

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG525280097

ชื่อโครงการ: การศึกษาและพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์และแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงไดเรกต์เอทานอล

ชื่อนักวิจัย: อ. ดร. รจนา พรประเสริฐสุข ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : rojana.p@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 16 มีนาคม พ.ศ. 2552 ถึง 15 มีนาคม พ.ศ. 2554

เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเอทานอล, น้ำ, และออกซิเจนในอากาศเป็นพลังงานไฟฟ้า ความน่าสนใจของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้อยู่ที่การใช้เอทานอลที่ไม่เป็นสารพิษและสามารถผลิตได้เองในประเทศ เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลที่พัฒนาในปัจจุบันใช้วัสดุพอลิเมอร์อย่างเช่น Nafion® เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งส่งผลให้มีปัญหาของการรั่วไหลของเอทานอลจากแอโนดไปยังแคโทด ปัญหาความล่าช้าของปฏิกิริยาที่อิเล็กโทรด และปัญหาของความคงทนของอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้แผ่นอิทเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต จะถูกนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แทนที่วัสดุพอลิเมอร์เพื่อแก้ปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากแผ่นออกไซด์สามารถทนความร้อนที่สูงขึ้นได้ อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลที่เพิ่มสูงขึ้นจะช่วยเร่งปฏิกิริยาที่อิเล็กโทรดให้เกิดได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ยังแก้ปัญหาของการรั่วไหลของเอทานอลระหว่างอิเล็กโทรดเนื่องจากเอทานอลไม่สามารถแทรกซึมผ่านแผ่นออกไซด์ได้

การศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของอิทเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตจะเริ่มตั้งแต่การขึ้นรูปแผ่นออกไซด์แบบหนาด้วยการอัดเย็นทุกทิศทาง และแผ่นบางด้วยเทคนิค co-sputtering และ 2-step sputtering ที่ความเข้มข้น Y ต่างๆ ชิ้นงานอิทเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้นของ Y เท่ากับ 6-40 % ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 97% เตรียมได้จากหลังจากเผาผืนที่ 1400 °C สภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดพบในชิ้นงานอิทเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้น Y เท่ากับ 20% โดยอะตอม ส่วนผลการวัดสภาพการนำไฟฟ้าของอิทเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตแผ่นบางแสดงให้เห็นว่าออกไซด์ดังกล่าวมีสภาพการนำไฟฟ้าสูงกว่าแบบแผ่นหนาสีถึง 10^2 - 10^3 เท่า

จากการจำลองการเคลื่อนที่ของโปรตอนทางควอนตัมพบว่ากลไกการเคลื่อนที่ของโปรตอนประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ (i) การเคลื่อนที่ของโปรตอนไปยังออกไซด์ไอออนอยู่ห่างออกไปเป็นลำดับที่สอง และ (ii) การหมุนรอบแกน 90° พลังงานในการเคลื่อนที่ของโปรตอน

ได้จากการจำลองขึ้นอยู่กับความเร็วตัวของ γ รอบๆศูนย์กลางการเคลื่อนที่ โดยพลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนที่อยู่ในช่วง 0.05-0.43 eV ซึ่งเกิดจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างโปรตอนและ γ โดยปฏิสัมพันธ์ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุดที่ 0.17 eV คือเมื่อ γ และ โปรตอนใกล้กันในลำดับที่หนึ่ง

จากนั้น คณะผู้วิจัยได้ขึ้นรูปและทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยวที่มีอิิตเตรียมโคมแบบเรียบเซอร์โคเนีย แบบแผ่นหนา (ที่ความเข้มข้น γ เท่ากับ 20% โดยอะตอม) และ แบบแผ่นบางเป็นอิเล็กโทรไลต์ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง พบว่าค่าแรงดันวงจรปิดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นหนาจะอยู่ที่ 0.85-1.00 V ขณะที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าอยู่ที่ 0.05-5.73 mW/cm² ในช่วงอุณหภูมิ 500-800 °C ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุแอโนดที่ใช้ โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt-Au เป็นแอโนดมีกำลังไฟฟ้าสูงกว่า Pt เมื่อเปลี่ยนมาใช้อิเล็กโทรไลต์แผ่นบางที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตพบว่าสามารถเพิ่มกำลังไฟฟ้าเป็น 0.5 W/cm² ที่ 500 °C แต่สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงพบว่าค่าแรงดันวงจรเปิดอยู่ในช่วงเพียง 0.4-0.5 V ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt เป็นแอโนดและผลิตกระแสไฟฟ้าได้ต่ำกว่าความสามารถในการวัดของเครื่องมือที่มีอยู่ เมื่อเปลี่ยนแอโนดเป็น Pt-Au พบว่าสามารถได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ 0.92 mW/cm² ที่ 500 °C แต่ค่าดังกล่าวยังมีความไม่เสถียรและแปรปรวน จึงมีความจำเป็นจะต้องพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลนี้ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นเพื่อให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในอนาคต

คำหลัก: เซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอล อิิตเตรียมโคมแบบเรียบเซอร์โคเนีย สภาพการนำโปรตอน การจำลองทางควอนตัม

Abstract

Project Code: MRG525280097

Project Title: Study and development of anode and electrolyte materials for solid oxide direct ethanol fuel cells

Investigator : Dr. Rojana Pornprasertsuk, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University

E-mail Address : rojana.p@chula.ac.th

Project Period: 16 March 2009 - 15 March 2011

Direct ethanol fuel cell (DEFC) recently becomes one of the promising fuel cell types due to non-toxicity and natural availability of the ethanol fuel. Several researches have been working on the DEFCs using proton exchange membranes made from hydrated proton-conducting polymeric membranes such as Nafion[®]. However, due to the issues of fuel crossover, electrode kinetic limitations, and stability of polymeric membrane, the proton-conducting oxide membrane, Ba(Y,Zr)O₃ (BYZ), replaces the polymeric membranes in this study. By having oxide membrane, (i) the operating temperature could be increased, resulting in an increase in the electrode kinetics, which could lead to an improved fuel cell performance, and (ii) ethanol crossover problem could be resolved due to the impermeable oxide membrane.

The proton conductivities of BYZ samples fabricated by the co-sputtering, 2-step sputtering and cold isostatic press at various Y doping concentrations were studied and analyzed. The first two techniques were employed for thin BYZ film, while the latter was for BYZ pellet fabrications. By using BaCO₃, 3 mol% yttria stabilized zirconia (YSZ), nano-Y₂O₃ powders and 1 wt% ZnO as a sintering aid, 6-40 at.% BYZ pellets with no second phase and relative bulk density higher than 97% can be achieved. The highest total proton conductivities of the BYZ pellets were obtained at 20 at.% BYZ. EIS results of BYZ thin films also verify the dependence of conductivity on the Y doping concentration and reveal 10²-10³ times higher conductivities than those of BYZ pellets.

According to the quantum simulation results, proton migration mechanism consisted of 2 steps: (i) migration to the second nearest oxide ion and (ii) the rotation of 90° around the Zr-O-Zr axis. The calculated migration energies were in a range of 0.05-0.43 eV and highly dependent on the Y-arrangement around the diffusion center, which was caused by the interaction between proton and

Y. The highest binding energy of 0.17 eV was found when Y was the first nearest neighbor to the migrating proton.

Fuel cells using 20 at.% BYZ pellet and BYZ thin film as electrolytes were then fabricated and tested. By using hydrogen as a fuel, the open circuit voltages of 0.85-1.00 V and power densities of 0.05 – 5.73 mW/cm² were achieved at the operating temperatures of 500-800 °C depending on what kind of anode material used. Pt-Au shows the higher performance than Pt anode. The power density increased to 0.5 mW/cm² at 500 °C when thinner BYZ electrolyte was used. The open-circuit voltage of fuel cell using ethanol as a fuel and Pt as anode was obtained at 0.4-0.5 V. However, once Pt-Au anode was used, the power density of 0.92 mW/cm² can be achieved with some unstability. Thus, the improvement on the direct ethanol fuel cell using oxide as electrolyte is still needed to be able to employ in the real application.

Keywords: fuel cell, direct ethanol fuel cell, Y-doped Barium zirconate, proton conductivity, quantum simulation