

การจำลองสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับ

Simulation for a proton exchange membrane fuel cell with gradient catalyst loading

กวิดา บุญยง เขมิสรารามัญอุดม สุนันท์ ลิ้มตระกูล* และ เทอดไทย วัฒนธรรม

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

E-mail: kawita.boonyong@gmail.com, pangkhemisara@outlook.com,

fengsul@ku.ac.th*, terdthai.v@ku.ac.th

บทคัดย่อ

สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนขึ้นกับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยาลดลงตามระยะทางของช่องทางไหลเนื่องจากถูกใช้ในการทำปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จึงเสนอให้มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณไล่ระดับจากมากที่ทางเข้าของก๊าซและลดลงที่บริเวณทางออก เพื่อให้สอดคล้องกับความเข้มข้นของก๊าซที่ลดลง วิธีการนี้จะเพิ่มสมรรถนะของเซลล์และสามารถประหยัดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือประยุกต์ใช้แบบจำลองคณิตศาสตร์ช่วยทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง การจำลองการทำงานของเซลล์สามารถประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายได้ สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงด้วยเส้นโค้งโพลาไรเซชัน ผลการจำลองสรุปได้ว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยสามารถเพิ่มสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเปรียบเทียบกับเคลือบแบบสม่ำเสมอและพบว่าสามารถลดปริมาณแพลทินัมที่ใช้ลงได้ 45% โดยผลการจำลองสอดคล้องกับผลจากการทดลอง

 **คำสำคัญ :** เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน; ช่องทางไหลแบบเลี้ยวขวา; การกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้านแคโทด

Abstract

The performance of a proton exchange membrane fuel cells depends on an electrochemical reaction on the electrode catalyst. Oxygen concentration decreases along the flow channel due to consumption during reaction. Gradient loading of catalyst along the decreased oxygen concentration is proposed in this work. This method can enhance the cell performance and save the catalyst consumption. This research aims to develop a mathematical model to predict the performance of a fuel cell. A polarization curve is used to show the cell performance. The results show that a fuel cell with a descending gradient catalyst loading provides better cell

performance than that with a uniform loading. The gradient catalyst loading can give 45% catalyst consumption saving. The model results agree well with the experimental data.



Keywords: Proton exchange membrane fuel cell; Serpentine flow field; Platinum distribution on the cathode



1. บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel cell) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่มีความสนใจ เนื่องจากให้ความหนาแน่นกำลัง (Power density) ที่สูง เซลล์มีน้ำหนักและปริมาตรที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบอื่น เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 80 องศาเซลเซียส (353.15 เคลวิน) จึงใช้เวลาในการเริ่มทำงานได้อย่างรวดเร็ว (ใช้เวลาอุ่นตัวน้อย) ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่ใช้ ซึ่งทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนได้ผลิตภัณฑ์ คือพลังงานไฟฟ้า น้ำ และความร้อน พลังงานที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้เป็นพลังงานสะอาด ไม่ทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ไม่ก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรืออนุภาคของเขม่าเช่นที่เกิดขึ้นกับเครื่องยนต์สันดาปภายในที่ใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล

เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือขั้วแอโนดและขั้วแคโทด แผ่นช่องทางไหล (Flow field) ชั้นแพร่ก๊าซ (Gas diffusion layer, GDL) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแพลทินัมและเมมเบรน ปฏิกิริยาเคมีในเซลล์เกิดที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นชั้นที่ส่งผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมาก ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีปฏิกิริยาด้านแคโทดเป็นด้านกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา

ช้ากว่าด้านแอโนด ดังนั้นการพัฒนาจึงมุ่งเน้นไปที่ชั้นเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทด [1] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักจะใช้เป็นหลักในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคือแพลทินัม เนื่องจากแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสร้างพันธะได้ทั้งไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยที่ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยายังคงเป็นไฮโดรเจนโอโซนและน้ำ [2] แต่แพลทินัมมีราคาค่อนข้างสูงและมีจำกัด [3] เพื่อให้ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่สูง จึงจำเป็นต้องใช้แพลทินัมในปริมาณมากในด้านแคโทด เพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดมากที่สุด ยิ่งใช้ปริมาณแพลทินัมมากก็ตามมาด้วยค่าใช้จ่ายสูงขึ้น การหาวิธีใช้ปริมาณแพลทินัมให้น้อยลงแต่สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ลดลงจึงเป็นสิ่งที่น่าศึกษา

การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน (Membrane) โดยทั่วไปแล้วจะเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอทั่วพื้นที่ (Uniform loading) แต่เนื่องจากความเข้มข้นของสารที่ทางออกเซลล์น้อยกว่าความเข้มข้นที่ทางเข้าเนื่องจากการถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ใช้ควรจะน้อยลงตามทิศทางการไหลของก๊าซ นั่นคือการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนแผ่นเมมเบรน ควรมีลักษณะการเคลือบที่มีการกระจายตัวแบบไล่ระดับ (Gradient loading) เพื่อเป็นการลดปริมาณแพลทินัมโดยที่ยังรักษาสสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ให้ลดลง

งานวิจัยที่ศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการใช้ปริมาณตัว

เร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Zhang และคณะ [4] ได้ทำการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงช่องทางไหลเดียว ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะการกระจายตัวแบบไล่ระดับ ที่ด้านแคโทดจากปริมาณน้อยไปมาก ตามความยาวของช่องทางไหล เพื่อปรับปรุงการกระจายตัวของความหนาแน่นกระแส ผลการทดลองพบว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากน้อยไปมาก สามารถลดความแปรผันของความหนาแน่นกระแสได้ แต่ความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า (Power density) จะลดลงเมื่อเทียบกับการเคลือบแบบสม่ำเสมอทั่วพื้นที่ ส่วน Roshandel และ Ahmadi [5] ได้ใช้แบบจำลองศึกษาชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน โดยแบ่งชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 บริเวณคือบริเวณใต้ช่องทางไหล (Channel) และบริเวณใต้สัน (Land) ของช่องทางไหล การวิจัยดำเนินงานโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากใต้ช่องทางไหล เนื่องจากมีความเข้มข้นของออกซิเจนมากและเคลือบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ในบริเวณใต้สัน เพราะมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อย เช่นเดียวกันกับ Ebrahimi และคณะ [6] จำลองการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณมากที่ทางเข้าและน้อยที่ทางออกของช่องทางไหล ผลการศึกษาพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอทั่วพื้นที่

Wawdee [7] ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการพัฒนาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน ที่มีลักษณะการกระจายตัวแบบไล่ระดับ งานวิจัยนี้ยังได้ทำการเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับกับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบ

แบบสม่ำเสมอทั่วพื้นที่ โดยที่มีปริมาณแพลทินัมเฉลี่ยเท่ากันและเซลล์มีพื้นที่กัมมันต์ (Active surface area) 5 cm^2 ผลการวิจัยพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบปริมาณแพลทินัมแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยตามการไหลของก๊าซออกซิเจน มีสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ผลการวิจัยแสดงว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับเป็นแนวทางที่จะสามารถประหยัดปริมาณแพลทินัมได้

การศึกษาการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวแบบไล่ระดับ ส่วนมากจะทำการทดลองกับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีพื้นที่กัมมันต์ขนาดเล็ก เพื่อไม่ให้เกิดค่าใช้จ่ายในการทำการทดลองสูงมากเกินไป การทำการทดลอง เพื่อศึกษาถึงการพัฒนาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าใช้จ่ายสูงและสิ้นเปลืองทรัพยากร ดังนั้นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical model) จึงเป็นเครื่องมือสำคัญในการศึกษาสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากแบบจำลองคณิตศาสตร์สามารถอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงและสามารถทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงในสภาวะต่าง ๆ ได้ ไม่ว่าจะเป็นการขยายขนาดเซลล์เชื้อเพลิง ลักษณะการกระจายปริมาณตัวเร่งแบบต่าง ๆ โดยไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายและเวลาทำการทดลองมาก งานวิจัยที่มีการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เช่น Zhang และคณะ [4], Roshandel และ Ahmadi [5], Ebrahimi และคณะ [6] และ Havaej และคณะ [8]

งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ที่มีพื้นที่กัมมันต์ 5 cm^2 และมีช่องทางไหลแบบเลื้อยขด (Serpentine flow field) โดยมีการเคลือบ

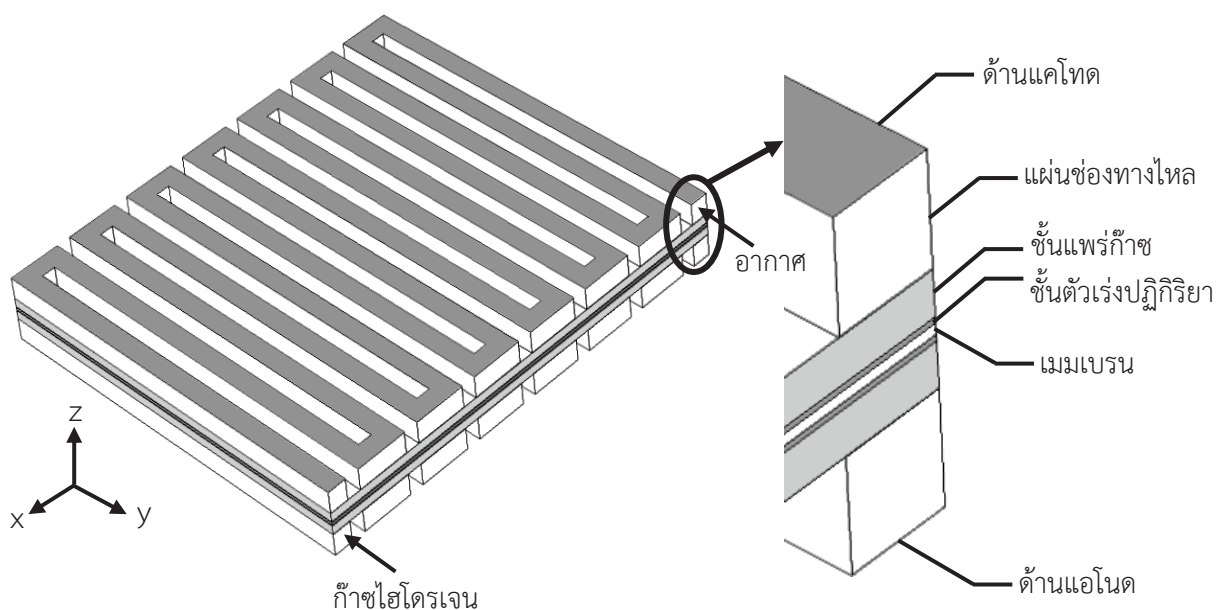
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา แบบไล่ระดับจากมากไปน้อย ทั้งเซลล์ เพื่อเป้าหมายในการลดการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้มีการเปรียบเทียบผลการจำลอง กับผลจากการทดลอง เพื่อทดสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

2. วิธีดำเนินงาน

2.1 แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

การทำงานวิจัยนี้ดำเนินการโดยใช้โปรแกรม COMSOL Multiphysics ในการสร้างและคำนวณแบบ

จำลองเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน แบบจำลอง 3 มิติ ของเซลล์เชื้อเพลิงที่สร้างขึ้น ประกอบด้วยเมมเบรน ถูกประกบด้วยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) ซึ่งเป็นด้านแคโทดและแอโนด ถัดออกไปประกบด้วยชั้นแพร่ก๊าซ (Gas diffusion layer, GDL) และสุดท้ายประกบด้วยแผ่นช่องทางไหล (Flow field) ซึ่งเป็นช่องทางไหลแบบเลื่อยซด โดยมีก๊าซไฮโดรเจนป้อนเข้าทางด้านแอโนด และอากาศเข้าทางด้านแคโทด ดังแสดงในภาพที่ 1



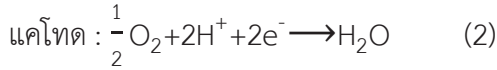
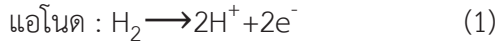
ภาพที่ 1 แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

2.1.1 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน มีการป้อนไฮโดรเจนเข้าทางช่องทางไหลด้านแอโนดและออกซิเจนเข้าทางช่องทางไหลด้านแคโทด ชั้นแพร่ก๊าซ มีหน้าที่ถ่ายโอนก๊าซไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นชั้นที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น ด้านแอโนดเกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ของไฮโดรเจน แตกตัวได้โปรตอนและอิเล็กตรอน โปรตอนจะแพร่ผ่านเมมเบรนไปยังด้านแคโทดและอิเล็กตรอนวิ่งผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกเพื่อไปยังด้านแคโทด เมื่อโปรตอนและอิเล็กตรอนรวมตัวกับออกซิเจนที่ด้านแคโทด จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์

ของปฏิกิริยาเป็นกระแสไฟฟ้า น้ำ และความร้อน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงสมการได้ ดังนี้



สมการที่ใช้ในการคำนวณแบบจำลอง เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนได้แก่ สมการการดลมวล การดลโมเมนตัม และการดลประจุ แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิง 3 มิติ ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ สมมติฐานให้เซลล์ทำงานในสภาวะคงตัว (Steady state) อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) และสารก๊าซทุกชนิดภายใน เซลล์เป็นก๊าซในอุดมคติ (Ideal gases) และมีวัฏภาค เดียว (Single phase)

ช่องทางไหล

การไหลของก๊าซในช่องทางไหลเป็นการไหล แบบราบเรียบ (Laminar flow) และบีบอัดไม่ได้ (Incompressible flow) ช่องทางไหลเป็นบริเวณที่ ยังไม่มีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น ก๊าซในช่องทางไหล จะมีพฤติกรรมเป็นไปตามสมการความต่อเนื่อง (Continuity equation) ซึ่งอธิบายการอนุรักษ์มวล (Mass conservation) และสมการนาเวียร์-สโตกส์ (Navier-Stokes equation) ใช้ในการอธิบาย การถ่ายโอนโมเมนตัม สมการความต่อเนื่อง :

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (3)$$

สมการนาเวียร์-สโตกส์ :

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[-p + \left(\mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu[\nabla \cdot u] \right) \right] \quad (4)$$

โดย p คือ ความหนาแน่นของก๊าซผสม (kg/m^3), u คือ ความเร็วของก๊าซ (m/s), p คือ ความดัน (Pa) และ

μ คือ ความหนืดไดนามิก (Dynamic viscosity, $\text{kg/m}\cdot\text{s}$)

สมการดลมวลของสารประกอบในช่องทาง ไหล สามารถอธิบายโดยสมการแมกซ์เวลล์-สเตฟาน (Maxwell-Stefan equation) ดังสมการที่ (5) ซึ่ง ประกอบด้วย การถ่ายโอนมวลด้วยการแพร่ (Diffusion) และการพา (Convection) โดยพิจารณาทั้งสามทิศทาง เทอมที่หนึ่งและสองของสมการที่ (5) บ่งบอกถึงการ แพร่และการพาในช่องทางไหลตามลำดับ เงื่อนไขขอบ ที่ใช้ในการแก้สมการนี้จะแสดงในหัวข้อถัดไป

สมการแมกซ์เวลล์-สเตฟาน :

$$\nabla \cdot \left[-\rho \omega_i \sum_j D_{ij} \left(\nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right) + \rho u \omega_i \right] = 0 \quad (5)$$

โดย D_{ij} คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของคู่สาร (Binary diffusion coefficient, m^2/s) ของสาร i และ j , ω_i คือ สัดส่วนโดยมวลของสาร i และ x_i คือ สัดส่วน โดยโมลของสาร i

ชั้นแพร่ก๊าซและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากชั้นแพร่ก๊าซและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวกลางที่มีรูพรุน สมการนาเวียร์-สโตกส์ จึงเปลี่ยน เป็นสมการบริงค์แมน (Brinkman equation) ที่ การกระจายของความเร็วประมาณโดยกฎของดาร์ซี (Darcy's law)

สมการความต่อเนื่อง :

$$\nabla \cdot (\rho u) = Q \quad (6)$$

สมการบริงค์แมน :

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left((u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon} \right) = \nabla \cdot \left[-p + \left(\frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon} (\nabla \cdot u) \right) \right] - \left(\frac{\mu}{k} + \frac{Q_{br}}{\varepsilon^2} \right) u \quad (7)$$

โดย $\mathcal{E}$ คือ ค่าความพรุน, k คือ ความสามารถในการซึมผ่าน (m^2) และ Q คือ แหล่งมวล (Mass source, $kg/m^3 \cdot s$) เป็นมวลที่ได้มาจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงสมการดังนี้

$$Q = \sum_m \sum_i R_{i,m} M_i \quad (8)$$

โดย M_i คือ มวลโมเลกุล (kg/mol) และ $R_{i,m}$ คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า คำนวณได้ดังสมการนี้

$$R_{i,m} = \frac{v_{i,m} i_m}{n_m F} \quad (9)$$

โดย $V_{i,m}$ คือ สัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric coefficient) สัญลักษณ์ m คือ ปฏิกิริยาด้านแอโนดหรือแคโทด, n_m คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนในปฏิกิริยา m , F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (C/mol) และ i_m คือ ความหนาแน่นกระแส (Current density, A/m^2)

ชั้นแพร่ก๊าซและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นศูนย์กลางที่มีรูพรุน สมการดุลมวลของสารประกอบสามารถอธิบายโดยสมการแมกซ์เวลล์-สเตฟาน ที่ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต้องแก้ไข โดยใช้การแก้ไขของบรูจแมน (Bruggeman's correction) [9] ดังแสดงในสมการ (10)

สมการแมกซ์เวลล์-สเตฟาน:

$$\nabla \cdot \left[-\rho \omega_i \sum_j D_{ij}^{eff} \left(\nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right) + \rho u \omega_i \right] = R_i \quad (10)$$

การแก้ไขค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ด้วยการแก้ไขของบรูจแมน :

$$D_{ij}^{eff} = \varepsilon^{3/2} D_{ij} \quad (11)$$

โดย D_{ij}^{eff} คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (Effective diffusion coefficient, m^2/s)

สำหรับการถ่ายโอนมวลของสารประกอบหลายชนิดในบริเวณชั้นแพร่ก๊าซ เทอมอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเป็นศูนย์

การถ่ายโอนกระแส (Current transport)

สมการดุลประจุ (Charge balance) แสดงในสมการ (12) สามารถใช้อธิบายการถ่ายโอนกระแสในวัสดุตัวนำไฟฟ้าได้ ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน มีการถ่ายโอนกระแส 2 ชนิด คือ กระแสอิเล็กตรอนิกส์ (Electronic current, i_s) ได้มาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่านอิเล็กโทรดและกระแสไอออนิก (Ionic current, i_l) ได้มาจากการถ่ายโอนของโปรตอนผ่านอิเล็กโทรไลต์ [10]

สมการดุลประจุ :

$$\nabla \cdot (i_s + i_l) = 0 \quad (12)$$

นำกฎของโอห์มมาประยุกต์ใช้กับสมการ (12) จะได้กระแสไอออนิก :

$$\nabla \cdot i_l = -\nabla \cdot (\sigma_l \nabla \phi_l) = S_l \quad (13)$$

กระแสอิเล็กตรอนิกส์ :

$$\nabla \cdot i_s = -\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) = S_s \quad (14)$$

โดย i_l และ i_s คือ ความหนาแน่นกระแส (Current density, A/m^2) สัญลักษณ์ l คือ อิเล็กโทรไลต์ และสัญลักษณ์ s คือ อิเล็กโทรด, σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า (S/m), ϕ คือ ศักย์ไฟฟ้า (V) และ S คือ แหล่งกระแส (Current source, A/m^3)

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอิเล็กโทรดที่มีรูพรุน ดังนั้นค่าการนำไฟฟ้า (Conductivities, σ) ต้องแก้ไขให้เป็นค่าการนำไฟฟ้าประสิทธิผล (Effective conductivities, σ^{eff}) โดยการใช้การแก้ไขของบรูจแมน [9] ดังนี้

$$\sigma_l^{eff} = \sigma_l \varepsilon_l^{3/2} \quad (15)$$

$$\sigma_s^{eff} = \sigma_s \varepsilon_s^{3/2} \quad (16)$$

โดย σ^{eff} คือ ค่าการนำไฟฟ้าประสิทธิผล (Effective conductivities, S/m)

แหล่งกระแสในสมการ (13) และ (14) เกิดจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในด้านแคโทดและแอโนด [11] ดังสมการ

$$S_l = \sum_m a_{s,m} \cdot i_m \quad (17)$$

$$S_s = - \sum_m a_{s,m} \cdot i_m \quad (18)$$

โดย i_m คือ ความหนาแน่นกระแส (A/m^2) สามารถคำนวณได้จากสมการบัตเลอร์-โวลเมอร์ (Butler-Volmer equation) ซึ่งจะแสดงในหัวข้อถัดไป $a_{s,m}$ คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (m^2/m^3) ของปฏิกิริยา m [12] สามารถคำนวณได้จาก

$$a_{s,m} = \frac{A_{s,m} m_{Pt,m}}{l_{c,m}} \quad (19)$$

เมื่อ A_s คือ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา (m^2/g), m_{Pt} คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยพื้นที่ (g/m^2) และ l_c คือ ความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (m)

จลนศาสตร์ของปฏิกิริยา (Reaction kinetics)

การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เกิดขึ้นที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

สามารถวัดได้ด้วยความสัมพันธ์กระแสและอธิบายได้โดยสมการบัตเลอร์-โวลเมอร์ (Butler-Volmer equation)

$$i_m = i_{0,m} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (20)$$

โดย i_0 คือ ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (Exchange current density, A/m^2), α_a คือ สัมประสิทธิ์แอโนดิก (Anodic transfer coefficient), α_c คือ สัมประสิทธิ์แคโทดิก (Cathodic transfer coefficient), R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($J/mol \cdot K$), T คือ อุณหภูมิเซลล์ (K) และ η คือ ศักย์ไฟฟ้าเกินกัมมันต์ (Activation overpotential, V)

ด้านแอโนดเกิดปฏิกิริยาเร็วมากโดยมีศักย์ไฟฟ้าเกินกัมมันต์น้อย ดังนั้นสมการบัตเลอร์-โวลเมอร์จึงดัดแปลงเป็นสมการบัตเลอร์-โวลเมอร์เชิงเส้น (linearized Butler-Volmer equation) ดังแสดงในสมการ (21) ในขณะที่ปฏิกิริยาด้านแคโทดนั้นเกิดขึ้นได้ช้าด้วยศักย์ไฟฟ้าเกินกัมมันต์สูง ดังนั้นปฏิกิริยาแอโนดิกในสมการบัตเลอร์-โวลเมอร์ จึงถูกละไว้และสมการจลนศาสตร์ถูกทำให้ง่ายขึ้นเป็นสมการทาเฟล (Tafel equation) [13] ดังแสดงในสมการ (22)

$$i_{HOR} = i_{0,a} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2,ref}} \right)^{0.5} \left(\frac{\alpha_a + \alpha_c}{RT} F \eta \right) \quad (21)$$

$$i_{ORR} = -i_{0,c} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_c}{RT} F \eta\right) \quad (22)$$

โดย i_{HOR} และ i_{ORR} คือ ความหนาแน่นกระแส (Current density, A/m^2) ส่วนสัญลักษณ์ **HOR** คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Hydrogen oxidation reaction) ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดและสัญลักษณ์ **ORR** คือ ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction) ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทด, C_{H_2} คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจน (mol/m^3),

C_{O_2} คือ ความเข้มข้นของออกซิเจน (mol/m^3), $C_{H_2,ref}$ และ $C_{O_2,ref}$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ภาวะอ้างอิง (Reference condition, mol/m^3)

ศักย์ไฟฟ้าเกินกัมมันต์ (η) คือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเพื่อเอาชนะพลังงานกระตุ้นขวางกั้น (Activation barrier) ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นทั้งด้านแคโทดและแอโนด อธิบายโดยสมการ

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (23)$$

โดย E_{eq} คือ ศักย์ไฟฟ้าสมดุล (V) กำหนดให้ศักย์ไฟฟ้าสมดุลของปฏิกิริยาด้านแอโนดมีค่าเท่ากับศูนย์ ขณะที่ศักย์ไฟฟ้าสมดุลของปฏิกิริยาด้านแคโทด สามารถคำนวณได้จากสมการของเนิร์นสต์ (Nernst equation) ดังสมการ

$$E_{eq} = E_{o,eq} + \frac{\Delta S}{nF}(T - 298.15) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad (24)$$

โดย $E_{o,eq}$ คือ ศักย์ไฟฟ้าสมดุลที่สภาวะมาตรฐาน (V), S คือ เอนโทรปี ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$), p_{H_2O} , p_{H_2} และ p_{O_2} คือ ความดันย่อยของน้ำ ไฮโดรเจนและออกซิเจน (Pa) ตามลำดับ

2.1.2 เงื่อนไขขอบ (Boundary condition)

- 1) ขอบไม่ลื่นไถล (No slip boundary)

ที่ผนังของช่องทางไหล ($u = 0$)

- 2) ความดันเกจเป็นศูนย์ที่ทางออก ($p = 0$)

- 3) ที่ทางเข้าของช่องทางไหลของด้านแคโทด

และแอโนด $\omega_i = \omega_{in,i}$

- 4) ความเร็วขาเข้ากำหนดให้เป็นเงื่อนไข

ขอบของสมการนาเวียร์-สโตกส์ $u = u_{in,m}$

- 5) แอนโวลต์อิเล็กโทรดถือว่าเป็นอิเล็กทริกกราวด์

(Electric ground, $\phi_s = 0$) ในขณะที่ศักย์ไฟฟ้าของแคโทดอิเล็กโทรดถือว่าเป็นศักย์ไฟฟ้าเซลล์ (Cell voltage, $\phi_s = V_{cell}$)

แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีพื้นที่กัมมันต์ (Active surface area) $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ แผ่นของทางไหลเป็นแบบเลี้ยวขด (Serpentine flow field) แสดงดังภาพที่ 1 โดยมีความกว้างของช่องทางไหล 0.80 mm ความลึก 1.00 mm พารามิเตอร์ทางเรขาคณิตของแบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน แสดงในตารางที่ 1 สภาวะในการจำลอง แสดงในตารางที่ 2 ส่วนพารามิเตอร์ที่ใช้ในการจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิตของแบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

พารามิเตอร์	ค่า
พื้นที่กัมมันต์ของเซลล์ (m^2)	0.0224×0.0224
ความลึกของช่องทางไหล (mm)	1.00
ความกว้างของช่องทางไหล (mm)	0.80
ความหนาของชั้นแพร่ก๊าซ (mm)	0.40
ความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (m)	5.0×10^{-5}
ความหนาของเมมเบรน (mm)	0.05

ตารางที่ 2 สภาวะในการจำลอง

สภาวะในการจำลอง	ค่า
อัตราการไหลด้านแอโนด, m^3/s	3.38×10^{-6}
อัตราการไหลด้านแคโทด, m^3/s	1.07×10^{-5}
ความดัน, atm	1
อุณหภูมิเซลล์, $^{\circ}\text{C}$	80
อุณหภูมิความชื้นก๊าซป้อน, $^{\circ}\text{C}$	80
สัดส่วนโดยมวลไฮโดรเจนขาเข้า, $\omega_{H_2,in}$	0.1122
สัดส่วนโดยมวลออกซิเจนขาเข้า, $\omega_{O_2,in}$	0.1504
สัดส่วนโดยมวลน้ำขาเข้า (แคโทด), $\omega_{H_2O,in}$	0.3544

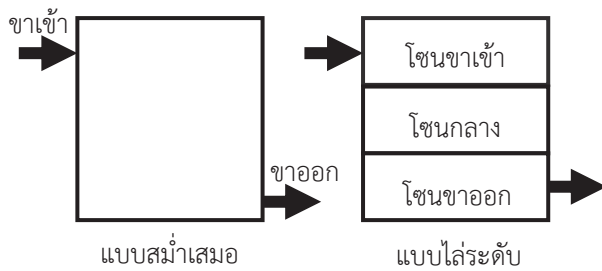
ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ของการจำลอง

พารามิเตอร์ของการจำลอง	ค่า
ความพรุนของชั้นแพร่ก๊าซ, ε_{GDL}	0.88
ความพรุนของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา, ε_{CL}	0.4
ค่าการนำไฟฟ้าของเมมเบรน, σ_{mem} , S/m	10.2
ค่าการนำไฟฟ้าของชั้นแพร่ก๊าซ, σ_{GDL} , S/m	400
ความสามารถในการซึมผ่านของชั้นแพร่ก๊าซ, k_{GDL} , m^2	3.74×10^{-11}
ความสามารถในการซึมผ่านของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา, k_{CL} , m^2	7.48×10^{-12}
ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนแอนไอออน, $i_{0,a}$, A/m ²	1×10^5
ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนแคโทดิก, $i_{0,c}$, A/m ²	1
สัมประสิทธิ์แคโทดิก, α_a	0.5
สัมประสิทธิ์แอนไอออนิก, α_c	0.5
พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา, A_s , m ² /g	60
ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ภาวะอ้างอิง (1 บรรยากาศ, 25 °C), $C_{H_2,ref}$, mol/m ³	40.87
ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ภาวะอ้างอิง (1 บรรยากาศ, 25 °C), $C_{O_2,ref}$, mol/m ³	40.87
ความหนืดไดนามิกของก๊าซด้านแอนไอออน, μ_a , kg/m·s	1.14×10^{-5}
ความหนืดไดนามิกของก๊าซด้านแคโทด, μ_c , kg/m·s	1.54×10^{-5}
สัมประสิทธิ์การแพร่ของคู่อิออนไนโตรเจนและน้ำ, $D_{N_2-H_2O}$, m ² /s	3.89×10^{-5}

พารามิเตอร์ของการจำลอง	ค่า
สัมประสิทธิ์การแพร่ของคู่อิออนไนโตรเจนและน้ำ, $D_{N_2-H_2O}$, m ² /s	3.89×10^{-5}
สัมประสิทธิ์การแพร่ของคู่อิออนออกซิเจนและน้ำ, $D_{O_2-H_2O}$, m ² /s	3.72×10^{-5}
สัมประสิทธิ์การแพร่ของคู่อิออนออกซิเจนและไนโตรเจน, $D_{O_2-N_2}$, m ² /s	2.79×10^{-5}
สัมประสิทธิ์การแพร่ของคู่อิออนไฮโดรเจนและน้ำ, $D_{H_2-H_2O}$, m ² /s	1.90×10^{-4}
ศักย์ไฟฟ้าสมดุลที่สภาวะมาตรฐาน, $E_{0,eq}$, V	1.23

2.2 การศึกษารูปแบบการกระจายตัวของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

เพื่อลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยรักษาสสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ให้เกิดลง จึงได้ออกแบบการกระจายตัวของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับ (Gradient loading) และในงานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับกับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีลักษณะการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอทั่วพื้นที่ (Uniform loading) การวิจัยดำเนินการโดยใช้ปริมาณแพลทินัมที่แตกต่างกันในอิเล็กโทรดด้านแคโทด เนื่องจากปฏิกิริยาด้านแคโทดเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาและใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอทั่วพื้นที่ในอิเล็กโทรดด้านแอนไอออน การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจะแบ่งเป็น 3 โซน คือ โซนขาเข้า โซนกลางและโซนขาออกตามช่องทางการไหล ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 รูปแบบการเคลื่อนพลทึ่ม
แบบสมำเสมอและแบบไล่ระดับ

ปริมาณการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับด้านแคโทด จะไล่ระดับจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากที่โซนขาเข้าและน้อยที่โซนขาออก ตามความเข้มข้นของออกซิเจนที่ลดลง โดยปริมาณการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับมีอัตราส่วนโซนขาเข้าต่อโซนกลางต่อโซนขาออกเป็น 4:2:1 การจำลองนี้ศึกษาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 และ 0.4 mg/cm² ตารางที่ 4 แสดงปริมาณการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4 การกระจายตัวของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณพลทึ่ม (mg/cm ²)				
ปริมาณพลทึ่มด้านแคโทด (ไล่ระดับ)				ปริมาณพลทึ่มด้านแอโนด (สมำเสมอ)
โซนขาเข้า	โซนกลาง	โซนขาออก	เฉลี่ย	
0.51	0.26	0.13	0.3	0.3
0.69	0.34	0.17	0.4	0.4

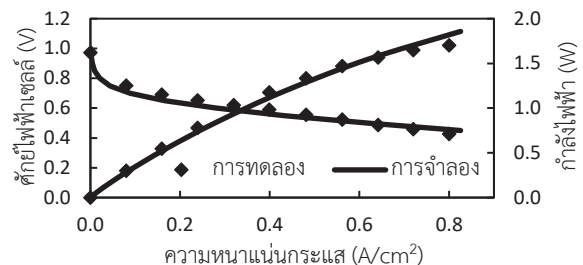
ผลของการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงอธิบายด้วยเส้นโค้งโพลารไรเซชันและตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองโดยเทียบกับผลจากการทดลอง

3. ผลและวิจารณ์

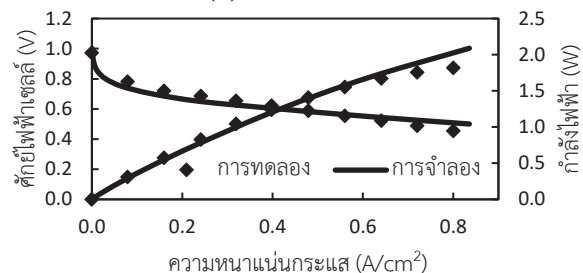
3.1 ผลการจำลองสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

ผลการจำลองสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้นำไปเปรียบกับผลจากการทดลองที่สภาวะเดียวกันเพื่อเป็นการตรวจสอบความแม่นยำของแบบจำลอง ผลการเปรียบเทียบสมรรถนะแสดงได้ด้วยเส้นโค้งโพลารไรเซชันตามภาพที่ 3 ซึ่งแสดงสมรรถนะของเซลล์ที่มีการเคลื่อนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสมำเสมอและแบบไล่ระดับโดยมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.3 mg/cm²

ผลพบว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้จากการจำลองมีค่าใกล้เคียงกับผลจากการทดลองของ Wawdee [7] ทั้งเซลล์ที่มีการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสมำเสมอและแบบไล่ระดับ จึงสามารถสรุปได้ว่าแบบจำลองนี้สามารถใช้ทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้



(ก) แบบสมำเสมอ



(ข) แบบไล่ระดับ

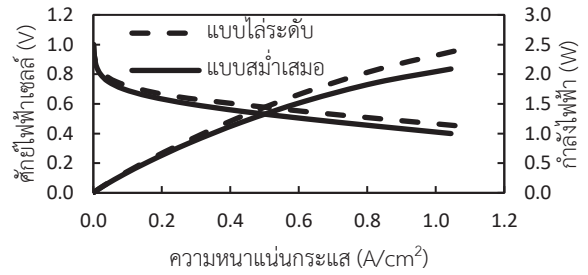
ภาพที่ 3 การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้จากการจำลองกับการทดลองที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.3 mg/cm²

(ก) แบบสมำเสมอ และ (ข) แบบไล่ระดับ

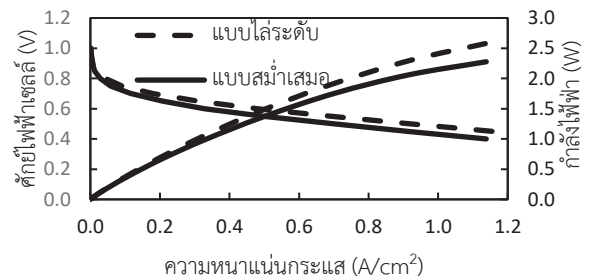
3.2 ผลการจำลองเปรียบเทียบสมรรถนะของ เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับ กับแบบสม่ำเสมอ

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงจะ
เกิดได้ดีบริเวณทางเข้าเนื่องจากเป็นบริเวณที่มีความ
เข้มข้นของสารมากและจะลดลงเรื่อย ๆ ไปจนถึงบริเวณ
ทางออก ซึ่งเป็นบริเวณที่มีความเข้มข้นของสารน้อย
จากแนวคิดที่กล่าวมาจึงทำการจำลองเซลล์เชื้อเพลิง
ที่มีการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับ โดย
การเคลือบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากในบริเวณทาง
เข้าและลดลงในบริเวณทางออก เซลล์เชื้อเพลิงมีการ
เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทดแบบสม่ำเสมอและ
แบบไล่ระดับ โดยมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ยเท่ากัน
ที่ 0.3 และ 0.4 mg/cm^2 ผลการจำลองสมรรถนะ
ของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงได้ด้วยเส้นโค้ง โพลาริเซชัน
และความเข้มข้นของออกซิเจนที่เปลี่ยนแปลงไป
ตามระยะทางของช่องทางไหล ผลความเข้มข้นแสดง
ด้วยค่าอัตราส่วนของสัดส่วนโดยมวลของออกซิเจนที่
ตำแหน่งใด ๆ ต่อสัดส่วนโดยมวลของออกซิเจนทางเข้า

ภาพที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบสมรรถนะของ
เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่
ระดับจากมากไปน้อยกับการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ
สม่ำเสมอ ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ยเท่ากันที่ 0.3
และ 0.4 mg/cm^2 ซึ่งพบว่า การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา
แบบไล่ระดับจากมากไปน้อยมีสมรรถนะของเซลล์
เชื้อเพลิงสูงกว่าการเคลือบแบบสม่ำเสมอในทั้ง 2 กรณี



(ก) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 mg/cm^2



(ข) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 mg/cm^2

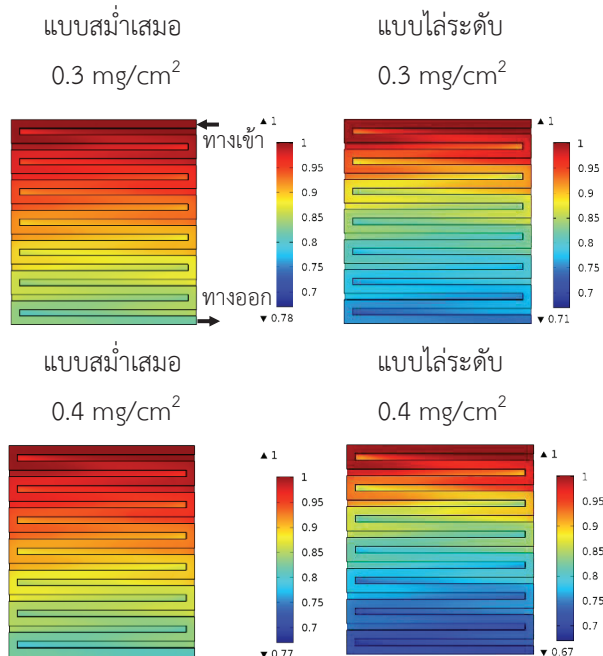
ภาพที่ 4 การเปรียบเทียบสมรรถนะ
ของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา
แบบไล่ระดับจากมากไปน้อยกับการเคลือบ
แบบสม่ำเสมอที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย

(ก) 0.3 และ (ข) 0.4 mg/cm^2

ผลการจำลองจากภาพที่ 4 สามารถอธิบายได้
ว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบแบบไล่ระดับจากมาก
ไปน้อยมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากในช่วงขาเข้า ซึ่ง
เป็นบริเวณที่ความเข้มข้นของออกซิเจนมาก ปริมาณ
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่อัตราการ
เกิดปฏิกิริยาของออกซิเจนได้ ส่วนบริเวณขาออกมี
ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาลดลง ปริมาณตัวเร่ง
ปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยก็เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา

ภาพที่ 5 แสดงสัดส่วนโดยมวลของออกซิเจน
ที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะทางของช่องทางไหลที่
ศักย์ไฟฟ้า 0.6 V ของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่ง
ปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยเปรียบเทียบกับ
ผลของเซลล์ที่มีการเคลือบแบบสม่ำเสมอ ผลพบว่า

ออกซิเจนที่ทางออกในเซลล์ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยมีเหลือน้อยกว่าเซลล์ที่มีการเคลือบแบบสม่ำเสมอ จึงแสดงว่ามีการใช้ออกซิเจนมากกว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าสมรรถนะของเซลล์จึงดีกว่า เมื่อเทียบกับเซลล์ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอ

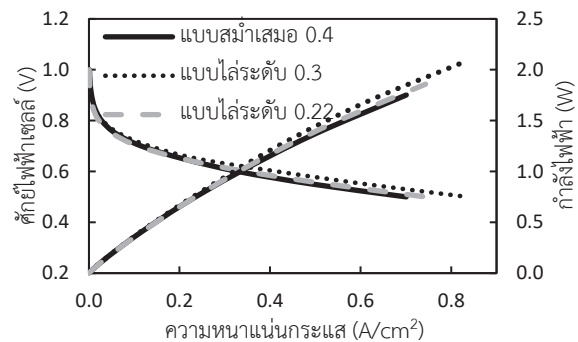


ภาพที่ 5 สัดส่วนโดยมวลของออกซิเจนที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะทางของช่องทางไหลที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 V ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทดแบบสม่ำเสมอกับแบบไล่ระดับจากมากไปน้อย โดยมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.3 และ 0.4 mg/cm²

3.3 การลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับเปรียบเทียบกับแบบสม่ำเสมอ

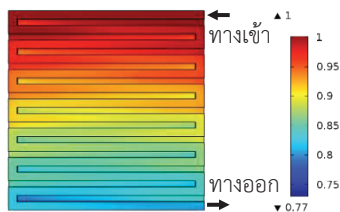
การศึกษาการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะจำลองเซลล์เชื้อเพลิง โดยการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

แบบสม่ำเสมอ 0.4 mg/cm² ซึ่งเป็นปริมาณที่อยู่ในช่วงที่ใช้ในทางปฏิบัติ เปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบแบบไล่ระดับจากมากไปน้อย ที่มีการลดการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลง ให้เป็นปริมาณเฉลี่ย 0.3 mg/cm² ผลการเปรียบเทียบแสดงในภาพที่ 6 พบว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.3 mg/cm² สูงกว่าเซลล์ที่เคลือบแบบสม่ำเสมอ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 mg/cm² ผลการจำลองนี้แสดงให้เห็นว่าสามารถประหยัดตัวเร่งปฏิกิริยาได้ 25% เมื่อทำการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงอีก เพื่อประหยัดตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น โดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงที่เคลือบแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.22 mg/cm² เมื่อเทียบกับการเคลือบแบบสม่ำเสมอที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 mg/cm² พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงให้สมรรถนะใกล้เคียงกัน ดังแสดงในภาพที่ 6

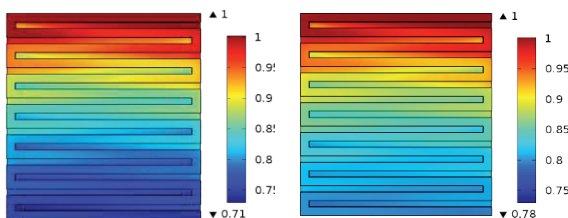


ภาพที่ 6 การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบแบบสม่ำเสมอที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 mg/cm² กับแบบไล่ระดับจากมากไปน้อย ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.3 และ 0.22 mg/cm²

ผลการศึกษาที่ยืนยันด้วยความเข้มข้นของออกซิเจน ดังแสดงในภาพที่ 7 ค่าความเข้มข้นของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 mg/cm^2 กับเซลล์ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากมากไปน้อย โดยมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.3 mg/cm^2 พบว่าเซลล์ที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.3 mg/cm^2 มีความเข้มข้นของออกซิเจนเหลือที่ทางออกน้อยกว่าแบบสม่ำเสมอ แสดงว่าสามารถลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงได้อีกเพื่อให้สมรรถนะใกล้เคียงกัน และพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.22 mg/cm^2 มีความเข้มข้นของออกซิเจนเหลือที่ทางออกใกล้เคียงกันกับค่าของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอ 0.4 mg/cm^2 แสดงว่าเซลล์มีสมรรถนะใกล้เคียงกัน ถึงแม้จะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่ากรณีนี้เซลล์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับสามารถประหยัดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาได้ 45%



(ก) แบบสม่ำเสมอ 0.4 mg/cm^2



(ข) แบบไล่ระดับ 0.3 mg/cm^2 (ค) แบบไล่ระดับ 0.22 mg/cm^2

ภาพที่ 7 ลัดส่วนโดยมวลของออกซิเจน

ที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะทางของช่องทางไหลที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 V ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) แบบสม่ำเสมอที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

0.4 mg/cm^2 กับแบบไล่ระดับจากมากไปน้อย

ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย

(ข) 0.3 และ (ค) 0.22 mg/cm^2

4. สรุป

งานวิจัยนี้พัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากมากไปน้อย เปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอ ผลสรุปได้ว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับจากมากไปน้อยมีสมรรถนะดีกว่าเซลล์ที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไล่ระดับที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ย 0.22 mg/cm^2 เปรียบเทียบกับแบบสม่ำเสมอที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 mg/cm^2 ให้สมรรถนะใกล้เคียงกัน ซึ่งสามารถประหยัดปริมาณแพลทินัมได้ถึง 45% ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงสอดคล้องกับผลการทดลอง และสามารถนำไปใช้ทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้ แบบจำลองสามารถนำไปใช้ในการปรับปรุงและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะสูงมากขึ้น โดยจะสามารถประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการทดลอง



5. สัญลักษณ์

a_s	พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (m^2/m^3)	n	จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนในปฏิกิริยา
C_{H_2}	ความเข้มข้นของไฮโดรเจน (mol/m^3)	p	ความดัน (Pa)
C_{O_2}	ความเข้มข้นของออกซิเจน (mol/m^3)	p_{H_2O}	ความดันย่อยของน้ำ (Pa)
$C_{H_2,ref}$	ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ภาวะอ้างอิง (mol/m^3)	p_{H_2}	ความดันย่อยของไฮโดรเจน (Pa)
$C_{O_2,ref}$	ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ภาวะอ้างอิง (mol/m^3)	p_{O_2}	ความดันย่อยของออกซิเจน (Pa)
D	สัมประสิทธิ์การแพร่ (m^2/s)	Q	แหล่งมวล (Mass source, $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)
D^{eff}	สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (Effective diffusion coefficient, m^2/s)	R	ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J/mol·K)
$E_{0,eq}$	ศักย์ไฟฟ้าสมดุลที่สภาวะมาตรฐาน (V)	S	เอนโทรปี (J/mol·K)
E_{eq}	ศักย์ไฟฟ้าสมดุล (V)	T	อุณหภูมิเซลเซียส (K)
F	ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96,487 C/mol)	u	ความเร็วของก๊าซ (m/s)
i	ความหนาแน่นกระแส (A/m^2)	x	สัดส่วนโดยโมล
i_0	ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (A/m^2)	ω	สัดส่วนโดยมวล
i_l	ความหนาแน่นกระแสไอออนิก (A/m^2)	ρ	ความหนาแน่นของก๊าซผสม (kg/m^3)
i_s	ความหนาแน่นกระแสอิเล็กตรอนิกส์ (A/m^2)	μ	ความหนืดไดนามิก ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$)
k	ความสามารถในการซึมผ่าน (m^2)	ε	ค่าความพรุน
l_c	ความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (m)	ν	สัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์
M	มวลโมเลกุล (kg/mol)	σ	ค่าการนำไฟฟ้า (S/m)
m_{Pt}	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยพื้นที่ (g/m^2)	σ^{eff}	ค่าการนำไฟฟ้าประสิทธิผล (Effective conductivities, S/m)
		ϕ	ศักย์ไฟฟ้า (V)
		α_a	สัมประสิทธิ์แอโนดิก (Anodic transfer coefficient)
		α_c	สัมประสิทธิ์แคโทดิก (Cathodic transfer coefficient)
		η	ศักย์ไฟฟ้าเกินกัมมันต์ (activation overpotential, V)

ตัวห้อยและตัวยก

a	ด้านแอโนด
c	ด้านแคโทด
<i>HOR</i>	ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Hydrogen oxidation reaction)
<i>ORR</i>	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction)
<i>l</i>	อิเล็กโทรไลต์
<i>m</i>	ปฏิกิริยาด้านแอโนดหรือแคโทด
<i>s</i>	อิเล็กโทรด
<i>i, j</i>	สารประกอบต่าง ๆ

6. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณผู้สนับสนุนทุนวิจัย ได้แก่ สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเคมีและวัสดุ และ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

7. เอกสารอ้างอิง

[1] Modekurti S, Bhattachayya D, Rengaswamy R, Narasimhan S (2010). Performance analysis of a PEM fuel cell cathode with multiple catalyst layers. *Journal of Hydrogen Energy*, 35: 6356-6365.

[2] Thomas S, Zalbowitz M (1999). *Fuel Cells Green Power*. Los Alamos National Laboratory, New Mexico.

[3] Xiong L, Manthiram A (2005). High performance membrane electrode assemblies

with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50: 3200-3204.

[4] Zhang Y, Smirnova A, Verma A, Pitchumani R (2015). Design of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell with variable catalyst loading. *Journal of Power Sources*, 291: 46-57.

[5] Roshandel R, Ahmadi F (2013). Effects of catalyst loading gradient in catalyst layers on performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Renewable Energy*, 50: 921-931.

[6] Ebrahimi S, Ghorbani B, Vijayaraghavan K (2017). Optimization of catalyst distribution along PEMFC channel through a numerical two-phase model and genetic algorithm. *Renewable Energy*, 113: 846-854.

[7] Wawdee P (2014). Development of Effectiveness of fuel cell. Master of Engineering, Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Kasetsart University, Thailand.

[8] Havaej P, Kermani M.J, Abdollahzadeh M, Heidary H, Moradi A (2018). A numerical modeling study on the influence of catalyst loading distribution on the performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *International journal of hydrogen energy*, 43: 10031-10047.

[9] Haghayegh M, Eikani M.H, Rowshanzamir S (2017). Modeling and simulation of a proton exchange membrane fuel cell using computational fluid dynamics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 21944-21954.



- [10] Sezgin B, Caglayan D.G, Devrim Y, Steenberg T, Eroglu I (2016). Modeling and sensitivity analysis of high temperature PEM fuel cells by using Comsol Multiphysics. International Journal of Hydrogen Energy, 41(23): 10001-10009.
- [11] Rahman M.A, Mora J.M, Chuang P.A (2017). A Computational Study of Flow Sensitivity of a PEM Fuel Cell with Multi-Parallel Flow Channels. Comsol Conference. Boston.
- [12] Das P.K, Li X, Liu Z.S (2008). A three-dimensional agglomerate model for the cathode catalyst layer of PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 179: 186-199.
- [13] Luo X, Chen S, Xia Z, Zhang X, Yuan W, Wu Y (2019). Numerical Simulation of a New Flow Field Design with Rib Grooves for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell with a Serpentine Flow Field. Applied Sciences, 9(22): 4863.