเปร์ย์เนื่องจากต้องใช้ความชำนาญสูง เพราะขอบชั้นพื้นผิวหน้าแอโนด และแคโทด หลุดร่อนได้ง่าย ไม่เป็นไปตามที่ออกแบบ

ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองตามทฤษฎีการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าอธิบายด้วยหลักการ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนในการเร่งปฏิกิริยาตามสมการที่ 4.1-4.3 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดปฏิกิริยา อาศัยองค์ประกอบของอากาศซึ่งอยู่ในท่ออะลูมินา เชื่อมติดกับเมมเบรนเซนเซอร์ SOFC จากการทดลองผลปรากฏว่าแรงดันไฟฟ้าจะเริ่มลดลงอย่างต่อเนื่อง ในปริมาณต่ำ ซึ่งอาจจะสูญเสียก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่ออะลูมินา แต่ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าก็ยังเกิดขึ้นอยู่ จากข้อสันนิษฐานในการทดลองพบว่าอาจจะเกิดจากองค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์ คือสาร แกโดลิเนียมเจอร์เมียม (GDC₁₀) ซึ่งสัมผัสกับอากาศภายนอกท่ออะลูมินา ดังภาพที่ 3.19 ด้วยคุณสมบัติของสารซีเรียออกไซด์สามารถดูดซับออกซิเจนได้ดีที่อุณหภูมิสูง 600-800 องศาเซลเซียส ดังนั้น ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นอาจจะมี การนำออกซิเจนจากการดูดซับสารซีเรียในชั้นของอิเล็กโทรไลต์

งานวิจัยนี้สามารถพัฒนาสารออกไซด์ในชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้เริ่มปฏิกิริยาในอุณหภูมิที่ต่ำได้แต่ให้ค่าของแรงดันไฟฟ้าที่แปรผันกับปริมาณก๊าซมีเทนยังคงประสิทธิภาพ เช่น สารซมมาเรียม เจือด้วยซีเรีย (Samarium doped ceria) พัฒนารูปแบบเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ปรับแต่งพื้นผิวหน้าให้มีช่องว่างระหว่างชั้นแคโทดและแอโนดที่แคบลงในระดับมิลลิเมตร และความบางของอิเล็กโทรดให้บางลงในระดับ 1 ถึง 10 ไมโครเมตร เพื่อความไวในการตรวจจับมีเทน (Sensitivity) และยังสามารถพัฒนาระบบเซนเซอร์แบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งให้เป็นเครื่อง ที่พกพาง่ายเมื่อนำไปทดสอบวิเคราะห์ก๊าซชีวภาพภายนอกสถานที่

บรรณานุกรม

- สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. (2560), ผลการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ, วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ 189.
- ศรียรัตน์.ช่วยบุญ. (2556), สมรรถนะของเครื่องยนต์สันดาปภายในชนิดจุดระเบิดด้วยประกายไฟที่ดัดแปลงเพื่อใช้ก๊าซผสม CH_4 , H_2 และ CO_2 เป็นเชื้อเพลิง, คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเครื่องกล, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- สมนึก.บุญพาไสว. (2548), เซลล์เชื้อเพลิง."
- ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว. (2557), โครงการวิจัยการศึกษาสภาวะในการเตรียมโลหะออกไซด์ผสมทองแดงและ เหล็กต่อคุณสมบัติเฉพาะและการเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์.
- ฉัตรริยะ.ศิริสัมพันธ์วงศ์. (2012), เซลล์เชื้อเพลิงเทคโนโลยีแห่งอนาคตหรือเซลล์เชื้อเพลิงเทคโนโลยีแห่งทศวรรษ ที่ 10, วารสารวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ (*NSRU Science and Technology Journal*) 4 (4):35-42.
- พัฒนพงษ์.สงวนรักษ์. (2545), การออกแบบหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วิรัตน์รอง แสงอรุณเลิศ. (2012) เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนเทคโนโลยีสีเขียว, วารสารวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ (*NSRU Science and Technology Journal*) 4 (4):7-14.
- เลิศ แสงอรุณ. (2012), เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนเทคโนโลยีสีเขียว, วารสารวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ (*NSRU Science and Technology Journal*), 4(4), 7-14.
- Anjaneya, K. C., Manjanna, J., Nayaka, G. P., Ashwin Kumar, V. M., Govindaraj, G., & Ganesha, K. N. (2014). Citrate-complexation synthesized $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC₁₅) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Physica B: Condensed Matter*, 447, 51-55. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.04.056>
- Azizi, M. A., Brouwer, J., & Dunn-Rankin, D. (2016). Analytical investigation of high temperature 1 kW solid oxide fuel cell system feasibility in methane hydrate recovery and deep ocean power generation. *Applied Energy*, 179, 909-928. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.119>

- Bompard, E., Napoli, R., Wan, B., & Orsello, G. (2008). Economics evaluation of a 5 kW SOFC power system for residential use. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12), 3243-3247. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene>. 2008.04.017
- Charnnok, B., Suksaroj, T., Boonswang, P., & Chaiprapat, S. (2013). Oxidation of hydrogen sulfide in biogas using dissolved oxygen in the extreme acidic biofiltration operation. *Bioresource Technology*, 131, 492-499. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech>.2012.12.114
- Chourashiya, M. G., & Jadhav, L. D. (2011). Synthesis and characterization of 10%Gd doped ceria (GDC) deposited on NiO-GDC anode-grade-ceramic substrate as half cell for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(22), 14984-14995. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene>.2010.12.083
- Kakaç, S., Pramuanjaroenkij, A., & Zhou, X. Y. (2007). A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(7), 761-786. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene>.2006.11.028
- Larminie, J. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*.
- Manenti, F., Pelosato, R., Vallevi, P., Leon-Garzon, A. R., Dotelli, G., Vita, A., . . . Aricò, A. S. (2015). Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42), 14640-14650. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene>.2015.08.055
- Porpatham, E., Ramesh, A., & Nagalingam, B. (2007). Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 2057-2065. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene>.2006.09.001
- Steele, B. C., & Heinzel, A. (2011). Materials for fuel-cell technologies *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 224-231): World Scientific.
- Yoo, S., Choi, S., Shin, J., Liu, M., & Kim, G. (2012). Electrical properties, thermodynamic behavior, and defect analysis of $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ infiltrated into YSZ scaffolds as cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *RSC Advances*, 2(11), 4648-4655.

- Amaya, D. M., Estrada, D., Hotza, D., Rodrigues Neto, J. B., & Escobar, J. A. (2017). Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(16), 5233-5237. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.002>
- Appleby, A., & Foulkes, F. (, 1993). Fuel cell handbook, 1989. *Chpters*, 1, 3-7.
- Azizi, M. A., Brouwer, J., & Dunn-Rankin, D. (2016). Analytical investigation of high temperature 1 kW solid oxide fuel cell system feasibility in methane hydrate recovery and deep ocean power generation. *Applied Energy*, 179, 909-928. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.119>
- Basu, S., Verma, A., Agrawal, D., Mohapatra, Y., & Katiyar, R. S. (2007). Effect of uniform and periodic doping by Ce on the properties of barium strontium titanate thin films. *Journal of Electroceramics*, 19(2-3), 229-236.
- Bompard, E., Napoli, R., Wan, B., & Orsello, G. (2008). Economics evaluation of a 5 kW SOFC power system for residential use. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12), 3243-3247. doi: [http:// dx.doi.org / 10.1016/ j.ijhy dene. 2008. 04.017](http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.017)
- Bran-Anleu, P., Caruso, F., Wangler, T., Pomjakushina, E., & Flatt, R. J. (2018). Standard and sample preparation for the micro XRF quantification of chlorides in hardened cement pastes. *Microchemical Journal*. doi: [https://doi.org/ 10.10 16/j.microc.2018.05.040](https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.040)
- Brown, M., Primdahl, S., & Mogensen, M. (2000). Structure/performance relations for Ni/Yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of the electrochemical society*, 147(2), 475-485.
- Charnnok, B., Suksaroj, T., Boonswang, P., & Chaiprapat, S. (2013). Oxidation of hydrogen sulfide in biogas using dissolved oxygen in the extreme acidic biofiltration operation. *Bioresource Technology*, 131, 492-499. doi: [http://dx. doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.114](http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.114)
- Chavan, A. U., Jadhav, L. D., Jamale, A. P., Patil, S. P., Bhosale, C. H., Bharadwaj, S. R., & Patil, P. S. (2012). Effect of variation of NiO on properties of NiO/GDC (gadolinium doped ceria) nano-composites. *Ceramics International*, 38(4), 3191-3196. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.023>

- Chokkha, S., & Kuharuangrong, S. (2010). Conductivity of Sr, Na and Li Doped BaCeO₃. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 20(3), 55-59.
- Chourashiya, M. G., & Jadhav, L. D. (2011). Synthesis and characterization of 10%Gd doped ceria (GDC) deposited on NiO-GDC anode-grade-ceramic substrate as half cell for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(22), 14984-14995. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.083>
- Cruz-Hernández, A., Mendoza-Nieto, J. A., & Pfeiffer, H. (2017). NiOCaO materials as promising catalysts for hydrogen production through carbon dioxide capture and subsequent dry methane reforming. *Journal of Energy Chemistry*, 26(5), 942-947.
- Daza, P. C. C., Meneses, R. A. M., Rodrigues, A. C. M., & da Silva, C. R. M. (2018). Ionic conductivities and high resolution microscopic evaluation of grain and grain boundaries of cerium-based codoped solid electrolytes. *Ceramics International*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.210>
- den Engelsen, D., & Gaertner, G. (2006). Rare earth oxide doping in oxide cathodes. *Applied Surface Science*, 253(2), 1023-1028.
- Deng, X., & Petric, A. (2005). Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 140(2), 297-303.
- Dicks, A. L., & Rand, D. A. (2018). *Fuel cell systems explained*: John Wiley & Sons.
- Fan, L., Aravind, P., Dimitriou, E., Pourquie, M., & Verkooijen, A. (2007). CFD evaluation of solid oxide fuel cell performances with different fuels.
- Fehringer, G., Janes, S., Wildersohn, M., & Clasen, R. (2004). Proton conducting ceramics as electrode/electrolyte—materials for SOFCs: Preparation, mechanical and thermal-mechanical properties of thermal sprayed coatings, material combination and stacks. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(5), 705-715.
- Fujiwara, Y., Sakai, T., Kaimai, A., Yashiro, K., Nigara, Y., Kawada, T., & Mizusaki, J. (2003). Effect of Electrochemical Polarization on the Emission of O⁻ Ions from the Surface of YSZ. *Journal of the electrochemical society*, 150(11), E543-E547.

- Greenblatt, M. (, 1997). Ruddlesden-Popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(2), 174-183.
- Gu, Y.-J., Liu, Z.-G., Ouyang, J.-H., Yan, F.-Y., & Zhou, Y. (2013). Structure and electrical conductivity of $\text{BaCe}_{0.85}\text{Ln}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln= Gd, Y, Yb) ceramics. *Electrochimica Acta*, 105, 547-553.
- Heidari, D., Javadpour, S., & Chan, S. H. (2017). Optimization of BSCF-SDC composite air electrode for intermediate temperature solid oxide electrolyzer cell. *Energy Conversion and Management*, 136, 78-84. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.007>
- Hossain, S., Abdalla, A. M., Zaini, J. H., Savaniu, C. D., Irvine, J. T. S., & Azad, A. K. (2017). Highly dense and novel proton conducting materials for SOFC electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(44), 27308-27322. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.067>
- Huang, Y.-L., Hussain, A. M., & Wachsman, E. D. (2018). Nanoscale cathode modification for high performance and stable low-temperature solid oxide fuel cells (SOFCs). *Nano Energy*, 49, 186-192. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.028>
- Jadhav, S., Puri, V., & Jadhav, L. (2016). NiO-GDC-BCY composites as an anode for SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 626-632.
- Kakaç, S., Pramuanjaroenkij, A., & Zhou, X. Y. (2007). A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(7), 761-786. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.028>
- Kharton, V., Tsepis, E., Yaremchenko, A., & Frade, J. (2004). Surface-limited oxygen transport and electrode properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics*, 166(3-4), 327-337.
- Kim, C., Park, H., Jang, I., Kim, S., Kim, K., Yoon, H., & Paik, U. (2018). Morphologically well-defined $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ embedded $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ nanofiber with an enhanced triple phase boundary as cathode for low-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 378, 404-411. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.065>

- Larminie, J. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*.
- Laukaitis, G., & Virbukas, D. (2013). The structural and electrical properties of GDC10 thin films formed by e-beam technique. *Solid State Ionics*, 247-248, 41-47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.05.024>
- Le, M.-V., Tsai, D.-S., & Nguyen, T.-A. (2018). BSCF/GDC as a refined cathode to the single-chamber solid oxide fuel cell based on a LAMOX electrolyte. *Ceramics International*, 44(2), 1726-1730. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.103>
- Lee, H., Park, I., Park, J., Lee, G., & Shin, D. (2015). Effects of dual porosity honeycomb structure in SSC–SDC composite cathode for SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35), 11998-12002. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.043>
- Li, C.-J., Li, C.-X., Xing, Y.-Z., Gao, M., & Yang, G.-J. (2006). Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC. *Solid State Ionics*, 177(19-25), 2065-2069.
- Li, Y. K., Choi, H. J., Kim, H. K., Chean, N. K., Kim, M., Koo, J., . . . Shim, J. H. (2015). Nanoporous silver cathodes surface-treated by atomic layer deposition of Y:ZrO₂ for high-performance low-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 295, 175-181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.136>
- Liu, X., Zhao, H., Yang, J., Li, Y., Chen, T., Lu, X., Li, F. (2011). Lattice characteristics, structure stability and oxygen permeability of BaFe_{1-x}Y_xO_{3-δ} ceramic membranes. *Journal of membrane science*, 383(1-2), 235-240.
- Malkow, T. (2008). SOFC in Brief *Modeling Solid Oxide Fuel Cells* (pp. 3-12): Springer.
- Manenti, F., Pelosato, R., Vallevi, P., Leon-Garzon, A. R., Dotelli, G., Vita, A., . . . Aricò, A. S. (2015). Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42), 14640-14650. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.055>
- McDougall, A. (1976). Introduction *Fuel Cells* (pp. 1-10): Springer.

- Mediseti, S., Ahn, J., Patil, S., Goel, A., Bangaru, Y., Sabhahit, G. V., . . . Dasari, H. P. (2017). Synthesis of GDC electrolyte material for IT-SOFCs using glucose & fructose and its characterization. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 11, 7-12.
- Minh, N. Q., & Takahashi, T. (1995). *Science and technology of ceramic fuel cells*: Elsevier.
- Nam, J. H., & Jeon, D. H. (2006). A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(17), 3446-3460. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.041>
- Nielsen, J., & Hjelm, J. (2014). Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes. *Electrochimica Acta*, 115(Supplement C), 31-45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.053>
- Nomura, K., Mizutani, Y., Kawai, M., Nakamura, Y., & Yamamoto, O. (2000). Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia. *Solid State Ionics*, 132(3-4), 235-239.
- Patcharavorachot, Y. (, 2009). *Theoretical analysis of solid oxide fuel cell with internal methane reforming*. Chulalongkorn University.
- Pikalova, E., Kolchugin, A., Filonova, E., Bogdanovich, N., Pikalov, S., Ananyev, M., . . . Farlenkov, A. (2018). Validation of calcium-doped neodymium nickelates as SOFC air electrode materials. *Solid State Ionics*, 319, 130-140. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.008>
- Poltavets, V. V., Lokshin, K. A., Egami, T., & Greenblatt, M. (2006). The oxygen deficient Ruddlesden–Popper $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.65$) phase: Structure and properties. *Materials research bulletin*, 41(5), 955-960.
- Porpatham, E., Ramesh, A., & Nagalingam, B. (2007). Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 2057-2065. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.001>
- Reolon, R. P., Halmenschlager, C. M., Neagu, R., de Fraga Malfatti, C., & Bergmann, C. P. (2014). Electrochemical performance of gadolinia-doped ceria (CGO)

- electrolyte thin films for ITSOFC deposited by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*, 261, 348-355. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.106>
- Rozati, S. M., Mirshoja, S. J., & Habibi, M. (2000). Chapter 51 - Design and Construction of Spray Pyrolysis System for Characterization of Tin Oxide Films A2 - Sayigh, A.A.M *World Renewable Energy Congress VI* (pp. 275-278). Oxford: Pergamon.
- Sariboğa, V., & Öksüzömer, M. F. (2016). Cu-CeO₂ anodes for solid oxide fuel cells: Determination of infiltration characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 323-331.
- Sherif, S. A., Barbir, F., & Veziroglu, T. (2005). Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology. *Solar energy*, 78(5), 647-660.
- Shi, N., Yu, S., Chen, S., Ge, L., Chen, H., & Guo, L. (2017). Dense thin YSZ electrolyte films prepared by a vacuum slurry deposition technique for SOFCs. *Ceramics International*, 43(1, Part A), 182-186. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.131>
- Shirai, Y., Hashimoto, S.-i., Sato, K., Yashiro, K., Amezawa, K., Mizusaki, J., & Kawada, T. (2014). Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature. *Solid State Ionics*, 256, 83-88.
- Simader, G., & Kordesch, K. (1996). „Fuel Cells and their Applications. New York: VCH.
- Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*: Elsevier.
- Singha, W., & Kuharungrong, S. (2008). Synthesis and Physical Properties of La_{3-x}Sr_xNi₂O_{7±δ} Ruddlesden-Popper Phase. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2), 77-82.
- Steele, B. C., & Heinzel, A. (2011). Materials for fuel-cell technologies *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 224-231): World Scientific.
- Suklueng, M., Voo, N. Y., Lim, C. M., Razak, H., & Hing, P. (2015). The effect of ZrO₂ on the structure of barium calcium aluminium boro-silicate (BCABS) glass. *Journal of The Australian Ceramic Society Volume*, 51(2), 63-68.

- Suklueng, M., YOONG, V. N., Peter, H., & MING, L. C. (2014). Optimization of a Novel Composite Cathode for Intermediate Temperature SOFCs Applications. *Walailak Journal of Science and Technology (WJST)*, 12(4), 373-381.
- Sun, Q., Fu, Z., & Yang, Z. (2017). Effects of rare-earth doping on the ionic conduction of CeO₂ in solid oxide fuel cells. *Ceramics International*.
- Szymanik, B., Buckley, R., Trodahl, H., & Davis, R. (1998). Structure and decomposition of ceramic Ba₃Y₄O₉. *Solid State Ionics*, 109(3-4), 223-228.
- Tang, J., Jin, L., Li, C., Hu, M., & Liu, Z. (2017). Grain growth and surface modification of epitaxial (Ce_{0.8}Gd_{0.2})_{1-x}Zr_xO_{2-δ} film on NiW substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 850-855.
- Tran, D. L., Tran, Q. T., Sakamoto, M., Sasaki, K., & Shiratori, Y. (2017). Modelling of CH₄ multiple-reforming within the Ni-YSZ anode of a solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 359, 507-519.
- Venkataramana, K., Madhuri, C., Reddy, Y. S., Bhikshamaiah, G., & Reddy, C. V. (2017). Structural, electrical and thermal expansion studies of tri-doped ceria electrolyte materials for IT-SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 97-107.
- Virkar, A. V., Chen, J., Tanner, C. W., & Kim, J.-W. (2000). The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 131(1-2), 189-198.
- Wachsman, E., Bock, C., Hunter, G., & Traversa, E. (2011). Solid State Ionic Devices 8–NEMCA. *ECS Transactions*, 33.
- Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.-Y., Hiller, J. M., Miller, D. J., . . . Barnett, S. A. (2006). Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode. *Nature materials*, 5(7), 541.
- Yoo, S., Choi, S., Shin, J., Liu, M., & Kim, G. (2012). Electrical properties, thermodynamic behavior, and defect analysis of La_{n+1}Ni_nO_{3n+1+δ} infiltrated into YSZ scaffolds as cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *RSC Advances*, 2(11), 4648-4655.

- Zhang, H., Li, L., Zhou, J., Bao, J., Yue, Z., & Gui, Z. (2000). Microstructure and properties of Co₂Z hexaferrite prepared by gel self-propagating method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11(8), 619-622.
- Zhang, H., Zhou, J., Wang, Y., Li, L., Yue, Z., Wang, X., & Gui, Z. (2002). Investigation on physical characteristics of novel Z-type Ba₃Co_{2(0.8-x)}Cu_{0.40}Zn_{2x}Fe₂₄O₄₁ hexaferrite. *Materials Letters*, 56(4), 397-403.
- Zhao, Z., Liu, L., Zhang, X., Tu, B., Ou, D., & Cheng, M. (2012). Carbonates formed during BSCF preparation and their effects on performance of SOFCs with BSCF cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(24), 19036-19044. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.142>

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวสุธาวี ไพจิตร	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5910120064	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี)	2559

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนการศึกษาประเภททุนบัณฑิตวิทยาลัยวิทยาการระบบพลังงาน ระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาเทคโนโลยีพลังงาน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์