

การเตรียมตัวเร่งปฏิบัติการแพลทินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์
ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์



นางสาวศราวดี ธนศิลป์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF PtPd/C CATALYST COATED ON MEMBRANE FOR OXYGEN
REDUCTION IN PEM FUEL CELL



Miss Sarawalee Thanasilp

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

ศราวดี ธนศิลป์ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. (PREPARATION OF PtPd/C CATALYST COATED ON MEMBRANE FOR OXYGEN REDUCTION IN PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. มะลิ หุ่นสม, 143 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มซึ่งแบ่งการทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเตรียมเอ็มอีเอ โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่น และเคลือบบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก ผลการทดลองพบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและแพลทินัมแพลเลเดียมจะให้ผลที่สอดคล้องกันคือ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงกว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอื่น ในส่วนที่สองเป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มโดยอาศัยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการลอกผลึก โดยมีตัวแปรที่ศึกษาคือ การปรับปรุงชั้นแพร่แก๊ส ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ อัตราส่วนของแพลทินัมต่อแพลเลเดียม และปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ จากการศึกษาพบว่าการปรับปรุงชั้นแพร่แก๊สส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์สูงขึ้น โดยภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการลอกผลึกคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับโดยใช้ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์เท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก และร้อยละ โดยน้ำหนักของโลหะผสมเท่ากับ 40 ซึ่งจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 745 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ นอกจากนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไปทดสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมมีวิถีทางในการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....ศราวดี ธนศิลป์.....
 สาขาวิชา...เทคโนโลยีเชื้อเพลิง... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา2552.....

5072640923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: OXYGEN REDUCTION REACTION / CATALYST-COATED MEMBRANE / DECAL TRANSFER METHOD / SEEDING TECHNIQUE / PEM FUEL CELL

SARAWALEE THANASILP: PREPARATION OF PtPd/C CATALYST COATED ON MEMBRANE FOR OXYGEN REDUCTION IN PEM FUEL CELL. THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF.MALI HUNSOM, Ph.D., 143 pp.

This work was carried out to prepare PtPd/C electrocatalyst-coated membrane for oxygen reduction reaction in PEM fuel cell. This work was separated into 2 parts. The first part was the comparative studied of catalyst coating procedure on GDL by direct spray and on membrane by direct spray and decal transfer techniques. The preliminary results showed that both Pt/C and PtPd/C electrocatalysts provided the similar tendency. The electrocatalyst-coated membrane with decal transfer technique provided a higher active surface area, current density and power density compared with those prepared by other investigated techniques. The second part was the preparation of PtPd/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction in PEM fuel cell via the combined processes of impregnation and seeding techniques. Effects of GDL improvement, concentration of reducing agent, ratio of Pt and Pd and loading of metal on support were explored. The results exhibited that the GDL improvement can enhance the cell performance. The optimum conditions for preparing PtPd/C electrocatalyst were found at the concentration of reducing agent NaBH_4 of 0.15 M at the Pt:Pd ratio of 1:1 (by weight) and 40% metal loading on support. At this condition, the PEM fuel cell provided the current density of 745 mA/cm^2 at 0.6 V in H_2/O_2 system. Additionally, the oxygen reduction reaction on PtPd/C electrocatalyst followed 4-electron pathway.

Department :.....Chemical Technology.....Student's Signature :Sarawalee Thanasilp.....

Field of Study :.....Fuel Technology.....Advisor's Signature :Mali Hunsom.....

Academic Year :...2009.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือในงานวิจัย ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง

ขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการวิจัย พัฒนาและวิศวกรรม ภายใต้โครงการของศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และ อาจารย์ ดร. คุณากร ภูจินดา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจ งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	2
2 วรรณสารปริทัศน์.....	4
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงและวิวัฒนาการของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....	5
2.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก.....	6
2.1.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	6
2.1.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอม.....	7
2.1.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	7
2.1.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง.....	7
2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	8
2.4 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็่ม.....	10
2.4.1 เมมเบรน.....	10
2.4.2 ขั้วอิเล็กโทรด.....	12
2.4.2.1 ประเภทของขั้วอิเล็กโทรด.....	14
2.4.2.2 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15

	หน้า
2.4.2.2.1 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด.....	15
2.4.2.2.2 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน.....	18
2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.4.3.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.4.3.2 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.4.3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
2.4.3.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	24
2.4.3.5 การเตรียมผลึกที่ว่องไว.....	25
2.4.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
2.4.4 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า.....	38
2.4.5 ตัวประสาน.....	38
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	39
2.6 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	43
2.6.1 ประเภทของประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	43
2.6.1.1 ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์.....	43
2.6.1.2 ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้า.....	44
2.6.1.3 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน.....	44
2.6.1.4 ประสิทธิภาพรวม.....	45
2.6.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	45
2.6.2.1 ไชคลิกโวลแทมเมตรี.....	46
2.6.2.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์.....	48
2.6.2.3 กราฟโพลาริเซชัน.....	48
2.6.2.3.1 โพลาริเซชันทางเคมี.....	49
2.6.2.3.2 โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน.....	51
2.6.2.3.3 โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น.....	52
2.6.2.4 การวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า.....	52
2.6.2.4.1 ตัวต้านทาน.....	56
2.6.2.4.2 ตัวเก็บประจุ.....	57
2.6.2.4.3 เอลิเมนต์เฟสคงที่.....	57

	หน้า
2.6.2.4.4 วาร์เบิร์ตอิมพีแดนซ์.....	58
2.6.2.4.5 ขดลวดเหนี่ยวนำ.....	58
2.6.2.5 วงจรไฟฟ้าสมมูล.....	59
2.6.3 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	59
2.7 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	63
2.7.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี.....	63
2.7.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี.....	65
2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	69
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	72
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	72
3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	73
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	73
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	73
3.5 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	74
3.5.1 การปรับปรุงคุณภาพของเมมเบรน.....	74
3.5.2 การเตรียมชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) โดยการทาผงคาร์บอน.....	74
3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบเอ็มอีเอ.....	75
3.5.3.1 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบน ขั้วอิเล็กโทรด.....	75
3.5.3.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบน เมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น.....	76
3.5.3.3 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบน เมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก.....	77
3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	79
3.5.4.1 การปรับปรุงสภาพพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอน.....	79
3.5.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่และ การล่อผลึก.....	80
3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	81
3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	81

	หน้า
3.6.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบ.....	81
3.6.3 การทดสอบหาคกราฟโพลาริเซชัน.....	82
3.6.4 การวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า.....	82
3.6.5 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรีในเซลล์เชื้อเพลิง.....	83
3.6.6 การปิดระบบของหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง.....	83
3.6.7 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี.....	84
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	85
4.1 ผลของการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน.....	85
4.1.1 การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน....	85
4.1.2 การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน.....	92
4.2 ผลของตัวแปรต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมด้วยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก.....	99
4.2.1 ผลของการปรับปรุงชั้นแพร่แก๊ส.....	99
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์.....	101
4.2.3 ผลของอัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียม.....	109
4.2.4 ผลของปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ.....	114
4.3 การศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม.....	122
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	125
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	125
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	126
รายการอ้างอิง.....	127
ภาคผนวก.....	133
ภาคผนวก ก การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า.....	134
ภาคผนวก ข การคำนวณอิมพีแดนซ์.....	136
ภาคผนวก ค ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction	142
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	143

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
2.1	ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	8
2.2	โครงสร้างผลึกตามการจัดเรียงตัวของแลตทิซ	30
2.3	สมบัติของสารรีดิวซ์.....	36
2.4	องค์ประกอบของวงจรไฟฟ้าสมมูล.....	56
4.1	ค่าความต้านทานเฉลี่ยของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน.....	88
4.2	ค่าความต้านทานเฉลี่ยของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนซั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน.....	93
4.3	ร้อยละโดยอะตอม ร้อยละโดยน้ำหนักและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมจากสารรีดิวซ์ความเข้มข้นต่างๆ.....	101
4.4	ร้อยละโดยอะตอม ร้อยละโดยน้ำหนักและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมที่แตกต่างกัน.....	109
4.5	ร้อยละโดยอะตอม ร้อยละโดยน้ำหนักและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้ปริมาณโลหะผสมที่แตกต่างกัน.....	114
4.6	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม.....	121

สารบัญญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม.....	9
2.2 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane	10
2.3 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม	12
2.4 กระบวนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรคด้วยการเคลือบไอเคมี.....	17
2.5 กระบวนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรคด้วยวิธีการพ่นละออง.....	17
2.6 กระบวนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรคด้วยการพิมพ์หรือการระบาย	18
2.7 กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น.....	19
2.8 กระบวนการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก.....	19
2.9 เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา....	20
2.10 สถานะต่างๆ ของการแข็งตัวของโลหะ การเกิดนิวคลีโอ การเติบโตของนิวคลีโอไป เป็นผลึกและการโตขึ้นของผลึก และการเชื่อมต่อกันของผลึกเกิดเป็นเกรนและมีเส้น แบ่งบริเวณของเกรน.....	26
2.11 สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (วงกลมสีเข้มกับสีอ่อนแสดงอะตอมของธาตุ ต่างกัน).....	27
2.12 สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก	28
2.13 โครงสร้างของทรงสมมาตร ทรงคิวบ์ออกตะฮีดรอล และทรงเหลี่ยมแปด หน้า.....	36
2.14 (ก) การกระจายตัวโดยมวลเฉลี่ย และ (ข) การกระจายตัวโดยพื้นผิวเฉลี่ย.....	37
2.15 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม.....	38
2.16 แบบจำลองแสดงการดูดซับของออกซิเจนและวิถีทางการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องใน การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	41
2.17 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป.....	46
2.18 วงจร Potentiostatic อย่างง่ายโดยที่ WE CE และ REF แทนขั้วอิเล็กโทรคทำงานขั้ว อิเล็กโทรคสวนทางและขั้วอิเล็กโทรคอ้างอิงของเซลล์เคมีไฟฟ้าตามลำดับขณะที่ E_a คือศักย์ไฟฟ้าเพิ่มเติมที่ป้อนและ E_m คือศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อ Potentiostat ทำหน้าที่ ปรับทั้งสองค่านี้ให้เท่ากัน.....	47
2.19 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม.....	49

ภาพประกอบที่	หน้า
2.20 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงาน.....	50
2.21 โพลาริเซชันแสดงการเปรียบเทียบค่าโพลาริเซชันทางเคมี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแตกต่างกันต่าง ๆ.....	51
2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า – ศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี....	53
2.23 (ก) Nyquist plot และ (ข) Bode plot.....	54
2.24 วงจรสมมูลของเซลล์เคมีไฟฟ้าและการแยกย่อย Z_T เป็น R_s และ C_s หรือ R_{ct} และ Z_w	59
2.25 ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	60
2.26 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า.....	61
2.27 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลคูณกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป.....	62
2.28 แผนภาพเครื่องมือสำหรับโวลแทมเมทรีแบบรอบ.....	63
2.29 ขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง.....	64
2.30 ขั้วอิเล็กโทรดจูลภาค.....	65
2.31 แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้า (ก) ในภาชนะนี้ และ (ข) ในภาชนะไฮโดรไดนามิก.....	66
2.32 โวลแทมโมแกรมของ (ก) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดหนึ่ง (ข) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดจานหมุน.....	68
4.1 การเปรียบเทียบสมรรถนะและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	87
4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของเอ็มอีเอทีเตรียมขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	87
4.3 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	88

ภาพประกอบที่	หน้า
4.4 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงภาพตัดขวางและ Pt mapping ของเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก โดยใช้กำลังขยาย 100 เท่า.....	90
4.5 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอ็มอีเอเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	91
4.6 สมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนซั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	93
4.7 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่เตรียมขึ้นโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนซั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	94
4.8 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอ็มอีเอเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนซั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	95
4.9 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงภาพตัดขวางและ Pt mapping ของเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนซั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก โดยใช้กำลังขยาย 100 เท่า.....	96
4.10 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอ็มอีเอเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนซั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก.....	97

ภาพประกอบที่	หน้า
4.11 การเปรียบเทียบสมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอมีเอที่เตรียมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทด และเอมีเอที่เตรียมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมที่ขั้วแคโทด และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ขั้วแอโนด.....	99
4.12 การเปรียบเทียบสมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอมีเอที่เตรียมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้นโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่ชั้นแพร่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรด และขั้วอิเล็กโทรดที่ชั้นแพร่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรด 12 โมลต่อลิตร.....	101
4.13 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เท่ากับ 0.05 0.10 0.15 0.20 และ 0.25 โมลต่อลิตร.....	102
4.14 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารรีดิวซ์เท่ากับ 0.05 0.10 0.15 0.20 และ 0.25 โมลต่อลิตร ที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า.....	105
4.15 การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เท่ากับ 0.05 0.10 0.15 0.20 และ 0.25 โมลต่อลิตร.....	106
4.16 การเปรียบเทียบสมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เท่ากับ 0.05 0.10 0.15 0.20 และ 0.25 โมลต่อลิตร.....	108
4.17 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอมีเอเตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เท่ากับ 0.05 0.10 0.15 0.20 และ 0.25 โมลต่อลิตร.....	109
4.18 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยมีอัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนัก.....	110

ภาพประกอบที่	หน้า
4.19 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมต่างๆ เท่ากับ 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนักที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า.....	112
4.20 การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมต่างๆ เท่ากับ 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนัก.....	113
4.21 การเปรียบเทียบสมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมต่างๆ เท่ากับ 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนัก.....	114
4.22 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยมีปริมาณโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 5 10 20 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก.....	115
4.23 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมที่มีปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ 5 10 20 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า.....	117
4.24 การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ปริมาณของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนต่างๆ เท่ากับ ร้อยละ 5 10 20 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก.....	118
4.25 การเปรียบเทียบสมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้ปริมาณของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนต่างๆ เท่ากับ 5 10 20 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก.....	118
4.26 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มไอเอที่เตรียมขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้ปริมาณ โลหะเท่ากับร้อยละ 5 10 20 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก.....	118
4.27 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบต่างๆ.....	122

ภาพประกอบที่	หน้า
4.28 กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ.....	123
ก.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรี..	134
ข.1 กราฟ Nyquist plot และตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการคำนวณ.....	136
ข.2 ขั้นตอนการเรียกข้อมูล.....	139
ข.3 การเลือกคำสั่ง Find circle.....	139
ข.4 การกำหนดตำแหน่งของส่วนโค้ง.....	140
ข.5 ค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้จากการใช้โปรแกรม FRA.....	141



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

เนื่องจากเชื้อเพลิงประเภทน้ำมันและถ่านหินเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัดซึ่งเมื่อใช้แล้วก็จะหมดไป ดังนั้นเมื่อความต้องการในการใช้พลังงานในปัจจุบันเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการศึกษาค้นคว้าหาแหล่งพลังงานรูปแบบใหม่ที่มีปริมาณมากมาทดแทนซึ่งจะต้องมีความปลอดภัย ความสะอาด ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และควรจะให้พลังงานสูง เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) พลังงานชีวมวล (Biomass) รวมถึงเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปพลังงานที่มีประสิทธิภาพ เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นอุปกรณ์แปรรูปพลังงานที่ให้ประสิทธิภาพสูง ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิด ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจค้นคว้าวิจัยอย่างแพร่หลาย

เซลล์เชื้อเพลิงแบ่งออกเป็นหลายชนิดขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าระบบและภาวะการทำงาน ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเดทหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC) ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความนิยมอยู่ในปัจจุบันคือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เนื่องจากสามารถทำงานได้ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงาน ไม่สูงมากนัก อีกทั้งตัวเครื่องยังมีขนาดเล็ก จึงสามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์พกพาหรืออุปกรณ์ไร้สายต่างๆได้

อย่างไรก็ตามการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นแหล่งให้พลังงานในปัจจุบันยังไม่แพร่หลายมากนัก เนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตสูงและมีการสูญเสียเกิดขึ้นในเซลล์ค่อนข้างมากเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแคโทดเกิดขึ้นได้ช้าจึงต้องทำการแก้ไขด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น แต่โลหะแพลทินัมมีราคาแพงและยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศ งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมเพื่อลดต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการล่อผลึก (Seeding technique) ควบคู่กับการทำให้ชุ่ม (Impregnation)

เนื่องจากวิธีการดังกล่าวทำให้การก่อตัวของผลึกเกิดได้ไวและมีการกระจายตัวที่ดีส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กในระดับ 2-3 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน [1] โดยจะเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนซึ่งจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี และช่วยลดความต้านทานการถ่ายโอนประจุไฟฟ้าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมผัสกับเมมเบรนโดยตรง

1.2 วัตถุประสงค์

1. เปรียบเทียบประสิทธิภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเชื้อแผ่นและอิเล็กโทรด บนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน
2. ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์
3. ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เคลือบติดบนเมมเบรนที่มีประสิทธิภาพสูง
2. เข้าใจถึงกลไกของการเกิดปฏิกิริยาใน โลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าเอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์
2. ศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสำหรับประกอบหน่วยเชื้อแผ่นและอิเล็กโทรด ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า โดยใช้วิธีในการเตรียม 2 วิธี คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน โดยใช้เทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก

3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมโดยตัวแปรที่ศึกษา เช่น
 - ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์
 - อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียม
 - ปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ
4. วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เช่น องค์ประกอบและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างและระดับความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ลักษณะและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น โพลาริเซชัน ไซคลิกโวลแทมเมทรีในเซลล์เชื้อเพลิง และอิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า
6. ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี
7. วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง
8. เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิงและวิวัฒนาการของเซลล์เชื้อเพลิง [2-3]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการแปรรูปพลังงานโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ในการเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าและความร้อนได้โดยตรงโดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ เซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ (Battery) ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ และยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์เผาไหม้ประมาณ 1-3 เท่า

เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นเซลล์แก๊สแวนิกชนิดหนึ่งที่มีสารตั้งต้นของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์อยู่ในรูปของแก๊สที่ป้อนเข้าไปในเซลล์แบบต่อเนื่อง เมื่อสารเหล่านี้ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ก็จะมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น เชื้อเพลิงที่นำมาใช้ในเซลล์ชนิดนี้ ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ในปี ค.ศ. 1802 Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1884 Grove ได้ประสบความสำเร็จในการสร้างเซลล์ไฮโดรเจน-ออกซิเจน ซึ่งได้รายงานผลการค้นคว้าใน “Gaseous Voltaic Battery” ซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาของออกซิเจนและไฮโดรเจนในการผลิตน้ำ และให้กระแสไฟฟ้าออกมาในปริมาณมากพอที่จะทำให้คนขาดใจได้ถ้าถูกช็อต

ต่อมาในปี ค.ศ. 1921 Baur ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้อุณหภูมิสูง (High temperature cell) เมื่อใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนด ใช้ออกไซด์ของเหล็กเป็นขั้วแคโทด และใช้สารคาร์บอนเตของแอลคาไลน์หลอมเหลว (Molten alkaline carbonate) เป็นอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามยังคงพบปัญหาทางด้านวัสดุที่ใช้ในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากความยากลำบากในการกำจัดกากถลุง (Slag) ที่เกิดขึ้นนั่นเอง

จากนั้นนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรชาวอังกฤษได้ทำการปรับปรุงค้นคว้าเซลล์เชื้อเพลิงในห้องทดลองอย่างต่อเนื่อง จนใน ค.ศ. 1959 Bacon และ Frost จากมหาวิทยาลัยเคมบริดจ์ ได้ประกาศว่าสามารถปรับปรุงและสร้างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังขนาด 6 กิโลวัตต์ ซึ่งเพียงพอที่จะใช้ในการขับเคลื่อนรถบรรทุก ลើอไฟฟ้าและเครื่องเชื่อมไฟฟ้า ซึ่งในเวลาใกล้เคียงกันนั้น (เดือนตุลาคม ค.ศ. 1959) ทางสหรัฐอเมริกา โดย Ibrig จากบริษัท Allis-Chalmers ได้ติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงให้กับรถแทรกเตอร์ที่มีกำลัง 20 แรงม้าได้เป็นผลสำเร็จ

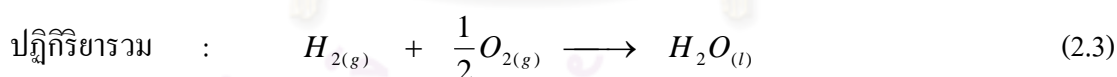
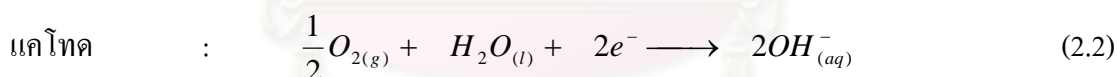
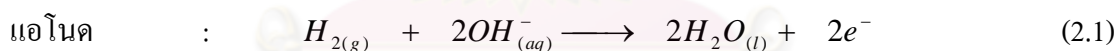
เซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้เป็นหลายแบบขึ้นอยู่กับสารที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน เซลล์เชื้อเพลิงโพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น และชนิดที่เป็นที่นิยมใช้คือ เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาในเซลล์แล้วจะให้กระแสไฟฟ้า น้ำบริสุทธิ์ และความร้อน นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษ เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย

การจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การจำแนกตามชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์ การจำแนกตามช่วงของอุณหภูมิ และการจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งในหัวข้อนี้จะขอเสนอการจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ได้แก่

2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้เริ่มมีการพัฒนามาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1932 และถูกพัฒนาจนสามารถสร้างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังการผลิต 5 กิโลวัตต์ ได้สำเร็จในปี ค.ศ. 1952 ซึ่งอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้จะเป็นแบบต่างทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะที่ไม่ใช่พวกโลหะมีตระกูลได้ แต่ยังคงให้สมรรถนะในการทำงานที่แตกต่างไม่มากนักเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล สำหรับปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะเขียนได้คือ

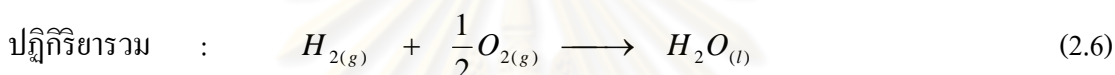
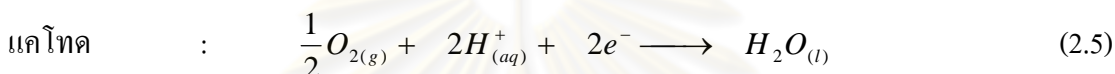
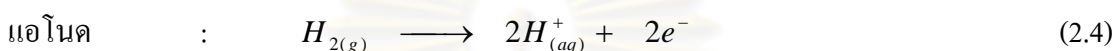


อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากสารละลายนี้มีสมบัติในการนำประจุได้สูงที่สุดในบรรดาสารไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์ โดยจะใช้สารที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 30 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการนำประจุและอุณหภูมิการทำงาน เซลล์จะอยู่ที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เคยถูกใช้ในโครงการอวกาศของสหรัฐในช่วงปี ค.ศ. 1960 แต่เนื่องจากระบบไวต่อการปนเปื้อนมาก จึงต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์เท่านั้น ทำให้ระบบมีราคาสูงมากไม่สามารถนำมาขายในท้องตลาดได้

2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

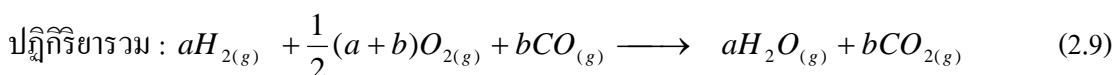
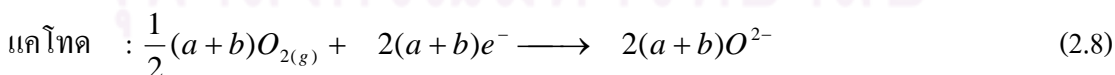
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถทนต่อแก๊สเจือปนได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ แต่ก็ยังใช้เชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนต์ชนิดเดียวกัน และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง 170-200 องศาเซลเซียส และเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานในช่วงอุณหภูมิสูงจึงทำให้ต้องใช้เวลานานในการเริ่มดำเนินงาน อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะต่อการนำมาใช้งานในสถานีไฟฟ้าขนาดเล็กโดยในปัจจุบันได้มีการใช้งานในเชิงพาณิชย์ มีขนาดกำลังไฟฟ้าประมาณ 200 กิโลวัตต์ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ



โดยอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้คือกรดฟอสฟอริก ซึ่งมีอุณหภูมิการทำงานที่ 170-200 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ยังทำให้อิเล็กโทรไลต์ยังคงมีเสถียรภาพอยู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นโลหะมีตระกูล

2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

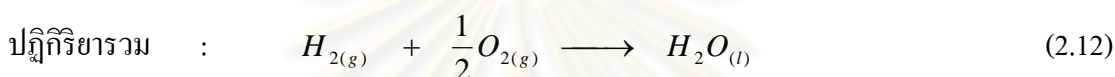
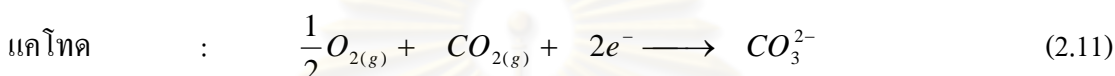
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมในการนำมาใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มาก ในขณะที่เดียวกันก็ยังผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงออกมาซึ่งสามารถนำไปใช้ในการปั่นกังหันแก๊สเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย เนื่องจากเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้มีปัญหาเรื่องเสถียรภาพ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ ทั้งอิเล็กโทรไลต์และขั้วอิเล็กโทรดมักทำมาจากวัสดุประเภทเซรามิกจำพวกออกไซด์ของแข็ง เช่น Yttria หรือ Zirconia ซึ่งวัสดุเหล่านี้จะสามารถเป็นตัวนำประจุได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส นั่นเอง

2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนคัทลอม

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกประเภทหนึ่งที่เหมาะสมสำหรับสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ แต่เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าคือที่ประมาณ 600 องศาเซลเซียส และยังสามารถให้อิออนน้ำความดันสูงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย และเนื่องจากสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทำให้ไม่ต้องใช้วัสดุพิเศษ จึงทำให้ระบบนี้ใช้งบประมาณที่น้อยกว่า สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น มีดังนี้



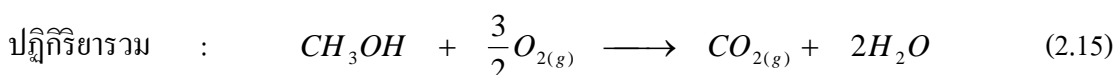
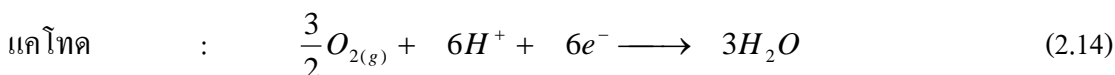
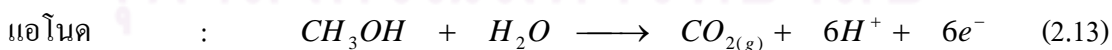
ของผสมของเกลือลิเทียมคาร์บอนคัทกับเกลือโปตัสเซียมคาร์บอนคัทที่เกาะอยู่บนตัวกลางลิเทียมอะลูมินา ($LiAlO_2$) จะถูกใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ โดยอุณหภูมิการทำงานจะอยู่ที่ 500-700 องศาเซลเซียส

2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอม

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอมเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ได้รับความนิยมและจะถูกนำไปใช้ในรถยนต์หรืออุปกรณ์พกพาต่าง ๆ ในอนาคต ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้อต่อไป

2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจเช่นกัน เนื่องจากใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ซึ่งเมทานอลสามารถจัดเก็บได้ง่าย เคลื่อนย้ายได้สะดวกและมีความปลอดภัยกว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอม สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิในการทำงานที่ประมาณ 90 องศาเซลเซียส มีความเหมาะสมที่จะนำมาปรับใช้ในอุปกรณ์เคลื่อนที่และอุปกรณ์ไร้สายต่างๆ อย่างไรก็ตามเนื่องจาก

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณขั้วแอโนดและขั้วแคโทดเกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้า จึงต้องมีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นต่อไป ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง[2]

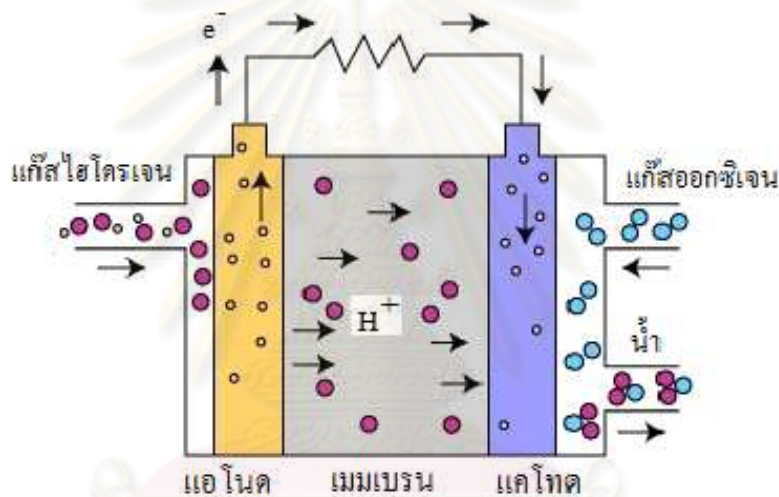
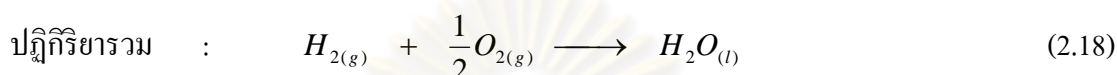
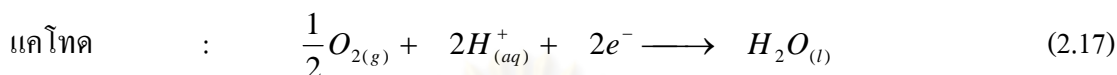
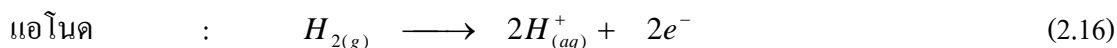
ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ประจุเคลื่อนที่	อุณหภูมิในการทำงาน (องศาเซลเซียส)	หมายเหตุ
ชนิดแอลคาไลน์	OH^-	200	ใช้ในยานขนส่งอวกาศ
ชนิดกรดฟอสฟอริก	H^+	170-200	สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้สูงถึง 200 กิโลวัตต์
ชนิดออกไซด์แข็ง	O^{2-}	500-1000	เหมาะสำหรับระบบทุกขนาด
ชนิดคาร์บอนเนตหลอม	CO_3^{2-}	<600	เหมาะสำหรับระบบขนาดกลางไปจนถึงขนาดใหญ่
ชนิดฟิวเอ็ล	H^+	60-100	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ
ชนิดเมทานอลโดยตรง	H^+	90	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ

2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานที่มีการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ เนื่องจากเซลล์ชนิดนี้มีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูง และมีภาวะการทำงานที่อุณหภูมิและความดันต่ำ คือ 60-100 องศาเซลเซียส และ 1-2 บรรยากาศ ตามลำดับ

รูปที่ 2.1 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ โดยแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปในขั้วแอโนดโดยใช้ความดัน เมื่อแก๊สไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการแตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนดังสมการที่ (2.16) โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอก ส่วนโปรตอนจะเดินทางผ่านเมมเบรนไปยังขั้วแคโทด ซึ่งจะไปรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่รับมาจากวงจรภายนอก และอะตอมของแก๊สออกซิเจนซึ่งแตกตัวโดยการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นโมเลกุล

ของน้ำดังสมการที่ (2.17) โดยการไหลของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่างๆ ได้ ปฏิกิริยารวมเกิดขึ้นดังสมการที่ (2.18) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit potential, E_{oc}) ของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้ภาวะอุดมคติมีค่าเท่ากับ 1.23 โวลต์

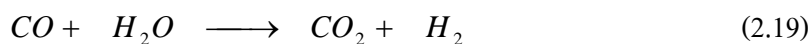


รูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [4]

เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่อันตราย ติดไฟได้ง่าย จึงไม่เหมาะสมในการบรรจุหรือเคลื่อนย้ายไปมา ทำให้มีการพัฒนากระบวนการผลิตหรือปรับปรุงระบบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนควบคู่กับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่

1. การใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ น้ำ และแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

2. การใช้เครื่องแปรรูปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic converter) เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water-gas shift) ดังแสดงในสมการปฏิกิริยาที่ (2.19)



วิธีนี้นอกจากจะมีความปลอดภัยแล้วยังประหยัดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสารอื่นๆ มาเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้

3. การกักเก็บแก๊สบนของแข็งต่างๆ เป็นกระบวนการบรรจุแก๊สให้เปรียบเทียบอยู่ในรูปของแข็ง เทคโนโลยีดังกล่าวสามารถช่วยลดพื้นที่การกักเก็บแก๊สได้มากกว่าเดิมสูงสุดถึง 5 เท่า [5] การกักเก็บแก๊สบนของแข็งแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีดังนี้

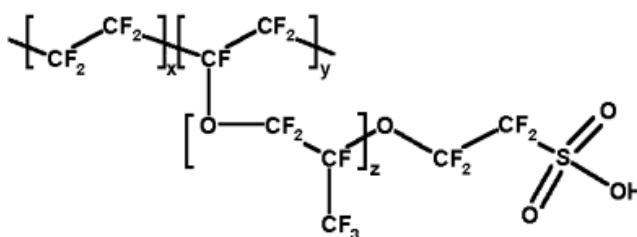
- การสร้างพันธะทางกายภาพกับพื้นผิว (Physisorption) ยิ่งพื้นที่ผิวมากก็ยิ่งเก็บแก๊สไฮโดรเจนได้มากตัวอย่างของพื้นผิว เช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotube) หรือ ซีโอไลต์ (Zeolite)
- การสร้างพันธะทางเคมีกับเนื้อโลหะ (Chemisorption) คล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ที่สามารถอัดประจุใหม่ได้ต่างๆ ได้แก่ สารจำพวกโลหะไฮไดรด์ (Metal hydride) ตัวอย่างเช่น แมกนีเซียม-นิกเกิล-ไฮไดรด์

2.4 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

โครงสร้างหลักของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ แบ่งออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ ได้แก่ เมมเบรนขั้วอิเล็กโทรด และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.4.1 เมมเบรน [6-7]

อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ คือ เมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic membrane) หรือมีชื่อทางการค้าว่า นีออนเมมเบรน (Nafion membrane) เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเตฟลอน (Tetrafluoroethylene, Teflon) กับ Perfluoro-3,-6-dioxa-4-methyl-7-octene sulfonic acid โครงสร้างของเมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane [8]

ในส่วนของเทฟลอนซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง จึงทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่าโมเลกุลของกรดซัลโฟนิกที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่ซัลโฟเนต (SO_3^-) ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึม โมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่เกิดการดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ซัลโฟเนตกับโปรตอนอ่อนจึงทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้

เนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) [6] มีขนาดและความหนาแตกต่างกันโดยระบุด้วยตัวอักษร N ตามด้วยตัวเลข 3 หรือ 4 ตัว โดยตัวเลข 2 ตัวแรกแทนค่าของน้ำหนักสมมูล (Equivalent weight) คูณด้วย 100 และตัวเลขสุดท้ายหรือสองตัวสุดท้ายแทนค่าของความหนาของเนฟิออนเมมเบรนในหน่วยมิลล์ (mills) (1 มิลล์ = $1/1000$ นิ้ว = 0.0254 มิลลิเมตร) โดยความหนาของเมมเบรนมีตั้งแต่ 2, 3.5, 5, 7 และ 10 มิลล์ (50, 89, 127, 178 และ 254 ไมโครเมตร ตามลำดับ) เช่น Nafion 117 มีน้ำหนักสมมูลเท่ากับ 1100 และมีความหนา 7 มิลล์ (178 ไมโครเมตร) เป็นต้น

นอกจากเมมเบรนจะแบ่งตามชนิดของประจุแล้ว ยังสามารถแบ่งเป็นแบบเอกพันธ์ (Homogeneous) และแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) โดยเมมเบรนแบบเอกพันธ์จะมีเฉพาะเนื้อเรซิน (Resin) ยึดกันเป็นแผ่นบาง หรืออาจจะมีใยสังเคราะห์เสริมความแข็งแรงทำให้สามารถนำประจุได้ดีกว่าแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งเตรียมโดยการยึดเม็ดเรซินเข้าด้วยกันให้เป็นแผ่นด้วยพอลิเมอร์เฉื่อย (Inert polymer) เพื่อความแข็งแรง อย่างไรก็ตามในปัจจุบันนี้เมมเบรนแบบเอกพันธ์ได้รับความนิยมมากกว่าเพราะแข็งแรงและทนทานมากกว่า

เมมเบรนที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ควรมีสมบัติดังนี้

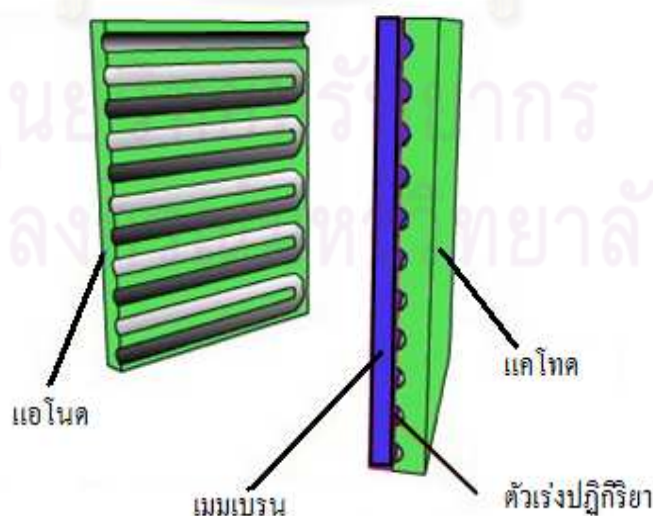
1. สามารถนำประจุได้ดี และมีความแข็งแรงสามารถรับแรงได้พอสมควร
2. มีมวลโมเลกุลสูงหรือเป็นพอลิเมอร์สายยาว เพราะจะทำให้ละลายน้ำได้ยาก และทนทานต่อสารเคมีได้ดี ซึ่งจะช่วยให้อายุการใช้งานของเมมเบรนได้
3. การถ่ายโอนน้ำควรจะทำได้น้อยเพื่อป้องกันไม่ให้เมมเบรนด้านใดด้านหนึ่งเกิดแห้งเกินไปเพราะการที่เมมเบรนแห้งจะส่งผลทำให้การนำประจุลดลง หรืออาจเกิดการเปลี่ยนรูปร่างจนทำให้ผิวสัมผัสระหว่างเมมเบรนกับขั้วอิเล็กโทรดลดลง และหากปล่อยให้แห้งมากเกินไปก็อาจทำให้แก๊สเชื้อเพลิงเข้าทำปฏิกิริยากันโดยตรงได้
4. ยอมให้น้ำแพร่ผ่านข้ามเมมเบรนได้ดี เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในเมมเบรนและเพื่อป้องกันไม่ให้เมมเบรนแห้ง

5. ขอมให้แก๊สซึมผ่านได้น้อย หรือไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่านเลย เพราะจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น และจะช่วยป้องกันการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์
6. ดูดซับน้ำในปริมาณที่พอเหมาะ โดยเมมเบรนสามารถขับน้ำออกจากแผ่นได้เมื่อมีปริมาณน้ำมาก และดูดซับเก็บไว้ภายในได้เมื่อมีปริมาณน้ำภายในเมมเบรนน้อย
7. ผิวหน้าที่เป็นบริเวณแลกเปลี่ยนประจุต้องเรียบพอที่จะให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเมมเบรนกับขั้วอิเล็กโทรดมีพื้นที่มากๆ

2.4.2 ขั้วอิเล็กโทรด [9-10]

เซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบไปด้วยขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) ซึ่งขั้วแอโนดจะทำหน้าที่เป็นขั้วลบ โดยที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรดจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนผิวหน้าด้านหนึ่งซึ่งประกบอยู่กับเมมเบรน ในขณะที่อีกด้านหนึ่งจะติดกับช่องที่ป้อนแก๊สที่ป้อนเข้าระบบแสดงดังรูปที่ 2.3 โดยขั้วแอโนดจะทำการผลิตและส่งอิเล็กตรอนกับโปรตอนจากแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าระบบ

ในขณะที่ขั้วแคโทดจะทำหน้าที่เป็นขั้วบวกมีลักษณะเช่นเดียวกับขั้วแอโนดแต่ที่ขั้วนี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้ามาในระบบ ซึ่งแก๊สออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยากับโปรตอนที่มาจากขั้วแอโนดและอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอกได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและความร้อน



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ [11]

ขั้วอิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้าเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) โดยมีรายละเอียดดังนี้

(ก) ชั้นแพร่ของแก๊ส

ชั้นแพร่ของแก๊สเป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ชั้นแพร่ของแก๊สมีความสำคัญต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งมีหน้าที่ดังนี้

1. เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องการไหลของแก๊ส (Flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ติดกัน
2. เป็นเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส
3. เป็นตัวนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อทำให้ครบวงจรและเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง
4. ส่งผ่านความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เพื่อกำจัดออกจากระบบ
5. เป็นตัวรองรับเชิงกล (Mechanical support) เพื่อป้องกันการซ้อนทับกันระหว่างขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนกับช่องการไหลของแก๊ส

โดยทั่วไปชั้นแพร่ของแก๊สทำมาจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) นำมาทำเป็นกระดาษเรียกว่า กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) หรือนำมาทอเป็นผ้าเรียกว่า ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 100-300 ไมโครเมตร ก่อนนำมาใช้จะต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพ (Wet proofed) เรียกว่า กระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพแล้วเรียกว่า Wet-proofed carbon paper หรือ Wet-proofed carbon cloth โดยการปรับสภาพทำโดยการนำกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนจุ่มในสารละลายเทพลอน เพื่อทำให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะผลัดน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมบริเวณขั้วอิเล็กโทรด [2]

(ข) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชั้นที่มีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิปกติแก๊สเชื้อเพลิงหรือแก๊สไฮโดรเจนจะไม่เกิดการแตกตัวเป็นไอออน เพราะโมเลกุลมีความเสถียรมาก จำเป็นจะต้องมีตัวกระตุ้นเพื่อให้เกิดการแตกตัว เช่น การเพิ่มอุณหภูมิหรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือ นิกเกิล (Ni) เป็นต้น

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มากที่สุด คือ แพลทินัม เนื่องจากสามารถทนต่อการกัดกร่อนและว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สออกซิเจน (ขั้วแคโทด) และแก๊สไฮโดรเจน (ขั้วแอโนด) ได้ดีกว่าโลหะอื่น แพลทินัมจะถูกเตรียมให้มีขนาดอนุภาคเล็กๆ โดยอยู่บนตัวรองรับที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า ซึ่งส่วนใหญ่นิยมใช้ผงคาร์บอนเป็นตัวรองรับ

ขั้วอิเล็กโทรดที่ดีต้องมีความต้านทานหรือความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าสูงต้องเป็นทางผ่านของส่วนที่ชอบน้ำ เพื่อช่วยกำจัดน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ออกไป สำหรับอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องนำอิเล็กตรอนเพื่อเชื่อมโยงกับวงจรไฟฟ้าภายนอก และต้องมีส่วนที่ไม่ชอบน้ำเพื่อส่งผ่านแก๊สเชื้อเพลิงและให้แก๊สแพร่ผ่านกระจายไปยังอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา และต้องมีความพรุนสูงเพื่อช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วอิเล็กโทรด และช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้ [9]

1. การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊สจากชั้นแก๊สไปยังบริเวณผิวหน้าสัมผัสระหว่างชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์
2. การดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการดูดซับจะขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนอีกด้านหนึ่งของขั้วอิเล็กโทรดในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า

2.4.2.1 ประเภทของขั้วอิเล็กโทรด

(1) **ขั้วอิเล็กโทรดแบบพรุน (Porous electrode)** เป็นขั้วอิเล็กโทรดที่แก๊สสามารถแพร่ผ่านได้ ขั้วอิเล็กโทรดชนิดนี้ผลิตจากวัสดุที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้า มีความบางและมีรูพรุน ข้อดีของขั้วอิเล็กโทรดแบบพรุนคือสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าร้อยละ 90 และจะเกิดได้ดีมากขึ้นหากอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมักใช้ความหนาในช่วง 10-100 มิลลิเมตร ทั้งนี้ยังขึ้นกับความเรียบของพื้นผิว ลักษณะการกระจายตัวและความหนาของชั้นปฏิกิริยา การทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและบริเวณการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

(2) **ขั้วอิเล็กโทรดแบบโลหะพรุน (Porous metal electrode)** ขั้วอิเล็กโทรดแบบโลหะพรุนเกิดจากการเผาผงโลหะ โดยผงโลหะเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับความแข็งแรงของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ขนาดรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของขั้วอิเล็กโทรด ขั้วอิเล็กโทรดจะต้องยอมให้แก๊สหรืออิเล็กโทรไลต์ผ่าน

(3) **ขั้วอิเล็กโทรดสกรีนแบบพรุน (Porous screen electrode)** เป็นขั้วอิเล็กโทรดที่อยู่ในกลุ่มขั้วอิเล็กโทรดแบบพรุน ขั้วอิเล็กโทรดชนิดนี้เตรียมจากการผสมตัวรองรับที่นำกระแสไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบน้ำ เช่น แพลทินัมดำ โลหะอัลลอยด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วอิเล็กโทรด และในตัวเร่งปฏิกิริยายังผสมองค์ประกอบที่ไม่ชอบน้ำ เช่น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) การเตรียมขั้วอิเล็กโทรดสกรีนแบบพรุน เริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาและพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน และนำไปอัดขึ้นทั้งสองข้างตัวรองรับ โดยใช้ความดันประมาณ 210-270 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร จากนั้นนำขั้วอิเล็กโทรดที่ได้ไปอัดด้วยความร้อนที่ความดัน 300-700 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส เวลา 7.5 นาที ในขั้นสุดท้ายนำขั้วอิเล็กโทรดที่ได้ไปประกบกับแผ่นเทฟลอนเพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สและเพิ่มความไม่ชอบน้ำ โดยการอัดจะเป็นตัวกำหนดรูพรุนและความหนาของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งจะส่งผลต่อความต้านทานและการเคลื่อนที่ของแก๊ส อิเล็กตรอน และน้ำในขั้วอิเล็กโทรด ขั้วอิเล็กโทรดชนิดนี้นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสฟอริกและชนิดแอลคาไลน์

2.4.2.2 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.2.2.1 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด [13]

การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับลักษณะของขั้วอิเล็กโทรดที่ต้องการ และความยากง่ายในการเตรียม เช่น การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) การเคลือบไอแบบเคมี (Chemical vapor deposition) การสเปรย์ (Spray) และการพิมพ์หรือการระบาย (Printing or brushing) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แตกต่างกันออกไป โดยลักษณะการเตรียมและองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมจะมีผลต่อสมบัติของขั้วอิเล็กโทรดที่ได้ เช่น ความหนา ความพรุน การนำกระแสไฟฟ้า และความต้านทาน ซึ่งสมบัติดังกล่าวล้วนมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

(ก) การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า [14]

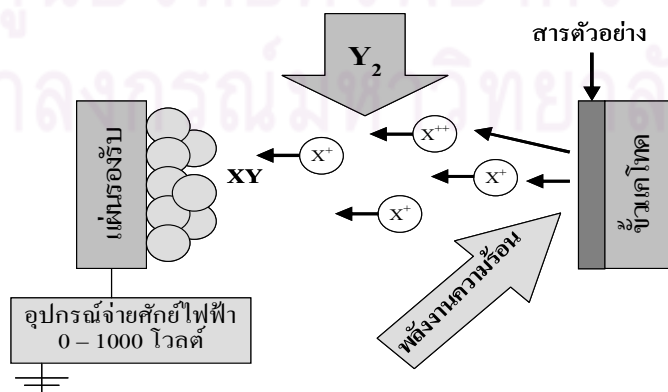
การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า คือการทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานซึ่งในที่นี้คือ กระจกคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอน โดยจุ่มกระจกคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนลงในสารละลายซึ่งมักจะเป็นสารละลายของโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน โลหะที่พอกพูนควรจับบนขั้วอิเล็กโทรด (ตัวรองรับคาร์บอน) ได้แน่นและเรียบสม่ำเสมอ จากนั้นนำขั้วอิเล็กโทรดที่มีโลหะพอกพูนอยู่ไปล้างให้ปราศจากไอออนต่างๆ ทำให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก เมื่อการพอกพูนของโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในภาวะที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ กระแสไฟฟ้าที่

ไหลในวงจรจะลดลงจนเป็นศูนย์หรือมีค่าคงที่ที่น้อยมาก แม้ยังคงให้พลังงานแก่เซลล์ปฏิกิริยาหรือการไหลของกระแสไฟฟ้าย่อมไม่เกิดขึ้นอีก ซึ่งควรต้องนำขั้วอิเล็กโทรดที่มีการพอกพูนของโลหะออกจากวงจรของเซลล์ก่อนนำแหล่งพลังงานไฟฟ้าออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยาซึ่งทำให้สารที่จับกับขั้วอิเล็กโทรดละลายกลับไปในสารละลาย

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อพื้นผิวของโลหะที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรด ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปพลังงานศักย์ที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้ามากเกินไป ซึ่งจะเป็นการเร่งการพอกพูนของสารทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบ การที่ไอออนในสารละลายมีการเคลื่อนไหวตลอดเวลาด้วยแรงกวนสารละลายหรือการหมุนของขั้วอิเล็กโทรด จะช่วยให้การพอกพูนของสารเป็นไปได้ดี สม่ำเสมอ การเพิ่มอุณหภูมิในสารละลายในระหว่างการพอกพูน มีส่วนช่วยการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเร่งการพอกพูนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรด แต่ทั้งนี้ขึ้นกับลักษณะและภาวะในการเกิดปฏิกิริยาของสาร สาเหตุหนึ่งของการทำให้การพอกพูนของตัวเร่งปฏิกิริยาสารไม่เรียบหลุดง่ายเพราะเกิดแก๊สขึ้นระหว่างการพอกพูนคือ เกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำให้แก๊สไฮโดรเจนหรือเกิดออกซิเดชันของน้ำให้แก๊สออกซิเจนในระหว่างการพอกพูน ถึงแม้ว่าฟองแก๊สจะช่วยให้เกิดการพาประจุได้ดีขึ้นแต่ขณะเดียวกันก็สกัดกั้นการพอกพูนของสารบนขั้วอิเล็กโทรด ทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบและหลุดออกได้ง่าย

(ข) การเคลือบแบบไอเคมี [15]

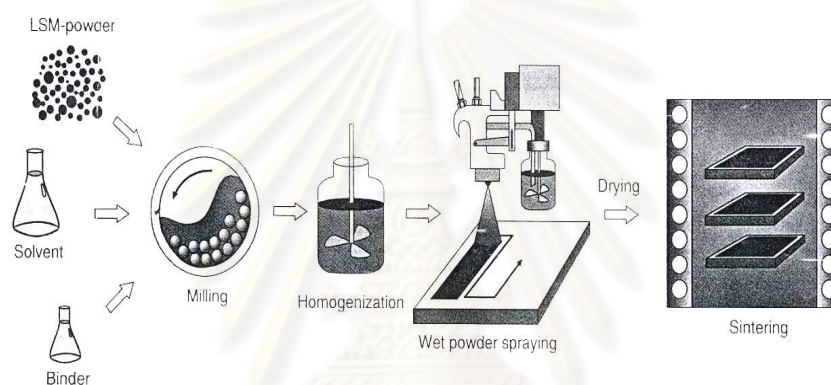
เทคนิคการเคลือบแบบไอเคมีเป็นการให้ความร้อนกับของผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเคมีอื่นๆ เพื่อทำให้เกิดการแตกตัวของไอสารเคมี ในขณะที่เทคนิคนี้หากมีการใช้พลาสมาช่วยทำให้ไอเคมีแตกตัว จะเรียกว่า PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) แผ่นรองรับจะป้อนกระแสไฟฟ้าเพื่อเหนี่ยวนำประจุของไอที่เกิดขึ้นไปเคลือบบนพื้นผิว ขั้นตอนการเตรียมโดยวิธีเคลือบแบบไอเคมีแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยการเคลือบแบบไอเคมี [15]

(ค) การฟ้นละออง [13]

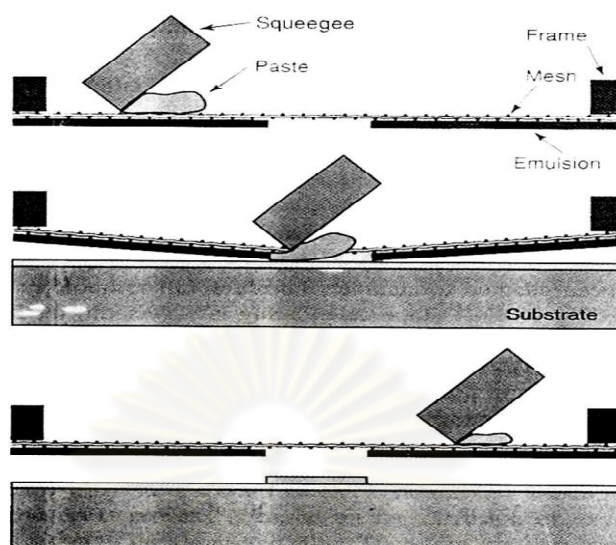
สารละลายที่ใช้ในกระบวนการฟ้นละอองนี้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง สำหรับแผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่มีก็ได้ โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอน ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการฟ้นละอองแสดงในรูปที่ 2.5 เริ่มจากการนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น แล้วนำไปฟ้นบนตัวรองรับ ระหว่างการฟ้นจะเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับ หลังจากนั้นนำไปประเหยให้แห้ง ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้คือ ความหนืดของสารผสมก่อนการฟ้นละอองและระยะเวลาในการแห้งของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.5 กระบวนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการฟ้นละออง [13]

(ง) การพิมพ์หรือการระบาย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพิมพ์หรือการระบายจะเริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำละลายและสารเคมีอื่นๆ เช่นเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการฟ้นละออง แต่สารผสมจะต้องมีความหนืดสูงกว่าการฟ้นละออง และต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง จากนั้นจึงนำสารผสมไประบายบนแผ่นรองรับด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่ใช้ อาจมีรูพรุนหรือไม่มีก็ได้ แผ่นรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ กระดาษคาร์บอน ผ้าคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับขั้วอิเล็กโทรดจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการประคบขั้วไฟฟ้าเข้ากับเมมเบรนจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่ใช้ในการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดจะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอน โดยมีขั้นตอนการเตรียมแสดงดังในรูปที่ 2.6



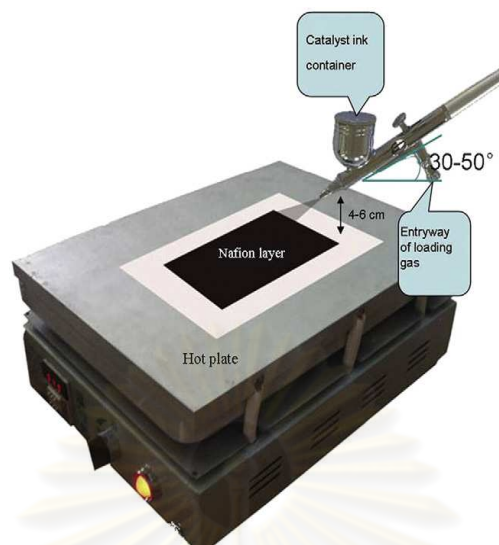
รูปที่ 2.6 กระบวนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยการพิมพ์หรือการระบาย [13]

2.4.2.2.2 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน

การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนมีด้วยกัน 2 เทคนิค คือ เทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก ซึ่งการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน จะมีข้อดีคือมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก และมีค่าความต้านทานของการถ่ายโอนประจุต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมผัสกับแผ่นเมมเบรนโดยตรงเป็นการเพิ่มพื้นที่การสัมผัสของ 3 เฟส (Three-phase boundary) ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) สูงขึ้น

(ก) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น [16]

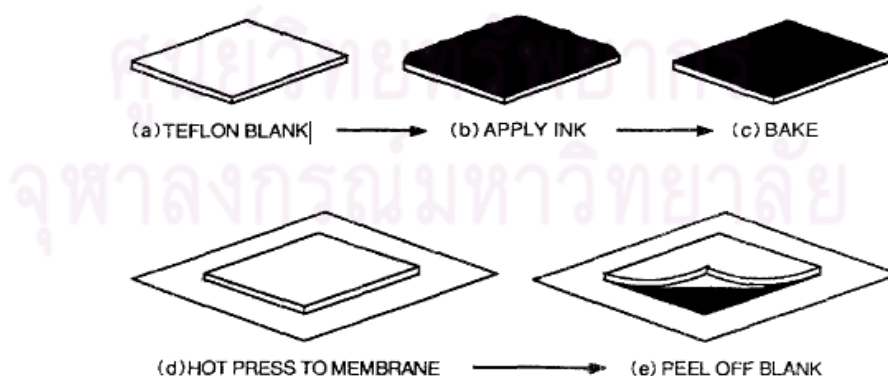
เป็นเทคนิคที่ต้องใช้ความระมัดระวังสูง เนื่องจากเมมเบรนจะเกิดการบวมตัวและหงิกงอ (Swelling and wrinkling) ทำให้ต้องมีการเติมสารเคมีบางอย่าง เช่น เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เพื่อช่วยให้เมมเบรนไม่เกิดการเสียรูปเพราะเอทิลีนไกลคอลมีมวลโมเลกุลสูง มีความหนืดมาก และจุดเดือดสูงทำให้ระเหยยากจึงสามารถไปรักษาสมดุลของพันธะระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนตไอออน (Trifluoromethane sulfonate ion) ในเนฟิออนเมมเบรน โดยกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น [16]

(ข) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก [17]

เป็นเทคนิคที่ค่อนข้างยุ่งยากเนื่องจากต้องมีการพ่นตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนแผ่นรองรับ ซึ่งแผ่นรองรับที่ใช้ต้องมีพื้นผิวเรียบ ไม่มีรูพรุนและสามารถทนความร้อนได้โดยทั่วไปมักใช้เทฟลอน แล้วทำการประกอบแผ่นรองรับที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับเมมเบรนและอัดร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายโอน ไปอยู่บนเมมเบรนและลอกแผ่นรองรับออก กระบวนการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกแสดงดังรูปที่ 2.8



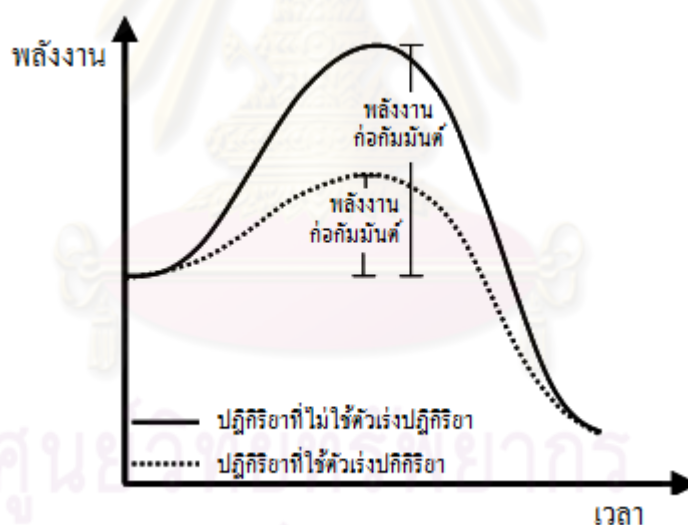
รูปที่ 2.8 กระบวนการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก [17]

2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา [18]

ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมี บางปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วแม้มีตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีกล่าวคือไม่มีการสูญหายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาในขณะที่ตัวยับยั้ง (Inhibitor) เป็นสารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

2.4.3.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา นั่นคือทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงเส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาไปในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ และเมื่อเส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยลงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [19]

2.4.3.2 การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [18]

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิดโดยพิจารณาจากเฟส (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกพันธ์มักเป็น โมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียดสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูงและไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งระบบปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อดีคือสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ แต่มีข้อเสียคือการแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างกับสารตั้งต้น หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส ของเหลว หรือเป็นแก๊สอยู่ร่วมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชั้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) เท่านั้น
3. เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเพาะ (Specific catalyst) นั่นคือจะเร่งปฏิกิริยาได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น

2.4.3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา [18-19]

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ และระดับการกระจายตัวของโลหะในกรณีที่มีการฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีรูพรุนมากขึ้น โดยสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากถึง 1,500 ตารางเมตรต่อกรัม อย่างไรก็ตามมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่สามารถพัฒนาให้มีรูพรุนได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน วิธีการเพิ่มพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำได้โดยการบดของแข็งที่ไม่มีรูพรุนนั้นให้มีขนาดเล็กลงและฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ซึ่งจะทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเหล่านั้น

(ก) พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะขึ้นกับขนาดและลักษณะของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิว โดยพื้นที่ผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักจะเรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ แต่ในความเป็นจริงแล้วอนุภาคของของแข็งมักจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ บางอนุภาคก็มีลักษณะที่ไม่เป็นทรงกลม หรืออาจจะมีรูพรุนอยู่ภายใน ดังนั้นการหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method) โดยวิธีแรกเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับของโมเลกุล (หรืออะตอม) ของแก๊สที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับ โดยทั่วไปนิยมเรียกวิธีการหาพื้นที่ผิวแบบนี้ว่าวิธี BET (Brunauer Emmett Teller method) ส่วนวิธีที่สองเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยป้อนแก๊สหรือของเหลวผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา และคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้ทำได้ง่ายแต่ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่ากับวิธีการดูดซับ

(ข) ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถหาได้อย่างคร่าวๆ โดยการต้มตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักในขณะที่แช่อยู่ในของเหลว เช่น น้ำ หลังจากที่อยู่อากาศภายในรูพรุนถูกแทนที่ด้วยของเหลวแล้วตัวอย่างจะถูกทำให้แห้งเฉพาะที่ผิวและนำไปชั่งน้ำหนักเมื่อหารน้ำหนักส่วนที่เพิ่มขึ้นด้วยความหนาแน่นของของเหลวนั้นก็จะได้ทราบปริมาตรของรูพรุน แต่วิธีนี้ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่าใดนักวิธีที่ถูกต้องแม่นยำกว่าคือ วิธีฮีเลียม-ปรอท (Helium-mercury method) ซึ่งวิธีการนี้จะวัดปริมาตรของฮีเลียมซึ่งถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะนำฮีเลียมออกจากระบบและวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอีกครั้งเนื่องจากปรอทจะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะบรรยากาศได้ ในขณะที่ฮีเลียมสามารถแพร่เข้าไปได้ ดังนั้นปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้นั้นจะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรในส่วนที่เป็นของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างระหว่างปริมาตรทั้งสองจะเท่ากับปริมาตรของช่องว่างหรือรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ (2.20)

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.20)$$

เมื่อ ε_p คือ สัดส่วนช่องว่างในอนุภาค
 V_p คือ ปริมาตรของรูพรุนในอนุภาค
 V_T คือ ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค

(ค) การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ โดยปกติแล้วประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับปริมาณของรูพรุนเท่านั้นแต่จะขึ้นอยู่กับรัศมีของรูพรุนด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องการทราบการกระจายตัวของขนาดรูพรุน ซึ่งเป็นเรื่องที่ยากเพราะว่าช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและโดยปกติมักจะเชื่อมต่อกันประเภทของรูพรุนบนตัวรองรับขนาดของรูพรุนสามารถแบ่งออกได้ดังนี้

1. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้จะมีผลทำให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านจากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว เรียกรูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่า 50 นาโนเมตร นี้ว่า Macropore
2. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร เรียกว่า Mesopores
3. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร เรียกว่า Micropores
4. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร ซึ่งจะมีความใกล้เคียงกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของสารเรียกรูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ว่า Sub-micropores

สำหรับการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้โดยมีวิธีการวัดทั้งหมด 2 วิธี ดังนี้

- **วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration)** ซึ่งหลักการของวิธีนี้คือเนื่องจากปรอทมีแรงตึงผิวมากจึงไม่ทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปียก ดังนั้นถ้าต้องการที่จะทำให้ปรอทไหลเข้าสู่ภายในของรูพรุนได้จะต้องใช้ความดันในการอัด ซึ่งความดันที่ต้องใช้นี้จะขึ้นอยู่กับขนาดรัศมีของรูพรุน ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กก็จะต้องใช้แรงดันมาก ในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่จะใช้ความดันน้อยกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากแรงตึงผิวของปรอท ซึ่งแรงในส่วนนี้จะต้านทานการไหลของปรอทเข้าสู่รูพรุน

- **วิธีการคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption)** โดยวิธีนี้มีหลักการคือ ทำการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำอย่างต่อเนื่องจากความดันต่ำจนกระทั่งความดันสูงขึ้นเรื่อยๆ โมเลกุลของไนโตรเจนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวโดยการเรียงซ้อนกันมากขึ้น จนกระทั่งเต็มรูพรุนและเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนภายในรูพรุน เมื่อรูพรุนทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบรรจุด้วยไนโตรเจนที่ควบแน่นแล้ว จะค่อย ๆ ลดความดันลงเป็นช่วงๆ ทำให้ไนโตรเจนเกิดการระเหย โดยไนโตรเจนจะเริ่มระเหยออกจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่สุดก่อน และตามด้วยการระเหยจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กลงมาด้วยเหตุนี้ และวัดการคายไนโตรเจนที่อัตราส่วนความดันไอค่าต่างๆ ซึ่งทำให้สามารถทราบค่าปริมาณของรูพรุนที่รัศมีต่าง ๆ นั้นได้

(ง) ระดับการกระจายตัวของโลหะ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากว่าคือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ไม่เพียงแต่จำนวนพื้นที่ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลทำให้อะตอมที่ส่วนมุมและขอบของอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้นด้วยซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นยังอาจเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยาเนื่องจากผลของอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับนั้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะฉาบบนตัวรองรับส่วนใหญ่จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร ดังนั้นวิธีที่เหมาะสมในการหาระดับการกระจายตัวคือ วิธีการดูดซับแก๊ส โดยวิธีนี้เป็นวิธีหาระดับการกระจายตัวของโลหะโดยวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฉาบบนตัวรองรับสมมติให้พื้นผิวของโลหะ 1 อะตอม สามารถดูดซับอะตอมของแก๊สได้ 1 อะตอม

2.4.3.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพพันธุ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ

1. องค์ประกอบที่ว่องไวซึ่งทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา (Active component) หรือเป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยา
2. ตัวรองรับหรือตัวพามากเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวขององค์ประกอบที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา สมบัติที่สำคัญของตัวรองรับคือ การมีพื้นที่ผิวสูง โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับมีดังต่อไปนี้
 - มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
 - มีเสถียรภาพหรือทนต่อภาวะต่าง ๆ ได้ในระหว่างทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
 - มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง
 - มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา หากนำไปสู่การประยุกต์ใช้จริงก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

3. โพรโมเตอร์ (Promoter) เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ปฏิกิริยาที่ต้องการจะไม่เกิดบนพื้นผิวของโปรโมเตอร์ แต่จะทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ส่วนใหญ่จะใส่โปรโมเตอร์ในปริมาณน้อย

2.4.3.5 การเตรียมผลึกที่ว่องไว [20]

ปฏิกิริยาต่างๆ บนของแข็งซึ่งเป็นโลหะเกิดจากผลึกที่ว่องไวของของแข็งชนิดนั้นๆ ดังนั้นขั้นตอนการเตรียมผลึกจึงเป็นอีกขั้นหนึ่งที่มีความสำคัญ เพื่อเป็นพื้นฐานของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งต่างๆ

(ก) การเกิดผลึก (Crystallization)

ผลึกคือการเกาะเกี่ยวของโมเลกุลอย่างเป็นระบบเกิดเป็นโครงสร้างที่มีความแน่นอนและมีรูปแบบซ้ำกันแผ่ขยายออกไปในเนื้อที่สามมิติ โดยทั่วไปสสารที่เป็นของเหลวจะเกิดผลึกได้เมื่ออยู่ภายใต้กระบวนการแข็งตัว (Solidification) ที่ทุกอะตอมในของแข็งมีความพอดีที่จะอยู่ในโครงสร้างผลึก (Unit cell) เดียวกัน โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับเคมีของของเหลว ภาวะแวดล้อมขณะเกิดการแข็งตัวและความดันของกระบวนการ โดยทั่วไปการแข็งตัวของโลหะหรือโลหะผสมสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนดังนี้ คือ

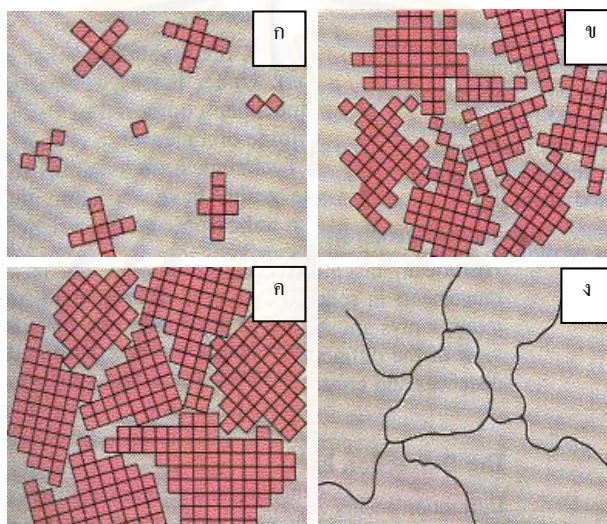
- การเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) ซึ่งเป็นขั้นตอนของการเกิดนิวคลีไอ (Nuclei) ที่อยู่ในตัวโลหะที่หลอมเหลวดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ก)

- การเติบโตของนิวคลีไอไปเป็นผลึกและการโตขึ้นของผลึกในโลหะ หลังจากที่เกิดนิวคลีไอที่เสถียรขึ้นในกระบวนการแข็งตัวของโลหะแล้วนิวคลีไอจะโตขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งได้เป็นผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ข) และ (ค) โดยอะตอมภายในผลึกจะจัดเรียงตัวเป็นระเบียบอย่างสม่ำเสมอ แต่ทิศทางของผลึกจะแตกต่างกันไปเมื่อการแข็งตัวของโลหะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ แต่ละผลึกจะสัมผัสกันในทิศทางที่ต่างกัน โลหะที่ประกอบด้วยผลึกจำนวนมากนี้เรียกว่าโลหะหลายผลึก (Polycrystalline metal)

(ข) การเกิดโครงสร้างของเกรน

การเกิดเป็นโครงสร้างของเกรน (Grains) โดยนิวคลีไอเล็กๆ ในโลหะที่หลอมเหลวจะค่อยๆ เติบโตขึ้นเป็นผลึกจนกระทั่งผลึกเหล่านี้จะก่อตัวกันเป็นโครงสร้างของเกรน บริเวณที่สัมผัสระหว่างเกรนจะถูกเรียกว่า ขอบเขตของเกรน (Grain boundaries) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ง) รูปร่างลักษณะของแต่ละเกรนที่เกิดขึ้นหลังจากกระบวนการแข็งตัวจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ หลายประการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความแตกต่างของอุณหภูมิ

จำนวนของนิวคลีโอไอที่อยู่ในโครงสร้างของโลหะจะมีผลต่อโครงสร้างของเกรน กล่าวคือ ถ้าจำนวนนิวคลีโอไอที่เกิดขึ้นมีจำนวนน้อย จะทำให้ได้โครงสร้างของเกรนที่มีความหยาบและขนาดใหญ่ (Coarse grain) แต่ถ้ามีจำนวนนิวคลีโอไอที่เกิดขึ้นมากจะทำให้ได้โครงสร้างของเกรนที่ละเอียด จำนวนนิวคลีโอไอที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับอัตราเร็วในการเย็นตัวของสารอย่างมาก กล่าวคือ ถ้าทำให้โลหะเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจะมีผลทำให้เกิดนิวคลีโอไอจำนวนมากและได้เกรนที่มีขนาดละเอียด ในทางตรงข้ามถ้าทำให้เย็นตัวอย่างช้าๆ จะทำให้เกิดนิวคลีโอไอจำนวนน้อย และมีขนาดที่ใหญ่กว่า นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อการเกิดจำนวนของนิวคลีโอไอ เช่น การมีสิ่งแปลกปลอม การกวนโลหะ และการหล่อลึงหรือการเติม Grain refiner



รูปที่ 2.10 แสดงสถานะต่างๆ ของ การแข็งตัวของโลหะ (ก) การเกิดนิวคลีโอไอ (ข) การเติบโตของนิวคลีโอไอ ไปเป็นผลึก (ค) การโตขึ้นของผลึก และ (ง) การเชื่อมต่อกันของผลึกเกิดเป็นเกรนและมีเส้นแบ่งบริเวณของเกรน [21]

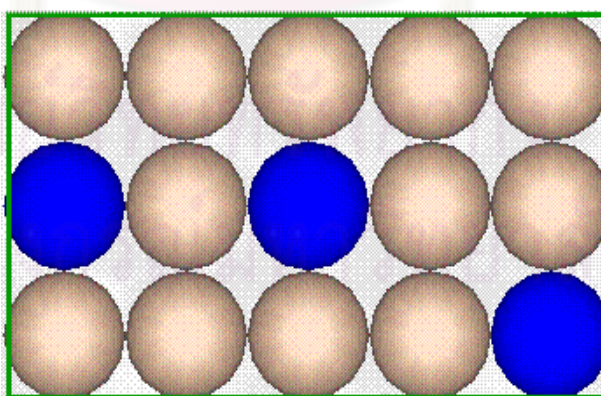
(ค) สารละลายของแข็งโลหะ

โลหะที่ใช้กันโดยทั่วไปในปัจจุบันนี้ ส่วนน้อยที่จะเป็นโลหะบริสุทธิ์ ตัวอย่างเช่น ทองแดงที่มีความบริสุทธิ์สูงร้อยละ 99.99 จะถูกนำมาใช้เป็นลวดตัวนำสำหรับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีมาก หรือโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เพื่อต้องการความว่องไว (Activity) ในการเร่งปฏิกิริยามากๆ แต่โดยส่วนใหญ่แล้ว มักจะเป็นโลหะที่มีความเป็นโลหะและอโลหะผสมอยู่ เพื่อให้โลหะผสมนั้นมีคุณภาพที่พิเศษมากขึ้น เช่น ทำให้แข็งแรง ไม่เกิดสนิม ขยายตัวน้อยและทนทานต่อการกัดกร่อน เป็นต้น

โลหะผสมหรืออัลลอยด์ (Alloy) เป็นของผสมของโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป หรืออาจเป็นโลหะผสมกับอโลหะ โลหะผสมอาจมีลักษณะที่ค่อนข้างธรรมดา เช่น ทองเหลือง (Brass) ซึ่งประกอบด้วยโลหะ 2 ชนิด คือ ทองแดงร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก และสังกะสีร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก หรือโลหะผสมที่ค่อนข้างซับซ้อน เช่น โลหะผสม Superalloy Inconel 718 ที่มีโลหะนิกเกิลเป็นส่วนประกอบหลักซึ่งถูกใช้เป็นส่วนหนึ่งในเครื่องยนต์เจ็ท (Jet engine) จะมีธาตุที่เป็นส่วนประกอบมากถึง 10 ชนิด โลหะผสมจัดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) คือ ของแข็งที่อะตอมของธาตุตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปกระจายตัวอยู่ในโครงสร้างเดียวกัน มี 2 แบบ คือ

- สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution) เกิดจากอะตอมของธาตุ 2 ชนิด คือ อะตอมของตัวถูกละลาย (Solute atoms) และอะตอมของตัวทำละลาย (Solvent atom) โดยอะตอมของตัวถูกละลายสามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลายในโครงสร้างผลึกได้ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โครงสร้างผลึกของโลหะชนิดนี้จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่อาจเกิดการเสียรูปไปบ้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออะตอมมีขนาดแตกต่างกัน โดยภาวะที่อะตอมหนึ่งจะเข้าไปแทนที่อีกอะตอมหนึ่งได้ดี จะต้องมิลักษณะดังนี้คือ

1. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมทั้งสองจะต้องไม่ต่างกันเกินร้อยละ 15
2. โครงสร้างผลึกของธาตุทั้งสองจะต้องเหมือนกัน
3. ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี หรือสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบ จะต้องต่างกันไม่มากนัก มิฉะนั้นจะเกิดสารประกอบไม่ได้
4. จะต้องมิลค่าเวเลนซ์เท่ากัน



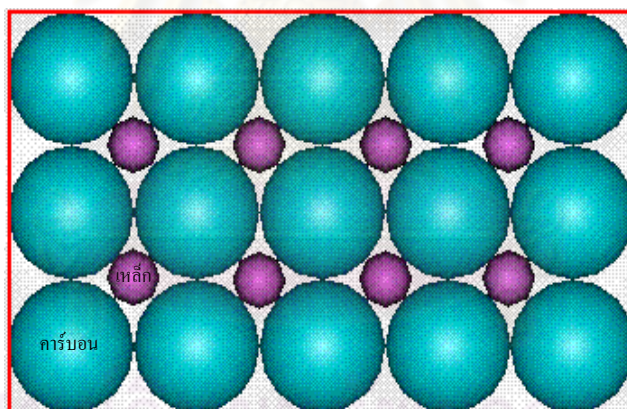
รูปที่ 2.11 สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (วงกลมสีเข้มกับสีอ่อนแสดงอะตอมของธาตุต่างกัน)[22]

หากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมของธาตุทั้งสองที่เป็นส่วนประกอบในสารละลายของแข็งแตกต่างกันก็จะทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเสียรูป เนื่องจากแลตทิซของอะตอมสามารถ

ยึดหรือหดได้ในปริมาณที่จำกัด ดังนั้นความแตกต่างของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมจึงถูกจำกัดไว้เพียงค่าหนึ่งเพื่อที่จะรักษาสภาพโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็งได้เหมือนเดิม โดยหากความแตกต่างของเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมมากกว่าร้อยละ 15 แล้ว ความสามารถในการเกิดเป็นโลหะผสมก็จะเกิดได้ยาก

- สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (Interstitial solid solution) เป็นสารละลายที่เกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมของตัวถูกละลายเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายหรือ Parent atoms ช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายนี้ถูกเรียกว่า ซอก (Interstices) สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อขนาดอะตอมของตัวทำละลายมีขนาดอะตอมใหญ่กว่าขนาดของตัวถูกละลาย

ตัวอย่างอะตอมของเซลล์แทรกที่สำคัญ คือ อะตอมของคาร์บอนในเหล็กที่มีโครงสร้างแบบ FCC ซึ่งจะอยู่ตัวที่อุณหภูมิระหว่าง 912-1,394 องศาเซลเซียส อะตอมของคาร์บอนจะเข้าไปแทรกในซอกระหว่างอะตอมของเหล็กได้สูงสุดร้อยละ 2.08 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 1,148 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก [23]

(ง) รูปแบบของผลึก [24]

สารแต่ละชนิดย่อมก่อให้เกิดผลึกที่แตกต่างกันซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของสารนั้นๆ เนื่องจากพันธะระหว่างสารแต่ละชนิดแตกต่างกัน ส่งผลให้การจับตัวกันเป็นรูปทรงต่างๆ แตกต่างกัน แต่สารบางชนิดก็สามารถให้ผลึกในรูปแบบแตกต่างกันได้ แม้จะเป็นสารชนิดเดียวกัน

ในปัจจุบันได้มีการจำแนกรูปแบบของผลึก (Point group) ออกเป็น 32 รูปแบบ และหากจำแนกตามการจัดเรียงตัวของแลตทิซ (Bravais lattice) จะจำแนกได้เป็น 14 รูปแบบ อย่างไรก็ตาม ทุกๆ รูปแบบจะมาจากระบบความยาวและตำแหน่งของแกนผลึก 7 ระบบ ดังนี้

รูปทรงสมมาตร (Isometric or Cubic structure)

ทรงสมมาตรเป็นรูปแบบที่เกิดจากการที่แกนทั้ง 3 แกนตั้งฉากและตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน และมีขนาดความยาวเท่ากันทุกประการ ทำให้ผลึกมีสมบัติที่แข็ง แต่เปราะ แตกหักได้ง่ายเช่น โลหะแพลทินัม

รูปทรงสี่มุม (Tetragonal structure)

ทรงสี่มุมเกิดจากการที่แกนทั้ง 3 แกนตัดกึ่งกลางและตั้งฉากซึ่งกันและกัน และต้องมีแกน 2 แกนที่มีความยาวเท่ากันด้วย เช่น เซอร์คอน ($ZrSiO_4$)

รูปทรงมุมฉาก (Orthorhombic structure)

ทรงมุมฉากเกิดจากแกนทั้ง 3 แกนตั้งฉากและตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน โดยที่แกนทั้ง 3 แกนมีขนาดไม่เท่ากัน ตัวอย่างแร่ที่มีผลึกชนิดนี้ได้แก่แบไรต์ ($BaSO_4$)

รูปทรงขนมเปียกปูน (Monoclinic structure)

เป็นรูปทรงที่แกนทั้ง 3 แกนมีขนาดไม่เท่ากันแต่ตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน โดยที่ 2 แกนจะทำมุมไม่ตั้งฉากกัน แต่ทั้ง 2 แกนนี้จะตั้งฉากกับอีกหนึ่งแกนที่เหลือ ตัวอย่างผลึกที่มีระบบของผลึกแบบนี้คือยิบซั่ม ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

รูปทรงอสมมาตร (Triclinic structure)

รูปทรงนี้เกิดจากแกน 3 แกนที่ตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน แต่ไม่มีเส้นใดที่ตั้งฉากกันเลย

รูปทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal structure)

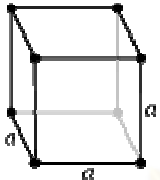
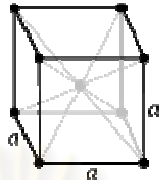
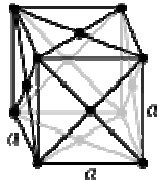
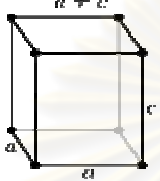
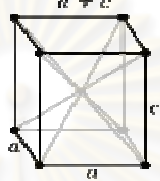
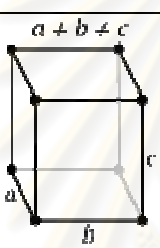
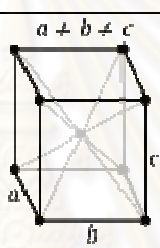
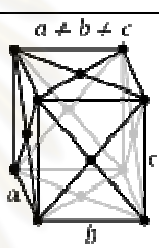
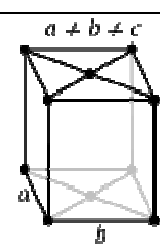
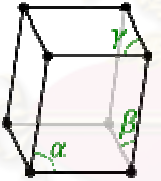
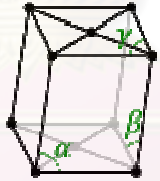
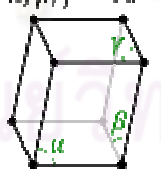
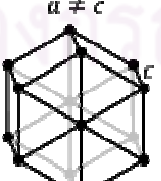
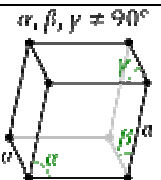
รูปทรงนี้มีแกนทั้งสิ้น 4 แกน สามแกนอยู่ในระนาบเดียวกัน ทำมุม 60 องศาซึ่งกันและกัน แบ่งเป็น 6 ส่วนเท่าๆ กัน และอีกแกนที่เหลือตั้งฉากกับระนาบของ 3 แกนแรก แบ่งเป็นสองส่วนเท่า ๆ กัน เช่น โลหะโคบอลต์

รูปทรงสามมุม (Trigonal or Rhombohedral structure)

มีรูปร่างคล้ายทรงสมมาตรแต่ขนาดของมุม 3 มุม ไม่เท่ากับ 90 องศา โดยที่แกนทั้ง 3 แกนจะทำมุมไม่ตั้งฉากกัน

สำหรับโครงสร้างของผลึกทั้ง 7 ระบบ จะมีหน่วยย่อย 14 รูปแบบดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างผลึกตามการจัดเรียงตัวของแลตทิซ [24]

ระบบผลึก	รูปแบบผลึก			
	Simple	Body-centered	Face-centered	Base-centered
รูปทรงสมมาตร				
รูปทรงสี่มุม				
รูปทรงมุมฉาก				
รูปทรงขนานแปดเหลี่ยม	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
รูปทรงอสมมาตร	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
รูปทรงหกเหลี่ยม	$a \neq c$ 			
รูปทรงสามมุม	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			

2.4.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [18, 25-26]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและพื้นที่ที่มีความว่องไว มีหลายวิธีได้แก่

(ก) วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ในวิธีนี้สารละลายของเกลือโลหะในน้ำจะสัมผัสกับสารละลายของแอลคาไลน์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งสามารถเปลี่ยนเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้ให้กลายเป็นออกไซด์ได้โดยการเผาเกลือของโลหะที่นำมาใช้ ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้นควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี โดยเกลือที่ใช้กันมากคือเกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูก เกลือที่ใช้รองลงไปคือเกลือของกรดอินทรีย์ เช่น เกลือออกซาลेटและเกลือฟอร์มेट การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมขึ้น โดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกมา ซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์นั้นเมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา

จุดเด่นของวิธีนี้คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีการกระจายตัวของพื้นที่ที่มีความว่องไวอย่างสม่ำเสมอในระดับโมเลกุลแต่จะมีพื้นที่ที่มีความว่องไวบางส่วนฝังอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ซึ่งเป็นการสูญเสียเปล่า วิธีการนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือโลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้หากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารว่องไวตั้งแต่ 2 ชนิด ขึ้นไป สิ่งที่ต้องระวังในการเตรียมคือ เกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนที่แตกต่างกันซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา การควบคุมการตกตะกอนทำได้โดยการเลือกใช้เกลือที่เหมาะสมปรับค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิของสารละลาย

(ข) วิธีโซล-เจล (Sol-gel) [26]

โซล คือ การกระจายอนุภาคของแข็ง (ขนาดประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตร) โดยของเหลว โดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นแบบบราวน์เนียนเท่านั้น

เจล คือ ลักษณะที่ของเหลวและของแข็งกระจายตัวเข้าหากัน แสดงให้เห็นว่าของเหลวแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของของแข็ง

โดยกระบวนการทั่วไปของการเตรียมโซล-เจล ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนได้แก่

- การทำให้อนุภาคของคอลลอยด์กระจายตัวในของเหลว คือ การเกิดโซล
- การตกตะกอนของโซลเพื่อการเคลือบลงบนตัวรองรับ โดยการสเปรย์ การแช่หรือการกวาด

- อนุภาคในโซลถูกทำให้เกิดปฏิกิริยาจากการเตรียมพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการกำจัดองค์ประกอบบางตัว เพื่อให้เกิดเสถียรภาพและการเกิดของเจลในลักษณะที่เป็นโครงข่าย
- ขั้นตอนสุดท้ายใช้ความร้อนในการบำบัดโดยการไพโรไลส์ ยังคงเหลือส่วนที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ และเกิดเป็นรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือผลึกที่ผ่านการเคลือบแล้ว

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ โซล-เจลมีข้อดี คือ ช่วยให้ส่วนของสารว่องไวและตัวรองรับเกาะกันได้ดีซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาและป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัวของส่วนโลหะซึ่งเป็นสารว่องไว ได้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังช่วยในการกระจายตัวของส่วนที่เป็นสารว่องไวในตัวรองรับอีกด้วย

(ค) วิธีแพร่ซึม (Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ให้ผลที่ดีที่สุดได้ยากที่สุดเช่นกัน วิธีการเตรียมคือนำเอาตัวรองรับซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารว่องไวละลายอยู่ วิธีการแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธี ชนิดเปียก (Wet impregnation) และ ชนิดแห้ง (Incipient wetness)

ในวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชนิดเปียกนั้น ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่เหมาะสมที่มีสารละลายว่องไวละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารว่องไวตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยนี้อาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายไปพร้อมๆ กัน จากนั้นเมื่อนำไปผ่านการเผาก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ต้องการ ข้อดีของวิธีนี้คือตัวรองรับแต่ละตัวจะได้สารว่องไวอย่างสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันของเกลือโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกลือที่ตกตะกอนบนตัวรองรับมักจะแตกต่างกันไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้อาจเกิดการละลายของตัวรองรับขึ้นได้

การควบคุมที่ดีกว่าทำได้โดยการใช้วิธีแพร่ซึมแบบแห้ง ซึ่งในที่นี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารว่องไวในปริมาณที่เหมาะสมลงไปในตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย สิ่งที่ต้องระวังในที่นี้คือ ความสม่ำเสมอที่จะได้ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดีเพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลาย จากนั้นก็จะปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในตัวรองรับ ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอ ก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง

ตัวรองรับที่เป็นสารประกอบออกไซด์บางชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์หลายชนิดที่มีชั้นของออกซิเจนคู่ชั้นบนพื้นผิว บนพื้นผิวสามารถเปียกน้ำได้ ทำให้เกิดแรงแคปิลารีที่จะ

ดึงน้ำเข้าสู่รูพรุน แม้ว่ารูพรุนนั้นจะเป็นรูปลายตัน แต่ปริมาณสารละลายที่เข้าไปได้ก็สามารถที่จะเข้าไปได้เกือบเต็มรูพรุน การละลายของแก๊สในสารละลายก็มีส่วนในการซึมเข้าไปของสารละลายด้วย ในกรณีของตัวรองรับที่ไม่เปียกน้ำหรือไม่มีออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิวเช่น คาร์บอนที่มีความเป็นแกรไฟต์สูงอาจต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แทนการใช้น้ำหรือใช้สุญญากาศช่วย

ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. การอบแห้ง

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออก นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้การควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวได้ ถ้าหากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆ เกล็ดของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากรูพรุน แต่ถ้าหากใช้สารที่ว่องไวและมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมากเพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น

2. การเผาให้เป็นเถ้า

การเผาให้เป็นเถ้า (Calcination) เป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารว่องไวให้อยู่ในรูปของออกไซด์ นอกจากนี้ยังเป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาออก หลังจากการอบแห้งให้หมดไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมักจะเตรียมขึ้นให้อยู่ในรูปของออกไซด์ เนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาค่าในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปโลหะจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศสูง ดังนั้นการเผาให้เป็นเถ้าจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรและสามารถเก็บรักษาได้ง่ายขึ้น

ในระหว่างการเผาให้เป็นเถ้านี้จะมีแก๊สหลายชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวของรีเอเจนต์ที่ใช้ในการเตรียม เช่น การเกิดกรดไฮโดรคลอริกจากเกลือคลอไรด์ หรือไนเตรต ซึ่งแก๊สเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน การระบายอากาศและออกแบบระบบปล่อยแก๊สทิ้งจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย

3. การรีดิวซ์

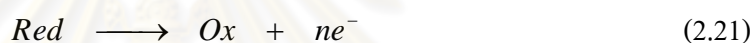
การรีดิวซ์ (Reduction) เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารว่องไวจากออกไซด์เป็นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้จะทำเฉพาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดิวซ์มักจะทำในสถานที่ใช้งาน แก๊สที่นิยมใช้คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติแล้วต้องใช้อุณหภูมิการรีดิวซ์ต่ำสุดเท่าที่จะทำได้เพื่อลดการเกิดหลอมรวมตัว (Sintering) และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวของโลหะมากที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนั้นจะทำการขึ้นรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เรียบร้อยแล้วจึงค่อยทำการรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะก่อนนำไปใช้งาน เหตุผลที่ต้องทำเช่นนี้เพราะความปลอดภัยในการขนส่งและการจัดเก็บ ทั้งนี้เพราะโลหะเกือบทุกชนิดสามารถ

ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ การรีดิวซ์ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์อาจรีดิวซ์ได้ยากกว่า ออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาให้เป็นไอออนของโลหะที่เติมเข้าไปอาจไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ที่รีดิวซ์ได้ยากขึ้น

ในบางกรณีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอาจใช้สารเคมีในการรีดิวซ์ ทำให้เกิดโลหะบนตัวรองรับโดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ได้อิเล็กตรอนอยู่บริเวณผิวหน้าที่มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะในรูปของประจุที่มีความสามารถจะรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically reduction) แสดงดังสมการที่ (2.21) และ (2.22) ในระบบปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นอย่างสัมพันธ์กันทางเคมีไฟฟ้า

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



ที่ภาวะคงตัวอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองจะเท่ากัน และผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (Equilibrium potential) ระหว่างโลหะกับสารรีดิวซ์จะแสดงถึงค่าความต่างศักย์รวม (Mixed potential) นั้นเอง

เนื่องจากการใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นจึงมีปัจจัยหลายอย่างๆ ที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ดังนี้

1. องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยองค์ประกอบที่สำคัญต่างๆ นั่นคือ โลหะที่ต้องการเตรียม และสารรีดิวซ์ โดยโลหะนั้นควรเป็นโลหะที่สามารถเตรียมในรูปสารละลายได้ดี มีความเสถียรและสามารถถูกรีดิวซ์ได้โดยง่าย ซึ่งโลหะที่ใช้อาจอยู่ในรูปของเกลือหรือสารประกอบ สำหรับสารรีดิวซ์จะกล่าวในหัวข้อต่อไป นอกจากนี้ อาจมีการเติมสารอื่น ๆ เพื่อช่วยยับยั้งการตกตะกอนและเพิ่มความเสถียรให้กับระบบหรือเติมสารที่มีสมบัติเฉพาะอื่น ๆ ก็ได้

2. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา บอกถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุดสำหรับผิวหน้าชิ้นงานที่มีความเป็นฉนวนจนเริ่มเกิดปฏิกิริยาโดยสัมพันธ์กับความเสถียรของสารละลาย ถ้าความเสถียรของสารละลายต่ำ การเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มขึ้นได้ง่ายแม้ผิวหน้าชิ้นงานจะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผิวชิ้นงานจะนิยมใช้เป็นโลหะชนิดต่างๆ และใช้โลหะมีตระกูล เช่น

แพลเลเดียมที่มีปริมาณ 0.03-0.05 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นตัวกระตุ้น ซึ่งแพลเลเดียมจะมีความเหมาะสมสำหรับการเตรียมโลหะ निकิลและทองแดงบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นฉนวน แต่ถ้าใช้เงินเป็นตัวกระตุ้นจะเหมาะสำหรับการเตรียมโลหะทองแดงเท่านั้นและควรมีปริมาณอย่างน้อย 0.4 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร

3. สารรีดิวซ์ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของประจุของโลหะในสารละลาย ควรจะมีความรุนแรงและจำเพาะเจาะจงต่อปฏิกิริยานั้นๆ อีกทั้งยังต้องมีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดี ไม่ก่อให้เกิดพิษหรือแก๊สพิษ ปริมาณของสารรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นอกจากนี้การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องพอกพูนและสารรีดิวซ์ ดังแสดงในสมการที่ (2.23)

$$\Delta E = E_{Me} - E_{Red} \quad (2.23)$$

เมื่อ E_{Me} คือ ศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย
 E_{Red} คือ ศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

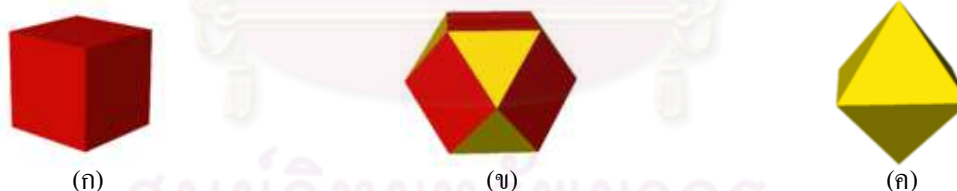
การใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปแบบอัตโนมัติและนอกจากนี้ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์นั้นส่วนหนึ่งเป็นผลจากค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ซึ่งจะช่วยให้สารรีดิวซ์แตกตัวได้ดี นอกจากนี้การใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังมีข้อดีต่างๆ คือ ช่วยให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้า สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวนและกึ่งตัวนำได้ ชั้นโลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน และความหนาของชั้นโลหะจะขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย การยึดเกาะของชั้นโลหะที่พอกพูนได้กับผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง และมีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน

แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีข้อเสียอยู่ที่ต้องเลือกสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยา อีกทั้งการควบคุมปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ยังทำได้ยาก สารรีดิวซ์ต่างๆ ที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติของสารรีดิวซ์ [27]

สารรีดิวซ์	จำนวนอิเล็กตรอนที่สามารถถ่ายโอนได้	ค่าศักย์ไฟฟ้าจากสมการรีดอกซ์ (โวลต์)
โซเดียมไฮโปฟอสเฟต	2	-1.40
ไฮดราซีน	4	-1.16
ไดเมทิลเอมีนโบเรน	6	-1.20
ไดเอทิลเอมีนโบเรน	6	-1.10
โซเดียมโบโรไฮไดรด์	8	-1.20

เนื่องจากความว่องไวของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Structure-sensitive reaction) โดยทั่วไปการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยวิธีแพร์ซิมจะได้โครงสร้างรูปแบบ FCC แต่โครงสร้างของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนคือโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอล (Cuboctahedral structure) ซึ่งเป็นโครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้างทรงสมมาตรกับโครงสร้างทรงเหลี่ยมแปดหน้า โดยเกิดจากทรงสมมาตรที่ถูกตัดมุมทั้ง 8 ด้าน จึงได้เป็นหน้าสามเหลี่ยม 8 หน้าและหน้าของทรงสมมาตรเดิมอีก 6 หน้า โครงสร้างทั้ง 2 แสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้างของ (ก) ทรงสมมาตร (ข) ทรงคิวโบออกตะฮีดรอล (ค) ทรงเหลี่ยมแปดหน้า [28]

จากโครงสร้างดังกล่าว จึงทำให้เกิดระนาบผลึก (Crystallographic faces) แบบ [111] จำนวน 8 ระนาบ (ด้านสามเหลี่ยม) และแบบ [100] จำนวน 6 ระนาบ (ด้านสี่เหลี่ยม) ซึ่งแต่ละระนาบจะถูกเชื่อมเข้าด้วยกันโดยอะตอมที่อยู่บริเวณมุมและขอบ ซึ่งลักษณะการกระจายตัวของระนาบผลึกสามารถแสดงได้ 2 วิธีคือ

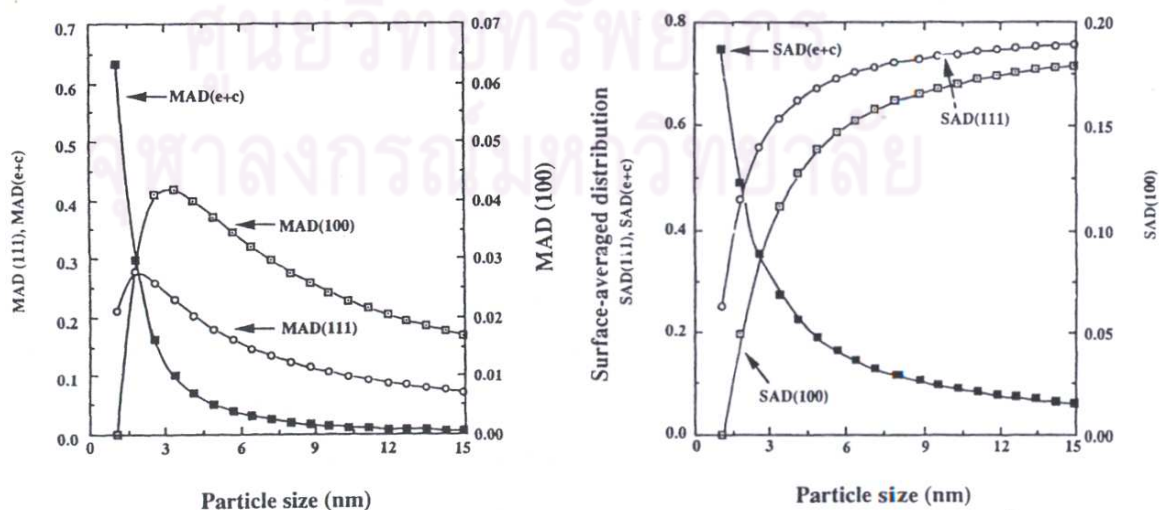
1. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายใน (Mass-averaged distribution, MAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.24) โดยที่ $N(t)$ จะแสดงถึงจำนวนอะตอมภายในอนุภาค และ $N(100)$ จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่มีระนาบเป็นแบบ [100]

$$MAD(100) = \frac{N(100)}{N(t)} \quad (2.24)$$

2. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมที่พื้นผิว (Surface-averaged distribution, SAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.25) โดยที่ $N(s)$ จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนั้นเอง

$$SAD(100) = \frac{N(100)}{N(s)} \quad (2.25)$$

จากกราฟการกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายในและการกระจายตัวเปรียบเทียบกับอะตอมที่พื้นผิวดังแสดงในรูปที่ 2.14 (ก) และ 2.14 (ข) ตามลำดับ จะพบว่าอนุภาคของแพลทินัมที่มีขนาด 2 - 3 นาโนเมตรจะประกอบไปด้วยอะตอมที่มีระนาบผลึกแบบ [111] และ [100] เป็นจำนวนมาก ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะอยู่ที่ 2 - 3 นาโนเมตร



รูปที่ 2.14 (ก) การกระจายตัวโดยมวลเฉลี่ย และ (ข) การกระจายตัวโดยพื้นผิวเฉลี่ย [1]

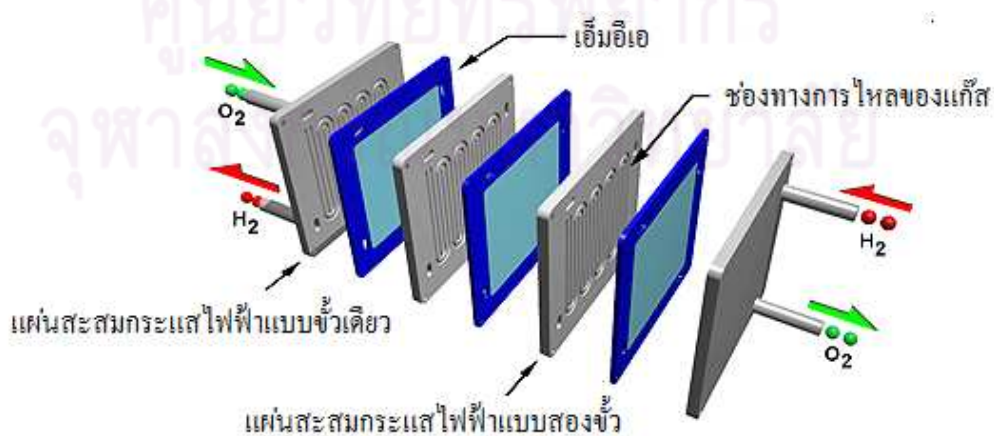
2.4.4 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า [9]

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate) เป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับหน่วยชั้นเซลล์เชื้อเพลิง (Stack cell) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ และเป็นช่องทางไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) ช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส การระบายความร้อน และการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา ช่องทางการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า โดยรูปแบบของช่องทางการไหลคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง รูปแบบที่นิยมใช้ เช่น Serpentine Parallel และ Spiral เป็นต้น วัสดุที่นิยมนำมาผลิตเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสม โลหะ เป็นต้น

2.4.5 ตัวประสาน [9]

ตัวประสาน (Seal) ทำขึ้นจากยางซิลิโคนมีหน้าที่เป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแอนโอดให้ยึดติดกับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้า ทำนองเดียวกันยางซิลิโคนก็จะเป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแคโทดยึดติดกับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้า

ในเซลล์เชื้อเพลิงแถวประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวหลายเซลล์ต่อกัน โดยมีแผ่นทำความเย็นอยู่ระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเป็นช่วง ๆ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวประกอบด้วยหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วอิเล็กโทรดอยู่ตรงกลาง โดยมีตัวประสานประกอบทั้งสองด้านและมีแผ่นช่องทางการไหลประกอบอีกหนึ่งที่ปลายสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแถวจะถูกประกบด้วยแผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) เป็นแผ่นสุดท้ายดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [29]

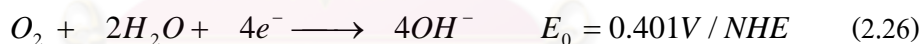
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [4, 30-32]

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้คุณสมบัติในการทำงานต่ำ ดังนั้นจึงส่งผลทำให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูง ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดถึงหนึ่งแสนเท่า [4] ดังนั้นประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทด

จลนพลศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันขึ้นอยู่กับตัวแปรในการทดลองหลายตัวแปร เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของสารพาประจุ การรีดักชันของออกซิเจนสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีทางคือ

1. วิธีทางการใช้ 4 อิเล็กตรอนโดยตรง (Direct 4-electron pathway) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยใช้วิธีทางนี้จะเป็นขั้นตอนที่แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์กลายเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) หรือน้ำ ดังแสดงในสมการที่ (2.26) และ (2.27) ซึ่งขั้นตอนการเกิดการรีดิวซ์นี้อาจปรากฏสารตัวกลางเปอร์ออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว แต่สารตัวกลางนี้จะไม่เปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์อยู่ในสารละลาย

ในสารละลายแอลคาไลน์



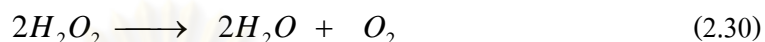
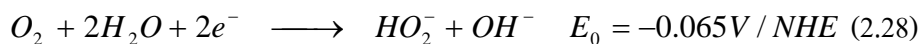
ในสารละลายกรด



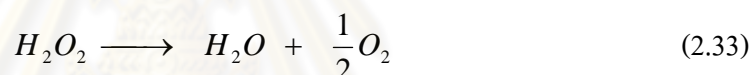
สำหรับวิธีทางนี้จะปรากฏขึ้นมากบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจำพวกโลหะมีตระกูลเช่น แพลทินัม แพลเลเดียม หรือ เงิน ออกไซด์ของโลหะ รวมไปถึงกลุ่มวงขนาดใหญ่ของโลหะทรานซิชัน (Transition-metal macrocycle) บางชนิดด้วย

2. วิธีทางเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) หรืออาจเรียกว่าวิธีทางสองอิเล็กตรอน (2-electron pathway) โดยจะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ในสารละลาย ซึ่งแสดงได้ดังสมการดังต่อไปนี้

ในสารละลายแอลคาไลน์



ในสารละลายกรด

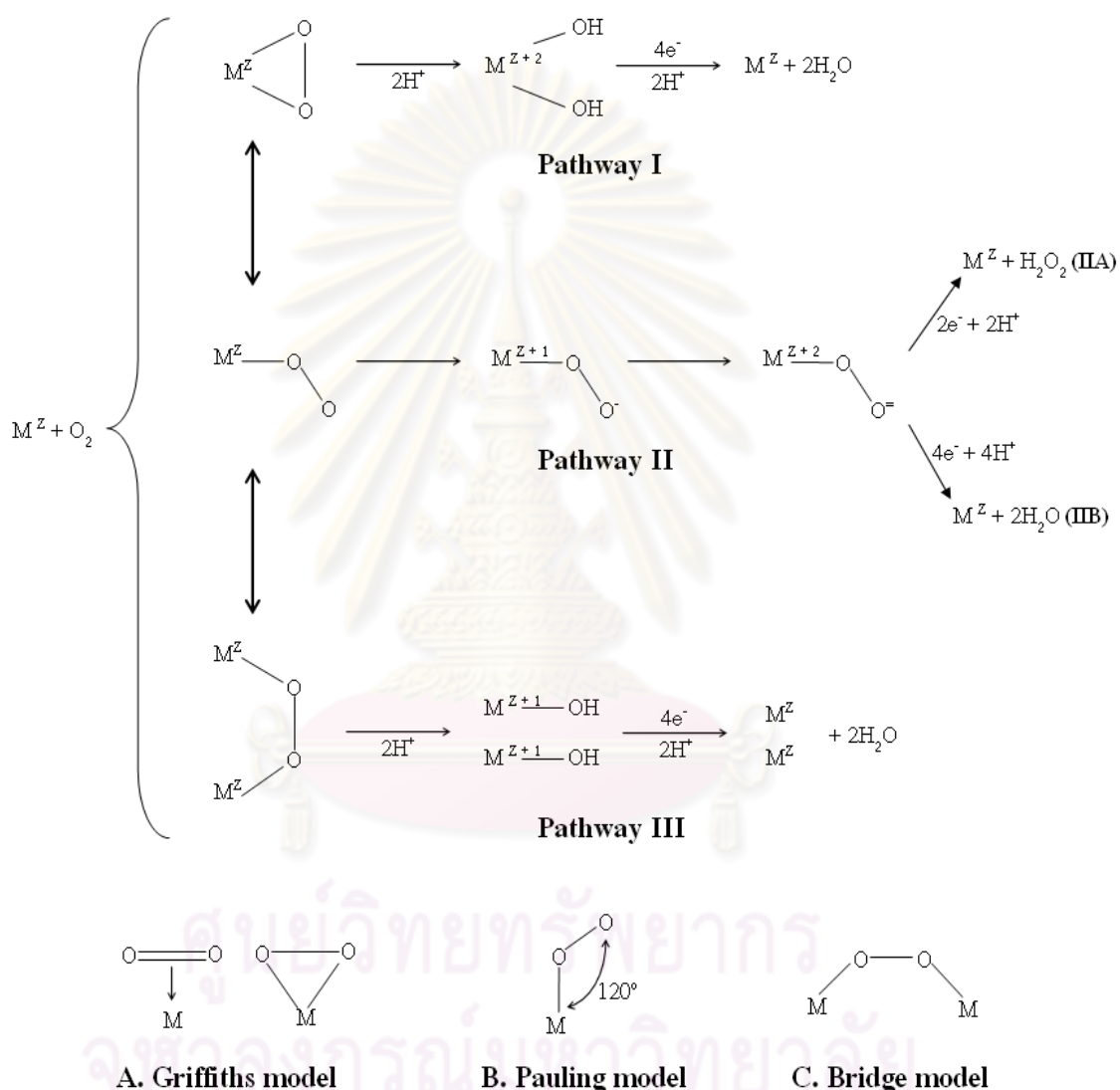


โดยจะเริ่มจากการเปลี่ยนแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นเปอร์ออกไซด์ในสารละลายดังสมการที่ (2.28) และ (2.29) จากนั้นเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.29) และ (2.32) เมื่อรวมสมการข้างต้นจะได้สมการการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ดังสมการที่ (2.30) และ (2.33) และวิธีทางนี้จะปรากฏขึ้นมากบนวัสดุที่เป็นคาร์บอนเกือบทุกชนิด ทอง พรอท ออกไซด์ของโลหะ แทรนซิชันเกือบทุกชนิด นอกจากนี้ยังรวมไปถึงกลุ่มวงขนาดใหญ่ของโลหะแทรนซิชันบางชนิด

Yeager [33] ได้เสนอกระบวนการการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของออกไซด์ของโลหะแทรนซิชัน ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.16 ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิธีทาง ดังนี้

1. วิธีทางที่ 1 (Pathway I) จากแบบจำลอง Griffiths แก๊สออกซิเจนจะสร้างพันธะกับโลหะแทรนซิชัน หรือในบางครั้งอาจเป็นประจุหรืออะตอมของโลหะ จากนั้นพันธะระหว่างแก๊สออกซิเจน (O-O) จะอ่อนแรงลงในขณะที่ความยาวพันธะเพิ่มมากขึ้นอันเป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโลหะ ซึ่งสิ่งนี้จะส่งผลทำให้เกิดการแตกตัวของแก๊สออกซิเจน ในขณะที่เดียวกันโปรตอนจะเข้ามาสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจน จากนั้นโลหะแทรนซิชันจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.34) เพื่อที่จะทำให้โลหะตำแหน่งนั้นๆ พร้อมทั้งจะเริ่มกระบวนการอีกครั้ง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิธีทางนี้จะ

ประกอบไปด้วย สารประกอบของโคบอลต์(II) เหล็ก (II) และ เหล็ก (III) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดทรงสี่เหลี่ยม (Square pyramidal complexes of Co(II) Fe(II) และ Fe(III)) ไทโอสปินเนล (Thiospinels) และออกไซด์ของนิกเกิลที่มีการเติมลิเทียม (Li-doped NiO)



รูปที่ 2.16 แบบจำลองแสดงการดูดซับของออกซิเจนและวิถีทางการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [32]

2. วิถีทางที่ 2 (Pathway II) จากแบบจำลอง Pauling แก๊สออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับขั้วอิเล็กโทรดโดยหันปลายด้านใดด้านหนึ่งของโมเลกุลเข้าไปชนกับขั้วอิเล็กโทรด จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทประจุบางส่วน ในขณะที่เดียวกันคาดว่าจะมีการสร้างสารตัวกลางที่เป็นซูเปอร์

ออกไซด์และเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้น หลังเกิดการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าจะได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเป็นน้ำในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถีทางการใช้ 4 อิเล็กตรอน โดยตรง หรืออาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำในกรณีที่ปฏิกิริยาเป็นแบบวิถีทาง 2 อิเล็กตรอน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้จะประกอบไปด้วยสารประกอบของโคบอลต์ (II) และเหล็ก (II) โครงสร้างเป็นแบบปิรามิดทรงสี่เหลี่ยม โลหะแทรนซิชันส่วนใหญ่ วัสดุที่เป็นคาร์บอน และ แกรไฟต์

3. วิถีทางที่ 3 (Pathway III) จากแบบจำลอง Bridge แก๊สออกซิเจนจะใช้อะตอมของโลหะสองตำแหน่งต่อการดูดซับแก๊สออกซิเจนหนึ่งตัว จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ คล้ายคลึงกับวิถีทางที่ 1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้ได้แก่ แพลทินัม หรือโลหะแทรนซิชันอื่นๆ ที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงกับแพลทินัม

จากกลไกดังกล่าว จะสังเกตได้ว่าสารตัวกลางซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมีอยู่หลายชนิด จึงสามารถมีหลายกลไกในการเกิดปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลทำงานที่อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำมาก ดังนั้นปัญหาที่เกิดขึ้น คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิแดนซ์ค่อนข้างช้า ในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทั้งทางฝั่งแคโทดและแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกำลังได้รับการปรับปรุงประสิทธิภาพเนื่องจากราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมค่อนข้างสูง จึงส่งผลกระทบต่อต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเพื่อทดแทนแพลทินัม เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เป็นต้น แต่พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยายังต่ำมากเมื่อเทียบกับแพลทินัมส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าโดยรวมของระบบต่ำลง ซึ่งแสดงดังสมการที่ (2.35)

$$V = E - \frac{RT}{2\alpha F} \log j - \frac{RT}{2\alpha F} \log j_0 \quad (2.35)$$

เมื่อ	V	คือ	ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์
	E	คือ	ความต่างศักย์ขณะวงจรเปิดผันกลับได้
	T	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์
	α	คือ	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ
	R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส
	F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์
	j	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า
	j_0	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน

จากสมการจะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะแปรผันตรงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยากว่าคือถ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้นก็จะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สูงขึ้นด้วย พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดเดียวกันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนประมาณ 10^5 เท่า [33] และเมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนระหว่างโลหะผสมแพลทินัมและแพลทินัมบริสุทธิ์ พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะผสมมีค่าสูงกว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์เล็กน้อย ดังนั้นการใช้โลหะผสมในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงจึงได้รับความสนใจมากขึ้น นอกจากนี้การใช้โลหะผสมจะส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีต้นทุนในการผลิตต่ำลง

2.6 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

แม้ว่าโดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าการผลิตกระแสไฟฟ้าแบบอื่น โดยเซลล์เชื้อเพลิงทำการเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง จึงทำให้มีการสูญเสียพลังงานน้อยกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานรูปอื่นก่อนที่กลายเป็นพลังงานไฟฟ้า แต่ก็มี การสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้น ดังนั้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างๆจึงมีความสำคัญต่อการวิเคราะห์การสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั่นเอง

2.6.1 ประเภทของประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถคำนวณได้โดยสมการทางทฤษฎี แต่ในทางปฏิบัติแล้วประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะต่ำกว่าค่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี เนื่องจากความต้านทานที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ที่เกิดขึ้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งพิจารณาได้ดังนี้

2.6.1.1 ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ (Faradaic efficiency, η_f)

ในทางปฏิบัติแล้วปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าอาจจะมีได้หลายปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาหลักที่ต้องการให้เกิดขึ้นและปฏิกิริยาข้างเคียง ดังนั้นสารที่ป้อนเข้าไปอาจจะไม่เข้าทำปฏิกิริยาหลักทั้งหมด มีบางส่วนไปทำปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งปฏิกิริยาข้างเคียงอาจจะผลิตประจุหรืออิเล็กตรอนใน

ปริมาณที่น้อยกว่าปฏิกิริยาหลัก ดังนั้นปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจึงไม่สัมพันธ์กับประจุที่ได้รับตามกฎของฟาราเดย์

นอกจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแล้ว การที่แก๊สซึมข้ามเมมเบรนไปทำปฏิกิริยากันโดยตรงก็จะทำให้ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ลดลงเช่นกัน การวัดประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ทำได้โดยการวัดประจุที่ได้รับต่อโมลของเชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อโมลของเชื้อเพลิงดังต่อไปนี้

$$\eta_F = \frac{i}{nF \frac{dN}{dt}} \quad (2.36)$$

เมื่อ i คือกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วน F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ และ dN/dt คืออัตราการใช้เชื้อเพลิงมีหน่วยเป็นโมลต่อวินาที

ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้ในประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์จะสัมพันธ์หรือแปรผันกับอัตราการใช้แก๊ส ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกประสิทธิภาพนี้ว่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (Current efficiency) โดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงจะมีประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์สูงกว่าประสิทธิภาพที่คำนวณด้วยวิธีการอื่นๆ โดยเฉพาะเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยานี้มีปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยกว่าปฏิกิริยาอย่างอื่น

2.6.1.2 ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้า (Voltage efficiency, η_v)

ประสิทธิภาพนี้จะแสดงถึงพลังงานศักย์จริงที่ได้เทียบกับพลังงานศักย์ทางทฤษฎี เช่นสำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าหนึ่ง สามารถคำนวณได้ศักย์ไฟฟ้าจริงตามทฤษฎีได้ E โวลต์ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าจริงที่ได้ลดลงเหลือเพียง U โวลต์ ทำให้มีการสูญเสียพลังงานไป $nF(E-U)$ จูล ดังนั้นประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าเขียนได้ดังสมการที่ (2.37)

$$\eta_v = \frac{U}{E} \quad (2.37)$$

2.6.1.3 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน (Thermal efficiency, η_T)

แสดงถึงความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากโดยปกติแล้วพลังงานที่ได้รับจากปฏิกิริยาเคมีมักจะเป็นพลังงานความร้อน (ΔH) แต่เมื่อนำปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจะได้พลังงานไฟฟ้า (ΔG) แทน แต่ยังคงมีบางส่วนที่เป็นพลังงานความร้อน ($T\Delta S$) ดังสมการที่ (2.38)

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.38)$$

ดังนั้นประสิทธิภาพเชิงความร้อนจะคำนวณได้จากสมการที่ (2.39)

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.39)$$

ค่า ΔG และ ΔH จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิดังสมการที่ (2.38) ซึ่งจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพเชิงความร้อนแปรผกผันกับอุณหภูมิด้วย นั่นคือค่าประสิทธิภาพเชิงความร้อนจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพเชิงความร้อนขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาเท่านั้น ไม่ขึ้นอยู่กับลักษณะอื่นของเซลล์เชื้อเพลิง

2.6.1.4 ประสิทธิภาพรวม (Overall efficiency, η)

ประสิทธิภาพรวมเป็นผลคูณของประสิทธิภาพที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งเขียนได้ดังนี้

$$\eta = \eta_F \eta_V \eta_T \quad (2.40)$$

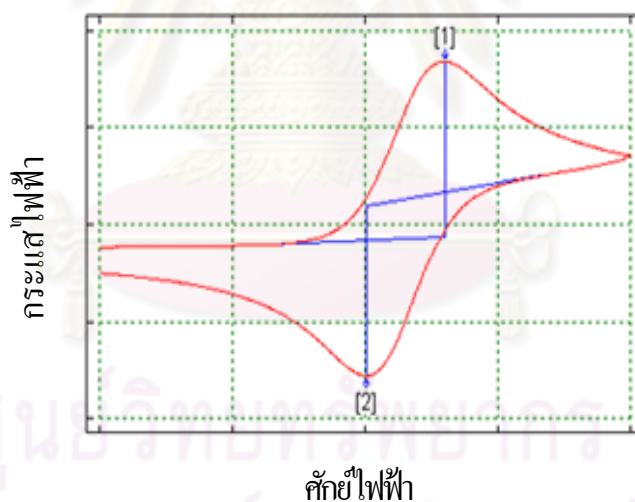
จากสมการจะเห็นได้ว่าผลคูณของ η_F กับ η_V จะหมายถึงประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ส่วน η_T จะหมายถึงประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเอนทัลปีให้เป็นพลังงานเสรีของกิบส์ก่อนที่จะเปลี่ยนต่อไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นประสิทธิภาพรวมซึ่งเป็นผลคูณทั้งหมดจะหมายถึงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในการเปลี่ยนเอนทัลปีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าว่ามีมากน้อยเพียงใด ประสิทธิภาพรวมของเซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถเปรียบเทียบประสิทธิภาพรวมของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแบบเครื่องยนต์ความร้อน (Heat engine) ได้โดยตรง ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากระบบ แล้วเปรียบเทียบกับพลังงานความร้อนที่ให้กับระบบ

2.6.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

การวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจะใช้วิธีการวิเคราะห์ที่คล้ายกับการวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าทั่วไป โดยที่ในปัจจุบันมีวิธีการวิเคราะห์ห้อยู่หลายวิธีซึ่งแต่ละวิธีจะแสดงผลการวิเคราะห์ที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งมีวิธีต่างๆดังนี้

2.6.2.1 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่จะทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าแบบฟาราเดย์ (Faradaic current) ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ในช่วงความต่างศักย์ที่กำหนด โดยการวัดค่าจะเริ่มจากที่ค่าความต่างศักย์เริ่มต้น จากนั้นจึงค่อยๆ เพิ่มขึ้นไปจนถึงค่าความต่างศักย์จำกัดที่กำหนดไว้ ซึ่งที่ความต่างศักย์นี้อาจเรียกได้ว่าเป็นความต่างศักย์สลับ (Switching potential) และที่จุดนี้การวัดค่าจะเริ่มไปในทางย้อนกลับ และค่าที่ได้จะเหมือนกับในช่วงแรกของการวัดค่าแต่อยู่ในทิศทางตรงกันข้าม ซึ่งข้อมูลที่ได้จะอยู่ในกราฟไชคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งในส่วนนี้จะหมายถึงในช่วงแรกของการวัดค่า หรือช่วงที่วัดไปข้างหน้ามีการเกิดสารตัวกลางขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นสารตัวกลางนี้จะถูกรีดิวซ์ในช่วงหลังของการวัดค่า หรือช่วงที่การวัดค่าย้อนกลับนั่นเอง ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อที่จะวิเคราะห์ลักษณะเบื้องต้นของกระบวนการรีดอกซ์ เนื่องจากสามารถทำได้โดยง่าย นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ข้อมูลเกี่ยวกับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของระบบนั้นๆได้ด้วย

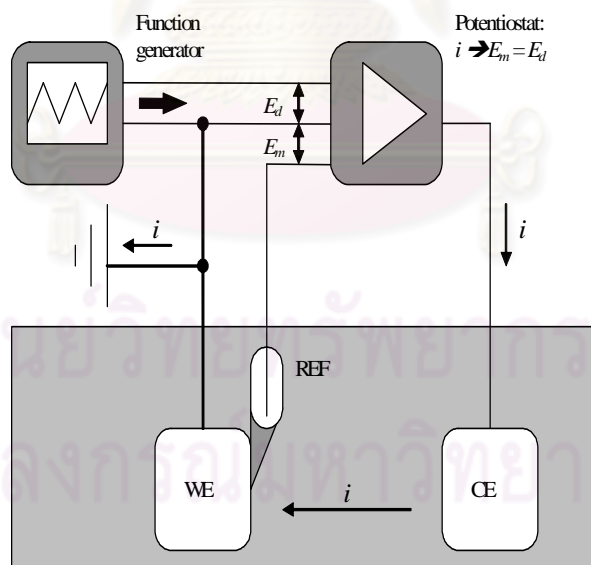


รูปที่ 2.17 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป [34]

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยไชคลิกโวลแทมเมทรีนี้ โดยทั่วไปแล้วจะนิยมใช้การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode method) ซึ่งระบบจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าต่างๆดังนี้

1. ขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode, REF) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบค่า ดังนั้นจึงต้องทราบค่าความต่างศักย์ของขั้วอิเล็กโทรดที่จะนำมาทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง นอกจากนี้ยังต้องมีความเสถียร ค่าความต่างศักย์ต้องคงที่ ไม่ว่าจะระบบจะเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อยเพียงใด
2. ขั้วอิเล็กโทรดทำงาน (Working electrode, WE) เป็นขั้วอิเล็กโทรดที่นำมาเปรียบเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง เพื่อปรับค่าความต่างศักย์ของระบบที่สนใจ (E_d) ให้ได้ตามต้องการ โดยการเพิ่มค่าความต่างศักย์ (E_m) จากเครื่องฟังก์ชันเจเนอเรเตอร์ (Function generator) และปริมาณของค่า E_m จะถูกควบคุมโดยเครื่องโพเทนชิโอแอสแตท (Potentiostat) ที่มีวงจรไฟฟ้าเปรียบเทียบอยู่ภายใน (Comparator circuit) เวลาที่ใช้ในการปรับค่านั้นจะอยู่ในระดับไมโครวินาที
3. ขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง (Counter electrode, CE) เป็นส่วนที่ทำให้วงจรสมบูรณ์ และสามารถทำงานได้ตามปกติ

นอกจากนี้ยังต้องมีการเติมอิเล็กโทรไลต์เพื่อให้ระบบมีปริมาณประจุที่เพียงพอต่อการทำงานของระบบด้วย สำหรับการติดตั้งขั้วอิเล็กโทรดนั้นแสดงอยู่ในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 วงจร Potentiostatic อย่างง่ายโดยที่ WE CE และ REF แทนขั้วอิเล็กโทรดทำงาน ขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง และขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงของเซลล์เคมีไฟฟ้าตามลำดับ ขณะที่ E_d คือศักย์ไฟฟ้าเพิ่มเติมที่ป้อนและ E_m คือศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อ Potentiostat ทำหน้าที่ปรับทั้งสองค่านี้ให้เท่ากัน [34]

2.6.2.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (Product analysis)

โดยทั่วไปแล้วจะทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) ในการศึกษาการดูดซับและปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลของสารอินทรีย์ เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับระบบที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิว เทคนิค EQCM จะอาศัยผลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการป้อนแรงกลเข้าไปยังผลึกที่ไม่นำไฟฟ้าหรือที่เรียกว่า Piezoelectric effect ซึ่งปรากฏการณ์นี้จะมียู่ในสารบางชนิดที่มีสมบัติที่เหมาะสม เช่น ผลึกควอตซ์ โดยที่เมื่อสารเหล่านี้ได้รับแรงจากภายนอกเช่นความดันที่ให้กับสารหรือการทำให้สารเสียนรูปก็จะผลิตสนามไฟฟ้าขึ้นมา โดยถ้าเป็นแบบในกรณีนี้จะเรียกว่า Direct piezoelectric effect ซึ่งในทางกลับกัน ถ้ามีการป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ก็จะทำให้สารเสียนรูปได้เช่นกัน ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า Reverse piezoelectric effect อย่างไรก็ตามยังพบว่ามีการสั่นเชิงกลเกิดขึ้นส่งผลให้ผลึกควอตซ์ต้องรับแรงที่เกิดจากความเครียดเชิงกลในแนวเหนือ

2.6.2.3 กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve)

โพลาริเซชัน (Polarization) คือการลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงที่เกิดขึ้นในกระบวนการ ซึ่งค่าความต่างศักย์ตามทฤษฎีของกระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงจะมีค่าประมาณ 1.229 โวลต์ โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถเขียนได้ดังสมการ 2.41

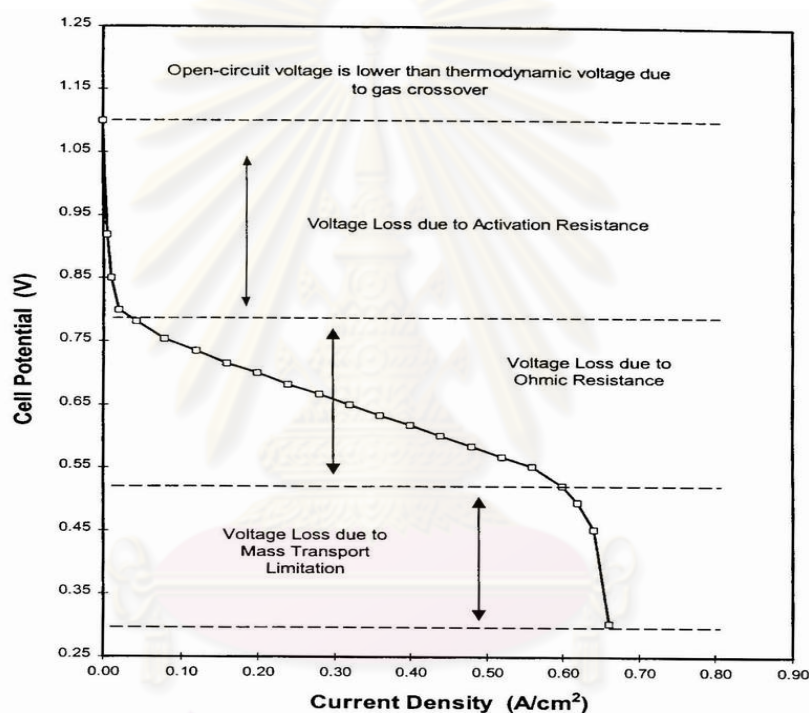
$$E_{cell} = E^0_{cell} - |\mathcal{E}_c| - |\mathcal{E}_a| - IR \quad (2.41)$$

โดยที่	E^0_{cell}	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน
	\mathcal{E}_c	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (Cathode overpotential)
	\mathcal{E}_a	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (Anode overpotential)
	IR	คือ	เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงมาเขียนกราฟจะทำให้ได้กราฟที่ชื่อว่ากราฟโพลาริเซชันดังแสดงในรูปที่ 2.19

จากกราฟรูปที่ 2.19 จะพบว่าในช่วงที่มีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้านำ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open-circuit potential) ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านเมมเบรนจากขั้วแคโทดไปยัง

ขั้วแอโนด หรืออาจเกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Crossover) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ผ่านเมมเบรน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะเกิดการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวขั้วอิเล็กโทรด ตัวอย่างเช่นเมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current) ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทดเช่นเดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจนก็จะเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดจึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง กราฟโพลาริเซชันนั้นจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนได้แก่



รูปที่ 2.19 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [35]

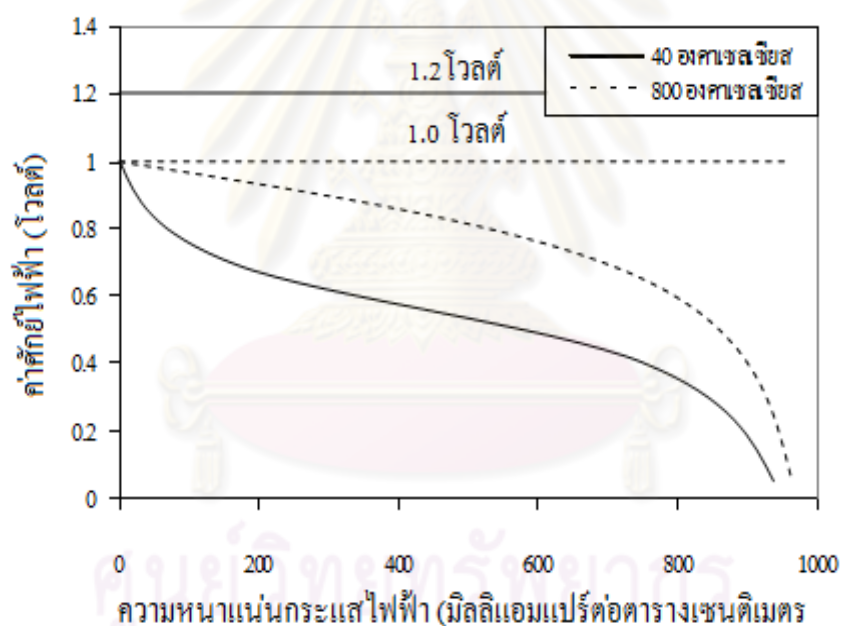
2.6.2.3.1 โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical polarization)

โพลาริเซชันทางเคมีหรือการสูญเสียเชิงแอคติเวชัน (Activation losses) เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป เนื่องมาจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก การลดค่าโพลาริเซชันทางเคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 2.20 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่

ทำงานที่อุณหภูมิสูงจะมีการลดลงของศักย์ไฟฟ้าที่วงจรเปิดน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.42)

$$E = \left(\frac{-\Delta_f \bar{G}}{nF} \right) \quad (2.42)$$

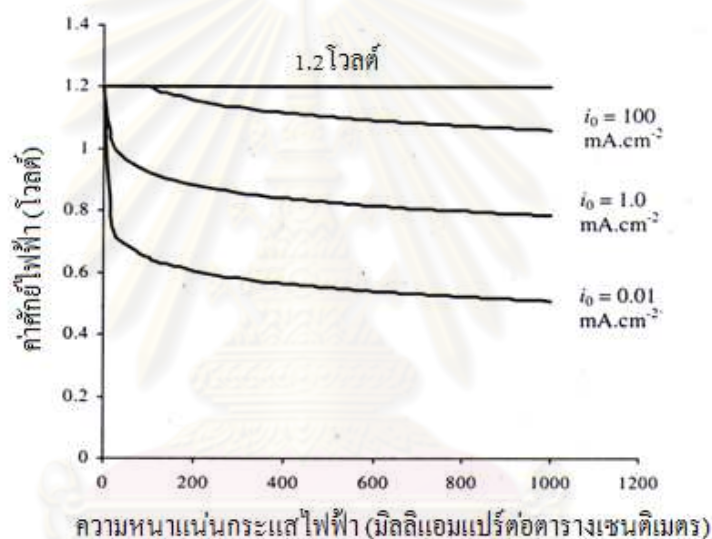
เมื่อ	E	คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎี (โวลต์)
	$-\Delta_f \bar{G}$	คือ พลังงานอิสระกิบส์ (กิโลจูลต่อโมล)
	n	คือ จำนวนอิเล็กตรอน
	F	คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่า 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)



รูปที่ 2.20 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงาน [13]

จากสมการจะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎีจะขึ้นอยู่กับพลังงานอิสระกิบส์ ซึ่งพลังงานอิสระกิบส์ไม่ใช่ค่าคงที่แต่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสถานะของเชื้อเพลิง และจากรูปจะเห็นว่าค่าโพลาริเซชันทางเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิในการทำงานสูงจะน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิในการทำงานต่ำ แต่การเพิ่มอุณหภูมิสูงเพื่อลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาไม่สามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มได้ เพราะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงมาก ๆ ได้ วิธีที่เหมาะสมคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง โดยการเลือกใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาควรรพิจารณาที่สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ เช่น ค่าสมรรถนะการเลือก (Selectivity) หรือค่าแอกทิวิตี โดยสามารถเลือกได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density) ซึ่งเป็นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ภาวะสมดุล สามารถหาได้จากกราฟทำ Tafel plot โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะส่งผลต่อค่าโพลาริเซชันทางเคมีของ เซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 2.21 จากรูปจะเห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูง จะส่งผลทำให้ค่าโพลาริเซชันทางเคมีลดลง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่ำ



รูปที่ 2.21 โพลาริเซชันแสดงการเปรียบเทียบค่าโพลาริเซชันทางเคมี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่าง ๆ [13]

2.6.2.3.2 โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization)

โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานหรือความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance) เป็น ค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่น สะสมกระแสไฟฟ้า รวมกับค่าความต้านทานของการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน การลดค่า โพลาริเซชันชนิดนี้ทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผงคาร์บอน และตัวสะสมกระแสไฟฟ้าที่มีค่า การนำกระแสไฟฟ้าสูงๆ และใช้อิเล็กโทรไลต์ที่บางเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มค่าความชื้นในอิเล็กโทรไลต์

2.6.2.3 โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization)

โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นหรือความต้านทานจากการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer resistance) เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเนื่องจากอัตราการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิง เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยา (Rate controlling step) เพราะแก๊สเชื้อเพลิงที่เข้าไปถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้ไปรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้แก๊สเชื้อเพลิงแพร่ผ่านชั้นต่าง ๆ เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลง

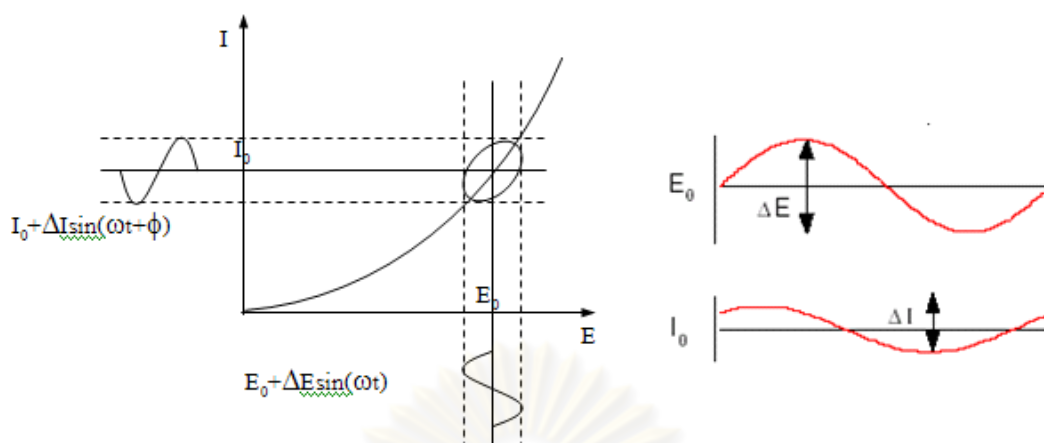
2.6.2.4 การวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

การวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบเคมีไฟฟ้าโดยอาจจะช่วยในการแยกแยะอิทธิพลของลักษณะทางกายภาพและปรากฏการณ์ทางเคมีที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งด้วยการทดลองเพียงขั้นตอนเดียวซึ่งได้รวบรวมช่วงความถี่ที่ใช้งานไว้อย่างเพียงพอ

ในปัจจุบันการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้าได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในด้านวัสดุศาสตร์ โดยมักใช้ในการศึกษาลักษณะการเคลือบ แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง และการกัดกร่อน อีกทั้งได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการวิเคราะห์การแพร่ของไอออนผ่านเมมเบรนและการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ

หลักการของการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้าคล้ายกับวิธีการวัดอิมพีแดนซ์ทั่วไป ซึ่งทำโดยการให้สัญญาณกระตุ้นในรูปฟังก์ชันไซน์ที่มีค่าแอมพลิจูดต่ำไปยังระบบภายใต้การวิเคราะห์ และวัดการตอบสนองในรูปของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ที่สนใจ รูปที่ 2.22 แสดงกราฟเส้นโค้งของกระแสไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้า ของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี ในระบบเคมีไฟฟ้าที่มีค่าศักย์ไฟฟ้า E_0 จะถูกกระตุ้นด้วยคลื่นรูปไซน์ที่มีแอมพลิจูดต่ำของ $\Delta E \sin(\omega t)$ ณ ความถี่ค่าหนึ่ง ส่งผลให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจากค่า I_0 อยู่ในคลื่นรูปไซน์ของ $\Delta I \sin(\omega t + \phi)$ การตอบสนองของค่ากระแสไฟฟ้าจะเปลี่ยนไปตามศักย์ไฟฟ้าที่ให้ ค่าอิมพีแดนซ์ของระบบสามารถคำนวณได้จาก กฎของโอห์ม (Ohm's Law) ดังสมการที่ (2.43)

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2.43)$$



รูปที่ 2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า – ศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี [36]

ค่าอิมพีแดนซ์เป็นปริมาณเชิงซ้อนกับขนาดและการเลื่อนเฟส (Phase shift) ซึ่งขึ้นกับความถี่ของสัญญาณ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของสัญญาณที่ให้อาจสามารถทำให้ได้ค่าอิมพีแดนซ์ที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ โดยทั่วไปในระบบเคมีไฟฟ้าจะใช้ช่วงความถี่ประมาณ 100 กิโลเฮิรตซ์ไปจนถึง 0.1 เฮิรตซ์ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่า $Z(\omega)$ เป็นปริมาณเชิงซ้อนจึงสามารถแสดงได้โดยในพิกัดเชิงขั้ว อิมพีแดนซ์ของข้อมูลสามารถเขียนได้ดังแสดงในสมการที่ (2.44)

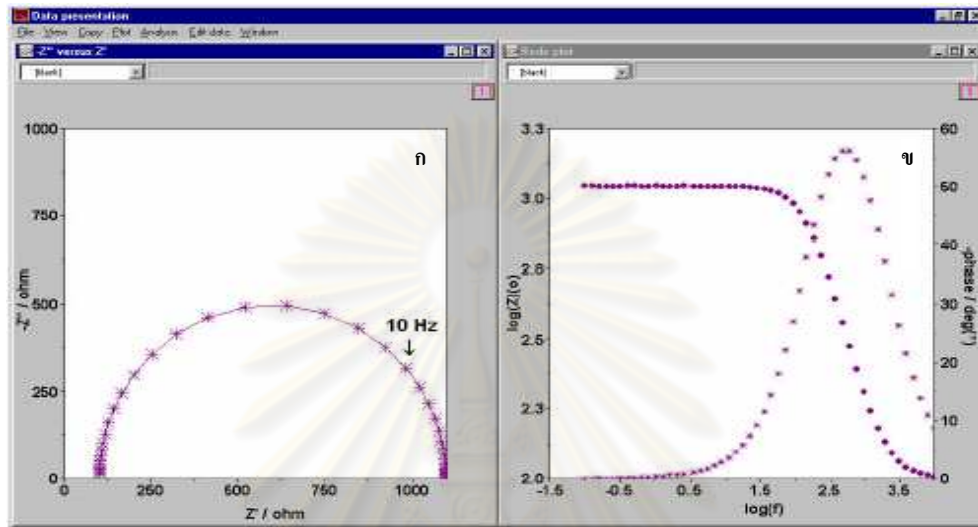
$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad (2.44)$$

เมื่อ $|Z(\omega)|$ คือขนาดของอิมพีแดนซ์ และ ϕ คือการเลื่อนเฟส ในพิกัดคาร์ทีเซียน อิมพีแดนซ์เขียนได้ในรูป

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (2.45)$$

เมื่อ Z_r คือส่วนจริงของอิมพีแดนซ์ และ Z_j คือส่วนจินตภาพ และ $j = \sqrt{-1}$ โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์จะแสดงอยู่ในกราฟที่เรียกว่า Nyquist plot ดังแสดงในรูปที่ 2.23 (ก) ข้อดีของ Nyquist plot คือสามารถแสดงภาพรวมของข้อมูลได้อย่างรวดเร็วและยังสามารถอธิบายได้ในเชิงคุณภาพ โดยที่แกนของส่วนจริงจะมีค่าเท่ากับแกนของส่วนจินตภาพ ข้อเสียของ Nyquist plot คือการไม่ได้แสดงมิติของความถี่ แนวทางหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้สามารถทำได้โดยการระบุค่าความถี่ลงไปบนกราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมบูรณ์ของอิมพีแดนซ์และการเลื่อนเฟสจะเขียนได้ในรูปฟังก์ชันของความถี่ในรูปของ Bode plot ดังแสดงในรูปที่ 2.23 (ข) ซึ่งจะทำให้การแสดงผลของข้อมูลมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.23 (ก) Nyquist plot และ (ข) Bode plot [36]

ความสัมพันธ์ระหว่างการแสดงผลของข้อมูลในรูปของ Nyquist plot และ Bode plot เป็นไปตามสมการ

$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_j)^2 \quad (2.46)$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (2.47)$$

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad (2.48)$$

$$Z_j = |Z| \sin \phi \quad (2.49)$$

การทดลองเพื่อหาอิมพีแดนซ์ของระบบเคมีไฟฟ้าจะประกอบด้วยเซลล์เคมีไฟฟ้า (หรือระบบภายใต้การวิเคราะห์) เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat) หรือเครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้า (Galvanostat) และเครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่ (Frequency Response Analyzer, FRA) ทั้งนี้เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะใช้คลื่นรูปไซน์ และการวิเคราะห์การตอบสนองของระบบ เพื่อระบุอิมพีแดนซ์ของระบบ

เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองเพื่อหาอิมพีแดนซ์จะประกอบไปด้วยขั้วอิเล็กโทรดจำนวน 2-3 หรือ 4 ขั้ว เซลล์พื้นฐานที่สุดจะประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดจำนวน 2 ขั้ว โดยปกติขั้วอิเล็กโทรดภายใต้การวิเคราะห์จะเรียกว่า ขั้วอิเล็กโทรดทำงาน (Working electrode) และขั้วอิเล็กโทรดที่ทำให้วงจรไฟฟ้าครบวงจรเรียกว่า ขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง (Counter electrode) ขั้วอิเล็กโทรดมักจะจุ่มอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว สำหรับระบบของแข็งอาจใช้อิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นของแข็งหรืออาจไม่มีอิเล็กโทรไลต์ก็ได้

ส่วนโครงสร้างของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรด 3 ขั้ว ซึ่งเป็นเซลล์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายที่สุด ขั้วอิเล็กโทรดที่สามนี้ คือขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) ซึ่งถูกนำมาใช้ในการกำหนดศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดทำงานให้มีความแน่นอน เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสัมบูรณ์ของขั้วไฟฟ้าเดี่ยวไม่สามารถวัดค่าได้ การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบเคมีไฟฟ้าจึงใช้ขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงเป็นหลักในการทำงาน เพราะฉะนั้นขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงจึงควรผันกลับได้ และศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงควรมีค่าคงที่ตลอดระยะเวลาทำงาน

โดยทั่วไปการทดลองเพื่อหาอิมพีแดนซ์จะทำภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า รูปแบบของการวัดศักย์ไฟฟ้าจะทำการทดลองโดยการกำหนดศักย์ไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่ง แล้วเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในรูปฟังก์ชันไซน์เข้าไปรบกวนศักย์ไฟฟ้าและนำไปใช้กับเซลล์ ค่ากระแสไฟฟ้าจะถูกวัดเพื่อนำไปประมวลค่าอิมพีแดนซ์ของระบบ

เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่โดยทั่วไปการวัดจะทำในรูปแบบของฟังก์ชันไซน์ ฟังก์ชันเดียว แต่หากใช้ฟังก์ชันไซน์แบบหลายฟังก์ชันจะช่วยให้ประหยัดเวลาเมื่อทำการวัดที่ความถี่ต่ำ โดยสัญญาณกระตุ้นที่ใช้มักมีขนาดเล็ก ประมาณ 10 มิลลิโวลต์ โดยช่วงความถี่ที่ใช้ถูกกำหนดโดยข้อจำกัดของเครื่องมือและระบบ ระยะเวลาที่ใช้ในการวัดของแต่ละค่าความถี่คือส่วนกลับของค่าความถี่นั่นเอง ดังนั้นเมื่อความถี่ต่ำมากก็จะใช้เวลาสูงมากเช่นกันในการอ่านข้อมูลอย่างสมบูรณ์ เช่น การวัดข้อมูลที่ค่าความถี่ 1 มิลลิเฮิรตซ์ จะใช้เวลา 1000 วินาที โดยทั่วไปความถี่ที่ใช้จะอยู่ในช่วง 100 กิโลเฮิรตซ์ - 0.1 เฮิรตซ์ ซึ่งจะใช้เวลาในการวัดทั้งสิ้นประมาณ 10 นาที สำหรับค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้จะสามารถแปลงให้อยู่ในรูปของวงจรไฟฟ้าสมมูลและแบบจำลองกระบวนการ ซึ่งจะทำให้สามารถประมาณขอบเขตที่ใช้ในการอธิบายข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้อย่างเหมาะสม และยังสามารถช่วยในการคาดการณ์พฤติกรรมของระบบภายใต้ภาวะที่หลากหลายได้

วงจรไฟฟ้าสมมูลได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการแปลข้อมูลอิมพีแดนซ์ โดยวงจรไฟฟ้าสมมูลสร้างขึ้นมาจากองค์ประกอบที่เป็นที่รู้จักกันดี เช่น ตัวต้านทาน (Resistance) ตัวเก็บประจุ (Capacitance) และ ขดลวดเหนี่ยวนำ รวมไปถึงองค์ประกอบอื่นๆ เช่น เอลิเมนต์เฟสคงที่ (Constant phase element) วาร์เบิร์กอิมพีแดนซ์ (Warburg impedance) และแทนเจนต์อิมพีแดนซ์

(Tangent impedance) ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะต่อกันแบบอนุกรมและขนาน เพื่อให้วงจรไฟฟ้าสมมูลมีความซับซ้อนยิ่งขึ้น ซึ่งองค์ประกอบต่างๆสามารถอธิบายได้ดังนี้

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบของวงจรไฟฟ้าสมมูล [36]

องค์ประกอบของวงจร	อิมพีแดนซ์	การเลื่อนเฟส (องศา)
ความต้านทาน (R)	R	0
ตัวเก็บประจุ (C)	$\frac{1}{j\omega C}$	-90
ขดลวดเหนี่ยวนำ (L)	$j\omega L$	+90
เอลิเมนต์เฟสคงที่ (CPE)	$\frac{1}{(j\omega C)^\alpha}$	-
วาร์เบอร์กอิมพีแดนซ์ (Z_{war})	$\frac{R}{\sqrt{j\omega}}$	-
แทนเจนต์อิมพีแดนซ์ (T)	$R \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}}$	-

2.6.2.4.1 ตัวต้านทาน

มีค่าเทียบเท่ากับอิมพีแดนซ์คือ

$$Z = R \quad (2.50)$$

ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์นี้จะไม่ขึ้นกับค่าความถี่ และไม่มีส่วนจินตภาพ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านตัวต้านทานจะมีเฟสเดียวกับศักย์ไฟฟ้าเสมอ ตัวอย่างของตัวต้านทานที่ใช้อธิบายระบบเคมีไฟฟ้าได้แก่

1. ความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance, R_O) คือความต้านทานที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง ในบางครั้งอาจแทนด้วย R นอกจากนี้ค่าความต้านทานชนิดนี้ยังขึ้นกับการเคลื่อนที่ของประจุบริเวณเมมเบรนและลักษณะของขั้วอิเล็กโทรดอีกด้วย

2. ความต้านทานเชิงโพลาริซ (Polarization resistance, R_p) ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า นั้นจะทำให้มีการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณผิวของขั้วอิเล็กโทรด ขนาดของกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมโดยพลศาสตร์ของปฏิกิริยา และการแพร่เข้า-ออกของสารตั้งต้นที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรดนั่นเอง

2.6.2.4.2 ตัวเก็บประจุ

มีค่าเทียบเท่ากับอิมพีแดนซ์ คือ

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.51)$$

ค่าอิมพีแดนซ์ชนิดนี้จะขึ้นกับค่าความถี่และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้น เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นค่าอิมพีแดนซ์ของตัวเก็บประจุจะมีค่าลดลง กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุจะมีเฟสเลื่อนเป็น -90 องศา เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า ตัวอย่างของตัวเก็บประจุที่ใช้อธิบายระบบเคมีไฟฟ้าได้แก่ตัวเก็บประจุชั้นซ้อนทับ (Double layer capacitance, C_{dl}) จากการที่บริเวณรอยต่อของขั้วอิเล็กโทรดและเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โพรตอนมีชั้นซ้อนทับของประจุ (Electrical double layer) เกิดขึ้นซึ่งตรงนี้จะเปรียบเสมือนกับที่เก็บประจุจากสารละลายที่จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งประจุเหล่านี้จะแยกออกมาจากประจุที่ขั้วอิเล็กโทรด ค่าของตัวเก็บประจุนี้จะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายตัว เช่น ศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรด อุณหภูมิ ความหนาแน่นของประจุชนิดของประจุ และความบริสุทธิ์ของสาร

2.6.2.4.3 เอลิเมนต์เฟสคงที่

ในการอธิบายของระบบเคมีไฟฟ้า นั้นมักจะใช้ตัวเก็บประจุอุดมคติ นั่นคือสมมติให้ลักษณะของพื้นผิวที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะเดียวกันตลอดทั้งแผ่น ซึ่งปกติแล้วจะเป็นไปไม่ได้ ดังนั้นจึงมีการใช้เอลิเมนต์เฟสคงที่อธิบายในส่วนที่ไม่เป็นลักษณะเดียวกันของพื้นผิว

$$Z = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (2.52)$$

เมื่อ C คือตัวเก็บประจุอุดมคติ และ α คือค่าคงที่ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง $0-1$ โดยที่ เมื่อค่า $\alpha = 1$ เอลิเมนต์เฟสคงที่จะทำหน้าที่เสมือนกับตัวเก็บประจุอุดมคตินั่นเอง

2.6.2.4.4 วาร์เบิร์กิมพีแดนซ์

ในระบบเคมีไฟฟ้าจะมีการแพร่ของประจุระหว่างรอยต่อเกิดขึ้น จึงได้มีการพัฒนา วาร์เบิร์กิมพีแดนซ์ขึ้นเพื่อใช้อธิบายปรากฏการณ์นี้ โดยมีการตั้งค่าวาร์เบิร์กิมพีแดนซ์ไว้หลายแบบโดยแบ่งตามสมมุติฐานที่ใช้ เพื่อใช้อธิบายค่าอิมพีแดนซ์ของการแพร่ที่เกิดขึ้นดังกล่าว

1. การแพร่ที่ไม่จำกัดขอบเขต (Infinite diffusion or Warburg diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับ

$$Z = \frac{R}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.53)$$

2. การแพร่ที่จำกัดขอบเขต (Finite diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับ

$$Z = R \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}} \quad (2.54)$$

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (2.55)$$

เมื่อ R คือ ความต้านทานในการแพร่

δ คือ ความหนาของชั้นการแพร่

τ คือ ค่าคงที่ของเวลาในการแพร่

D คือ ค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่

2.6.2.4.5 ขดลวดเหนี่ยวนำ

ค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำคือ

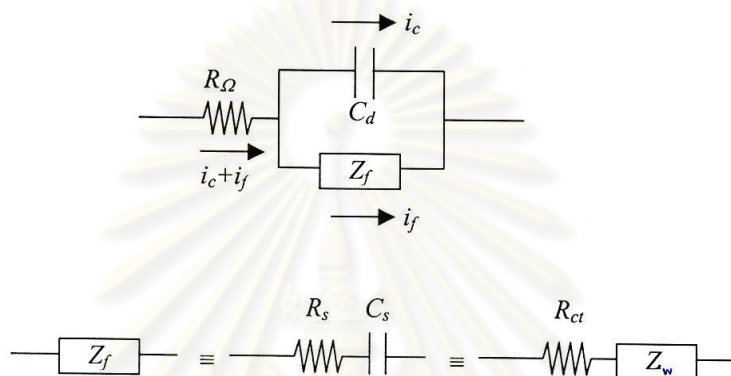
$$Z = j\omega L \quad (2.56)$$

ค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้น แต่กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขดลวดเหนี่ยวนำจะมีเฟสเลื่อนเป็น +90 องศา เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า

ค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์เคมีไฟฟ้าบางครั้งก็เป็นผลมาจากการดูดซึมของสารตั้งต้นบนพื้นผิว ซึ่งจะสามารถสร้างแบบจำลองโดยใช้ขดลวดเหนี่ยวนำแทนได้นั่นเอง นอกจากนี้การเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นอาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของกระแสไฟฟ้า การตอบสนองที่ช้าของขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง ในกรณีนี้อาจจะสามารถอธิบายถึงผลของการเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นได้ว่ามีสาเหตุมาจากข้อผิดพลาดของอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดได้นั่นเอง

2.6.2.5 วงจรไฟฟ้าสมมูล

แบบจำลองวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่นิยมใช้คือวงจรไฟฟ้าสมมูลของแรนเดิล (Randles equivalent circuit, RC) ซึ่งประกอบไปด้วยความต้านทานอันเนื่องมาจากสารละลาย ตัวเก็บประจุ และตัวอิมพีแดนซ์เชิงฟาราเดย์ วงจรไฟฟ้าสมมูลแบบนี้ถูกนำมาใช้ในระบบที่มีการกักต่อน และมักถูกใช้เป็นจุดเริ่มต้นสำหรับวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น

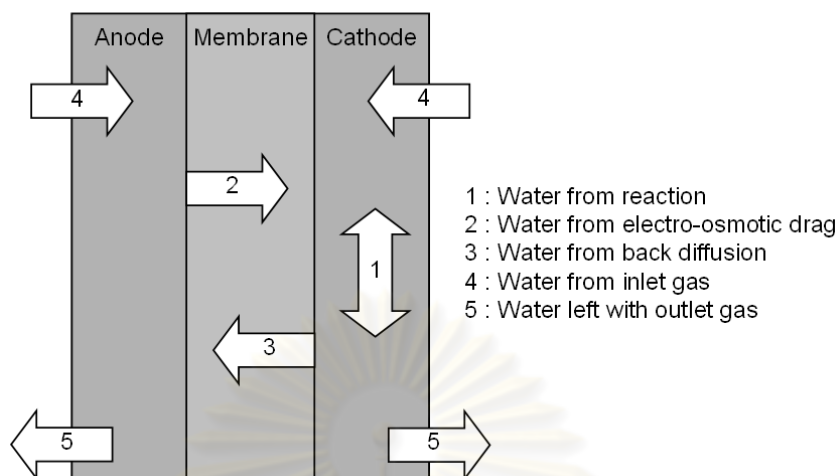


รูปที่ 2.24 วงจรสมมูลของเซลล์เคมีไฟฟ้าและการแยกย่อย Z_f เป็น R_s และ C_s หรือ R_{ct} และ Z_w [37]

2.6.3 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

(ก) ปริมาณน้ำ [33] ประสิทธิภาพในการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในเยื่อแผ่น โดยการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ถ้ามีปริมาณของน้ำมากเกินไปที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับเมมเบรน จะทำให้เกิดน้ำท่วมคือน้ำไปอุดตันรูพรุนบนขั้วอิเล็กโทรด ทำให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง รูปที่ 2.25 แสดงทิศทางการเคลื่อนที่ของน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง

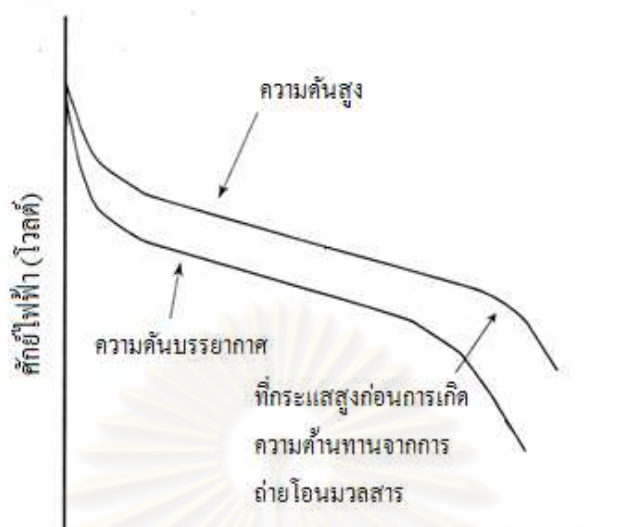
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.25 ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [13]

จากรูปจะเห็นว่าน้ำที่อยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดและจากกระบวนการให้ความชื้น (Humidification) ของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้ามาเซลล์ นอกจากนี้ยังมีปรากฏการณ์ที่น้ำถูกพาจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดหรือที่เรียกว่า Electro-osmotic drag ซึ่งเมื่อทำงานไปได้สักระยะหนึ่งก็จะทำให้ปริมาณน้ำที่ขั้วแคโทดมีสูงมากขึ้นจนเกิดการแพร่ย้อนกลับของน้ำจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด หรือที่เรียกว่า Back diffusion อย่างไรก็ตามการแพร่ของน้ำภายในเซลล์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความหนาของเมมเบรน และความสมดุลของปริมาณความชื้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง น้ำส่วนเกินภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกกำจัดออกจากเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยการระเหยและออกไปพร้อมกับสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

(ข) ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ [9, 37-38] ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มขนาดเล็กจะสามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศ แต่ในเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 10 กิโลวัตต์ หรือใหญ่กว่าอาจต้องใช้ความดันสูงในการทำงาน เนื่องจากความดันสูงจะทำให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินในการก่อกัมมันต์ (Activation over voltage) ที่ขั้วแคโทด ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้ค่าแรงดันวงจรเปิดสูงขึ้นด้วย เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอิสระกิบส์ นอกจากนี้ยังทำให้ค่าโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นลดลงดังแสดงในรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า [38]

การเพิ่มความดันแก๊สโดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สที่เป็นสารออกซิเดนต์จะมีผลทำให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่ามากขึ้น และมีค่าโดยประมาณ คือ

$$\Delta E_{cell} = \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{P''}{P'} \right) \quad (2.57)$$

เมื่อ	ΔE_{cell}	คือ	ค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น (โวลต์)
	R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่า 8.314 (จูลต่อโมล-เคลวิน)
	T	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
	F	คือ	ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่า 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)
	P''	คือ	ค่าความดันสุดท้าย (บาร์)
	P'	คือ	ค่าความดันเริ่มต้น (บาร์)

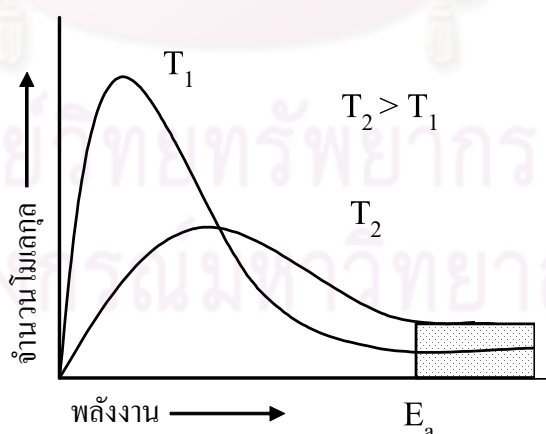
จากสมการข้างต้นจะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลคอร์ททำงานที่ค่าความดันสูงซึ่งโดยปกติมีค่าอยู่ในช่วง 300-500 กิโลปาสกาล ทั้งแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน แต่ในกรณีที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิเดนต์ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ความดันสูงจะช่วยลดปัญหาในการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้ เนื่องจากเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิเดนต์จะทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนบริเวณขั้วอิเล็กโทรดลดลงเร็วกว่าการใช้ออกซิเจน ทำให้ความแตกต่างของความดันระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทดมีมากกว่าส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

(ค) อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [38] เมื่ออุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงค่าโพลาริเซชันทางเคมีจะลดลงเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะขึ้นกับค่าคงที่ตัวหนึ่งของปฏิกิริยานั้น ๆ ตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.58)

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.58)$$

เมื่อ	k	คือ	ค่าคงที่อัตรา
	A	คือ	ค่าคงที่ของการชนกันของโมเลกุล (แฟกเตอร์ของอาร์เรเนียส)
	E_a	คือ	พลังงานก่อกัมมันต์ (จุดต่อ โมล)
	R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน)
	T	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

จากสมการจะเห็นว่าค่าคงของการเกิดปฏิกิริยาจะผันแปรตามอุณหภูมิ คือเมื่ออุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง แก๊สเชื้อเพลิงจะมีพลังงานจลน์ (Kinetic energy) สูง จึงเกิดการชนกันของโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลมีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ดังแสดงในรูปที่ 2.27 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงตามไปด้วยดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ดีขึ้น



รูปที่ 2.27 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวน โมเลกุลกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป [15]

อย่างไรก็ดีถ้าอุณหภูมิการทำงานมีค่าสูงมากจนเกินไป โอกาสที่เมมเบรนภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดการสูญเสียน้ำออกไปจะเป็นไปได้สูง ทำให้ขาดความสมดุลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง และค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

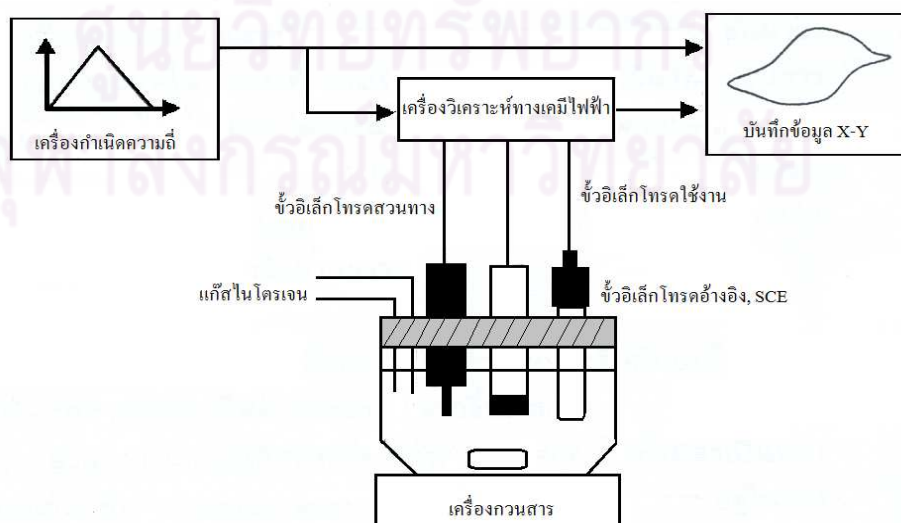
2.7 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า [14, 39-41]

2.7.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

โวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีที่ต้องให้ศักย์ที่คงที่เข้าไปในวงจร และวัดกระแสที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (Microelectrode) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน เทคนิคที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์โดยโวลแทมเมตรี ได้แก่ โพลารอกราฟี แอมแปโรเมตรี พัลส์โวลแทมเมตรี สตรีปปีง โวลแทมเมตรี โวลแทมเมตรีแบบรอบและไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์ที่สำคัญของการกระตุ้นแบบรอบและโวลแทมโมแกรมแบบรอบ ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential, E_{initial}) ทิศทางการกวาดเริ่มต้น (Initial sweep direction, $-/+$) ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (Maximum potential, E_{max}) ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (Minimum potential, E_{min}) ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (Final peak potential) อัตราการสแกน (Scan rate, ϕ) ศักย์ไฟฟ้าที่ยอดแคโทดิก (cathodic peak potential, E_{pc}) ศักย์ไฟฟ้าที่ยอดแอโนดิก (Anodic peak potential) กระแสไฟฟ้าที่ยอดแคโทดิก (Cathodic peak current, i_{pc}) และกระแสไฟฟ้าที่ยอดแอโนดิก (Anodic peak current, i_{pa})

การจัดเครื่องมือสำหรับโวลแทมเมตรีใช้การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้วอิเล็กโทรด โดยมี Potentiostat ทำหน้าที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 2.28



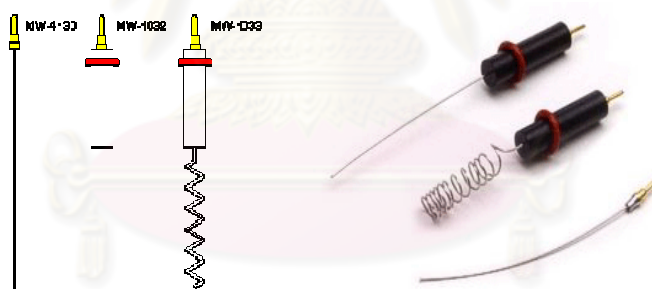
รูปที่ 2.28 แผนภาพเครื่องมือสำหรับโวลแทมเมตรีแบบรอบ [39]

เครื่องมือที่ใช้สำหรับไซคลิกโวลแทมเมตรีประกอบด้วย

(ก) เซลล์อิเล็กโทรไลติก โดยทั่วไปเป็นเซลล์ชนิดสามขั้วอิเล็กโทรด ขั้วอิเล็กโทรดใช้งานส่วนใหญ่เป็นขั้วอิเล็กโทรดแบบจานของแข็ง (Solid disk electrode) นิยมใช้ชนิดแพลทินัม กระจกคาร์บอน เงิน ทอง หรือ อะมัลกัม ส่วนขั้วไฟฟ้าปรอทแบบหยดจะใช้สำหรับสารละลายในน้ำที่ปฏิกิริยามีศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าลบมาก

ขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงเป็นขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบค่า ดังนั้นจึงต้องทราบค่าความต่างศักย์ของขั้วอิเล็กโทรดที่จะนำมาทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง นอกจากนี้ยังต้องมีความเสถียร ค่าความต่างศักย์ต้องคงที่ ไม่ว่าจะระบบจะเปลี่ยนแปลงไปมากน้อยเพียงใด ได้แก่ ขั้วอิเล็กโทรดคาโลเมล ขั้วอิเล็กโทรดซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

ขั้วอิเล็กโทรดสวนทางทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าเป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วอิเล็กโทรดใช้งานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่างที่ขั้วอิเล็กโทรดจุ่มอยู่โดยขั้วอิเล็กโทรดสวนทางนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ กับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ตัวอย่างของขั้วอิเล็กโทรดสวนทางเช่น ขั้วอิเล็กโทรดแพลทินัมดังแสดงในรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 ขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง [42]

ขั้วอิเล็กโทรดใช้งานสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี นิยมใช้ขั้วอิเล็กโทรดจุลภาค ได้แก่ ขั้วอิเล็กโทรดแบบดิสก์ (Disk electrode) ขั้วอิเล็กโทรดหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury drop electrode; HMDE) และขั้วอิเล็กโทรดหยดปรอท (Dropping mercury electrode; DME)

ขั้วอิเล็กโทรดจุลภาค ขั้วอิเล็กโทรดชนิดนี้มีขนาดเล็กและใช้งานง่าย ซึ่งถูกสร้างไว้ในพลาสติกขนาดกว้าง 6 มิลลิเมตร สูง 7.5 เซนติเมตร และถูกตรึงไว้กับแผ่นดิสก์ของวัสดุที่ต่างกันไป เช่น ทอง แพลทินัม นิเกิล เงิน หรือ glassy carbon เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วอิเล็กโทรดแบบดิสก์มีขนาดเท่ากับ 1.6 มิลลิเมตร หรือ 3.0 มิลลิเมตร ขึ้นกับชนิดของวัสดุที่เลือกใช้ ขั้วอิเล็กโทรดจุลภาคแสดงในรูปที่ 2.30

- (ข) แหล่งกำเนิดสัญญาณ ทำหน้าที่ให้สัญญาณศักย์ไฟฟ้าแบบรอบกับเซลล์ที่ศึกษา
- (ค) วงจรควบคุมศักย์ไฟฟ้า ทำหน้าที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าในช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ต้อง
- (ง) แอมมิเตอร์ ทำหน้าที่วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นซึ่งเปลี่ยนแปลงขณะเกิดปฏิกิริยา
- (จ) เครื่องบันทึก ทำหน้าที่บันทึกโวลแทมโมแกรม



รูปที่ 2.30 ขั้วอิเล็กโทรดจุลภาค [42]

ในการทำงานของไซคลิกโวลแทมเมตรีเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าในรูปคลื่นสามเหลี่ยม โดยช่วงแรกทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นตรงจากศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น +0.4 โวลต์ ไปยังศักย์ไฟฟ้า +1.2 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าคาโบลเมล ขณะที่ทิศทางการสแกนผันกลับศักย์ไฟฟ้ากลับมายังจุดเริ่มต้น +0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการผันกลับเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนทาง (Switching potential) รอบการกระตุ้นเช่นนี้มักกระตุ้นซ้ำหลายครั้ง ซึ่งอยู่ระหว่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นและศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย ช่วงของศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนทางที่ใช้ในการทดลองเป็นช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันที่ควบคุมโดยการแพร่ของสาร

ทิศทางการสแกนอาจเป็นทางลบหรือเป็นบวกขึ้นกับองค์ประกอบของสารตัวอย่าง การสแกนไปในทิศทางที่มีศักย์ไฟฟ้ามีค่าลบมากขึ้นเรียกว่า การสแกนไปข้างหน้า (Forward scan) ส่วนการสแกนในทิศทางที่ตรงกันข้ามคือศักย์ไฟฟ้ามีค่าเป็นบวกมากขึ้น เรียกว่า การสแกนผันกลับ (Reverse scan)

2.7.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี (Hydrodynamic voltammetry) [40]

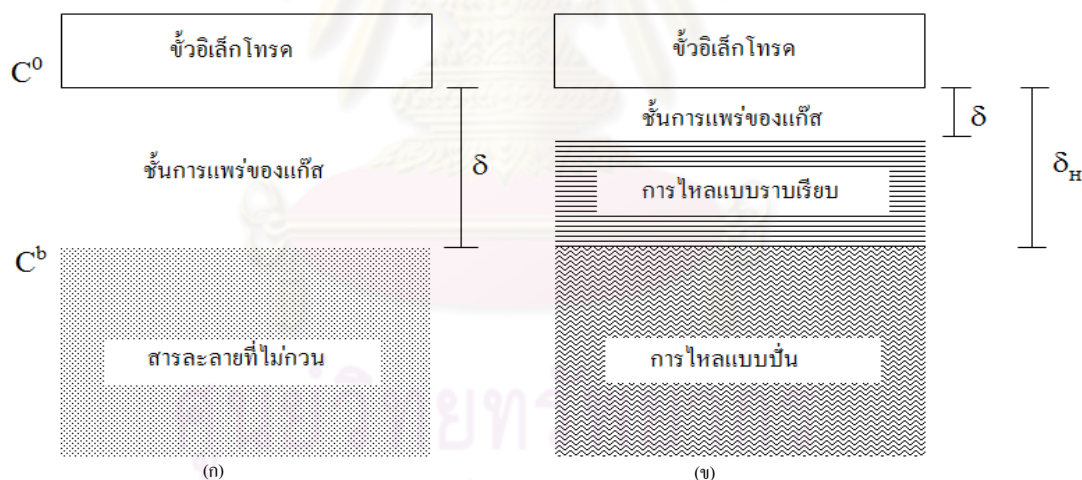
ในปี 1958 Koutecky และ Levich ได้พัฒนาวิธีไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี โดยเสนอทฤษฎีแรกเกี่ยวกับกระบวนการจลนศาสตร์ที่ขั้วอิเล็กโทรดแบบจาน ความเข้าใจในหลักการของไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีต้องทราบหลักการของโวลแทมเมตรีที่ศึกษาในภาวะนิ่งพร้อมกัน

การทดลองทางโวลแทมเมตรีในสารละลายนิ่งนั้น การตอบสนองในรูปกระแสไฟฟ้าจะเกิดขึ้นชั่วขณะแล้วลดลงอย่างรวดเร็วตามเวลา เมื่อค่ากระแสไฟฟ้ากลับไปเป็นค่าศูนย์ข้อมูลที่มีอยู่ก็หายไปเพื่อให้ข้อมูลยังคงอยู่หรือได้ข้อมูลมากขึ้นต้องผลักดันให้กระบวนการรีดอกซ์เกิดอย่าง

ต่อเนื่อง ซึ่งทำโดยการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ที่ทำในวิธีโวลแทมเมตรีแบบกวาดเชิงเส้นตรง และที่เป็นไปได้อีกวิธีคือ การส่งสารละลายใหม่ๆ ไปยังขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้วิธีทางกายภาพซึ่งคำว่า “ไฮโดรไดนามิก” ใช้สำหรับอธิบายกระบวนการดังกล่าว

เทคนิคทางไฮโดรไดนามิกเกี่ยวข้องกับระบบที่ขั้วอิเล็กโทรดมีการเคลื่อนไหวหรือระบบที่สารละลายถูกผลักดันให้ไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่อยู่นิ่ง ข้อดีของวิธีทางไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีคือ ความไวของการวิเคราะห์เพิ่มขึ้นเนื่องจากการขนส่งมวลสารภายในภาวะไฮโดรไดนามิกดีมากขึ้นทำให้สถานะคงตัวค่อนข้างเร็ว และวัดกระแสไฟฟ้าได้อย่างแม่นยำสูงที่สถานะคงตัวซึ่งการอัดประจุสองชั้นจะไม่มีผลเกี่ยวข้องกับการวัด

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีคือในภาวะนี้ไม่มีการกวนและควบคุมไม่ให้เกิดไมเกรชันโดยการใช้สารพาประจุเกลือหนุน (Supporting electrolyte) การขนส่งมวลสารตัวอย่างจะเกิดเพียงแบบเดียวคือการแพร่ตามความแตกต่างของความเข้มข้นผ่านชั้นการแพร่ที่มีความหนา δ ดังรูปที่ 2.31 (ก) จากความเข้มข้น C^b ในสารละลายไปยังพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดที่มีความเข้มข้น C^0 จนถึงภาวะคงตัว



รูปที่ 2.31 แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้า (ก) ในภาวะนิ่ง และ (ข) ในภาวะไฮโดรไดนามิก [43]

ในสารละลายที่กวนอย่างรวดเร็วการขนส่งมวลสารตัวอย่างเกิดจากการพา (Convection) และการแพร่ที่รอยต่อประสานระหว่างสารละลาย ขั้วอิเล็กโทรดแบบนี้มีความซับซ้อนมากกว่าขั้วอิเล็กโทรดในสารละลายนิ่ง ที่รอยต่อประกอบด้วยสามบริเวณ คือ บริเวณการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent flow region) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่แบบสุ่ม บริเวณการไหลแบบราบเรียบ

(Laminar layer) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่มีระเบียบมากขึ้น หรือเรียกเป็นชั้นแทรนซิชัน (Transition layer) และบริเวณสารละลายนิ่ง (Stagnant solution region) เป็นบริเวณที่สารละลายนิ่ง และติดกับพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดมากที่สุด ซึ่งใกล้เคียงหรือเหมือนกับชั้นการแพร่ของเนินสต์ (Nerst's diffusion layer) ที่มีความหนา δ เซนติเมตร ดังรูป 2.31 (ข)

ชั้นที่อยู่ชิดขั้วอิเล็กโทรดมากที่สุดจะอยู่นิ่งเพราะผลของความฝืดระหว่างพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดกับโมเลกุลของสารละลาย โดยทั่วไปชั้นนี้มีความหนาในช่วง 10^{-2} ถึง 10^{-3} เซนติเมตร ชั้นนี้กับชั้นแทรนซิชันบางครั้งรวม เรียกว่า “ชั้นไฮโดรไดนามิก” (Hydrodynamic layer) หรือ δ_H ในสารละลายโดยทั่วไป δ_H มีความหนาประมาณ 10 เท่าของ δ ความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ในสารละลายนิ่งมีระยะทางมากกว่าในสารละลายที่มีการกวน พบว่าความหนาของชั้นการแพร่ที่ลดลง การตอบสนองของกระแสไฟฟ้ายิ่งสูงมากขึ้น

ในสารละลายที่ไม่มีการกวนที่ขั้วอิเล็กโทรดแบบนิ่ง จะเกิดการขนส่งแบบการแพร่เพียงอย่างเดียวและหมดไปตามเวลาของสารตัวอย่างที่เข้าไปในเนื้อสารละลาย ทำให้ผลที่ตามมาคือ ความแตกต่างของความเข้มข้นที่ข้ามผ่านชั้นนิ่งในสารละลายนิ่งมีค่าลดลง ส่วนสารละลายที่มีการกวนนั้นการแพร่เกิดเฉพาะในชั้นนิ่ง แต่ชั้นที่อยู่ห่างออกไปจากชั้นนิ่งสารจะถูกส่งมาอย่างต่อเนื่อง โดยกระบวนการพา ดังนั้นการแพร่จึงถูกจำกัดโดยชั้นแคบๆ ของสารละลาย (δ) ซึ่งเวลาไม่มีผลในการขยายชั้นนี้เข้าไปในสารละลาย

ภายใต้ภาวะการกวนความแตกต่างของความเข้มข้นข้ามชั้นนิ่งนี้มีขนาดใหญ่มากทำให้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแพร่ข้ามผ่านชั้นนี้และหมดไป นอกจากนี้ชั้นการแพร่ชนิดไฮโดรไดนามิกเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและระบบทั้งหมดถึงภาวะคงตัวอย่างรวดเร็ว คือ เกิดกระแสไฟฟ้าที่ควบคุมโดยการแพร่อย่างรวดเร็ว ปัญหาสำคัญของโวลแทมเมตรีที่มีการกวนสารละลายนั้นคือไม่มีการควบคุมกระบวนการไฮโดรไดนามิกที่เกิดจากการกวนภายนอก การควบคุมที่แม่นยำที่สุดทำได้โดยการใช้ขั้วอิเล็กโทรดจานหมุน (RDE) ซึ่งชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกของขั้วอิเล็กโทรดชนิด RDE มีค่าเป็น

$$\delta_H = 1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/8} \quad (2.59)$$

เมื่อ	D	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	ν	คือ	อัตราเร็วเชิงจลน์ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	ω	คือ	อัตราเร็วของปฏิกิริยา (เรเดียนต่อวินาที)

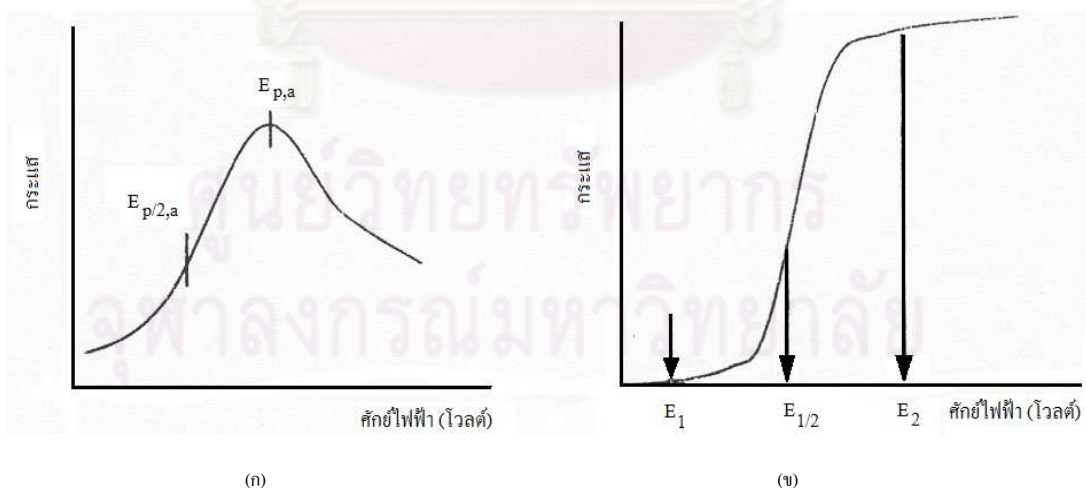
โดยเมื่อเพิ่มอัตราเร็วของการหมุน ชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกยิ่งเล็กลงทำให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น เมื่อรวมผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัด (Limiting current density) จะได้สมการของเลวิช (Levich's equation) ซึ่งมีค่าดังนี้

$$i = 0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C^b \quad (2.60)$$

เมื่อ	i	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
	F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์
	C^b	คือ	ความเข้มข้นของสารละลาย

เมื่อเปรียบเทียบโวลแทมโมแกรมแบบสแกนเชิงเส้นตรงของระบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดแบบหนึ่งในรูปแบบที่ 2.32 (ก) กับระบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดแบบจานหมุนในรูปแบบที่ 2.32 (ข) กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโทรดแบบหมุนมีขนาดใหญ่กว่าขั้วอิเล็กโทรดแบบหนึ่งเพราะเกิดการพาจากแรงทางกายภาพมากขึ้น หรือ ω ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามสมการของเลวิช และกระแสจะถึงการตอบสนองในสถานะคงตัวที่ไม่ขึ้นกับเวลาเป็นบริเวณที่ราบสูงสำหรับ RDE ซึ่งแตกต่างกับโวลแทมโมแกรมที่เป็นฟิสิกส์ของเหลวสำหรับขั้วอิเล็กโทรดแบบหนึ่ง

การทำไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีในภาวะที่มีการกวาดในวิธีโวลแทมเมทรีแบบกวาดเชิงเส้นตรงและโวลแทมเมทรีแบบรอบ เมื่อบันทึกกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลาจะได้โวลแทมโมแกรมรูปโค้งกลับเหมือนกันทั้งสองวิธี ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดจะไปถึงที่ราบสูงไม่เกิดเป็นฟิสิกส์ของเหลวทั้งสองเทคนิคเพราะสารละลายที่อยู่ใกล้พื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดไม่หมดไปโดยชั้นการแพร่ที่หนาขึ้นและสารตัวอย่างถูกส่งมายังพื้นผิวอย่างต่อเนื่อง โดยแรงทางกายภาพของการพา



รูปที่ 2.32 โวลแทมโมแกรมของ (ก) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดหนึ่ง (ข) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดจานหมุน [43]

2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Song และคณะ (2005) [44] ศึกษาและเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง ด้วยวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิม และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก (Decal transfer method, DTM) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า โลหะผสมแพลทินัมรูทีเนียมและโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและแคโทด ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคดังกล่าว จะทำให้ค่าการนำโปรตอนในระบบมีค่าสูงขึ้น รวมไปถึงค่ากระแสไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงขึ้นด้วย โดยสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ 800 และ 650 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.1 โวลต์ เมื่อใช้ออกซิเจนและอากาศ ตามลำดับ

Travitsky และคณะ(2006) [45] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมด้วยวิธีโบริไฮโดรด์โดยมีโลหะแพลทินัมเป็นโลหะพื้นฐานและใช้โลหะนิกเกิลและโคบอลต์บนตัวรองรับ 2 ชนิด คือ ซิลิกา และ คาร์บอน เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับทั้ง 2 ชนิดโดยใช้โลหะผสมชนิดเดียวกัน พบว่าตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนจะให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่า นอกจากนี้ยังได้ศึกษาถึงผลการกัดกร่อนของโลหะผสมในกรด โดยทำการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าโลหะผสมเกิดการละลายของโลหะบางส่วนที่ผิวหน้าออกไป แต่เมื่อใช้เวลาในการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดนานขึ้น พบว่าโลหะผสมไม่เกิดการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น แสดงว่าการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดสามารถทำให้โลหะผสมเกิดความทนทานต่อสภาพความเป็นกรดในเซลล์เชื้อเพลิงได้ดีขึ้น

Tang และคณะ (2007) [46] ศึกษาและเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมสำหรับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มด้วยวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน โดยใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งขั้วแอโนดและแคโทด จากนั้นทำการทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว พบว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนจะให้ประสิทธิภาพสูงกว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้กันดั้งเดิม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเซลล์มีความต้านทานต่ำกว่า

Tang และคณะ (2007) [47] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรงด้วยวิธีการเตรียม 2 วิธีเช่นกัน คือ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน จากการศึกษา

พบว่า การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนจะให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและความต้านทานรวมของเซลล์มีค่าต่ำกว่าการเตรียมอีกแบบ โดยการเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวจะทำให้ได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงถึงร้อยละ 36 และสามารถลดการข้ามผ่านเมมเบรนของเมทานอลได้ถึงร้อยละ 55

Cho และคณะ (2007) [48] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมด้วยวิธี โบรมิโดไลต์และทำแห้งแบบเยือกแข็งสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ โดยจะศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีขั้วอิเล็กโทรด 3 แบบ โดยแบบที่ 1 จะใช้โลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมเป็นขั้วแอโนด และใช้โลหะแพลทินัมเป็นขั้วแคโทด แบบที่ 2 จะใช้โลหะแพลทินัมเป็นขั้วแอโนด และใช้โลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมเป็นขั้วแคโทด ส่วนแบบที่ 3 จะใช้โลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมเป็นทั้งขั้วแอโนดและแคโทด จากการทดลองพบว่า การใช้ขั้วไฟฟ้าแบบแรก คือใช้โลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมเป็นขั้วแอโนด และใช้โลหะแพลทินัมเป็นขั้วแคโทดจะให้ประสิทธิภาพสูงสุด โดยจะให้ค่ากระแสไฟฟ้า 900 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.75 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

Sun และคณะ (2008) [16] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นซึ่งโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งขั้วแอโนดและแคโทด โดยใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายและเติมเอทิลีนไกลคอลลงไป ในหมึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนให้สูงขึ้น จากการทดลองพบว่า การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังกล่าวจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก โดยสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ 430 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

Beard และคณะ (2009) [49] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมโดยใช้โลหะแพลเลเดียมที่ร้อยละ โดยน้ำหนักต่างกัน ทำหน้าที่เปรียบเสมือนเป็นโปรโมเตอร์ให้กับโลหะแพลทินัมด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า จากผลการทดลองพบว่าโลหะแพลเลเดียมที่ใช้เป็นโปรโมเตอร์ได้ส่งเสริมการกระจายตัวให้กับโลหะแพลทินัมและเพิ่มปริมาณการพอกพูนของอนุภาคโลหะแพลทินัมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยมีปริมาณของโลหะแพลเลเดียมและโลหะแพลทินัมเท่ากับร้อยละ 5 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับจะให้ปริมาณของโลหะเท่ากับ 8.4×10^{17} อนุภาคต่อกรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่มีปริมาณของโลหะแพลทินัมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีปริมาณของโลหะเท่ากับ 4.4×10^{17} อนุภาคต่อกรัม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไปทดสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้วยเทคนิคไฮโดรโดนามิกโวลแทมเมตรีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่

เตรียมขึ้นมีความชันของทาเฟลที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ หรือกล่าวได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอนโดยตรง

วีรุพ์ห์ (2552) [50] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยอาศัยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อลึง พบว่าการหล่อลึงทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น การปรับผิวของตัวรองรับทำให้ตัวรองรับมีการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นร้อยละ 16.3 เมื่อเทียบกับตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับผิว ในขณะที่ความเป็นกรด-เบสได้ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและระดับความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะผสมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณโลหะผสมที่เพิ่มขึ้นในช่วงร้อยละ 20 ถึง 40 โดยน้ำหนัก ไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคโลหะแต่เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะผสมมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้อนุภาคโลหะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมเท่ากับ 30 จะมีพื้นที่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 131 ตารางเมตรต่อกรัม และให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 772 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน นอกจากนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไปทดสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีวิถีทางในการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid Hydrate, 98%) ของบริษัท Fluka
2. ไดคลอโรแพลเลเดียม ((Dichloro palladium, 98 %) ของบริษัท Fluka
3. เนฟิออน (Nafion117, 5%wt) ของบริษัท Fluka
4. 1,2-ไดเมทอซ็อกซีเอเทน (1,2-dimethoxyethane, 98%) ของบริษัท Fluka
5. พอลิเตตราฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt) ของบริษัท Aldrich
6. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, 98%) ของบริษัท Qrec
7. ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72) ของบริษัท Carbot
8. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%) ของบริษัท Carlo Erba
9. 2-โพรพานอล (*i*-Propanol, 99.99 %) ของบริษัท Fisher
10. กรดไนตริก (Nitric acid, 98 %) ของบริษัท Lab-Scan
11. กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, 98%) ของบริษัท Lab-scan
12. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%) ของบริษัท Carlo Erba
13. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodiumborohydride, 98 %) ของบริษัท Alcan
14. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, 30 %) ของบริษัท Carlo Erba
15. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 99.9999%) ของบริษัท Praxair
16. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 99.9999%) ของบริษัท Praxair
17. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.99%) ของบริษัท Praxair

3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. อะเซทิลีนแบล็ค (Acetylene black, HICON BLACK 50P) ของบริษัท TPI
2. เนฟออนเมมเบรน (Nafion 115) ของบริษัท Electrochem
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (Pt/C catalyst, 20%wt. Pt) ของบริษัท E-TEK
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้า ของบริษัท E-TEK
(PtPd/C catalyst, 5%wt. (Pt:Pd)Alloy (1:1 A/o) on vulcan) ของบริษัท Electrochem
5. ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) ของบริษัท Electrochem
6. เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell hardware, working area 5 cm²) ของบริษัท Electrochem

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ตู้อบ
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
3. ไมโครปีเปต
4. โถดูดความชื้น
5. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression Mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
6. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath)
7. pH Meter รุ่น CG840 ของบริษัท SCIENTIFIC PROMOTION
8. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 ของบริษัท AUTOLAB
2. X-rays fluorescence รุ่น PE 2004 ของบริษัท Siemens
3. X-rays diffractometer รุ่น D8 Discover ของบริษัท Bruker AXS
4. Transmission electron microscope รุ่น JEM 1230 ของบริษัท Jeol
5. Scanning electron microscope รุ่น JEM 1230 ของบริษัท Jeol
6. Capillary flow porometer รุ่น CFP-1100-A ของบริษัท Porous Materials, Inc.
7. Thickness gauge รุ่น 547-401 ของบริษัท Mitutoyo

3.5 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.5.1 การปรับปรุงคุณภาพของเมมเบรน [51]

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร
2. แช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
3. นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 2 มาแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
4. นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 3 มาล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำกลั่น จากนั้นจึง แช่เมมเบรนในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
5. นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 4 มาล้างสารละลายกรดซัลฟูริกออกด้วยน้ำกลั่น จากนั้นจึงแช่เมมเบรนน้ำกลั่น ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างคลอรีนไอออน
6. เก็บเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำกลั่น เมื่อนำมาใช้งานจึงนำเมมเบรนมาวางบนผ้าสะอาดและทิ้งเอาไว้ให้แห้งก่อนจะนำมาใช้งาน

3.5.2 การเตรียมชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) โดยการทาผงคาร์บอน

1. ตัดผ้าคาร์บอนให้มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร แล้วนำไปชั่งน้ำหนักเพื่อบันทึกค่า
2. เติมน้ำกลั่นปริมาณ 0.5 มิลลิลิตร ลงไปในขวดเปล่า
3. เติมสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนปริมาณ 1.334 ไมโครลิตรลงไปในขวดข้างต้น นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติม 2-โพรพานอลปริมาณ 1 มิลลิลิตร ลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
5. เติมอะเซททีลีนแบล็คปริมาณ 18 มิลลิกรัมลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
6. นำสารละลายที่ได้ไปทาบบนผ้าคาร์บอนที่ตัดไว้แล้ว โดยทาให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ

7. นำฝ้ายคาร์บอนในข้อ 6 ไปอบเพื่อไล่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที
8. ชั่งน้ำหนักของฝ้ายคาร์บอนข้างต้น บันทึกค่าและคำนวณหาน้ำหนักของชั้นแพร์
9. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 6 จนกระทั่งชั้นการแพร์มีน้ำหนัก 2.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
10. นำฝ้ายคาร์บอนที่มีน้ำหนักตามที่ต้องการแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้งานต่อไป

3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบเอ็มอีเอ

3.5.3.1 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบนขั้วอิเล็กโทรด

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าปริมาณ 12.5 มิลลิกรัมใส่ลงไปในขวดเปล่า
2. เติมน้ำ 1,2-ไดเมทิลเอทิลเอนปริมาณ 3.0 มิลลิลิตร
3. นำขวดข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมน้ำละลายเนฟิออนปริมาณ 0.142 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เติมน้ำกลั่นไปกลคอลปริมาณ 0.187 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้น แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. ทำการฟ้นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 5 ลงบนฝ้ายคาร์บอนที่เตรียมจากหัวข้อ 3.5.2 โดยฟ้นให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ นำฝ้ายคาร์บอนไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
7. ชั่งน้ำหนักของฝ้ายคาร์บอนข้างต้น บันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณโหลดของตัวเร่งปฏิกิริยา
8. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 6 จนกระทั่งขั้วอิเล็กโทรดไฟฟ้ามีปริมาณโหลดของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จะได้ขั้วอิเล็กโทรดที่นำไปใช้งานต่อไป
9. ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมขึ้นจำนวน 2 ขั้ว เป็นขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตามลำดับ ทาสารละลายเนฟิออนลงบนขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ขั้ว ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อหนึ่งขั้วอิเล็กโทรด
10. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วบนแผ่นสแตนเลส
11. นำขั้วอิเล็กโทรดที่ทานเนฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องของแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

12. วางเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วจากหัวข้อที่ 3.5.1 ลงบนขั้วอิเล็กโทรด โดยให้ขั้วอิเล็กโทรดอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดี
13. ปิดด้วยแบบหล่อยูรีเทนและวางขั้วไฟฟ้าอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นยูรีเทนในข้อ 7 โดยให้ด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาติดอยู่กับเมมเบรน
14. ประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่น ก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยจะกดอัดที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส และให้แรงอัดที่ 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร สำหรับการอัดร้อนและอัดเย็นจะใช้เวลาอยู่ที่ 150 วินาที
15. นำเอ็มอีเอที่ได้ไปเก็บไว้ในโถคู่ความชื้นก่อนนำไปใช้งานต่อไป

3.5.3.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าปริมาณ 12.5 มิลลิกรัมใส่ลงไปในขวดเปล่า
2. เติม 1,2-ไดเมทอออกซีอีเทนปริมาณ 3.0 มิลลิลิตร
3. นำขวดข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.142 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เติมเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 0.187 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้น แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ควรเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 5 จำนวนอย่างน้อย 2 ขวด
6. ทำการพ่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 5 ลงบนเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วจากหัวข้อที่ 3.5.1 อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยพ่นในกรอบที่เตรียมไว้ขนาด 2.25×2.25 ตารางเซนติเมตรที่ด้านขั้วแอโนด นำเมมเบรนไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที
7. ทำซ้ำข้อ 6 จนกระทั่งขั้วอิเล็กโทรดมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
8. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนข้างต้น บันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณโพลดของตัวเร่งปฏิกิริยา
9. ทำการพ่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 5 ลงบนเมมเบรน โดยพ่นอีกฝั่งด้านขั้วแคโทดนำเมมเบรนไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที

10. ทำซ้ำข้อ 9 จนกระทั่งข้อว้เล็กโทรคมมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
11. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนข้างต้นบันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา นำข้อว้เล็กโทรคมที่ได้ไปใช้งานต่อไป
12. นำฝ้คาร์บอนที่ผ่านการเตรียมชั้นแพร์ในข้อที่ 3.5.2 จำนวน 2 ชิ้น ทาสารละลายเนฟิออนปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อหนึ่งฝ้คาร์บอน
13. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทพลอนและดัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วบนแผ่นสแตนเลส
14. นำฝ้คาร์บอนที่ทานเนฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องของแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร์แล้ว
15. วางเมมเบรนที่ผ่านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปแล้วจากข้อที่ 11 ลงบนฝ้คาร์บอน โดยให้ฝ้คาร์บอนอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดีกับตำแหน่งที่มีการชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
16. ปิดด้วยแบบหล่อที่ทำขึ้นจากยูรีเทน และวางฝ้คาร์บอนอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นยูรีเทนในข้อ 11 โดยให้ด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร์ติดอยู่กับเมมเบรนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
17. ประกบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่น ก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยการกดอัดจะทำที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส โดยให้แรงอัดที่ 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร สำหรับการอัดร้อนและอัดเย็นจะใช้เวลาอยู่ที่ 150 วินาที
18. นำเอ็มอีเอที่ได้ไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นก่อนนำไปใช้งานต่อไป

3.5.3.3 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าปริมาณ 12.5 มิลลิกรัมใส่ลงไปในขวดเปล่า
2. เติม 1,2-ไดเมทออกซีอีเทนปริมาณ 3.0 มิลลิลิตร
3. นำขวดข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.142 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เติมเอทิลีนไกลคอลปริมาณ 0.187 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้น แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ควรเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 5 จำนวนอย่างน้อย 2 ขวด

6. ทำการฟ้นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 5 ลงบนแผ่นไมลาร์ฟิล์มโดยฟ้นในกรอบที่เตรียมไว้ขนาด 2.25×2.25 ตารางเซนติเมตร ทั้งหมด 2 แผ่น นำไมลาร์ฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที
7. ทำซ้ำข้อ 6 จนกระทั่งข้อว็เล็กโทรมมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
8. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนข้างต้นบันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานำแผ่นไมลาร์ฟิล์มที่ผ่านการเตรียมขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาข้อที่ 7 จำนวน 2 ชิ้น ทาสารละลายเนฟิออนปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อหนึ่งฝ่าคาร์บอน
9. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วบนแผ่นสแตนเลส
10. นำแผ่นไมลาร์ฟิล์มข้างหนึ่งไปวางในร่องของแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีการเตรียมขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยา
11. วางเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วจากหัวข้อที่ 3.5.1 ลงบนข้อว็เล็กโทรมโดยให้ข้อว็เล็กโทรมอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดี
12. ปิดด้วยแบบหล่อที่ทำขึ้นจากยูรีเทน และวางแผ่นไมลาร์ฟิล์มอีกด้านขึ้นหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นยูรีเทนในข้อ 8 โดยให้ด้านที่มีการเตรียมขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาคิดอยู่กับเมมเบรน
13. ประกบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่น ก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็นโดยจะกดอัดที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส และให้แรงอัดที่ 80 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร สำหรับการอัดร้อนและอัดเย็นจะใช้เวลาอยู่ที่ 150 วินาที
14. จากนั้นทำการลอกแผ่นไมลาร์ฟิล์มออกทั้ง 2 ด้าน จะได้เมมเบรนที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
15. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วบนแผ่นสแตนเลส
16. นำฝ่าคาร์บอนที่ผ่านการเตรียมขึ้นแพร่ในข้อที่ 3.5.2 แล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องของแบบหล่อโดยหงายด้านที่มีการเตรียมขึ้นแพร่แล้ว
17. วางเมมเบรนที่ผ่านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจากหัวข้อที่ 15 ลงบนฝ่าคาร์บอน โดยให้ฝ่าคาร์บอนอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดีกับตำแหน่งที่มีการขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่

18. ปิดด้วยแบบหล่อที่ทำขึ้นจากยูรีเทน และวางฝ้คาร์บอนอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นยูรีเทนในข้อ 15 โดยให้ด้านที่มีการเตรียมชั้นแพรด์ติดอยู่กับเมมเบรนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
19. ประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่น ก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยการกดอัดจะทำที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส โดยให้แรงอัดที่ 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร สำหรับการอัดร้อนและอัดเย็นจะใช้เวลาอยู่ที่ 150 วินาที
20. นำเอมีโอเอทีได้ไปเก็บไว้ในโถดูความชื้นก่อนนำไปใช้งานต่อไป

3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.4.1 การปรับปรุงสภาพพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอน

1. ผสมผงคาร์บอนกับกรดผสมไนตริก-ซัลฟิวริกภายในขวดสามคอที่ติดตั้งเครื่องควบแน่นไว้ โดยให้สัดส่วนความเข้มข้นระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกเป็น 1 ต่อ 1 และโดยความเข้มข้นกรดเท่ากับ 12 โมลต่อลิตร
2. ให้ปริมาตรของกรดผสมเท่ากับ 7.5 มิลลิลิตรต่อผงคาร์บอน 1 กรัม ควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิ พร้อมกับการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก
3. ภายในระยะเวลา 6 ชั่วโมงแรก ต้องทำการปล่อยแก๊สที่เกิดขึ้นทุกๆ 30 นาที โดยสังเกตที่เครื่องควบแน่น ไม่ให้แก๊สที่เกิดขึ้นมีปริมาณเกินครึ่งหนึ่งของเครื่องควบแน่น
4. หลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาตามกำหนด เทของผสมลงในหลอดปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกผงคาร์บอนออกจากกรดโดยการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที
5. นำผงคาร์บอนที่ได้ไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น และทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้อง แยกผงคาร์บอนออกแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาณมากอีกครั้ง
6. วัดค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายด้วยเครื่องวัดค่าความเป็นกรด-เบส หากค่าความเป็นกรด-เบสที่ได้ยังมีค่าต่ำกว่า 5 ให้เติมน้ำกลั่นจนกระทั่งสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส อยู่ในช่วง 5-7
7. นำสารละลายที่ได้ไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น วัดค่าความเป็นกรด-เบส ของสารละลายที่ผ่านกระดาษกรองจนกระทั่งสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7

8. นำผงคาร์บอนที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และนำไปใช้เป็นตัวรองรับต่อไป

3.5.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึ่มและการล่อผลึก

1. นำผงคาร์บอนที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และนำไปใช้งานต่อไป
2. เตรียมผงคาร์บอนวัลแคนใส่ในบีกเกอร์ปริมาณ 100 มิลลิกรัม
3. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร
4. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายให้มีค่าตามต้องการ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร
5. นำบีกเกอร์ข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชัน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที
6. เติมสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลตินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 1.31 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่ 2
7. เติมสารละลายไดคลอโรโคบอลต์ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 1.04 มิลลิลิตร
8. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายผสมให้มีค่าเท่ากับสารละลายในข้อที่ 3
9. แบ่งสารละลายผสมร้อยละ 10 โดยปริมาตร เติกลงในบีกเกอร์ของผงคาร์บอน
10. นำสารละลายข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที
11. ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามต้องการ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
12. ทำการโซนิเคชัน เป็นเวลา 30 นาที
13. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
14. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยามากระจายตัวในน้ำกลั่นอีกครั้ง
15. เติมสารละลายผสมที่เหลือลงในบีกเกอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
16. ทำการโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
17. เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์โดยใช้ความเข้มข้นเดียวกับใน ข้อ 11 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

18. โชนิเคชันอีกครั้ง โดยใช้เวลา 1 ชั่วโมง
19. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
20. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปวิเคราะห์หาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

1. ประกอบเอ็มอีเข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน
2. นำแผ่นยางซิลิโคนบางที่ตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2.25 x 2.25 มาวางคั่นระหว่างเอ็มอีเข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้านเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
3. ประกบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยหน่วยให้ความร้อนอีกหนึ่งชั้นก่อนใช้น้ำอัดขั้วทุกส่วนเข้าด้วยกัน
4. ใช้ประแจปอนด์เพื่อยึดทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในสถานีทดสอบ

3.6.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบ

1. ตรวจสอบวาล์วต่างๆให้เปิดปิดในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ปิดวาล์วขาออก (Relieve valve) ให้เรียบร้อย
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ
3. ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความร้อนให้มีความชื้นให้มีระดับที่เหมาะสม
4. เชื่อมต่อสายไฟฟ้าระหว่างเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เข้ากับขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ข้าง
5. ติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิง
6. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
7. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนโดยให้มีความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

8. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
9. เปิดโปรแกรม General purpose electrochemical systems หรือ GPES และตั้งค่าต่าง ๆ สำหรับการทำงานเพื่อเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิง โดยในส่วนนี้ เซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานที่อุณหภูมิห้อง ความดันบรรยากาศ ความต่างศักย์ 0.3 โวลต์ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
10. เริ่มการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.3 การทดสอบหาค่ากราฟโพลาริเซชัน

1. เปิดอุปกรณ์ให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงและหน่วยให้ความชื้นทั้งสองข้างให้มีอุณหภูมิเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส
2. สังเกตค่าความต่างศักย์ที่แสดงอยู่ รอจนกระทั่งค่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ โดยเรียกค่านี้ว่าความต่างศักย์ขณะวงจรเปิด (Open circuit voltage, E_{oc})
3. จากโปรแกรม GPES ตั้งค่าการทดสอบโดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ในช่วง 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าความต่างศักย์ขณะวงจรเปิด
4. เริ่มการทดสอบหาค่ากราฟโพลาริเซชัน
5. เมื่อทดสอบเสร็จแล้วจึงทำการบันทึกค่า
6. ทำการทดสอบซ้ำอีกครั้งประมาณ 3 – 4 รอบ
7. ทำการคำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อนำไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของกราฟโพลาริเซชันของระบบ

3.6.4 การวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า

1. ควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงและหน่วยให้ความชื้นทั้งสองข้างให้มีค่าอยู่ที่ 60 องศาเซลเซียส
2. เปิดโปรแกรม Frequency response analyzer หรือ FRA
3. ตั้งค่าการทดสอบ โดยจะทำการทดสอบที่ค่าความต่างศักย์เท่ากับ 0.8 โวลต์ และค่าความถี่ในช่วง 50 มิลลิเฮิรตซ์ ไปจนถึง 1 กิโลเฮิรตซ์
4. เริ่มการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า

5. เมื่อวิเคราะห์เสร็จแล้วจึงทำการบันทึกค่า
6. ทำการวิเคราะห์ซ้ำประมาณ 3 รอบ
7. ทำการคำนวณผลการวิเคราะห์เพื่อหาค่าความต้านทานต่าง ๆ ของระบบ

3.6.5 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรีในเซลล์เชื้อเพลิง

1. ปิดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงและหน่วยให้ความชื้นทั้งสองข้าง
2. ปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส และปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน และเปิดวาล์วขาออกเพื่อไล่แก๊สที่ยังตกค้างอยู่ในระบบ
3. เปิดวาล์วขาออกและปรับทิศทางการไหลของแก๊สโดยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแคโทดและแก๊สไนโตรเจนเข้าทางขั้วแอโนด
4. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนโดยให้ความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
5. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สโดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน
6. เปิดโปรแกรม GPES และตั้งค่าสำหรับการทำไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วงค่าความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.01 โวลต์ไปจนถึง 0.8 โวลต์ และทำการวิเคราะห์ 5 รอบต่อ 1 ครั้ง
7. เริ่มทำการทดสอบ และบันทึกผลการทดลองที่ได้
8. ทำการวิเคราะห์ซ้ำจนกว่าผลการทดลองไม่เปลี่ยนแปลง
9. ทำการคำนวณเพื่อหาปริมาณพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาต่อไป

3.6.6 การปิดระบบของหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

1. ปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส และปิดแก๊สทั้งหมด
2. เปิดวาล์วขาออกเพื่อไล่แก๊สที่ยังอยู่ในระบบ และปิดอุปกรณ์ให้ความร้อน
3. ถอดสายไฟที่เชื่อมระหว่างเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กับเซลล์เชื้อเพลิง และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
4. ถอนการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.7 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

1. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยเติมในขวดก้นกลมสามคอ
2. ปลดปล่อยแก๊สออกซิเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที
3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อเตรียมความพร้อมของเครื่องก่อนทำการทดลองประมาณ 30 นาที
4. ทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าใช้งานแกรไฟต์ด้วยกระดาษทรายน้ำ
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 3.5.4.2 ปริมาณ 17 มิลลิกรัม ใส่ในขวดเปล่าเติมสารละลาย 2-โพรพานอล ปริมาตร 0.25 มิลลิตร และนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
6. เปิดสารละลายจากขวดในข้อที่ 5 ลงบนส่วนปลายของขั้วอิเล็กโทรดใช้งาน
7. นำขั้วอิเล็กโทรดใช้งานไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
8. เปิดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.4 ไมโครลิตร ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา
9. นำขั้วอิเล็กโทรดใช้งานไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
10. นำขั้วอิเล็กโทรดใช้งาน ขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง และขั้วอิเล็กโทรดช่วย ประกอบเข้ากับขวดก้นกลม
11. จากโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สปีโวลแทมเมตรี
12. ตั้งความเร็วรอบของการหมุนขั้วอิเล็กโทรดใช้งานตามต้องการ ตั้งแต่ 500 จนถึง 2500 รอบต่อนาที
13. ตั้งค่าการทดสอบโดยวัดกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ -0.4 โวลต์ ไปจนถึง 0.4 โวลต์
14. ทำการคำนวณเพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมปฏิกิริยา

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

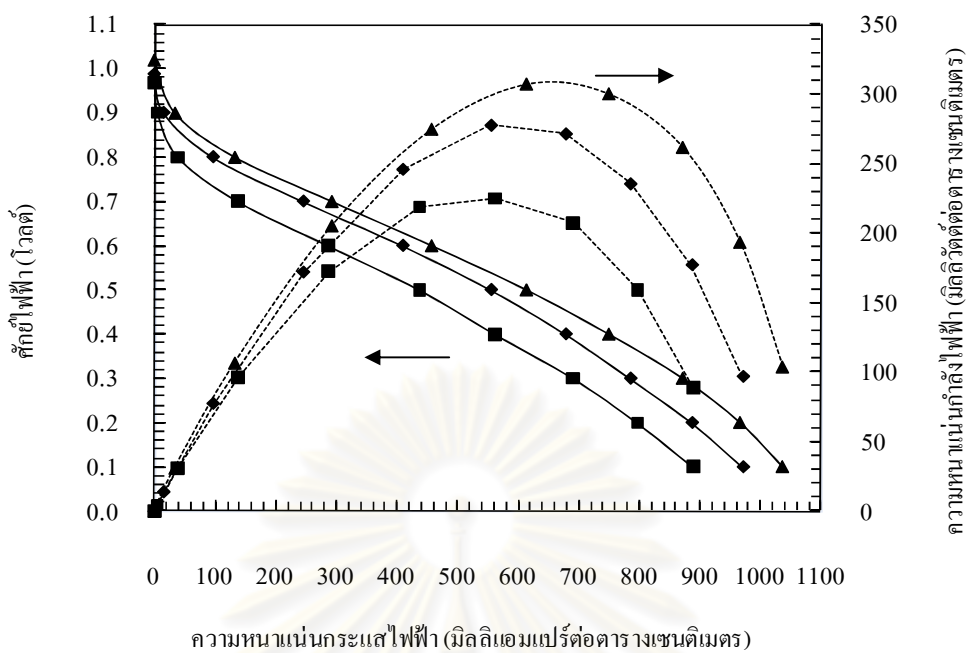
งานวิจัยในส่วนแรกจะเป็นการศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเตรียมเอเอ็มอีเอ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมทางการค้าเป็นขั้วแอโนดและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้าเป็นขั้วแคโทด โดยจะศึกษาผลของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดโดยเทคนิคการพ่น (Direct spray deposition) และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน (Catalyst-coated membrane) โดยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก (Decal transfer method) ต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวโดยผลการทดลองมีดังนี้

4.1 ผลของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน

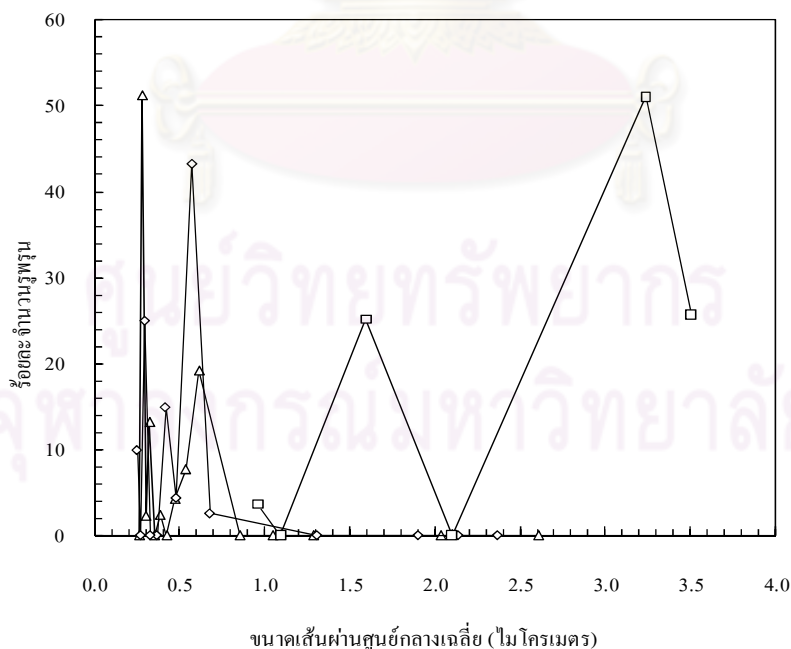
4.1.1 การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน

รูปที่ 4.1 แสดงกราฟโพลาริเซชันของเอเอ็มอีเอที่เตรียมขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมทางการค้าเป็นทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทด และทดสอบประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐานที่ความชื้นอิ่มตัว เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage, OCV) พบว่าเอเอ็มอีเอที่เตรียมขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดสูงกว่าเอเอ็มอีเอที่เตรียมขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอเอ็มอีเอที่เตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น กล่าวคือเอเอ็มอีเอที่เตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 1.020 โวลต์ ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของเอเอ็มอีเอที่เตรียมขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอเอ็มอีเอที่เตรียมขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น

ประมาณ 0.033 และ 0.052 โวลต์ ตามลำดับ เนื่องจากเอ็มอีเอทีเตรียมขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะให้ขั้วอิเล็กโทรดที่มีความสม่ำเสมอ เรียบ และมีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเล็กมากกว่าเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น ดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน (Mean flow pore diameter) ของเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอกเท่ากับ 3.30 ± 0.54 0.53 ± 0.70 และ 0.48 ± 0.63 ไมโครเมตร ตามลำดับ และมีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดต่างๆ ในช่วง 0.13-3.50 0.13-2.37 และ 0.13-2.61 ไมโครเมตร ตามลำดับจากที่กล่าวมาจะ ทำให้มีการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทด (Gas crossover) น้อย ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดมีค่ามากขึ้นเมื่อพิจารณากราฟโพลาริเซชันในช่วงโพลาริเซชันทางเคมี (Activation polarization) หรือความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ (Activation loss) พบว่าเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอกจะมีค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุที่แตกต่างกัน โดยเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุน้อยกว่าเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับกราฟอิมพีแดนซ์หรือกราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวดังแสดงในรูปที่ 4.3 กล่าวคือเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุประมาณ 0.27 โอห์ม ซึ่งน้อยกว่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุของเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและเอ็มอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นประมาณ 2.49 และ 1.79 เท่า ตามลำดับ

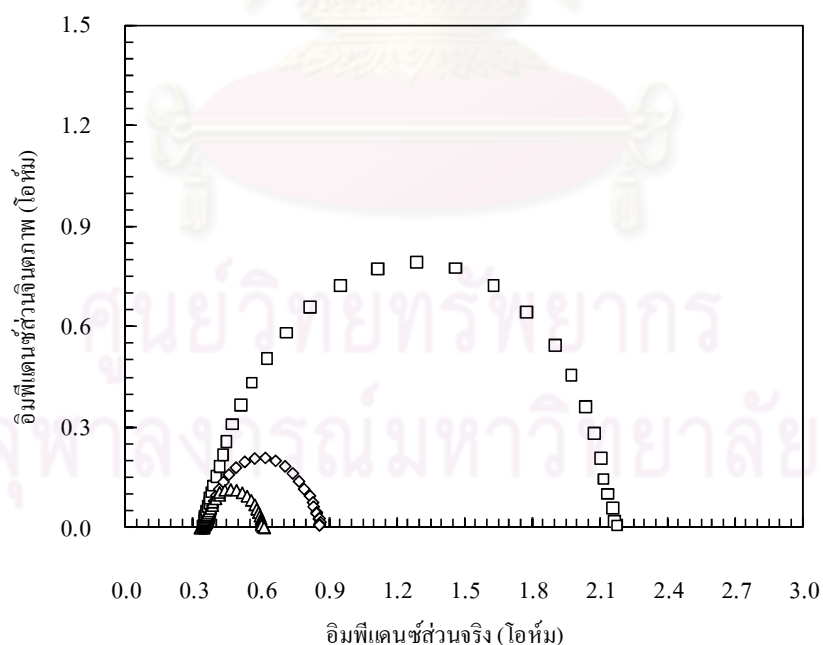


รูปที่ 4.1 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (---) ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอทีเตรียมขึ้น โดย (■) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด (◆) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น และ (▲) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก



รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของเอ็มอีเอทีเตรียมขึ้น โดย (□) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด (◇) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและ (△) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความต้านทานเฉลี่ยของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอกเมื่อพิจารณาค่าคงที่ของเฟสเอลิเมนต์ (Constant phase element, CPE) พบว่าค่าคงที่ของเฟสเอลิเมนต์ของเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าต่ำที่สุดคือ มีค่าเท่ากับ 0.0394 ฟารัด ในขณะที่ค่าคงที่ของเฟสเอลิเมนต์ของเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นจะมีค่าประมาณ 0.0449 และ 0.0640 ฟารัด ซึ่งสูงกว่าเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกประมาณร้อยละ 14 และ 62 ตามลำดับ แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาของเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะสูงกว่าการเกิดปฏิกิริยาของเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น นอกจากนี้ยังพบว่าเลขชี้กำลังของค่าคงที่ของเฟสเอลิเมนต์ของเอ็มอีเอที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าเท่ากับ 0.9386 ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ 1 มากกว่าเอ็มอีเออีก 2 แบบที่เหลือ แสดงว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเรียบและสม่ำเสมอมากกว่า

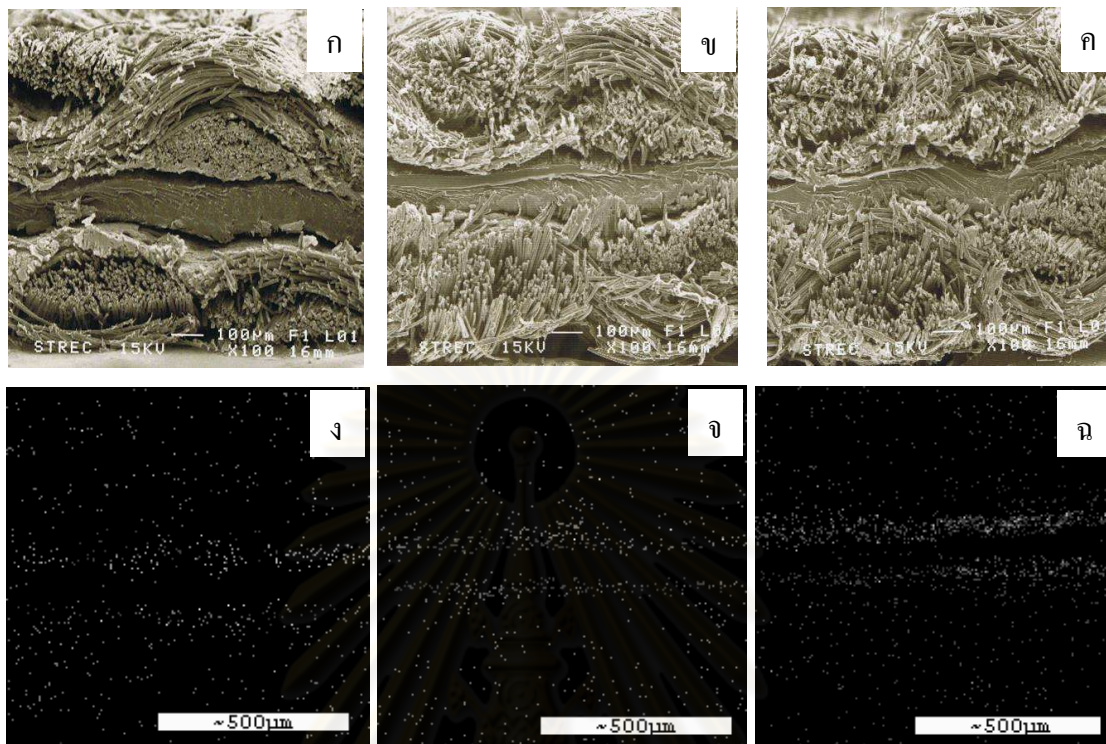


รูปที่ 4.3 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่เตรียมโดย (□) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด (◇) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและ (△) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

ตารางที่ 4.1 ความต้านทานเฉลี่ยของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน

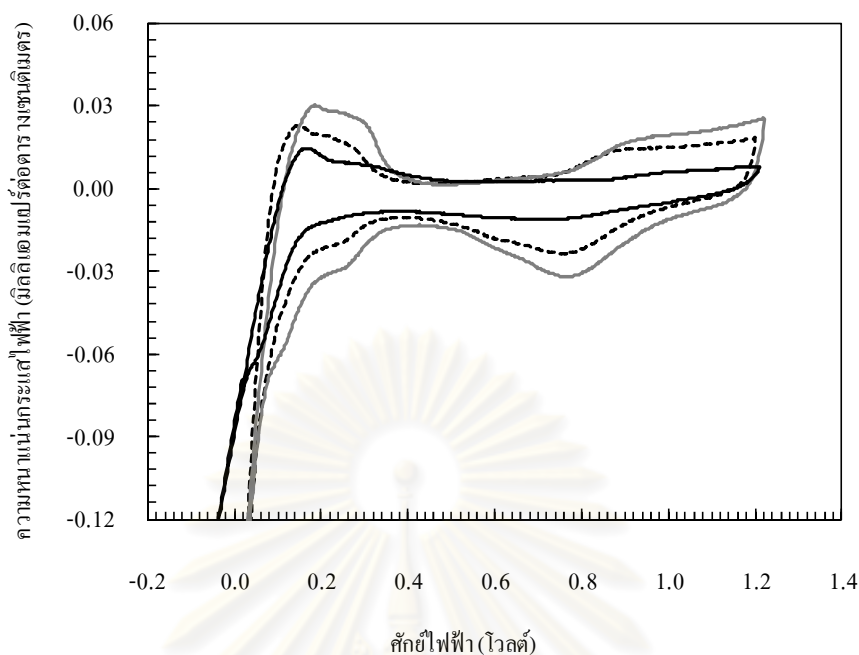
วิธีการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม	ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (โวลต์)	ความต้านทาน			
		ความต้านทานโอห์มมิก (โอห์ม)	ความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุ (โอห์ม)	เอลิเมนต์เฟสคงที่ (ฟารัด)	เลขชี้กำลังของเอลิเมนต์เฟสคงที่ (α)
บนซั้วอิเล็กโทรด	0.968	0.3734	1.7834	0.0449	0.8871
บนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น	0.987	0.3664	0.4824	0.0640	0.9084
บนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก	1.02	0.3434	0.2700	0.0394	0.9386

การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรดและการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น เนื่องจากเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นจะแตกต่างจากเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอกกล่าวคือ เอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นจะมีช่องว่างระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมมเบรนอย่างชัดเจน ส่งผลให้เกิดการสัมผัสระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เมมเบรน และแก๊สที่ป้อนเข้าระหว่างการทำงานของ 3 เฟส (Three-phase boundary) ลดลง ค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจึงสูงขึ้น แต่เอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอกจะมีการสัมผัสกันระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมมเบรนเป็นอย่างดี ไม่เกิดช่องว่างระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมมเบรนจึงส่งผลให้ค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจึงลดลง ทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.4 เมื่อนำเอ็มอีเอทีทั้ง 3 แบบที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่แตกต่างกันมาหาพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาด้วยการทดสอบด้วยโปรแกรมไซคลิกโวลแทมเมตรีและคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (ก.1) จากภาคผนวก ก



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงภาพตัดขวางและPt mapping ของเอ็มอีเอทีเตรียมโดย (ก และ ง) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด (ข และ จ) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและ (ค และ ฉ) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก โดยใช้กำลังขยาย 100 เท่า

พบว่าเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดคือประมาณ 43.68 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 22.77 และ 37.65 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะได้ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สม่ำเสมอและสัมผัสกับเมมเบรนเป็นอย่างดี ส่งผลให้เกิดการสัมผัสระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เมมเบรน และแก๊สที่ป้อนเข้าระหว่างการทำงานสูงขึ้น ทำให้ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุลดลง ปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากกราฟโพลาริเซชันและกราฟอิมพีแดนซ์

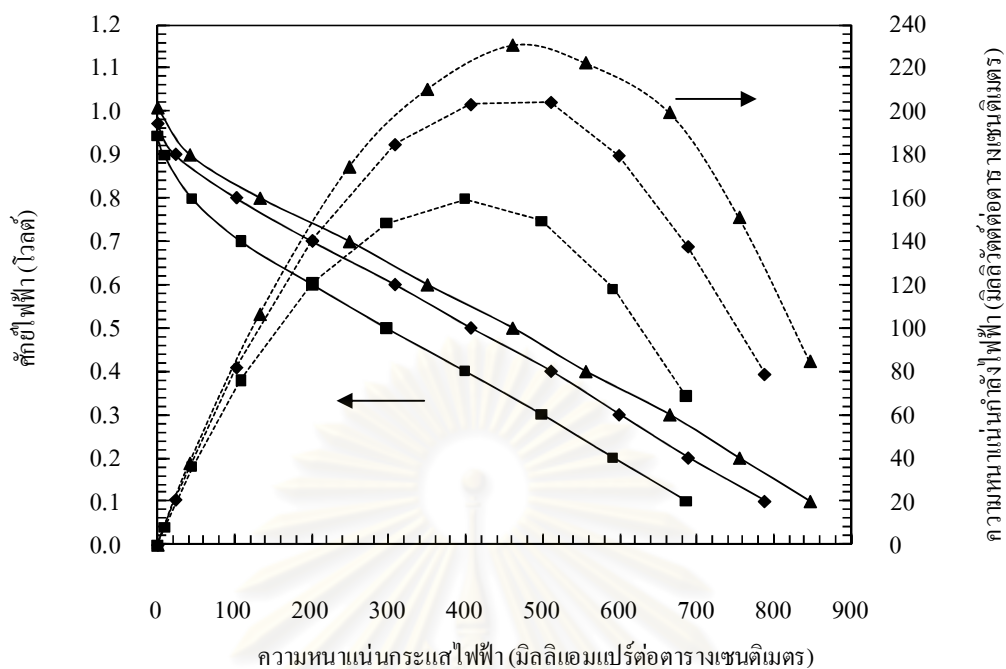


รูปที่ 4.5 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทริกของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอมอีเอเตรียมโดย (—) การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรด (---) การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและ (—) การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

เมื่อพิจารณาผลของการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนต่อความต้านทานโอห์มมิกซึ่งเป็นความต้านทานที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) และการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรนพบว่าเอมอีเอทั้ง 3 ชนิด ให้ค่าความต้านทาน โอห์มมิกไม่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 4.1 แสดงว่าการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรนไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่านขั้วอิเล็กโทรดและโปรตอนผ่านเมมเบรน จากการทดลองในส่วนนี้พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอมอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเทคนิคการพ่นจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ 458 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ และให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 307 มิลลิวัตต์ต่อตารางเมตร ในขณะที่เอมอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนแผ่นช่องทางไหลของแก๊สและเอมอีเอที่เคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ 287 และ 410 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ และให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 225 และ 278 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่าเอมอีเอแบบแรกประมาณ 1.6 และ 1.1 เท่า ตามลำดับ

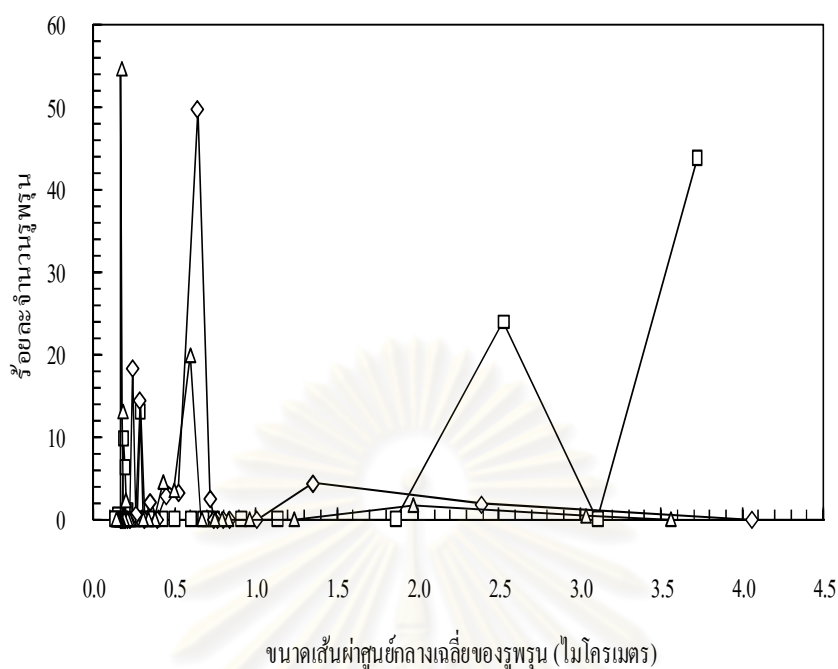
4.1.2 การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน

ประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเมื่อเอเอ็มอีเอถูกเตรียม โดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอกแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าผลการทดลองที่ได้มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับผลการทดลองเมื่อใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดซึ่งได้อธิบายในหัวข้อ 4.1.1 กล่าวคือเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดสูงกว่าเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น โดยเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 1.009 โวลต์ ตารางที่ 4.2 ซึ่งมีความมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นประมาณ 0.038 และ 0.007 โวลต์ ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนขนาดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ที่พบว่าเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีขั้วอิเล็กโทรดที่เรียบและสม่ำเสมอมากกว่าเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยการพ่นโดยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนของเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการพ่นและเอเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอกเท่ากับ 3.71 ± 3.17 0.68 ± 1.41 และ 0.60 ± 0.86 ไมโครเมตร ตามลำดับ และมีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดต่างๆ ในช่วง 0.15-3.72 0.24-2.39 และ 0.17-3.04 ไมโครเมตร ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (---) ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ ประกอบด้วยเอมอีเอทีเตรียมโดย (■) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรด (◆) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและ (▲) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำลงหรือเมื่อมีการจ่ายกระแสไฟฟ้ามากขึ้น พบว่าการเตรียมเอมอีเอทีที่ต่างกันจะส่งผลกระทบต่อความต้านทานโอห์มมิกดังแสดงในกราฟอิมพีแดนซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.8 กล่าวคือเอมอีเอทีเตรียมโดย การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด เอมอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบน เมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเอมอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วย เทคนิคการลอกจะมีความต้านทานโอห์มมิก เท่ากับ 0.3818 0.3681 และ 0.3585 โอห์ม ตามลำดับ แต่การเตรียมเอมอีเอทีที่ต่างกันจะส่งผลอย่างมากต่อความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงของการ ถ่ายโอนประจุซึ่งพิจารณาในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำหรือศักย์ไฟฟ้าสูง โดยเอมอีเอทีเตรียมโดยการ เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอน ประจุน้อยกว่าเอมอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและเอมอีเอทีเตรียม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้อง กับกราฟอิมพีแดนซ์โดยเอมอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่ง

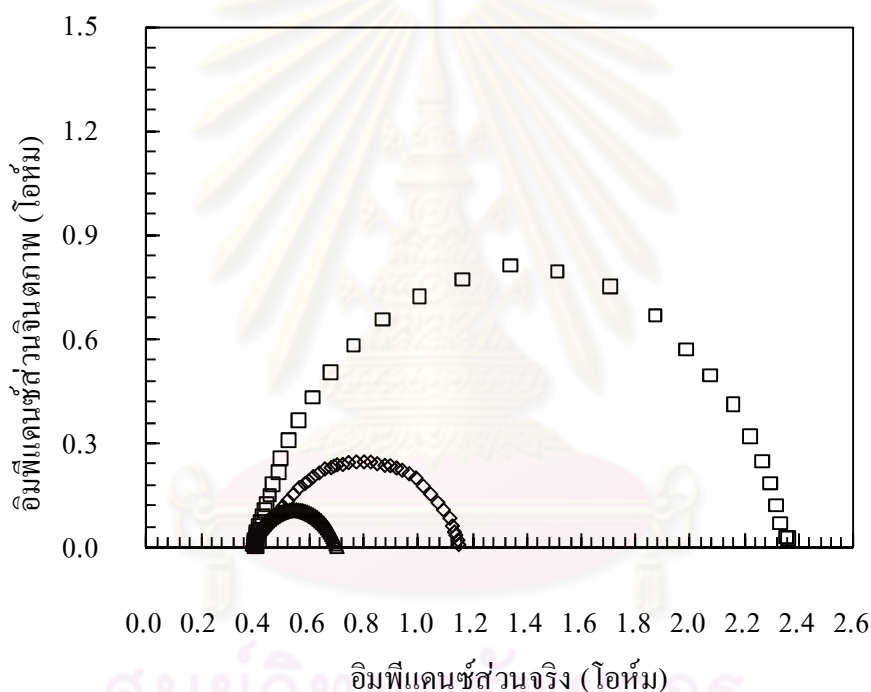


รูปที่ 4.7 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอมอีเอทีเตรียมขึ้น โดย (□) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรด (◇) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและ (△) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

ตารางที่ 4.2 ค่าความต้านทานเฉลี่ยของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอมอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรน

วิธีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม	ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (โวลต์)	ความต้านทาน			
		ความต้านทานโอห์มมิก (โอห์ม)	ความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุ (โอห์ม)	เอลิเมนต์เฟสคงที่ (ฟารัด)	เลขชี้กำลังของเอลิเมนต์เฟสคงที่ (α)
บนขั้วอิเล็กโทรด	0.943	0.3818	1.9722	0.0190	0.8079
บนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น	0.971	0.3681	0.5097	0.0205	0.8761
บนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก	1.009	0.3585	0.3148	0.0688	0.9116

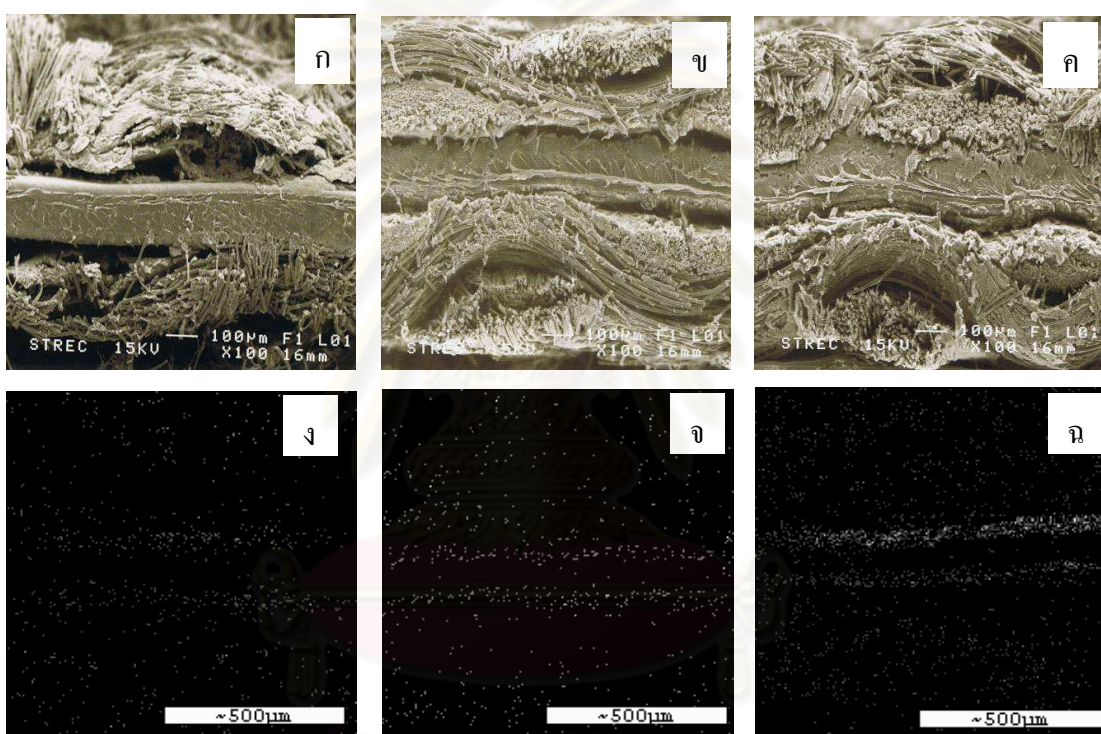
ปฏิบัติการบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีการสัมผัสกันระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมมเบรนเป็นอย่างดีไม่เกิดช่องว่างระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมมเบรนดังแสดงในภาพไมโครกราฟตัดขวางของชั้นเอ็มอีเอเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูปที่ 4.9 และ จากตารางที่ 4.2 พบว่าเลขชี้กำลังของค่าคงที่ของเฟสเอลิเมนต์ของเอ็มอีเอที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีค่าเท่ากับ 0.9116 ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ 1 มากกว่าเอ็มอีเออีก 2 แบบที่เหลือแสดงว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเรียบและสม่ำเสมอมากกว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอื่น



รูปที่ 4.8 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอ็มอีเอเตรียมโดย (□) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรด (◊) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและ (△) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

รูปที่ 4.10 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่เอ็มอีเอเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรด และบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก พบว่าเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดคือประมาณ 36.20 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและเอ็มอีเอที่โดย

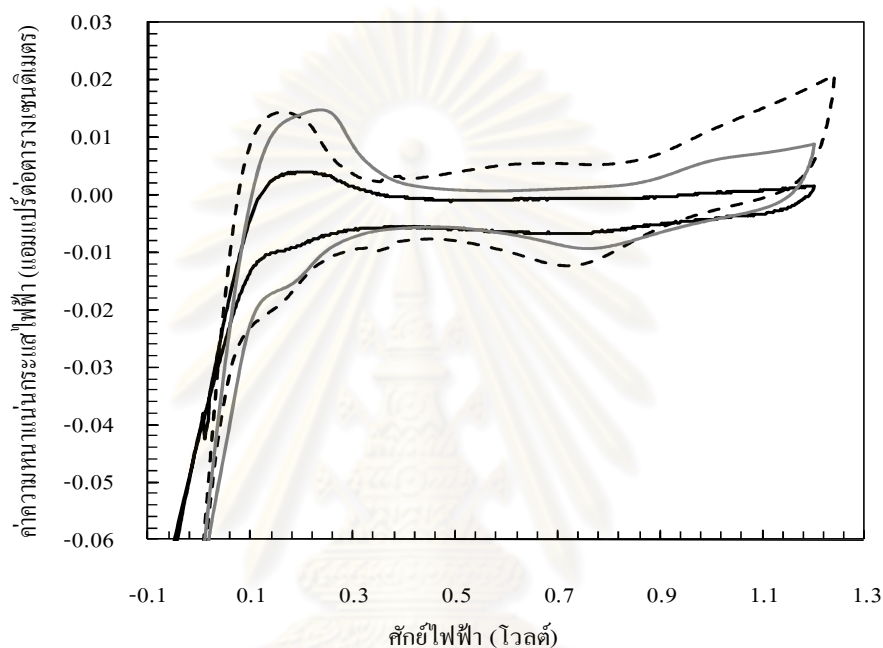
การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 20.59 และ 34.27 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการเคลือบเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะได้ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สม่ำเสมอและสัมผัสกับเมมเบรนเป็นอย่างดี ส่งผลให้เกิดการสัมผัสระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เมมเบรน และแก๊สที่ป้อนเข้าระหว่างการทำงานของ 3 เฟสสูง ทำให้ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุลดลง ปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากกราฟโพลาริเซชันและกราฟอิมพีแดนซ์



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงภาพตัดขวางและ Pt mapping ของเอ็มอีเอทีเตรียมโดย (ก และ ง) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนซัลโฟเนติกโพรด (ข และ จ) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น และ (ค และ ฉ) การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนเทคนิคการลอก โดยใช้กำลังขยาย 100 เท่า

จากการทดลองในส่วนนี้พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอทีเตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้าที่ซิวแคโทดและเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมทางการค้าที่ซิวแอโนดด้วยเทคนิคการพ่นจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ประมาณ 350 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 230 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่เอ็มอีเอทีเตรียมโดยการ

เคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและเอ็มอีเอทีที่เคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ประมาณ 201 และ 308 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 160 และ 204 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

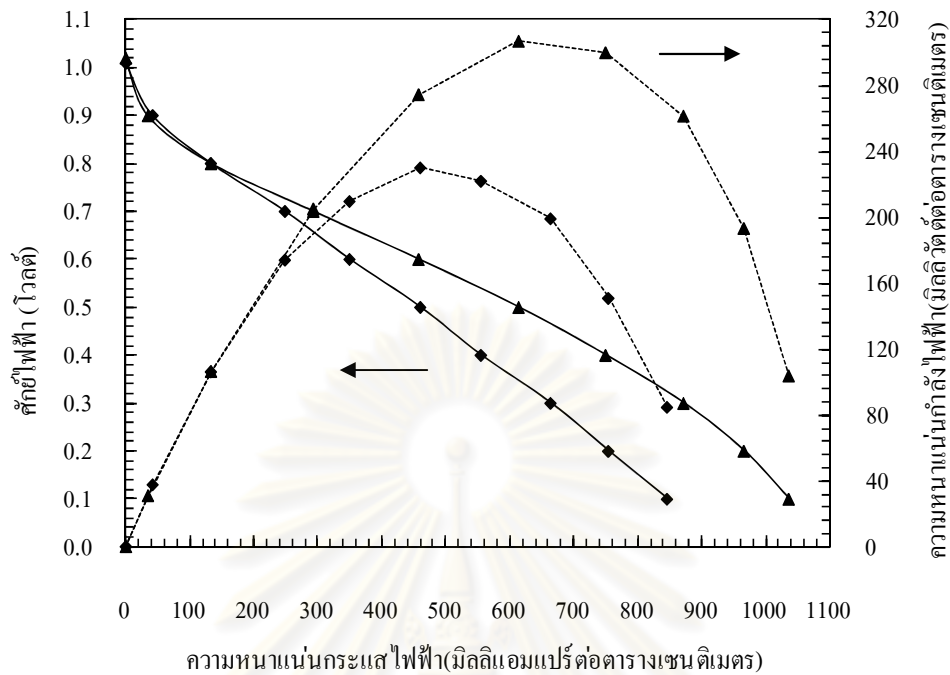


รูปที่ 4.10 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอ็มอีเอเตรียมโดย (—) การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนขั้วอิเล็กโทรด (---) การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่นโดยตรง และ (—) การเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.1.1 และ 4.1.2 พบว่าวิธีการเตรียมเอ็มอีเอโดยการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมหรือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้าที่ขั้วแคโทดบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกันคือให้เอ็มอีเอที่มีความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุต่ำสุด มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด รูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพใน

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้าที่ขั้วแคโทด พบว่าเอ็มอีเอทั้งสองจะให้ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดใกล้เคียงกันคือประมาณ 1.0 โวลต์ และเอ็มอีเอชนิดแรกจะให้ความต้านทานโอห์มมิกต่ำกว่าเอ็มอีเอที่เตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมอย่างเด่นชัด ทั้งนี้เนื่องจากผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทั้ง 2 ชนิดไม่เท่ากัน กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมทางการค้าที่ใช้จะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนประมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้าที่ใช้จะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนประมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ซึ่งค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นจึงไม่อาจเปรียบเทียบกันได้ อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นว่าประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้าที่ขั้วแคโทดจะให้ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุไม่แตกต่างกันมากนักดังแสดงในกราฟอิมพีแดนซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.8 กล่าวคือเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมหรือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุเท่ากับ 0.3148 และ 0.3097 โอห์ม ตามลำดับ ดังนั้นในงานวิจัยที่จะศึกษาต่อไปจะเป็นการพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนโดยอาศัยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกและทำการเตรียมเอ็มอีเอโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมขึ้นบนเมมเบรนที่ขั้วแคโทดด้วยเทคนิคการลอกเพื่อให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่มีประสิทธิภาพในการทำงานสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทางการค้า ซึ่งจะเป็นการลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเพื่อช่วยลดต้นทุนในการพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.11 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (---) ของเซลล์ เซอพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอทีเตรียมด้วย (▲) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทั้งขั้วแอโนด และขั้วแคโทดและ (◆) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมที่ขั้วแคโทด และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ขั้วแอโนด

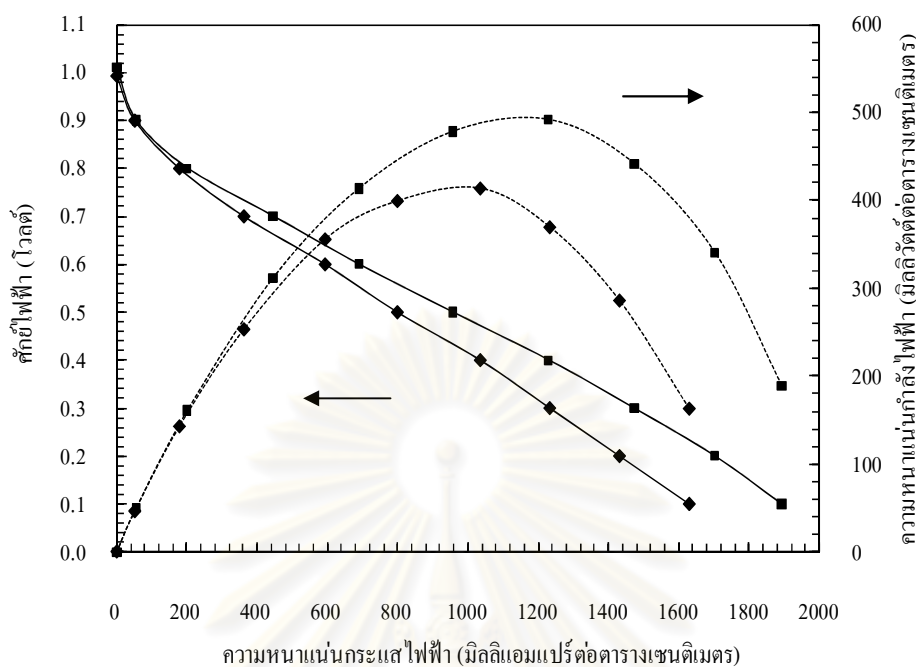
4.2 ผลของตัวแปรต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมด้วย กระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก

4.2.1 ผลของการปรับปรุงชั้นแพร่แก๊ส

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของผงคาร์บอน[52] เพื่อเป็น ตัวรองรับและเป็นชั้นแพร่แก๊ส และยังพบว่าแนวทางในการพัฒนาผงคาร์บอนที่เหมาะสมคือการ เพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวของผงคาร์บอนให้สูงขึ้น โดยที่ยังคงความสามารถในการนำอิเล็กตรอนที่ดี ดังเดิม ในงานวิจัยนี้ได้เลือกตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนเป็นตัวรองรับโลหะผสมและเป็นชั้นแพร่ แก๊ส เนื่องจากคาร์บอนวัลแคนมีสมบัติที่เหมาะสมหลายประการ เช่น มีพื้นที่ผิวสูงเหมาะแก่การ เป็นตัวรองรับโลหะ มีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีซึ่งเหมาะต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอน มีความเป็นรู พรุนสูงจึงสามารถให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าไปเกิดปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้ยังทนทานต่อการกัดกัดเพื่อ

ขึ้นรูปเป็นขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนได้ดี แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าการใช้คาร์บอนวัลแคนเป็นชั้นแพร่แก๊สนั้นยังคงไม่สามารถทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพที่สูงมากนัก สาเหตุอาจเนื่องมาจากสมบัติทางกายภาพบางประการของคาร์บอนวัลแคนทำให้เกิดความต้านทานไอหุ้มมิทภายในเซลล์ จึงทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงไอหุ้มมิทลดลงอย่างมาก ซึ่งเมื่อพิจารณาสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนวัลแคนจากบริษัทผู้ผลิต [53] พบว่าคาร์บอนวัลแคนนั้นยังคงมีกาก (Residual ash) เจือปนอยู่ ซึ่งกากที่เจือปนนั้นอาจส่งผลให้เกิดความต้านทานการนำไฟฟ้า การส่งผ่านอิเล็กตรอนจึงเกิดได้ไม่ดี ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ความต้านทานไอหุ้มมิทของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูง

ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการปรับผิวของผงคาร์บอนวัลแคนเพื่อกำจัดกากที่ปนเปื้อนออกจากพื้นผิวของผงคาร์บอนด้วยวิธีการชะออกด้วยกรดตามงานวิจัยที่ผ่านมาของวีรุพห์(2551) [50] โดยใช้กรดผสมซัลฟิวริกไนตริกที่อัตราส่วนความเข้มข้นของกรดผสมเป็น 1:1 และใช้ความเข้มข้นของกรดโดยรวมเท่ากับ 12 โมลต่อลิตร เมื่อนำขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ชนิดมาประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงและทดสอบประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ที่ความชื้นอิ่มตัว เมื่อพิจารณากราฟโพลาริเซชันในช่วงโพลาริเซชันทางเคมีหรือความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุพบว่าชั้นการแพร่ของแก๊สจะไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวในช่วงนี้ แต่จะมีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวในช่วงไอหุ้มมิทอย่างมากดังแสดงในรูปที่ 4.12 โดยเมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมโดยมีชั้นการแพร่ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 593 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่เมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมโดยมีชั้นแพร่แก๊สที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดเซลล์เชื้อเพลิงจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 689 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน โดยการมีชั้นแพร่แก๊สที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดจะเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานให้กับเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวสูงถึงร้อยละ 16.19 เนื่องจากผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดผงคาร์บอนจะมีปริมาณกากที่ปนเปื้อนลดลงและมีปริมาณรูพรุนแบบไมโครพอร์มากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากกรดจะเข้าไปชะส่วนที่สามารถละลายได้หรือสิ่งสกปรกที่ตกค้างบนพื้นผิวของผงคาร์บอนออกมา ส่งผลให้ผงคาร์บอนมีปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นทำให้แก๊สสามารถแพร่ผ่านชั้นแพร่แก๊สเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาที่ขั้วตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Paganin และคณะ [54] และงานของวีรุพห์(2551) [50]



รูปที่ 4.12 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (---) ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอ็มอีเอทีเตรียมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมขึ้น (◆) ขั้วอิเล็กโทรดที่ขึ้นแพร์ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรด (■) ขั้วอิเล็กโทรดที่ขึ้นแพร์ผ่านการปรับปรุงด้วยกรด 12 โมลต่อลิตร

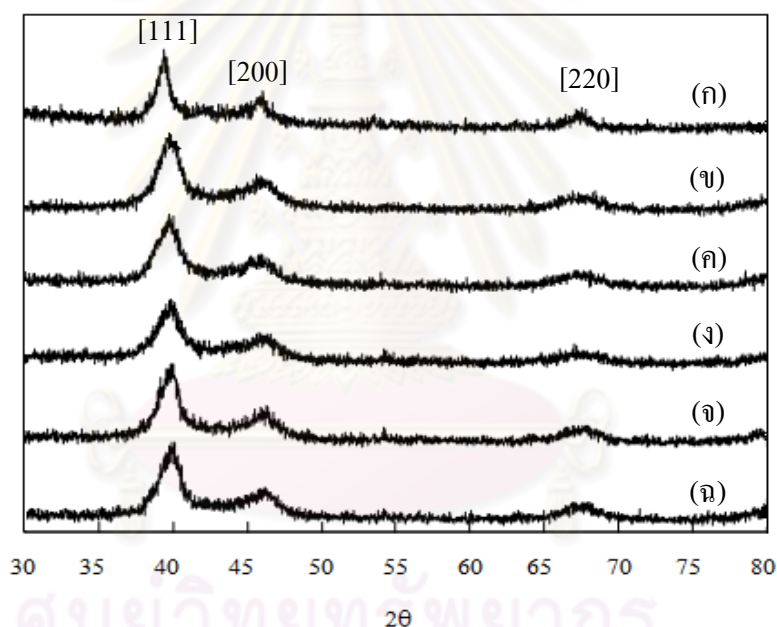
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลาย ต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงเหมาะสมกับไอออนของโลหะนั้นๆ และสารรีดิวซ์ต้องมีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ซึ่งความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา[55-56] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอน โดยสารรีดิวซ์ที่เลือกใช้คือ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ เนื่องจากโซเดียมโบโรไฮไดรด์มีสมบัติในการเป็นสารรีดิวซ์ที่ดี สามารถแตกตัวได้ง่าย โดยช่วงของความเข้มข้นที่ศึกษาคือ 0.05 ถึง 0.25 โมลต่อลิตร

จากผลการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะมีการเคลื่อนตำแหน่งของ θ ของแพลทินัมไปที่ตำแหน่งองศาที่สูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ปรากฏการณ์ข้างต้นสามารถอธิบายได้จากกฎของแบร็ก (Bragg's Law) ดังแสดงในสมการที่ (4.1)

$$2 D \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

เมื่อ D คือระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice) θ คือ ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ และ n คือจำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกันมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3...



รูปที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) แพลทินัม และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิซ์ที่ความเข้มข้น เท่ากับ (ข) 0.05 โมลต่อลิตร (ค) 0.10 โมลต่อลิตร (ง) 0.15 โมลต่อลิตร (จ) 0.20 โมลต่อลิตร และ (ฉ) 0.25 โมลต่อลิตร

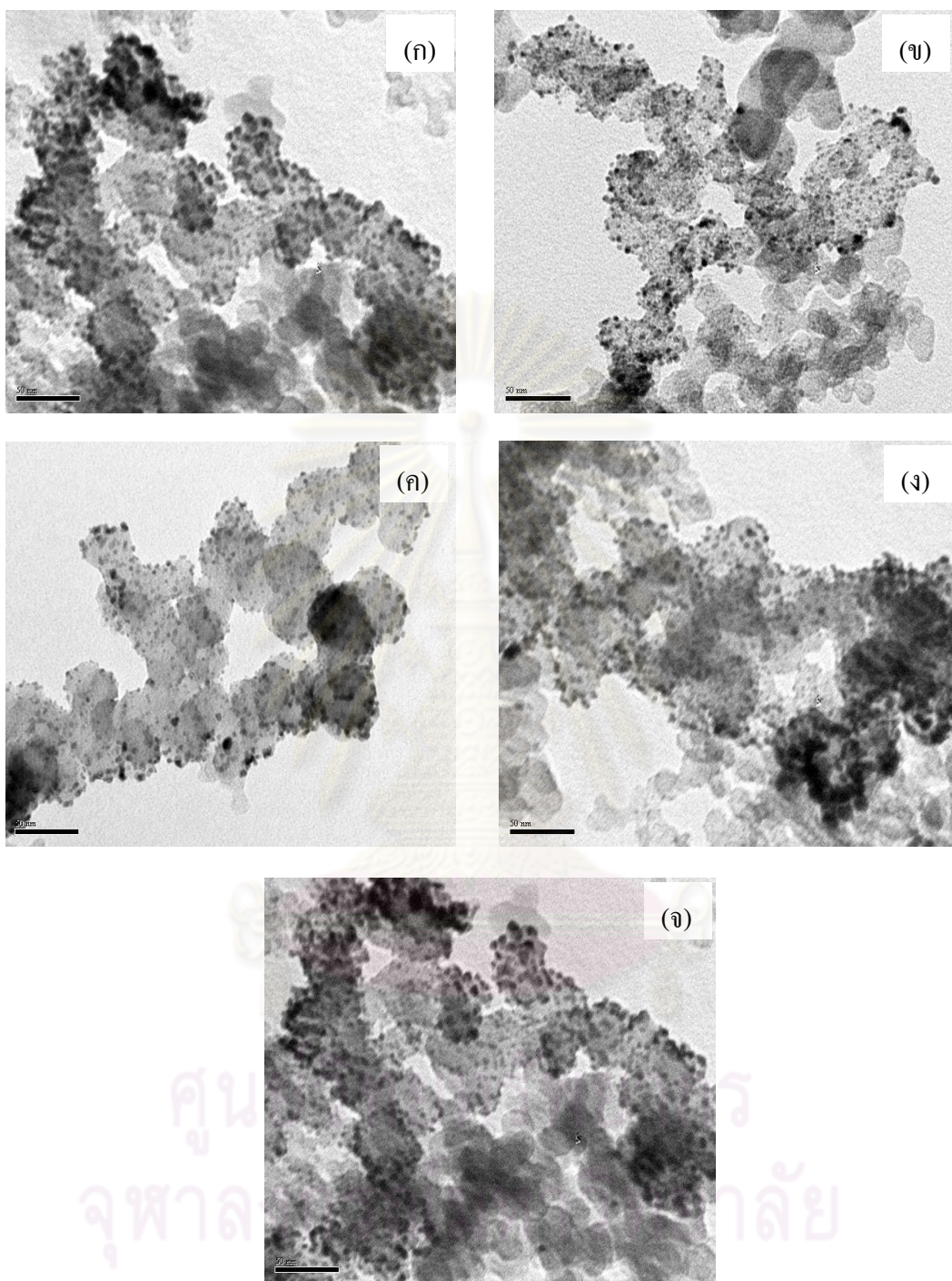
จากสมการพบว่าหากระยะห่างระหว่างระนาบในอะตอมมิกแลตทิซมีค่าลดลง ค่าผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อนจะเพิ่มขึ้น ซึ่งแพลเลเดียมจะมีระยะห่างระหว่างระนาบที่แคบกว่าแพลทินัมเพียงเล็กน้อย [57-58] (ระยะห่างระหว่างระนาบของแพลทินัม

และแพลเลเดียมเท่ากับ 177 และ 169 พิโกเมตร ตามลำดับ) เมื่อผลึกของแพลเลเดียมแทรกสอดเข้าไปในผลึกของแพลทินัม ระยะห่างระหว่างชั้นของโลหะผสมจะแคบลงเล็กน้อย ทำให้ตำแหน่งของ 2 θ สูงขึ้นไม่มากนัก เนื่องจากระนาบผลึก 3 รูปแบบของแพลทินัมและแพลเลเดียมมีตำแหน่งของ 2 θ ใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาที่ระนาบผลึก [111] [200] และ [220] พบว่าตำแหน่งของ 2 θ มาตรฐานของแพลทินัมมีค่าเท่ากับ 39.765 46.244 และ 67.456 ตามลำดับ และแพลเลเดียมมีตำแหน่งของ 2 θ มาตรฐานเท่ากับ 40.115 46.662 และ 68.085 ตามลำดับ จากรูป 4.13 (ก) เป็นการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีระนาบผลึก 3 รูปแบบคือ [111] [200] และ [220] จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic (FCC) ดังนั้น จากผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูป 4.13 (ข) ถึง (ค) สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมขึ้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมเนื่องจากมีตำแหน่งของ 2 θ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม[48, 59] และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีแพลทินัมและแพลเลเดียมเป็นองค์ประกอบจึงช่วยสนับสนุนว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมจริง

ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยอะตอม ร้อยละโดยน้ำหนักและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมจากสารรีดิวซ์ความเข้มข้นต่างๆ

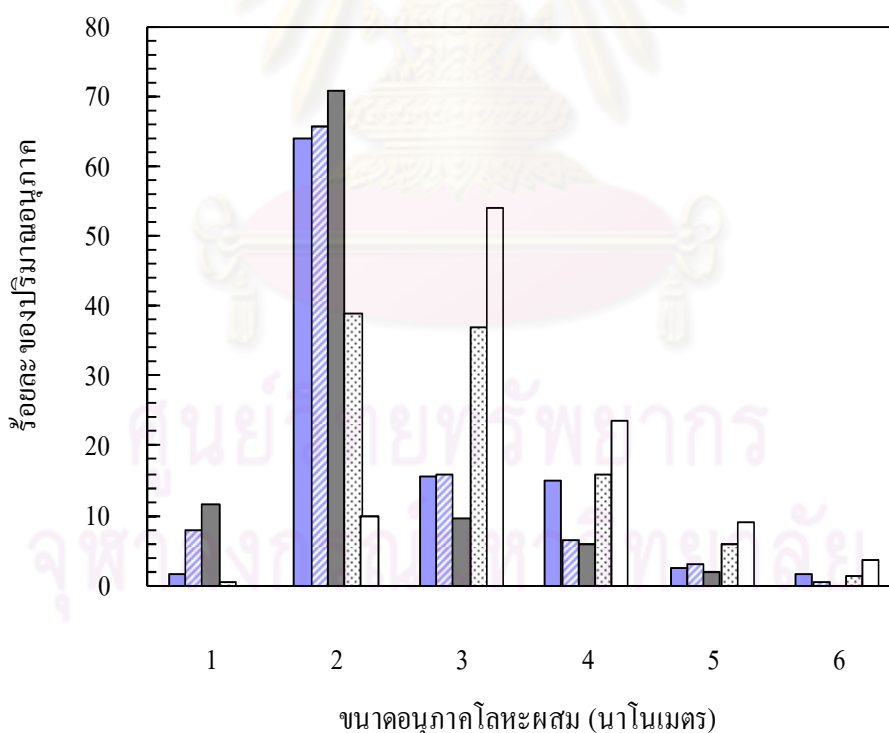
ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ (โมลต่อลิตร)	ร้อยละโดยน้ำหนักของ Pt : Pd	ร้อยละโดยอะตอมของ Pt : Pd	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสม	ขนาดอนุภาคของโลหะผสม (นาโนเมตร)	
				XRD	TEM
0.05	47 : 53	30 : 70	13.54	2.43	2.48±0.99
0.10	47 : 53	31 : 69	12.90	2.42	2.35±0.87
0.15	47 : 53	33 : 67	13.98	2.38	2.11±0.75
0.20	48 : 52	32 : 68	13.31	2.54	2.87±0.95
0.25	47 : 53	32 : 68	14.08	2.68	3.27±0.96

สำหรับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Scherer [61] โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยใช้ข้อมูลที่ระนาบผลึก [220] เนื่องจากตัวรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ ผงคาร์บอนวัลแคนซึ่งผงคาร์บอนวัลแคนมีตำแหน่งของ XRD ที่ขึ้นซ้อนทับกับตำแหน่งของโลหะที่ระนาบ [111] ทำให้ค่าความเข้มที่ระนาบดังกล่าวมีค่าสูงเกินกว่าความเป็นจริงและที่ระนาบ [200] พิกจะมี การซ้อนทับกันบางส่วนกับระนาบ [111] จึงไม่ควรนำมาใช้ในการคำนวณหาขนาดอนุภาคของ โลหะผสม[57-60] จากการทดลองพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม บนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน ที่เตรียมจากสารรีดิวซ์ความเข้มข้นต่างๆ จะมีขนาดอนุภาคโลหะผสมที่แตกต่างกันเล็กน้อยกล่าวคือจะมีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมเฉลี่ยเท่ากับ 2.62 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และจากตารางดังกล่าวพบว่าในกรณีที่ใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันปริมาณของโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนักและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแพลทินัมต่อแพลเลเดียมเริ่มต้นเท่ากับ 1:1 แต่เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมจะมีค่าสูงกว่าแพลทินัมทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมคือ กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกและไดคลอโรแพลเลเดียมมีลักษณะเป็นของแข็งซึ่งจะมีสูตรโมเลกุลดังนี้ H_2PtCl_6 และ $PdCl_2$ ตามลำดับ ในการทดลองจะทำการเตรียมสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกและสารละลายไดคลอโรแพลเลเดียมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกไปเป็นโลหะแพลทินัมจะต้องทำการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของจาก Pt^{+4} ไปเป็น Pt^{+2} และเปลี่ยนจาก Pt^{+2} เป็น Pt^0 ตามลำดับ มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) เท่ากับ +0.726 และ +0.758 โวลต์ ตามลำดับ[43] โดยที่โลหะแพลเลเดียมจะต้องทำการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของจาก Pd^{+2} ไปเป็น Pd^0 มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.915 โวลต์ [43] และเนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมทำในภาวะที่สารละลายเป็นกรด กรดจะทำการชะส่วนออกซิเดชันของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมออกจากตัวรองรับและละลายกลับสู่สารละลายได้ ซึ่งแพลเลเดียมที่อยู่ในสารละลายจะสามารถเกิดการพอกพูนใหม่ (Redeposition) ได้ง่ายกว่าเนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่าแพลทินัม จึงส่งผลให้อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักแพลเลเดียมสูงกว่าแพลทินัม



รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารรีดิวัชเท่ากับ (ก) 0.05 โมลต่อลิตร (ข) 0.10 โมลต่อลิตร (ค) 0.15 โมลต่อลิตร (ง) 0.20 โมลต่อลิตร และ (จ) 0.25 โมลต่อลิตร ที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า

รูปที่ 4.14 แสดงภาพถ่ายโดยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับ พบว่าความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ไม่ได้ส่งผลมากนักต่อการกระจายตัวของอนุภาคโลหะ ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นต่างกันนี้จะมีปริมาณร้อยละของโลหะผสมใกล้เคียงกันและมีการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับอย่างทั่วถึง เนื่องจากการเติบโตของผลึกในขั้นตอนของการล่อผลึกเกิดอันตรกิริยาที่แข่งขันกัน 2 ชนิดคือ การรวมผลึก และการเติบโตของผลึก[20] หากนิวเคลียส (Nuclei) ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนของการเกิดผลึกมีอยู่เป็นจำนวนมากในสารละลาย และไม่มีแรงใดๆ มาเหนี่ยวนำนิวเคลียสนั้นๆ นิวเคลียสดังกล่าวจะเกิดการรวมตัวกันอย่างอิสระและก่อโครงสร้างตามระบบผลึก จนผลึกมีขนาดใหญ่ในสารละลายก่อนที่จะพอกพูนบนตัวรองรับ แต่ในกรณีที่มีการล่อผลึกนิวเคลียสจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการเติบโตของผลึกบนผลึกบริสุทธิ์ทันที ทำให้ขั้นตอนของการรวมผลึกในสารละลายลดลงส่งผลให้ผลึกของโลหะผสมที่ได้จึงมีขนาดเล็ก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 1-6 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 4.15

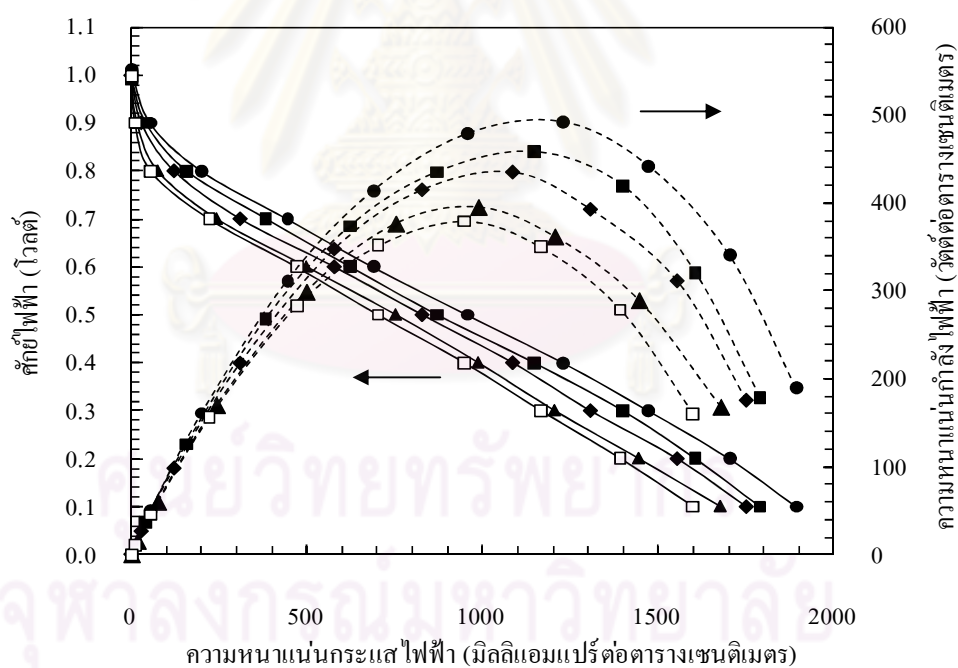


รูปที่ 4.15 การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ เท่ากับ (■) 0.05 โมลต่อลิตร (▨) 0.10 โมลต่อลิตร (■) 0.15 โมลต่อลิตร (▩) 0.20 โมลต่อลิตร และ (□) 0.25 โมลต่อลิตร

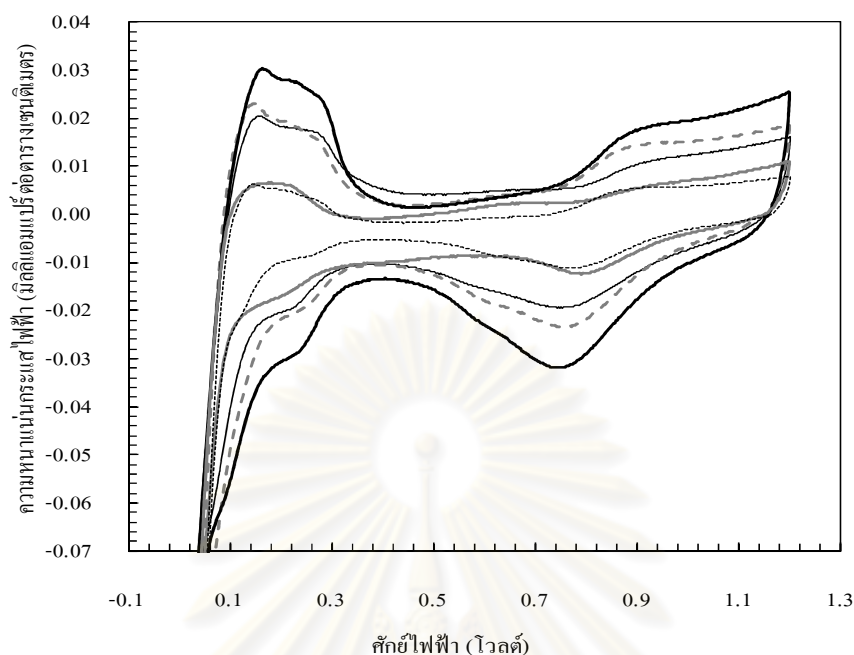
เมื่อพิจารณาร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมที่ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ต่างๆ กันพบว่า เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ ร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณโลหะผสมแพลทินัม แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงกัน กล่าวคือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์เท่ากับ 0.05 0.10 0.15 0.20 และ 0.25 โมลต่อลิตร จะมีร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับเท่ากับ 13.54 12.90 13.98 13.31 และ 14.08 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างจากที่คำนวณก่อนการเตรียม กรณีดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะกรด กรดจะชะส่วนอสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของโลหะที่ทำการเตรียมลงบนตัวรองรับจึงมีค่าน้อยลงจากที่คำนวณก่อนการเตรียม นอกจากนี้ยังพบว่าฟีกของ XRD จะมีฐานกว้างซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนของอสัณฐานเป็นองค์ประกอบ เมื่อคำนวณขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงอาจผิดพลาดได้ และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะซึ่งมีส่วนอสัณฐานอยู่จะได้ภาพถ่าย TEM ที่มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหญ่เกินจริง โดยจะพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์น้อยหรือมากเกินไปจะส่งผลต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากถ้าสารรีดิวซ์ที่ใช้มีความเข้มข้นน้อยเกินไปจะทำให้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นช้าซึ่งมีข้อดีคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก แต่มีข้อเสียคือความเป็นโลหะผสมจะลดลง และถ้าการใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นมากเกินไปจะทำให้ขั้นตอนการเกิดผลึก (Nucleation) สามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วทำให้ภายในสารละลายมีผลึกของโลหะผสมอยู่ในปริมาณสูง ดังนั้นขั้นตอนของการรวมผลึก (Agglomeration) จึงสามารถเกิดขึ้นได้ทันที ส่งผลทำให้ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีขนาดใหญ่และมีลักษณะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์เท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กที่สุดเท่ากับ 2.11 นาโนเมตร

รูปที่ 4.16 แสดงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม แพลเลเดียม ที่เตรียมขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ และทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว เมื่อพิจารณากราฟโพลาริเซชันในช่วงโพลาริเซชันทางเคมีหรือความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุพบว่ามีความแตกต่างกัน ส่วนความต้านทานโอห์มมิกจะมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.05 0.10 0.15 0.20 และ 0.25 โมลต่อลิตร จะมีปริมาณร้อยละโดยอะตอมของโลหะผสมแตกต่างกันไม่มากนัก ทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีขนาดแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ซึ่งขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อพื้นที่ผิวในการ

เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีค่าเท่ากับ 52.88 56.96 67.74 42.79 และ 37.59 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตร ให้ขนาดอนุภาคเล็กที่สุดส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นอื่น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ให้ปริมาณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ประมาณ 579 623 689 498 และ 471 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 435 458 492 395 และ 379 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตร ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดจึงเหมาะต่อการนำมาใช้เป็นภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมต่อไป



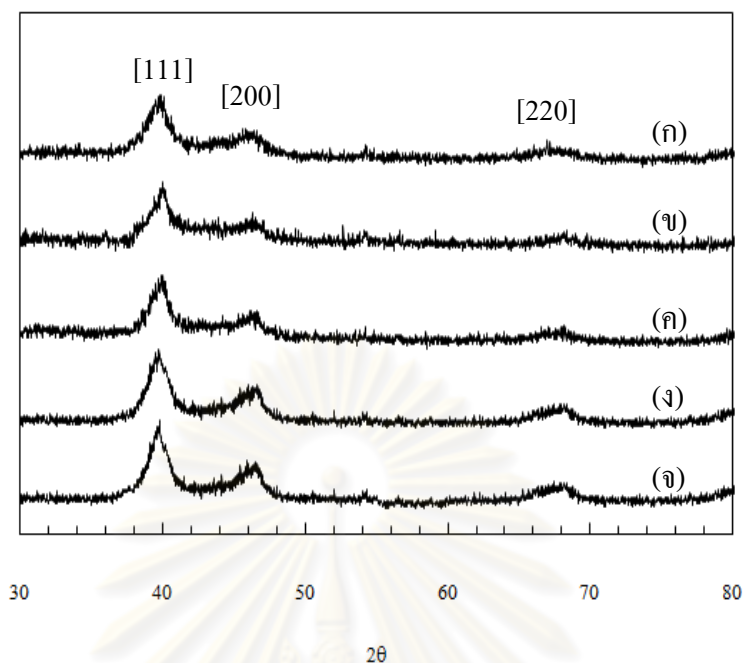
รูปที่ 4.16 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (---) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ เท่ากับ (◆) 0.05 โมลต่อลิตร (■) 0.10 โมลต่อลิตร (●) 0.15 โมลต่อลิตร (▲) 0.20 โมลต่อลิตร และ (□) 0.25 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.17 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทริกของเซลล์เชื้อเพลิงที่เอ็มอีเอเตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เท่ากับ (—) 0.05 โมลต่อลิตร (---) 0.10 โมลต่อลิตร (—) 0.15 โมลต่อลิตร (.....) 0.20 โมลต่อลิตร และ (— · — · —) 0.25 โมลต่อลิตร

4.2.3 ผลของอัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียม

จากงานวิจัยที่ผ่านมา[48] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมากแต่เนื่องจากมีราคาสูง ปัจจุบันงานวิจัยส่วนใหญ่จึงสนใจและพัฒนา ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมเพื่อลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิง ในการศึกษาผลของอัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมจะทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของแพลทินัมต่อแพลเลเดียมในอัตราส่วน 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนัก โดยใช้ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์เท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตร รูปที่ 4.18 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมต่างๆ มีตำแหน่งพีกของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่ตำแหน่งเดียวกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมขึ้นยังคงมีระบบผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic



รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยมีอัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 1:2 (ค) 1:3 (ง) 1:4 และ (จ) 1:5 โดยน้ำหนัก

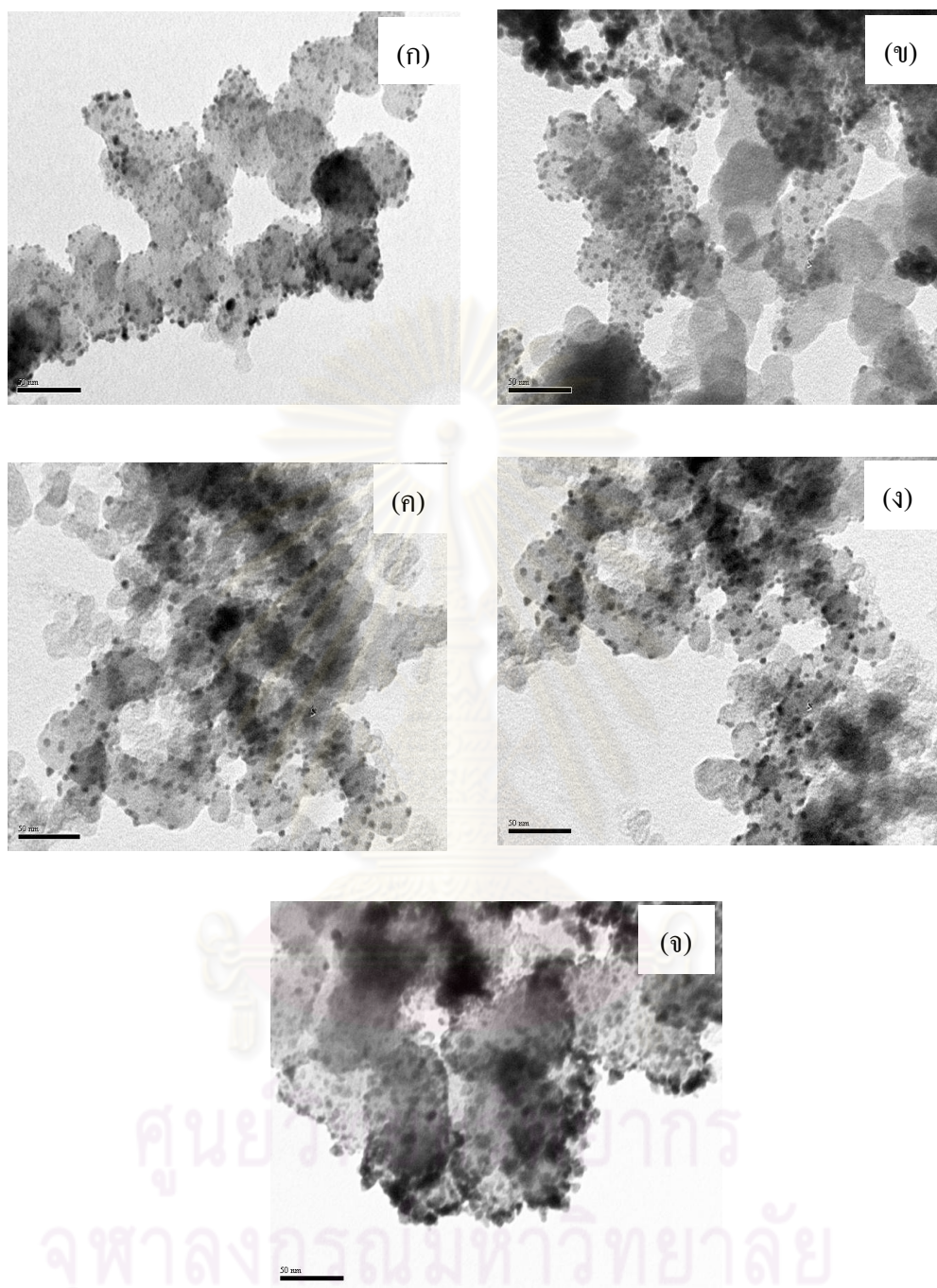
เมื่อสังเกตความกว้างของฐาน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนัก พบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียม ความกว้างของฐาน XRD ที่ระนาบผลึก [220] มีแนวโน้มลดลง กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยการเพิ่มปริมาณแพลเลเดียมจะทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่ได้จากภาพถ่าย TEM กับขนาดอนุภาคที่ได้จากการคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ขนาดอนุภาคของโลหะผสมมีค่าที่ใกล้เคียงกัน และพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมในสารละลายที่แตกต่างกันส่งผลต่อร้อยละโดยอะตอมของโลหะทั้ง 2 ชนิดดังแสดงตารางที่ 4.4 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Berker และคณะ(2009) [61] เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแพลทินัมต่อแพลเลเดียมในสารละลายผสมทำให้ขั้นตอนการเกิดผลึกสามารถเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเพราะแพลเลเดียมมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่สูงกว่าแพลทินัมจึงสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายกว่า ดังนั้นขั้นตอนการรวมผลึกจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลทำให้ผลึกของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมมีขนาดใหญ่ และมีลักษณะรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนได้ง่ายขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณแพลเลเดียม

ตารางที่ 4.4 ร้อยละโดยอะตอม ร้อยละโดยน้ำหนักและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมที่แตกต่างกัน

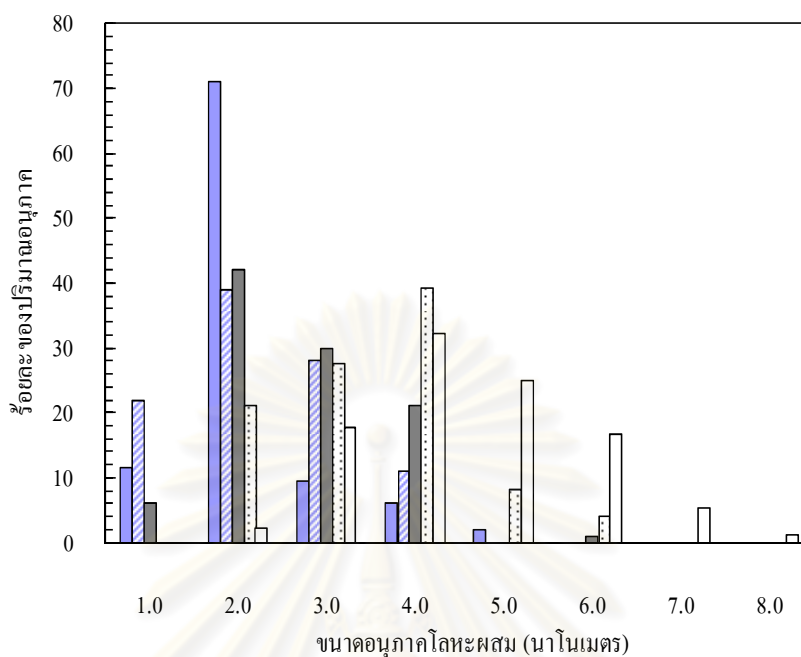
อัตราส่วนโลหะผสม Pt : Pd (โดยน้ำหนัก)	ร้อยละโดยน้ำหนักของ Pt : Pd	ร้อยละโดยอะตอมของ Pt : Pd	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสม	ขนาดอนุภาคของโลหะผสม (นาโนเมตร)	
				XRD	TEM
1:1	47 : 53	33 : 67	13.98	2.38	2.11±0.75
1:2	33 : 67	26 : 74	10.70	2.52	2.26±0.93
1:3	25 : 75	21 : 79	13.90	2.76	2.68 ±0.91
1:4	20 : 80	16 : 84	12.72	3.52	3.46±1.00
1:5	18 : 82	11 : 89	12.01	4.96	4.51±1.18

รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ปริมาณโลหะผสมแตกต่างกัน พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดที่ใหญ่ขึ้นและมีการกระจายตัวลดลง และจากการสุ่มวัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่าย TEM จำนวน 200 อนุภาค พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมที่แตกต่างกัน จะมีการแจกแจงของขนาดอนุภาคในช่วง 1-8 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.20

เมื่อพิจารณาร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมต่างๆ กัน พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างโลหะทั้ง 2 ชนิด ค่าร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับจะมีค่าใกล้เคียงกัน กล่าวคือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนัก จะมีร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับเท่ากับ 13.98 10.70 13.90 12.72 และ 12.01 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างจากที่คำนวณก่อนการเตรียม กรณีดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากภาวะที่ใช้ในการทดลองที่เป็นกรด กรดจึงสามารถชะส่วนอสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของโลหะผสมที่ทำการเตรียมลงบนตัวรองรับจึงมีค่าน้อยลงจากที่คำนวณก่อนการเตรียม



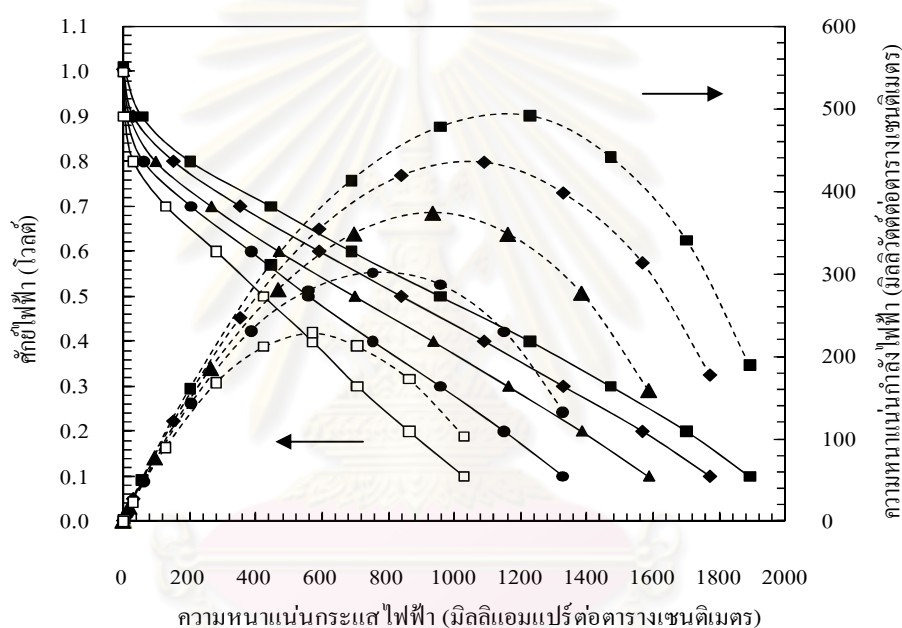
รูปที่ 4.19 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมที่ปริมาณโลหะเท่ากับ (ก) 1:1 (ข) 1:2 (ค) 1:3 (ง) 1:4 และ (จ) 1:5 โดยน้ำหนักรที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า



รูปที่ 4.20 การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมต่อแพลเลเดียมต่างๆ เท่ากับ (■) 1:1 (▨) 1:2 (■) 1:3 (▤) 1:4 และ (□) 1:5 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.21 แสดงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมต่างๆ และทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว พบว่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุที่อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมแตกต่างกัน กล่าวคือการเพิ่มปริมาณแพลเลเดียมจะทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีขนาดใหญ่ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นลดลง ส่วนความต้านทานโอห์มมิกจะมีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมต่างๆ จะมีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักโลหะใกล้เคียงกัน ซึ่งเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเตรียมเป็นขั้วอิเล็กโทรดโดยกำหนดให้มีปริมาณโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จะทำให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมมีความหนาของขั้วอิเล็กโทรดที่ไม่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 โดยน้ำหนัก ให้ปริมาณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ประมาณ 689 591 469 385 และ 280 มิลลิแอมแปร์ต่อ

ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 492 436 374 301 และ 228 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดจึงเหมาะ ต่อการนำมาใช้เป็นภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เนื่องจากมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและ แพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก มาทำการศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์ เชื้อเพลิงต่อไป



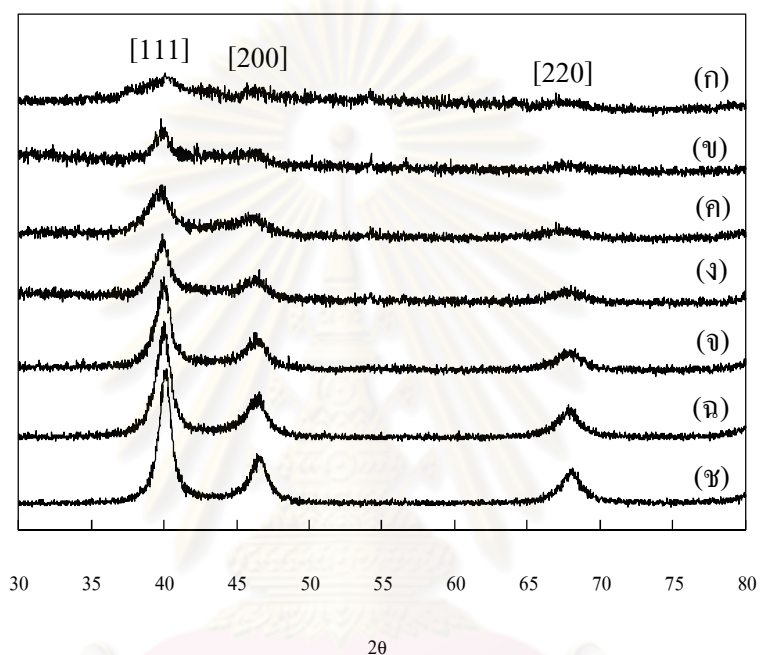
รูปที่ 4.21 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (---) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและแพลเลเดียมต่างๆ เท่ากับ

(■) 1:1 (◆) 1:2 (▲) 1:3 (●) 1:4 และ (□) 1:5

4.2.4 ผลของปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมา [62-63] พบว่าความหนาแน่นของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมาก กล่าวคือขั้วอิเล็กโทรดที่บางจะทำให้ความต้านทานภายในเซลล์ลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะบนตัวรองรับเท่ากับร้อยละ 5 10 20 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก โดยความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่ใช้เท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตร และอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและ

แพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 จากรูปที่ 4.22 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมที่ปริมาณโลหะผสมแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ปริมาณโลหะผสมต่างๆ มีตำแหน่งพีกของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่ตำแหน่งเดียวกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นยังคงมีระบบผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic หรืออาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มปริมาณโลหะผสมไม่ส่งผลต่อระดับความเป็นผลึก



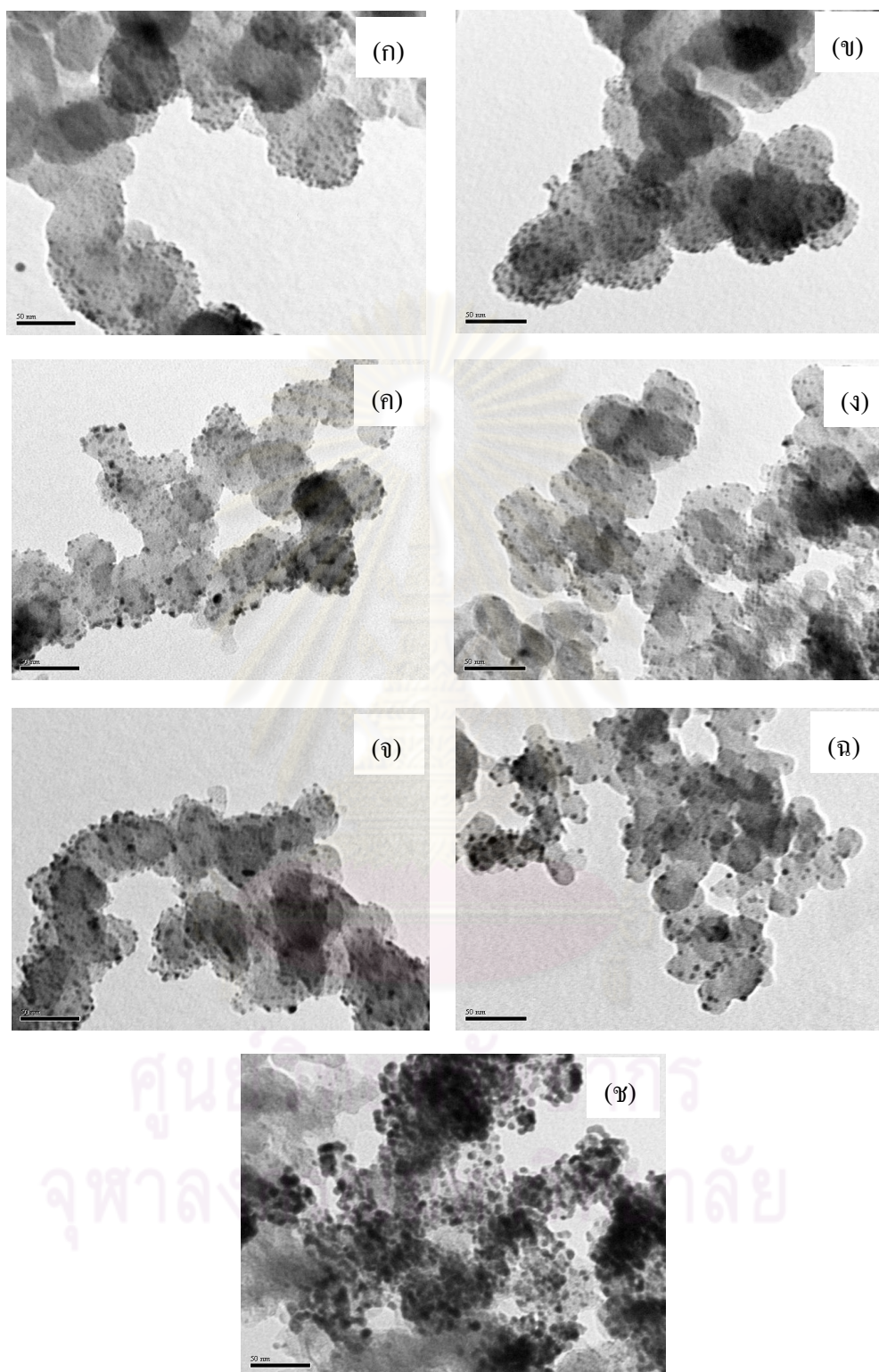
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยมีปริมาณโลหะผสมเท่ากับร้อยละ (ก) 5 (ข) 10 (ค) 20 (ง) 30 (จ) 40 (ฉ) 50 และ (ช) 60 โดยน้ำหนัก

เมื่อสังเกตลักษณะของความเข้มพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่ร้อยละโดยน้ำหนักต่างๆ กัน พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกสูงขึ้น ซึ่งกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ฝั่งแคโทดจะอาศัยความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างผลึกของโลหะ (Geometric effect) เมื่อความเป็นผลึกสูงขึ้นปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนก็จะสามารถเกิดได้ดีขึ้น [64-65] อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกจะส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน กล่าวคือเมื่อความเป็นผลึกสูงขึ้นขนาดอนุภาคที่ได้จากการคำนวณจากสมการของ Scherrer ก็จะเพิ่มสูงขึ้นเช่นกันซึ่งอาจส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ตารางที่ 4.5 แสดงร้อยละโดยอะตอม ร้อยละโดยน้ำหนัก

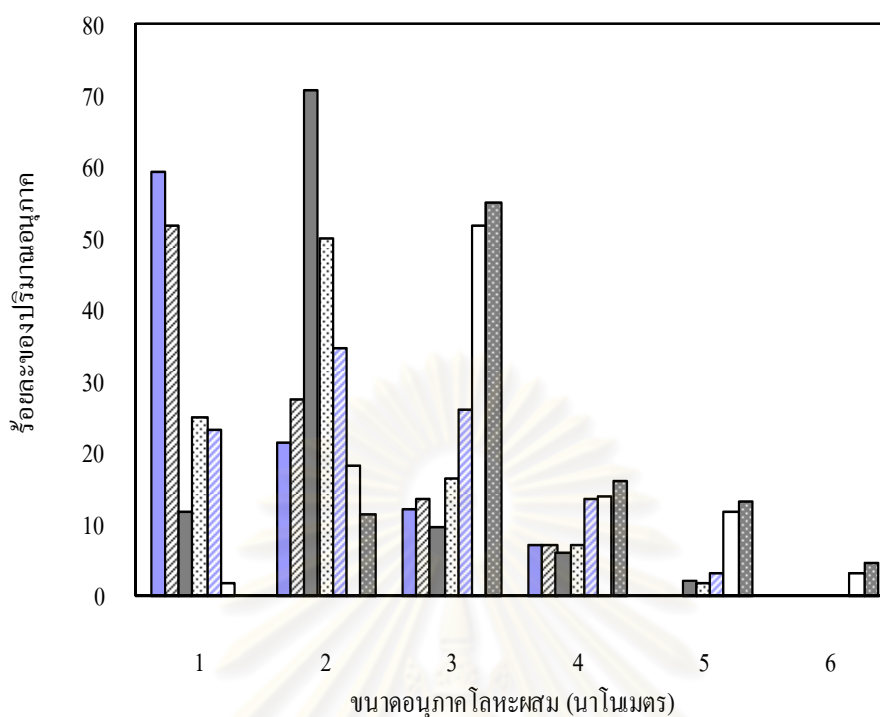
ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียม โดยใช้ปริมาณโลหะผสมที่แตกต่างกัน พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน จะไม่ส่งผลต่ออัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมของโลหะทั้ง 2 ชนิด และเมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการคำนวณขนาดอนุภาคจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD กับขนาดอนุภาคที่ได้จากภาพถ่าย TEM จะสังเกตได้ว่าการเพิ่มปริมาณโลหะในช่วงร้อยละ 5 ถึง 40 โดยน้ำหนัก จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเพียงเล็กน้อยหรืออาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มปริมาณโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับในช่วงแรกจะไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับเป็นร้อยละ 50 และ 60 โดยน้ำหนัก อนุภาคของโลหะผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะบนตัวรองรับ ปริมาณของประจุของโลหะที่ลอยอย่างอิสระอยู่ในสารละลายจะมีจำนวนเพิ่มขึ้น ทำให้ขั้นตอนการรวมผลึกสามารถเกิดได้ง่ายกว่าขั้นตอนการพอกพูน อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น [65] อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้ง 2 เทคนิค ยังคงอยู่ในขอบเขตของขนาดอนุภาคที่สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีได้ โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา[66-67] พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0.9-4.7 นาโนเมตร จะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน

รูปที่ 4.23 แสดงภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับแตกต่างกัน พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะผสมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นและมีการกระจายตัวลดลง และตัวเร่งปฏิกิริยามีการแจกแจงของขนาดอนุภาคในช่วง 1-5 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวแบบปกติดังแสดงในรูปที่ 4.24 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับเท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนักจะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดเท่ากับ 1.74 นาโนเมตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.23 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมที่ปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ (ก) 5 (ข) 10 (ค) 20 (ง) 30 (จ) 40 (ฉ) 50 และ (ช) 60 โดยน้ำหนัก ที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า



รูปที่ 4.24 การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยใช้ปริมาณของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนต่างๆ เท่ากับ (■) 5 (▨) 10 (■) 20 (▨) 30 (▨) 40 (□) 50 และ (■) 60 โดยน้ำหนัก

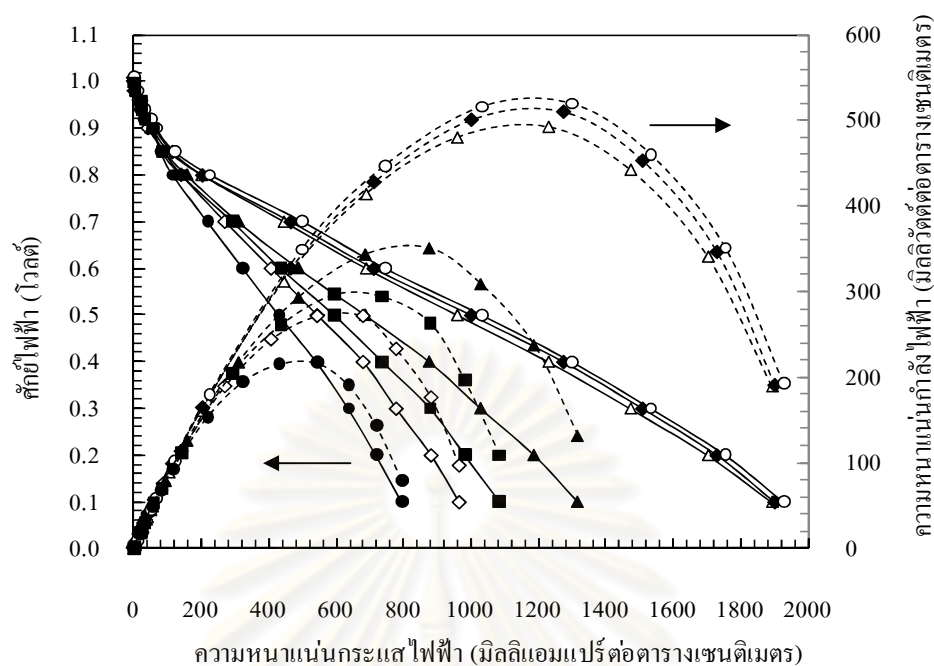
รูปที่ 4.25 แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว โดยภาวะที่ใช้ทดสอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐานและให้ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ตารางที่ 4.5) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งชี้ถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน แม้ว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดที่แตกต่างกัน โดยปกติแล้วเมื่อมีอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กจะส่งผลให้พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยามีปริมาณมากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคงมีค่าสูงขึ้น แต่จากการทดลองกลับส่งผลที่แตกต่างกันอย่างเด่นชัดในช่วงของการสูญเสียจากความต้านทานโอห์มมิก ซึ่งลักษณะดังกล่าวอาจเป็นผลมาจากการเตรียมสารละลายเพื่อใช้พอกพูนชั้นอิเล็กโทรดได้ทำให้เกิดข้อจำกัดขึ้นในระบบ 3 เฟส (Three phase boundary layer) บนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมของปริมาณเนฟิออนกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวมาก แต่ยังคงมีสัดส่วนของเนฟิออนที่ไม่เพียงพอจึงต้องมีการศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมกับพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานได้อย่างมี

ประสิทธิภาพสูงที่สุด อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ผ่านมา [51] พบว่าการใช้สัดส่วนของเนฟิออนที่ร้อยละ 33 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดประสิทธิภาพสูงที่สุด ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวได้เปลี่ยนแปลงสัดส่วนของเนฟิออนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 3-4 นาโนเมตร ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีขนาดที่เล็กลงหรือมีพื้นที่ผิวมากขึ้นสัดส่วนดังกล่าวจึงอาจต้องเปลี่ยนแปลงไป เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมที่ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนเท่ากับ 5 และ 10 ให้ประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงต่ำเนื่องจากปริมาณโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับที่ลดลงได้ส่งผลให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4.5) ดังนั้นการสูญเสียเนื่องจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วอิเล็กโทรดจึงเพิ่มขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมที่ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนเท่ากับ 20 30 และ 40 จะให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแตกต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากมีความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกันและมีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเล็กจึงช่วยลดปัญหาการเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูง และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนมากกว่า 40 พบว่าประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนมากกว่า 40 จะส่งผลให้รูพรุนขนาดเล็ก (Micro porous) ของตัวรองรับมีปริมาณลดลงเหลือแต่รูพรุนขนาดใหญ่ (Macro porous) ดังแสดงในรูปที่ 4.26 ซึ่งปริมาณรูพรุนที่ลดลงทำให้ระบบจัดการน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวลดลงจึงเกิดปัญหาน้ำท่วม (Flooding) อีกทั้งยังส่งผลต่อการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยาที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมที่ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับเท่ากับ 50 และ 60 จึงต่ำลง และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมด้วยปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนนี้จะมีความหนาอนุภาคใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนอื่นๆ ประมาณ 2 เท่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [68] เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ (ตารางที่ 4.5) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมที่ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนเท่ากับ 40 มีประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีที่สุดคือ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 745 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 520 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

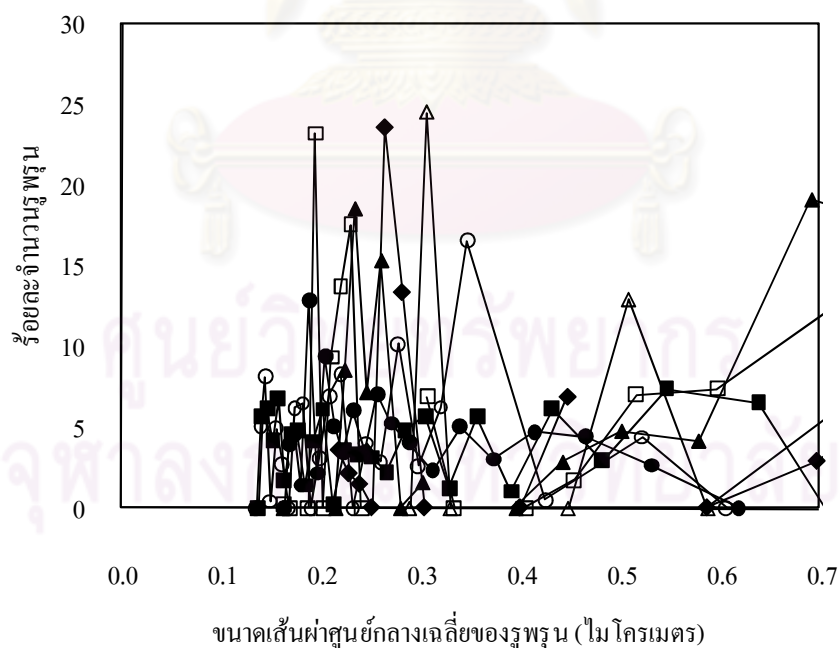
ตารางที่ 4.5 ร้อยละโดยอะตอม ร้อยละโดยน้ำหนัก ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา รูพรุนและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้ปริมาณโลหะผสมที่แตกต่างกัน

ร้อยละของโลหะผสมที่ใช้เตรียม	ร้อยละโดยน้ำหนักของ Pt : Pd	ร้อยละโดยอะตอมของ Pt : Pd	ร้อยละของโลหะผสมจากเทคนิค EDX	$E_{10 \text{ mA/cm}^2}$ (โวลต์)	$J_{0.6}$ โวลต์ (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	ความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (มิลลิเมตร)	รูพรุน		ขนาดอนุภาคของโลหะโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
							การกระจายตัวของรูพรุน (ไมโครเมตร)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)	XRD	TEM
5	47 : 53	33 : 67	2.00	0.961	407	0.208±0.015	0.16-0.47	0.28±0.57	1.94	1.74±0.89
10	48 : 52	32 : 68	6.07	0.963	488	0.199±0.010	0.13-0.52	0.30±0.33	2.03	1.87±0.86
20	47 : 53	33 : 67	13.98	0.975	689	0.194±0.013	0.16-0.60	0.61±1.27	2.38	2.11±0.75
30	47 : 53	31 : 69	17.78	0.979	712	0.189±0.019	0.21-0.69	0.59±1.10	2.89	2.19±0.84
40	49 : 51	35 : 65	24.10	0.982	745	0.188±0.017	0.14-0.64	0.42±1.02	3.41	2.25±0.96
50	50 : 50	34 : 66	32.78	0.963	435	0.176±0.012	0.27-2.40	0.71±1.08	4.57	3.09±1.07
60	49 : 51	34 : 66	40.71	0.958	324	0.159±0.013	0.20-1.82	0.90±1.05	5.12	3.23±0.99

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



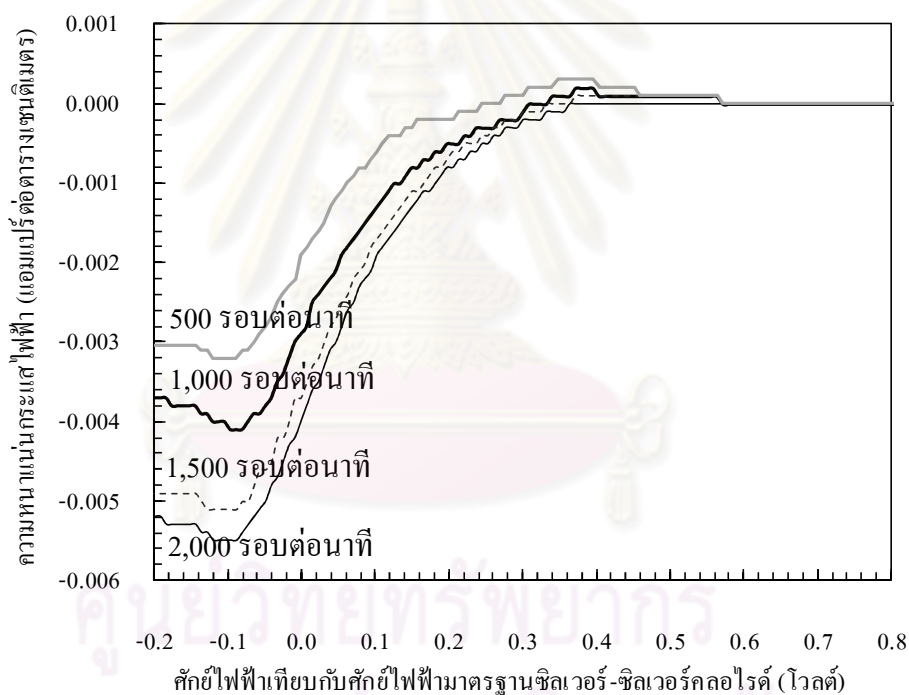
รูปที่ 4.25 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (---) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้ปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ (◇) 5 (▲) 10 (△) 20 (◆) 30 (○) 40 (■) 50 และ (●) 60 โดยน้ำหนัก



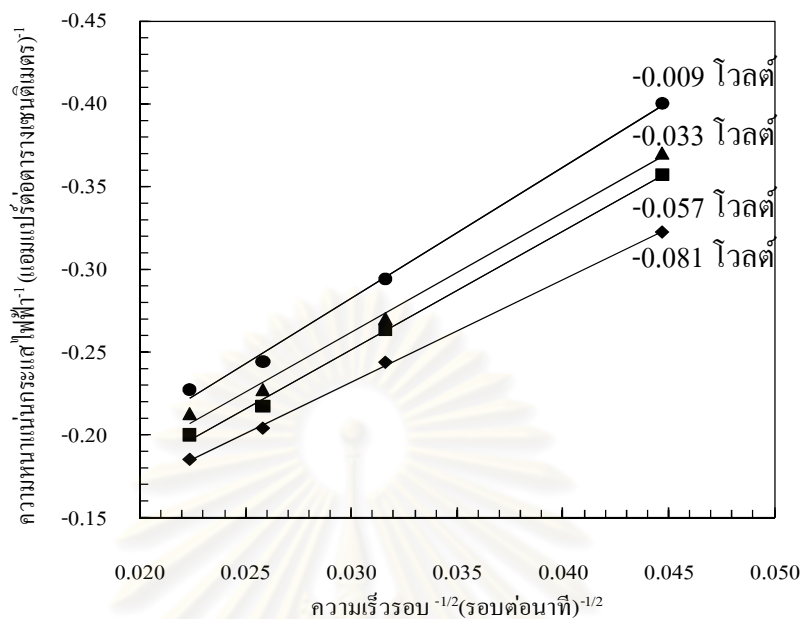
รูปที่ 4.26 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเอมีเอที่เตรียมขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้ปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ (△) 5 (○) 10 (□) 20 (▲) 30 (■) 40 (●) 50 และ (◆) 60 โดยน้ำหนัก

4.3 การศึกษาผลึกการเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม

รูปที่ 4.27 แสดงกราฟโวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของปฏิกิริยารีดักชันในกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีบนขั้วอิเล็กโทรดแบบหมุน เพื่อศึกษาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับที่เตรียมขึ้น ในทำการทดสอบจะใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเป็นขั้วอิเล็กโทรดใช้งาน ภาวะการทำงานจะใช้วิธีการทดสอบเช่นเดียวกับการทดสอบโวลแทมเมทรีแบบรอบ แต่ป้อนแก๊สออกซิเจนให้กับสารละลายกรดซัลฟิวริกแทนการป้อนแก๊สไนโตรเจนและเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบในการหมุนที่ค่าต่างๆ กัน คือ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที



รูปที่ 4.27 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบต่างๆ



รูปที่ 4.28 กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วยกกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

จากกราฟพบว่า โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นสามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงแรกเป็นการควบคุมปฏิกิริยาโดยจลนพลศาสตร์ (Kinetic controlled region) ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยที่ช่วงนี้การแพร่จะไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ ดังนั้นค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จึงไม่ขึ้นกับความเร็วยกของการหมุน โดยจากกราฟจะสังเกตได้ว่าที่ค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.4 ถึง 0.2 โวลต์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกันในทุกๆ ความเร็วยกของการหมุน ในขณะที่ช่วงที่สองเป็นการควบคุมแบบผสม (Mix controlled region) ซึ่งเป็นช่วงที่มีผลของทั้งจลนพลศาสตร์และการแพร่เกิดควบคู่กัน โดยสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มความเร็วยกของการหมุนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะดังกล่าวปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.2 ถึง -0.1 โวลต์ และช่วงสุดท้ายเป็นการควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion Controlled region) โดยพบว่าเมื่อระบบเข้าสู่ช่วงของการแพร่อย่างสมบูรณ์ค่ากระแสไฟฟ้าที่วิเคราะห์ได้จะแตกต่างกันตามความเร็วยกของการหมุน โดยการควบคุมของการแพร่จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง -0.1 ถึง -0.2 โวลต์

เมื่อนำผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ไปคำนวณเพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา โดยทำการคำนวณในช่วงของการควบคุมแบบผสมสำหรับในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาถูก

เตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางบนขั้วอิเล็กโทรดขนาดเล็ก การใช้สมการของ Koutecky-Levich [42] ในการคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องจะมีความถูกต้องที่สุดโดยสมมติให้อันดับของการเกิดปฏิกิริยาเป็น 1 แสดงในสมการที่ (4.3)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (4.3)$$

โดยที่ B มีค่าแสดงดังสมการที่ (4.4)

$$B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_{O_2} \quad (4.4)$$

เมื่อ i คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากกราฟ 4.27 i_k คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ D คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจน (1.9×10^{-5} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) ω คือความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้า (รอบต่อวินาที) ν คือความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ (0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และ C_{O_2} คือความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริก (1.1×10^{-6} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)[69] ซึ่งเมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง $\omega^{-1/2}$ และ i^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 4.28 จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงโดยมีค่า $1/B$ เป็นความชันของสมการ จากการคำนวณได้ค่า B และเมื่อแทนลงในสมการที่ 4.4 จะได้จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาดังแสดงในตาราง 4.6 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมที่เตรียมขึ้นมีค่าที่ได้จากการคำนวณจะมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 4.057 หรืออาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมมีวิธีการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีที่ระบุว่า การเกิดปฏิกิริยาของ โลหะแพลทินัมหรือ โลหะผสมที่มีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบจะเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน[1]

ตารางที่ 4.6 จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียม

E (V/Ag/AgCl)	$1/i_k$	i_k	$1/B$	B	n
-0.009	45.343	0.022	7901.4	1.266×10^{-4}	3.722
-0.033	40.249	0.025	7349.9	1.361×10^{-4}	4.001
-0.057	36.802	0.027	7151.1	1.398×10^{-4}	4.394
-0.081	33.217	0.030	6694.5	1.494×10^{-4}	4.393
				ค่าเฉลี่ย	4.057

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทำงานออกเป็น 2 ส่วนย่อย โดยงานส่วนแรกเป็นการศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเตรียมเอ็มอีเอโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด และการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนบนเมมเบรนโดยใช้ 2 เทคนิค คือ เทคนิคการพ่นและเทคนิคการลอก จากการศึกษาพบว่า การเตรียมเอ็มอีเอด้วยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมหรือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมจะให้ผลการทดลองไปในทางเดียวกัน กล่าวคือการเตรียมเอ็มอีเอบนขั้วอิเล็กโทรดและบนเมมเบรนจะส่งผลเล็กน้อยต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก แต่จะส่งผลอย่างมากต่อความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุและศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด และเอ็มอีเอที่เตรียมโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด มีความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุต่ำสุด และมีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวในระบบแก๊สไฮโดรเจน-ออกซิเจน

งานส่วนที่สองจะเป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมโดยใช้กระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการลอก โดยใช้การเตรียมเอ็มอีเอที่ดีที่สุดจากงานส่วนแรกซึ่งก็คือการเตรียมเอ็มอีเอด้วยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก โดยศึกษาถึงปัจจัยในการเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วอิเล็กโทรด โดยทำการปรับปรุงผงคาร์บอนวัลแคนเป็นชั้นแพร่แก๊ส จากการศึกษาพบว่า การปรับปรุงพื้นผิวของผงคาร์บอนวัลแคนเพื่อมาใช้เป็นชั้นแพร่แก๊ส โดยใช้กรดที่มีความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร ซึ่งจะส่งผลให้ค่าและความต้านทานของชั้นแพร่แก๊สลดลง และภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมคือ ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์เท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างโลหะแพลทินัมและแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก และปริมาณโลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับเท่ากับร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่ภาวะนี้จะมีขนาดอนุภาคประมาณ 2.25 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ เมื่อนำเอ็มอีเอที่เตรียมขึ้นโดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอกได้ไปทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวทำการทดสอบโดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด อัตราการป้อนแก๊สทั้งสองชนิด

เท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวจะให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 745 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ และให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 520 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีวิธีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบ 4 อิเล็กตรอน

5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาภาวะที่เหมาะสมของอุณหภูมิและความดันในการอัดประกอบเอ็มอีเอเพื่อลดการสูญเสียประสิทธิภาพที่มีผลมาจากความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุและความต้านทานโอห์มมิกสำหรับวิธีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการลอก



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] Kinoshita K. Electrochemical Oxygen Technology, John Wiley & Sons, 1992.
- [2] Wolf V., Hubert A.G. and Arnold L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, Vol. 2: Electrocatalysis, New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [3] Khoperia T.N. Electroless deposition in nanotechnology and ULSI, Microelectronic Engineering 69 (2003): 358-390.
- [4] FCTec, Fuel Cell Test and Evaluation Center. Proton Exchange Membrane Fuel Cells [online]. Available from: http://www.fctec.com/fctec_types_pem. [2008, January 29].
- [5] โครงการพัฒนาสารกึ่งตัวนำไฮโดรเจน (ออนไลน์). แหล่งที่มา : <http://www.eri.chula.ac.th/achieve/07jan09/Drวิทยา.pdf> [2552, เมษายน 9].
- [6] Barbir F. PEM fuel cells: Theory and practice, California: Elsevier Academic Press, 2005.
- [7] Ryan P., Hayre O., Cha S.W., Colella W. and Prinz F.B. Fuel cell fundamentals, New York: John Wiley & Sons LTD., 2003.
- [8] Nafion membrane [online]. Available from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion> [2007, September 2].
- [9] Appleby A.J., and Foulkes F.R. Fuel cell handbook, New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [10] Terrance W. Dynamic Electrochemistry Transport, and Mechanistic Insight, Proceedings of the fuel cell technology workshop, King Mongkut' s University of Technology Thonburi, 2000.
- [11] How Stuff Works, Learn how Everything Works. How Fuel Cells Work [online]. Available from: <http://www.howstuffworks.com/fuel-cell2.htm> [2007, June 05].
- [12] Metha V., and Cooper J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, Journal of Power Sources, 114, (2003): 32-53.
- [13] Wolf V., Hubert A.G. and Arnold L. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 1: Fundamentals and survey of systems, New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [14] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า, พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.

- [15] Chemical vapor deposition [online]. Available from: <http://chiuserv.ac.nctu.edu.tw>
[2009, April 9].
- [16] Sun, L., Ran, R., Wang G., and Shao, Z. Fabrication and performance test of a catalyst-coated membrane from direct spray deposition, Solid State Ionics 179, (2008): 960–965.
- [17] Wilson, M.S., and Gottesfeld, S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, Journal of applied electrochemistry 22, (1992): 1-7.
- [18] วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. คະຕະໂລຈີສแบบเฮทเทอโรจีเนียส-หลักทฤษฎีและการประยุกต์, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- [19] Answer.com, Online Dictionary, Encyclopedia and much more. Catalysis [online]. Available from: <http://www.answers.com/topic/catalysis?cat=technology>
[2008, January 17].
- [20] Smith W., Hashemi J. Foundations of Material Science and Engineering, New York: McGraw-Hill, 2004.
- [21] Crystallization [online]. Available from:
<http://info.lu.farmingdale.edu/depts/met/met205/crystallization.html> [2009, April 9].
- [22] สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution). (ออนไลน์) แหล่งที่มา:
http://www.elecnet.chandra.ac.th/learn/courses/5513101/chaptor_4/substitution.html
[2009, April 9].
- [23] สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (Interstitial solid solution). (ออนไลน์) แหล่งที่มา:
http://www.elecnet.chandra.ac.th/learn/courses/5513101/chaptor_4/interstition.html
[2009, April 9].
- [24] Crystal structure-Wikipedia, the free encyclopedia [online]. Available from:
http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_lattice [2009, April 9].
- [25] Geus J.W., Production and thermal pretreatment of supported catalysts, Amsterdam: Elsevier, 1983.
- [26] Schlesinger M., Paunovic M. Modern Electroplating, New York: John Wiley & Sons. 4th edition, 2000.
- [27] Chepuri R.K., Trivedi D.C. Chemical and electrochemical depositions of platinum groups metal and their applications, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005): 613-631.

- [28] Cuboctahedron-Wikipedia, the free encyclopedia [online]. Available from:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Cuboctahedron> [2009, April 9].
- [29] KidH2 : Hydrogen fuel cell energy education lesson plans [online]. Available from:
http://www.kidh2.org/images/learn/pem_bz_.jpg [2009, April 9].
- [30] Ralph T.R., Hogarth M.P. Catalysis for low temperature fuel cells Part I: The cathode challenges, Platinum metals Reviews 49 (2002): 3-14.
- [31] Kim K. Electrochemical oxygen technology, New York: John Willey & Sons, 1992.
- [32] Xianguo L. Principles of Fuel Cells, Taylor & Francis Group, 2005.
- [33] Lister S., McLean G. PEM fuel cell electrodes: a review, Journal of power sources 130 (2003): 61-76.
- [34] Epsilon. Linear Sweep Voltammetry/ Cyclic Voltammetry [online]. Available from:
<http://www.epsilon-web.com/Ec/manual/Techniques/CycVolt/cv.html>.
[2007, June 14].
- [35] Wood D.L., Yi J.S., Nguyen T.V. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells, Electrochimica Acta 43 (1998): 3795-3809.
- [36] ECO CHEMIE. Electrochemical Impedance Spectroscopy [online]. Available from:
<http://www.ecochemie.nl>. [2007, March 17].
- [37] Foulkes F.R., Fuel cell handbook (fifth edition), New York: Van Nostrand Reinhold, 2000.
- [38] Larminie J., Dick A. Fuel cell systems explained, Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- [39] โชคชัย มนต์ประสาน. ไฟฟ้าเคมี, สำนักพิมพ์พี เอส พี สนพ, 2543.
- [40] พวงน้อย อักษรทอง. ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry), สำนักพิมพ์สำนักคณะกรรมการ
อุดมศึกษา, 2544.
- [41] ลาวัลย์ ศรีพงษ์. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า, คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2543.
- [42] BASi Platinum wire auxiliary electrodes [online]. Available from:
www.basinc.com/products/ec/auxele.html [2009, April 9]
- [43] Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: John Wiley & Sons. 2nd Edition, 2000.

- [44] Song S.Q., Liang Z.X., Zhou W.J., Suna G.Q., Xina Q., Stergiopoulos V. and Tsiakaras P. Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance, Journal of Power Sources 145 (2005): 495–501.
- [45] Travitsky N., Ripenein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cell, Journal of power sources 161 (2006): 782-789.
- [46] Tang H., Wang S., Jiang S.P. and Pan M. A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells, Journal of Power Sources, 170 (2007): 140–144.
- [47] Tang H., Wang S., Jiang S.P., Pan M. and Ruana Y. Performance of direct methanol fuel cells prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane (CCM), Electrochimica Acta 52 (2007): 3714–3718.
- [48] Cho Y.H., Choi B., Park H.S., Sung Y.E. Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell. Electrochemistry Communications 9 (2007): 378–381.
- [49] Beard K.D., Zee J.W.V. and Monnier J.R. Preparation of carbon-supported Pt–Pd electrocatalysts with improved physical properties using electroless deposition methods, Applied Catalysis B: Environmental 88 (2009): 185-193.
- [50] วิรุพห์ ตรงชวนกิจ. ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์เตรียมโดยกระบวนการร่วมของการทำให้ชุ่มกับการหล่อผลึกสำหรับการรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์, 2551.
- [51] ศศิกานต์ เอ็นดู. ผลของตัวแปรต่อการเตรียมเอ็่มอีเอในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์, 2550.
- [52] Guha A., Lu W., Zawodzinski T.A. Jr., Schiraldi D.A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. Carbon 45 (2007): 1506–1517.
- [53] Speciality carbon blacks-Cabot corporation [online]. Available from: <http://www.cabot-corp.com/Specialty-Carbon-Blacks/Downloads/DL200808140915PM2185> [2009, April 9]

- [54] Paganin V.A., Ticianelli E.A., Gonzalez E.R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996): 297–304.
- [55] Hyun M.S., Kim S.K., Lee B., Peck D., Shul Y., Jung D. Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. Catalysis Today 132 (2008): 138–145.
- [56] Amanda C.G., Valdecir A.P., Edson A.T. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. Electrochimica Acta 53 (2008): 4309–4315
- [57] แพลเลเดียม (ออนไลน์). แหล่งที่มา : <http://th.wikipedia.org/wiki/> [2552, สิงหาคม 18].
- [58] แพลทินัม (ออนไลน์). แหล่งที่มา : <http://th.wikipedia.org/wiki/> [2552, สิงหาคม 18].
- [59] Kadirgan F., Beyhan S., Atilan T. Preparation and characterization of nano-sized Pt–Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. International Journal of Hydrogen Eenergy (2009): article in press.
- [60] Warren B.E. X-ray Diffraction. Addison-Wesley, 1996.
- [61] Berker F., Ays B., Inci E. Effect of Pd loading in Pd-Pt bimetallic catalysts doped into hollow core mesoporous shell carbon on performance of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 193 (2009): 17–23.
- [62] Lin J.H., Chen W.H., Su Y.J., Ko T.H. Effect of gas diffusion layer compression on the performance in a proton exchange membrane fuel cell. Fuel 87 (2008): 2420–2424.
- [63] Abaoud H.A., Ghouse M., Lovell K.V., Al-Motairy G.N. A hybrid technique for fabricating PEMFC's low platinum loading electrodes. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005): 385 – 391.
- [64] Min M.K., Cho J., Cho K., Hasuck K. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. Electrochimica Acta 45 (2000): 4211-4217.
- [65] Mayrhofer K.J.J., Blizanac B.B., Arenz M., Stamenkovic V.R., Ross P.N., Markovic N.M. Electrooxidation of CO on uniform arrays of Au nanoparticles: effects of particle size and interparticle spacing. Journal of Physical Chemistry B 109 (2005): 14433–14440.

- [66] Pozio A., Francesco M.D., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. Journal of Power Sources 105 (2002): 13-18.
- [67] Wang X., Hsing I. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica Acta 47 (2002): 2981-2987.
- [68] Vengatesan S., Kim H.J., Kim S.K., Oh I.H., Lee S.Y., Cho E.A., Ha H.Y., Lim T.H. High dispersion platinum catalyst using mesoporous carbon support for fuel cells. Electrochimica Acta 54 (2008): 856-861.
- [69] Sabzi R. E. Electrocatalytic Oxidation of Thiosulfate at Glassy Carbon Electrode Chemically Modified with Cobalt Pentacyanonitrosylferrate. Journal of Brazillian Chemical Society 16 (2005): 1262-1268.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



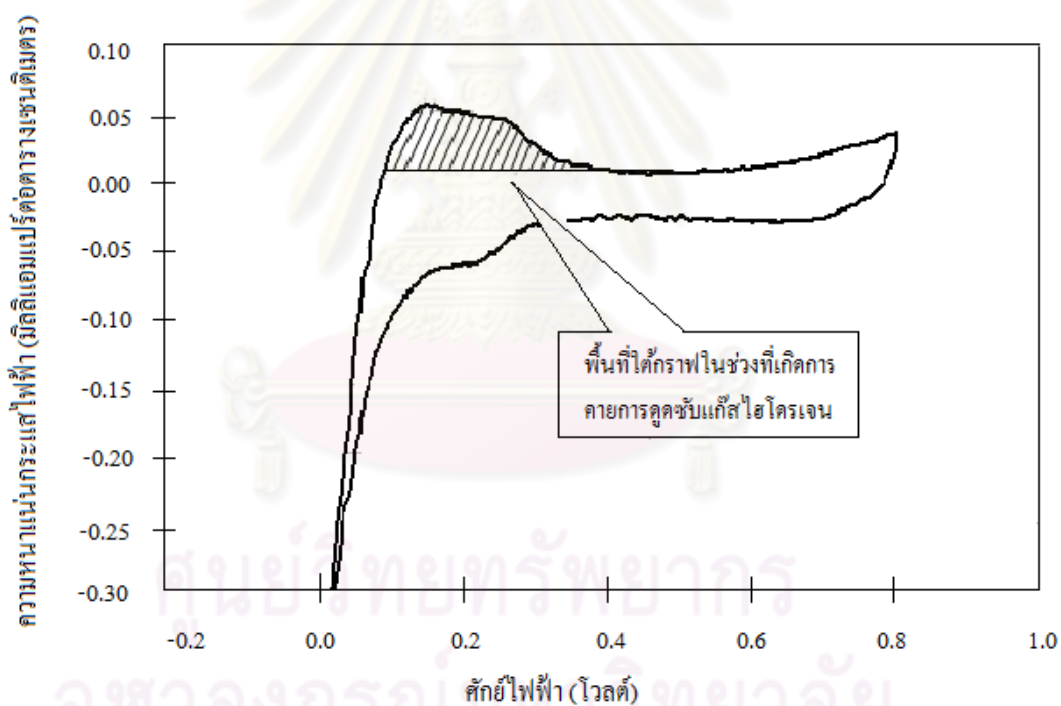
ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีซึ่งเป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดจะได้กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีออกมา ซึ่งจากกราฟนี้จะสามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical surface area, ECA) ได้ โดยเริ่มจากการคำนวณค่าประจุไฟฟ้า (Charge) ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโดยเริ่มจากการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีในช่วงที่เกิดการคายการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนขึ้นดังแสดงในรูปที่ ก.1 ซึ่งค่าที่ได้จะอยู่ในหน่วยแอมแปร์โวลต์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ ก.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรี

เมื่อคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟแล้วจึงนำค่าที่ได้ไปคำนวณโดยใช้สมการ (ก.1)

$$ECA = \frac{A}{C_{Pt} \times S_R \times C_L} \quad (\text{ก.1})$$

- โดยที่ ECA คือ พื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตรของแพลทินัมต่อกรัมของแพลทินัม)
- A คือ พื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี (แอมแปร์โวลต์ต่อตารางเซนติเมตร)
- C_{Pt} คือ ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมซึ่งมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม
- S_R คือ อัตราการวัดค่าหรือ Scan rate (โวลต์ต่อวินาที) ในที่นี้คือ 0.02 โวลต์ต่อวินาที
- C_L คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในที่นี้คือแพลทินัม (กรัมของแพลทินัมต่อตารางเซนติเมตร)



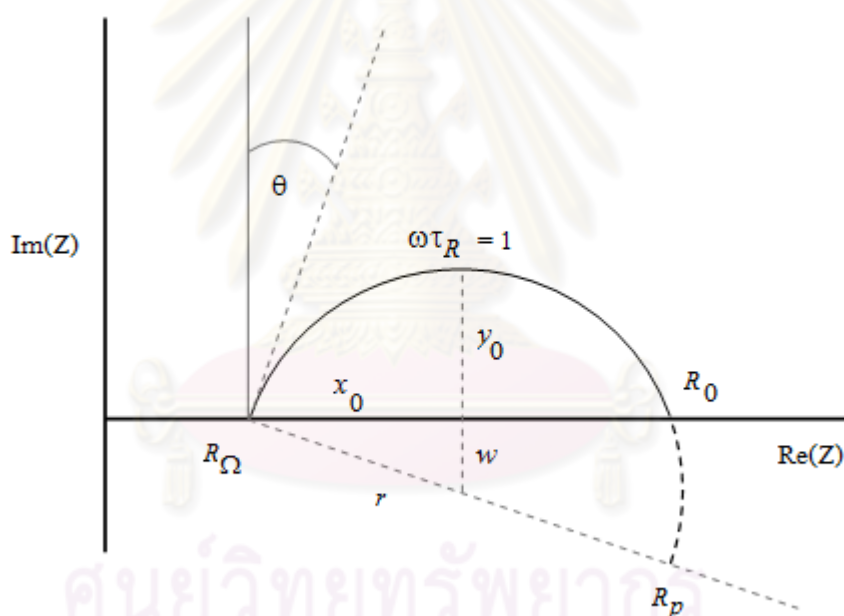
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การคำนวณอิมพีแดนซ์

จากการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้า ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะแสดงอยู่ในรูปของกราฟ Nyquist plot ซึ่งจากกราฟ Nyquist plot นี้จะสามารถนำไปคำนวณหาค่าอิมพีแดนซ์ต่าง ๆ ได้แก่ ความต้านทาน โอห์มมิก ความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุ เอลิเมนต์เฟสคงที่ และเลขชี้กำลังของ เอลิเมนต์เฟสคงที่ได้ ซึ่งการคำนวณสามารถทำได้โดยวิธีต่างๆดังนี้

ข.1 การคำนวณจากกราฟ Nyquist plot โดยตรง



รูปที่ ข.1 กราฟ Nyquist plot และตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการคำนวณ

โดยทั่วไปแล้วกราฟ Nyquist plot ของระบบเซลล์เชื้อเพลิงจะมีลักษณะเป็นรูปครึ่งวงกลม แต่จากการวิเคราะห์พบว่ากราฟ Nyquist plot ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นส่วนโค้งของครึ่งวงกลมที่ถูกกดทับอยู่ (Depressed arc) โดยรูปที่ ข.1 แสดงกราฟ Nyquist plot และตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการคำนวณหาค่าอิมพีแดนซ์ต่าง ๆ ของระบบ

เมื่อ	R_D	คือ ค่าความต้านทานโอห์มมิก (โอห์ม)
	R_o	คือ ค่าอิมพีแดนซ์ที่ตัดแกนนอนในช่วงค่าความถี่ต่ำ (โอห์ม)
	R_p	คือ ค่าความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุ (โอห์ม)
	θ	คือ มุมของเฟสที่เปลี่ยนแปลงไป (เรเดียน)
	x_o	คือ ครึ่งหนึ่งของระยะตามแนวแกนนอนจากจุด R_D ไปยังจุด R_o (โอห์ม)
	y_o	คือ ความสูงของส่วนโค้งของครึ่งวงกลมจากแกนนอนที่ตำแหน่ง $\omega\tau_R$ เท่ากับ 1 (โอห์ม)
	r	คือ รัศมีของครึ่งวงกลม (โอห์ม)
	w	คือ ส่วนต่างระหว่างรัศมีของครึ่งวงกลมกับค่า y_o (โอห์ม)
	ω	คือ ความเร็วเชิงมุม (เรเดียนต่อวินาที)
	τ_R	คือ ค่าคงที่เวลา (Time constant, วินาที)

ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์ที่ตัดแกนนอนในช่วงค่าความถี่สูงจะมีค่าเท่ากับค่าความต้านทานโอห์มมิก ในขณะที่ค่าความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุจะมีค่าเท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางของครึ่งวงกลม ดังนั้นการคำนวณค่าจึงมีความซับซ้อนมากกว่า โดยการคำนวณจะเริ่มจากการหามุมของเฟสที่เปลี่ยนแปลงไปหรือค่า θ ก่อน แต่ในการคำนวณจริงมักจะใช้เลขชี้กำลังของเอลิเมนต์เฟสคงที่หรือค่า α แทนเพื่อให้สะดวกต่อการคำนวณ ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองค่าแสดงอยู่ในสมการที่ (ข.1)

$$\alpha = \frac{\frac{\pi}{2} - \theta}{\frac{\pi}{2}} \quad (\text{ข.1})$$

ที่ตำแหน่งค่า $\omega\tau_R$ เท่ากับ 1 เรเดียนค่าสัดส่วนระหว่าง x_o ต่อ y_o จะเป็นฟังก์ชันของค่า α ดังแสดงในสมการที่ (ข.2)

$$\frac{x_o}{y_o} = \tan\left(\frac{\alpha\pi}{4}\right) \quad (\text{ข.2})$$

เนื่องจากค่า x_o และค่า y_o สามารถวัดได้จากกราฟ Nyquist plot ดังนั้นจึงสามารถคำนวณค่าเลขชี้กำลังของเอลิเมนต์เฟสคงที่หรือค่า α ได้จากสมการที่ (ข.2) จากนั้นจึงนำค่าที่ได้ไป

คำนวณหาค่าความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุ โดยจากรูปที่ ข.1 จะสามารถหาค่า w ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า x_0 กับค่า α ดังแสดงในสมการที่ (ข.3)

$$w = x_0 \left[\frac{\left(1 - \tan\left(\frac{\alpha\pi}{4}\right)^2\right)}{2 \tan\left(\frac{\alpha\pi}{4}\right)} \right] \quad (\text{ข.3})$$

ซึ่งค่าความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุจะเท่ากับสองเท่าของรัศมีของครึ่งวงกลมหรือเส้นผ่านศูนย์กลางของครึ่งวงกลม และจากรูปที่ ข.1 จะพบว่าค่ารัศมี r จะมีค่าเท่ากับผลรวมของค่า w กับค่า y_0 ดังแสดงในสมการที่ (ข.4) หรือสมการที่ (ข.5)

$$r = y_0 + w \quad (\text{ข.4})$$

$$R_p = 2r = 2y_0 + 2x_0 \left[\frac{\left(1 - \tan\left(\frac{\alpha\pi}{4}\right)^2\right)}{2 \tan\left(\frac{\alpha\pi}{4}\right)} \right] \quad (\text{ข.5})$$

สำหรับค่าเอลีเมนต์เฟสคงที่สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (ข.6)

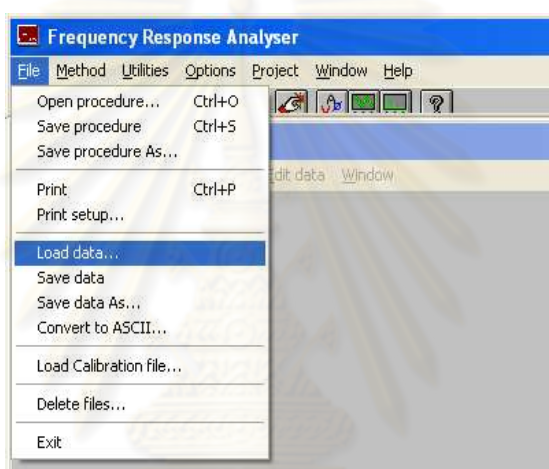
$$Q = \frac{1}{Z(i\omega_{\max})^\alpha} \quad (\text{ข.6})$$

- โดยที่ Q คือ ค่าเอลีเมนต์เฟสคงที่ (ฟาร์ด)
 Z คือ ค่าอิมพีแดนซ์ที่ตำแหน่งที่สูงที่สุดของส่วนโค้งของครึ่งวงกลม (โอห์ม)
 i คือ จำนวนจินตภาพหรือ $\sqrt{-1}$
 ω_{\max} คือ ความเร็วเชิงมุมที่ตำแหน่งที่สูงที่สุดของส่วนโค้งของครึ่งวงกลม (เรเดียนต่อวินาที)
 α คือ เลขชี้กำลังของเอลีเมนต์เฟสคงที่

ข.2 การคำนวณโดยใช้โปรแกรม FRA

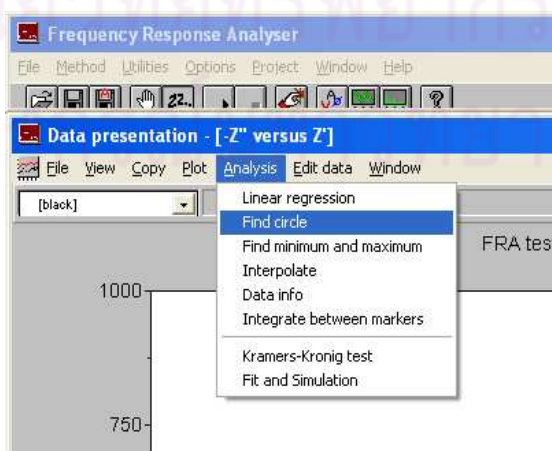
จากกราฟ Nyquist plot ที่ได้จากการวิเคราะห์ ค่าอิมพีแดนซ์ต่าง ๆ จะสามารถหาได้โดยใช้ฟังก์ชันที่มีอยู่ในโปรแกรม FRA ช่วยในการคำนวณได้ โดยขั้นตอนการใช้งานมีดังนี้

1. เปิดโปรแกรม FRA
2. เรียกข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ในรูปของ Nyquist plot โดยไปที่แถบคำสั่ง File จากนั้นจึงเลือกคำสั่ง Load data ดังแสดงในรูปที่ ข.2 จากนั้นจึงเลือกไฟล์ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ต้องการ



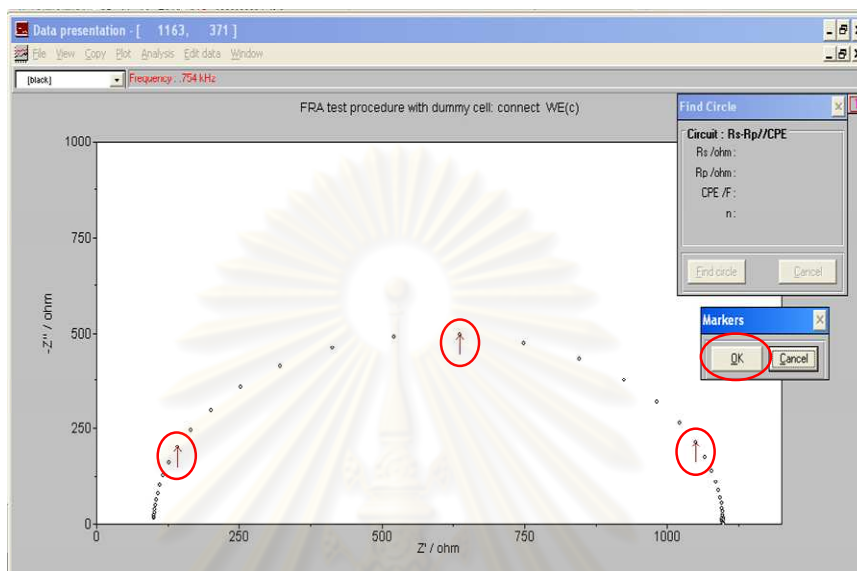
รูปที่ ข.2 ขั้นตอนการเรียกข้อมูล

3. ทำการเลือกคำสั่ง Find circle ที่อยู่ในแถบคำสั่ง Analysis ดังแสดงในรูปที่ ข.3



รูปที่ ข.3 การเลือกคำสั่ง Find circle

4. กำหนดตำแหน่งของส่วนโค้งจำนวน 3 จุดบนข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ จากนั้นจึงคลิกที่ปุ่ม OK ในหน้าต่าง Markers ดังแสดงในรูปที่ ข.4

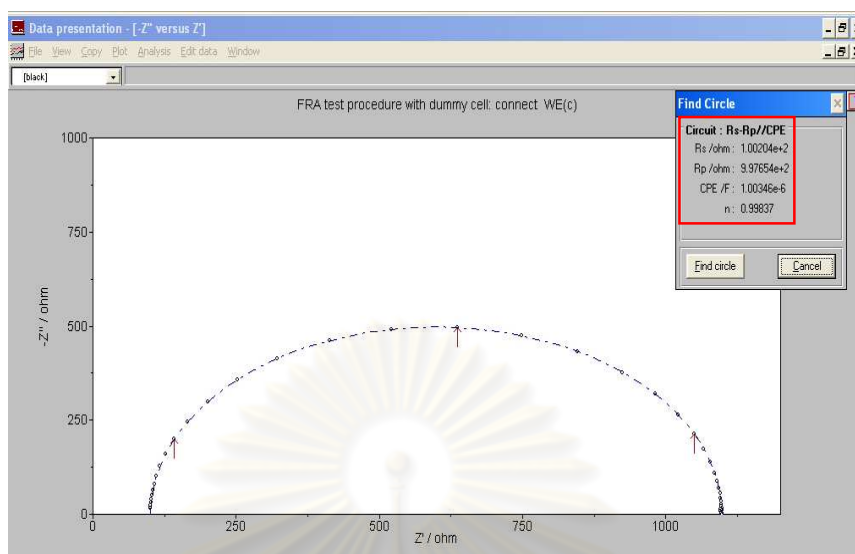


รูปที่ ข.4 การกำหนดตำแหน่งของส่วนโค้ง

5. สังเกตส่วนโค้งที่เกิดขึ้น ถ้าพบว่ามี ความสอดคล้องกับข้อมูลการวิเคราะห์ ให้ทำการบันทึกค่าอิมพีแดนซ์ต่าง ๆ ที่อยู่ในหน้าต่าง Find Circle ดังแสดงในรูปที่ ข.5

โดยที่ R_s คือ ความต้านทาน โอห์มมิกหรือ R_o (โอห์ม)
 R_p คือ ความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (โอห์ม)
 CPE คือ ค่าเอลิเมนต์เฟสคงที่ (ฟารัด)
 n คือ เลขชี้กำลังของเอลิเมนต์เฟสคงที่หรือ α

ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ข.5 ค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้จากการใช้โปรแกรม FRA

6. ในกรณีที่ส่วนโค้งไม่สอดคล้องกับข้อมูลการวิเคราะห์ให้ทำการกำหนดส่วนโค้งใหม่ในขั้นตอนที่ 3 อีกครั้งจนกระทั่งได้ส่วนโค้งที่สอดคล้องกับข้อมูลการวิเคราะห์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction

การคำนวณขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการวิเคราะห์ X-rays diffraction (XRD) สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer

$$L_{220} = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (\text{ค.1})$$

โดยที่ L_{220} คือ ขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่มีระนาบผลึกเป็น [220] (นาโนเมตร)
 $\lambda_{k\alpha 1}$ คือ ความยาวคลื่นของ X-rays ในที่นี้คือ 0.154056 นาโนเมตร
 $\beta_{2\theta}$ คือ ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของพีก Pt (220) (เรเดียน)
 θ_{\max} คือ มุม Bragg ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)

โดยทั่วไปแล้วจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ค่า $\beta_{2\theta}$ และค่า θ_{\max} จะมีค่าอยู่ในหน่วยขององศา ดังนั้นต้องทำการเปลี่ยนค่าให้อยู่ในรูปของเรเดียนโดยใช้สมการ (ค.2)

$$\text{Rad} = \frac{\text{Deg} \times \pi}{180} \quad (\text{ค.2})$$

โดยที่ Rad คือ ค่าในหน่วยเรเดียน
 Deg คือ ค่าในหน่วยองศา

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศราวดี ธนศิลป์ เกิดวันที่ 8 ตุลาคม 2527 ที่จังหวัดนครปฐม สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสตรีวิทยา จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549 และ เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย