

ผลของวิฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-  
แพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

นางสาวณัฐภักดิ์ กิติภักย์พิบูลย์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2557  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF TITANIUM DIOXIDE PHASE ON ACTIVITY OF Pt-  
Pd ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL

Miss Nutthaphak Kitiphapiboon



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 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของวิฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อกัมมันตภาพ  
ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-แพลเลเดียมสำหรับ  
ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

โดย

นางสาวณัฏฐภักดิ์ กิติภักย์พิบูลย์

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์ชาติ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. คุณากร ภูจินดา)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. เทอดไทย วัฒนธรรม)

ณัฐภักดิ์ กิติภักย์พิบูลย์ : ผลของวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-แพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็ม (EFFECTS OF TITANIUM DIOXIDE PHASE ON ACTIVITY OF Pt-Pd ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. มะลิ หุ่นสม, 109 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวัฏภาคที่แตกต่างกันต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน (PtPd/C) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็ม ซึ่งแบ่งขอบเขตการทำงานออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยนำไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม ( $T_{AR}$ ) มาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากวัฏภาคนาเทสไปเป็นวัฏภาครูทล์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มากกว่า 600 องศาเซลเซียส และจะเปลี่ยนไปเป็นวัฏภาครูทล์อย่างสมบูรณ์เมื่อใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์สูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ส่วนที่สองเป็นการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวและในสารละลายกรดเมื่อมีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่างๆ ลงบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ( $T_{80}$ -PtPd/C) ให้กัมมันตภาพสูงที่สุดในเซลล์เชื้อเพลิงและในสารละลายกรดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ ( $T$ -PtPd/C) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นมีกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน และส่วนสุดท้ายคือการศึกษาผลของวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C พบว่าการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ไม่ได้ช่วยส่งเสริมเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2557

# # 5571967423 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: PT-PD ELECTROCATALYST / TITANIUM DIOXIDE / ACTIVITY /  
IMPREGNATION AND SEEDING TECHNIQUE

NUTTHAPHAH KITIPHATPIBOON: EFFECTS OF TITANIUM DIOXIDE PHASE ON  
ACTIVITY OF Pt-Pd ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION  
IN PEM FUEL CELL. ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. MALI HUNSOM, Dr. de L'INPT,  
109 pp.

This research was carried out to study the effect of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) phase ratio on the activity and stability of PtPd/C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in PEM fuel cell. The work was separated into 3 parts. The first part was carried out to study the effect of calcined temperature in the range of 400-900 °C on the phase change (anatase to rutile ratio) of commercial  $\text{TiO}_2$  ( $T_{AR}$ ). The preliminary results showed that the phase transformation of commercial  $\text{TiO}_2$  ( $T_{AR}$ ) from anatase to rutile started to proceed at the calcined temperature greater than 600 °C and transformed completely to the rutile phase at the calcined temperature above 800 °C. For the activity test, the PtPd/C catalyst with  $\text{TiO}_2$  calcined at 800 °C exhibited the maximum current density compared with Pt/C, PtPd/C and other T-PtPd/C catalysts both in fuel cell environment and in acid environment. The ORR on all PtPd/C catalysts followed the 4-electron pathway. For the stability test, the incorporation of  $\text{TiO}_2$  into the layer of PtPd/C catalyst did not help to promote the stability of such catalyst.

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

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

Academic Year: 2014

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้ งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม และ อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่สนับสนุน "ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต" จึงทำให้ งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงตามเป้าหมาย

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1. วัตถุประสงค์.....	3
2. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	3
3. ขั้นตอนการวิจัย.....	3
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์ .....	5
2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง .....	5
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....	6
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก .....	7
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง .....	7
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเดทหลอม .....	8
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง.....	8
2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	9
2.3 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	10
2.3.1 วิวัฒนาการของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	10
2.3.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	11

2.3.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม .....	12
2.3.3.1 ชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้า.....	12
2.3.3.2 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส .....	15
2.3.3.3 ปะเก็น.....	17
2.4 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	18
2.4.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม .....	18
2.4.2 การสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	21
2.4.2.1 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง.....	21
2.4.2.2 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา.....	22
2.4.2.3 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้า.....	25
2.4.2.4 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น.....	25
2.5 แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา .....	26
2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	26
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม .....	27
2.5.3 การเติมโปรโมเตอร์ .....	28
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก .....	30
2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน .....	31
2.7 เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม .....	35
2.7.1 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
2.7.2 การเสื่อมสภาพของเมมเบรน.....	38
2.7.3 การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน .....	38
2.7.4 การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊ส.....	39
2.7.5 การปนเปื้อน.....	39



2.7.6 การเสื่อมสภาพของปะเก็น.....	40
2.7.7 ปริมาณน้ำภายในตัวเซลล์.....	41
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	42
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง .....	45
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย .....	45
3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	46
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	46
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	46
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	47
3.5.1 การเตรียมผงไทเทเนียมไดออกไซด์.....	47
3.5.2 การปรับสภาพเมมเบรน.....	47
3.5.3 การปรับสภาพผิวของตัวรองรับคาร์บอน .....	48
3.5.4 การเตรียมชั้นการแพร่ของแก๊ส.....	48
3.5.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและล่อผลึก .....	49
3.5.6 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการพ่นลงบนเมมเบรน .....	50
3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	51
3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง .....	51
3.6.2 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	51
3.6.3 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมตรี .....	52
3.6.4 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน.....	53
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	54
4. 1 ผลของอุณหภูมิต่อวัฏภาคและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	54
4.2 ผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C.....	59

4.2.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C.....	59
4.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C .....	69
4.2.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	69
4.2.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ในสารละลายกรด.....	74
4.3 ผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C.....	83
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	89
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	89
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	90
รายการอ้างอิง .....	91
ภาคผนวก ก .....	98
ภาคผนวก ข .....	99
ภาคผนวก ค .....	102
ภาคผนวก ง.....	103
ภาคผนวก จ .....	107
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	109

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ชนิดและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ .....	10
ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดต่างๆสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน ของออกซิเจน.....	24
ตารางที่ 2.3 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ในภูมิภาคต่างๆ .....	30
ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของไทเทเนียมออกไซด์ภูมิภาคนาเทสและรูไทล์ .....	30
ตารางที่ 2.5 ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	32
ตารางที่ 2.6 ข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ในการใช้งาน .....	36
ตารางที่ 2.7 กลไกการเสื่อมสภาพ ผลกระทบ และภาวะที่เหนียวนำไปเกิดการเสื่อมสภาพของ องค์ประกอบต่างๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ .....	40
ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนของภูมิภาคนาเทส พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของไทเทเนียมได ออกไซด์.....	59
ตารางที่ 4.2 ระยะห่างระหว่างผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม ขนาดอนุภาค ร้อยละการกระจายตัว สภาพนำไฟฟ้า และพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T-PtPd/C.....	63
ตารางที่ 4.3 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd PtPd/C และ T-PtPd/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	73
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T <sub>80</sub> -PtPd/C .....	87

## สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้า.....	12
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนเนฟิออน.....	13
ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	14
ภาพที่ 2.4 บริเวณสามวัฏภาคในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	15
ภาพที่ 2.5 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (ก) แบบขนาน (ข) แบบเซอร์เพนไทน์ และ (ค) แบบช่องระหว่างนิ้ว .....	17
ภาพที่ 2.6 ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	18
ภาพที่ 2.7 กลไกการเคลื่อนที่ของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	20
ภาพที่ 2.8 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ .....	21
ภาพที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน.....	24
ภาพที่ 2.10 หน่วยเซลล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาค (ก) รูไทล์ (ข) อนาเทส และ(ค) บรูคไคท์ วงกลมสีเทาและสีแดงแสดงถึงโมเลกุลออกซิเจนและไทเทเนียมตามลำดับ.....	29
ภาพที่ 2.11 โครงสร้างผลึกของ (ก) รูไทล์ (ข) อนาเทส และ(ค) บรูคไคท์ .....	29
ภาพที่ 2.12 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนแบบ (ก) กริฟฟิตส์ (ข) พอลิง .....	34
ภาพที่ 2.13 แบบจำลองของการดูดซับและวิถีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน .....	34
ภาพที่ 2.14 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน.....	37
ภาพที่ 2.15 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชั้นประกอบ.....	37
ภาพที่ 2.16 การเกิดน้ำท่วมและภาวะขาดแคลนน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ .....	41

ภาพที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม ( $T_{AR}$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส และไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูทีล์ ( $T_R$ ) ด้วยเทคนิค XRD ..... 55

ภาพที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคและขนาดอนุภาคของ ไทเทเนียมไดออกไซด์..... 57

ภาพที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_R$ -PtPd/C ด้วยเทคนิค XRD..... 60

ภาพที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ด้วยเทคนิค XRD..... 61

ภาพที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_{80}$ -PtPd/C ด้วยเทคนิค EDX..... 65

ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_{80}$ -PtPd/C..... 66

ภาพที่ 4.7 โซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C..... 67

ภาพที่ 4.8 โซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{80}$ -PtPd/C..... 68

ภาพที่ 4.9 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (●) Pt/C (◆) PtPd/C (▲)  $T_{AR}$ -PtPd/C..... 71

ภาพที่ 4.10 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (-) PtPd/C (◆)  $T_{50}$ -PtPd/C (▲)  $T_{60}$ -PtPd/C (■)  $T_{65}$ -PtPd/C (\*) $T_{70}$ -PtPd/C (+) $T_{75}$ -PtPd/C (●) $T_{80}$ -PtPd/C และ (×)  $T_{90}$ -PtPd/C..... 72

ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวัฏภาคต่างๆ ..... 76

ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวัฏภาคต่างๆ(ต่อ)..... 76

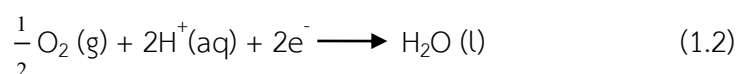
ภาพที่ 4.11 โวลแทมโอมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ(ต่อ).....	78
ภาพที่ 4.11 โวลแทมโอมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ(ต่อ).....	79
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยุโรปกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ .....	80
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยุโรปกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ(ต่อ).....	80
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยุโรปกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ(ต่อ).....	80
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยุโรปกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ(ต่อ).....	80
ภาพที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโอมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C .....	85
ภาพที่ 4.14 ไซคลิกโวลแทมโอมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C .....	86
ภาพที่ 4.15 ไซคลิกโวลแทมโอมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา T <sub>80</sub> -PtPd/C.....	86
ภาพที่ 4.16 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T <sub>80</sub> -PtPd/C เทียบกับจำนวนรอบของการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบเป็นรอบ .....	87
ภาพที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T <sub>80</sub> -PtPd/C ด้วยเทคนิค XRD ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 500 รอบ .....	88

## บทที่ 1

### บทนำ

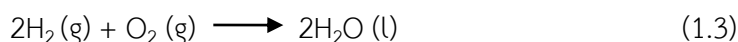
ในสถานการณ์แห่งความถดถอยด้านพลังงานมนุษย์มีความต้องการใช้ไฟฟ้าและพลังงานต่างๆ สูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในขณะที่แหล่งพลังงานและเชื้อเพลิงที่จะนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้ามีแนวโน้มลดลง ที่ผ่านมากกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในวงกว้าง แหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจและมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางคือไฮโดรเจน เพราะไฮโดรเจนจัดเป็นแหล่งพลังงานสะอาด ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีปริมาณมากเพราะสามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการโฟโตไลซิส (Photolysis process) กระบวนการสลายตัวจากความร้อนโดยตรง (Thermolysis process) และโฟโตอิเล็กโทรไลซิส (Photoelectrolysis process) เป็นต้น ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาการนำแก๊สไฮโดรเจนไปประยุกต์ในระบบต่างๆ ซึ่งหนึ่งในนั้นคือการนำไปเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าในอุปกรณ์เปลี่ยนรูปพลังงานที่เรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) [1]

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้าที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงและต่อเนื่องเมื่อมีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดแต่ชนิดที่กำลังได้รับความนิยมในการศึกษาวิจัยคือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEM fuel cell) เพราะทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (30-100 องศาเซลเซียส) จึงใช้เวลาในการเริ่มเดินเครื่องน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น และทำงานที่ความดันต่ำประมาณ 1-2 บรรยากาศ ซึ่งง่ายต่อการควบคุมความปลอดภัยของระบบ นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพอลิเมอร์ของแข็งจึงทนทานต่อการกัดกร่อนได้ [2] ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดและแคโทดแสดงโดยปฏิกิริยา (1.1) - (1.2) ตามลำดับ



บริเวณขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนได้โปรตอนและอิเล็กตรอน โปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์หรือเมมเบรนไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่

ผ่านเครื่องดึงภาระกระแสไฟฟ้า (Load) ไปยังขั้วแคโทดและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนได้  
ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำดังสมการ (1.3)



ปัญหาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดจึงส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากก่อให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา การแก้ปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมฐานแพลทินัม (Pt-based electrocatalyst) เนื่องจากทนทานต่อการกัดกร่อน ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา มีการหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ และมีต้นทุนในการทำงานต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ โดยพบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมฐานแพลทินัมขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ขนาดอนุภาค ระยะห่างระหว่างอะตอมแพลทินัมและพื้นที่ผิว นอกจากนี้เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกใช้งานเป็นระยะเวลานานจะเกิดการกัดกร่อนเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานสั้นลง และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้นก็จะผลิตน้ำมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งถ้ามีปริมาณน้ำมากเกินไปที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับเมมเบรนจะทำให้เกิดภาวะน้ำท่วม (Flooding) ทำให้แก๊สแพร่ผ่านเข้ามาทำปฏิกิริยาากส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-แพลเลเดียม (PtPd/C) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยเหตุผลที่เลือกเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียม เพราะไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบไปด้วย 3 วัฏภาคหลักคือ วัฏภาคอนาเทส (Anatase) วัฏภาครูไทล์ (Rutile) และวัฏภาคบรูคไคท์ (Brookite) ทำให้มีสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำอยู่ในตัว กล่าวคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสจะมีความชอบน้ำสูง ซึ่งจะทำให้ระบบมีความชุ่มชื้นและเป็นการเพิ่มบริเวณสามวัฏภาค (Three-phase boundary) ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงซึ่งจะช่วยในเรื่องการจัดการน้ำภายในเซลล์เพื่อลดปัญหาน้ำท่วมเซลล์ การเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสัดส่วนวัฏภาคที่เหมาะสมจะช่วยจัดการน้ำในระบบ ลดปัญหาจากภาวะน้ำท่วมและภาวะขาดน้ำส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะสูงขึ้น นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อน การเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะทำให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงมีความคงทนมากขึ้น



## 1. วัตถุประสงค์

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์-แพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน ( $\text{TiO}_2\text{-PtPd/C}$ )
2. ศึกษาผลของภูมิภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน (PtPd/C) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

## 2. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า PtPd/C ที่มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

## 3. ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่จำเป็นสำหรับการดำเนินงานวิจัย
3. เตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ภูมิภาคต่างๆ ด้วยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XRD
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-PtPd/C}$  โดยกำหนดให้มีปริมาณโลหะหรือโลหะผสมบนตัวรองรับร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก และวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ความเป็นโลหะผสมและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD ลักษณะและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง SEM ขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง TEM
5. ทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-PtPd/C}$  ที่อัตราส่วนของภูมิภาคต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน-ออกซิเจน
6. ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-PtPd/C}$  ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าแบบเร่งด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ในช่วง 0-500 รอบ ในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร

7. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-PtPd/C}$  ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิก (Hydrodynamic technique) บนขั้วไฟฟ้าแผ่นแบบหมุน (Rotating disc electrode)
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์



## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) คืออุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้าที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีจากสารตั้งต้นไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงและต่อเนื่องตรงเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ และยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์เผาไหม้

เซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1802 โดย Humphry Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1842 Sir William Grove ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรก หรือที่เรียกว่า “Gaseous Voltaic Battery” ซึ่งมีความสามารถในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยารวมตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจน และในปี ค.ศ. 1921 Emil Baur ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนดและออกไซด์ของเหล็กเป็นขั้วแคโทด ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นคาร์บอนเนตของแอลคาไลน์ หลอมเหลว จากนั้นก็มีการวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมาอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งในปี ค.ศ. 1932-1952 วิศวกรชาวอังกฤษ Francis Thomas Bacon ได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังไฟฟ้า 5 กิโลวัตต์ ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้ในยานอวกาศของสหรัฐอเมริกา ต่อมาในช่วงปี ค.ศ. 1960-1969 Grubb และ Niedrach ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเพื่อใช้ในยานอวกาศเจมินี (Gemini aerospace) จากนั้นจึงนำมาใช้ในยานอะพอลโล (Apollo aerospace) [3] โดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในการดำรงชีวิต การนำทาง และการติดต่อสื่อสาร [4]

#### 2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

การจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้ 3 ประเภท คือการจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ การจำแนกตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในเซลล์ และการจำแนกตามอุณหภูมิในการทำงาน กล่าวคือ การจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ เช่น สารละลายกรด สารละลายเบสหรือแอลคาไลน์ และอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง เป็นต้น การจำแนกตามชนิดของสารตั้งต้น เช่น เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) เป็นต้น และการจำแนกตามอุณหภูมิในการทำงาน คือ อุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 150 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม อุณหภูมิปานกลาง (150 -250 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์

เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก และอุณหภูมิสูง (มากกว่า 650 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง แต่เกณฑ์ที่นิยมใช้ในการจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงคือการจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์

### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์

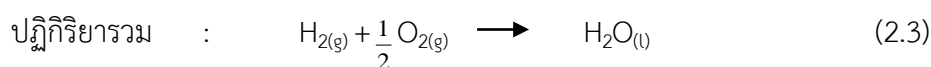
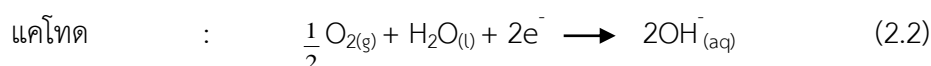
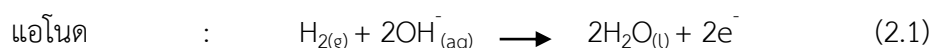
เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell) [5] เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับการพัฒนาเป็นชนิดแรกตั้งแต่ ค.ศ. 1902 โดยการองค์การนาซา (National Aeronautics and Space Administration, NASA) ได้นำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ขนาด 1.5 กิโลวัตต์ น้ำหนัก 113 กิโลกรัม ไปใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าและน้ำดื่มในยานอะพอลโลที่นำมนุษย์ขึ้นไปสำรวจดวงจันทร์ จึงนับเป็นจุดเริ่มต้นในการทดลองและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ ในช่วงทศวรรษที่ 1960 ถึงต้นทศวรรษ 1970 แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไม่ค่อยมีการทำงานวิจัยออกมามากนัก แต่ก็มีบริษัทในสหรัฐอเมริกา แคนาดา และยุโรป ที่ผลิตและทำธุรกิจเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น คือ

ก. ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งมีสมบัติเป็นเบสเป็นอิเล็กโทรไลต์ จึงมีการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาที่ด้านแคโทดน้อยกว่าการใช้กรดเป็นอิเล็กโทรไลต์

ข. ให้แรงดันไฟฟ้ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นซึ่งอาจสูงถึง 0.875 โวลต์/เซลล์ จึงจัดเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง

ค. สามารถใช้อิเล็กโทรดที่ผลิตจากโลหะที่ราคาถูกลงได้เพราะปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

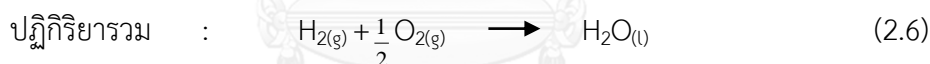
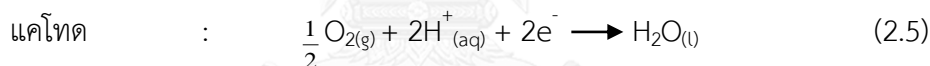
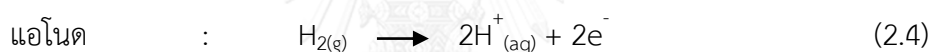
ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือต้องการไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงเพราะเมื่อมีการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้ามาในระบบจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์เสื่อมสภาพ นอกจากนี้ในระหว่างการทำงานต้องมีการเติมอิเล็กโทรไลต์เป็นครั้งคราว และจำเป็นต้องมีการกำจัดน้ำออกจากด้านแอโนด ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดและแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ คือ



เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 60 ถึง 250 องศาเซลเซียส ปัจจัยที่มีผลต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ คือ ความดัน อุณหภูมิ และโครงสร้างของอิเล็กโทรด ตัวอย่างเช่น การนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไปใช้ในยานอะพอลโลจะทำงานที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ในขณะที่เมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไปใช้ในยานโคจรของกระสวยอวกาศจะทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส ซึ่งการที่เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ทำงานที่ความดันและอุณหภูมิแตกต่างกันนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของอิเล็กโทรดและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

## 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่สามารถผลิตออกมาจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ซึ่งนำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับที่อยู่อาศัย โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกนี้ถูกผลิตขึ้นในช่วงกลางปี ค.ศ. 1960 ทำงานที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส และใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้น ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดและแคโทด คือ

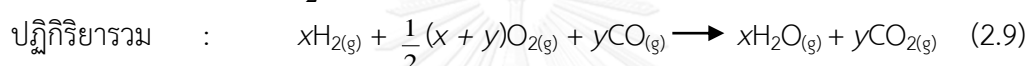
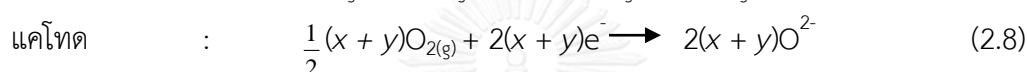


ข้อดีของการใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์คือ มีความเสถียรทางเคมีและง่ายต่อการจัดการ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถใช้สารตั้งต้นได้หลายชนิดเพราะสามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้และการที่ปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิงนี้เกิดที่อุณหภูมิปานกลางจึงสามารถนำน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์กลับมาใช้ใหม่ได้ในส่วนของระบบผลิตกระแสไฟฟ้าวร่วม ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือมีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาสูง มีปัญหาในเรื่องการกัดกร่อนเพราะใช้กรดเป็นอิเล็กโทรไลต์ และมีประสิทธิภาพต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น

## 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

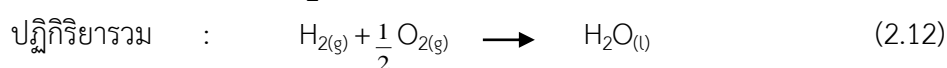
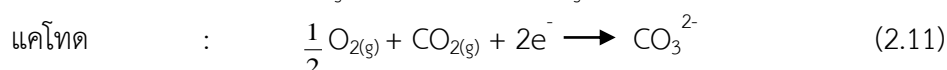
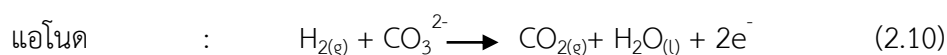
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) จัดเป็นเทคโนโลยีที่ทันสมัยที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นเพราะมีการประยุกต์เกี่ยวกับงานทางด้านวัสดุศาสตร์มาเกี่ยวข้อง อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้จะเป็นของแข็งหรือออกไซด์ของโลหะที่ไม่มีรูพรุน เช่น Yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) หรือ Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) จึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้ในโรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง

ชนิดนี้คือปฏิกิริยาเกิดเร็วเพราะทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส จึงไม่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง และไม่จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังสามารถนำน้ำอุณหภูมิสูงที่ได้จากปฏิกิริยามาใช้ประโยชน์ต่อในรูปของระบบผลิตกระแสไฟฟ้าร่วม ทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมของระบบเพิ่มขึ้นอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามการที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิสูงก็มีข้อเสียคือใช้เวลาในการเปิด-ปิด (Startup - shutdown) เครื่องนาน และการออกแบบวัสดุที่ใช้แต่ละชิ้นจะต้องคำนึงถึงสมบัติเฉพาะตัวของวัสดุนั้นๆด้วย เนื่องจากอัตราการขยายตัวของวัสดุแต่ละชิ้นไม่เท่ากัน ดังนั้นการเลือกและออกแบบวัสดุที่จะนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงค่อนข้างยากและซับซ้อน ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดและแคโทด คือ



#### 2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอม

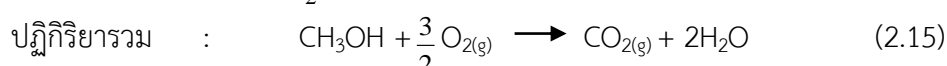
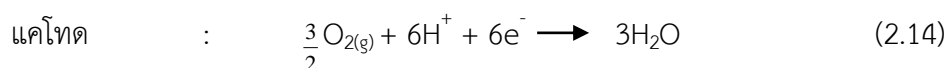
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell) ทำงานที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส ซึ่งจัดอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูงจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง และสามารถนำความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไปใช้ประโยชน์ได้ เช่น นำไปต้มน้ำในหม้อต้มน้ำ นำไปปั่นกังหันไอน้ำ (Steam turbine) อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือของผสมของเกลือลิเทียมคาร์บอเนต ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) กับเกลือโปตัสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ที่เกาะอยู่บนตัวกลางลิเทียมอะลูมินา ( $\text{LiAlO}_2$ ) สำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดและแคโทด คือ



#### 2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell) ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส และใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง ข้อดีของการป้อนเมทานอลเข้าไปโดยตรงคือเมทานอลเป็นของเหลวจึงมีความปลอดภัยสูง ง่ายต่อการเคลื่อนย้ายหรือขนส่ง และใช้พื้นที่ในการ

จัดเก็บน้อยกว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงเพราะเมทานอลมีอัตราส่วนของพลังงานต่อปริมาตรที่สูง แต่ข้อเสียคือปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้าทำให้ได้กระแสไฟฟ้าออกมาน้อยเพราะจะมีขั้นตอนที่ซับซ้อนกว่าการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดและแคโทด คือ



## 2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจในการผลิตพลังงานเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการนำโปรตอนสูง ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 30-100 องศาเซลเซียส มีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา และให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง จึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานในรถยนต์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กที่สามารถเคลื่อนที่หรือพกพาได้ ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้อต่อไป

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ ได้แก่ ชนิดไอออนที่เคลื่อนที่ ชนิดของเชื้อเพลิง อุณหภูมิในการใช้งาน ประสิทธิภาพทางไฟฟ้า ปริมาณพลังงานไฟฟ้าที่สามารถผลิตได้ และการใช้งาน

ตารางที่ 2.1 ชนิดและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ

ชนิดของเซลล์ เชื้อเพลิง	ไอออนที่ เคลื่อนที่	ชนิดของ เชื้อเพลิง	อุณหภูมิใน การใช้งาน (องศาเซลเซียส)	ประสิทธิภาพ ทางไฟฟ้า (ร้อยละ)	ระดับ พลังงาน (กิโลวัตต์)	ลักษณะการใช้งาน
แอลคาไลน์	$\text{OH}^-$	ไฮโดรเจน	50-200	60-70	10-100	ใช้ในยานอวกาศ
กรดฟอสฟอริก	$\text{H}^+$	ไฮโดรเจน	190-210	55	100- 5,000	CHP <sup>n</sup> ใช้ในการ ผลิตกระแสไฟฟ้า
ออกไซด์ ของแข็ง	$\text{O}^{2-}$	ไฮโดรเจน หรือมีเทน	700-1000	60-65	100- 100,000	CHP <sup>n</sup> ใช้ในการ ขนส่งและการผลิต กระแสไฟฟ้า
คาร์บอเนต หลอม	$\text{CO}_3^{2-}$	ไฮโดรเจน	630-650	65	1,000- 100,000	CHP <sup>n</sup> ใช้ในการ ขนส่งและการผลิต กระแสไฟฟ้า
เมทานอล โดยตรง	$\text{H}^+$	เมทานอล	50-110	20-30	0.001- 100	ใช้ในอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ แบบพกพา เช่น โทรศัพท์มือถือ
ฟิวเอ็ล	$\text{H}^+$	ไฮโดรเจน	50-90	40-60	0.01- 1,000	ใช้ในรถยนต์ อุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ ขนาดเล็ก อุปกรณ์ ผลิตกระแสไฟฟ้า แบบพกพา

<sup>n</sup>CHP: Combined heat and power [6] [7]

## 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล

### 2.3.1 วิวัฒนาการของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล

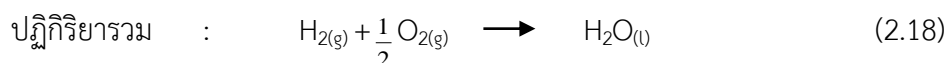
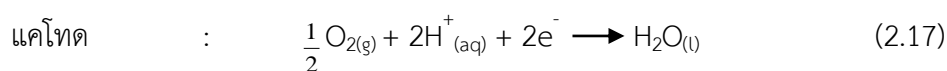
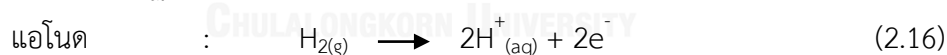
เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลถูกพัฒนาขึ้นจากการปรับปรุงสมบัติบางประการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งสามารถทำงานได้เฉพาะที่อุณหภูมิสูงซึ่งจำเป็นต้องใช้วัสดุที่มีราคาแพงและนำไปประยุกต์สำหรับอุปกรณ์แบบประจำที่ (Stationary application) เท่านั้น จึงเป็นที่มาของการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลขึ้นในช่วงต้นทศวรรษ 1960 โดย Grubb และ Niedrach ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเพื่อใช้ในยานอวกาศเจมินี จากนั้น Pratt และ Whitney ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต่อยอดจากสิทธิบัตรของ Francis Thomas



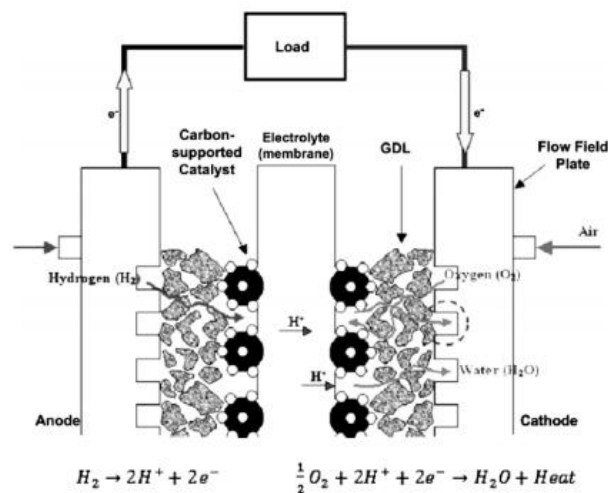
Bacon ซึ่งเป็นผู้คิดค้นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นมาเป็นคนแรกเพื่อนำมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในยานอะพอลโล [3] แต่เนื่องจากเมมเบรนชนิดแรกที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มผลิตจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจึงทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย ต่อมาในปี ค.ศ. 1966 บริษัท Dupont จึงได้พัฒนาเมมเบรนชนิดใหม่คือเมมเบรนเนฟิออน (Nafion membrane) หรือพอลิเมอร์เปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic-acid membrane) ซึ่งมีประสิทธิภาพการทำงานและมีความทนทานดีกว่าเมมเบรนแบบเดิมที่ผลิตจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากเมมเบรนเนฟิออนจะมีพันธะ C-F เชื่อมต่อกัน ซึ่งพันธะ C-F จะมีความเสถียรของโครงสร้างมากกว่าพันธะ C-H ที่เชื่อมต่อกัน [8] จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1993 บริษัท Ballard ร่วมมือกับบริษัท Perry ประสบความสำเร็จในการผลิตรถยนต์เซลล์เชื้อเพลิงคันแรก จากนั้นเซลล์เชื้อเพลิงก็ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดยในปี ค.ศ. 2008 มีสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเกิดขึ้นถึง 5,000 ฉบับ และมีแนวโน้มสูงขึ้นจนในปี ค.ศ. 2009 มีสิทธิบัตรเกิดขึ้นถึง 6,000 ฉบับ [3] แสดงให้เห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจอีกทางหนึ่ง

### 2.3.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแสดงดังภาพที่ 2.1 กล่าวคือ แก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปที่บริเวณขั้วแอโนดซึ่งจะเกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน โดยโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์หรือเมมเบรนไปที่ขั้วแคโทด ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านเครื่องดัดกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทดและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำดังปฏิกิริยา (2.16) ถึง (2.18)



เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มมีข้อดีหลายประการ คือ มีประสิทธิภาพสูง ทำงานที่อุณหภูมิต่ำสามารถทำงานได้ในช่วงกว้างตั้งแต่กำลัง 0.001 ถึง 100,000 กิโลวัตต์ ไม่มีชิ้นส่วนที่ก่อให้เกิดเสียงดัง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถนำไปใช้ร่วมกับระบบอื่นได้ เช่น สามารถนำความร้อนที่สูญเสียจากระบบไปผลิตไอน้ำหรือใช้เป็นพลังงานในรูปแบบอื่น ทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมของระบบสูงขึ้น และไม่ต้องมีการบำรุงรักษามาก แต่มีข้อเสียคือ ราคาสูง มีขั้นตอนที่ยุ่งยากในการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้าเนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิต่ำ



ภาพที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็มและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้า [9]

### 2.3.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็ม

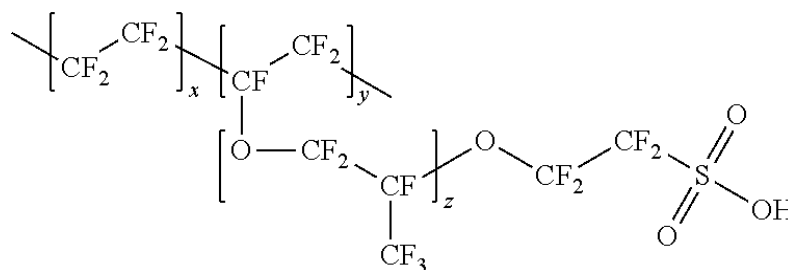
เซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็มแบบเซลล์เดี่ยวประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลัก คือ ชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้า (Membrane electrode assembly, MEA) แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (Flow field plate) และปะเก็น (Gasket)

#### 2.3.3.1 ชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้า

ชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยเมมเบรน (Membrane) ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) มาประกอบกัน ซึ่งแต่ละชั้นมีสมบัติและมีหน้าที่แตกต่างกัน ดังนี้

ก. เมมเบรนทำหน้าที่เป็นช่องทางเดินของโปรตอนซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด เป็นตัวกั้นไม่ให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านเนื่องจากอิเล็กตรอนต้องวิ่งผ่านออกสู่เครื่องภาระกระแสไฟฟ้าภายนอก หากมีการเดินทางของอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดผ่านเมมเบรนจะเกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าภายในเซลล์ นอกจากนี้เมมเบรนยังเป็นตัวกั้นไม่ให้เชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนต์เคลื่อนที่ไปทำปฏิกิริยากันโดยตรง สมบัติเฉพาะของเมมเบรนที่นำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็มคือสามารถนำโปรตอนได้ดี มีความแข็งแรงเชิงกลสูงพอที่จะทนต่อแรงกดอัดได้ เป็นพอลิเมอร์สายยาวหรือมีมวลโมเลกุลสูงและไม่ละลายน้ำ ทนทานต่อสารเคมี ยอมให้น้ำผ่านได้แต่ไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่านหรือซึมผ่านได้เพียงเล็กน้อย คงรูปเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง และมีผิวหน้าเรียบ เมมเบรนที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็มคือ เมมเบรนเนฟลอน [8] ซึ่งเกิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทฟลอน (Tetrafluoroethylene, Teflon) กับเปอร์ฟลูออโรซัลโฟเนต (Perfluorosulfonate) ทำให้

เมมเบรนชนิดนี้มีสมบัติทั้งชอบน้ำและไม่ชอบน้ำอยู่ในตัว กล่าวคือ เทฟลอนจะมีสมบัติไม่ชอบน้ำจึงช่วยในการผลักน้ำบางส่วนออกจากระบบและสามารถลดภาวะน้ำท่วมในเซลล์เชื้อเพลิง และมีพันธะระหว่างหมู่ฟลูออรีนกับคาร์บอนซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงทำให้มีความทนทานต่อสารเคมี ในขณะที่เปอร์ฟลูออโรซัลโฟเนตมีสมบัติความชอบน้ำ ซึ่งบริเวณปลายของพอลิเมอร์นี้จะมีหมู่ซัลโฟนิค ( $\text{SO}_3^-$ ) ซึ่งมีประจุลบอยู่ทำหน้าที่ดูดซับโมเลกุลของน้ำ โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนเนฟฟิออนแสดงดังภาพที่ 2.2 ซึ่งเมมเบรนเนฟฟิออนมีความหนาตั้งแต่ 75 ถึง 125 ไมโครเมตร การใช้งานเมมเบรนเนฟฟิออนมีข้อจำกัดทางด้านอุณหภูมิ กล่าวคือจะเกิดการเสื่อมสภาพเมื่อทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส



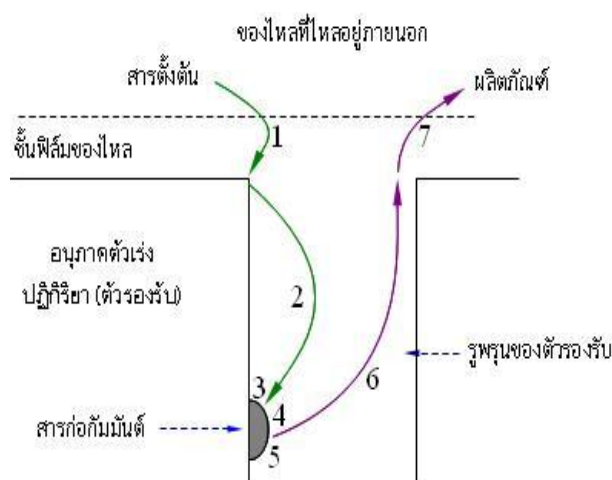
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนเนฟฟิออน [10]

ข. ชั้นแพร่แก๊สเป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส ทำหน้าที่เป็นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องทางการไหลของแก๊สไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเส้นทางระบายน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส นำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Collector plate) ส่งผ่านความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊สเพื่อกำจัดออกนอกเซลล์ และเป็นตัวรองรับเชิงกลเพื่อป้องกันการซ้อนทับระหว่างชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้ากับช่องทางการไหลของแก๊ส

ชั้นการแพร่ของแก๊สที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มผลิตขึ้นจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) เนื่องจากสามารถนำไฟฟ้าได้ดีและมีความเป็นรูพรุนสูง เช่น ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) และกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) โดยมีความหนาประมาณ 100-300 ไมโครเมตร ซึ่งก่อนที่จะนำชั้นการแพร่ของแก๊สมาใช้จะต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพ (Wet proof) ให้มีสภาพความไม่ชอบน้ำก่อนเพื่อป้องกันน้ำท่วมที่บริเวณขั้วไฟฟ้า วิธีการปรับสภาพคือนำผ้าคาร์บอนหรือกระดาษคาร์บอนจุ่มลงในสารละลายเทฟลอน ซึ่งกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพแล้วจะเรียกว่า Wet-proofed carbon paper หรือ Wet-proofed carbon cloth [11] โดยทั่วไปจะนิยมใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นการแพร่ของแก๊สมากกว่าเพราะสะดวกในการใช้งานและมีสภาพนำกระแสไฟฟ้าสูงกว่ากระดาษคาร์บอน [12]

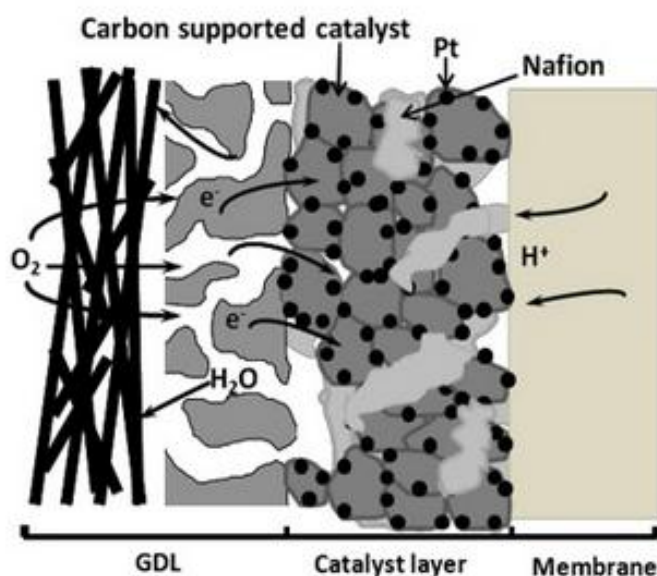
ค. ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปเพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยมีหน้าที่หลักคือลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ของการเกิดปฏิกิริยา สมบัติที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยด้านเซลล์เชื้อเพลิงคือมีพื้นที่ผิวมาก มีขนาดเล็ก มีสภาพการนำกระแสไฟฟ้าสูง และทนทานต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้จึงเป็นพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) นิกเกิล (Ni) หรือโคบอลต์ (Co) เป็นต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพ 2.3 โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นี้จะประกอบไปด้วย 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. External diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สมาเกาะที่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยการถ่ายโอนมวล (Mass transport)
2. Internal diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นจากภายนอกเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. Adsorption คือ การดูดซับระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งที่ว่างในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้จะยังไม่เกิดปฏิกิริยา
4. Surface reaction คือ สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์
5. Desorption คือ การคายซับของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. Internal diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. External diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปด้านนอก



ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [13]

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงก็จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงด้วย นอกจากนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยายังขึ้นอยู่กับบริเวณที่มีการสัมผัสกันของแก๊สเชื้อเพลิง เมมเบรน และตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเรียกว่าบริเวณสามวัฏภาค (Three-phase boundary) ดังรูปที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 บริเวณสามวัฏภาคในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [14]

### 2.3.3.2 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส

แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สมีลักษณะเป็นร่องช่วยให้เกิดการกระจายตัวของแก๊สเชื้อเพลิงที่เข้าไฟฟ้าได้ ทำหน้าที่นำแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมายังขั้วไฟฟ้าและเกิดปฏิกิริยา สมบัติที่ดีของแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สคือช่วยให้เกิดการไหลที่ดี ลดการสูญเสียจากการถ่ายโอนมวล (Mass transport loss) สามารถกำจัดน้ำออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้เร็วที่สุด เพราะหากมีน้ำอยู่ในระบบจะขัดขวางช่องทางการไหลของสารตั้งต้น ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สส่วนใหญ่ผลิตจากแกรไฟต์ (Graphite) เนื่องจากมีสภาพนำความร้อนและกระแสไฟฟ้าสูง ไม่ยอมให้แก๊สเชื้อเพลิงซึมผ่านได้ มีความแข็งแรง ทนต่อการกัดกร่อนและทนต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี แต่ข้อเสียของแผ่นแกรไฟต์คือมีความเปราะสูง

แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สมีหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการนำไปใช้งานดังแสดงในภาพที่ 2.5 เช่น แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องเดี่ยว (Single chamber structure) แผ่นช่องทางการไหลแบบขนาน (Parallel flow field) แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องระหว่างนิ้ว

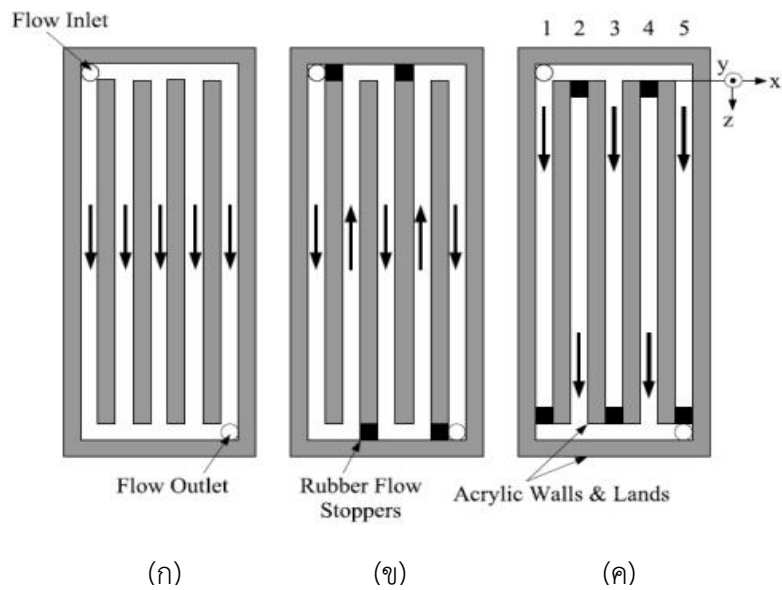
(Interdigitated flow field) แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนไทน์ (Serpentine flow field) แผ่นช่องทางการไหลแบบผสม (Serpentine-interdigitated flow field) เป็นต้น ซึ่งแผ่นช่องทางการไหลแต่ละแบบมีข้อดีและข้อเสียดังต่อไปนี้

ก. แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องเดี่ยว เป็นแผ่นช่องทางการไหลที่ไม่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากมีบริเวณที่หยุดนิ่ง (Stagnant zone) เกิดขึ้น ซึ่งจะทำให้การเคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิง อากาศ หรือสารตั้งต้นไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปได้

ข. แผ่นช่องทางการไหลแบบขนาน เมื่อพิจารณาการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิงพบว่าหากออกแบบแผ่นช่องทางการไหลรูปแบบนี้จะมีโอกาสเกิดบริเวณหยุดนิ่งน้อย มีความดันลด (Pressure drop) ระหว่างแก๊สขาเข้าและขาออกต่ำ ปัญหาของช่องทางการไหลแบบขนานคือการกำจัดน้ำที่อุดตันภายในช่องทางการไหลของแก๊สทำได้ยาก อัตราการไหลของแก๊สเชื้อเพลิงจึงไม่สม่ำเสมอ แสดงดังภาพ 2.5(ก)

ค. แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนไทน์ เป็นแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม เนื่องจากช่องทางการไหลแบบนี้มีการวิ่งของแก๊สไปในทิศทางเดียว ดังภาพ 2.5(ข) ทำให้มีการระบายน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาได้ดี จึงช่วยลดการอุดตันของน้ำภายในช่องทางการไหล เพราะเกิดความแตกต่างของความดันขาเข้าและขาออกในช่องทางการไหลของแก๊ส ข้อเสียของแผ่นช่องทางการไหลชนิดนี้คือมีความดันลดสูง เนื่องจากช่องทางการไหลมีระยะทางยาว

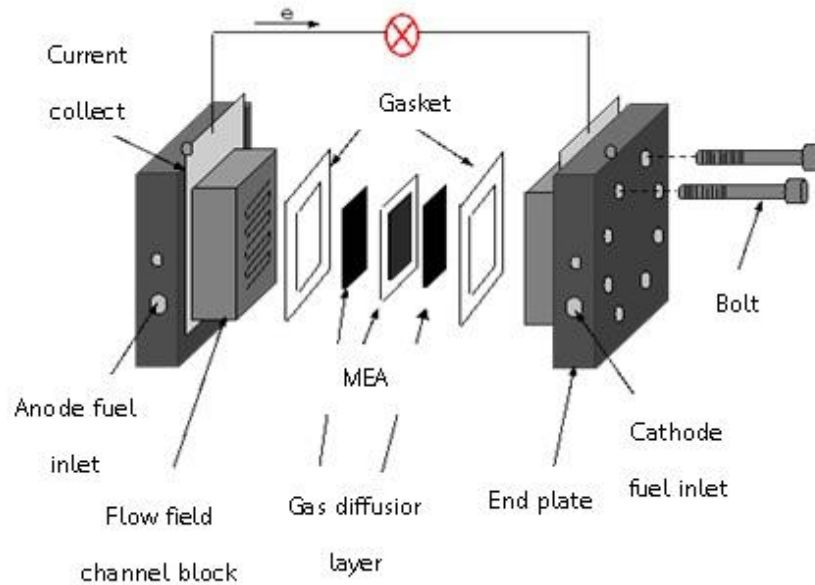
ง. แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องระหว่างนิ้ว การออกแบบแผ่นช่องทางการไหลแบบนี้แตกต่างจากแบบอื่นเนื่องจากมีปลายปิด ดังนั้นเมื่อแก๊สไหลเข้ามาถึงบริเวณนี้จะถูกบังคับให้ซึมผ่านชั้นการแพร่ของแก๊สจึงมีโอกาสทำปฏิกิริยากับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น แสดงดังภาพ 2.5(ค) นอกจากนี้ยังมีอัตราการพาความร้อน (Heat convection) ที่สูงกว่าแผ่นช่องทางการไหลชนิดอื่นทำให้มีเส้นทางการแพร่ที่สั้นลง และช่วยในการกำจัดน้ำออกไปจากระบบได้ด้วย ข้อเสียของแผ่นช่องทางการไหลแบบช่องระหว่างนิ้วนี้คือมีความดันลดระหว่างแก๊สขาเข้าและขาออกสูง



ภาพที่ 2.5 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (ก) แบบขนาน (ข) แบบเซอร์เพนไทน์ และ (ค) แบบช่องระหว่างนิ้ว [15]

### 2.3.3.3 ปะเก็น

ปะเก็น คืออุปกรณ์ที่ใช้กั้นระหว่างชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้ากับแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สแสดงดังภาพที่ 2.6 ปะเก็นส่วนใหญ่ผลิตจากวัสดุที่มีราคาถูก สามารถตัดและขึ้นรูปได้ง่าย เช่น ซิลิโคน หน้าที่หลักของปะเก็นคือป้องกันการรั่วไหลของแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ เนื่องจากหากมีการสูญเสียของแก๊สเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิแดนซ์จะส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการทำงานลดลง ปะเก็นที่ดีควรมีความยืดหยุ่น ทนต่อการกระแทก ทนทานต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง ทนต่อการกัดกร่อนจากสารเคมี เป็นฉนวนไฟฟ้า และสามารถป้องกันการรั่วซึมได้



ภาพที่ 2.6 ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงพืเอ็ม [16]

## 2.4 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพืเอ็ม

### 2.4.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพืเอ็ม

ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพืเอ็มขึ้นอยู่กับโครงสร้างการออกแบบตัวเซลล์ สมบัติของแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนส์ รวมถึงภาวะการทำงานภายในเซลล์ เช่น ความดัน อัตราการไหลของแก๊ส ความชื้น การจัดการน้ำและความร้อนภายในเซลล์ กล่าวคือ

ก. ความดัน โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพืเอ็มจะทำงานที่ความดันบรรยากาศ แต่เซลล์เชื้อเพลิงจะมีประสิทธิภาพสูงเมื่อทำงานที่ความดันสูงตามสมการของเนินสต์ (Nernst's equation) แสดงดังสมการ (2.19) – (2.20) เนื่องจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density,  $i_0$ ) จะแปรผันตรงกับความดัน ส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงเมื่อความดันสูง

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.19)$$

$$i_0 = i_0^{ref} \left( \frac{P}{P_0} \right)^\gamma \quad (2.20)$$



เมื่อ  $E$  คือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง  $E_0$  คือศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะมาตรฐาน  $R$  คือค่าคงที่ของแก๊ส  $T$  คืออุณหภูมิสัมบูรณ์  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในระบบ  $P_{H_2}$  คือความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจน  $P_{O_2}$  คือความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน  $P_{H_2O}$  คือความดันย่อยของน้ำ  $P_0$  คือความดันอ้างอิง เช่น 1 บรรยากาศ  $i_0^{ref}$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ภาวะอ้างอิง (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ) และ  $\gamma$  คือสัมประสิทธิ์ความดันซึ่งจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.5-1.0

ข. อุณหภูมิ โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงจะมีประสิทธิภาพสูงเมื่อทำงานที่อุณหภูมิสูง เพราะที่อุณหภูมิสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะสูงขึ้น แสดงดังสมการ (2.21)

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c + \left( \frac{P_r}{P_r^{ref}} \right)^\gamma \exp \left[ -\frac{E_c}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.21)$$

เมื่อ  $a_c$  คือพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $L_c$  คือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่  $E_c$  คือพลังงานก่อกัมมันต์  $T_{ref}$  คืออุณหภูมิอ้างอิง (25 องศาเซลเซียส) และ  $T$  คืออุณหภูมิทำงาน

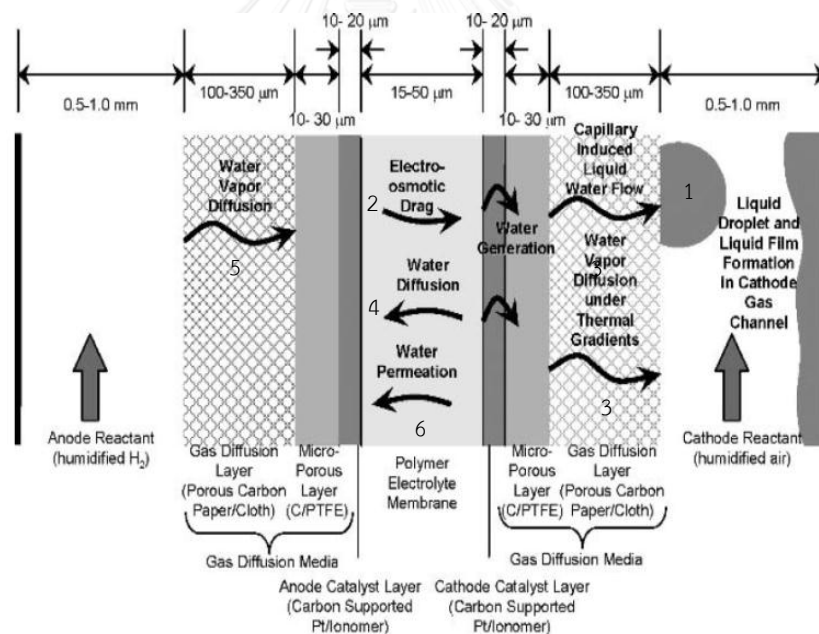
ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ทำให้ความร้อนที่เกิดขึ้นมีการสะสมอยู่ภายในระบบ ดังนั้นการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงจะต้องคำนึงถึงการถ่ายโอนความร้อนภายในเซลล์ด้วย การควบคุมอุณหภูมิภายในเซลล์ทำได้โดยการใช้สารทำความเย็น น้ำ หรืออากาศเป็นตัวกลางในการพาความร้อนออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา

ค. อัตราการไหลของสารตั้งต้น โดยทั่วไปอัตราการไหลของสารตั้งต้นควรมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับอัตราการใช้แก๊สในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อป้องกันการขาดแคลนสารตั้งต้นซึ่งจะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิง กล่าวคือเมื่อในเซลล์เกิดภาวะขาดแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดจะเกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำกลายเป็นแก๊สออกซิเจน ในขณะที่ภาวะการขาดแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโปรตอนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งการเกิดแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแอโนดและแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดจะทำให้เกิดจุดร้อนเฉพาะที่ (Local hot spot) ซึ่งจะทำให้เมมเบรนเกิดการเสื่อมสภาพ [2]

ง. ความชื้นของสารตั้งต้น เป็นผลมาจากปริมาณน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์ เนื่องจากความสามารถในการนำโปรตอนของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับปริมาณของน้ำ การนำโปรตอนจะดีขึ้นเมื่อมีปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น น้ำในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้นมาจาก

หลายส่วนแสดงดังภาพที่ 2.7 ได้แก่ (1) น้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากขั้วแคโทด (2) น้ำที่ถูกพาจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดด้วยแรงลากอิเล็กโทรออสโมติก (Electro-osmotic drag) (3) น้ำส่วนเกินที่ถูกกำจัดออกไปนอกระบบพร้อมกับแก๊สออกซิเจนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (4) น้ำจากขั้วแคโทดที่มากเกินไปแพร่กลับไปยังขั้วแอโนด (5) น้ำที่ติดมากับสารตั้งต้นเพื่อเพิ่มความชื้นแก่ระบบ และ (6) น้ำส่วนเกินที่ถูกกำจัดออกไปนอกระบบพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

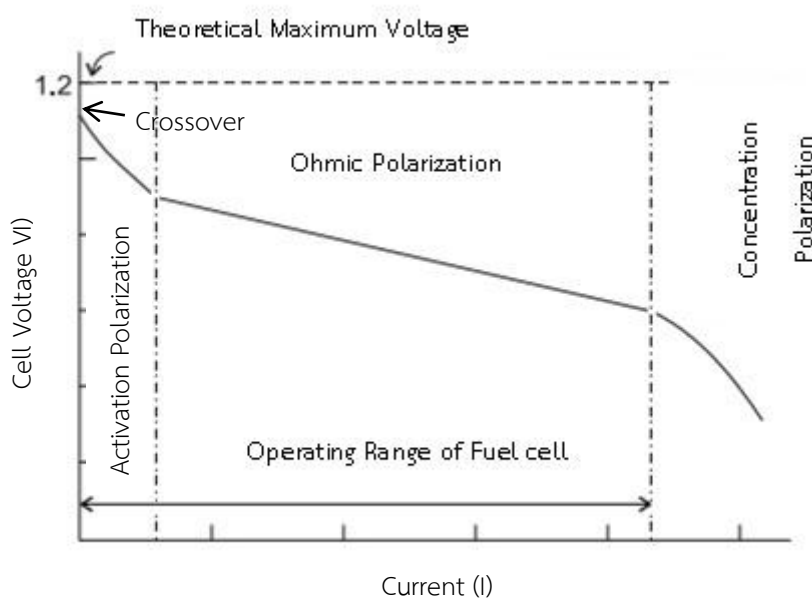
เมื่อมีปริมาณน้ำที่มากเกินไปก็ส่งผลกระทบต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคือทำให้เกิดภาวะน้ำท่วม (Flooding) ขึ้นตรงบริเวณพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเมมเบรนกับขั้วไฟฟ้า ซึ่งน้ำจะไปอุดตันบริเวณรูพรุนของขั้วไฟฟ้าทำให้แก๊สเชื้อเพลิงแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาอย่างส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง วิธีการระบายน้ำคือการระเหยน้ำส่วนเกินออกไปพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีสารละลายหรือตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด เช่น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) หรือไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่มีสมบัติช่วยในเรื่องการจัดการน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง [17]



ภาพที่ 2.7 กลไกการเคลื่อนที่ของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [18]

## 2.4.2 การสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) มักใช้ในการแสดงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ ตามทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเท่ากับ 1.23 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน แต่ในทางปฏิบัติแล้วศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าต่ำกว่า 1.23 โวลต์ เนื่องจากการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในระบบจากหลายสาเหตุ ได้แก่ การสูญเสียจากการที่แก๊สเชื้อเพลิงแพร่ผ่านเมมเบรน (Fuel crossover) การสูญเสียจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization losses) การสูญเสียจากความต้านทานไฟฟ้า (Ohmic losses) และการสูญเสียจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น (Concentration polarization losses) แสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [19]

### 2.4.2.1 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงเป็นการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากสมบัติของเมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นแผ่นกั้นระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด โดยเมมเบรนที่ดีต้องนำโปรตอนได้ดี ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนและแก๊สเคลื่อนที่ผ่านแต่ในความเป็นจริงจะมีอิเล็กตรอนหรือแก๊สเชื้อเพลิงจำนวนหนึ่งที่สามารถแพร่ผ่านเมมเบรนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดได้ เนื่องจากสภาพของเมมเบรน ความหนาของเมมเบรน ความดัน หรือความเข้มข้นของแก๊สที่แพร่ผ่านเข้ามา เป็นต้น ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นภายในเซลล์โดยไม่ได้ป้อนออกสู่เครื่องดึงกระแสไฟฟ้าภายนอก การลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงทำได้โดยใช้เมมเบรนประเภท

ไฮโดรคาร์บอนเพื่อช่วยลดการแพร่ผ่านของแก๊สแต่เมมเบรนประเภทนี้จะทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมีและออกซิเจนแรดิคัล (Oxygen radical) ได้น้อยกว่าการใช้เมมเบรนประเภทเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก [20]

#### 2.4.2.2 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาเกิดจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำๆ กล่าวคือถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยามีค่าน้อยแสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้ช้าทำให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยามาก การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ( $\eta_{act,c}$ ) และแอโนด ( $\eta_{act,a}$ ) จะใช้สมการของ Butler-Volmer แสดงในสมการที่ (2.22) และ (2.23)

$$\eta_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (2.22)$$

$$\eta_{act,a} = E_a - E_{r,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (2.23)$$

เมื่อ  $E_{r,c}$  และ  $E_{r,a}$  คือศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ  $E_c$  และ  $E_a$  คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ  $i_{0,c}$  และ  $i_{0,a}$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ และ  $\alpha_c$  และ  $\alpha_a$  คือสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ ดังนั้น ผลรวมของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของการเกิดปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนดและแคโทดเท่ากับการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการที่ (2.24) แต่โพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นผลมาจากปฏิกิริยาด้านแคโทดเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ฝั่งแอโนดเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแคโทดจึงไม่จำเป็นต้องคิดพจน์ที่เป็นการสูญเสียจากฝั่งแอโนด ดังนั้นสมการแสดงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันจึงแสดงได้ดังสมการ (2.25) หรือ (2.26)

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} + \eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) + \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (2.24)$$

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (2.25)$$

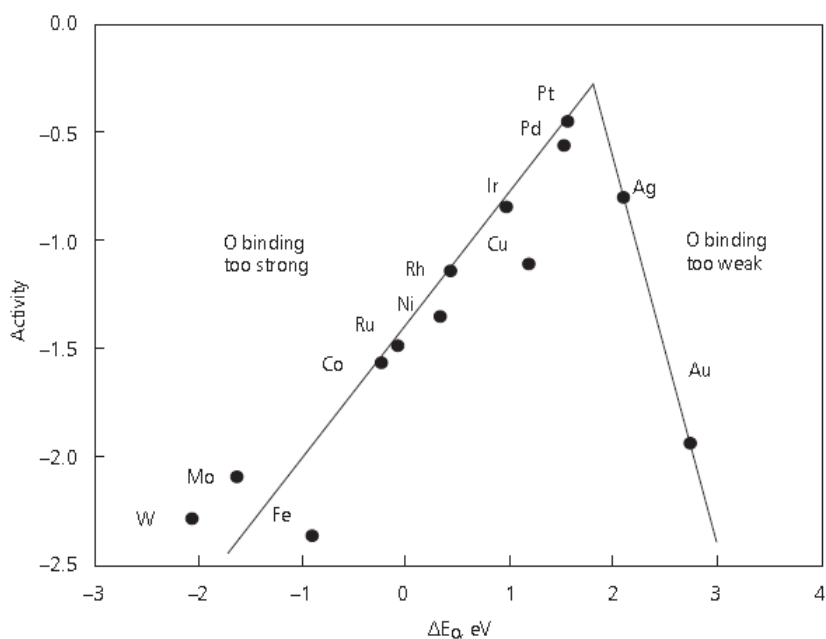
$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln(i) - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln(i_{0,c}) \quad (2.26)$$

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาเป็นการสูญเสียที่พบมากและส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ดังนั้นแนวทางในการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้คือ

ก. การเพิ่มอุณหภูมิ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อแก้ปัญหาการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาทำได้ไม่มากนัก เพราะมีข้อจำกัดจากสมบัติเฉพาะของเมมเบรนที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไปจะประเหยน้ำออกจากเมมเบรนทำให้เมมเบรนแห้งและเสื่อมสภาพการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้น

ข. การเพิ่มความดัน เมื่อเพิ่มความดันให้กับระบบจะทำให้การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาลดลงเพราะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น แต่เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีขนาดเล็กที่สามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศได้ ดังนั้นการเพิ่มความดันให้ระบบจึงไม่ได้ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมากนัก และการเพิ่มความดันที่สูงเกินไปอาจทำให้เมมเบรนเกิดการฉีกขาดได้

ค. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เป็นแบบวิวิธพันธุ์ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความแข็งแรงของพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงที่แพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงแสดงในรูปของกราฟโวลคาโน (Volcano plots) ดังภาพที่ 2.9 [21] กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม รองลงมาคือแพลเลเดียม โดยจะพิจารณาจากพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน เนื่องจากโลหะที่อยู่ทางด้านซ้ายมือของกราฟโวลคาโนจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจนสูงจึงสามารถดึงดูดให้ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ดี ในขณะที่ทอง (Ag) และ เงิน (Au) จะจับกับอะตอมของออกซิเจนด้วยแรงยึดเหนี่ยวแบบอ่อนส่งผลให้อะตอมของออกซิเจนสามารถหลุดออกไปจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย นอกจากนี้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนแสดงดังตารางที่ 2.2



ภาพที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน [21]

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงที่สุด แต่แพลทินัมมีราคาค่อนข้างสูงซึ่งหากจะนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้ในเชิงพาณิชย์จำเป็นที่จะต้องพิจารณาในเรื่องต้นทุนการผลิตควบคู่กันไปด้วย ดังนั้นวัตถุประสงค์หลักในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงคือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงและราคาถูกลง ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 2.5

ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดต่างๆสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [22]

โลหะ	ลอการิทึมความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
แพลทินัม (Pt)	-5.12
โคบอลต์ (Co)	-6.62
เหล็ก (Fe)	-9.68
นิกเกิล (Ni)	-7.45
อิริเดียม (Ir)	-2.82

### 2.4.2.3 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้า

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้าหรือการสูญเสียโอห์มมิกเกิดจากความต้านทานเกิดขึ้นภายในเซลล์ ทั้งจากการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน และจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้า แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส แผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า สายไฟหรือส่วนประกอบอื่นๆของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งสามารถคำนวณหาการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้ได้จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ดังสมการที่ (2.27)

$$\eta_{ohm} = iR_i \quad (2.27)$$

เมื่อ  $\eta_{ohm}$  คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินโอห์มมิก และ  $R_i$  คือ ผลรวมของความต้านทานของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมกับค่าความต้านทานของโปรตอนที่เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน

วิธีลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้าคือลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอนโดยใช้อิเล็กโทรไลต์หรือเมมเบรนที่บาง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงเพื่อช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ดี และใช้แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สที่ผลิตจากแกรไฟต์ เนื่องจากแกรไฟต์มีสภาพนำกระแสไฟฟ้าและความร้อนสูง

### 2.4.2.4 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้น

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้นหรือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าสูงเนื่องจากสารตั้งต้นถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาเร็วเกินไปส่งผลให้เกิดเกรเดียนต์ของความเข้มข้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเพราะสารตั้งต้นหรือแก๊สเชื้อเพลิงแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาไม่ทัน วิธีลดการสูญเสียประเภทนี้คือ ต้องป้อนแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปในปริมาณที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา หากใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์จะต้องมีระบบการจัดการแก๊สที่ดีเพื่อป้องกันแก๊สไนโตรเจนมาปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และต้องมีระบบกำจัดน้ำออกจากเซลล์ที่ดี การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้นคำนวณได้จากสมการของเนิร์นสต์ แสดงดังสมการที่ (2.28) หรือ (2.29)

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_B}{C_S} \right) \quad (2.28)$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.29)$$

เมื่อ  $\eta_{conc}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากโพราไลเซชันของความเข้มข้น  $C_B$  คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ห่างจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (Bulk concentration)  $C_S$  คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า และ  $i_L$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density) ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้สารตั้งต้นที่อยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้าถูกใช้หมด หรือจุดที่  $C_s = 0$  นั่นเอง

## 2.5 แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งที่มีความสำคัญมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ซึ่งในอดีตจะใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่แพลทินัมเป็นโลหะที่มีราคาสูงและอาจเกิดการกัดกร่อนได้เมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลานานซึ่งส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานที่สั้น ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นอีกทางเลือกที่สามารถช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีกัมมันตภาพและเสถียรภาพที่ดีขึ้น

### 2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงส่วนหนึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงจะช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการทำงานดีขึ้น โดยปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ [23]

- ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงซึ่งจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น
- การกระจายตัวของโลหะ เมื่อโลหะมีการกระจายตัวที่ตึบนตัวรองรับจะทำให้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ไม่บดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา
- ปริมาตรช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งที่มีปริมาตรรูพรุนสูงจะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น



- การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ การกระจายตัวของรูพรุนที่ดีก็เป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งขนาดของรูพรุนก็จะแตกต่างกันตามชนิดของตัวรองรับที่นำมาใช้ โดยการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้ 2 วิธี คือ การคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) และ การแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ซึ่งสามารถจำแนกขนาดของรูพรุนตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนได้ ดังนี้ [24]

- ก. Sub-micropores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร
- ข. Micropores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร
- ค. Mesopores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร
- ง. Macropores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร

- ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity) ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะบอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ โดยความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารเคมี พื้นที่ผิว (active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (Modifiers) โปรโมเตอร์ (Promoter) หรือตัวยับยั้ง (Inhibitors) ซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

## 2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะให้กัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูง แต่ปัญหาของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือต้องใช้ในปริมาณมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจึงมักถูกเตรียมลงบนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา เพราะตัวรองรับคาร์บอนมีสภาพนำไฟฟ้าที่ดี มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง แต่เมื่อใช้งานเป็นเวลานานในภาวะที่เป็นกรดจะเกิดการกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอน (Carbon corrosion) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมกัน (Sintering) และการเกาะกลุ่มกัน (Agglomeration) จนมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลงตามไปด้วย ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาวิธีที่จะลดปัญหาดังกล่าวโดยการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมเพื่อเพิ่มกัมมันตภาพของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น แพลทินัม-แพลเลเดียม (Pt-Pd) แพลทินัม-โคบอลต์ (Pt-Co) แพลทินัม-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pt-TiO<sub>2</sub>) และโลหะผสมแพลทินัม-ซีเรียมออกไซด์ (Pt-CeO<sub>2</sub>) ซึ่งปฏิกิริยาโลหะผสมแต่ละชนิดจะมีจุดเด่นที่แตกต่างกัน ดังนี้

- โลหะผสมแพลทินัม-แพลเลเดียม ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-แพลเลเดียมคือโลหะตัวที่สองหรือแพลเลเดียมที่เติมลงไปมีสัดส่วนช่องว่างของแถบออร์บิทัลดี (*d*-band vacancy) ต่อ 1 อะตอมเท่ากับ 1 ซึ่งช่องว่างของแถบออร์บิทัลดีนั้นเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการดูดซับอะตอมของออกซิเจน ดังนั้นเมื่อโลหะที่มีสัดส่วนช่องว่างของแถบออร์บิทัลดีสูงก็จะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้ดี [25] นอกจากนี้แพลเลเดียมที่เติมลงไปยังช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและตัวรองรับคาร์บอนให้แข็งแรงขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมลดลงซึ่งช่วยให้การดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากออกซิเจนจะสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ 2 ตำแหน่ง และช่วยลดการหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น

- โลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์คือโคบอลต์ที่เติมลงไปจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น ลดระยะห่างระหว่างแพลทินัม-แพลทินัม และช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลดการดูดซับหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจึงเกิดได้ดีขึ้น [26]

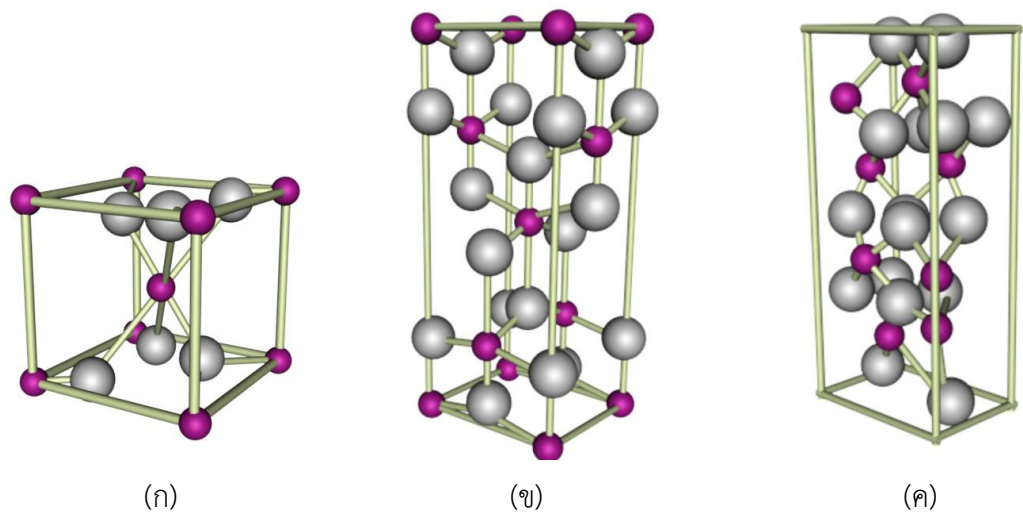
- โลหะผสมแพลทินัม-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-ไทเทเนียมไดออกไซด์คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำให้เกิดขอบเขตระหว่างแพลทินัมกับออกไซด์ของโลหะที่เติมลงไปซึ่งบริเวณขอบเขตนั้นจะเป็นจุดที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนผ่านกลไกการเกิด spillover บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม [27]

- โลหะผสมแพลทินัม-ซีเรียออกไซด์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-ซีเรียออกไซด์คือให้กัมมันภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเนื่องจากซีเรียออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนสูงดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมก็สามารถรับออกซิเจนจากซีเรียออกไซด์ได้อีกทางปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจึงเกิดได้ดีขึ้น [27]

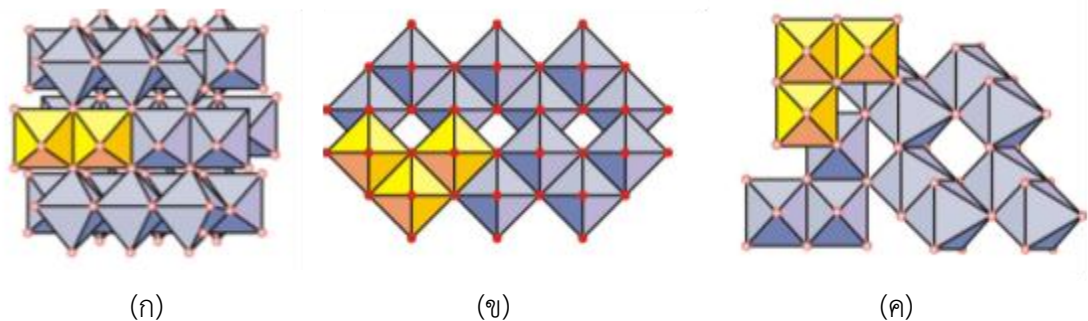
### 2.5.3 การเติมโปรโมเตอร์

โปรโมเตอร์ (Promoter) คือสารที่เติมลงไปปริมาณเล็กน้อยแต่มีหน้าที่ช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งโปรโมเตอร์ที่เติมลงไปปริมาณน้อยนั้นจะไม่มีส่วนในการเกิดปฏิกิริยาแต่จะทำหน้าที่ในการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับเท่านั้น โปรโมเตอร์ที่มีการศึกษาวิจัยอยู่ในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น ออกไซด์ของโลหะต่างๆ

- ไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นออกไซด์ของโลหะที่ทนต่อแรงกลและการกัดกร่อนสูงในภาวะที่เป็นกรดซึ่งเป็นภาวะที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ ดังนั้นการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงอาจมีส่วนช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการทำงานดีขึ้น ไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบไปด้วย 3 วัฏภาค คือ รูไทล์ (Rutile) อนาเทส (Anatase) และบรูคไคท์ (Brookite) แสดงดังภาพที่ 2.10 และ 2.11 ซึ่งแต่ละวัฏภาคมีโครงสร้างผลึกและสมบัติเฉพาะที่แตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 2.3 และ 2.4 กล่าวคือ วัฏภาคอนาเทสจะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และมีสภาพความชอบน้ำสูง ส่วนวัฏภาค รูไทล์มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลเช่นกัน แต่จะมีความเสถียรต่อความร้อนและมีสภาพนำไฟฟ้าที่ดีกว่าอนาเทส



ภาพที่ 2.10 หน่วยเซลล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาค (ก) รูไทล์ (ข) อนาเทส และ(ค) บรูคไคท์ วงกลมสีเทาและสีแดงแสดงถึงโมเลกุลออกซิเจนและไทเทเนียมตามลำดับ [28]



ภาพที่ 2.11 โครงสร้างผลึกของ (ก) รูไทล์ (ข) อนาเทส และ(ค) บรูคไคท์ [28]

ตารางที่ 2.3 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ในวัสดุภาคต่างๆ [29]

วัสดุภาค	ระบบผลึก	a(A°)	b(A°)	c(A°)
รูไทล์	รูปทรงสี่มุม	4.594	4.594	2.959
อนาเทส	รูปทรงสี่มุม	3.789	3.789	9.514
บรูคไคท์	รูปทรงมุมฉาก	9.166	5.436	5.135

\* a,b,c คือ แกนของยูนิตเซลล์

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของไทเทเนียมออกไซด์วัสดุภาคอนาเทสและรูไทล์ [30]

สมบัติ	อนาเทส	รูไทล์
น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)	79.88	79.88
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	1825	1825
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	2500-3000	2500-3000
การดูดกลืนแสง (นาโนเมตร)	<390	<415
ความแข็งของโมส์	5.5	6.5-7.0
ดัชนีการหักเหแสง	2.55	2.75
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	31	114
โครงสร้างผลึก	รูปทรงสี่มุม	รูปทรงสี่มุม
ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	3.79	4.13
ช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	3.20	3.02

ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ โครงสร้างภายใน (Microstructure) ปัจจัยภายใน (Intrinsic factor) ความเป็นผลึก (Crystallinity) พื้นที่ผิว (Surface area) ความหนาแน่นของหมู่ -OH และความเป็นกรดที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา [31] ซึ่งปัจจัยดังกล่าวนี้จะมีค่าแตกต่างกันตามวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-เบส หรือสารเติมแต่งที่เติมลงไปในระหว่างการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์

- อิริเดียมออกไซด์ ( $\text{IrO}_2$ ) เป็นออกไซด์ของโลหะที่มีความทนทานต่อการกัดกร่อนในภาวะที่เป็นกรดสูง มีการนำไฟฟ้าที่ได้ ช่วยในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution)

- ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) เมื่อเติมซีเรียออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะสามารถยับยั้งการเกิดออกซิเดชันของแพลทินัมที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ซึ่งเป็นการเหนี่ยวนำให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้หากมีวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะทำให้เกิดบริเวณกึ่งกลางระหว่างซีเรียออกไซด์ที่เติมลงไปกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งบริเวณนั้นจะช่วยให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น [27]

## 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

จากที่กล่าวมาข้างต้นเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มจะประกอบไปด้วย 2 ปฏิกิริยาหลักคือปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดและปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ด้านแคโทด ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเกิดช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนจะมีค่าสูงกว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนถึง  $10^5$  เท่า ดังนั้นสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ด้านแคโทด

กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็นกลไกที่ซับซ้อน ซึ่งจะประกอบด้วยปฏิกิริยามัธยันตร์ (Intermediate reaction) หลายปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้า และอิเล็กโทรไลต์ ตารางที่ 2.5 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในภาวะต่างๆ พบว่าวิถีการเกิดปฏิกิริยา (Reaction pathway) จะประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องจำนวน 1 2 และ 4 อิเล็กตรอน กล่าวคือ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 1 อิเล็กตรอน ( $1\text{-e}^-$  pathway) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอออนของซูเปอร์ออกไซด์ ( $\text{O}_2^-$ ) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 2 อิเล็กตรอน ( $2\text{-e}^-$  pathway) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ซึ่งพบเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคาร์บอน ทอง (Au) แกรไฟต์ ออกไซด์ของโลหะ และออกไซด์ของโลหะแทรนซิชัน เป็นต้น ส่วนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 4 อิเล็กตรอน ( $4\text{-e}^-$  pathway) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งจะพบเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) เงิน (Ag) และกลุ่มวงแหวนขนาดใหญ่ของโลหะแทรนซิชันบางชนิด เป็นต้น ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาตามวิถี 2 และ 4 อิเล็กตรอนเป็นกลไกที่พบมากในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ตารางที่ 2.5 ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [32]

อิเล็กโทรไลต์	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (โวลต์)
สารละลายกรด	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.229
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76
สารละลายเบส	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.867
สารละลายจำพวก Non-aprotic solvent	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ $O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-}$	ขึ้นอยู่กับชนิดของ ตัวทำละลายที่ใช้

กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด เนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิต่ำส่งผลให้ปฏิกิริยารีดักชันมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Over potential) สูง ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดขึ้นผ่าน 3 ขั้นตอน คือ การส่งผ่านโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนขั้วไฟฟ้า และการเคลื่อนย้ายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า กล่าวคือ

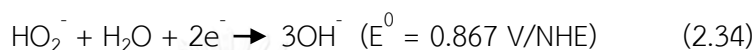
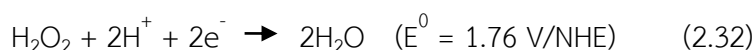
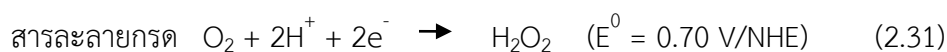
ขั้นตอนที่ 1 การส่งผ่านโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นก่อนการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วยไปขั้นตอนย่อยดังต่อไปนี้ การถ่ายโอนแก๊สออกซิเจนจากแหล่งจ่ายแก๊สภายนอกไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผ่านขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน การละลายของโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การแพร่ของออกซิเจนที่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ผ่านผิวสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า และการดูดซับของออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้า ดังปฏิกิริยาที่ (2.30)



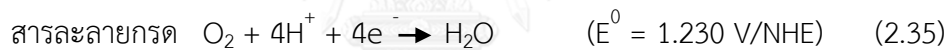
โดย  $O_{2,dis}$  คือแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ  $O_{2,ad}$  คือแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า

ขั้นตอนที่ 2 การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่บริเวณ  
สามัญภาค

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 2 อิเล็กตรอนหรือวิถีเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) จะมีการผลิตสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นในปฏิกิริยา ดังปฏิกิริยาที่ (2.31) และ (2.34) ตามลำดับ

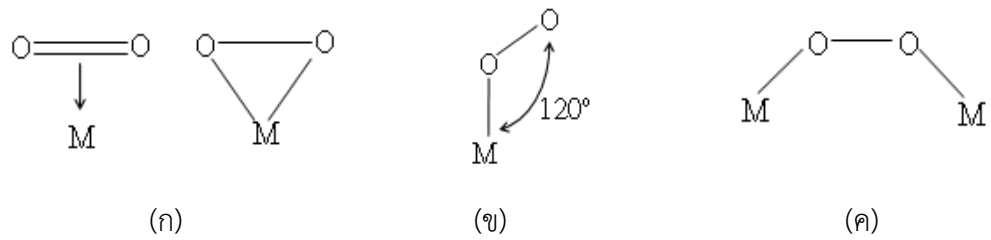


การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 4 อิเล็กตรอนในภาวะกรดและเบสสามารถแสดงดังปฏิกิริยาที่ (2.35) และ (2.36) ตามลำดับ โดยแก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์เป็นไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) หรือน้ำขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-เบสของระบบ

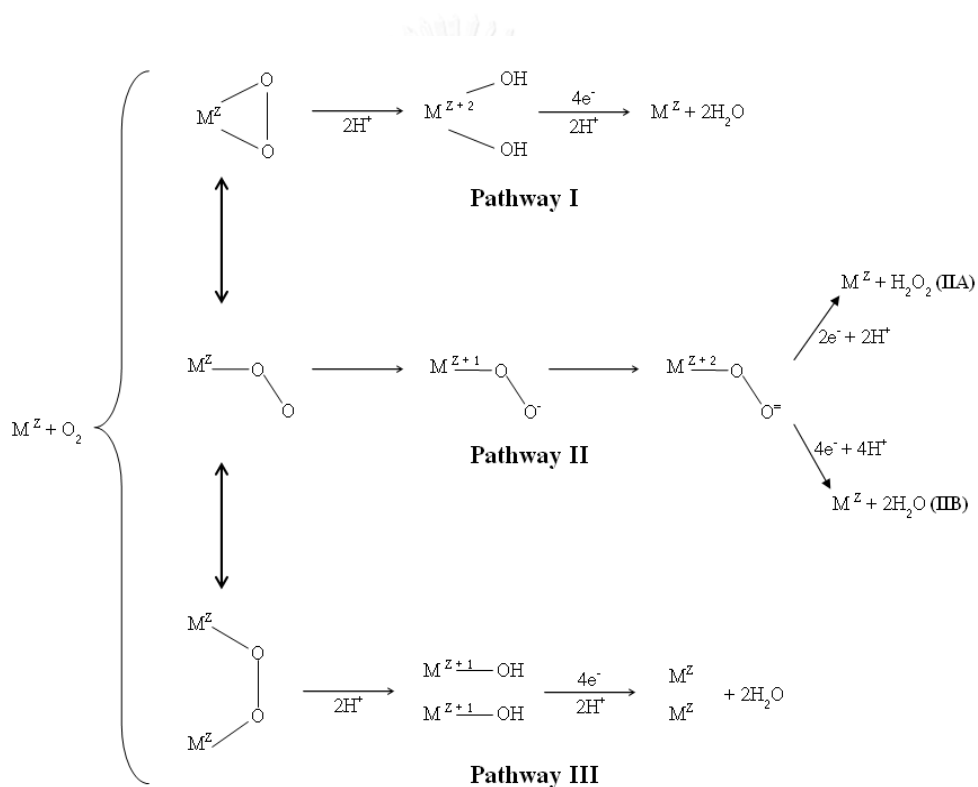


ขั้นตอนที่ 3 การเคลื่อนย้ายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นขั้นตอนในการเตรียมพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าให้มีพื้นที่ให้ว่างพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในรอบต่อไป ขั้นตอนนี้มีความสำคัญมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของเหลวซึ่งมีแรงตึงผิวสูง ถ้าระบบไม่สามารถกำจัดน้ำออกจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้ก็จะทำให้เกิดน้ำท่วมเซลล์ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเริ่มต้นด้วยการดูดซับโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกบริเวณนี้ว่าตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยาหรือบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Active site) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าบริเวณข้างเคียง ซึ่งแนวความคิดนี้เกิดขึ้นจาก Yeager [33] ซึ่งเสนอแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ 3 แบบ คือ แบบจำลองกริฟฟิตส์ (Griffiths model) แบบจำลองพอลลิง (Pauling model) และแบบจำลองบริดจ์ (Bridge model) ดังภาพที่ 2.12 และ 2.13



ภาพที่ 2.12 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนแบบ (ก) กริฟฟิตส์ (ข) พอลิง และ (ค) บริดจ์ [33]



ภาพที่ 2.13 แบบจำลองของการดูดซับและวิธีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [33]

แบบจำลองกริฟฟิตส์ (Pathway I) แสดงอันตรกิริยาระหว่างแก๊สออกซิเจนกับโลหะทรานซิชันโดยจะเกิดที่ด้านข้างของโมเลกุลออกซิเจน พันธะระหว่างแก๊สออกซิเจน (O-O) จะมีความแข็งแรงลดลงและมีความยาวพันธะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโลหะ จึงทำให้เกิดการแตกตัวของแก๊สออกซิเจน ในขณะเดียวกันโปรตอนจะเข้ามาสร้างพันธะกับอะตอมของแก๊สออกซิเจน จากนั้นโลหะทรานซิชันจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.37)



เพื่อที่จะทำให้โลหะตำแหน่งอื่นๆ พร้อมทั้งจะเริ่มกระบวนการอีกครั้ง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ดำเนินตามแบบจำลองนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (II) เหล็ก (II) และเหล็ก (III) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดทรงสี่เหลี่ยม (Square pyramidal complexes of Co(II) Fe(II) และ Fe(III)) และ นิกเกิลออกไซด์ที่มีการเติมลิเทียม (Li-doped NiO)



แบบจำลองพอลิง (Pathway II) โมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้าโดยหันปลายด้านใดด้านหนึ่งของโมเลกุลเข้าไปชนกับขั้วไฟฟ้า แสดงดังภาพ 2.12 จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทประจุบางส่วน ในขณะที่เดียวกันคาดว่าจะมีการสร้างสารตัวกลางที่เป็นซูเปอร์ออกไซด์ (Superoxide) และซูเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นหลังเกิดการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถี 4 อิเล็กตรอนโดยตรง หรืออาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกรณีที่เป็นแบบวิถี 2 อิเล็กตรอน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ดำเนินตามแบบจำลองนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (II) และเหล็ก (II) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดทรงสี่เหลี่ยม โลหะแทรนซิชันส่วนใหญ่ แกรไฟต์ และคาร์บอน

แบบจำลองบริดจ์ (Pathway III) แก๊สออกซิเจน 1 โมเลกุลหรือ 2 อะตอม จะจับกับโลหะ 2 ตำแหน่งจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ดำเนินตามแบบจำลองนี้ คือ แพลทินัม และออกไซด์ของโลหะแทรนซิชัน

## 2.7 เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ได้นั้นมีข้อจำกัดเนื่องจากมีต้นทุนการผลิตสูง มีเสถียรภาพ (Stability) และความคงทน (Durability) ต่ำ จึงมีงานวิจัยจำนวนมากมุ่งเน้นที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีเสถียรภาพในการใช้งานมากขึ้น เช่น ในปี 2008 ประเทศญี่ปุ่นได้ทดลองผลิตเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการขนส่งพบว่าสามารถใช้งานได้เป็นเวลาประมาณ 1,000 ชั่วโมง และใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ประมาณ 20,000 ชั่วโมง ซึ่งยังไม่เพียงพอต่อความต้องการเมื่อเปรียบเทียบกับระยะเวลาในการใช้งานจริง กล่าวคือ The United State Department of Energy (DOE) ได้กำหนดเป้าหมายในด้านอายุการใช้งานและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ในปี 2010 ถึง 2015 สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ไว้ ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ที่ใช้ในด้านการขนส่งต้องมีอายุการใช้งานอย่างน้อย 5,000 ชั่วโมง หรือเทียบเท่ากับการใช้งานของรถยนต์ 150,000 ไมล์ [20] และมีประสิทธิภาพในการทำงานร้อยละ 50

[34] เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ที่ติดตั้งในอุปกรณ์แบบประจำที่ เช่น ใช้ในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า จะต้องมียอายุการใช้งานไม่ต่ำกว่า 60,000-80,000 ชั่วโมง หรือประมาณ 10 ปี [3] ดังนั้นเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้งาน ซึ่งในปัจจุบันมีการกำหนดแผนพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ที่ครอบคลุมทั้งด้านงบประมาณ ภาวะการใช้งาน และระยะเวลาการทำงานให้เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ตารางที่ 2.6 แสดงข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ของการนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้งานของบริษัท Nedstack

ปัจจัยที่ส่งผลต่อเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์จะขึ้นอยู่กับชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเป็นหลัก ซึ่งการเสื่อมสภาพของชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้านั้นเกิดจากการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบภายใน เช่น การเสื่อมสภาพหรือการหลุดลอกของตัวเร่งปฏิกิริยา การหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของเมมเบรน การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊ส การเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้าและปะเก็น เป็นต้น [35]

ตารางที่ 2.6 ข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ในการใช้งาน [36]

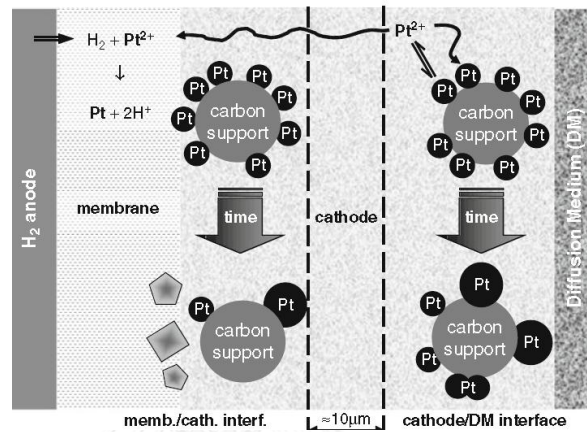
การประยุกต์ใช้	รถยนต์	รถบัส	พลังงานสำรอง	ผลิตกระแสไฟฟ้า
ค่าใช้จ่ายของระบบต่อ 1 กิโลวัตต์	30 เหรียญสหรัฐ	50-70 เหรียญสหรัฐ	1000 – 2000 เหรียญสหรัฐ	1000 – 2000 เหรียญสหรัฐ
ระยะเวลาในการเริ่มทำงาน	5 วินาที ที่อุณหภูมิ 20°C และ 30 วินาที ที่อุณหภูมิ -20°C	300 วินาที ที่อุณหภูมิ 20°C และ -20°C	ทันที	น้อยกว่า 30 นาที
ระยะเวลาในการดำเนินงาน(ชั่วโมง)	5,000 ชั่วโมง (ช่วงเวลาเปิด-ปิด)	18,000 ชั่วโมง (ช่วงเวลาเปิด-ปิด)	1,500-4,000 ชั่วโมง (ช่วงเวลาเปิด-ปิด)	40,000-90,000 ชั่วโมง

### 2.7.1 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

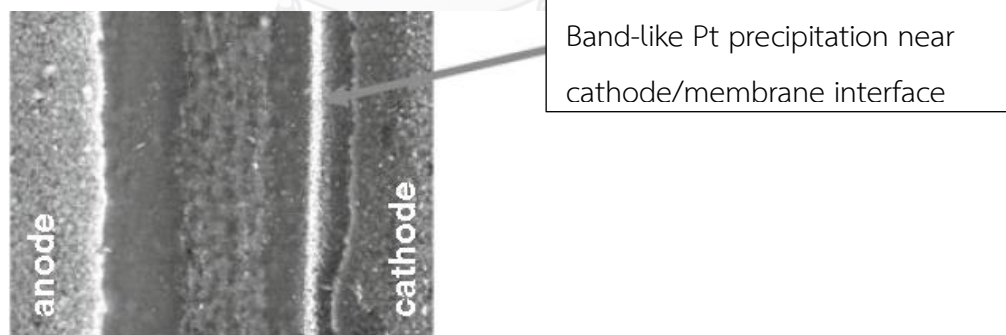
เซลล์เชื้อเพลิงเมื่อถูกใช้เป็นระยะเวลานานจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัว (Coarsening) การหลอมรวม (Sintering) และการละลาย (Dissolution) [36] ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง จึงเป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา กลไกการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบ (Potential cycling) สามารถเกิดขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือการละลายของแพลทินัมภายใต้ภาวะออกซิเดชัน การรวมตัวของอนุภาคแพลทินัม และการเกาะกลุ่มของอนุภาคแพลทินัม

กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแสดงดังภาพที่ 2.14 กล่าวคือเมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงจะเหนี่ยวนำให้เกิดการละลายของ

แพลทินัมกลายเป็นไอออนของแพลทินัมที่อยู่ในวัฏภาคไอออนอเมอร์และจะเกิดการพอกพูนย้อนกลับ (Redeposition) บนอนุภาคของแพลทินัมข้างเคียง ซึ่งการพอกพูนย้อนกลับหรือเกิดการตกตะกอนของแพลทินัมในวัฏภาคของไอออนอเมอร์จะเกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้าและเมมเบรนแสดงดังแถบสีขาวในรูปที่ 2.15 เรียกปรากฏการณ์การละลายและการพอกพูนย้อนกลับของแพลทินัมที่เกิดขึ้นว่า “Ostwald ripening”



ภาพที่ 2.14 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน [37]



ภาพที่ 2.15 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชั้นประกอบเมมเบรนเมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลา 2,000 ชั่วโมง [37]

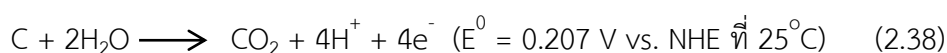
## 2.7.2 การเสื่อมสภาพของเมมเบรน

การเสื่อมสภาพของเมมเบรนเกิดขึ้นจากหลายกลไก เช่น กลไกทางความร้อน กลไกทางเคมี และการเกิดเป็นรูขนาดเล็กร (Pinhole) ซึ่งเกิดขึ้นจากความเค้นที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงาน โดยทั่วไป เมมเบรนต้องอาศัยน้ำจำนวนหนึ่งในการถ่ายโอนโปรตอน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานเพื่อเร่งให้ จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นจะทำให้ น้ำส่วนหนึ่งระเหยออกไปจากเมมเบรนส่งผลให้ เมมเบรนแห้งและเกิดการเสื่อมสภาพในภายหลัง นอกจากนี้เมมเบรนจะบางลงและอาจฉีกขาดเมื่อถูก ใช้งานเป็นระยะเวลาานาน [34] ดังนั้นเป้าหมายในการพัฒนาเมมเบรนสำหรับติดตั้งในรถยนต์คือ เมมเบรนต้องทำงานได้ดีที่อุณหภูมิ 110 ถึง 120 องศาเซลเซียส [38] และต้องมีเสถียรภาพในการใช้ งานมากกว่า 20,000 ชั่วโมง เมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลไปติดตั้งกับอุปกรณ์ประเภทอยู่กับที่

แนวทางในการพัฒนาให้เมมเบรนให้มีเสถียรภาพมากขึ้นคือการปรับปรุงสมบัติเฉพาะของ เมมเบรนด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การปรับสภาพของเมมเบรนด้วยแก๊สฟลูออรีนจะช่วยให้เมมเบรน สามารถทนสารเคมีได้มากขึ้น นอกจากนี้บริษัท Asahi Glass ได้พัฒนาพอลิเมอร์เชิงประกอบชนิด ใหม่ (New Polymer Composite, NPCs) ที่มีความทนทานสูงเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานที่ภาวะ อุณหภูมิสูงและความชื้นต่ำ โดยเมมเบรนชนิดนี้มีเสถียรภาพสูงคือสามารถทำงานได้ถึง 1,000 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 18 และมีงานวิจัยบางฉบับกล่าวว่า การ เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม และอิริเดียม ลงไปภายในเมมเบรนจะช่วยให้ เมมเบรนมีความทนทานสูงขึ้น [20]

## 2.7.3 การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน

ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลส่วนใหญ่จะใช้ตัวรองรับเป็นคาร์บอน เช่น วัลแคน (Vulcan XC-72) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีสภาพนำกระแสไฟฟ้าสูง และมีความเป็นรูพรุน แต่เมื่อใช้งานไปเป็นเวลานาน ในภาวะที่มีน้ำสะสมในปริมาณมาก และเมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดสูงขึ้นถึง 1.5 โวลต์ จะก่อให้เกิด การกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอนแสดงดังสมการ (2.38) [39] และโครงสร้างของตัวรองรับคาร์บอน ก็จะไปเสียไปเมื่อเกิดการออกซิเดชันไปร้อยละ 5 ถึง 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับคาร์บอน [37]



การกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอนจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดลอกออกจากตัวรองรับ ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มและหลอมรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง นอกจากนี้ตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกออกซิไดส์จะสะสมอยู่บนขั้วไฟฟ้าและทำให้ขั้วไฟฟ้าสูญเสียสภาพ

ความชอบน้ำทำให้เกิดปัญหาน้ำท่วมภายในเซลล์ ดังนั้นการแก้ปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวรองรับคือใช้ตัวรองรับชนิดอื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนเพื่อเพิ่มเสถียรภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ออกไซด์ของโลหะ หรือไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นเซรามิกชนิดหนึ่งจึงมีความทนทานต่อการกัดกร่อนในภาวะที่เป็นกรด สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ดี และยังสามารถเพิ่มกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนผ่านหลายกลไก เช่น การแพร่ของสารตั้งต้นผ่านบริเวณผิวหน้าและการกระจายตัวของออกซิเจน (Oxygen spillover) [40] นอกจากนี้การใช้ตัวรองรับแบบผสมระหว่างคาร์บอนและไทเทเนียมไดออกไซด์ก็สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันของตัวรองรับได้ ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างตัวออกไซด์ของโลหะและคาร์บอน [41]

#### 2.7.4 การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊ส

ชั้นการแพร่ของแก๊สที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือผ้าคาร์บอนที่นำมาปรับสภาพความชอบน้ำด้วย PTFE ซึ่งเมื่อใช้งานไปเป็นเวลานานจะเกิดการกัดกร่อนของชั้น PTFE และผงคาร์บอน ทำให้สภาพนำกระแสไฟฟ้าลดลงและสูญเสียสภาพความชอบน้ำส่งผลให้เกิดปัญหาเรื่องการจัดการน้ำในภายในเซลล์

#### 2.7.5 การปนเปื้อน

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นซึ่งแก๊สไฮโดรเจนที่จะนำมาใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องมีการควบคุมคุณภาพให้เป็นแก๊สที่แห้งและมีการปนเปื้อนของแก๊สชนิดอื่นน้อยที่สุด เนื่องจากในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่มักมีการปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) มีเทน (CH<sub>4</sub>) และแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) เป็นต้น การที่เซลล์เชื้อเพลิงมีแก๊สที่ไม่ใช่ไฮโดรเจนปนเปื้อนเข้ามาในระบบนั้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ดังนั้นจึงมีข้อกำหนดปริมาณของแก๊สที่สามารถปนเปื้อนบริเวณขั้วแอโนดและแคโทดได้ ดังนี้ ที่ขั้วโนด เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทนการปนเปื้อนของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และมีเทน ได้ประมาณ 10 พีพีบี 8 พีพีบี และ 1,000 พีพีเอ็ม ตามลำดับ ในขณะที่ขั้วแคโทดสามารถทนการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO<sub>2</sub>) และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้ประมาณ 250 พีพีเอ็ม 3 พีพีเอ็ม และ 2 พีพีเอ็ม ตามลำดับ [36] วิธีการแก้ปัญหาการปนเปื้อนของแก๊สต่างๆ โดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เข้ามาในระบบพร้อมกับแก๊สเชื้อเพลิงคือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทนการปนเปื้อนของแก๊สมลพิษได้ เช่น PtRu เพิ่มอุณหภูมิในการทำงานเพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกาะ

กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี แต่ในความเป็นจริงไม่สามารถเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไปได้เพราะเมมเบรนที่ใช้จะเสื่อมสภาพเมื่อเจอภาวะอุณหภูมิสูง และควรใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์ แต่การใช้แก๊สเชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงจะทำให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นไปด้วย

## 2.7.6 การเสื่อมสภาพของปะเก็น

ปะเก็นมีหน้าที่ป้องกันการรั่วไหลของแก๊สทั้งภายในและภายนอก ซึ่งเมื่อใช้งานไปเป็นระยะเวลาเวลานานจะเกิดการหลอมละลายและเสื่อมสภาพ ดังนั้นการเลือกวัสดุในการผลิตจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพของปะเก็น

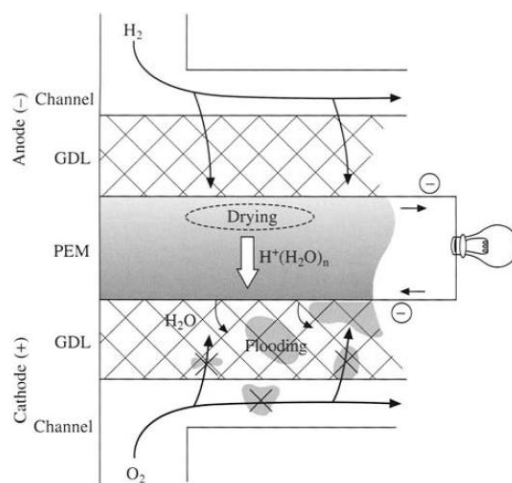
จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปเป็นภาพรวมของสาเหตุและผลกระทบที่เกิดจากการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบต่างๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ได้ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 กลไกการเสื่อมสภาพ ผลกระทบ และภาวะที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบต่างๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ [36]

องค์ประกอบภายในเซลล์ เชื้อเพลิงฟิวเซลล์	กลไกการเสื่อมสภาพ	ผลกระทบโดยตรง	ภาวะที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเสื่อมสภาพ
ขั้วไฟฟ้า	การสูญเสียพื้นที่ผิว การกัดกร่อนของผงคาร์บอน	กระแสไฟฟ้าลดลง	ศักย์ไฟฟ้าสูง มีการปนเปื้อน แก๊สเชื้อเพลิงไม่เพียงพอ
ชั้นการแพร่ของแก๊ส	การสูญเสียสภาพ ความชอบน้ำ	เกิดภาวะน้ำท่วม	ศักย์ไฟฟ้าสูง แก๊สเชื้อเพลิงไม่เพียงพอ
เมมเบรน	การฉีกขาด (Rupture) การเกิดรูขนาดเล็ก (Pinholes)	การซึมผ่านของแก๊ส เชื้อเพลิง เกิดการรั่วไหลของแก๊ส	ความชื้นต่ำ อุณหภูมิสูง
ปะเก็น	การเสียหาย	เกิดการรั่วไหลของแก๊ส	สัมผัสกับอ็อกซิเจน โทรไลต์โดยตรง

### 2.7.7 ปริมาณน้ำภายในตัวเซลล์

ปัญหาเรื่องการจัดการน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นปัญหาภายในระบบที่เกิดจากการที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้เมมเบรนเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งปัญหานี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ปัญหาน้ำท่วมภายในชั้นการแพร่และช่องทางเดินของแก๊ส และปัญหาการขาดน้ำของเมมเบรน (ภาพที่ 2.16) กล่าวคือ กลไกการเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเกิดจากน้ำหรือไอน้ำถูกสร้างขึ้นที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนหนึ่งใช้ในการดึงกระแสและส่วนหนึ่งของไอจะถูกควบแน่นในชั้นการแพร่ของแก๊สและช่องทางเดินของแก๊ส เมื่อความดันไอน้ำมีค่ามากกว่าความดันไออิ่มตัว จะเกิดการควบแน่นซึ่งทำให้เกิดน้ำท่วมเซลล์ เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นจะไปขวางหรืออุดช่องทางเดินของแก๊ส ส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าภายในเซลล์ลดลงและหยุดการผลิตกระแสไฟฟ้า ส่วนกรณีการขาดน้ำในภายในเซลล์เกิดจากปรากฏการณ์กระแสไฟฟ้าออสโมติก โดยทั่วไปโมเลกุลของน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มจะเคลื่อนที่เพื่อช่วยในการนำโปรตอนจากด้านแอโนดไปยังด้านแคโทด ดังนั้นการที่ปริมาณน้ำลดลงโดยเฉพาะบริเวณขั้วแอโนดจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแห้งและเกิดความต้านทานไอออนิก (Ionic resistance) มากขึ้นส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าภายในเซลล์ลดลงด้วยเช่นกัน



ภาพที่ 2.16 การเกิดน้ำท่วมและภาวะขาดแคลนน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [42]

ปัญหาน้ำท่วมและการขาดแคลนน้ำจึงส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยเฉพาะในช่วงกระแสสูงๆ ดังนั้นหากต้องการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย จึงต้องหาแนวทางในการแก้ปัญหาเหล่านี้ซึ่งมี 3 แนวทางหลัก คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับที่มีสภาพความชอบน้ำ/ไม่ชอบน้ำที่เหมาะสม วัดและสังเกตบริเวณแหล่งกำเนิดของปัญหาน้ำท่วมหรือน้ำแห้ง และสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ จากนั้นนำผลการทดลองที่ดีที่สุดมาพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิง [42]

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jeon และคณะ [43] ศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่อัตราส่วนต่างๆ และอบอ่อน (Annealing) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt_{50}Ti_{50}/C-900$  และ  $Pt_{25}Ti_{75}/C-900$  จะมีโครงสร้างเตตระแพลทินัมไทเทเนียม ( $Pt_3Ti$ ) เกิดขึ้น ซึ่งโครงสร้างนี้เกิดจากการเปลี่ยนรูปของของ  $Pt-TiO_2$  หลังจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูง และเมื่อทำการทดสอบกัมมันตภาพของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt_{25}Ti_{75}/C-900$  ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงที่สุดคือ 1.1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร รองลงมาคือ  $Pt_{50}Ti_{50}/C-900$  ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1.06 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อพิจารณาถึงกัมมันตภาพเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt_{75}Ti_{25}/C-900$  ให้ค่ากัมมันตภาพเฉพาะเท่ากับ 15 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt/C$  และ  $Pt/C-900$  ที่มีค่ากัมมันตภาพเฉพาะเท่ากับ 11.9 และ 13.8 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มขึ้นของกัมมันตภาพเฉพาะอย่างมีนัยสำคัญคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt_{50}Ti_{50}/C-900$  และ  $Pt_{25}Ti_{75}/C-900$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 32.3 และ 30.2 มิลลิแอมแปร์ต่อมิลลิกรัมแพลทินัม ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่า  $Pt/C$  ถึงร้อยละ 171 และ 154 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่ากัมมันตภาพโดยมวลสูงที่สุดคือ  $Pt_{25}Ti_{75}/C-900$  และ  $Pt_{50}Ti_{50}/C-900$  เนื่องมาจากกระบวนการอบอ่อนทำให้เกิด โครงสร้างเตตระแพลทินัมไทเทเนียม ( $Pt_3Ti$ ) หรือไทเทเนียมออกไซด์ ซึ่งจะช่วยให้กัมมันตภาพของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงขึ้น

Fuganea และคณะ [27] ศึกษาผลของการเติมซีเรียออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเพราะซีเรียออกไซด์มีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน ดังนั้นจึงเป็นตัวส่งเสริมให้มีออกซิเจนเข้ามาเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของแพลทินัมได้มากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีร่วมกันระหว่างการตกตะกอนแบบร้อนและวิธีการแพร่ซึม ตัวแปรที่ศึกษาคืออุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมซีเรียออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 58 องศาเซลเซียส เพราะทำให้ได้ซีเรียออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดและมีขนาดของอนุภาคเล็กที่สุด เมื่อทำการทดสอบสมรรถนะของเซลล์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีจำนวน 30 รอบ ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.2 ถึง 1 โวลต์ (เทียบกับ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) พบว่าการเติมซีเรียออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt/C$  เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา และซีเรียออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นจะไปเคลือบบริเวณพื้นผิวของแพลทินัมจึงเป็นการยับยั้งการเกิดออกซิเดชันของแพลทินัมที่ด้านแคโทด แต่อย่างไรก็ตามชั้นบางๆของซีเรียออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt-CeO_x/CB$  นั้นจะหลุดจากพื้นผิวของแพลทินัมเมื่อทำการทดสอบด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรีไปจำนวน 1000 รอบ



Elezovic และคณะ [44] ศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือ แพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/C) ไทเทเนียมไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (ให้ความร้อน,  $TiO_x$ -Pt/C+T) และไทเทเนียมไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ( $TiO_x$ -Pt/C) เมื่อทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเพื่อหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการให้ความร้อนจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบไม่ให้ความร้อน เนื่องจากการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของแพลทินัมจนเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงถึงร้อยละ 20 นอกจากนี้เมื่อทำการหาค่ากัมมันตภาพโดยมวลและกัมมันตภาพเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด คือ Pt/C,  $TiO_x$ -Pt/C+T และ  $TiO_x$ -Pt/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_x$ -Pt/C จะมีค่ากัมมันตภาพโดยมวลและกัมมันตภาพเฉพาะเท่ากับ 71 และ 0.094 มิลลิแอมแปร์ต่อมิลลิกรัมแพลทินัม ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึงร้อยละ 115 และ 168

Thanasilp และHunsom [45] ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-แพลเลเดียม ร้อยละ 2 ถึง 40.7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอน และกำหนดให้มีปริมาณโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จากการทดลองพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าที่แตกต่างกันมีผลทั้งต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมีและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้ภาวะไฮโดรเจน-ออกซิเจนบริสุทธิ์ กล่าวคือ เมื่อเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมบนตัวรองรับคาร์บอนจะเป็นการเพิ่มขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวของรูพรุนในชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้า แต่จะไปลดการกระจายตัวของอนุภาคและความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการทดลองหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-แพลเลเดียม บนตัวรองรับคาร์บอนร้อยละ 24.1 ให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดีที่สุด คือให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 745 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 520 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

Bauer และคณะ [39] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์โดยประยุกต์ใช้โครงสร้างของตัวรองรับที่เป็นเส้นใยระดับนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมไนโอเบียมและผสมกับคาร์บอน ( $Nb-TiO_2-C$ ) พบว่าเมื่อทำการทดลองไปถึง 500 และ 1000 รอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ $Nb-TiO_2-C$  จะมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงร้อยละ 4 และ 5 ตามลำดับ ในขณะที่แพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/C) จะมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงร้อยละ 10 และ 23 ตามลำดับ จึงสามารถสรุปได้ว่าเมื่อจำนวนรอบของการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นตัวรองรับ  $Nb-TiO_2-C$  มีส่วนช่วยให้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคีขึ้น เนื่องจากบนตัวรองรับที่เป็นเส้นใย

ระดับนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมไนโอเบียมและผสมกับคาร์บอนจะมีแพลทินัมจะไปเกาะอยู่มากกว่า ซึ่งจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีความคงทนกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอนทางการค้า และค่ากัมมันตภาพโดยมวลของตัวรองรับ Nb-TiO<sub>2</sub>-C มีค่าเท่ากับ 15 แอมแปร์ต่อกรัมแพลทินัม ซึ่งมีความมากกว่าของ Pt/C ประมาณ 1.5 เท่า

Trocino และคณะ [46] ศึกษาการผลิตเครื่องมือตรวจวัด (Sensor) ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนในอากาศด้วยการเติมแพลทินัมลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์บนตัวรองรับท่อานาโนคาร์บอน (MWCNT) ด้วยวิธีโซลเจล พบว่าการเติมแพลทินัมลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นช่วยให้เครื่องมือตรวจวัดมีประสิทธิภาพการทำงานดีขึ้นเนื่องจากกลไกการเกิด Spill-over ของแพลทินัมร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพสูง และแพลทินัมเป็นโลหะที่มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวที่ดีบนออกไซด์ของโลหะหรือตัวรองรับท่อานาโนคาร์บอน แพลทินัมสามารถช่วยในการแยกตัวของออกซิเจนในอากาศทำให้ที่ผิวหน้าของแพลทินัมถูกปกคลุมด้วยออกซิเจนที่มาดูดซับอยู่จำนวนมาก และในกรณีที่มีไฮโดรเจนแพลทินัมก็ทำหน้าที่ในการแยกโมเลกุลของไฮโดรเจนและถ่ายโอนไฮโดรเจนอะตอมไปที่ผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้การเติมแพลทินัมเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวเฉพาะของโครงสร้างและช่วยในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อานาโนคาร์บอน จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้จึงสันนิษฐานว่าออกซิเจนไอออนเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพของเครื่องมือตรวจวัดโดยผ่านการออกซิเดชันของการดูดซับไฮโดรเจนอะตอม ซึ่งเครื่องมือตรวจวัดที่เตรียมได้นี้มีความไวต่อปริมาณไฮโดรเจนในอากาศระดับต่ำที่มีเข้มข้นร้อยละ 0.5 ถึง 3 ซึ่งเป็นที่น่าพอใจสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในอุปกรณ์ตรวจจับการรั่วไหลของไฮโดรเจน

Limpattayanate และ Hunsom [17] ศึกษาผลของตัวรองรับชนิดต่างๆ คือ คาร์บอนวัลแคน (VulcanXC-72, C) Hicon black (HB) ท่อานาโนคาร์บอน (MWCNT) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C โดยใช้วิธีแพร่ซึมและล่อผลึกในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C จะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด และมีการกระจายตัวที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับชนิดอื่น กล่าวคือตัวรองรับที่มีหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวมากขึ้นจะมีขนาดอนุภาคใหญ่ และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแยกลง จากนั้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดไปทดสอบกัมมันตภาพในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว พบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน และจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนดำเนินตามวิถี 4 อิเล็กตรอน

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid hydrate, 98%) ของบริษัท Fluka
2. ไดคลอโรแพลเลเดียม (Dichloro palladium, 98%) ของบริษัท Fluka
3. เนฟิออน (Nafion 115) ของบริษัท Electrochem
4. 1,2 ไดเมทอกซีอีเทน (1,2-Dimethoxyethane, 98%) ของบริษัท Fluka
5. พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt) ของบริษัท Aldrich
6. ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72) ของบริษัท Cabot
7. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (IV) oxide, P25) เชิงพาณิชย์วิภูภาคผสม ของบริษัท Degussa
8. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (IV) oxide) เชิงพาณิชย์วิภูภาครูทีล ของบริษัท Aldrich
9. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%) ของบริษัท Carlo Erba
10. ไอโซโพรพานอล (i-Propanol, 99.99%) ของบริษัท Fisher
11. กรดไนตริก (Nitric acid, 98%) ของบริษัท Lab-Scan
12. กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, 98%) ของบริษัท Lab-Scan
13. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%) ของบริษัท Carlo Erba
14. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride) ของบริษัท Alcan
15. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) ของบริษัท Carlo Erba
16. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 99.999%) ของบริษัท Praxair
17. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 99.999%) ของบริษัท Praxair
18. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.999%) ของบริษัท Praxair

### 3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. เมมเบรนเนฟิออน (Nafion 115) ของบริษัท Electrochem
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเชิงพาณิชย์ (Pt/C catalyst, 20wt% Pt) ของบริษัท ETEK
3. ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) ของบริษัท ETEK
4. เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell hardware, working area 5 cm<sup>2</sup>) ของบริษัท Electrochem

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
2. ไมโครปีเปต
3. โถดูดความชื้น
4. ถ้วยเผา
5. ตู้อบ (Oven) รุ่น Electronic Microprocessor PID Control ของบริษัท MEMMERT
6. เตาเผา (Furnace) รุ่น ELF 11/14/201 ของบริษัท CARBOLITE
7. กระดาษพีเอช (pH paper) ของบริษัท MACHEREY-NAGEL
8. เครื่องกรอง (Suction) รุ่น EYELA A-3S ของบริษัท TOKYO RIKAKIKAI
9. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression Mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
10. ปืนพ่นสี (Spray gun) รุ่น HKX-HB-3G ของบริษัท HKX
11. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath) ของบริษัท CREST
12. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ของบริษัท Metrohm
13. ไม้ตีสอ 2B ของบริษัท Rotring
14. เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ

### 3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
2. Analog-Digital Multimeter ของบริษัท Richtmass รุ่น RM 15
3. Micrometer ของบริษัท INSIZE
4. X-rays diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover
5. Scanning electron microscope ของบริษัท Jeol รุ่น JEM 6610 LV

6. Surface area analyzer ของบริษัท Quantachrome รุ่น Autosorb-1
7. Four point probes ของบริษัท Jandel รุ่น RM3-AR

### 3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.5.1 การเตรียมผงไทเทเนียมไดออกไซด์

1. บรรจุไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วิทยาศาสตร์ (P25) ปริมาณ 0.01 กรัม ในถ้วยกระเบื้อง
2. นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 650 700 750 800 850 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที
3. เก็บผงไทเทเนียมไดออกไซด์ไว้ในขวดสีชาเพื่อรอการใช้งาน

#### 3.5.2 การปรับสภาพเมมเบรน

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 จากนั้นนำเมมเบรนแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
5. นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 4 มาล้างสารละลายกรดซัลฟูริกด้วยน้ำกลั่น จากนั้นจึงแช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3-5 ครั้ง เพื่อล้างคลอไรด์ไอออน
6. เก็บเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำกลั่น เมื่อจะใช้งานจึงนำเมมเบรนมาวางบนกระดาษฟิวส์และทิ้งให้แห้งในโถดูดความชื้น

### 3.5.3 การปรับสภาพผิวของตัวรองรับคาร์บอน

1. ผสมผงคาร์บอนวัลแคนกับสารละลายผสมกรดไนตริก-ซัลฟูริก ในสัดส่วนของผงคาร์บอนวัลแคนและสารละลายกรดเป็น 70 ต่อ 30 โดยปริมาตร โดยให้สัดส่วนความเข้มข้นระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟูริกเป็น 1 ต่อ 1 และความเข้มข้นของกรดเท่ากับ 12 โมลต่อลิตร
2. บรรจุผงคาร์บอนวัลแคนและสารละลายในขวดรูปชมพู่ ปิดผนึกด้วยอะลูมิเนียมฟลอยด์ที่เจาะรูไว้
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า โดยใช้อัตราความเร็ว 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบ 6 ชั่วโมงแล้ว นำขวดสารละลายดังกล่าวไปเก็บในตู้ดูดควันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
4. เมื่อครบ 18 ชั่วโมง ล้างสารละลายในขวดรูปชมพู่ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งสารละลายนั้นมีความเป็นกรด-เบส เท่ากับน้ำกลั่น
5. นำไปกรองเพื่อแยกผงคาร์บอนวัลแคนออก และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.5.4 การเตรียมชิ้นการแพร่ของแก๊ส

1. ตัดผ้าคาร์บอนให้มีขนาด  $2.25 \times 2.25$  ตารางเซนติเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนักและบันทึกค่า
2. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงไปในขวดเปล่า
3. เติมสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนปริมาตร 2.668 ไมโครลิตร ลงในขวดข้างต้น นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติม ไอโซโพรพานอล ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
5. เติมผงคาร์บอนวัลแคนที่ได้จากข้อ 3.5.3 น้ำหนัก 36 มิลลิกรัม ลงไปในขวดข้างต้นแล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. นำสารละลายที่ได้ไปทาลงบนผ้าคาร์บอนที่เตรียมไว้ในข้อ 1 โดยทำให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ
7. นำผ้าคาร์บอนในข้อที่ 6 ไปอบเพื่อไล่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที
8. ชั่งน้ำหนักผ้าคาร์บอนที่ได้จากข้อ 7 บันทึกค่าและคำนวณหาน้ำหนักของชิ้นการแพร่ของแก๊ส

9. ทำซ้ำในข้อ 6 ถึง 8 จนกระทั่งชั้นการแพร่มีน้ำหนักเพิ่มขึ้น 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
10. นำผ้าคาร์บอนที่ได้น้ำหนักตามที่ต้องการแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปเป็นชั้นการแพร่ของแก๊สต่อไป

### 3.5.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและล่อผลึก

1. ผสมตัวรองรับผงคาร์บอนวัลแคนน้ำหนัก 100 มิลลิกรัม กับน้ำกลั่นปริมาตร 2 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ใบที่ 1 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร
2. ผสมกรดเฮกซะคลอโรแพลตินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 4.4 มิลลิลิตร และไดคลอโรแพลเลเดียมความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 2.78 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ที่ 2 (ใช้อุณหภูมิสูง) จากนั้นปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร
3. แบ่งสารละลายในบีกเกอร์ที่ 2 ร้อยละ 10 โดยปริมาตร เดิมลงในบีกเกอร์ที่ 1 จากนั้นนำสารละลายข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
4. ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร (เตรียมก่อนใช้) และนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
5. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
6. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยามากระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
7. เติมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือร้อยละ 90 โดยน้ำหนักจากบีกเกอร์ที่ 2 ลงไปในบีกเกอร์ที่ 1 จากนั้นโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
8. เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
9. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
10. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองได้ไปปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้มีค่าเท่ากับ 7 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปวิเคราะห์หาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

### 3.5.6 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการพ่นลงบนเมมเบรน

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน 0.0125 กรัม ผสมกับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ในข้อ 3.5.1 ปริมาณ 0.0003 กรัม
2. เติมไอโซโพรพานอล 500 ไมโครลิตร
3. นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาเติมน้ำกลั่นแล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
5. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 100 มิลลิกรัมลงในขวดข้างต้น แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
6. เติมสารละลายไอโซโพรพานอล ปริมาณ 150 มิลลิกรัม แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
7. ทำการพ่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 4 ลงบนเมมเบรนที่ผ่านการปรับสภาพแล้วในข้อ 3.5.2 โดยพ่นในกรอบที่เตรียมไว้ขนาด  $2.25 \times 2.25$  ตารางเซนติเมตร ในฝั่งแอโนด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
8. ทำซ้ำข้อ 7 จนกระทั่งขั้วไฟฟ้ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
9. ชั่งน้ำหนักเมมเบรนข้างต้น บันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
10. ทำซ้ำข้อ 7 ถึง 9 โดยทำในฝั่งแคโทด
11. หยอดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.5 ไมโครลิตร ลงบนผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเตรียมขึ้น การแพร่แก๊สในข้อ 3.5.4 จำนวน 2 ชั้น
12. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วลงบนแผ่นสแตนเลสจากนั้นนำผ้าคาร์บอนที่หยอดสารละลายเนฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร่ของแก๊สขึ้น
13. วางเมมเบรนที่ผ่านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปแล้วจากข้อ 9 ลงบนผ้าคาร์บอน โดยให้ผ้าคาร์บอนอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดีกับตำแหน่งชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา
14. ปิดด้วยแบบหล่อที่ทำขึ้นจากเทฟลอนแล้ววางผ้าคาร์บอนอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นเทฟลอน โดยให้ด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร่ติดอยู่กับเมมเบรนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
15. ประกอบแผ่นสแตนเลสอีกแผ่น ก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยใช้อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส แรงอัด 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 150 วินาที



จะได้ขึ้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้า และนำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งานต่อไป

### 3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

#### 3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

1. ประกอบชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน
2. นำปะเก็นยางซิลิโคนมาวางคั่นระหว่างชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้านเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
3. ประกบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยหน่วยให้ความร้อนอีกหนึ่งชั้นก่อนใช้น้ำอัดขึ้นยัดทุกส่วนเข้าด้วยกัน
4. ใช้ประแจปอนด์เพื่อยึดทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

#### 3.6.2 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ตรวจสอบวาล์วต่างๆให้เปิด-ปิดในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยติดตั้งให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด และปิดวาล์วขาออก (Relieve valve) ให้เรียบร้อย
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ
3. ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความชื้นให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม (2 ใน 3)
4. เชื่อมต่อสายไฟฟ้าระหว่างเครื่องดิงการะกระแสไฟฟ้าเข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้าง
5. ติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง
6. เปิดเครื่องดิงการะกระแสไฟฟ้า
7. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนโดยปรับให้มีความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
8. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
9. สังเกตค่าความต่างศักย์ที่แสดงอยู่ที่หน้าจอเครื่องดิงการะกระแสไฟฟ้า และรอนจนกระทั่งค่าคงที่จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ โดยเรียกค่านี้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage, OCV)

10. เริ่มการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยปรับค่าศักย์ไฟฟ้า 0.2 โวลต์ ซึ่งในส่วนนี้เซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
11. เมื่อครบเวลา จึงบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด
12. ทำการทดสอบซ้ำ 3 รอบ
13. คำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อนำไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของกราฟโพลาริเซชันของระบบ
14. ถอนการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

### 3.6.3 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมตรี

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 300 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเป็นผ้าคาร์บอนขนาด 0.785 ตารางเซนติเมตร (ทดสอบกัมมันตภาพ) และขั้วไฟฟ้าเป็นไส้ดินสอดขนาด 1 ตารางเซนติเมตร (ทดสอบเสถียรภาพ) ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงาน
4. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรีและตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
  - ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range) : -0.2 ถึง 1.24 โวลต์
  - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) : 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
  - จำนวนรอบในการทดสอบ (Cycle number) : 500 รอบต่อตัวอย่าง หรือทำการทดสอบจนพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาคงที่
5. เริ่มการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยกดปุ่ม Cell enable ที่เครื่อง Potentiostat และกด Start ที่โปรแกรม GPES โดยแบ่งจำนวนรอบของการทดสอบเป็น 1 10 20 50 100 200 300 400 และ 500 รอบ

6. เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ ทำการทดลองซ้ำจนครบ 500 รอบ หรือได้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาคงที่ วิธีการคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาคผนวก ข
7. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

#### 3.6.4 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีด้วยขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 300 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจนที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ต่อขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ประกอบกับขั้วไฟฟ้าแบบหมุน (Rotating disc electrode, RDE) โดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าวร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงานพร้อมทั้งทำให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจนตลอดการทดลอง
4. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวิตโวลแทมเมทรีและตั้งค่าต่างๆสำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
  - ช่วงของความต่างศักย์ : -0.4 ถึง 1.0 โวลต์
  - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า : 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
5. เริ่มทำการทดสอบ โดยกดปุ่ม Cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด Start
6. ที่โปรแกรม GPES และเปลี่ยนความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงานเป็น 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที จากนั้นเริ่มทำการทดสอบ
7. เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ จากนั้นนำข้อมูลมาคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
8. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

## บทที่ 4

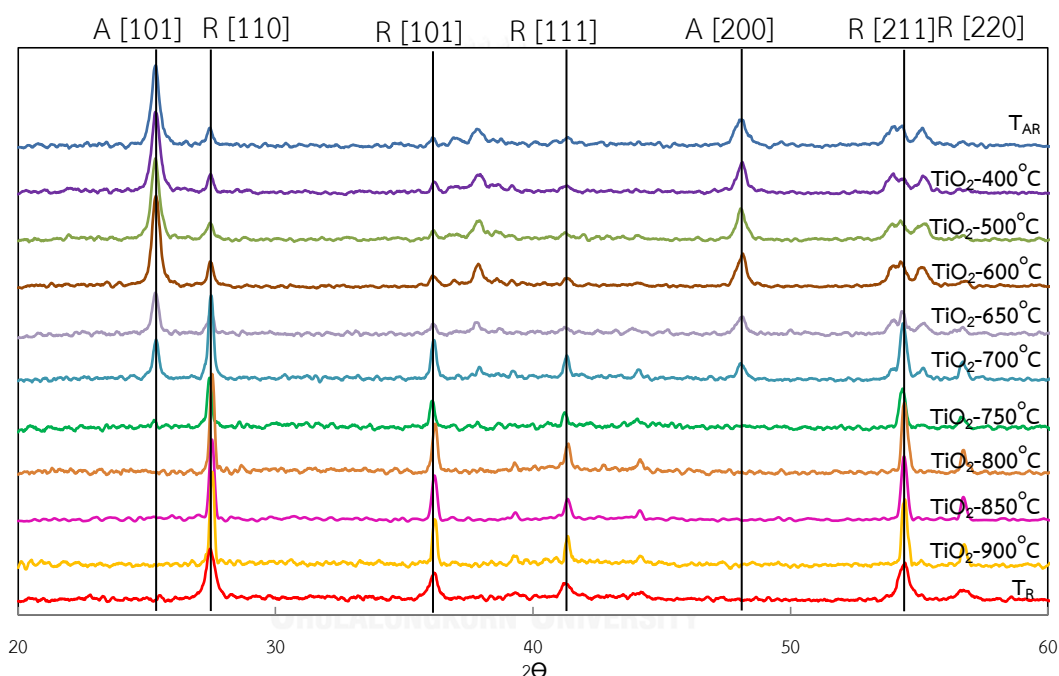
### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละที่แตกต่างกันต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอียม ซึ่งแบ่งขอบเขตการทำงานออกเป็น 3 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนร้อยละของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนที่สองเป็นการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงและในสารละลายเมื่อมีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละต่างๆ ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและส่วนสุดท้ายคือการศึกษาผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ซึ่งผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 4.1 แสดงผลการทดสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ร้อยละผสม ( $T_{AR}$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ร้อยละผสมที่นำมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส และไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ร้อยละผสม (TR) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ร้อยละผสมจะแสดงพีคหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $27.48^\circ$   $36.14^\circ$   $41.23^\circ$   $54.39^\circ$  และ  $56.80^\circ$  ซึ่งแสดงถึงระนาบ [110] [101] [111] [211] และ [220] ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal structure) ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ร้อยละผสมจะแสดงพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $25.34^\circ$  และ  $48.05^\circ$  ซึ่งแสดงถึงระนาบ [101] และ [200] ของไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละผสม และแสดงพีคที่ตำแหน่ง มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $27.48^\circ$   $36.14^\circ$   $41.23^\circ$   $54.39^\circ$  และ  $56.80^\circ$  ซึ่งบ่งบอกลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์ในร้อยละผสมด้วย เมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ร้อยละผสมไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ( $T_{40}$ ) 500 ( $T_{50}$ ) 600 ( $T_{60}$ ) 650 ( $T_{65}$ ) 700 ( $T_{70}$ ) 750 ( $T_{75}$ ) 800 ( $T_{80}$ ) 850 ( $T_{85}$ ) และ 900 ( $T_{90}$ ) องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือร้อยละของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส พีคที่มีความเข้มสูงสุดจะเกิดที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $25.35^\circ$  และ  $48.12^\circ$  ซึ่งแสดงถึงระนาบ [101] และ [200] ของไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละผสม แสดงให้เห็นว่าร้อยละผสมยังคงเป็นร้อยละหลักในช่วงอุณหภูมินี้ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มากกว่า 600 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ร้อยละผสมจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างชัดเจน กล่าวคืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความ

เข้มของพิกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $25.34^\circ$  และ  $48.05^\circ$  ลดลง ในขณะที่ความเข้มของพิกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $27.48^\circ$   $36.14^\circ$   $41.23^\circ$  และ  $54.39^\circ$  เพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ความเข้มของพิกที่แสดงถึงวัฏภาคอนาเทสจะลดลงและพิกที่แสดงถึงวัฏภาครูไทล์จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสเปลี่ยนแปลงไปเป็นวัฏภาครูไทล์มากขึ้น และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคอนาเทสไปเป็นวัฏภาครูไทล์อย่างสมบูรณ์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ถึง 800 องศาเซลเซียส ซึ่งสังเกตได้จากกราฟ XRD ที่มีพิกหลักเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $27.48^\circ$   $36.14^\circ$   $41.23^\circ$  และ  $54.39^\circ$  ซึ่งแสดงถึงระนาบ [110] [101] [111] [211] และ [220] ของวัฏภาครูไทล์นั้น



ภาพที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม ( $T_{AR}$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส และ ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์ ( $T_R$ ) ด้วยเทคนิค XRD

นอกจากนี้การแคลไซน์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ยังพบพิกเล็กๆ ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $28.8^\circ$  ซึ่งเป็นพิก  $Ti_4O_7$  ซึ่งจัดเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแม็กนีไลนเฟส (Magneli phase) [47] ที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเท่ากับ  $Ti_nO_{2n-1}$  และเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้าง (Defect structure) [48] เนื่องจากเกิดการซ้อนทับกันของออร์บิทัลดี ( $d$ -orbitals) ของไทเทเนียมไอออนที่เกิดขึ้นระหว่างการปรับเปลี่ยนตำแหน่งของ  $TiO_6$  ออกตะฮีดรอล (Octahedral)

ส่งผลให้ปริมาณของออกซิเจนในโครงสร้างลดลง พิกหลักของ  $Ti_4O_7$  จะเกิดขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $27^\circ$  ซึ่งอาจซ้อนทับกับพิกที่แสดงถึงระนาบ [110] ของวัฏภาครูไทล์ในการทดลองจึงพบเพียงพิกเล็กที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $28.8^\circ$  เท่านั้น โดยทั่วไปไทเทเนียมไดออกไซด์ในแมกนีไลต์เฟสมักเกิดจากการสลายตัวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง การรีดิวซ์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนหรืออาร์กอน และการหลอมรวมของไทเทเนียมและไทเทเนียมไดออกไซด์ในภาวะสุญญากาศ [49] ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าแมกนีไลต์เฟสที่ปรากฏขึ้นดังภาพที่ 4.1 นี้ น่าจะเกิดจากการสลายตัวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

จากข้อมูลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าอัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (4.1) และ (4.2) [50]

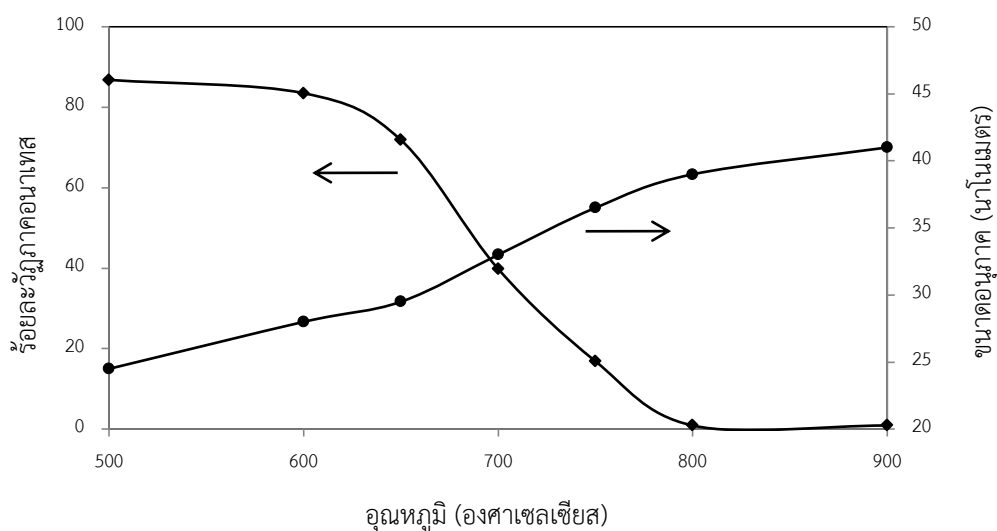
$$R(T) = \left\{ 0.679 \left[ \frac{I_R}{I_R + I_A} \right] + 0.312 \left[ \frac{I_R}{I_R + I_A} \right] \right\} \times 100 \quad (4.1)$$

$$A(T) = 100 - R(T) \quad (4.2)$$

เมื่อ  $R(T)$  คือร้อยละของวัฏภาครูไทล์ที่อุณหภูมิต่างๆ  $A(T)$  คือร้อยละของวัฏภาคอนาเทสที่อุณหภูมิต่างๆ  $I_A$  คือความเข้มของพลังงานในระนาบ [101] ของวัฏภาคอนาเทส และ  $I_R$  คือความเข้มของพลังงานในระนาบ [110] ของวัฏภาครูไทล์

ภาพที่ 4.2 แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคและขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จาก 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ร้อยละของวัฏภาคอนาเทสมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากวัฏภาคอนาเทสเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเกิดเป็นวัฏภาครูไทล์บางส่วน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิค XRD และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มากกว่า 600 องศาเซลเซียส จะเริ่มสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคอย่างชัดเจน โดยร้อยละของวัฏภาคอนาเทสจะลดลงในขณะที่วัฏภาครูไทล์จะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิสูงที่ใช้ในการแคลไซน์จะทำให้วัฏภาคอนาเทสเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์เพราะวัฏภาคอนาเทสเป็นโครงสร้างที่กึ่งเสถียร (Metastable) [51] และที่อุณหภูมิในการแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาครูไทล์เทียบเท่ากับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์ คือมีวัฏภาครูไทล์ร้อยละ 99 และเมื่อใช้อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ก็จะไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคอีกเนื่องจากวัฏภาครูไทล์เป็นวัฏภาคที่เสถียร (Stable) แล้ว

เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งคำนวณจากสมการของ Debye-Scherrer [52] โดยใช้ข้อมูล XRD ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ระนาบ [101] สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส และ [110] สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมและไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 23 และ 20 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ไทเทเนียมไดออกไซด์จาก 500 จนถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นจาก 23 เป็น 41 นาโนเมตร เนื่องจากการเกาะกลุ่มและหลอมรวมกันของอนุภาคเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาครูไทล์ร้อยละ 99 ที่สังเคราะห์ขึ้นกับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 39 39 และ 41 ตามลำดับ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์ และเมื่อพิจารณาความเป็นผลึก (Crystallinity) ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จากกราฟ XRD พบว่าความเป็นผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น [31] โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส จะมีความเป็นผลึกสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ ซึ่งความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นอาจส่งผลต่อความไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน



ภาพที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคและขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมและวัฏภาครูทล์จะมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 62.94 และ 37.0 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 650 700 750 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีพื้นที่ผิวเท่ากับ 97.15 54.73 48.12 39.11 19.61 17.18 13.51 และ 9.83 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตได้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ก่อนการแคลไซน์ประมาณ 1.54 เท่า เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรกจะช่วยกำจัดหรือไล่สารปนเปื้อน (Impurity) ต่างๆ ที่เกาะอยู่ที่ผิวหน้าและภายในรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเริ่มลดลงเพราะอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นอาจทำให้เกิดการเกาะกลุ่ม [31] และการหลอมรวมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งก็สอดคล้องกับขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่คำนวณด้วยเทคนิค XRD การหลอมรวมของไทเทเนียมไดออกไซด์อาจเกิดขึ้นได้จาก 2 สาเหตุ คือ การหลอมรวมของอนุภาค (Particle sintering) และการหลอมรวมของรูพรุน (Pore sintering) จากรูพรุนขนาดเล็กเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ สังเกตได้จากเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นปริมาตรรูพรุนทั้งขนาดเล็กและขนาดกลางมีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิสูงถึง 900 องศาเซลเซียส ในการแคลไซน์จะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวเหลือเพียง 9.83 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูทล์ถึง 3.8 เท่า การลดลงของพื้นที่ผิวนี้นี้เกิดจากใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปในการแคลไซน์ส่งผลให้เกิดการยุบตัวของรูพรุน (Pore collapse) และอาจทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการเสียสภาพได้ (Deactivation) [31]



ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนของวัฏภาคอนาเทส พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์

ชนิดของไทเทเนียมไดออกไซด์	ร้อยละวัฏภาคอนาเทส	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{me}$ (cc/g)	$V_{mic}$ (cc/g)
T <sub>AR</sub>	86	62.9	0.2112	0.0629
T <sub>R</sub>	1	37.0	0.1661	0.0412
T <sub>50</sub>	87	97.2	0.2669	0.0745
T <sub>60</sub>	83	54.7	0.2201	0.0621
T <sub>65</sub>	72	48.1	0.1962	0.0483
T <sub>70</sub>	40	39.1	0.1146	0.0366
T <sub>75</sub>	17	19.6	0.0622	0.0214
T <sub>80</sub>	1	17.2	0.0883	0.0296
T <sub>90</sub>	1	9.8	0.0657	0.0251

## 4.2 ผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C

### 4.2.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C

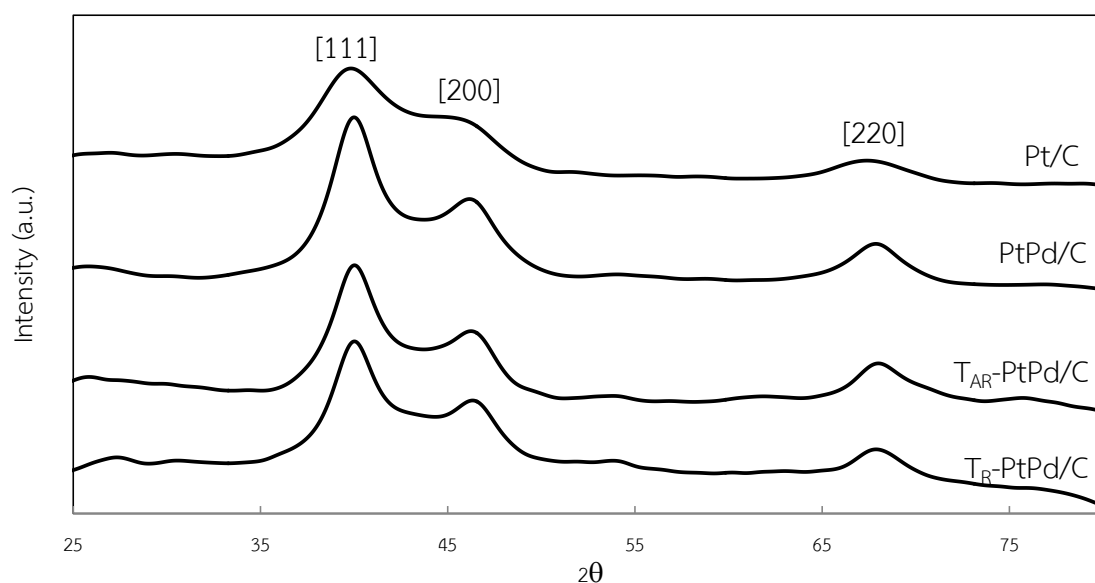
ภาพที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C และ T<sub>R</sub>-PtPd/C ด้วยเทคนิค XRD เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดจะแสดงพีคที่ชัดเจนอยู่ 3 ตำแหน่ง คือที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $39^\circ$   $46^\circ$  และ  $67^\circ$  ซึ่งพีคทั้ง 3 ตำแหน่งแสดงถึงระนาบ [111] [200] และ [220] ของแพลทินัมที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $39.74^\circ$   $46.28^\circ$  และ  $67.45^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $39.83^\circ$   $46.42^\circ$  และ  $67.93^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub>-PtPd/C จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $39.99^\circ$   $46.48^\circ$  และ  $68.16^\circ$  ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>R</sub>-PtPd/C จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $39.99^\circ$   $46.49^\circ$  และ  $68.04^\circ$  ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตว่ามุม  $2\theta$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C และ T<sub>R</sub>-PtPd/C จะมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม ตัวโลหะตัวที่สองหรือแพลเลเดียมที่เติมลงไปจะเข้าไปแทรกในผลึกของแพลทินัมทำให้ระยะห่างระหว่างโลหะผสมแคบลง และเมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนของวัฏภาคอนาเทสและรูโพล์แตกต่างกันลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ดังแสดงในภาพที่ 4.4 จะสังเกตว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดยังแสดง 3 พีคหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $39^\circ$   $46^\circ$

และ  $67^\circ$  ซึ่งแสดงถึงระนาบหลัก คือ [111] [200] และ [220] ของแพลทินัมที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic เช่นเดียวกับกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtPd/C เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีปริมาณน้อย และจะไปเกาะแค่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C เท่านั้น นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งคำนวณโดยกฎของแบร็ก (Bragg's Law) ดังแสดงในสมการที่ (4.3) และ (4.4) ก็มีค่าลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงว่าแพลเลเดียมนั้นแทรกสอดเข้าไปในผลึกของแพลทินัมจริง แต่อย่างไรก็ตามการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนวิภาคแตกต่างกันไม่ได้ส่งผลต่อแลตทิซพารามิเตอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปไม่ได้แทรกเข้าไปในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะเกาะอยู่ที่บริเวณพื้นผิวเท่านั้น

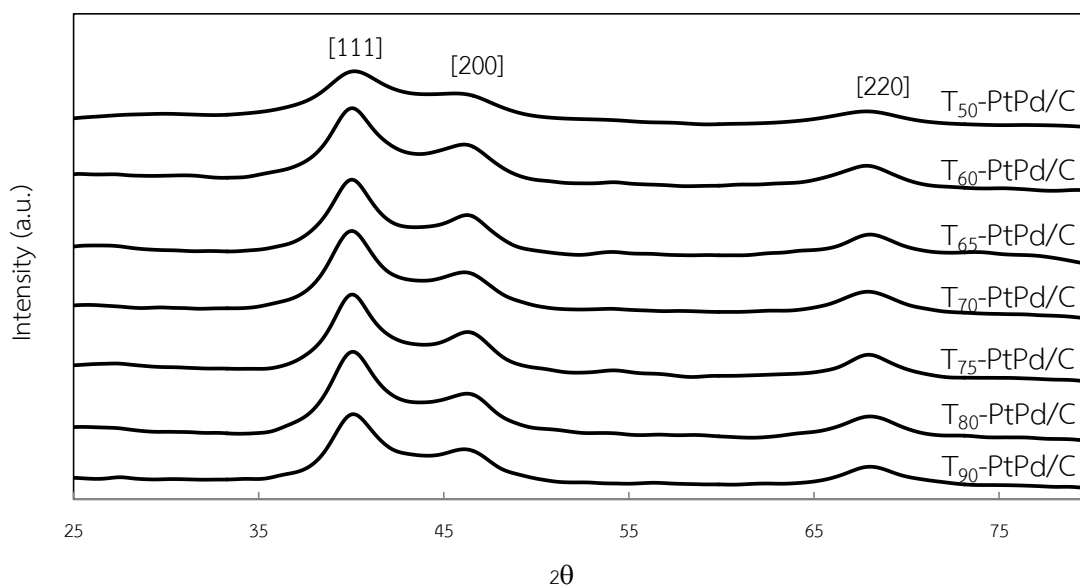
$$2D \sin \theta = n\lambda \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{D^2} = \frac{h^2 + l^2 + k^2}{a^2} \quad (4.4)$$

เมื่อ  $D$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d$ -spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice)  $2\theta$  คือ ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์  $n$  คือ จำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกันมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3... ,  $a$  คือ แลตทิซพารามิเตอร์ และ  $h, k, l$  คือ เลขแสดงระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C TAR-PtPd/C และ TR-PtPd/C ด้วยเทคนิค XRD



ภาพที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ด้วยเทคนิค XRD

จากเทคนิค XRD สามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากสมการของ Debye-Scherrer [52] ซึ่งจะใช้ข้อมูลจากระนาบ [220] ในการคำนวณเพื่อหลีกเลี่ยงการซ้อนทับของพีคอื่น และร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณจากสมการที่ (4.5) ถึง (4.8) [47]

$$N_T = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{L}{a} \right)^3 \quad (4.5)$$

$$N_T = \left( \frac{10}{3} \right) l^3 - 5l^2 + \left( \frac{11}{3} \right) l - 1 \quad (4.6)$$

$$N_S = 10l^2 - 20l + 12 \quad (4.7)$$

$$\%Dispersion = \frac{N_S}{N_T} \quad (4.8)$$

เมื่อ NT คือจำนวนอะตอมของโลหะทั้งหมด NS คือจำนวนอะตอมของโลหะที่อยู่บนพื้นผิว  $a$  คือแลตทิซพารามิเตอร์  $l$  คือจำนวนชั้นของอะตอมบนพื้นผิว และ  $L$  คือขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer

เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคและร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T-PtPd/C ดังตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C และ T<sub>R</sub>-PtPd/C มีขนาดเท่ากับ 7.66 6.20 6.37 และ 6.94 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดจึงมีค่าร้อยละการกระจายตัวที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub>-PtPd/C T<sub>R</sub>-PtPd/C และ Pt/C กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C T<sub>R</sub>-PtPd/C และ Pt/C มีค่าร้อยละการกระจายตัวเท่ากับ 20.1 19.9 18.4 และ 17.0 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเตรียมโลหะผสมฐานแพลทินัมช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนที่ดียิ่งขึ้น ส่วนการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะไม่ส่งผลต่อขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนมากนัก



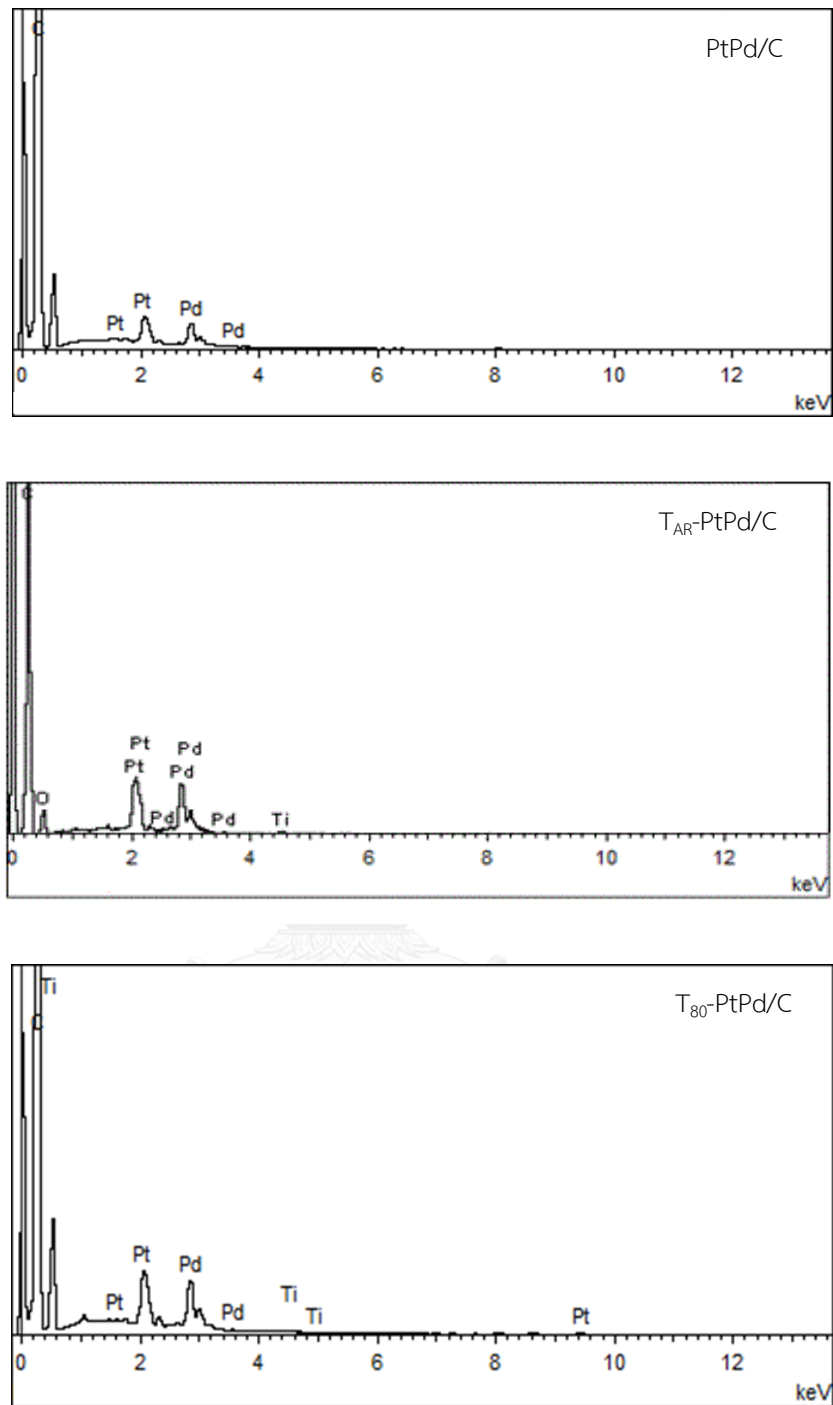
ตารางที่ 4.2 ระยะห่างระหว่างผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม ขนาดอนุภาค ร้อยละการกระจายตัว สภาพนำไฟฟ้า และพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T-PtPd/C

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระยะห่างระหว่างผลึก (นาโนเมตร)	ผลึกพารามิเตอร์ (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยน้ำหนัก ( $E_g : E_{pd} : Ti$ )	ร้อยละโดยอะตอม ( $E_g : E_{pd}$ )	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ร้อยละการกระจายตัว	สภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร)	พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)
Pt/C	0.2283	0.395	-	-	7.66	17.0	26.97	13.24
PtPd/C	0.1379	0.390	50 : 50 : 0	36 : 64	6.20	20.1	17.96	16.67
T <sub>10</sub> -PtPd/C	0.1375	0.389	50 : 48 : 2	34 : 61	6.37	19.9	16.07	5.36
T <sub>20</sub> -PtPd/C	0.1377	0.390	50 : 49 : 1	35 : 62	6.94	18.4	22.89	12.15
T <sub>30</sub> -PtPd/C	0.1382	0.391	49 : 47 : 3	33 : 58	6.58	19.4	38.18	2.22
T <sub>40</sub> -PtPd/C	0.1385	0.392	53 : 45 : 2	37 : 58	6.57	19.5	40.06	6.53
T <sub>50</sub> -PtPd/C	0.1378	0.390	51 : 47 : 2	35 : 60	6.65	19.1	40.16	6.78
T <sub>60</sub> -PtPd/C	0.1378	0.390	49 : 49 : 2	33 : 60	6.64	19.4	45.00	9.58
T <sub>70</sub> -PtPd/C	0.1377	0.389	49 : 48 : 3	34 : 61	6.63	19.2	47.69	9.70
T <sub>80</sub> -PtPd/C	0.1381	0.391	49 : 49 : 2	34 : 63	6.50	19.4	53.09	11.23
T <sub>90</sub> -PtPd/C	0.1384	0.392	51 : 48 : 1	31 : 61	6.60	19.4	54.40	2.74

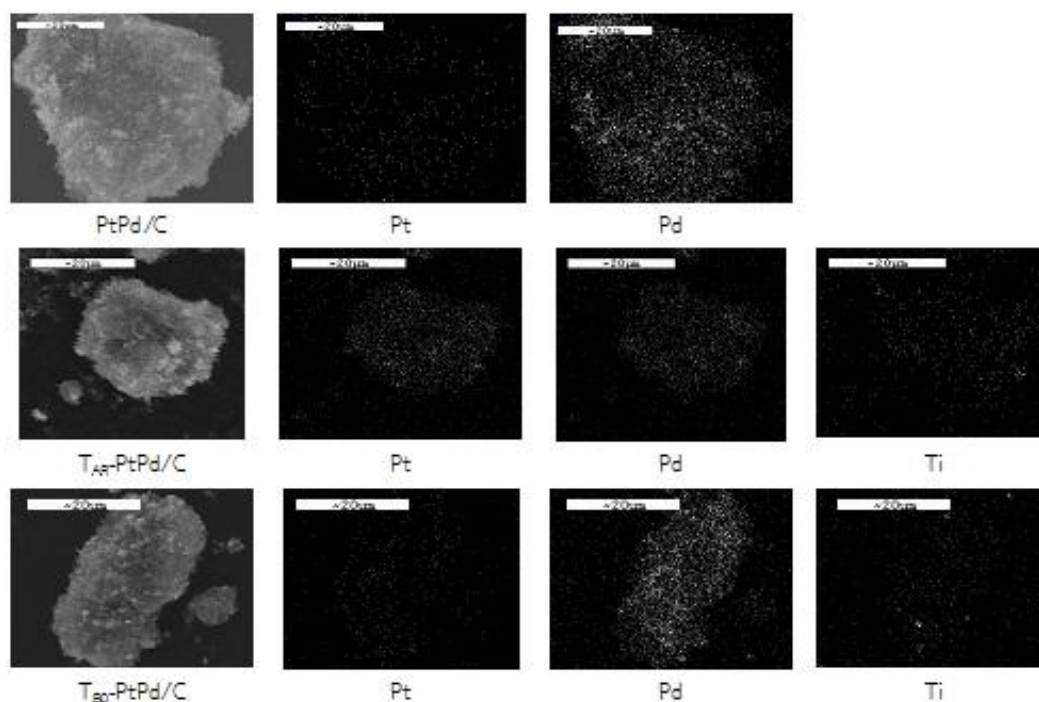


จากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนภูมิภาคแตกต่างกันลงไป (T-PtPd/C) ด้วยเทคนิค XRD นั้นไม่สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีโลหะแพลเลเดียมและไทเทเนียมอยู่จริง เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีปริมาณน้อย ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันว่ามีโลหะแพลเลเดียมและไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมจริง จึงทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะดังกล่าวด้วยเทคนิค EDX

ภาพที่ 4.5 แสดงตัวอย่างภาพถ่ายไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal Mapping โดยใช้เทคนิค EDX พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และ T-PtPd/C ทุกตัวมีโลหะแพลทินัม แพลเลเดียม และไทเทเนียมกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน (ภาคผนวก ง และ จ) และจากตารางที่ 4.2 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่สังเคราะห์ขึ้นมีค่าเท่ากับ 50 : 50 จึงยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นนั้นมีอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนักเท่ากับที่เราต้องการจริง และเมื่อพิจารณาร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัมและแพลเลเดียมพบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกันในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือร้อยละโดยอะตอมของแพลเลเดียมจะสูงกว่าแพลทินัม เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีขั้นตอนการรีดิวซ์แพลเลเดียมไอออนซึ่งมีประจุบวกสอง ( $Pd^{2+}$ ) เป็นโลหะประจุศูนย์ ( $Pd^0$ ) ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.83 โวลต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมไอออนมีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน 2 ขั้นตอน คือจาก  $Pt^{4+}$  ไปเป็น  $Pt^{2+}$  และเปลี่ยนจาก  $Pt^{2+}$  ไปเป็น  $Pt^0$  โดยทั้ง 2 ขั้นตอนมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.726 และ +0.758 โวลต์ ตามลำดับ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของแพลเลเดียมซึ่งสูงกว่าของแพลทินัมจะส่งผลให้แพลเลเดียมมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและการพอกพูนบนตัวรองรับสูงกว่าแพลทินัม



ภาพที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C ด้วยเทคนิค EDX



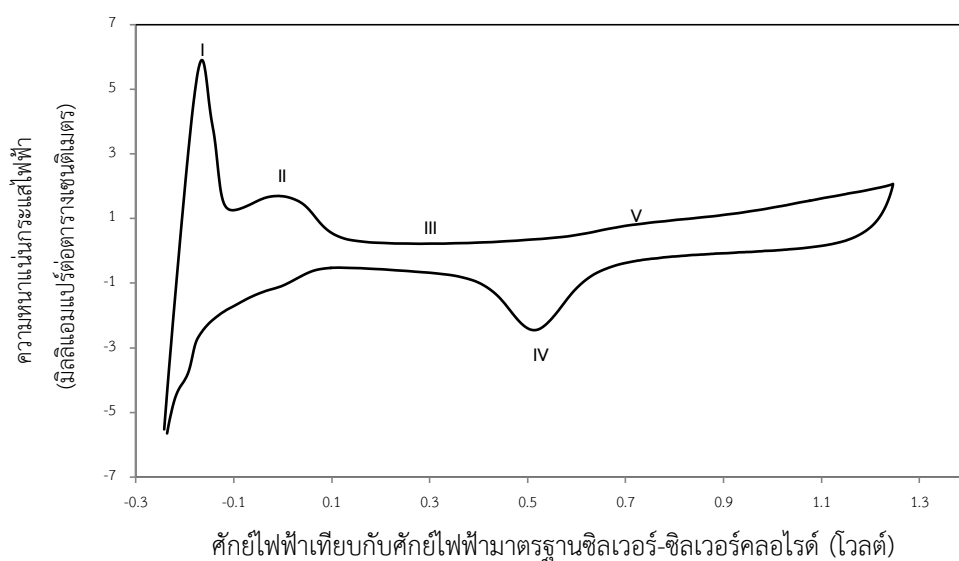
ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C

เมื่อพิจารณาการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ค) แสดงดังในตารางที่ 4.2 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub>-PtPd/C T<sub>R</sub>-PtPd/C T<sub>50</sub>-PtPd/C T<sub>60</sub>-PtPd/C T<sub>65</sub>-PtPd/C T<sub>70</sub>-PtPd/C T<sub>75</sub>-PtPd/C T<sub>80</sub>-PtPd/C และ T<sub>90</sub>-PtPd/C มีค่าเท่ากับ 16.07 22.89 38.18 40.06 40.16 45 47.69 53.09 และ 54.4 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนผสมของไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาครูไทล์เพิ่มขึ้นจะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น เนื่องจากสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีของไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาครูไทล์ที่เป็นผลมาจากการมีแถบช่องว่างของอิเล็กตรอนที่แคบกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาคอนาเทส โดยไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาครูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงาน (Energy gap) เท่ากับ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาคอนาเทสมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) [53] การที่ไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาครูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงานแคบทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบนำ (Conduction band) ได้ง่ายกว่า การนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์วิธภาครูไทล์จึงดีกว่า นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ไทเทเนียม

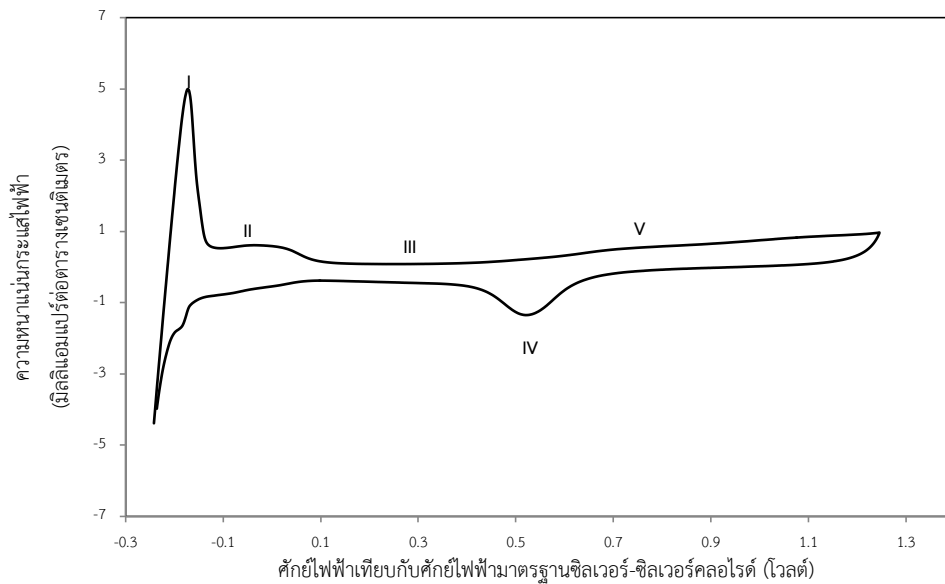


ไดออกไซด์จะเป็นการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนมีสภาพคล่อง (Mobility) ที่ดีและสามารถเคลื่อนที่ (Delocalization) ไปยังตำแหน่งต่างๆในโครงสร้าง ส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น [54]

ภาพที่ 4.7 และ 4.8 แสดงตัวอย่างไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C พบว่ารูปแบบของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีลักษณะเหมือนกัน กล่าวคือจะปรากฏพีกหลักจำนวน 4 พีก คือ พีก I และ II จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ แสดงถึงพีกการคายซับของไฮโดรเจน (Hydrogen desorption) บนแพลทินัมในระนาบ [110] และ [100] พีกที่ III ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 ถึง 0.4 โวลต์ จะเกิดเป็นชั้นประจุไฟฟ้าคู่ (Double layer region) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการสะสมของประจุอยู่ที่หน้าสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า โดยประจุส่วนนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยา พีกที่ IV ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.4 ถึง 0.6 โวลต์ แสดงถึงการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัม เรียกว่าพีกที่ปรากฏในตำแหน่งนี้ว่าพีกการรีดักชันของออกซิเจน (Pt-O reduction) และพีก V จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.6 ถึง 0.9 โวลต์ แสดงถึงพีกการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิว (Pt-O formation)



ภาพที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C



ภาพที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>80</sub>-PtPd/C

การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะคำนวณจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของฟิสิกการคายซับของไฮโดรเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ จากสมการที่ (4.9)

$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \quad (4.9)$$

$$Q = \frac{1}{\nu} \int_{-0.2}^{0.1} (I - I_{dl}) dE \quad (4.10)$$

เมื่อ  $ECSA$  คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม)  $Q$  คือประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์) 210 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) และ  $C_L$  คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)  $\nu$  คืออัตราการกราดไฟฟ้า (โวลต์ต่อวินาที)  $I$  คือกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)  $I_{dl}$  คือกระแสไฟฟ้าที่ชั้นประจุคู่ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

ข้อมูลพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ทุกตัว แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C และ T<sub>R</sub>-PtPd/C มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 16.7 5.36 และ 12.15 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด เนื่องจาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีขนาดอนุภาคที่เล็กคือ 6.20 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่ดีที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_R$ -PtPd/C มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาดำกว่า เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีอนุภาคขนาดใหญ่ซึ่งบางส่วนอาจจะไปบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาหรือยับยั้งการดูดซับไฮโดรเจน [55] ส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง และเมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์แตกต่างกันลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{50}$ -PtPd/C  $T_{60}$ -PtPd/C  $T_{65}$ -PtPd/C  $T_{70}$ -PtPd/C  $T_{75}$ -PtPd/C  $T_{80}$ -PtPd/C และ  $T_{90}$ -PtPd/C มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 2.22 6.53 6.78 9.58 9.7 11.23 และ 2.74 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ตามลำดับ ซึ่งสังเกตว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนความเป็นรูไทล์ในไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นแล้วลดลงอย่างรวดเร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{80}$ -PtPd/C จะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีความเป็นผลึกมากที่สุด กล่าวคือถึงแม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บางส่วนจะไปบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาแต่ก็อาศัยสมบัติความเป็นผลึกในการเกิดปฏิกิริยาได้ และการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{90}$ -PtPd/C เกิดจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมาจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 900 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิที่สูงเกินไปนั้นจะทำให้เกิดการเสถียรภาพของตัวไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยพิจารณาจากพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ลดลงไปถึง 6.4 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม

#### 4.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C

การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิยามดำเนินการในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ ซึ่งจะแสดงผลออกมาในรูปของกราฟโพลาริเซชัน ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และทดสอบในสารละลายกรดโดยใช้เทคนิคทางไฮโดรไดนามิกที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุนเพื่อศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.2.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาผลของวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ภาพที่ 4.9 แสดงกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_R$ -PtPd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแคโทด และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เป็นขั้วแอโนด ดำเนินการทดสอบภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่ภาวะการควบคุมอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ

100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที่ เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_R$ -PtPd/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.960 0.963 0.964 และ 0.963 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจึงไม่ได้ส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาในช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาหรือช่วงที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะมีการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาน้อยที่สุด โดยพิจารณาจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ประมาณ 1.33 เท่า แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C มีกัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

เมื่อนำข้อมูลจากกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาคำนวณค่าทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยใช้วิธี Non-linear least squares (NLLS) ดังสมการที่ (4.11) และ (4.12) [56] ซึ่งในการคำนวณจะพิจารณาเฉพาะในช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.8 โวลต์ขึ้นไป เนื่องจากสมการดังกล่าวไม่ได้รวมเทอมที่เกี่ยวข้องกับการสูญเสียจากความเข้มข้น

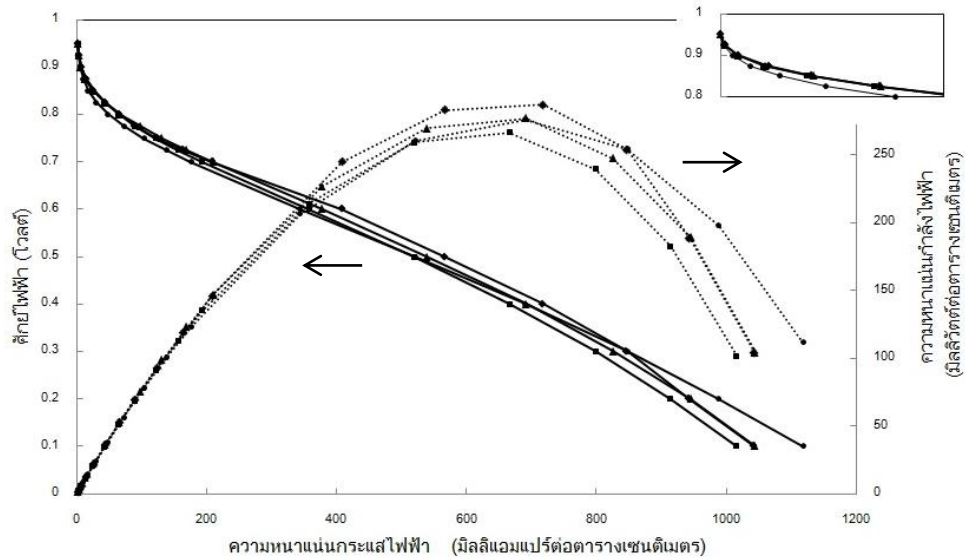
$$E = E_0 - b \log i - iR \quad (4.11)$$

$$E_0 = E_r - b \log i_0 \quad (4.12)$$

โดย  $E$  คือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง  $E_r$  คือศักย์ไฟฟ้าที่ผันกลับได้  $b$  คือความชันทาเฟล (Tafel slope)  $R$  คือความต้านทานในการถ่ายโอนประจุและความต้านทานโอห์มมิกในเซลล์เชื้อเพลิง  $i$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ  $i_0$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน

จากตารางที่ 4.3 พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C มีค่าสูงสุด คือ  $1.13 \times 10^{-3}$  มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง จึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินไปได้ดี และเมื่อพิจารณาผลของกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_R$ -PtPd/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 344 408 378 และ 357 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะมีค่ากัมมันตภาพสูงที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C  $T_{AR}$ -PtPd/C และ  $T_R$ -PtPd/C ถึง 1.23 1.03 และ 1.12 เท่าตามลำดับ ซึ่งเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็กจะทำให้มีการกระจายตัวที่ดีส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นออกซิเจนจึงเข้ามาทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับกัมมันตภาพ

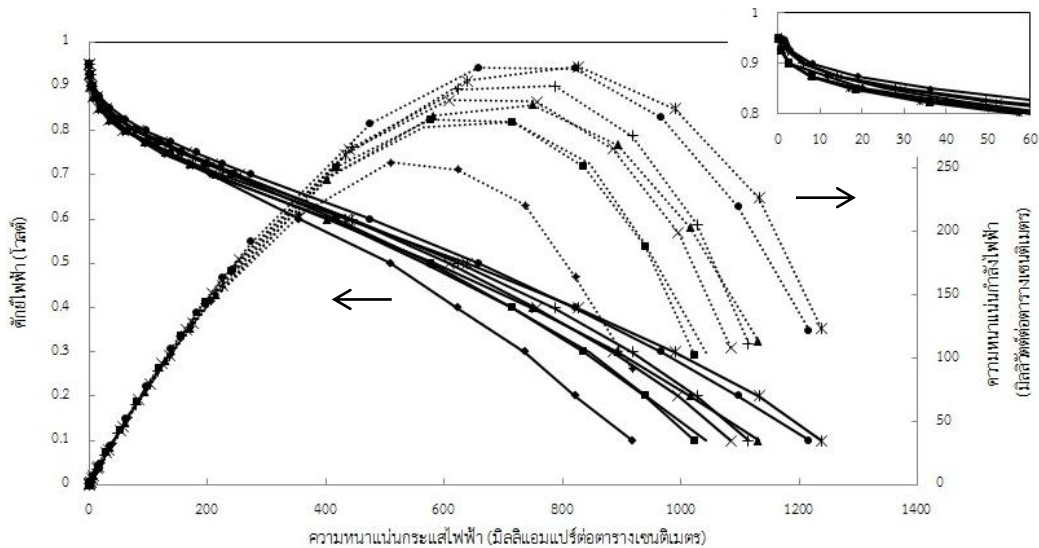
ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม PtPd/C กับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจะให้กัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเพียงอย่างเดียว เนื่องจากแพลเลเดียมที่เติมลงไปนั้นจะไปช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและตัวรองรับคาร์บอนให้แข็งแรงขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมลดลงซึ่งช่วยให้การดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนเกิดได้ดีขึ้น [17] และเมื่อเปรียบเทียบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ทั้ง 2 ชนิดลงไป พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{AR}$ -PtPd/C จะให้ค่ากัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_R$ -PtPd/C เนื่องจาก synergic effect ระหว่างวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ และความสามารถในการจัดการน้ำของตัวไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสม



ภาพที่ 4.9 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (●) Pt/C (◆) PtPd/C (▲)  $T_{AR}$ -PtPd/C และ (■)  $T_R$ -PtPd/C

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์ที่แตกต่างกันมาทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่ภาวะการควบคุมอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ซึ่งผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.10 เมื่อพิจารณาที่ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C  $T_{50}$ -PtPd/C  $T_{60}$ -PtPd/C  $T_{65}$ -PtPd/C  $T_{70}$ -PtPd/C  $T_{75}$ -PtPd/C  $T_{80}$ -PtPd/C และ  $T_{90}$ -PtPd/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.963 0.956 0.957 0.960 0.960 0.959 0.970 และ 0.968 โวลต์

ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีความแตกต่างกันน้อยมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีขนาดอนุภาคและร้อยละการกระจายตัวที่ใกล้เคียงกันดังแสดงในตารางที่ 4.2 จึงเป็นการช่วยลดการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงจากฝั่งแอโนดไปยังฝั่งแคโทด



ภาพที่ 4.10 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (-) PtPd/C (◆) T<sub>50</sub>-PtPd/C (▲) T<sub>60</sub>-PtPd/C (■) T<sub>65</sub>-PtPd/C (\*)T<sub>70</sub>-PtPd/C (+)T<sub>75</sub>-PtPd/C (●)T<sub>80</sub>-PtPd/C และ (x)T<sub>90</sub>-PtPd/C

เมื่อพิจารณาการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาหรือช่วงที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้เพียงเล็กน้อย โดยกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ซึ่งจากกราฟโพลาริเซชันพบว่าค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์ไทเทเนียมไดออกไซด์สูงขึ้น (แสดงดังตาราง 4.3 ) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>80</sub>-PtPd/C จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ  $4.25 \times 10^{-5}$  และ 8.15 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ เนื่องจากความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์อาจช่วยให้ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ดีขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>50</sub>-PtPd/C T<sub>60</sub>-PtPd/C T<sub>65</sub>-PtPd/C T<sub>70</sub>-PtPd/C T<sub>75</sub>-PtPd/C T<sub>80</sub>-PtPd/C และ T<sub>90</sub>-PtPd/C พบว่ามีค่าเท่ากับ 356 403 418 435 444 476 และ 441 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งจากกราฟโพลาริเซชันแสดงให้เห็นว่าการสูญเสียที่ส่งผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C คือการสูญเสีย

ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากความต้านทานไฟฟ้าหรือการสูญเสียโอห์มมิกที่เกิดขึ้นในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าปานกลาง โดยการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโอห์มมิกจะลดลงเมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปมีสัดส่วนของวัฏภาครูโพล์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากหลายปัจจัย กล่าวคือ ผลจากความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สูงขึ้นเมื่อถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ผลจากการนำไฟฟ้าที่ดีของวัฏภาครูโพล์ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ดีภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดการสูญเสียในช่วงโอห์มมิกได้ และไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูโพล์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้มาจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำให้หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง [31] ซึ่งมีงานวิจัยกล่าวว่าหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสภาพความชอบน้ำมาก [57] ดังนั้นเมื่อหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลงจะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสภาพความไม่ชอบน้ำเกิดขึ้นซึ่งจะช่วยในเรื่องของการจัดการน้ำที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd PtPd/C และ T-PtPd/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{0.9}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{0.6}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\frac{1}{i_k}$	$i_k$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\frac{1}{B}$	$B$	$n$
PtPd/C	$1.13 \times 10^{-3}$	6.50	408	8.15	0.123	2493.08	0.00041	3.99
T <sub>AR</sub> -PtPd/C	$8.3 \times 10^{-4}$	6.40	378	9.41	0.106	2619.78	0.00038	3.80
T <sub>R</sub> -PtPd/C	$6.4 \times 10^{-4}$	6.00	357	32.81	0.030	2538.90	0.00040	3.93
T <sub>50</sub> -PtPd/C	$2.49 \times 10^{-7}$	2.65	356	21.63	0.046	2700.23	0.00037	3.67
T <sub>60</sub> -PtPd/C	$7.51 \times 10^{-7}$	2.65	403	18.46	0.054	2644.05	0.00038	3.76
T <sub>65</sub> -PtPd/C	$7.51 \times 10^{-7}$	2.70	418	14.15	0.071	2497.17	0.00040	3.98
T <sub>70</sub> -PtPd/C	$1.74 \times 10^{-6}$	2.75	435	14.05	0.071	2497.83	0.00040	3.97
T <sub>75</sub> -PtPd/C	$2.02 \times 10^{-5}$	6.00	444	13.24	0.076	2482.53	0.00040	4.00
T <sub>80</sub> -PtPd/C	$4.25 \times 10^{-5}$	8.15	476	9.22	0.108	2549.38	0.00039	3.91
T <sub>90</sub> -PtPd/C	$1.56 \times 10^{-5}$	6.04	441	42.73	0.023	2507.93	0.00040	3.95

จากการทดลองสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าสูงที่สุดคือ  $T_{80}$ -PtPd/C ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ PtPd/C ประมาณ 1.38 และ 1.17 เท่า ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลจากการที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปมีความเป็นผลึกสูง มีการนำไฟฟ้าและการจัดการน้ำในระบบที่ดี นอกจากนี้ยังพบฟีก  $Ti_4O_7$  ซึ่งเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสภาพนำไฟฟ้าและเสถียรภาพสูง [58] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งพบว่า การเตรียมขั้วไฟฟ้าที่ใช้ภายในเซลล์เชื้อเพลิงด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีแมกนีไซด์จะช่วยทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการทำงานดีขึ้น [59]

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของวัฏภาคอนาเทสต่อรูไทล์เท่ากัน (1:99) คือ TR-PtPd/C  $T_{80}$ -PtPd/C และ  $T_{90}$ -PtPd/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{80}$ -PtPd/C ยังคงให้กัมมันตภาพสูงที่สุดรองลงมาคือ  $T_{90}$ -PtPd/C และ  $T_R$ -PtPd/C ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นจะมีความเป็นผลึกและค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_R$ -PtPd/C

#### 4.2.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ในสารละลายกรด

การศึกษา กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ในสารละลายกรดดำเนินโดยใช้เทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี โดยทำการทดลองในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วทำงานให้คงที่ในช่วง -0.4 ถึง 1.0 โวลต์ ใช้อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และป้อนแก๊สออกซิเจนตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองเป็นระบบ 3 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานคือขั้วที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ที่อัตราส่วนวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์แตกต่างกัน ส่วนขั้วไฟฟ้าวร่วมคือลวดแพลทินัม และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์แตกต่างกันที่ความเร็วรอบของการหมุน 500 1000 1500 และ 2000 รอบ พบว่าโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีรูปแบบคล้ายกัน โดยมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า 3 ช่วง ช่วงแรกคือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.65 ถึง 0.80 โวลต์ เป็นช่วงควบคุมปฏิกิริยาคือการแพร่จะไม่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจึงไม่ขึ้นกับความเร็วรอบในการหมุน เรียกช่วงนี้ว่าจลนพลศาสตร์ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Kinetic region) ช่วงที่สองคือช่วงการควบคุมแบบผสม (Mixed region) ระหว่างผลของจลนพลศาสตร์และการแพร่ คือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.50 ถึง 0.65 โวลต์ ดังนั้นเมื่อความเร็วรอบของการ



หมุนเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น และช่วงที่สามคือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.20 ถึง 0.50 โวลต์ เป็นช่วงของการควบคุมโดยการแพร่ (Mass-transfer region) โดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วิเคราะห์ได้จะแตกต่างกันตามความเร็วรอบของการหมุน จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Koutecky-Levich [2] ดังสมการที่ (4.13) และ (4.14)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\sqrt{\omega}} \quad (4.13)$$

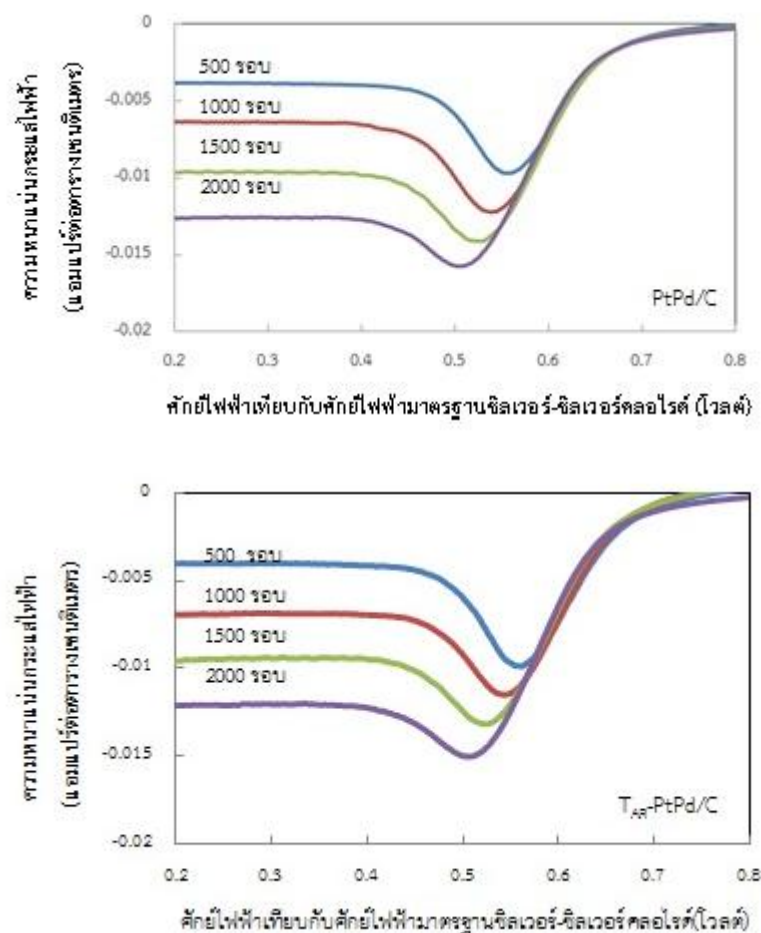
เมื่อ  $i$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากกราฟ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)  $i_k$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และ  $\omega$  คือความเร็วรอบของการหมุนชั่วไฟฟ้า (รอบต่อนาที)

$$B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_{O_2} \quad (4.14)$$

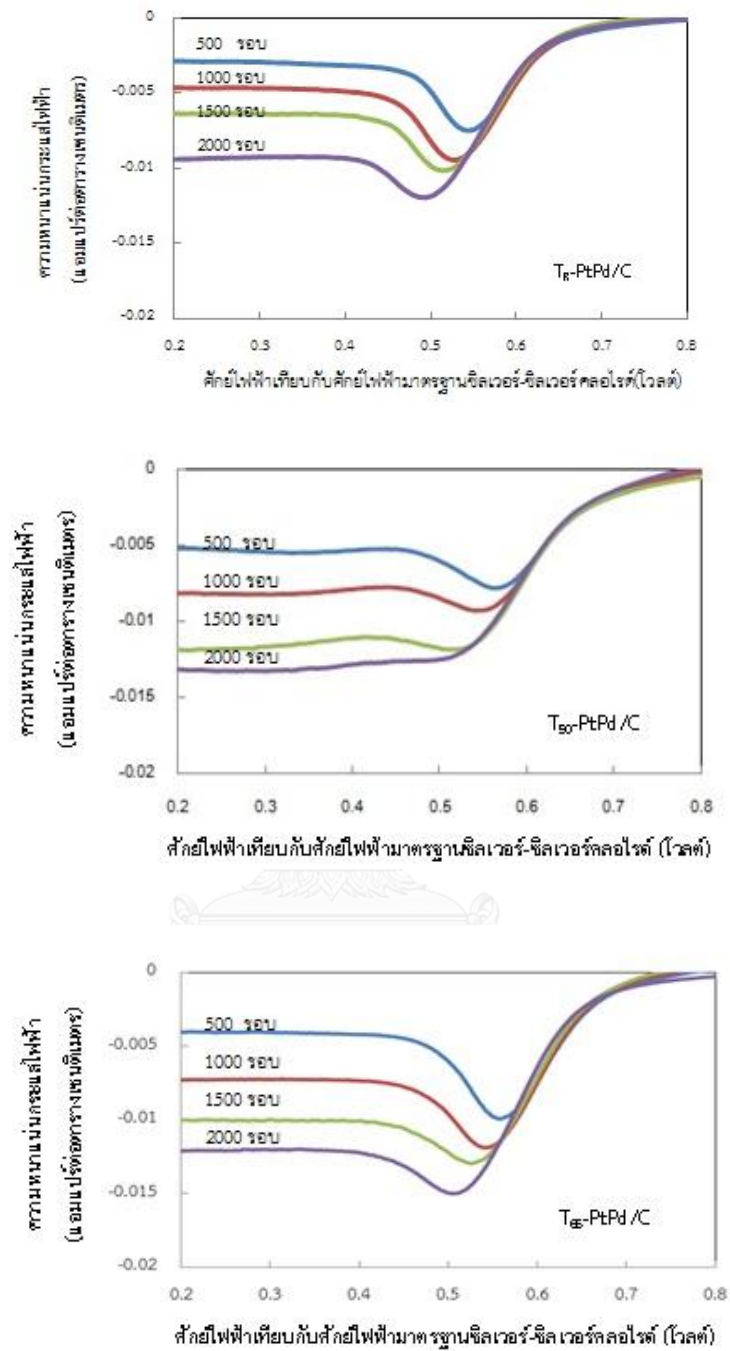
เมื่อ  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา  $F$  คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ (มีค่าเท่ากับ 96,485 คูลอมป์ต่อวินาที)  $D$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจน (มีค่าเท่ากับ  $1.9 \times 10^{-5}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)  $\nu$  คือความหนืดเชิงจลนของน้ำ (มีค่าเท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และ  $C_{O_2}$  คือความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟูริก (มีค่า  $1.1 \times 10^{-6}$  โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

จากสมการที่ (4.13) เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{\omega}$  และ  $\frac{1}{i}$  ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.51 - 0.53 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงการควบคุมแบบผสมระหว่างผลของจลนศาสตร์และการแพร่ดังภาพที่ 4.12 จะได้จุดตัดแกน  $y$  มีค่าเท่ากับ  $\frac{1}{i_k}$  และได้ความชันเท่ากับ  $\frac{1}{B}$  โดยค่า  $i_k$  หรือค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์เป็นค่าที่สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จากตารางที่ 4.3 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C T<sub>AR</sub>-PtPd/C T<sub>R</sub>-PtPd/C มีค่าเท่ากับ 0.123 0.106 และ 0.030 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์สูงที่สุดรองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>AR</sub>-PtPd/C และ T<sub>R</sub>-PtPd/C ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการหาค่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกราฟโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ เนื่องจาก

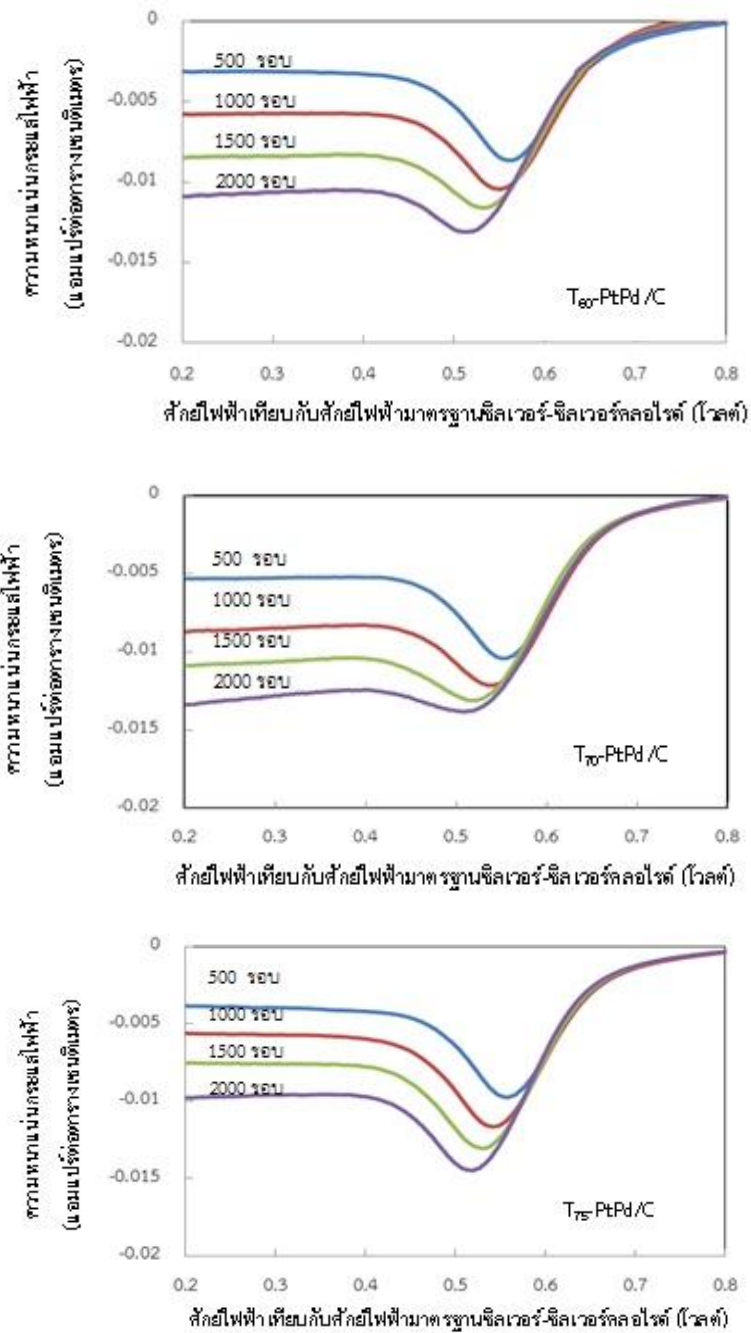
ตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง [25] มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด และมีร้อยละการกระจายตัวสูงที่สุดจึงช่วยให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดได้ดี และเมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสัดส่วนวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์แตกต่างกันลงบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>50</sub>-PtPd/C T<sub>60</sub>-PtPd/C T<sub>65</sub>-PtPd/C T<sub>70</sub>-PtPd/C T<sub>75</sub>-PtPd/C T<sub>80</sub>-PtPd/C และ T<sub>90</sub>-PtPd/C จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลศาสตร์เท่ากับ 0.046 0.054 0.071 0.071 0.076 0.108 และ 0.023 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์ แสดงว่า T<sub>80</sub>-PtPd/C มีกัมมันตภาพสูงทั้งในสารละลายกรดและในภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง



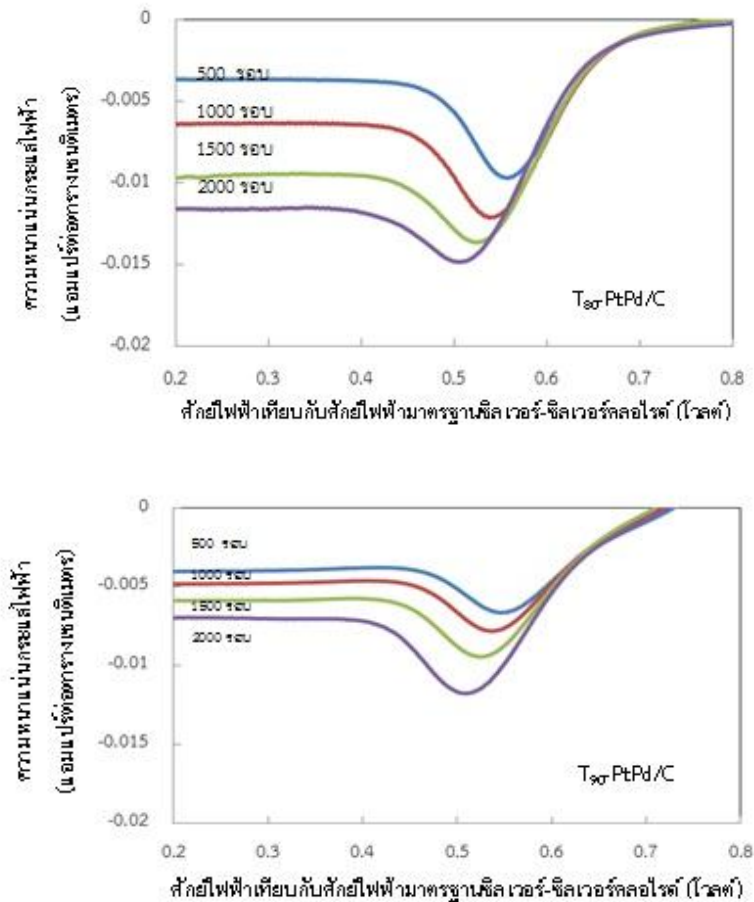
ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวัฏภาคต่างๆ



ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ (ต่อ)

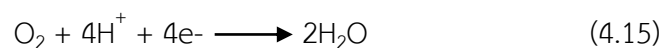


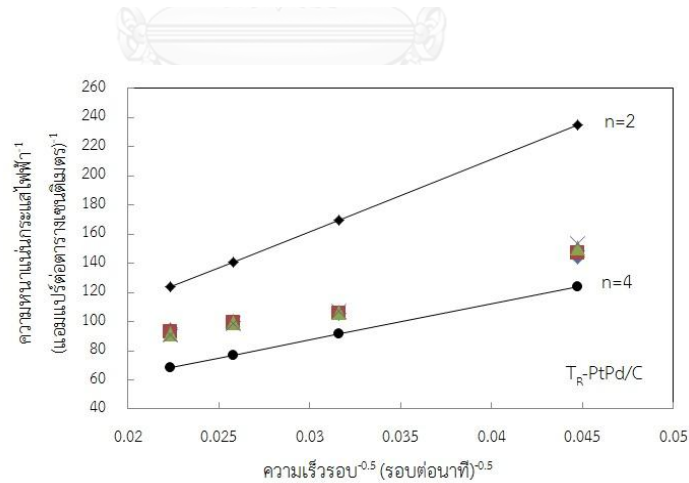
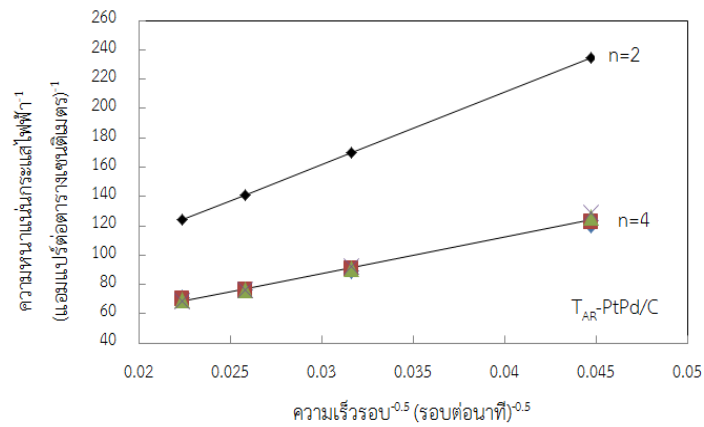
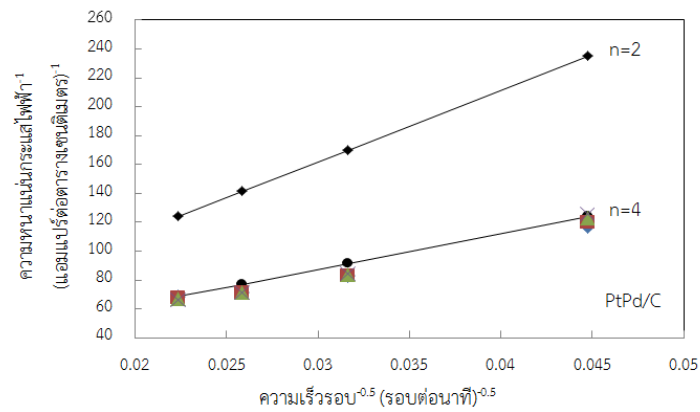
ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ (ต่อ)



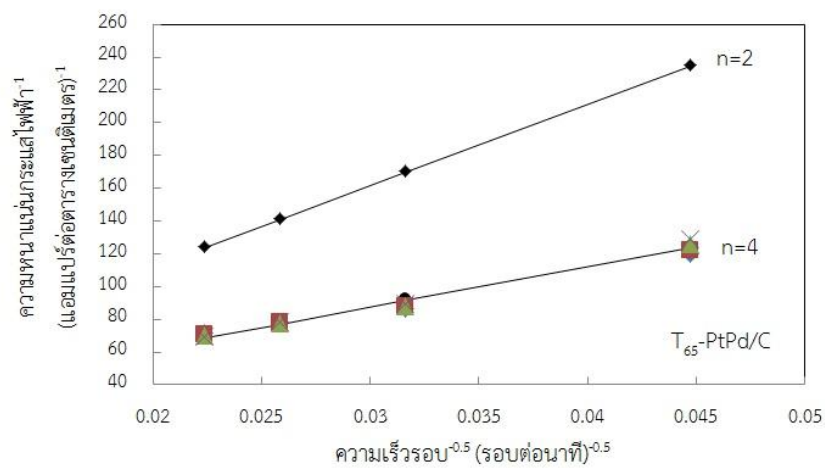
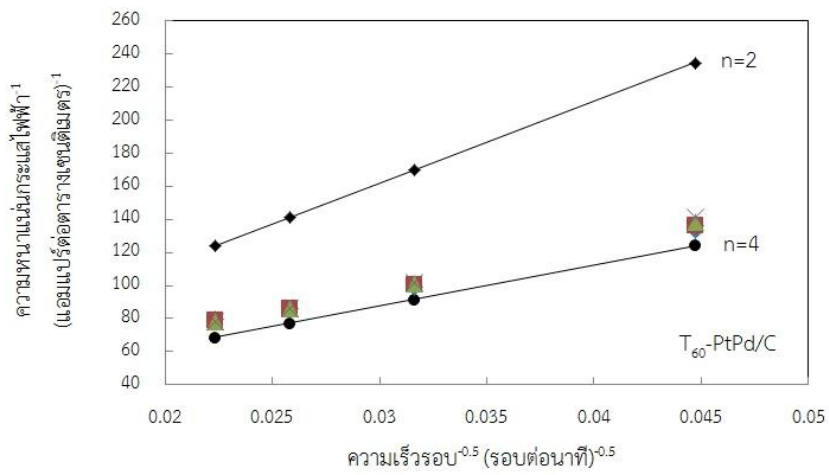
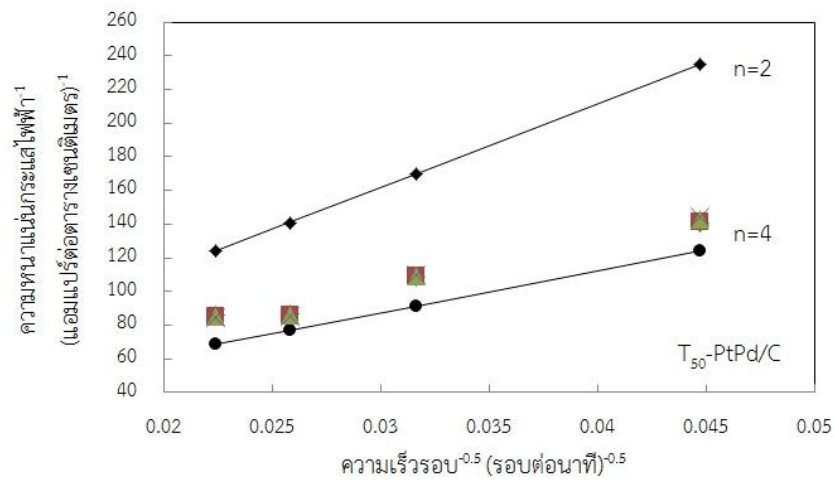
ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละต่างๆ(ต่อ)

นอกจากนี้ความชันที่ได้จากการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{i}$  และ  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  จากสมการ (4.13) ยังสามารถนำมาคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวโดยใช้สมการ (4.14) ซึ่งจากภาพที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ 4 ทางทฤษฎี ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคือน้ำ แสดงดังสมการ (4.15)

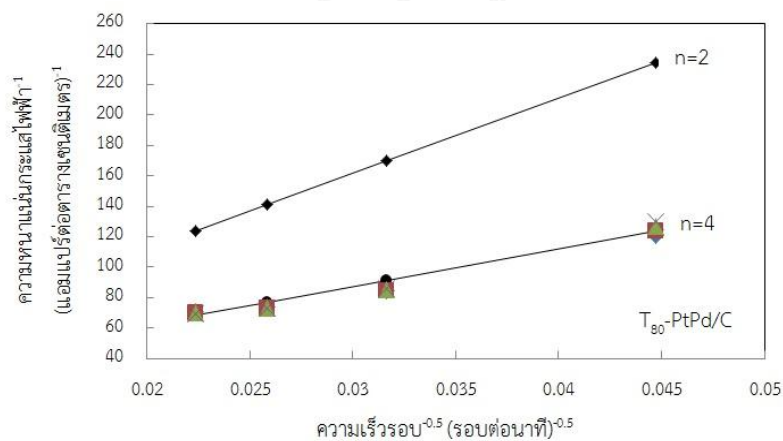
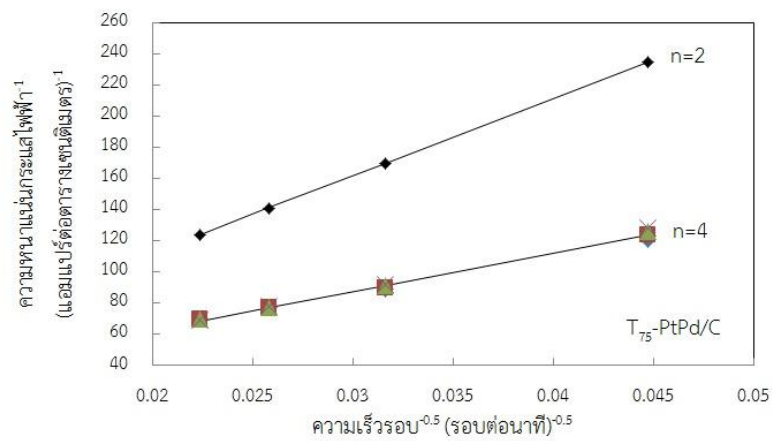
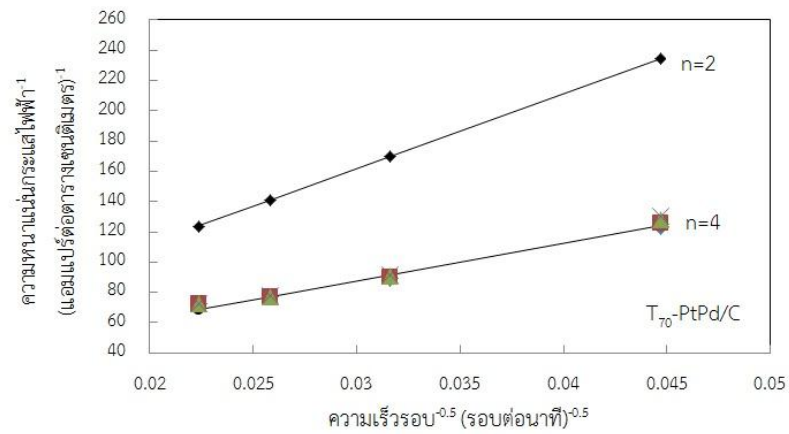




ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยกกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวิภูภาคต่างๆ

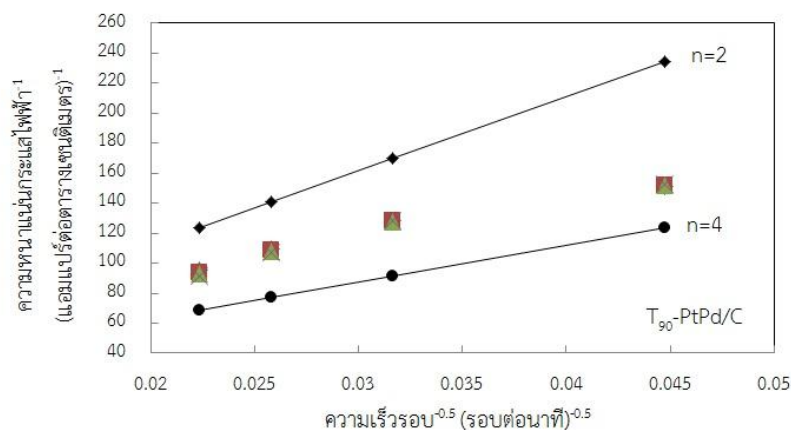


ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็รรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวิภูภาคต่างๆ(ต่อ)



ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของ  
ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติม  
ไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนต่างๆ(ต่อ)





ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็รรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนมวลภาคต่างๆ(ต่อ)

#### 4.3 ผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มดำเนินการโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง +1.24 โวลต์ และใช้อัตราการไหลไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยข้อไฟฟ้าทำงานคือข้อไฟฟ้าที่เตรียมเองและมีกัมมันตภาพสูงสุด คือ T<sub>80</sub>-PtPd/C เปรียบเทียบเสถียรภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์คือตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtPd/C

ภาพที่ 4.13 ถึง 4.15 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C ที่การทดลอง 20 ถึง 500 รอบ พบว่า ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดจะมีรูปแบบคล้ายกัน โดยจะแสดง 4 พีกหลัก คือ พีก I และ II ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ แสดงถึงพีกการคายซับของไฮโดรเจน (Hydrogen desorption) ในระนาบ [110] และ [100] ของแพลทินัม พีกที่ III ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 ถึง 0.6 โวลต์ จะเกิดเป็นชั้นประจุไฟฟ้าคู่ (Double layer region) พีกที่ IV ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.4 ถึง 0.6 โวลต์ แสดงถึงพีกการดูดซับของออกซิเจนบนพื้นผิวเรียกพีกที่ปรากฏในตำแหน่งนี้ว่าพีกการรีดักชันของ ออกซิเจน (Pt-O reduction) และพีก V จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.6 ถึง 0.9 โวลต์ แสดงถึงพีก การดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิว (Pt-O formation) การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา จะคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดจากการคายซับของไฮโดรเจนถึงชั้นประจุไฟฟ้าคู่โดยใช้สมการที่ (4.9) และ (4.10)

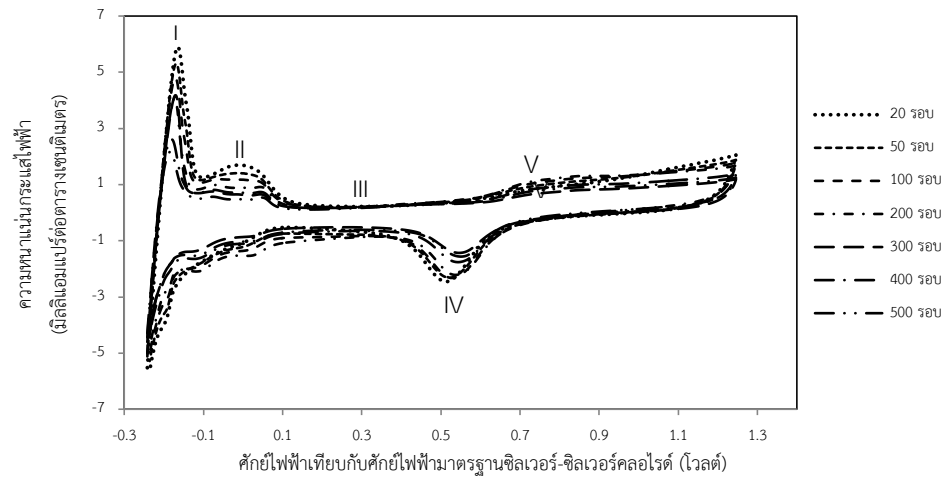
จากตารางที่ 4.4 พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C มีค่าเท่ากับ 53.5 92.7 และ 49.1 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ตามลำดับ ซึ่งพบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงรอบที่ 10 แล้วลดลง ตามลำดับ เนื่องจากในช่วงแรกชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ชุ่มชื้นพอที่จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ [25] เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทดสอบเสถียรภาพไปจำนวน 100 รอบ พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของ Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C มีแนวโน้มลดลงไปร้อยละ 39.8 26.9 และ 29.5 ตามลำดับ และเมื่อทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปจนถึงรอบที่ 300 พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ลดลงไปร้อยละ 64.1 54.4 และ 67.0 ตามลำดับ และเมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในจำนวนรอบที่เพิ่มขึ้น พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C มีแนวโน้มลดลง จนเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบเป็นรอบจนครบ 500 รอบ จะทำให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไปถึงร้อยละ 80.9 68.4 และ 78.8 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.16 ซึ่งจะสังเกตว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุดเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมจะช่วยลดการกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอน และแพลเลเดียมที่เติมลงไปนั้นจะไปเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและตัวรองรับคาร์บอนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtPd/C มีเสถียรภาพดีกว่าการใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว นอกจากนี้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็กลงซึ่งจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่ดีขึ้น จึงเป็นการป้องกันการเกาะกลุ่มกันของตัวเร่งปฏิกิริยาจนมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุของการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา [60] แต่เมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtPd/C พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคครูโทลที่เติมลงไปนั้นไม่ได้มีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพดีขึ้น เนื่องมาจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีปริมาณน้อยและบางส่วนอาจจะไปบดบังพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าการที่ไม่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะมีการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดเนื่องจากเกิดจากการกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอนในสารละลายกรดซัลฟูริก ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มและหลอมรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมส่งผลให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงจึงทำให้ประสิทธิภาพการทำงานและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [61]

ภาพที่ 4.17 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 500 รอบ ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟีกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ทั้ง 3 ชนิดมีรูปแบบของฟีกที่คล้ายคลึงกันคือมีฟีกเกิดขึ้นที่มุม 2 $\theta$  เท่ากับ 25.5° ซึ่งแสดงถึงฟีกของตัวรองรับคาร์บอน และเมื่อคำนวณขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Scherrer พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 32 21.9

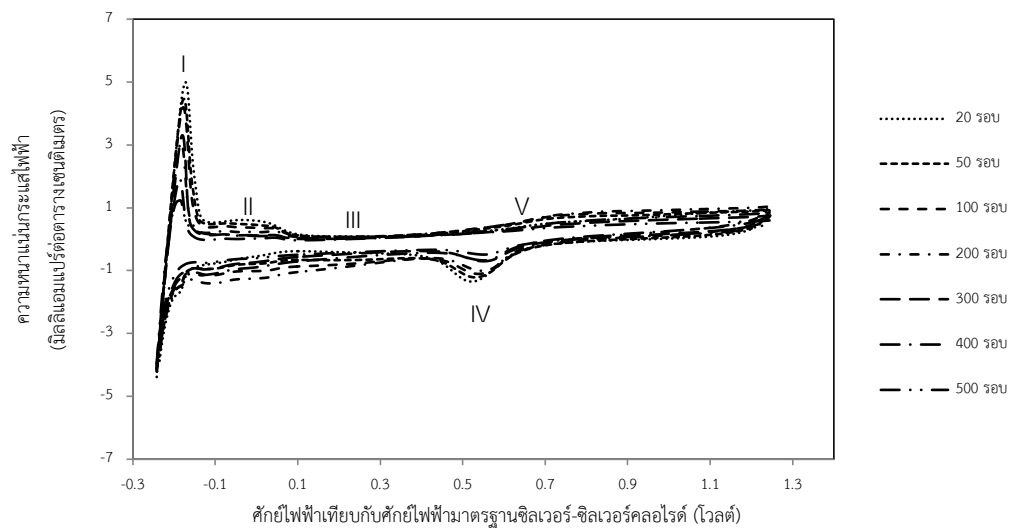
และ 29.3 นาโนเมตร ตามลำดับ คิดเป็นขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคก่อนการทดสอบประมาณ 4.2 3.5 และ 4.5 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากแพลทินัมเกิดการพอกพูนย้อนกลับและหลอมรวมกันบนตัวรองรับส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะมีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นน้อยที่สุดซึ่งส่งผลให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุดซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtPd/C ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้นเนื่องจากผลของโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงไปจะช่วยลดการเกาะกลุ่มและหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม แต่การเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในภาวะที่ทำการศึกษาจะไม่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพขอตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C



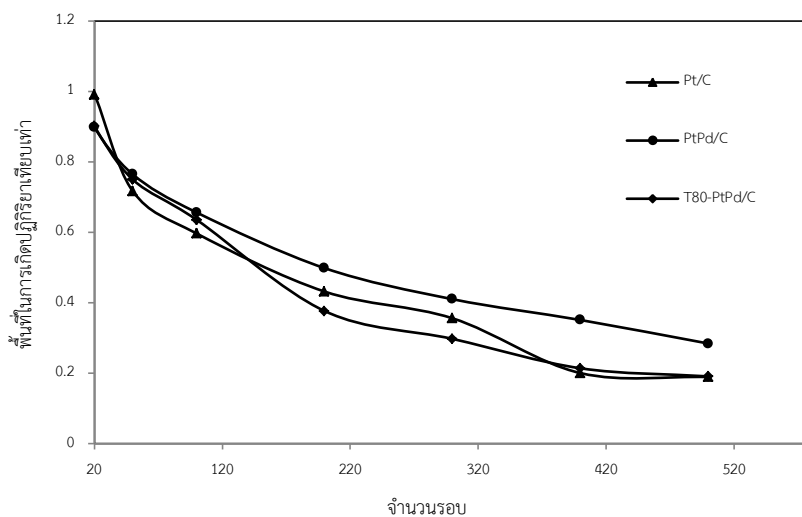
ภาพที่ 4.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C



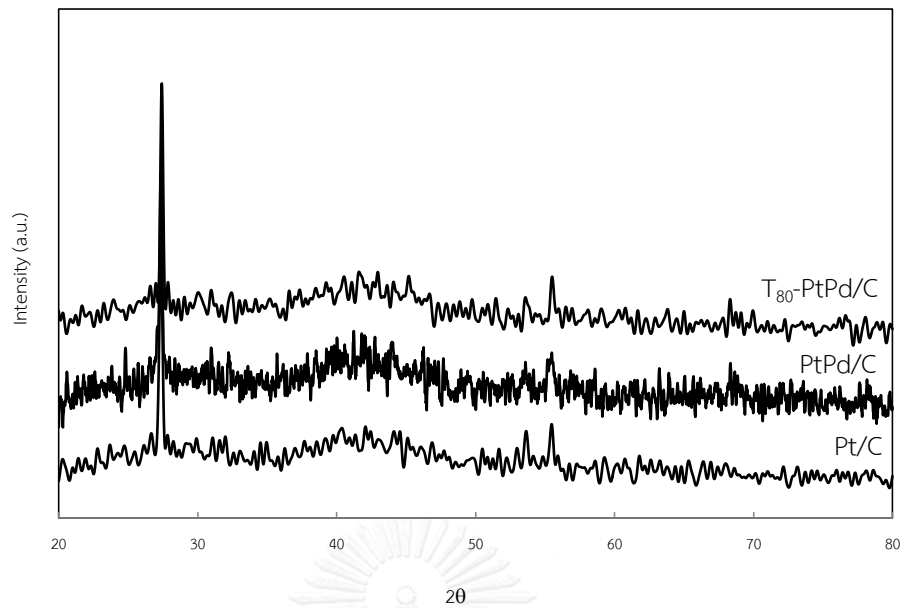
ภาพที่ 4.15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>80</sub>-PtPd/C

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C

จำนวนรอบ	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)			ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวในการ เกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)		
	Pt/C	PtPd/C	T <sub>80</sub> -PtPd/C	Pt/C	PtPd/C	T <sub>80</sub> -PtPd/C
20	53.5	92.7	49.1	0	0	0
50	38.7	78.9	40.9	27.7	14.9	16.8
100	32.2	67.7	34.6	39.8	26.9	29.5
200	23.3	51.4	20.5	56.4	44.5	58.3
300	19.2	42.3	16.2	64.1	54.4	67.0
400	10.8	36.2	11.6	79.8	61.0	76.3
500	10.2	29.3	10.4	80.9	68.4	78.8



ภาพที่ 4.16 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C เทียบกับจำนวนรอบของการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบเป็นรอบ



ภาพที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtPd/C และ T<sub>80</sub>-PtPd/C ด้วยเทคนิค XRD ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 500 รอบ

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนวิภาคที่แตกต่างกันต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ซึ่งแบ่งขอบเขตการทำงานออกเป็น 3 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนวิภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยนำไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วิภาคผสมมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากวิภาคนาเทสไปเป็นวิภาครูทล์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มากกว่า 600 องศาเซลเซียส และวิภาคอนาเทสจะเปลี่ยนไปเป็นวิภาครูทล์อย่างสมบูรณ์เทียบเท่ากับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วิภาครูทล์เมื่อใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์สูงถึง 800 องศาเซลเซียส ซึ่งหากใช้อุณหภูมิสูงกว่านี้ก็จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงวิภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

ส่วนที่สองเป็นการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงและในสารละลายเมื่อมีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคต่าง ๆ ลงบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้วิธีแพชชันและล่อผลึก สำหรับการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวจะดำเนินการภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>80</sub>-PtPd/C ให้กัมมันตภาพสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtPd/C ที่ไม่ได้เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา T<sub>80</sub>-PtPd/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์ เท่ากับ 8.15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร นอกจากนี้ยังให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 476 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ PtPd/C ประมาณ 1.38 และ 1.17 เท่า ตามลำดับ สำหรับการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายกรด โดยใช้เทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C จะให้กัมมันตภาพสูงที่สุด และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C มาเติมนำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนวิภาคอนาเทสและรูทล์แตกต่างกัน พบว่า T<sub>80</sub>-PtPd/C ที่มีอัตราส่วนของวิภาคอนาเทสต่อรูทล์เท่ากับ 1:99 ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลศาสตร์สูงที่สุด ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้กัมมันตภาพสูงที่สุดใน

งานวิจัยนี้คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $T_{80}$ -PtPd/C กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา T-PtPd/C ทั้ง 10 ชนิด เป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน

ส่วนสุดท้ายคือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพสูงสุดมาทดสอบเสถียรภาพเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtPd/C ซึ่งดำเนินการโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลายกรด จำนวน 500 รอบ พบว่าการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ไม่ได้มีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพดีขึ้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปจะไปบดบังพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- ในขั้นตอนการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ควรทำการรีดิวซ์ภายใต้ภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย
- ในขั้นตอนการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/C ควรจะมีการทำ Heat treatment เพื่อเพิ่มอัตราการระเหิดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt กับ  $TiO_2$
- ในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควรค่อยๆ ทาชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าโดยให้แต่ละชั้นบางที่สุดและแห้งสนิทก่อนที่จะทาชั้นต่อไป เพื่อให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบติดกับขั้วไฟฟ้าโดยไม่เกิดการหลุดลอก



## รายการอ้างอิง

1. อักษรทอง, พ., ไฟฟ้าเคมี (*Electrochemistry*). 2544, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์สำนักคณะกรรมการอุดมศึกษา.
2. หุ่นสม, ม., เซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็มและการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. 1 ed. 2555, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
3. F, B., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. 2 ed. 2013, Elsevier.
4. Khoperia, T.N., *Electroless deposition in nanotechnology and ULSI*. Microelectronic Engineering, 2003. 69(2-4): p. 384-390.
5. Larminie, J., Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*. Second Edition ed. 2003: Wiley.
6. Gross, D.D., *Fuel Cell Special*, in *Cleantech magazine* Sept-Oct 2010.
7. *Hydrogen Fuel Cell Technologies*. <http://greenecon.net/page/2> 3-11-2014].
8. Perry, M., and Fuller, T., *A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20<sup>th</sup> Century*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. 149(7): p. S59-S67.
9. Kandlikar, S.G. and Z. Lu, *Thermal management issues in a PEMFC stack – A brief review of current status*. Applied Thermal Engineering, 2009. 29(7): p. 1276-1280.
10. Sahu, A.K., Pitchumani, S., Sridhar, P., Shukla, A.K., *Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview*. Bull. Mater. Sci, 2009. 32(3): p. 285-294.
11. Wolf, V., Hubert, A.G., Arnold, L., *Handbook of fuel cells: Fundamentals Technology and Applications*. Electrocatalysis. Vol. 2. 2003.
12. S.A., C., *Porous electrode substrate for an electrochemical fuel cell*, US Patent 5, 673, Editor. 1999.
13. กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 3-11-2014]; Available from: <http://tamagozilla.blogspot.com/2012/02/mo-memoir-monday-13-february-2555.html>.
14. Maiyalagan, T., Pasupathi, S., *Components for PEM Fuel cells: An overview*. Materials Science Forum, 2010. 657: p. 143-189.

15. *Particle Image Velocimetry Measurements in a Model PEMFC*. Available from: [http://www.me.udel.edu/research\\_groups/prasad/proj/piv.html](http://www.me.udel.edu/research_groups/prasad/proj/piv.html).
16. Chao, Y.J., et al. *PEM Fuel Cell Durability*. 1/11/2014]; Available from: [http://www.me.sc.edu/fs/chao/pem\\_fuel\\_cell.htm](http://www.me.sc.edu/fs/chao/pem_fuel_cell.htm).
17. Limpattayanate, S. and M. Hunsom, *Electrocatalytic activity of Pt–Pd electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells: Effect of supports*. *Renewable Energy*, 2014. 63(0): p. 205-211.
18. Pasagullari, U., *POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL SYSTEMS FOR SPECIAL APPLICATIONS*.
19. Appleby, A.J., Foulkes, F.R. , *Fuel Cell Handbook*. 1989, New York, NY.
20. Felix N. Buchi, M.I., Thomas J. Schmidt, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer.
21. Oliver, T.H.J., Stevenson, W. , *The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. *Platinum Metals Rev*, 2013. 57(4): p. 259–271.
22. Savagado, O., *Theory Technique and application*. 1999. 915-936.
23. กาญจนรชตะ, ณ., การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทีเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม, in ภาควิชาเคมีเทคนิค. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
24. Sing, K.S.W., et al. , *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. *Pure and Applied Chemistry*, 1985. 57: p. 603-619.
25. ลิ้มพัชยานนท์, ส., ผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม, in ภาควิชาเคมีเทคนิค. 2555, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
26. Antolini, E., et al., *Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005. 30(11): p. 1213-1220.
27. Fugane, K., et al., *Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeOx promoted Pt cathode for fuel cell application*. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(11): p. 3874-3883.
28. Khataee, K., *Crystalline structure of anatase, rutile and brookite*. Elsevier.

29. Arora, H., Doty, C., Yuan, Ye., Boyle, John., Petras, K., Rabatic, B., Paunesku, T., and Woloschak, G. , *Titanium Dioxide Nanocomposites*.
30. Pelaez, M., et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 125(0): p. 331-349.
31. Xu, Q., et al., *Enhancing hydrogen production activity and suppressing CO formation from photocatalytic biomass reforming on Pt/TiO<sub>2</sub> by optimizing anatase–rutile phase structure*. Journal of Catalysis, 2011. 278(2): p. 329-335.
32. Yeager, E., *Dioxygen electrocatalysis: mechanism in relation to catalyst structure*. J. Mol. Cat., 1986. 38: p. 5-25.
33. Yeager E., *Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction* Electrochim. Acta., 1984. 29(11): p. 1527-1537.
34. *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research*. US Department of Energy Publications, 1-1-2011.
35. Huang, S.-Y., P. Ganesan, and B.N. Popov, *Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 96(1–2): p. 224-231.
36. *PEMFC Lifetime and Durability an overview-Nedstack*. ppt.
37. Stephen, J.P., Hubert, A.G., *PEM Fuel Cells, Materials and Design Development Challenges*.
38. Schmittinger, W., Vahidi, Ardalan, *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. 180(1): p. 1-14.
39. Bauer, A., et al., *Application of a composite structure of carbon nanoparticles and Nb–TiO<sub>2</sub> nanofibers as electrocatalyst support for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2012. 210(0): p. 15-20.
40. Huang, S.-Y., P. Ganesan, and B.N. Popov, *Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte*

- membrane fuel cell*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 102(1–2): p. 71-77.
41. Ruiz-Camacho, B., et al., *Electrochemical and XAS investigation of oxygen reduction reaction on Pt-TiO<sub>2</sub>-C catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. 38(28): p. 12648-12656.
  42. Basu, S., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology 2007*, New Delhi: Springer.
  43. Jeon, M.K. and P.J. McGinn, *Effect of Ti addition to Pt/C catalyst on methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction reactions*. Journal of Power Sources, 2010. 195(9): p. 2664-2668.
  44. Elezovic, N.R., et al., *Synthesis and characterization of MoOx-Pt/C and TiOx-Pt/C nano-catalysts for oxygen reduction*. Electrochimica Acta, 2009. 54(9): p. 2404-2409.
  45. Thanasilp, S. and M. Hunsom, *Effect of Pt: Pd atomic ratio in Pt-Pd/C electrocatalyst-coated membrane on the electrocatalytic activity of ORR in PEM fuel cells*. Renewable Energy, 2011. 36(6): p. 1795-1801.
  46. Stefano Trocino, A.D., Mariangela Latino , Nicola Donato, Salvatore Gianluca Leonardi and Giovanni Neri *Pt-TiO<sub>2</sub>/MWCNTs Hybrid Composites for Monitoring Low Hydrogen Concentrations in Air*. Sensors, 2012. 12: p. 12361-12373.
  47. Lu, Y., Matsuda, Y., Sagara, K., Hao, L., Otomitsu, T. and Yoshida, H., *Fabrication and Thermoelectric Properties of Magnéli Phases by Adding Ti into TiO<sub>2</sub>*. Advanced Materials Research, 2012. 415-417: p. 1291-1296.
  48. Liborio, L., Harrison, N. , *Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: A first-principles study*. PHYSICAL REVIEW B, 2008. 77(104104).
  49. Gusev, A.A., Avvakumov, E. G., Vinokurova, O.B. , *Synthesis of Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Magnéli Phase Using Mechanical Activation*. Science of Sintering, 2003. 35: p. 141-145
  50. Huang, S.-Y., Ganesan, Prabhu, Popov, Branko N., *Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 96(1–2): p. 224-231.

51. Bing, Y., et al., *Effects of synthesis condition on formation of desired crystal structures of doped-TiO<sub>2</sub>/carbon composite supports for ORR electrocatalysts*. *Electrochimica Acta*, 2012. 77(0): p. 225-231.
52. Cho, Y.-H., et al., *Performance of membrane electrode assemblies using PdPt alloy as anode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cell*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(7): p. 5884-5890.
53. Bannerjee, S., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K., Baldev, R., *Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy*. *Current Science*, 2006. 90(10).
54. Uygun, A., et al., *The electrical conductivity properties of polythiophene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared in the presence of surfactants*. *Current Applied Physics*, 2009. 9(4): p. 866-871.
55. Ruiz-Camacho, B., Martínez-González, J. H., González-Huerta, R. G., Tufiño-Velázquez, M., *Kinetic study of oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance of Pt/TiO<sub>2</sub>-C electrocatalyst*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(29): p. 16731-16739.
56. Lopes, T., Antolini, E., and Gonzalez, E.R. , *Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008. 33: p. 5563-5570.
57. Kwang-Dae Kim, W.S.T., Young Dok Kim, Sang-Jin Cho, In-Seob Bae, Jin-Hyo Boo, Byung Cheol Lee, Ki Ho Yang, and Ok Kyung Park, *Change in Water Contact Angle of Carbon Contaminated TiO<sub>2</sub> Surfaces by High-energy Electron Beam*. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2009. 30(5): p. 1067.
58. Do, T.B., et al., *Niobium-doped titanium oxide for fuel cell application*. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(27): p. 8013-8017.
59. Regonini, D., Adamaki, V., Bowen, C.R., Pennock, S.R., Taylor, J., Dent, A.C.E. , *AC electrical properties of TiO<sub>2</sub> and Magnéli phases, TinO<sub>2n-1</sub>*. *Solid State Ionics*, 2012. 229: p. 38-44.
60. Fıçıcılar, B., A. Bayrakçeken, and İ. Eroğlu, *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, 2009. 193(1): p. 17-23.*

61. Senevirathne, K., VladimirAlzate, VanesaBaker, RyanNeagu, RobertoZhang, JiujunCampbell, StephenYe, Siyu, *Nb-doped TiO<sub>2</sub>/carbon composite supports synthesized by ultrasonic spray pyrolysis for proton exchange membrane (PEM) fuel cell catalysts. Journal of Power Sources, 2012. 220(0): p. 1-9.*





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## ภาคผนวก ก

## การหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย X-rays diffraction (XRD)

การคำนวณหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ XRD สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer ดังสมการที่ (ก.1)

$$L_{220} = \frac{K\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ	$L_{220}$	คือ ขนาดอนุภาคที่ระนาบผลึก [220] (นาโนเมตร)
	$K$	คือ ค่าคงที่ของ Debye-Scherrer (มีค่าเท่ากับ 0.9)
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของ X-rays (มีค่าเท่ากับ 0.154056 นาโนเมตร)
	$\beta_{2\theta}$	คือ ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของพีค [220] (เรเดียน)
	$\theta_{\max}$	คือ มุม Bragg ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)

โดยทั่วไปแล้วจากการวิเคราะห์ข้อมูลต่างๆจากเทคนิค XRD ค่า  $\beta_{2\theta}$  และค่า  $\theta_{\max}$  จะอยู่ในหน่วยองศา แต่ในสมการที่ (ก.1) ต้องใช้หน่วยเรเดียน ดังนั้นจึงต้องเปลี่ยนค่าให้อยู่ในหน่วยเรเดียน โดยใช้สมการที่ (ก.2)

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

เมื่อ	$\text{Rad}$	คือ ค่ามุมในหน่วยเรเดียน
	$\text{Deg}$	คือ ค่ามุมในหน่วยองศา

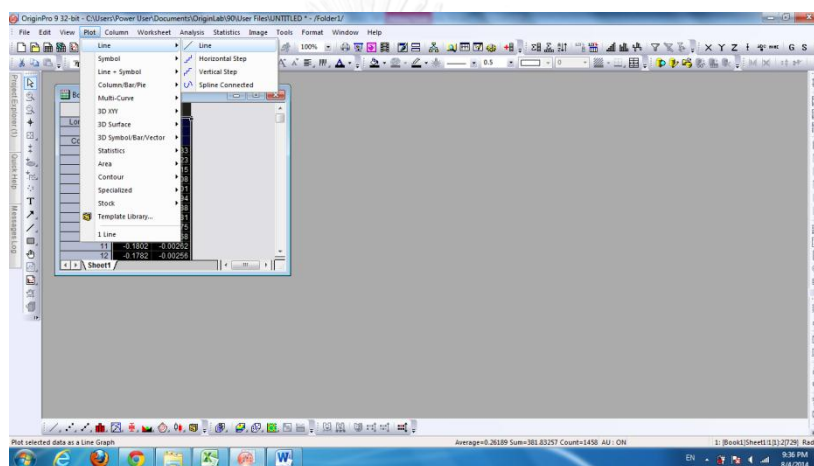


## ภาคผนวก ข

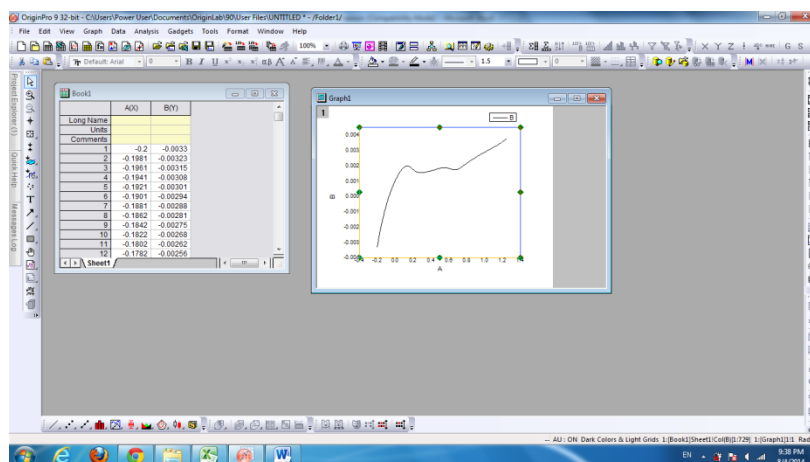
### การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม OriginPro 9

ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี จำเป็นต้องมีการหาพื้นที่ใต้กราฟจากโวลแทมโมแกรมในส่วนที่เป็นพีกของการคายซับไฮโดรเจน ดังภาพที่ ข.1 โดยวิธีการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟในช่วงของการคายซับไฮโดรเจนนั้นจะอาศัยซอฟต์แวร์ช่วยในการคำนวณผ่านโปรแกรม OriginPro 9 โดยมีขั้นตอน ดังนี้

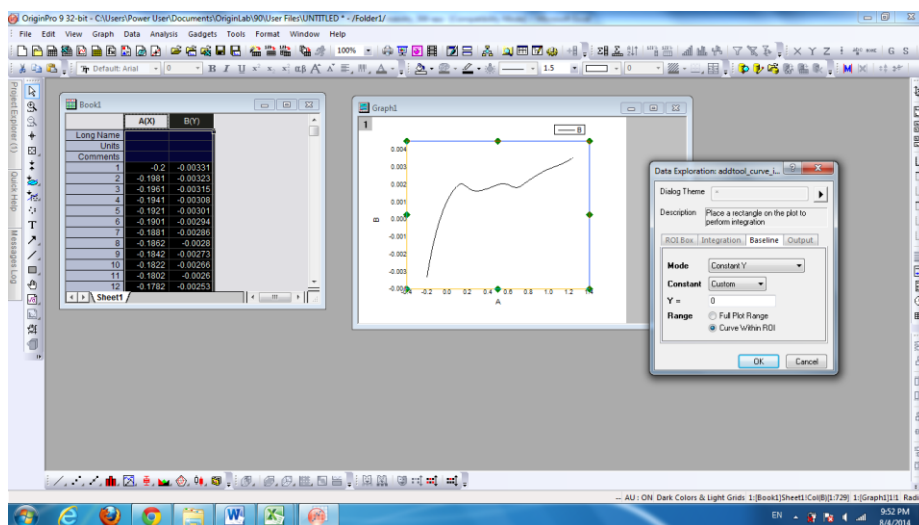
1. เข้าสู่โปรแกรม OriginPro 9 แล้วนำข้อมูลจากไฟล์ Excel มาใส่ในตารางแกน X และแกน Y จากนั้นไฮไลต์ข้อมูลทั้ง 2 แกน แล้วเลือกที่แถบเครื่องมือ Line เพื่อสร้างกราฟ



2. คลิกตรงบริเวณพื้นที่กราฟให้เกิดเป็นรูปลี่เหลี่ยมล้อมรอบกราฟ จากนั้นเลือกที่แถบเครื่องมือ Gadgets → Integrate เพื่อคำนวณหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ



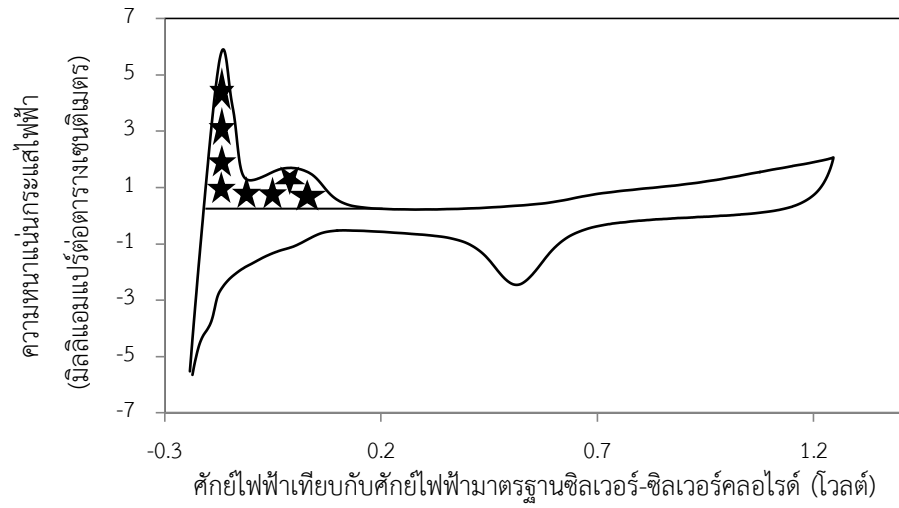
3. หลังจากเลือกแถบเครื่องมือ Integrate แล้วจะปรากฏหน้าต่างที่สามารถกำหนดขอบเขตในการอินทิเกรตได้ จากนั้นไปที่แถบเครื่องมือย่อย Baseline เลือก Constant Y จากนั้นปรับค่าแกน Y ให้ตรงกับเส้น double layer charging current แล้วกำหนดขอบเขตพื้นที่ที่ต้องการจะคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ



4. เมื่อได้พื้นที่ใต้กราฟแล้วสามารถนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (Electrochemical surface area, ECSA) ได้ ดังสมการที่ (ข.1)

$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \quad (\text{ข.1})$$

เมื่อ ECSA คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)  
 Q คือ ประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์)  
 เลข 210 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัม มีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรแพลทินัม)  
 $C_L$  คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)



ภาพที่ ข.1 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซบแก๊สไฮโดรเจน



## ภาคผนวก ค

## การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe

เทคนิค Four-Point Probe คือวิธีที่นิยมใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำในแนวแกน (In-plane conductivity) แสดงดังภาพที่ ค.1 ซึ่งจะใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง “ความต้านทานแผ่น” (sheet resistance :  $R_s$ ) กับความหนาของชิ้นตัวอย่าง โดยอาศัยการทำงานของขั้วปลายแหลม 4 ขั้วที่วางเรียงกันอยู่ในแนวเส้นตรงมาสัมผัสกับชิ้นตัวอย่าง และให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ไหลผ่านบริเวณขั้วด้านนอก จากนั้นวัดค่าความต้านทานต่อพื้นที่ของตัวอย่าง จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ดังสมการที่ (ค.1) และ (ค.2)

$$\rho = R_s \times t \quad (\text{ค.1})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{ค.2})$$

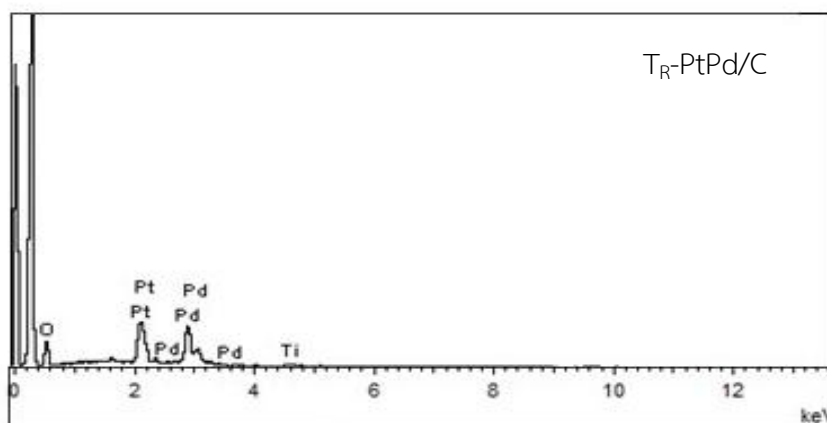
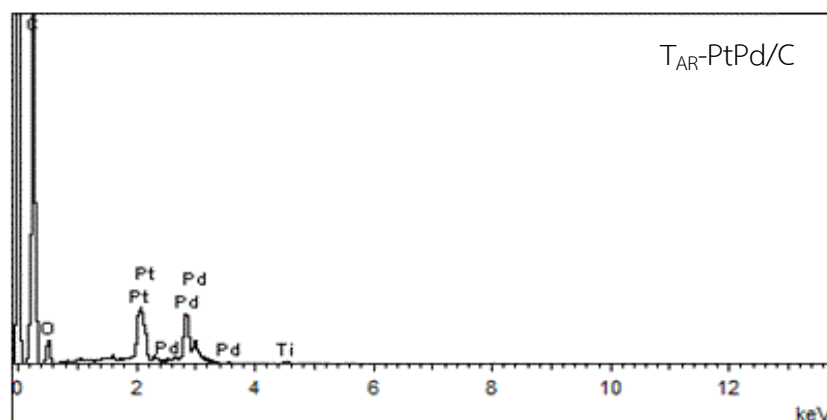
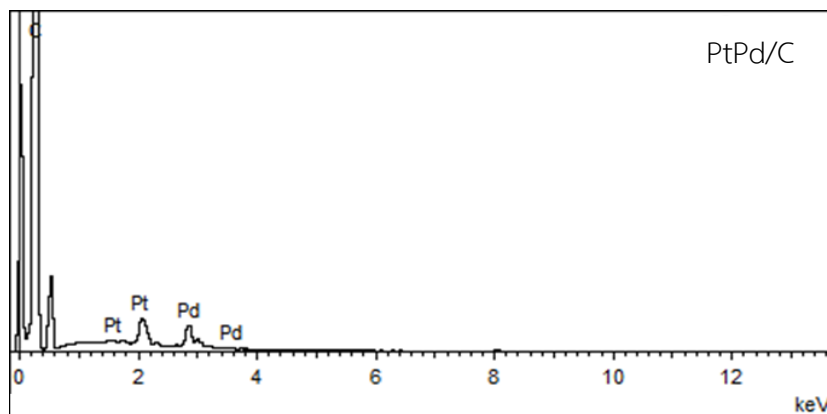
เมื่อ  $\rho$  คือ สภาพต้านการนำไฟฟ้า (โอห์มเซนติเมตร)  $R_s$  คือความต้านทานต่อพื้นที่ (โอห์มต่อตารางเซนติเมตร)  $t$  คือความหนาของตัวอย่าง (เซนติเมตร) และ  $\sigma$  คือสภาพนำไฟฟ้า (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)

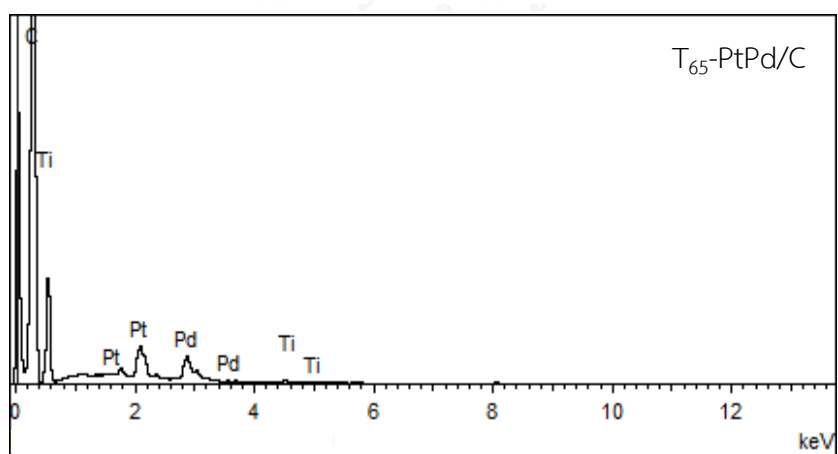
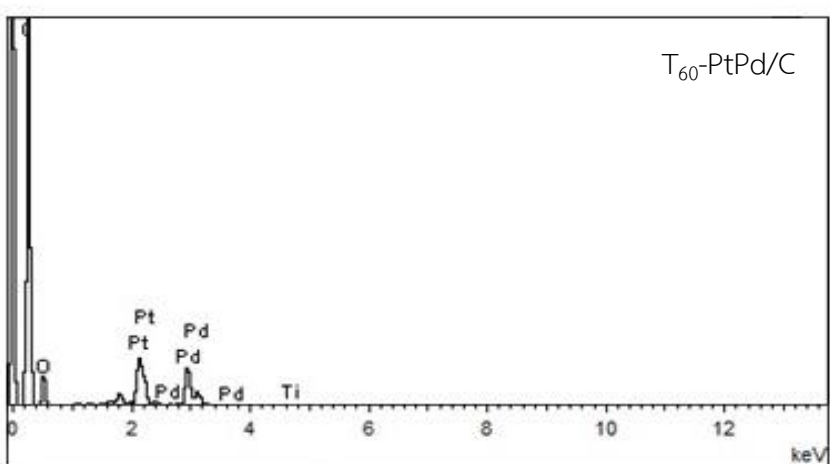
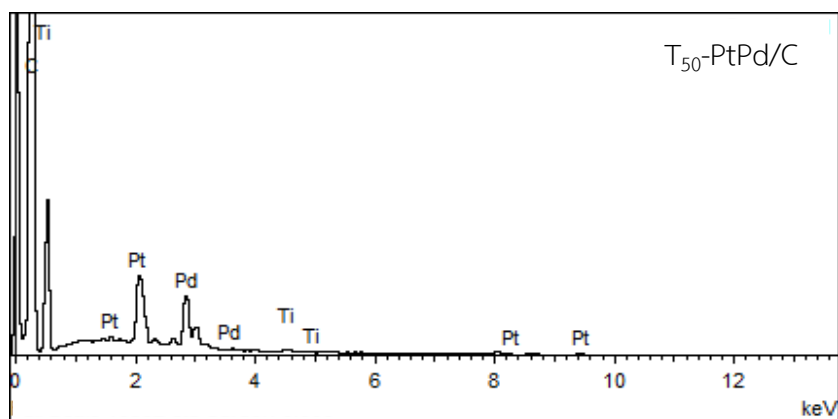


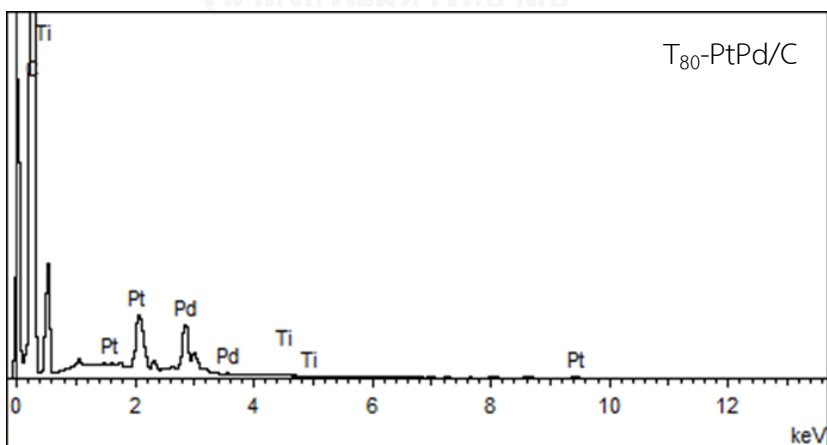
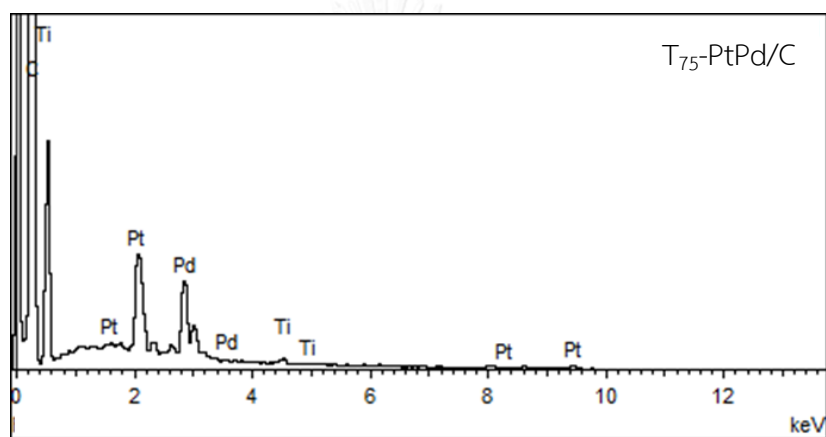
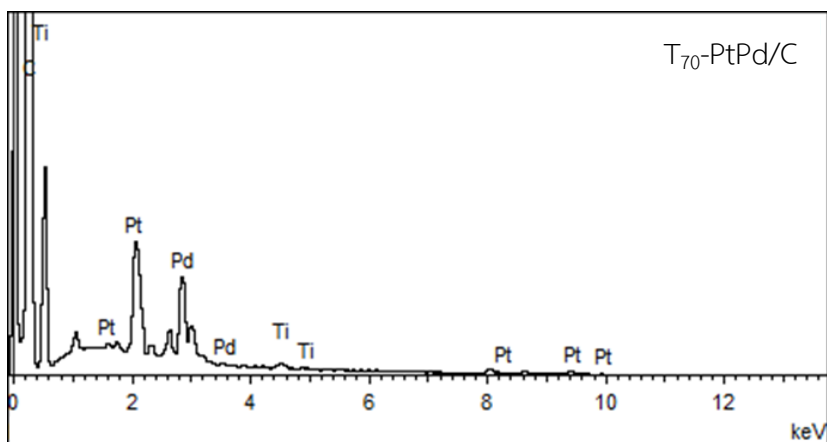
ภาพที่ ค.1 เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe

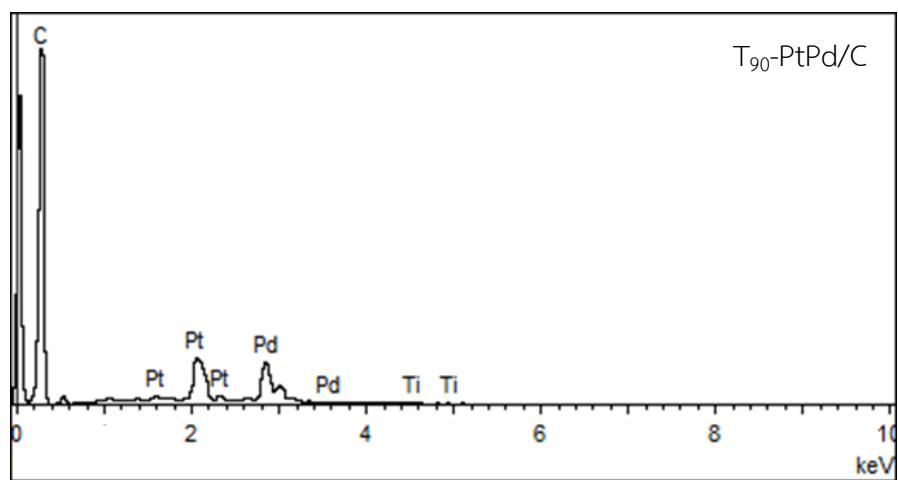
## ภาคผนวก ง

## ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX





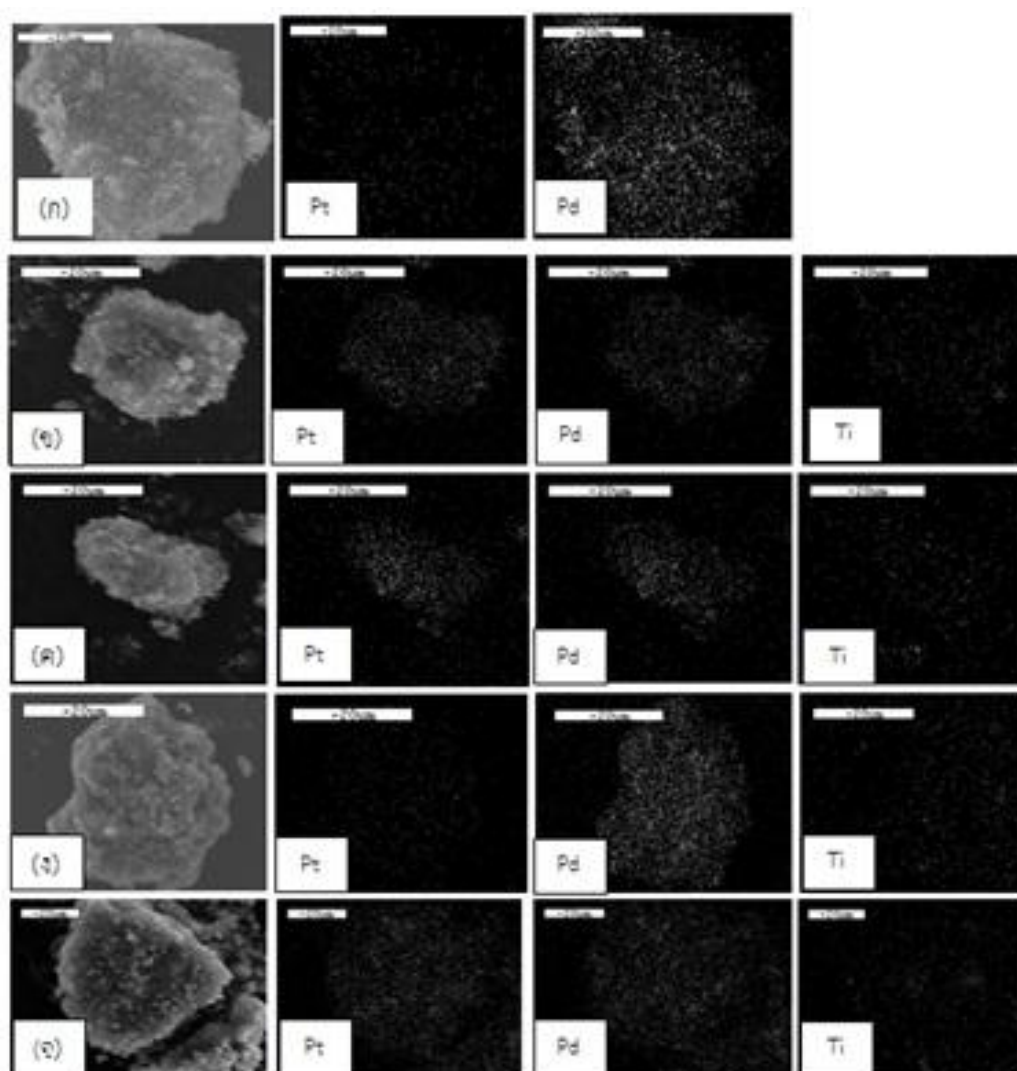




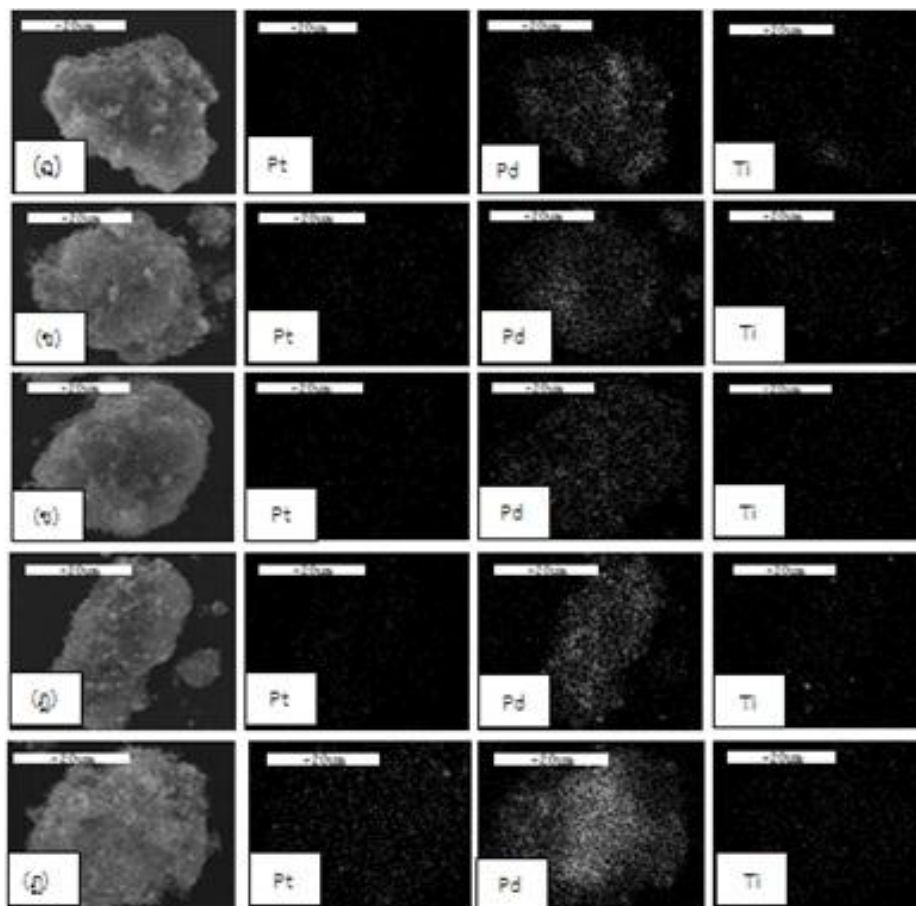


## ภาคผนวก จ

ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping  
ของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ จ.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) PtPd/C (ข)  $T_{AR}$ -PtPd/C (ค)  $T_R$ -PtPd/C (ง)  $T_{50}$ -PtPd/C และ (จ)  $T_{60}$ -PtPd/C



ภาพที่ จ.2 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ฉ) T<sub>65</sub>-PtPd/C (ช) T<sub>70</sub>-PtPd/C (ซ) T<sub>75</sub>-PtPd/C (ฅ) T<sub>80</sub>-PtPd/C และ (ฉ) T<sub>90</sub>-PtPd/C

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวณัฐธรรักษ์ กิติภักย์พิบูลย์ เกิดวันที่ 26 กุมภาพันธ์ 2532 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนราชินีนาถอาจารย์ สามเสน วิทยาลัย 2 จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชา เทคโนโลยีชีวภาพ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ในปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อ ในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2555

