

เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล

พงศธร อมรพิทักษ์สุข

Abstract

Amornpitoksuk, P.

Direct Methanol Fuel Cell, DMFC

Songklanakar J. Sci. Technol., 2003, 25(5) : 673-684

Direct Methanol Fuel Cell, DMFC is a kind of fuel cell using methanol as a fuel for electric producing. Methanol is low cost chemical substance and it is less harmful than that of hydrogen fuel. From these reasons it can be commercial product. The electrocatalytic reaction of methanol fuel uses Pt-Ru metals as the most efficient catalyst. In addition, the property of membrane and system designation are also effect to the fuel cell efficient. Because of low power of methanol fuel cell therefore, direct methanol fuel cell is proper to use for the energy source of small electrical devices and vehicles etc.

Key words : direct methanol fuel cell, DMFC, Pt-Ru, electrocatalytic reaction

Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand.

วท.ม.(เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์), ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

Corresponding e-mail: ampongsa@ratree.psu.ac.th

รับต้นฉบับ 14 มกราคม 2546 รับลงพิมพ์ 19 พฤษภาคม 2546

บทคัดย่อ

พงศธร อมรพิทักษ์สุข

เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2546 25(5) : 673-684

เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า เมทานอลเป็นสารเคมีที่มีต้นทุนในการผลิตต่ำและเป็นอันตรายน้อยกว่าเชื้อเพลิงไฮโดรเจนทำให้สามารถผลิตออกมาในเชิงพาณิชย์ได้ โดยโลหะแพลทินัม-รูทีเนียม (Pt-Ru) เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเร่งทางไฟฟ้าเคมีของเมทานอลที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด นอกจากนี้แล้วคุณสมบัติของแผ่นเยื่อบางและการออกแบบระบบก็มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีกำลังไม่สูงมาก ดังนั้นจึงเหมาะที่จะใช้เซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวเป็นแหล่งพลังงานแก่อุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็กและในยานยนต์ เป็นต้น

พลังงานเป็นสิ่งจำเป็นต่อการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศเป็นอย่างมาก ตลอดจนยังช่วยยกระดับชีวิตความเป็นอยู่ของคนในสังคม ทำให้เกิดการแสวงหาแหล่งพลังงานเพื่อให้มีพลังงานเพียงพอแก่ความต้องการที่เพิ่มมากขึ้นตามการขยายตัวของสังคมในปัจจุบัน แหล่งพลังงานฟอสซิลเป็นแหล่งพลังงานหลักที่มนุษย์รู้จักดี และถูกนำมาใช้งานเป็นระยะเวลานานแล้ว แหล่งพลังงานดังกล่าวนับวันจะมีปริมาณลดลงและกำลังหมดไปในอนาคต นอกจากนี้การนำเชื้อเพลิงจากแหล่งพลังงานดังกล่าวมาใช้งานยังก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลพิษเป็นอย่างมาก ดังนั้นนานาประเทศจึงหันมาให้ความสนใจในการแสวงหาแหล่งพลังงานแหล่งอื่นและพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ เพื่อลดหรือทดแทนการใช้ทรัพยากรจากแหล่งพลังงานฟอสซิลและไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม โดยเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) จัดเป็นเทคโนโลยีสะอาดอันหนึ่งที่ประเทศในกลุ่มพัฒนาแล้วให้ความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากการใช้งานไม่ขึ้นกับเวลา สถานที่ และฤดูกาล เหมือนกับพลังงานทดแทนแหล่งอื่นๆ

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเซลล์กัลวานิกที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีในเชื้อเพลิงให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงโดยอาศัยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Angus, 1976)

เซลล์เชื้อเพลิงอันแรกของโลกเป็นเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์ (alkaline fuel cell) ที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ซึ่งถูกค้นพบโดย William Grove ในปี ค.ศ.1839 ต่อมาในช่วงปี ค.ศ.1960 องค์การบริหารอวกาศและการบินแห่งชาติ (นาซา) ได้

ทำการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานแก่ยานสำรวจอวกาศในโครงการอวกาศจิมินีและอัลพอล (Chan *et al.*, 1999) หลังจากนั้นนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรจำนวนมากให้ความสนใจในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้สามารถผลิตออกมาในเชิงพาณิชย์ได้

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งเป็น 6 ชนิดหลักๆ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์ (alkaline fuel cell, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid fuel cell, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงคาร์บอนเนตหลอมเหลว (molten carbonate fuel cell, MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ของแข็ง (solid polymer fuel cell, SPFC) เซลล์เชื้อเพลิงโลหะออกไซด์ (solid oxide fuel cell, SOFC) และเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล (direct methanol fuel cell, DMFC) เซลล์เชื้อเพลิงที่กล่าวมาทั้งหมดใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ยกเว้นเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลที่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง โดยลักษณะเฉพาะของแต่ละเซลล์เชื้อเพลิงแสดงไว้ใน Table 1 (Chan *et al.*, 1999)

ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงจะให้กำลัง (power) ที่สูง แต่การจัดเก็บและการเคลื่อนย้ายไฮโดรเจนซึ่งเป็นแก๊สที่อันตรายจำเป็นต้องใช้ระบบความปลอดภัยที่มีความซับซ้อนยุ่งยากมาก ทำให้ภาชนะที่บรรจุมีขนาดใหญ่และมีน้ำหนักมาก นอกจากนี้แล้วการผลิตไฮโดรเจนยังเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่และต้องใช้เงินลงทุนที่สูง จากปัญหาดังกล่าวทำให้ไม่สามารถผลิตเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนออกมาในเชิงพาณิชย์ได้ เพื่อแก้ปัญหาเหล่านี้วิทยาศาสตร์และวิศวกรจึงหันมาใช้กระบวนการ

Table 1. Typical characteristic of fuel cells.

	PAFC	AFC	MCFC	SOFC	SPFC	DMFC
Fuel efficiency (%)	40-45	40-50	45-50	45-50	45-50	30-40
Power density (kW/m ²)	2-2.5	2-3	1-2	2.4-3	3.5-6	1.5-3.2
Working temperature (°C)	180-210	60-80	600-700	900-1000	50-100	<100
Projected cost (US\$/kW)	1000	>200	1000	1500	>200	>200
Lifetime (kh)	>40	>10	>40	>40	>40	>10

เปลี่ยนรูปไฮโดรเจน (hydrogen reforming) โดยใช้เชื้อเพลิงตัวอื่นที่สามารถเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนได้ เช่น เมทานอล เป็นต้น โดยก่อนการใช้งานจะผ่านเมทานอลเข้าระบบการเปลี่ยนรูปกลายเป็นไฮโดรเจน แล้วนำไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง (Figure 1) แต่วิธีการดังกล่าวจะทำให้ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงมีความซับซ้อนมากขึ้น และจะต้องมีตัวกำจัด CO ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรเจน นอกจากนี้แล้วยังทำให้ประสิทธิภาพของระบบโดยรวมมีค่าลดลง (Waidhas *et al.*, 1996) ดังนั้นจึงได้มีการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่ที่สามารถใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรเจน เรียกเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ว่า เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล

หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล

องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล (Figure 2) ประกอบด้วยแผ่นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (solid

polymer electrolyte) อยู่ตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode) และขั้วไฟฟ้าแคโทด (cathode) ด้านขั้วไฟฟ้าแอโนดจะทำการผ่านสารละลายหรือแก๊สผสมระหว่างเมทานอลกับน้ำเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนด้านขั้วไฟฟ้าแคโทดจะทำการผ่านออกซิเจนหรืออากาศเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน โปรตอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลจะเคลื่อนที่ผ่านแผ่นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (นิยมใช้ Nafion®-membrane ซึ่งเป็นเยื่อบางที่สามารถถ่ายโอนโปรตอนได้) เพื่อเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นน้ำดังสมการ (Shukla *et al.*, 1998)

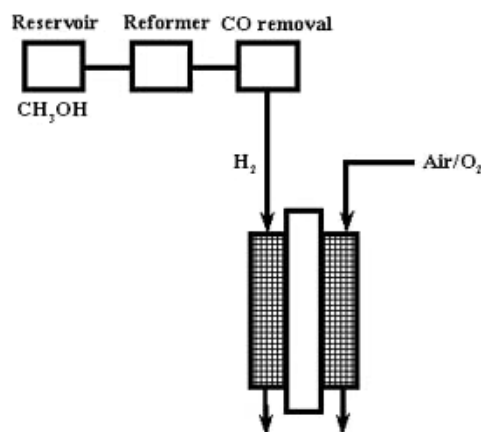
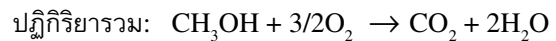
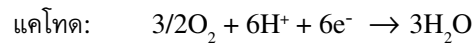
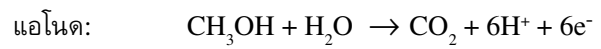


Figure 1. The hydrogen reforming processes.

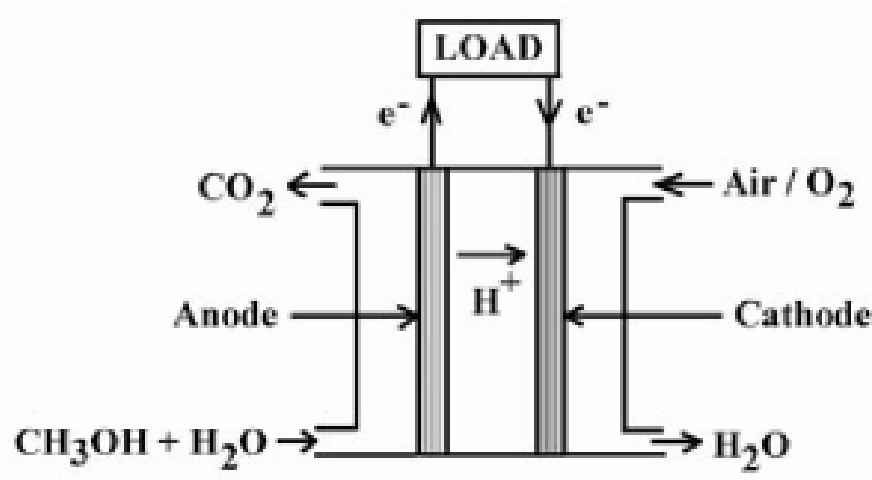
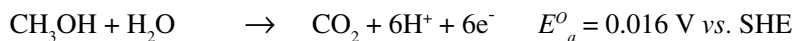


Figure 2. Schematic principle of DMFC.

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล (Shukla *et al.*, 1998)

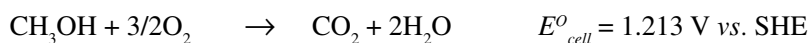
ในเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล เมทานอลในน้ำสามารถออกซิไดซ์กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ดังปฏิกิริยา



ออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด



ดังนั้นปฏิกิริยารวม



ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG^0) ของปฏิกิริยารวม

$$\Delta G^0 \text{ (kJ/mol)} = -nFE_{cell}^0 = -(6) \times 96485 \times 1.213 = -702.22$$

ค่าความหนาแน่นพลังงาน (energy density, W_c) สามารถหาได้จาก

$$W_c \text{ (kWh/kg)} = -\Delta G^0 / (3600 \times M) = 702.22 \times 10^3 / (3600 \times 0.032) = 6.1$$

เมื่อ M หมายถึง มวลโมเลกุลของเมทานอลในหน่วย กิโลกรัม

ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH°) ของระบบมีค่า -726 kJ/mol ดังนั้นค่าประสิทธิภาพพลังงานผันกลับ (reversible energy efficiency) ที่ศักย์ไฟฟ้าสมดุล (equilibrium potential) มีค่า

$$\varepsilon_{rev} = \Delta G^\circ / H^\circ = (-702.22) / (-726) = 0.967$$

จากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า ความหนาแน่นพลังงานของเมทานอลมีค่าต่ำกว่าของไฮโดรคาร์บอนและก๊าซโซลีน (10-11 kWh/kg) แต่ก็เพียงพอที่ใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังพบว่าค่า E°_{cell} ของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลมีค่าใกล้เคียงกับเซลล์เชื้อเพลิง H_2/O_2 ($E^\circ_{cell} = 1.23$ V) แต่เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลมีค่าประสิทธิภาพพลังงานผันกลับ (ε_{rev}) สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิง H_2/O_2 ($\varepsilon_{rev} = 0.83$) จากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลในเชิงพาณิชย์

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลรวมถึงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ สามารถอธิบายได้ด้วยเส้นโค้งที่

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (i) กับศักย์ไฟฟ้า (E) หรือที่รู้จักกันในชื่อว่าเส้นโค้งโพลาริเซชัน (polarization curve) หรือเส้นโค้ง $i-E$ (Figure 3)

จากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล 1 เซลล์จะให้ศักย์ไฟฟ้า 1.213 V (กระแสตรง, d.c.) แต่ในทางปฏิบัติพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าน้อยกว่าค่าที่คำนวณตามทฤษฎีเนื่องจากการเกิดโพลาริเซชัน โดยสามารถแบ่งการเกิดโพลาริเซชันได้เป็น 3 ส่วนคือ ส่วนที่ 1 เป็นการเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของการถ่ายเทประจุหรือโพลาริเซชันก่อกัมมันต์ (activation polarization) ส่วนที่ 2 เป็นการเกิดโพลาริเซชันความต้านทาน (ohmic polarization) และส่วนที่ 3 เป็นการเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของการถ่ายเทมวลหรือโพลาริเซชันความเข้มข้น (concentration polarization) (Shukla *et al.*, 1998)

ตัวเร่งและกลไกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและเป็นที่ใช้กันกันอย่างแพร่หลายในเซลล์เชื้อเพลิงคือ โลหะแพลทินัม (Pt) เนื่องจากแพลทินัมมีฟังก์ชันงาน (work function) ที่สูง

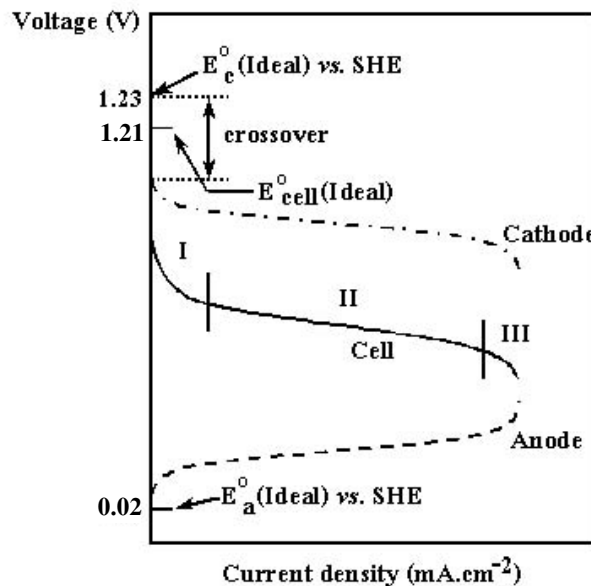
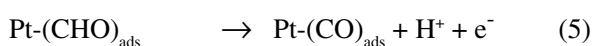
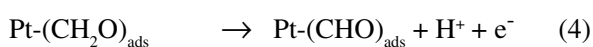
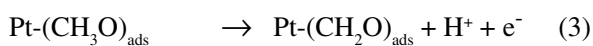
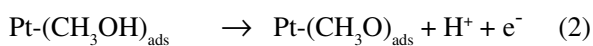
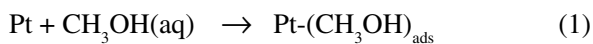
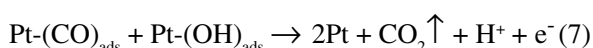
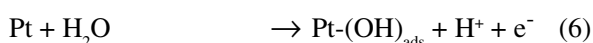


Figure 3. The polarization curve of a DMFC.

มีหน้าตาในการเกิดปฏิกิริยาที่กว้างซึ่งเหมาะแก่การใช้งาน ทั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน แต่แพลทินัมมีข้อเสียคือ เกิดความเป็นพิษเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic poisoning) ได้ง่ายโดยสารตัวกลางของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลง (Shukla *et al.*, 1998) ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลจะถูกค้นพบมานานแล้ว แต่กลไกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดยังคงไม่ชัดเจนนัก บทความส่วนมากมักกล่าวถึงกลไกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมผ่านกระบวนการดีโปรตอนเชิงไฟฟ้า (electro-deprotonation) เป็นขั้นๆ ดังนี้ (Smotkin *et al.*, 1998)

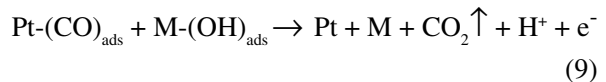
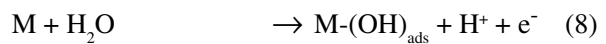


จากกลไกดังกล่าวพบว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นสารตัวกลางที่เกิดในปฏิกิริยาออกซิเดชันจะถูกดูดซับทางเคมี (chemisorbed) ที่แรงบนผิวของขั้วไฟฟ้าแพลทินัม ($\Delta H_{\text{ads}} \sim -45 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Somorijai, 1994) ทำให้บริเวณที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active site) ของขั้วไฟฟ้าแพลทินัมลดลงหรือเกิดการเป็นพิษเชิงเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย ถึงแม้ว่าสารตัวกลางดังกล่าวจะถูกกำจัดออกไปได้โดยการเกิดปฏิกิริยากับ $\text{Pt}-(\text{OH})_{\text{ads}}$ กลายเป็นแก๊ส CO_2 หลุดออกจากผิวของขั้วไฟฟ้า ดังสมการ



แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวต้องอาศัยศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่า 450 mV vs. SHE ทำให้ศักย์ไฟฟ้าโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลงอย่างมาก (Shukla *et al.*, 1998)

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม จึงได้มีการตรึงโลหะตัวอื่น ๆ ลงบนขั้วไฟฟ้าแพลทินัม โดยเรียกโลหะดังกล่าวว่าตัวส่งเสริม (promoter) ตัวส่งเสริมที่เติมลงไปจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดได้ง่ายขึ้นหรือเกิดที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำลง การทำงานร่วมกันระหว่างตัวเร่ง (Pt) กับตัวส่งเสริม (M) เกิดผ่านกระบวนการที่เรียกว่า กลไกบทบาทคู่ (bifunctional mechanism) ดังแสดง



กลไกที่แสดงข้างต้นเป็นกลไกอย่างง่ายแต่ในความเป็นจริงจะมีความซับซ้อนมากและยังคงไม่มีความชัดเจนอยู่ สังเกตว่ากลไกบทบาทคู่ในสมการที่ 9 จะคล้ายกับสมการที่ 7 แต่ต่างกันที่ศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่ 9 มีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่ 7 ทำให้ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของการถ่ายเทประจุหรือโพลาริเซชันก่อกัมมันต์มีค่าลดลง ส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้ารวมของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลมีค่าสูงขึ้น (Shukla *et al.*, 1998)

นักวิทยาศาสตร์ได้พบว่าธาตุหลายชนิดสามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น รูทีเนียม (Ru) (Wieckowski *et al.*, 2001), ทังสแตน (W) (Tseung *et al.*, 1994), โมลิบดีนัม (Mo) (Nakajima *et al.*, 1991), ออสเมียม (Os) (Wieckowski *et al.*, 2001) และ ดีบุก (Sn) (Parsons and Campbell, 1992) เป็นต้น จากข้อมูลงานวิจัยจำนวนมาก พบว่าการเจือรูทีเนียมลงบนขั้วไฟฟ้าแพลทินัม จะทำให้ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลมีค่าสูงสุด

เมื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลเบื้องต้นด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic

voltammetry) พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ขั้วไฟฟ้าโลหะแพลทินัม-รูทีเนียม จะเกิดได้ง่ายกว่า (ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า) และมีกระแสสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าโลหะแพลทินัม (Figure 4) นอกจากนี้แล้วข้อมูลทางโครโนแอมเพอร์โรเมทรี (chronoamperometry) แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการลดการเกิดความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งสังเกตได้จากการลดลงของกระแสที่ขั้วไฟฟ้าโลหะแพลทินัม-รูทีเนียม

จะช้ากว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าโลหะแพลทินัม (Figure 5) (Gasteiger *et al.*, 1993)

ถึงแม้ว่าโลหะรูทีเนียมจะเป็นที่รู้จักกันดีว่าเป็นตัวสนับสนุนที่ดี แต่จนถึงปัจจุบันยังไม่สามารถเข้าใจถึงโครงสร้างและกลไกของรูทีเนียมได้อย่างชัดเจน แม้ว่าหลายบทความได้รายงานว่า อัตราส่วนของโลหะแพลทินัม:รูทีเนียม = 50:50 จะทำให้ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลมีค่าสูงที่สุด (Wieckowski

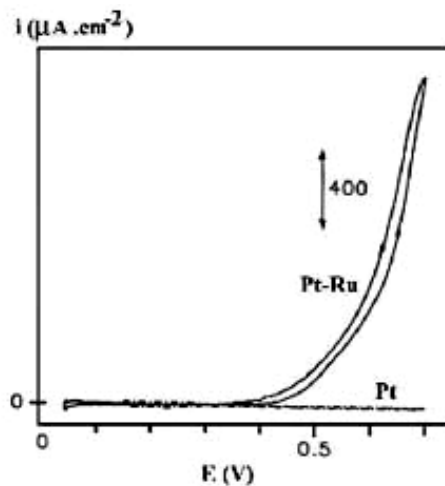


Figure 4. Cyclic voltammograms of methanol oxidation of Pt-Ru and Pt electrode in 0.5 M methanol solution.

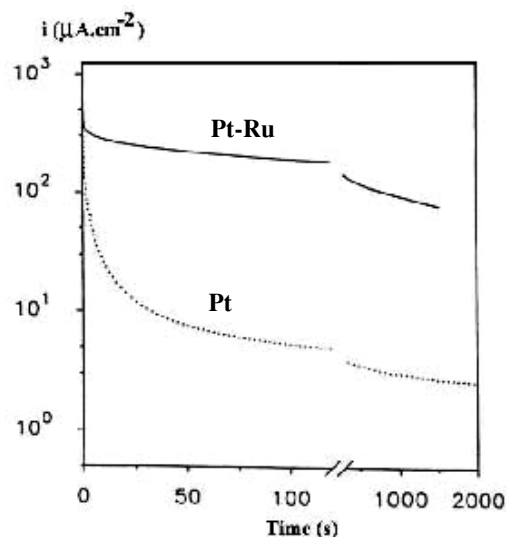


Figure 5. Chronoamperometric curves for methanol oxidation at E = 0.5 V at Pt-Ru and Pt electrode in 0.5 M methanol solution.

et al., 2001) แต่ก็มีความจำนวนไม่น้อยที่รายงานว่า โลหะรูทีเนียม ~ 20% จะให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดเช่นกัน (Shukla *et al.*, 1998) นอกจากนี้แล้วยังพบว่าประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลจะแตกต่างกันเมื่อใช้กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้า Pt-Ru ที่แตกต่างกัน (Iwasita *et al.*, 2000)

ความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์ของแข็งและการข้ามของเมทานอล

ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั่วไป สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีความต้านทานค่าหนึ่ง ทำให้เกิดการลดลงของศักย์ไฟฟ้า อันเนื่องมาจากความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเขียนในเทอม iR หรือที่เรียกว่า โพลาริเซชันความต้านทาน (ohmic polarization) ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถเกิดได้ในเซลล์เชื้อเพลิงเช่นกัน โดยค่าความต้านทาน $R = L/\sigma A$ เมื่อ L คือความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ A คือพื้นที่หน้าตัด และ σ คือค่าการนำไฟฟ้า เพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพที่ดี ค่า R จะต้องมิต่ำน้อย ค่า σ จะต้องมีค่ามาก ดังนั้นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งซึ่งทำหน้าที่เป็นชั้นของอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีขนาดบาง มีพื้นที่มาก และมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง (Shukla *et al.*, 1998) โดยทั่วไปนิยมใช้ nafion membrane (perfluorosulphonic acid polymer electrolyte) ซึ่งเป็นเยื่อบางที่มีความสามารถในการถ่ายโอน H^+ ได้ดี นอกจากนี้แล้วยังพบว่าเมื่อใช้ nafion membrane เป็นอิเล็กโทรไลต์

ของแข็งจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงที่ได้มีน้ำหนักเบา และไม่มีปัญหาเรื่องของการกัดกร่อนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรด แต่ nafion membrane มีข้อเสียคือมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำและมีราคาแพงมาก นอกจากนี้แล้วยังพบว่าที่ความเข้มข้นสูงๆ เมทานอลสามารถเกิดการข้ามผ่านเยื่อบางดังกล่าวได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่า การข้ามของเมทานอล (methanol crossover) ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลง (Figure 3) ปัจจุบันได้มีการใช้พอลิเมอร์ชนิดอื่นร่วมกับ nafion เพื่อช่วยลดการเกิดการข้ามของเมทานอล เช่น SSEBS (sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene) เป็นต้น โดยพบว่าเมื่อผสม SSEBS ลงไป 34% จะทำให้การข้ามของเมทานอลมีค่าลดลงมากกว่าครึ่ง (Kim *et al.*, 2002) แต่การผสมพอลิเมอร์ตัวอื่นลงไปใน nafion มักทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของเยื่อบางที่ได้มีค่าลดลงด้วย ดังนั้นจึงต้องหาสัดส่วนที่เหมาะสม เพื่อให้ค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีค่าไม่น้อยจนเกินไป

ปัญหาของการถ่ายเทมวลและลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า

จากเส้นโค้ง $i-E$ (Figure 3) พบว่าการลดลงของศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่ 3 เกิดจากศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของถ่ายเทมวลหรือโพลาริเซชันความเข้มข้น อันเนื่องจากการถ่ายเทมวลของเชื้อเพลิงเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าไม่ทันกับอัตราของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิง

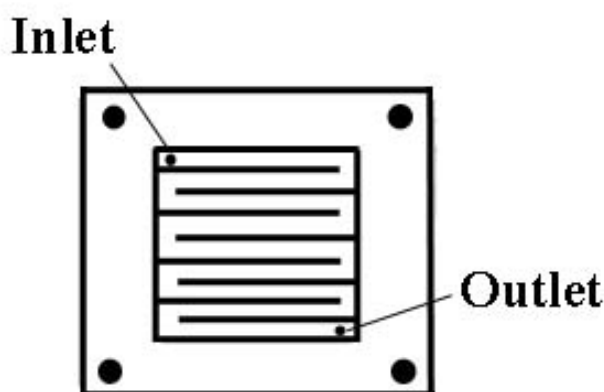


Figure 6. Flow channel design.

ทำให้กำลังของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลง เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการตรึงแพลทินัมลงบนตัวรองรับ (supporter) ที่มีความเป็นรูพรุนสูง เช่น คาร์บอน แกรไฟต์ เป็นต้น การตรึงตัวเร่งลงบนตัวรองรับดังกล่าวเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวและช่วยทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้น แต่ในขั้นตอนของการตรึงตัวรองรับที่มีตัวเร่งลงบนเยื่อบาง มักนิยมใช้ PTFE เป็นตัวยึดเกาะ ซึ่งปริมาณ PTFE ที่มากเกินไป จะทำให้ความขรุขระ (สัมพันธ์กับพื้นที่ผิว) และการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเยื่อบางลดลง นอกจากนี้แล้วการออกแบบการไหลของเชื้อเพลิงเป็นแบบวนไปมา (Figure 6) และการเพิ่มชั้นคาร์บอน (Figure 7) จะทำให้

อัตราการไหลของเมทานอลเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น (Hogarth *et al.*, 1997) ทำให้โพลาริเซชันความเข้มข้นมีค่าลดลง

การจัดการระบบ (system operation)

การป้อนเมทานอลเข้าสู่ตัวเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้ 2 แบบ คือ 1. กรณีที่ป้อนเมทานอลที่อยู่ในสถานะแก๊ส (vapour-feed system, Figure 8) (ใช้อุณหภูมิสูง) เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้จำเป็นต้องมีระบบให้ความร้อนแก่เชื้อเพลิงเพื่อให้เมทานอลกลายเป็นไอก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นระบบจะมีความซับซ้อนมากขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงที่

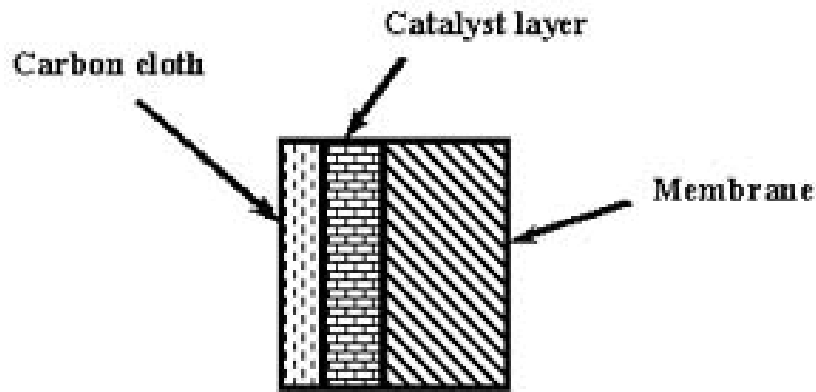


Figure 7. Carbon cloth and configuration.

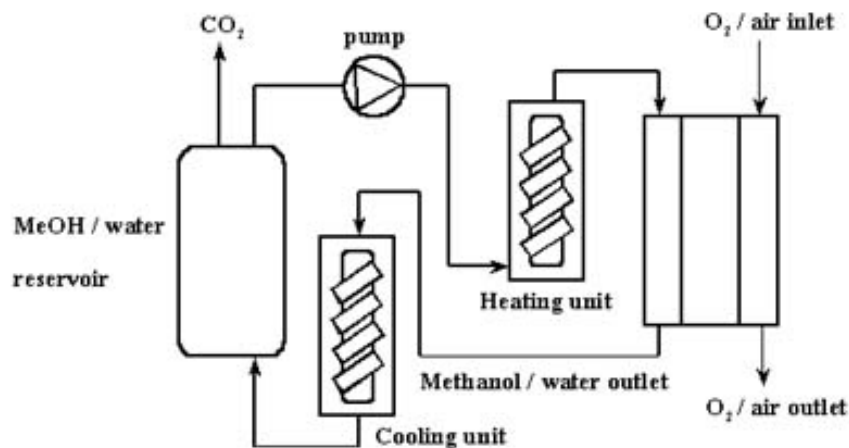


Figure 8. Block diagram of vapour-feed delivery system.

Table 2. Advantage of liquid feed vs. vapour feed for the direct methanol fuel cell.

System	Advantage	Disadvantage
Liquid-feed DMFC	<ul style="list-style-type: none"> - Easy of engineering. - Lower system size and weight. - Thinner stack (no separate coolant system). - Simpler Membrane hydration. 	<ul style="list-style-type: none"> - More dilute methanol reaching anode. - Methanol is in the form of microbubbles. - Maximum temperature < 90°C at practical pressures. - Lower activities. - Requires liquid diffusion electrode.
Vapour-feed DMFC	<ul style="list-style-type: none"> - No methanol dilution. - Better response to change of load above 65°C. - Can use existing gas diffusion electrode. - Higher temperature of operation resulting in better electrode performance. 	<ul style="list-style-type: none"> - More complexes in engineering. - Larger and heavier system. - Difficult to control thermal balance. - Need cooling system. - Need humidification for membrane hydration.

จัดการระบบที่อุณหภูมิสูงจะมีประสิทธิภาพสูงตามไปด้วย เนื่องจากอัตราของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีค่าลดลง เนื่องจากความสามารถในการนำไฟฟ้าของเยื่อบาง nafion จะขึ้นกับปริมาณน้ำ ในสถานะที่เมทานอลอยู่ในสถานะแก๊ส (อุณหภูมิสูง) จะมีปริมาณน้ำน้อยกว่าในสถานะที่เป็นสารละลาย (อุณหภูมิต่ำ) และ 2. กรณีที่ป้อนเมทานอลที่อยู่ในสถานะของเหลว (liquid-feed system, Figure 9) (ใช้อุณหภูมิต่ำ) เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้จะออกแบบ

ง่ายไม่ซับซ้อน แต่มีประสิทธิภาพน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ป้อนเมทานอลในสถานะแก๊ส โดยข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลที่มีการป้อนเมทานอลในรูปของสารละลายและไอ สรุปได้ดัง Table 2 (Hogarth *et al.*, 1997) การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อการใช้งานจะนำเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์มาเรียงซ้อนกันเป็นแถวหรือเรียกว่า stack เพื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงให้เพียงพอแก่การใช้งาน เช่น เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลที่ผลิตและออกแบบโดย Dohle และคณะ (Dohle *et al.*, 2002) มีจำนวน 71 เซลล์ (1 stack) ซึ่งสามารถให้กำลังสูงถึง

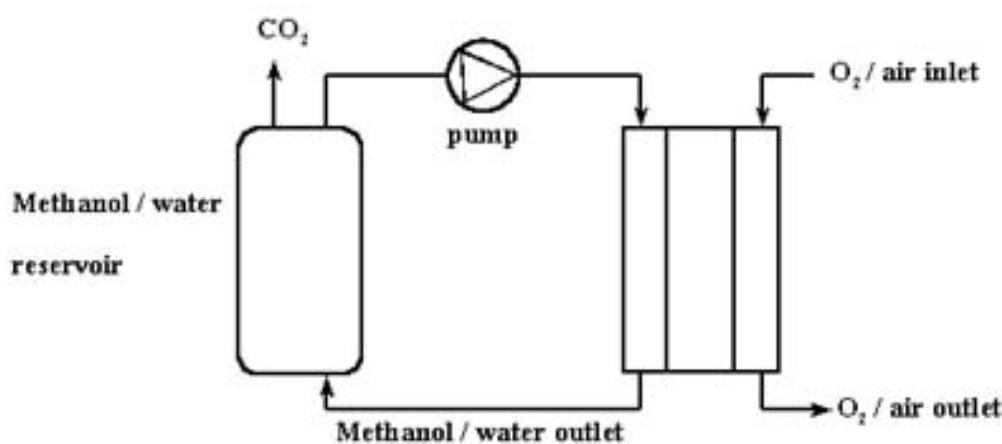


Figure 9. Block diagram of liquid-feed delivery system.

Table 3. Stack specifications.

Number of cells	71
Single cell area	144 cm ²
Stack	160 mm × 160 mm × 165 mm
Temperature	70°C
Design data	
Current	20.6 A
Voltage	24.3 V
Power	500 W
Power density	50 mW cm ⁻²
MEA	
Membrane	Nafion-115
Anode	3.9 mg PtRu cm ⁻²
Cathode	2.3 mg Pt cm ⁻²

500 W โดยมีรายละเอียดดัง Table 3

ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลจะได้รับการพัฒนาเป็นอย่างมาก แต่กำลังของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลยังคงต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะที่จะให้เป็นแหล่งพลังงานแก่อุปกรณ์ไฟฟ้าที่ใช้กำลังไม่สูงนัก หรือในยานยนต์ เป็นต้น จากความเป็นไปได้ในเชิงการผลิต ทำให้บริษัทชั้นนำในต่างประเทศได้ให้ความสำคัญในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลในเชิงพาณิชย์มากขึ้น เช่น บริษัท DaimlerChrysler ประเทศสหรัฐอเมริกา (Craven, 2001) ได้พัฒนารถ go kart ต้นแบบที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล โดยรถดังกล่าวสามารถวิ่งได้ด้วยความเร็วสูงสุด 35 กม./ชม. และได้ระยะทางทั้งหมด 15 กม. นอกจากนี้แล้ว บริษัท Motorola ประเทศสหรัฐอเมริกา (Nadya, 2000) ได้ออกแบบและผลิตโทรศัพท์มือถือต้นแบบที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลแทนแบตเตอรี่เพื่อลดปัญหาหมอกพิษของแบตเตอรี่ที่เหลือน้ำใช้ โดยสามารถเติมเชื้อเพลิงเมทานอลผ่านเมทานอลแคปซูล เป็นต้น

บทสรุป

จากที่กล่าวมาทั้งหมด แสดงให้เห็นถึงความสามารถและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลในการเปลี่ยนพลังงานเคมีในเมทานอลเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยประสิทธิภาพ

ภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก ซึ่งในปัจจุบันพบว่าโลหะแพลทินัม-รูทีเนียมเป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด แต่กลไกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลยังคงไม่ชัดเจนนัก ทำให้การปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งจึงไม่ค่อยก้าวหน้าเท่าที่ควร นอกจากนี้การปรับปรุงพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งตลอดจนการออกแบบขั้วไฟฟ้าและการจัดการระบบ จะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลมีประสิทธิภาพสูงขึ้น แต่เนื่องจากกำลังไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวมีค่าไม่สูงนัก ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะที่จะใช้เป็นแหล่งพลังงานแก่อุปกรณ์ไฟฟ้าที่ใช้กำลังไฟฟ้าไม่สูงนัก หรือในยานยนต์ เป็นต้น

ถึงแม้ว่าจะมีความเป็นไปได้ในการที่จะผลิตเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลออกมาใช้ในเชิงพาณิชย์ แต่อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลยังมีปัญหาที่ยังคงรอการแก้ไข คือ 1. การหาตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ลดการดูดซับของ CO ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดความเป็นพิษเชิงเร่งปฏิกิริยา 2. การหาตัวเร่งที่เหมาะสมที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด 3. การหาเยื่อบางที่เหมาะสมที่ไม่ทำให้เกิดการข้ามของเมทานอล และ 4. การออกแบบและสร้างระบบเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลที่เหมาะสม ซึ่งในการแก้ไขข้อบกพร่องเหล่านี้จะต้องอาศัยการพัฒนาองค์ความรู้ร่วมกันระหว่างข้อมูลพื้นฐานทางไฟฟ้าเคมี วัสดุศาสตร์ และวิศวกรรมควบคู่กันไป

เอกสารอ้างอิง

- Angus, M. 1976. Fuel cells. London: The macmillan press Ltd.
- Chan, K.T., Wong, Y.S., and Chan, C.C. 1999. An overview of energy sources for electric vehicles. Energy Conver. & Manage. 40: 1021-1039.
- Craven, W. DaimlerChrysler Corp. 2001. The potential of methanol as a fuel for fuel cell vehicles. Hart's world fuel cell conference. Sep 19.
- Dohle, H., Schmitz, H., Bewer, T., Mergel, J., and Stolten, D. 2002. Development of a compact 500 W class direct methanol fuel cell stack. J. Power Sources. 106: 313-322.

- Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N., and Cairns, E.J. 1993. Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *J. Phys. Chem.* 97: 12020-12029.
- Hogarth, M., Christensen, P., Hamnett, A., and Shukla, A. 1997a. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems. *J. Power Sources.* 69: 113-124.
- Hogarth, M., Christensen, P., Hamnett, A., and Shukla, A. 1997b. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 2. Vapour-feed systems. *J. Power Sources.* 69: 125-136.
- Iwasita, T., Hoster, H., John-Anacker, A., Lin, W.F., and Vielstich, W. 2000. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. *Langmuir.* 16: 522-529.
- Kim, J., Kim, B., and Jung, B. 2002. Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers. *J. Membr. Sci.* 207: 129-137.
- Nadya, A. 2000. Methanol fuel cells seen as mobile phone power source. *EE Time.* Available from <http://eetime.com/at/new/OEG20000208S0036> [Accessed 2000 Feb 8].
- Nakajima, H.A. 1991. Methanol fuel cell having a molybdenum-modified platinum-SPE membrane electrode. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 50: 555-561.
- Parsons, R., and Campbell, S.A. 1992. Effect of Bi and Sn adatoms on formic acid and methanol oxidation at well defined platinum surface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88: 833-841.
- Shukla, A.K., Ravikumar, M.K., and Gandhi, K.S. 1998. Direct methanol fuel cells for vehicular application. *J. Solid State Electrochem.* 2: 117-122.
- Smotkin, E.S., Gurau, B., Viswanathan, R., Lafrenz, T., Liu, R., Reddington, E., Sapienza, A., Mallouk, T.E., Sarangapani, S., Chan, B.C., and Ley, K.L. 1998. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. *J. phys. Chem. B.* 102: 9997-10003.
- Somorijai, G.A. 1994. Introduction to surface chemistry and catalysis. California, John Wiley & Sons. p.310.
- Tseung, C.C., Chen, K., and Shen, P. 1994. Co-deposited Pt-WO₃ electrode. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90: 3089-3096.
- Waidhas, M., Drenckhahn, W., Preidel, W., and Landes, H. 1996. Direct-fuelled fuel cells. *J. Power Sources.* 61: 91-97.
- Wieckowski, A., Moraes, I.R., and Crown, A. 2001. Examination of Pt(111)/Ru and Pt(111)/Os surface: STM imaging and methanol oxidation activity. *J. Electroanal. Chem.* 500: 333-343.