

กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนใน
เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์



นางสาววิชญา มณีวรรณ

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 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACTIVITY OF PtCr/C CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL

Miss Witchaya Maniwan



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 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/ คาร์บอนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์ เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล
โดย	นางสาววิชญา มณีวรรณ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. คุณากร ภูจินดา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. คุณากร ภูจินดา)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เก๋จวลี พุกษาทร)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. เทอดไทย วัฒนธรรม)

วิชา มณีวรรณ : กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอนสำหรับ
ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพื้เอ็ม (ACTIVITY OF PtCr/C
CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร. มะลิ หุ่นสม, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. คุณากร ภู
จินดา, 98 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างโลหะแพลทินัมและโครเมียมในช่วง 1:1 ถึง 5:1
และผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนและแก๊ส
ไนโตรเจนต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของ
ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพื้เอ็ม พบว่าเมื่ออัตราส่วนแพลทินัมและโครเมียมเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้พื้นที่
ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแต่ความเป็นโลหะผสมลดลง ในขณะที่การปรับสภาพ
ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนจะ
ส่งผลให้ความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแต่พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ส่วนของ
การทดสอบกัมมันตภาพและเสถียรภาพจะดำเนินการในสารละลายกรดและในเซลล์เชื้อเพลิงพื้เอ็ม
ภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน (H₂/O₂) และภาวะไฮโดรเจน/อากาศ (H₂/air) ที่อุณหภูมิ 60 องศา
เซลเซียส ความดันบรรยากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ให้กัมมันตภาพใกล้เคียงกับตัวเร่ง
ปฏิกิริยา Pt₄Cr/C แต่ให้เสถียรภาพในสารละลายกรดที่ดีกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับ
สภาพด้วยความร้อนทั้งภายใต้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ที่
ปรับสภาพด้วยความร้อนภายใต้แก๊สไนโตรเจน (Pt₃Cr/C (N₂)) ให้กัมมันตภาพในสารละลายกรดและ
ในเซลล์เชื้อเพลิงพื้เอ็มทั้งภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน และภาวะไฮโดรเจน/อากาศ สูงสุด และ
ยังให้เสถียรภาพในสารละลายกรดสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ปีการศึกษา	2558	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5672090223 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: PEM FUEL CELL / PTCr/C CATALYST / ORR ACTIVITY / STABILITY / HEAT TREATMENT

WITCHAYA MANIWAN: ACTIVITY OF PtCr/C CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL. ADVISOR: PROF. MALI HUNSOM, Dr. de l'INPT, CO-ADVISOR: ASST. PROF. KUNAKORN POOCHINDA, Ph.D., 98 pp.

This research was carried out to study the effects of Pt : Cr ratios (1:1 to 5:1) and heat treatment atmosphere (H_2 and N_2) on the activity and stability of Pt_xCr/C catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) in the proton exchange membrane (PEM) fuel cell. The preliminary results showed that when the Pt : Cr ratio in Pt_xCr/C catalyst increased, the electrochemical surface area also increased but the degree of alloying decreased, while a heat treatment of Pt_xCr/C catalyst under H_2 and N_2 ambient could increase the degree of alloying, but decrease of electrochemical surface area. The ORR activity and stability were tested in acid electrolyte and in PEM fuel cell under H_2/O_2 and H_2/air at $60^\circ C$ and atmospheric pressure. It was found that the Pt_3Cr/C catalyst had the comparable ORR activity with the Pt_4Cr/C catalyst, but it exhibited a better stability in acid electrolyte. With regards to the effect of heat treatment under either H_2 or N_2 , the Pt_3Cr/C (N_2) catalyst provided the highest ORR activity in acid electrolyte and in PEM fuel cell under H_2/O_2 and H_2/air . It also provided the higher stability in acid solution compared with Pt_3Cr/C catalyst.

Department:	Chemical Technology	Student's Signature
Field of Study:	Fuel Technology	Advisor's Signature
Academic Year:	2015	Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และ คณาจารย์ ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำตลอดจนความรู้ต่างๆ ทำให้งานวิจัย ลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการ สอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม และ รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พุกษาทร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านในการอำนวยความสะดวกตลอด การทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและเพื่อนๆ ในจุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัยทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ งานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่ให้ความช่วยเหลือและให้ การสนับสนุนเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง	4
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	5
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์.....	5
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก.....	6
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง.....	7
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอนเนตหลอม	7
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง.....	8
2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	8
2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม	11
2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน	11
2.3.1.1 เมมเบรน	11
2.3.1.2 ชั้นแพร่แก๊ส.....	13
2.3.1.3 ขั้วไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.3.3 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น	18

2.4	สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์.....	18
2.4.1.	การแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel crossover) และการเกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current).....	19
2.4.2	โพลาริเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization)	19
2.4.3	โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Ohmic polarization)	21
2.4.4	โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization)	21
2.5	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	22
2.5.1	กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและแบบจำลองจลนศาสตร์ของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.5.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัม	26
2.6	แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์	28
2.6.1	การลดปริมาณแพลทินัม.....	28
2.6.2	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม.....	28
2.6.3	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่ไม่ใช่แพลทินัม	29
2.6.4	การเพิ่มประสิทธิภาพการใช้แพลทินัม.....	29
2.6.5	การเพิ่มความทนทานและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
2.7	การเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์.....	30
2.7.1	การเสื่อมสภาพของเมมเบรน.....	30
2.7.2.	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
2.7.3.	การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน.....	31
2.7.4	การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่แก๊ส	32
2.8.	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	36
3.2	วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย	36

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	37
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	37
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย	37
3.5.1 การปรับสภาพผิวของตัวรองรับคาร์บอน	37
3.5.2 การปรับสภาพเมมเบรน	38
3.5.3 การเตรียมชั้นแพร่แก๊ส	38
3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	39
3.5.5 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน	40
3.5.6 การเตรียมขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน	41
3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง	42
3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยว	42
3.6.2 การเตรียมความพร้อมและการทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	42
3.6.3 การปิดระบบของหน่วยการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง	43
3.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	43
3.6.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี	44
3.6.5 การทดสอบการกัดกร่อน	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	46
4. 1 ผลของอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างแพลทินัมและโครเมียม	46
4.1.1 สันฐานวิทยาและสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	46
4.1.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt _x Cr/C	53
4.1.2.1 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt _x Cr/C ในสารละลายกรด	53
4.1.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt _x Cr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล	58
4.1.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt _x Cr/C ในสารละลายกรด	62

4.2 ผลของปรับสภาพด้วยความร้อน	67
4.2.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
4.2.2.1 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายกรด.....	72
4.2.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	74
4.2.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายกรด	78
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	82
5.1 สรุปผลการทดลอง	82
5.2 ข้อเสนอแนะ	83
รายการอ้างอิง	84
ภาคผนวก ก	91
ภาคผนวก ข	92
ภาคผนวก ค	93
ภาคผนวก ง.....	96
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	98

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	10
ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ.....	21
ตารางที่ 4.1 ระยะห่างระหว่างผลึก [220] แลตทิซพารามิเตอร์ ขนาดผลึก ร้อยละโดยอะตอม และพื้นที่เริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C.....	47
ตารางที่ 4.2 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	56
ตารางที่ 4.3 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน.....	60
ตารางที่ 4.4 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะไฮโดรเจน/อากาศ.....	62
ตารางที่ 4.5 ระยะห่างระหว่างผลึก [220] แลตทิซพารามิเตอร์ ขนาดผลึก ร้อยละโดยอะตอม และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂).....	68
ตารางที่ 4.6 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	73
ตารางที่ 4.7 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) ในเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน.....	76
ตารางที่ 4.8 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) ในเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะไฮโดรเจนและอากาศ	77

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1	การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้า	9
ภาพที่ 2.2	ส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	11
ภาพที่ 2.3	โครงสร้างทางเคมีของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane ...	13
ภาพที่ 2.4	ภาพถ่าย SEM ของชั้นแผ่นผ่านแก๊สชนิด (ก) ผ้าคาร์บอนและ (ข) กระดาษคาร์บอน.....	14
ภาพที่ 2.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	15
ภาพที่ 2.6	บริเวณสามวัฏภาคในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์	16
ภาพที่ 2.7	แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบขนาน (ค) แบบไม่มีช่องทางการไหล (ง) แบบผสม และ (จ) แบบช่องระหว่างนิ้ว	17
ภาพที่ 2.8	ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์	18
ภาพที่ 2.9	กราฟโพลาริเซชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	19
ภาพที่ 2.10	แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
ภาพที่ 2.11	แบบจำลองของการดูดซับและวิถีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	25
ภาพที่ 2.12	กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริเวณเดี่ยว ..	26
ภาพที่ 2.13	กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริเวณคู่.....	27
ภาพที่ 2.14	กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 2 อิเล็กตรอนและ 4 อิเล็กตรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมฐานแพลทินัม	27
ภาพที่ 2.15	กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน	31
ภาพที่ 3.1	การติดตั้งและทำงานของเครื่องปฏิกรณ์	40
ภาพที่ 4.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ด้วยเทคนิค XRD	47
ภาพที่ 4.2	ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ด้วยเทคนิค EDX	49
ภาพที่ 4.3	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 10,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C	50

ภาพที่ 4.4	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ 20 รอบ.....	51
ภาพที่ 4.5	การเปรียบเทียบการเกิดไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ที่ 20 รอบ	52
ภาพที่ 4.6	โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ที่ความเร็วรอบการ หมุน 500 – 2,000 รอบ	55
ภาพที่ 4.7	ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับ ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C.....	57
ภาพที่ 4.8	การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (■)Pt/C (×)Pt ₁ Cr/C (●)Pt ₂ Cr/C Pt ₃ Cr/C (*)Pt ₃ Cr/C (▲)Pt ₄ Cr/C และ (◆)Pt ₅ Cr/C ภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศา เซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ.....	59
ภาพที่ 4.9	การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (■)Pt/C (×)Pt ₁ Cr/C (●)Pt ₂ Cr/C Pt ₃ Cr/C (*)Pt ₃ Cr/C (▲)Pt ₄ Cr/C และ (◆)Pt ₅ Cr/C ภายใต้ภาวะ ไฮโดรเจนและอากาศ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ	61
ภาพที่ 4.10	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ที่ 20 รอบ(—) 50 รอบ(-----) 100 รอบ(----) 150 รอบ(- - -) 200 รอบ(- - - -) 300 รอบ(- - -) 400 รอบ(- - - -) และ 500 รอบ(- - - -).....	64
ภาพที่ 4.11	การเปลี่ยนแปลงพื้นที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C เทียบกับ จำนวนรอบของการทำไซคลิกโวลแทมเมทรีแบบเป็นรอบ	65
ภาพที่ 4.12	ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C เมื่อผ่านการทดสอบจำนวน 500 รอบ	65
ภาพที่ 4.13	ศักย์ไฟฟ้าในการกักร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt _x Cr/C ในสารละลาย กรดซัลฟูริก 0.5 โมลต่อลิตร อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์.....	66
ภาพที่ 4.14	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) ด้วยเทคนิค XRD.....	67

ภาพที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) ด้วยเทคนิค EDX	69
ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 10,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂).....	70
ภาพที่ 4.17 การเปรียบเทียบการเกิดไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) ที่ 20 รอบ	71
ภาพที่ 4.18 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) ที่ความเร็วรอบการหมุน 500 – 2,000 รอบ	72
ภาพที่ 4.19 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₃ Cr/C(H ₂).....	74
ภาพที่ 4.20 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (■)Pt/C (*)Pt ₃ Cr/C (●)Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ (▲)Pt ₃ Cr/C(H ₂) ภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ.....	75
ภาพที่ 4.21 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (■)Pt/C (*)Pt ₃ Cr/C (●)Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ (▲)Pt ₃ Cr/C(H ₂) ภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและอากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ.....	77
ภาพที่ 4.22 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C, Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) ที่ 20 รอบ(—) 50 รอบ(.....) 100 รอบ(----) 150 รอบ(- - -) 200 รอบ (-· ··) 300รอบ(---) 400 รอบ(-···) และ 500 รอบ(-····).....	79
ภาพที่ 4.23 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) เทียบกับจำนวนรอบของการทำไซคลิกโวลแทมเมทรีแบบเป็นรอบ	80
ภาพที่ 4.24 ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt ₃ Cr/C Pt ₃ Cr/C(N ₂) และ Pt ₃ Cr/C(H ₂) จำนวน 500 รอบ	80

ภาพที่ 4.25 แผนภาพ Pourbaix ของโครเมียม 81

ภาพที่ 4.26 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลต่อลิตร อัตราการกัดศักย์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์ 81

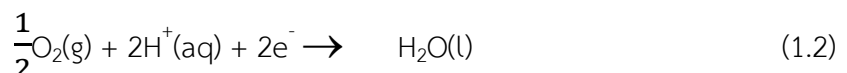
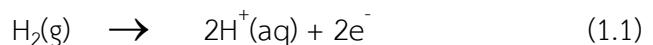


บทที่ 1

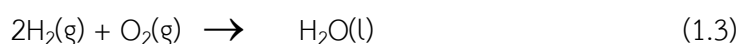
บทนำ

พลังงานถือได้ว่าเป็นสิ่งที่มีความจำเป็นอันดับต้นๆ ในการดำรงชีวิตของมนุษย์ พลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานรูปแบบหนึ่งที่มีมนุษย์รู้จักกันดี และถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนไปเป็นพลังงานรูปอื่นได้ง่าย สามารถควบคุมและใช้งานได้สะดวก โดยทั่วไปแล้วการผลิตกระแสไฟฟ้าจะอาศัยเชื้อเพลิงจากทรัพยากรธรรมชาติประเภทปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน เป็นต้น ซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งการใช้เชื้อเพลิงประเภทนี้ในการผลิตพลังงานยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในวงกว้าง โดยเฉพาะปัญหาการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากการเผาไหม้ซึ่งเป็นสาเหตุหลักในการเกิดภาวะเรือนกระจกซึ่งทำให้เกิดภาวะโลกร้อน จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าและการพัฒนาการผลิตกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานรูปแบบใหม่ เช่น พลังงานลม (Wind energy) พลังงานชีวมวล (Biomass) พลังงานแสงอาทิตย์ (Solar cell) [1] รวมถึงเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปพลังงานที่มีประสิทธิภาพ คือ เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ซึ่งใช้ไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น การใช้ไฮโดรเจนจัดเป็นแหล่งพลังงานที่มีความสะอาด ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจในการค้นคว้าและวิจัยเป็นจำนวนมาก [2]

เซลล์เชื้อเพลิงคืออุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้าที่สามารถเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงอย่างต่อเนื่องตรงรบบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดแต่ชนิดที่นิยมในการศึกษาวิจัยคือเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอิล เพราะทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (30-100 องศาเซลเซียส) ดังนั้นจึงใช้เวลาในการเริ่มเดินเครื่องน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น และความดันที่ใช้ก็ต่ำประมาณ 1-2 บรรยากาศ ซึ่งง่ายต่อการควบคุมระบบความปลอดภัย นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพอลิเมอร์ของแข็งจึงมีโอกาที่จะเกิดการกัดกร่อนได้น้อย [3] ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดและแคโทดแสดงโดยปฏิกิริยา (1.1)-(1.2) ตามลำดับ



บริเวณขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนได้โปรตอนและอิเล็กตรอน โดยโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์หรือเมมเบรนไปที่ขั้วแคโทด ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านเครื่องตั้งภาระกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทดและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำดังสมการ (1.3)



ปัญหาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากก่อให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา วิธีในการแก้ปัญหาที่นิยมในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัม (Pt-based catalyst) เนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อน ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา มีการหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ และลดต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง โดยกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ขนาดผลึก ระยะห่างระหว่างอะตอมแพลทินัมและพื้นที่ผิว เป็นต้น นอกจากนี้เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกใช้งานเป็นเวลานานจะเกิดการกัดกร่อนขององค์ประกอบภายในเซลล์เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง และทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานที่สั้นลง

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน (PtCr/C) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยเหตุผลที่เลือกโครเมียมเป็นโลหะที่ใช้ผสมกับแพลทินัมเพราะโครเมียมสามารถเปลี่ยนสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแพลทินัม (Electronic effect) ทำให้ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาได้เร็วและดีขึ้นและโครเมียมยังทนต่อการกัดกร่อนได้ดี ทำให้มีเซลล์เชื้อเพลิงมีกัมมันตภาพ (Activity) และเสถียรภาพ (Stability) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น ซึ่งจะพบว่า PtCr ทำให้ระยะห่างระหว่าง Pt-Pt และช่องว่าง Pt d-band มีความเสถียรทำให้มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน มีเสถียรภาพในภาวะที่มีความเป็นกรดและอุณหภูมิสูง [4]

1. วัตถุประสงค์

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน
2. ศึกษาผลกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

2. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน ที่มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

3. ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์และสารเคมีที่จำเป็นสำหรับการดำเนินงานวิจัย
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน โดยกำหนดให้มีปริมาณโลหะหรือโลหะผสมบนตัวรองรับร้อยละ 20 โดยน้ำหนักที่อัตราส่วนแพลทินัมต่อโครเมียมต่างๆ ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน คือ เตรียมด้วยวิธีทางเคมี และการให้ความร้อนภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนและวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ความเป็นโลหะผสม และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD ลักษณะรูปร่างและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง SEM-EDX
4. ทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน-ออกซิเจน และแก๊สไฮโดรเจน-อากาศ
5. ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอน ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วง 0-500 รอบ ในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
6. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโครเมียม/คาร์บอนด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิก (Hydrodynamic technique) บนขั้วไฟฟ้าแผ่นแบบหมุน (Rotating disc electrode)
7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนรูปพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้า หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ แต่แตกต่างจากแบตเตอรี่ คือกำลังของเซลล์เชื้อเพลิงจะไม่ลดลงและไม่มีการประจุไฟใหม่ เซลล์เชื้อเพลิงจะให้กระแสไฟฟ้า ความร้อน และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ตราบเท่าที่ยังป้อนเชื้อเพลิงและออกซิเจนให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงทำงานโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ทำให้มีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์ที่มีการเผาไหม้โดยทั่วไปที่ต้องเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานกลก่อนแล้วจึงเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในการใช้งาน โดยเซลล์เชื้อเพลิงจะเปลี่ยนโมเลกุลของไฮโดรเจนกับออกซิเจนที่เป็นเชื้อเพลิงให้เป็นไฟฟ้า ผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นคือน้ำและความร้อนจึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลภาวะหรือเป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงกลายเป็นเทคโนโลยีที่ให้พลังงานที่สะอาดและมีประสิทธิภาพสูงเมื่อเทียบกับแหล่งพลังงานที่ใช้ในปัจจุบัน

เซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1802 โดย Humphry Davy นักเคมีและนักประดิษฐ์ชาวอังกฤษโดยได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในช่วง ค.ศ. 1811-1896 Sir William Grove นักกฎหมายและนักฟิสิกส์ชาวเวลส์ตั้งสมมติฐานถึงความเป็นไปได้ที่จะแยกแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนออกจากน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าได้ซึ่งในทางกลับกันหากผสมแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนก็ควรจะได้พลังงานไฟฟ้าออกมาเช่นกัน ซึ่งนำไปสู่การประสบความสำเร็จในการพัฒนา “แก๊สแบตเตอรี่” ครั้งแรกของโลก หรือที่เรียกว่า “Gaseous Voltaic Battery” อันนำมาสู่อุปกรณ์ที่ต่อมาเรียกว่า “เซลล์เชื้อเพลิง” [5] จากนั้นในปี ค.ศ. 1839-1909 Ludwid Mond และ Charles Langer ได้ประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานได้จริงโดยใช้อากาศและแก๊สถ่านหิน (Coal gas) และในช่วง ค.ศ. 1873-1944 Emil Baur ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนดและออกไซด์ของเหล็กเป็นขั้วแคโทด ใช้คาร์บอนเหลวเป็นอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นก็มีการวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมาอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งในปี ค.ศ. 1932-1953 วิศวกรชาวอังกฤษ Francis Thomas Bacon ได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงขนาดกำลังไฟฟ้า 5 กิโลวัตต์ ซึ่งสามารถใช้ได้จริง ต่อมาในช่วงทศวรรษ 1950 หลักการของ Grove ได้รับความสนใจอีกครั้ง โดยความต้องการเทคโนโลยีระบบพลังงานไฟฟ้าขนาดเล็กเพื่องานด้านอวกาศและการทหาร ยานอวกาศและเรือดำน้ำ โดยในช่วงปี ค.ศ. 1960 National Aeronautics

and Space Administration (NASA) ทุ่มงบประมาณเพื่อพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับโครงการ Apollo ซึ่งใช้หลักการของ Bacon เพื่อผลิตน้ำดื่มและพลังงาน และเป็นเทคโนโลยีที่ปฏิวัติการใช้พลังงานของโลกในอนาคตซึ่งนำไปประยุกต์ใช้ในยานอวกาศของสหรัฐอเมริกา ต่อมาในช่วงปี ค.ศ 1960-1969 Grubb และ Niedrach ก็ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็่มเพื่อใช้ในยานอวกาศเจมินี (Gemini aerospace) จากนั้นจึงนำมาใช้ในยานอะพอลโล (Apollo aerospace) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าในการดำรงชีวิต การนำทาง และการติดต่อสื่อสาร [5] นอกจากนี้ความก้าวหน้าของงานวิจัยในปัจจุบัน ทำให้สามารถผลิตวัสดุรวมถึงสารละลายชนิดใหม่ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเหล่านี้ส่งผลกระทบต่อทางด้านเศรษฐกิจโดยตรง เช่น ต้นทุนของการผลิต รวมถึงธุรกิจด้านการผลิตชิ้นส่วนของเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น อย่างไรก็ตามในด้านของสิ่งแวดล้อมก็เป็นอีกด้านหนึ่งที่มีการคำนึงถึงควบคู่กันไปด้วย

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้เป็นหลายแบบขึ้นอยู่กับสารที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ไฮดราซีน เซลล์เชื้อเพลิงโพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น แต่ชนิดที่เป็นที่นิยมใช้คือเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาในเซลล์แล้วจะให้กระแสไฟฟ้า น้ำบริสุทธิ์และความร้อน ซึ่งไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม

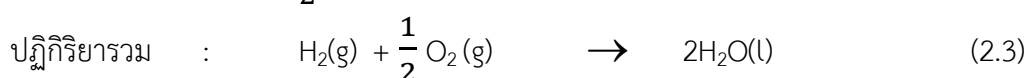
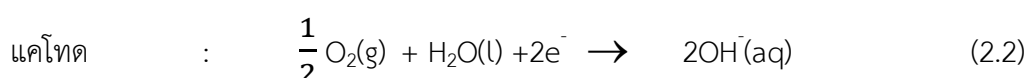
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังพัฒนาในปัจจุบันมีหลายชนิด แต่ละชนิดก็จะมีภาวะการทำงานที่แตกต่างกัน การจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงอาจจำแนกโดยใช้อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง สารตั้งต้น และตัวออกซิแดนซ์ แต่เกณฑ์ที่นิยมใช้ในการจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงคือชนิดของอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงได้ดังนี้ [6]

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์

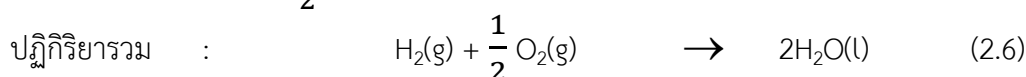
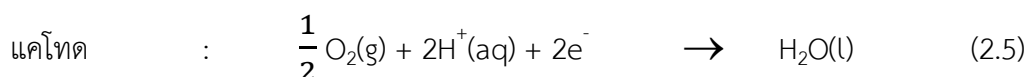
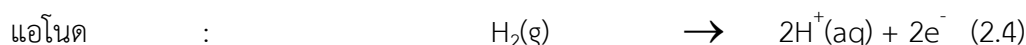
เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cells, AFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างเป็นหนึ่งและเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนารุ่นแรก ๆ และเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในโครงการอวกาศของสหรัฐอเมริกา เพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้าและน้ำบนยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ และสามารถใช้โลหะหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 100-250 องศาเซลเซียส และมีประสิทธิภาพสูงมาก เนื่องจากปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทดเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในสารอิเล็กโทรไลต์ประเภทแอลคาไลน์ อย่างไรก็ตามข้อเสียที่เกิดขึ้นมักจะมาจากราคาของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีผลต่อ

อิเล็กโทรไลต์กล่าวคือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงในการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงและอากาศ ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงค่อนข้างสูง ทำให้การใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำกัดอยู่เฉพาะงานทางทหารและทางอวกาศซึ่งไม่มีปัญหาด้านค่าใช้จ่ายแต่นั่นประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



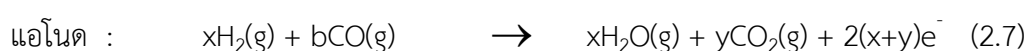
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก

เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC) ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์บรรจุอยู่ในเมทริกซ์ซิลิกอนคาร์ไบด์และใช้คาร์บอนพูนเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งมีโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความเสถียรเมื่อทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 150-220 องศาเซลเซียส แต่ไม่เสถียรที่อุณหภูมิต่ำเพราะมีการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สเชื้อเพลิง เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกที่ใช้ในปัจจุบันเป็นเทคโนโลยีที่ได้พัฒนาเต็มที่แล้ว ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้อยู่ที่ร้อยละ 85 เมื่อใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนร่วมกัน แต่จะมีประสิทธิภาพน้อยลงเมื่อใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว (ร้อยละ 37-42) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อดีคือสามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิดแม้แต่น้ำมันเชื้อเพลิงแต่ต้องกำจัดกำมะถันในน้ำมันออกให้เหลือน้อยที่สุดก่อน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องใช้โลหะแพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเซลล์มีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นและจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



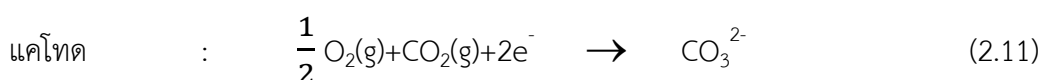
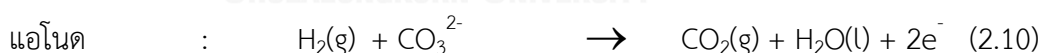
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFC) ทำงานที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 600-1000 องศาเซลเซียส เซลล์ชนิดนี้ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งทำจากสารประกอบ เซรามิก เช่น เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) จึงไม่มีปัญหาด้านการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิดและทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ก็ไม่สามารถหลีกเลี่ยงความเสียหายที่เกิดขึ้นกับส่วนประกอบของเซลล์อันเกิดจากอุณหภูมิภายในเซลล์ที่สูง และอาจต้องเสียเวลาในการอุ่นเครื่อง (Start-up time) นาน ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



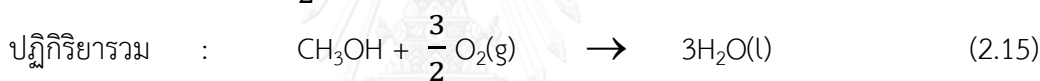
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cells, MCFC) ใช้เกลือคาร์บอเนตที่หลอมเหลวของลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) หรือโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) กับเกลือโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) เป็นอิเล็กโทรไลต์ สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ แก๊สโพรเพน น้ำมันดีเซล เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ราคาถูกลง มีประสิทธิภาพสูง แต่ปฏิกิริยาภายในเซลล์จะเกิดเร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ส่วนประกอบของเซลล์เสียหายได้ และอาจเกิดการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



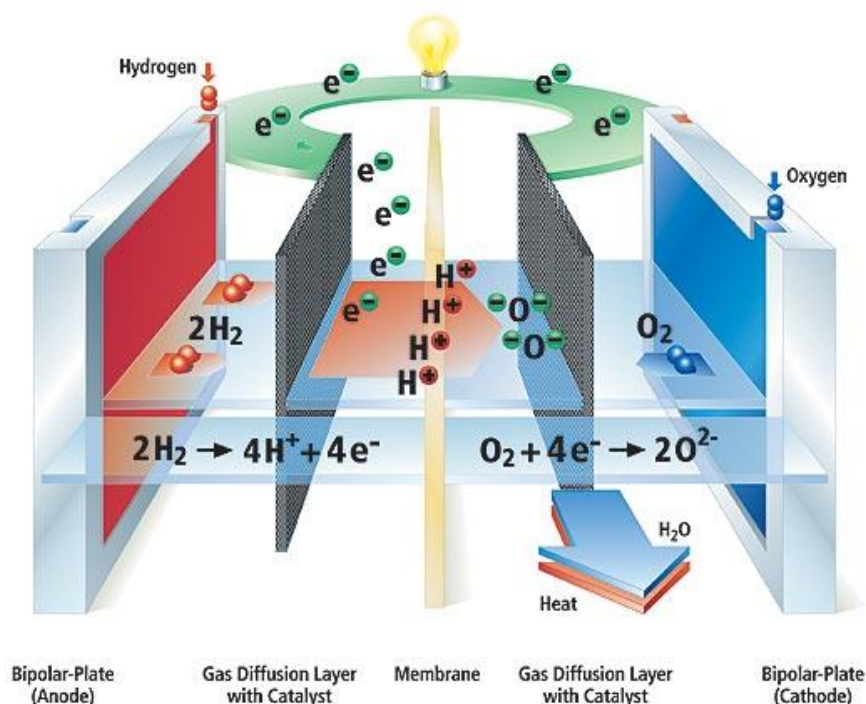
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell, DMFC) สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอล (CH_3OH) ได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านสารเข้าระบบรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) ซึ่งแตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นที่จะทำงานโดยการป้อนไฮโดรเจนเข้าระบบโดยตรง โดยโมเลกุลของเมทานอลจะแตกตัวเมื่อผสมกับเมทานอลและถูกส่งผ่านไปยังขั้วลบ จากนั้นอะตอมของคาร์บอนจะรวมตัวกับออกซิเจนอะตอมที่มาจากเมทานอลกับน้ำเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์ที่ขั้วแอโนดและโปรตอนจะวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด ทำให้เกิดน้ำขึ้นที่ขั้วแคโทดและเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขั้วแอโนด เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำจึงเหมาะที่จะพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น คอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ หรือนำมาใช้กับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าแบบเติมเมทานอลด้วย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



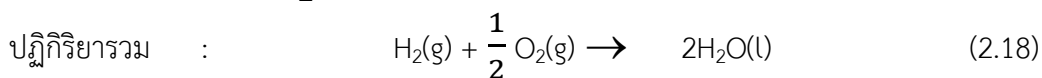
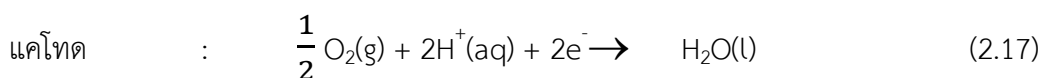
2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มประกอบด้วยเมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์หรือเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนไอออนไฮโดรเจนหรือโปรตอน เมมเบรนดังกล่าวจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยากระจายอย่างสม่ำเสมอ น้ำที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกดึงออกจากเซลล์พร้อมกับแก๊สที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทางขั้วแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกระบายโดยระบบหล่อเย็น (Cooling system) เซลล์เชื้อเพลิงต้องอาศัยความชื้นเป็นตัวกลางในการพาโปรตอนให้เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทด โดยเมมเบรนมีสมบัติในการนำไอออนได้ดีเมื่อมีความชื้น ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงต้องเป็นแก๊สที่มีความชื้น (Humidified gases) ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ ไม่เกิดการกัดกร่อน ไม่เกิดปัญหาในการกำจัดสารอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งและทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (Power Density) สูงเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น จึงเหมาะที่จะนำไปใช้ในยานพาหนะ [7] อย่างไรก็ตาม เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะมีราคาค่อนข้างสูง เนื่องจากต้องใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้า [8]

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์แสดงดังภาพที่ 2.1 เมื่อแก๊สไฮโดรเจนถูกป้อนเข้าสู่ขั้วตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกซิไดซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน โดยโปรตอนจะวิ่งเข้าสู่อิเล็กโทรไลต์และอิเล็กตรอนจะถูกส่งออกมาที่แผ่นรองรับตั้งปฏิกิริยา (2.16) สำหรับออกซิเจนจะดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทดและทำปฏิกิริยากับโปรตอนและอิเล็กตรอนที่มาจากขั้วแอโนดได้ผลิตภัณฑ์คือน้ำและกระแสไฟฟ้า ดังปฏิกิริยา (2.17) โดยมีปฏิกิริยารวมคือปฏิกิริยา (2.18)

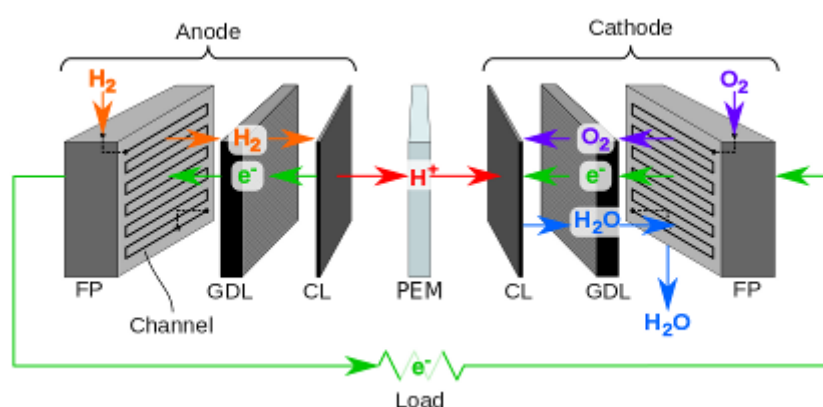


ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [9]

ชนิดของเซลล์ เชื้อเพลิง	ประจุที่ เคลื่อนที่	อุณหภูมิในการใช้ งาน (องศาเซลเซียส)	ชนิดของเซลล์ เชื้อเพลิง	ลักษณะการใช้งาน
เซลล์เชื้อเพลิงแบบ แอลคาไลน์	OH^-	50-200	ไฮโดรเจน	ใช้ในยานขนส่งอวกาศ
เซลล์เชื้อเพลิงแบบ กรดฟอสฟอริก	H^+	170-200	ไฮโดรเจน	สามารถผลิต กำลังไฟฟ้าได้สูงถึง 200 กิโลวัตต์
เซลล์เชื้อเพลิงแบบ ออกไซด์แข็ง	O^{2-}	500-1000	ไฮโดรเจนหรือ มีเทน	เหมาะสำหรับระบบทุก ขนาด
เซลล์เชื้อเพลิงแบบ เกลือคาร์บอเนต หลอม	CO_3^{2-}	500-700	ไฮโดรเจน	เหมาะสำหรับระบบ ขนาดกลางไปจนถึง ขนาดใหญ่
เซลล์เชื้อเพลิงแบบ เมทานอลโดยตรง	H^+	90	เมทานอล	เหมาะสำหรับใช้ใน ยานพาหนะและ อุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ
เซลล์เชื้อเพลิง ฟิวเอ็ล	H^+	50-100	ไฮโดรเจน	เหมาะสำหรับใช้ใน ยานพาหนะและ อุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ

2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแบ่งออกเป็น 3 ส่วนสำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (Membrane electrode assembly, MEA) ช่องทางไหลของแก๊ส (Flow field plate) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate หรือ Bipolar plate) และวัสดุกันรั่วหรือปะเก็น (Gasket) โดยที่ชั้นขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนจะประกอบไปด้วย 3 ส่วนใหญ่ ได้แก่ เมมเบรน ชั้นแพร่แก๊ส [10] ขั้วไฟฟ้า และตัวเร่งปฏิกิริยาตามรูปที่ 2.2 ดังนี้



ภาพที่ 2.2 ส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [11]

2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน

2.3.1.1 เมมเบรน

องค์ประกอบที่สำคัญส่วนหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มในการขับเคลื่อนให้เซลล์ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพคือ อิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ยึดติดกับขั้วไฟฟ้า โดยทั่วไปแล้วสารอิเล็กโทรไลต์ คือสารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ออออนบวกและไอออนลบ แต่สำหรับอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนแล้วเมื่อมีการดูดซับน้ำก็จะเกิดการแตกตัวเช่นกัน เพียงแต่ไอออนลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บนเมทริกซ์ของเมมเบรน ดังนั้นถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนก็มักจะหมายถึงเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange membrane) นั่นเอง [12]

เมมเบรนเป็นสารพอลิเมอร์ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้โมเลกุลไฮโดรเจนสัมผัสกับออกซิเจนเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาขึ้นโดยตรง พอลิเมอร์เมมเบรนจะยอมให้ประจุบวกหรือโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านจากแอโนดไปยังแคโทดเท่านั้น นอกจากนี้พอลิเมอร์เมมเบรนจะแสดงสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า ดังนั้นอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านไม่ได้แต่จะเคลื่อนที่ผ่านเส้นลวดโลหะไปยังอีกด้านหนึ่งของเซลล์ เพื่อให้ครบวงจร สิ่งเจือปนโดยเฉพาะไอออนของโลหะมักจะมีผลต่อสภาพนำโปรตอนของเมมเบรน

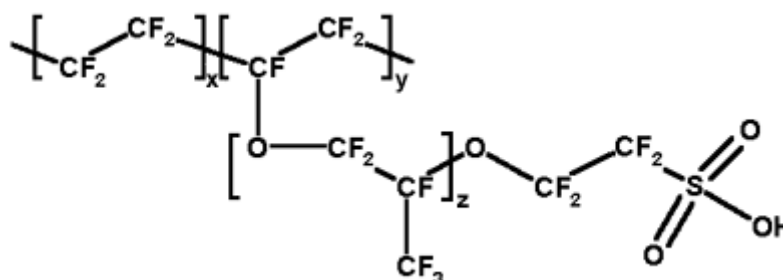
ถ้าไอออนของโลหะเคลื่อนที่ไปยังเมมเบรนมันจะทำหน้าที่เป็นประจุที่เคลื่อนที่แทนโปรตอนมีผลทำให้สภาพนำโปรตอนของเมมเบรนลดลง

เมมเบรนที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสภาพนำไอออนสูง มีสมบัติขวางกั้น (Barrier property) ที่ดี มีความแข็งแรงเชิงกลสูง มีความทนทานต่อความร้อนและสารเคมี และเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เมมเบรนจะต้องมีอันตรกิริยากับน้ำ มีสภาพนำโปรตอนที่ดีในภาวะไฮเดรชัน และต้องยอมให้มีการส่งผ่านน้ำที่เพียงพอเพื่อป้องกันการเกิดโพลาริเซชัน ซึ่งเหล่านี้จะมีผลต่อประสิทธิภาพของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การส่งผ่านของโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยโมเลกุลของน้ำที่จับเคลื่อนระหว่างสายโซ่ในเมมเบรน ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวที่ขั้วตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน) เมื่อโปรตอนไหลผ่านเมมเบรนและอิเล็กตรอนไหลไปตามวงจรภายนอกทำให้เกิดความต่างศักย์และนำไปสู่กระแสไฟฟ้าในที่สุด ดังนั้นในเมมเบรนต้องมีน้ำเพื่อให้เกิดการพาประจุของไฮโดรเจนไอออนผ่านเมมเบรนไปได้ ข้อจำกัดนี้ทำให้เมมเบรนชนิดนี้ไม่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำ เนื่องจากน้ำจะระเหยออกไปทำให้สภาพนำโปรตอนลดลง ในทางตรงกันข้ามถ้ามีน้ำมากเกินไปจะทำให้น้ำท่วมเซลล์ ซึ่งเหล่านี้จะเป็นปัญหาต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

พอลิเมอร์เมมเบรนมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากมีกลุ่มของซัลโฟนิค (Sulfonic group) ประกอบอยู่ที่ปลายสายโซ่ของโมเลกุลพอลิเมอร์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลของกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค (Perfluorosulfonic acid) จึงมักเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เงื่อนไขการนำไอออนต้องอยู่ในภาวะที่มีความชื้น เนื่องจากเมมเบรนมีสมบัติความเป็นกรดซึ่งจำเป็นต้องมีโมเลกุลของน้ำต่อไฮโดรเจนไอออนที่ทำให้เกิดการนำไอออนได้ดีที่สุดคือประมาณ 3 : 1 สภาพนำไอออนของพอลิเมอร์จึงขึ้นอยู่กับความดันน้ำภายในเซลล์และอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ เมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค (Perfluorosulfonic membrane) หรือมีชื่อเชิงพาณิชย์ว่าเนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทฟลอน (Tetrafluoroethylene, Teflon) กับเปอร์ฟลูออโรซัลโฟเนต (Perfluorosulfonate) ส่วนของเทฟลอนซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง จึงทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่าโมเลกุลของกรดซัลโฟนิคที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่ซัลโฟเนต (SO_3^-) ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่เกิดการดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่

ซัลโฟเนตกับโปรตอนอ่อน จึงทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ โครงสร้างทางเคมีของเนฟลอนเมมเบรนแสดงดังรูปที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane [12]

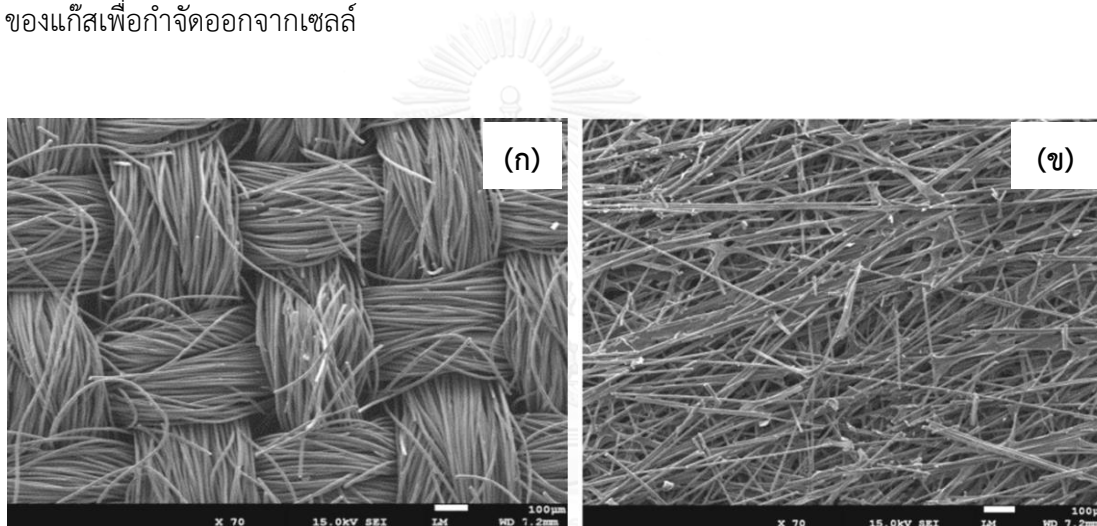
เนฟลอนเมมเบรน (Nafion membrane) มีขนาดและความหนาแตกต่างกันโดยระบุด้วยตัวเลข 3 หรือ 4 ตัว โดยตัวเลข 2 ตัวแรกแทนค่าของน้ำหนักสมมูล (Equivalent weight) คูณด้วย 100 และตัวเลขสุดท้ายหรือสองตัวสุดท้ายแทนค่าของความหนาของเนฟลอนเมมเบรนในหน่วยมิลล์ (mills) (1 มิลล์ = 1/1000 นิ้ว = 0.0254 มิลลิเมตร) โดยความหนาของเมมเบรนมีตั้งแต่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

2.3.1.2 ชั้นแพร่แก๊ส

ชั้นแพร่แก๊ส (Diffusion layer) เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส ทำหน้าที่แพร่กระจายแก๊สเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนซ์ไปยังขั้วไฟฟ้า ชั้นแพร่แก๊สควรผลิตจากวัสดุที่มีความพรุนและควรมีสสมบัติดังนี้

1. มีความพรุนเพื่อเป็นเส้นทางการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิงและเป็นทางระบายน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส แต่ไม่ควรมีรูพรุนใหญ่จนเกินไปเพราะจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปฝังตัวอยู่ในชั้นแพร่แก๊สได้
2. นำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า
3. นำความร้อนได้ดี เพื่อส่งผ่านความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊สเพื่อกำจัดออกนอกเซลล์
4. มีความแข็งแรงรับเชิงกลเนื่องจากการซ้อนทับระหว่างชั้นขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนกับช่องทางการไหลของแก๊ส แต่ต้องมีความยืดหยุ่นเพื่อให้มีสภาพนำไฟฟ้าได้ดีด้วย [13]

ชั้นแพร่แก๊สส่วนมากมักทำจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) เนื่องจากสามารถนำไฟฟ้าได้ดีและมีความพรุนสูง เช่น ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) และกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) แสดงดังภาพที่ 2.4 ก่อนนำกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนมาใช้งานจะต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพ (Wet proofed treatment) โดยการนำกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนจุ่มในสารละลายเทพลอนเพื่อให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะผลึกน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกนอกเซลล์ทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมบริเวณขั้วไฟฟ้า ชั้นแพร่แก๊สมีหน้าที่เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องทางไหลของแก๊สเป็นเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางไหลของแก๊สเป็นตัวนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ครบวงจรและเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง และเป็นตัวส่งผ่านความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไปยังช่องทางไหลของแก๊สเพื่อกำจัดออกจากเซลล์



ภาพที่ 2.4 ภาพถ่าย SEM ของชั้นแพร่ผ่านแก๊สชนิด (ก) ผ้าคาร์บอนและ (ข) กระดาษคาร์บอน [14]

2.3.1.3 ขั้วไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้วไฟฟ้าเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่บนคาร์บอนซึ่งเสริมความแข็งแรงด้วยผ้าหรือกระดาษคาร์บอนและใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเทพลอนเป็นตัวเชื่อมยึดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาให้ติดอยู่บนอนุภาคคาร์บอน

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชั้นที่มีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลตินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นต้น เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (Activation energy) ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นปฏิกิริยาแบบ

วิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นี้จะประกอบไปด้วย 7 ขั้นตอน (ภาพที่ 2.5) ดังนี้

1. External diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สมาเกาะที่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยการถ่ายโอนมวล (Mass transport)

2. Internal diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นจากภายนอกเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

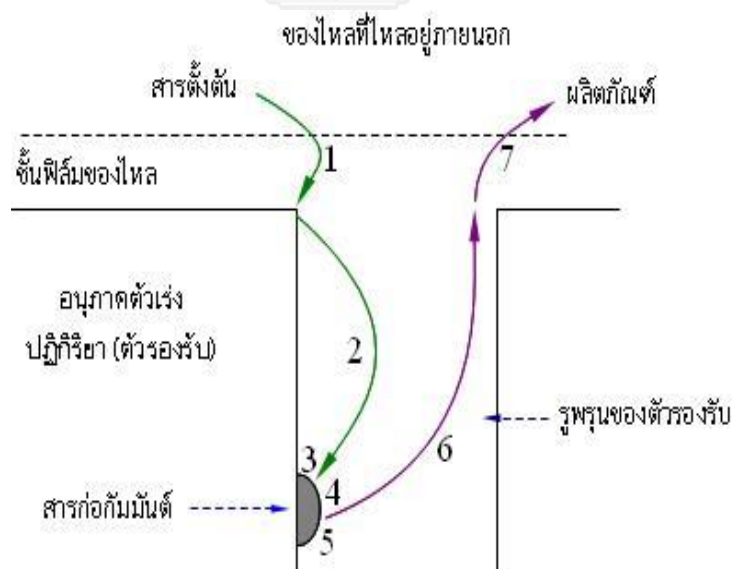
3. Adsorption คือ การดูดซับระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้จะยังไม่เกิดปฏิกิริยา

4. Surface reaction คือ สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

5. Desorption คือ การคายซับของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

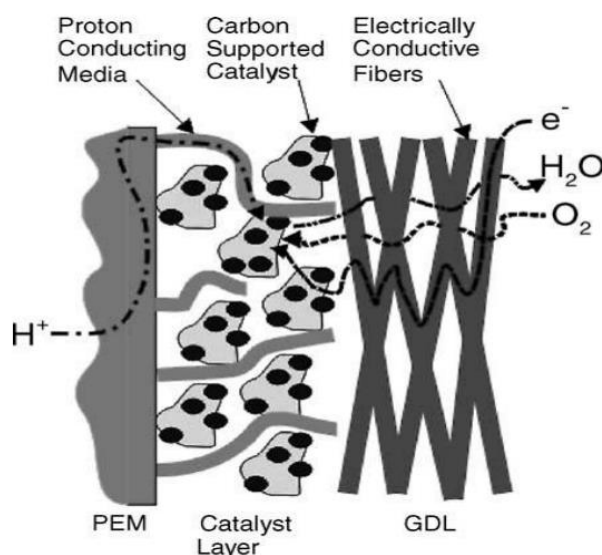
6. Internal diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

7. External diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปด้านนอก



ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [15]

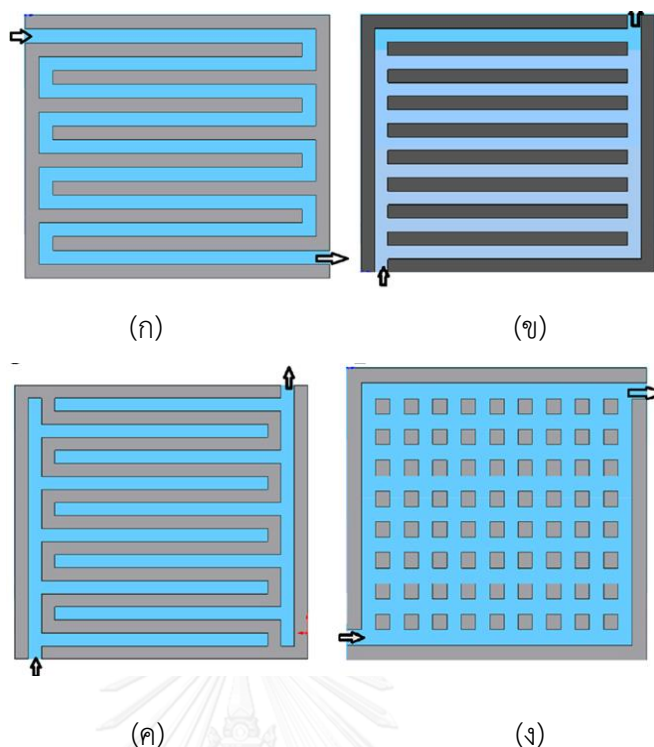
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง นอกจากนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยายังขึ้นอยู่กับบริเวณที่มีการสัมผัสกันของแก๊สเชื้อเพลิง เมมเบรน และตัวเร่งปฏิกิริยาเรียกว่าบริเวณสามวัฏภาค (Three-phase boundary) ดังรูปที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 บริเวณสามวัฏภาคในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [16]

2.3.2 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส

- แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สมีลักษณะเป็นร่องให้แก๊สไหลผ่านได้ ทำหน้าที่กระจายแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนให้เข้าสู่ขั้วไฟฟ้าอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอ รวมถึงยังทำหน้าที่นำน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาออกจากเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อป้องกันการอุดตันของน้ำที่อาจเกิดขึ้น แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สส่วนใหญ่มักทำจากแกรไฟต์ (Graphite) [17] เนื่องจากมีสภาพนำความร้อนและอิเล็กตรอนสูง รวมถึงแก๊สเชื้อเพลิงไม่สามารถซึมผ่านได้ อีกทั้งยังทนต่อการกัดกร่อนจากภาวะการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงได้ดี เป็นส่วนที่ทำหน้าที่เป็นทางผ่านของอิเล็กตรอนที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน (Hydrogen oxidation) ทางด้านแอโนดมายังโพลด์และจากโพลด์ไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction) เพื่อให้ครบวงจร ลักษณะแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส [18, 19] ที่นิยมใช้ในปัจจุบันดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.7 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบขนาน (ค) แบบไม่มีช่องทางการไหล (ง) แบบผสม และ (จ) แบบช่องระหว่างนิ้ว [19, 20]

(ก) แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนไทน์ เป็นแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ เนื่องจากช่องทางการไหลแบบนี้มีการวิ่งของแก๊สไปในทิศทางเดียวกัน ดังภาพ 2.7 (ก) ทำให้การระบายน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี ข้อเสียของแผ่นช่องทางการไหลชนิดนี้คือมีความดันลดสูง เนื่องจากช่องการไหลมีระยะทางยาว

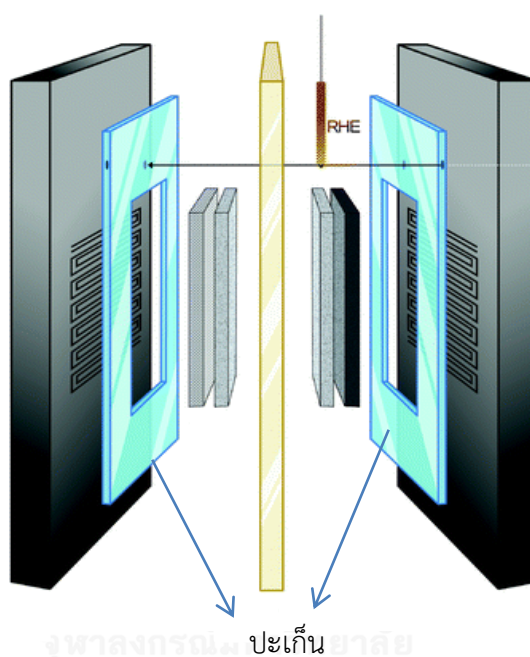
(ข) แผ่นช่องทางการไหลแบบขนานมีข้อดี คือ ลดปัญหาเนื่องจากความดันลด (Pressure drop) ภายในเซลล์ได้ดี แต่จะมีข้อเสียเรื่องการกำจัดน้ำภายในเซลล์ เนื่องจากรูปแบบของช่องทางการไหลของแก๊สหลายเส้นทางตัดผ่านผิวหน้าของแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (ภาพที่ 2.7 (ข))

(ค) แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องระหว่างนิ้ว (ภาพที่ 2.7 (ค)) ถูกออกแบบมาเพื่อให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าไปในชั้นแพร่แก๊สบนขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น กล่าวคือเมื่อแก๊สไหลเข้ามาถึงบริเวณนี้จะถูกทำให้ซึมผ่านชั้นการแพร่ของแก๊สจึงมีโอกาสทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

(ง) แผ่นช่องทางการไหลแบบไม่มีช่องการไหล (ภาพที่ 2.7 (ง)) เป็นการออกแบบให้มีรอยบุ๋มรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสบนชั้นการแพร่ของแก๊ส ซึ่งข้อดีของแผ่นช่องการไหลของแก๊สชนิดนี้มีข้อดีคือทำงานได้ดีในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด

2.3.3 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น

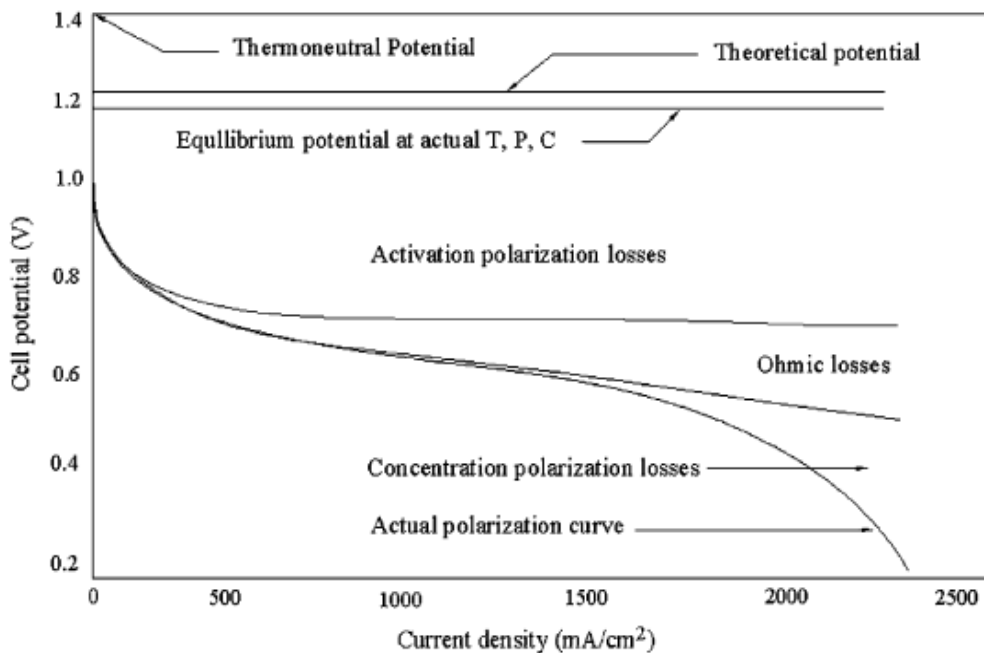
ปะเก็น (Gasket) คือวัสดุที่ใช้กันระหว่างชิ้นข้อไฟฟ้าประกอบเมมเบรนกับแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สแสดงตำแหน่งดังภาพที่ 2.8 ปะเก็นมีหน้าที่ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ เนื่องจากการสูญเสียของแก๊สทั้งสองนั้นจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ปะเก็นจะต้องมีสมบัติทนต่อภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมี มีความยืดหยุ่น ไม่นำไฟฟ้า และป้องกันการรั่วซึม ปะเก็นส่วนใหญ่ทำจากซิลิโคนยางหรือพอลิเมอร์



ภาพที่ 2.8 ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [21]

2.4 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล

สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงประเมินได้จากกราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับระบบ เซลล์เชื้อเพลิงจะจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้นๆ เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลมีศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีประมาณ 1.299 โวลต์ เทียบกับข้อไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน แต่ในภาวะการทำงานจริงจะให้ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าทางทฤษฎี เนื่องจากการเกิดโพลาริเซชันของข้อไฟฟ้าซึ่งมีด้วยกันหลายรูปแบบ [3] แสดงดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 กราฟโพลาริเซชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [22]

2.4.1. การแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel crossover) และการเกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current) เกิดจากการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิงระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด เมื่อแก๊สแพร่ผ่านไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของขั้วไฟฟ้าส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายในซึ่งไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จึงมีค่าลดลง การสูญเสียดังกล่าวจะลดลงอย่างมากเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง เนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของแก๊สเชื้อเพลิงที่หน้าสัมผัสขั้วไฟฟ้าและเมมเบรนลดลงส่งผลให้การซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิงลดลง

2.4.2 โพลาริเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization) เกิดในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าสูงประมาณ 1.0-0.8 โวลต์ หรือช่วงที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำกว่า 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นการสูญเสียพลังงานจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเอาชนะพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเฉพาะอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้านแคโทดซึ่งเกิดได้ช้าและอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ($\eta_{act,c}$) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ควบคุมการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Butler-Volmer ดังสมการที่ (2.17)

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (2.17)$$

เมื่อ R คือ ค่าคงที่แก๊ส T คือ อุณหภูมิ α คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ j คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ j_0 คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาเป็นการสูญเสียที่พบมากและส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ แนวทางการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้คือ

- เพิ่มอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น แต่มีข้อจำกัดจากสมบัติเฉพาะของเมมเบรนที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งหากเพิ่มอุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้น้ำในเมมเบรนเกิดการระเหยส่งผลให้เมมเบรนแห้งทำให้สภาพนำโปรตอนต่ำและเสื่อมสภาพ

- เพิ่มความดัน การเพิ่มความดันให้กับระบบจะทำให้การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาลดลง เพราะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น แต่การเพิ่มความดันที่มากเกินไปสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็กอาจไม่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงมากนัก และอาจทำให้เมมเบรนเกิดการฉีกขาดได้

- ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพสูง เพื่อช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา of แก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
ความดันบรรยากาศ [23]

Reactions	Metal	$\log j_0$ (A/m ²)	Metal	$\log j_0$ (A/m ²)	Metal	$\log j_0$ (A/m ²)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	Pd	1.0	Au	-1.4	Mn	-6.9
	Pt	0.9	W	-1.9	Th	-7.0
	Rh	0.4	Nb	-2.8	Pb	-8.0
	Ir	0.3	Ti	-4.2	Hg	-8.3
	Ni	-1.2	Cd	-6.6		
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt	-7.0	Ir	-1.0	Pt-Co	-6.23
	Ni	-7.45	Pt-Cr	-6.01	Pt-Ni	-6.31
	Co	-6.62	Pt-Fe	-6.16		
	Fe	-9.68	Pt-Mn	-6.20		

2.4.3 โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Ohmic polarization) เกิดจากความต้านทานของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่บริเวณขั้วไฟฟ้า แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า สายไฟและส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงและความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้สามารถคำนวณได้จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ดังสมการ (2.18)

$$\eta_{ohm} = jR_i \quad (2.18)$$

เมื่อ η_{ohm} คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินโอห์มมิก และ R_i คือความต้านทานรวมของเซลล์

2.4.4 โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization) เกิดเนื่องจากปริมาณเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าสู่ระบบถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วจนไม่เพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณขั้วไฟฟ้า การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของความเข้มข้นสามารถคำนวณได้จากสมการของเนินสต์ ดังสมการที่ (2.19)

$$\eta_{con} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) \quad (2.19)$$

เมื่อ j_L คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density)

การลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้มีปริมาณที่เพียงพอ ถ้าใช้อากาศเป็นตัวออกซิเดชันจะต้องมีระบบหมุนเวียนแก๊สที่ดีเพื่อป้องกันการปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจน และต้องมีระบบการจัดการน้ำส่วนเกินออกจากเซลล์เชื้อเพลิง

2.5 ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและแบบจำลองอันตรกิริยาของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบไปด้วย 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดและปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเกิดช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะมีค่าต่ำกว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนถึงหนึ่งแสนเท่า (ตารางที่ 2.2) ดังนั้นสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดขึ้นผ่าน 3 ขั้นตอน [3] ดังนี้

- การส่งผ่านโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นก่อนการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าซึ่งประกอบไปด้วยไปขั้นตอนย่อย ดังนี้
 - การถ่ายโอนแก๊สออกซิเจนจากแหล่งจ่ายแก๊สภายนอกไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผ่านขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน
 - การละลายของโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์
 - การแพร่ของออกซิเจนที่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ผ่านผิวสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า
 - การดูดซับของออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้า ดังปฏิกิริยาที่ (2.20)



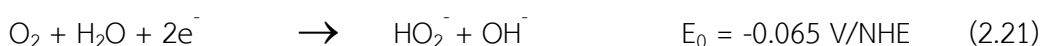
เมื่อ $\text{O}_{2,\text{dis}}$ คือแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ $\text{O}_{2,\text{ad}}$ คือแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนผิวของขั้วไฟฟ้า

- การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ดูดซับบนขั้วไฟฟ้าเป็นกลไกที่ขึ้นอยู่กับตัวแปรในการทดลอง เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้า และอิเล็กโทรไลต์ พบว่าวิถีการเกิดปฏิกิริยา (Reaction pathway) ที่พบมากในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มสามารถเกิดได้ 2 แบบ คือ

วิถี 2 อิเล็กตรอน ($2e^-$ pathway) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และวิถี 4 อิเล็กตรอน ($4e^-$ pathway) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ (H_2O) โดยมีปฏิกิริยาทางเคมีดังต่อไปนี้

- วิถี 2 อิเล็กตรอน หรือวิถีเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) จะเกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคาร์บอน (C) ทอง (Au) แกรไฟต์ ออกไซด์ของโลหะ และออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เป็นต้น โดยจะผลิตสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นตามชนิดสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ดังปฏิกิริยาที่ (2.21) - (2.28)

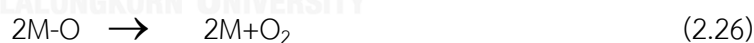
สารละลายแอลคาไลน์



สารละลายกรด



ปฏิกิริยามัธยันตร์หรือปฏิกิริยาที่มีการดูดซับทางเคมีของออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าสามารถเกิดปฏิกิริยาการคายซับ คือ



แก๊สออกซิเจนที่เกิดจากการคายซับยังสามารถถูกรีดิวซ์ได้อีกตามกลไกของปฏิกิริยาที่แสดงไว้ข้างต้น

- วิถี 4 อิเล็กตรอน เป็นวิถีที่แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์กลายเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) หรือน้ำ (H_2O) ขึ้นอยู่กับสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ วิธิดังกล่าวจะเกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม เงิน และกลุ่มวงแหวนขนาดใหญ่ของโลหะทรานซิชันบางชนิด เป็นต้น ดังปฏิกิริยาที่ (2.29) - (2.30)

สารละลายแอลคาไลน์

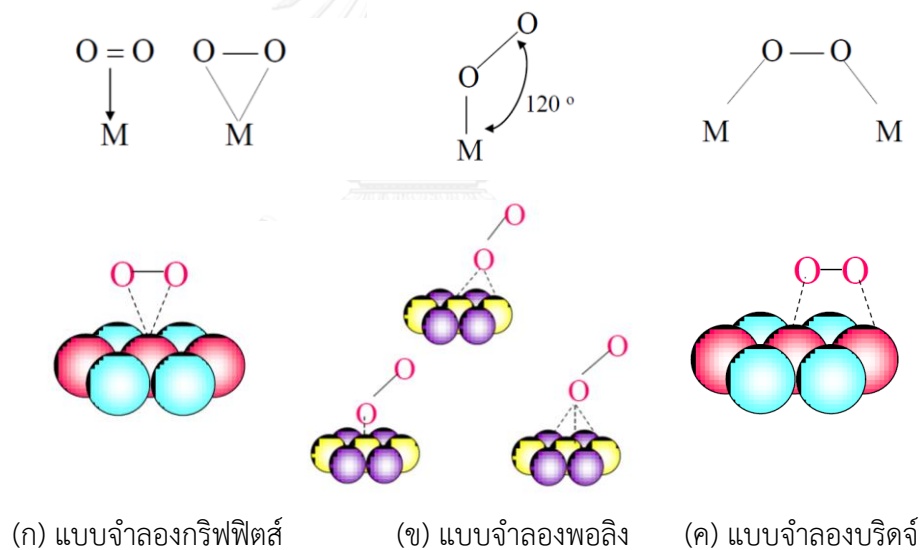


สารละลายกรด

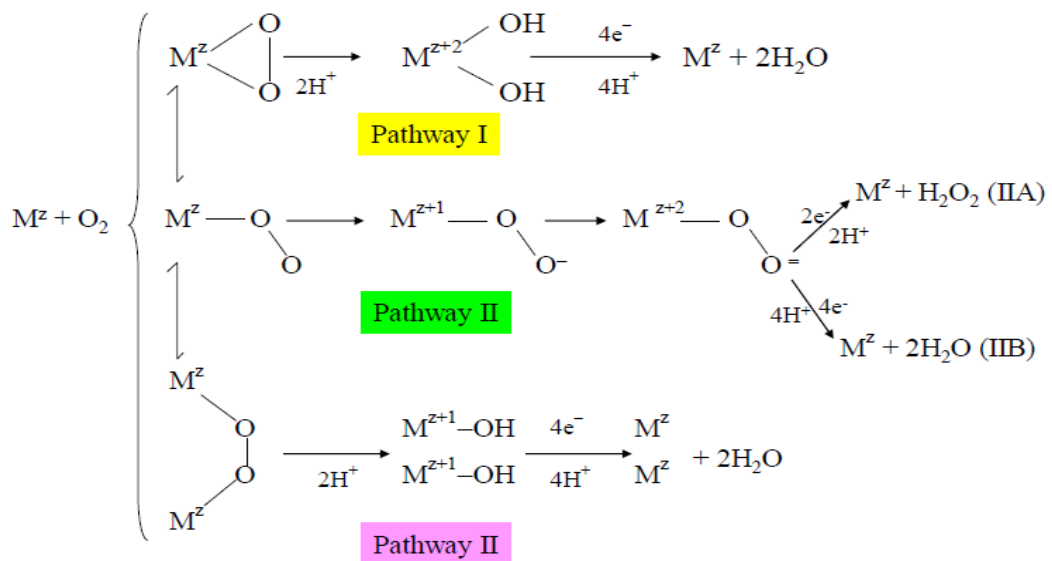


- การเคลื่อนย้ายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากผิวของขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมากเพราะเป็นขั้นตอนในการเตรียมผิวของขั้วไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาต่อไป เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเซลล์ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้น้ำที่เกิดขึ้นหลังการทำปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในรูปของเหลวและมีแรงตึงผิวสูง ถ้าระบบไม่สามารถจัดการน้ำออกจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้ก็จะทำให้เกิดน้ำท่วมเซลล์ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนเป็นตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) สูงกว่าบริเวณข้างเคียง ทั้งนี้ Yeager [24] ได้เสนอแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ 3 แบบ คือ แบบจำลองกริฟฟิตส์ (Griffiths model) แบบจำลองพอลิง (Pauling model) และแบบจำลองบริดจ์ (Bridge model) ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา[3, 24]



ภาพที่ 2.11 แบบจำลองของการดูดซับและวิถีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [3, 24]

ภาพที่ 2.11 แสดงแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาและการดูดซับทั้ง 3 แบบ โดยแบบจำลอง กริฟฟิตส์ (Pathway I) หรือแบบ Bridge side-on โมเลกุลแก๊สออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับโลหะ แทรนซิชันบริเวณด้านข้าง จากนั้นพันธะระหว่างแก๊สออกซิเจน (O-O) จะมีความแข็งแรงลดลงและมีความยาวพันธะเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดการแตกพันธะของโมเลกุลของออกซิเจน ขณะเดียวกันโปรตอน จะเข้ามาสร้างพันธะกับอะตอมของแก๊สออกซิเจน จากนั้นโลหะทรานซิชันจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.31)



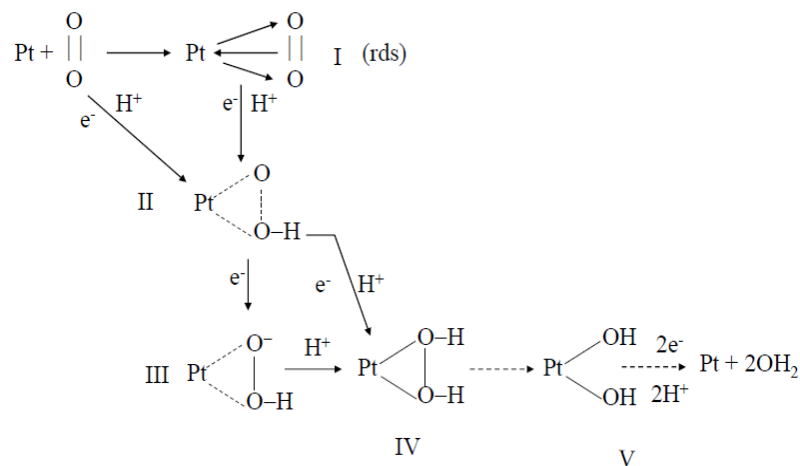
แบบจำลองพอลิง (Pathway II) หรือแบบ End-on โมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้าโดยหันปลายด้านใดด้านหนึ่งของโมเลกุลเข้าไปชนกับขั้วไฟฟ้า (ภาพที่ 2.10 และ 2.11) จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทประจุบางส่วน ในขณะเดียวกันคาดว่าจะมีการสร้างสารตัวกลางหรือ สารมัธยันตร์ที่เป็นซูเปอร์ออกไซด์ (Superoxide) และเปอร์ออกไซด์หลังเกิดการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถี 4 อิเล็กตรอน หรือได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถี 2 อิเล็กตรอน

แบบจำลองบริดจ์ (Pathway III) แก๊สออกซิเจนจะจับกับโลหะ 2 ตำแหน่ง จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันคล้ายกับแบบจำลองกริฟฟิตส์ตามวิถี 4 อิเล็กตรอน แบบจำลองนี้จะมีอันตรกิริยาของออกซิเจนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสถียรมากที่สุด

2.5.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัม

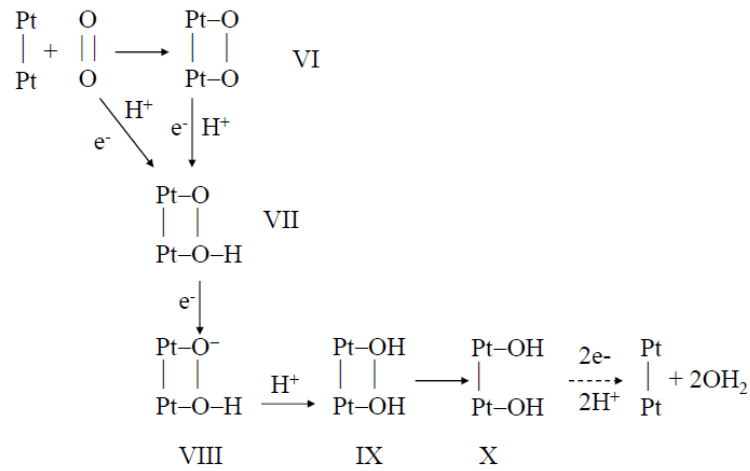
ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมหรือโลหะทรานซิชันกลุ่มแพลทินัม (Platinum group metals) เช่น รูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) และแพลเลเดียม (Pd) จะเกิดตามวิถี 4 อิเล็กตรอนเป็นส่วนใหญ่ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ได้รับการยอมรับในปัจจุบันมีอยู่ด้วยกันหลายกลไก [3]

ภาพที่ 2.12 แสดงกลไกการการถ่ายโอนโปรตอนพร้อมกับการถ่ายโอนประจุของแก๊สออกซิเจนบนผิวของแพลทินัม (สมการที่ 2.33) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นผลิตภัณฑ์ (สมการที่ 2.34)



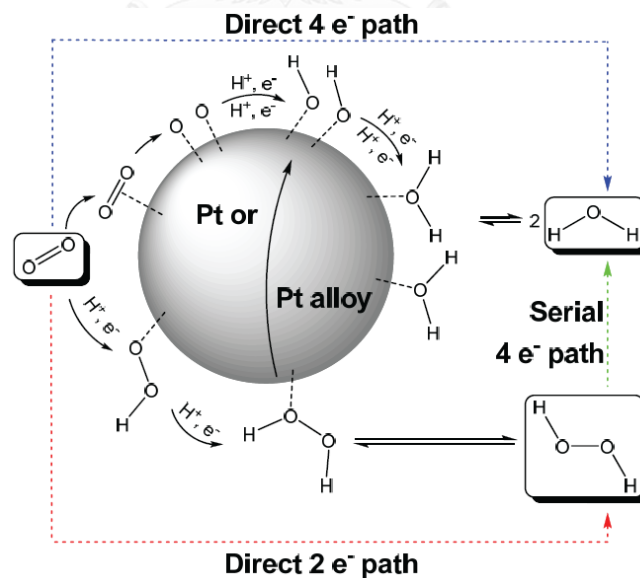
ภาพที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริเวณเดี่ยว [3]

ภาพที่ 2.13 แสดงกลไกการแตกตัวของโมเลกุลของออกซิเจนที่ดูดซับบนผิวแพลทินัมพร้อมกับการถ่ายโอนประจุตามวิถี 4 อิเล็กตรอน โดยออกซิเจนจะดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบริดจ์



ภาพที่ 2.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริเวณคู่ [3]

ภาพที่ 2.14 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมฐานแพลทินัมวิถี 2 อิเล็กตรอน และ 4 อิเล็กตรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมฐานแพลทินัม โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาตามวิถี 4 อิเล็กตรอนจะมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ และกลไกการเกิดปฏิกิริยาตามวิถี 2 อิเล็กตรอนจะมีเปอร์ออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์



ภาพที่ 2.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 2 อิเล็กตรอนและ 4 อิเล็กตรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมฐานแพลทินัม [25]

2.6 แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

จากปัญหาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือความล่าช้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ซึ่งจะส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพสูงจึงเป็นแนวทางที่สามารถช่วยเพิ่มสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้

2.6.1 การลดปริมาณแพลทินัม

กระทรวงพลังงาน (Department of energy, DOE) ได้ตั้งเป้าหมายเพื่อลดปริมาณแพลทินัมในขั้วไฟฟ้าให้เหลือ 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ใน ค.ศ. 2010 และลดเหลือ 0.2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ใน ค.ศ. 2015 ซึ่งใน ค.ศ. 2007 บริษัท 3M Company สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtCoMn ที่ปริมาณเพียง 0.2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยวขนาดพื้นที่ทำปฏิกิริยา 50 ตารางเซนติเมตร ได้รับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1.5 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ [3]

2.6.2 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

ปัจจุบันการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่จะช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งเป็นโลหะที่ให้กัมมันตภาพสูงยังคงมีข้อจำกัดในด้านราคาที่ยังค่อนข้างสูง มีหลายงานวิจัยได้คิดค้นและพัฒนาแบบตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบที่ได้รับความนิยมในปัจจุบัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัม เนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อน ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา มีการหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ และลดต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากโลหะที่ผสมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของแพลทินัม ทำให้ช่วยลดระยะห่างระหว่าง Pt-Pt และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพื้นผิวหรือโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของแพลทินัม [4] ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีกัมมันตภาพที่สูงขึ้น โดยพบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ขนาดผลึก ระยะห่างระหว่างอะตอมแพลทินัมและพื้นที่ผิว เป็นต้น

เพื่อส่งเสริมศักยภาพในเชิงพาณิชย์ของเซลล์เชื้อเพลิง การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพในการใช้งานจึงเป็นสิ่งจำเป็น จากการพัฒนาในทศวรรษที่ผ่านมา พบว่าการผสมแพลทินัมกับโลหะทรานซิชัน เช่น ทังสแตน [26-28] โคบอลต์ [29, 30] แพลเลเดียม [29, 31] นิกเกิล [32, 33] และ เหล็ก [34, 35] และโลหะผสมสามธาตุ (ternary alloy) [36] ให้กัมมันตภาพสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเพียงอย่างเดียว

2.6.3 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่ไม่ใช่แพลทินัม

การพัฒนาตัวเร่งชนิดใหม่สามารถทำได้ 2 แนวทาง คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีค่าแต่มีราคาถูกกว่าแพลทินัม เช่น รูทีเนียมหรือแพลเลเดียม ทองหรือเงิน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd₃Fe/C Pd₃Ir/C และ Pd₂FeIr/C [37] หรือการใช้โลหะที่มีราคาถูก เช่น Cobalt-polypyrrole-carbon (Ci-PPY-C) composite หรือ Cyanamide-Fe-C catalyst แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีกัมมันตภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมหรือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัม [38]

2.6.4 การเพิ่มประสิทธิภาพการใช้แพลทินัม

แนวทางการเพิ่มประสิทธิภาพการใช้แพลทินัม เช่น การออกแบบชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความคงตัวของไอออนเมอร์ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา การออกแบบชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลายชั้น [3]

2.6.5 การเพิ่มความทนทานและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

- หลีกเลี่ยงการใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อน เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงหลักที่ใช้ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม การหลีกเลี่ยงการใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) หรือ แอมโมเนีย (NH₃) ที่มีความเข้มข้นที่เป็นอันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มความทนทานและเสถียรภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

- การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน เป็นที่ทราบกันดีว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของโลหะ สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวรองรับ ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีโซล-เจล (Sol-gel) วิธีการแพร่ซึม (Impregnation) เป็นต้น [39]

นอกจากสมบัติเชิงกลของโลหะและโลหะผสมขึ้นอยู่กับส่วนผสมทางเคมีซึ่งมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคแล้ว ยังขึ้นอยู่กับลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันมีการนำความร้อนมาใช้ในการปรับปรุงและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การอบแห้ง/การเผาด้วยความร้อน การปรับสภาพความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave heat-treatment) และการปรับสภาพความร้อนด้วยพลาสมา (Plasma thermal treatment) แต่วิธีที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือการให้ความร้อนตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย (N₂ Ar หรือ

He) หรือภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ (H_2) ในช่วงอุณหภูมิ 80-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-4 ชั่วโมง [39]

การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนเป็นขั้นตอนที่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวของอนุภาค ลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ [40] การปรับสภาพด้วยความร้อนนอกจากจะช่วยกำจัดสิ่งสกปรกที่ไม่พึงประสงค์ที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังช่วยให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาสม่ำเสมอและมีเสถียรภาพ การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ดีและยังช่วยเพิ่มอัตราการรีดิวซ์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับให้แข็งแรงขึ้นทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงซึ่งช่วยให้การดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนเกิดได้ดีจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีกัมมันตภาพที่สูงมากขึ้น

2.7 การเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

นอกจากกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว เสถียรภาพและความทนทานของส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงถือเป็นอีกปัจจัยสำคัญในการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง การเสื่อมสภาพของส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเกิดขึ้นได้ดังนี้

2.7.1 การเสื่อมสภาพของเมมเบรน

การเสื่อมสภาพของเมมเบรนเกิดขึ้นจาก 3 สาเหตุหลัก คือ การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน การเสื่อมสภาพเนื่องจากกลไกทางเคมี และการเสื่อมสภาพเนื่องจากกลไกเชิงกล

- การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนเกิดจากการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานเพื่อเร่งให้จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเร็วขึ้นจึงทำให้น้ำส่วนหนึ่งระเหยออกไปจากเมมเบรนส่งผลให้เมมเบรนแห้งและเกิดการเสื่อมสภาพในภายหลัง นอกจากนี้เมมเบรนจะบางลงและอาจฉีกขาดเมื่อถูกใช้งานเป็นระยะเวลานาน

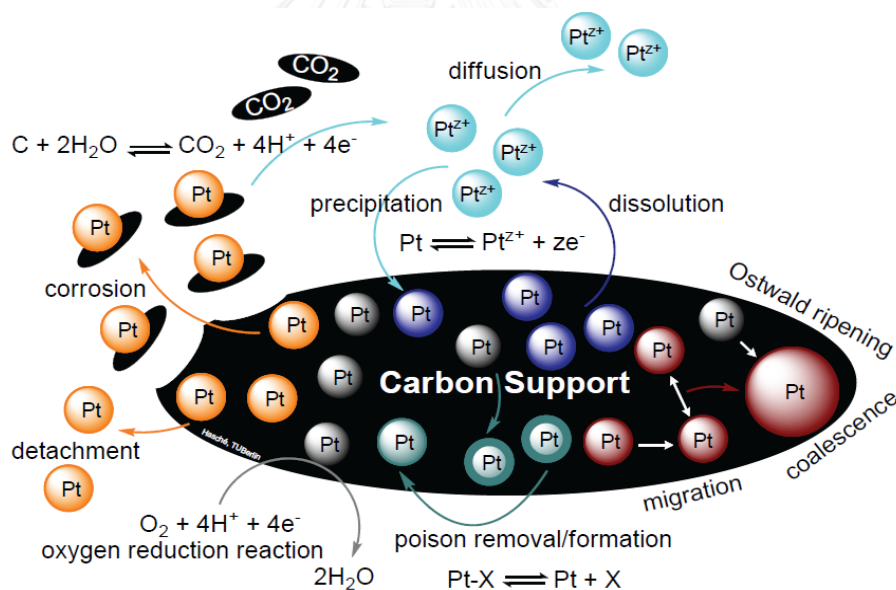
- การเสื่อมสภาพเนื่องจากการปนเปื้อนของโลหะ เช่น Ca^{2+} Fe^{3+} Cu^{2+} Na^{2+} K^+ หรือ Mg^{2+} หรืออนุมูลอิสระ เช่น เพอร์ออกไซด์ และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่เข้าไปจับกับโครงสร้างของเมมเบรนส่งผลให้โครงสร้างของเมมเบรนเกิดการแตกหัก ความแข็งแรงทางกลและการนำโปรตอนลดลง

- การเสื่อมสภาพเนื่องจากความเค้นที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงานทำให้เมมเบรนเป็นรูขนาดเล็ก (Pinhole) ซึ่งอาจเกิดจากการบีบอัดของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน

เมมเบรนที่ดีต้องทำงานได้ดีที่อุณหภูมิ 110 ถึง 120 องศาเซลเซียส [41] และต้องมีเสถียรภาพในการใช้งานมากกว่า 20,000 ชั่วโมง

2.7.2. การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

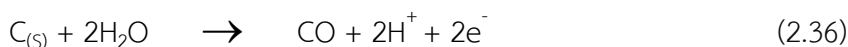
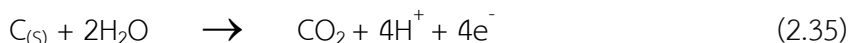
เซลล์เชื้อเพลิงเมื่อถูกใช้เป็นระยะเวลาเวลานานจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัว (Coarsening) การหลอมรวม (Sintering) และการละลาย (Dissolution) พอกพูนย้อนกลับ (Redeposition) [42-44] ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา กลไกการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบ (Potential cycling) สามารถเกิดขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือ การละลายของแพลทินัมภายใต้ภาวะออกซิเดชัน การรวมตัวของอนุภาคแพลทินัม และการเกาะกลุ่มของอนุภาคแพลทินัม กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแสดงดังภาพที่ 2.15 กล่าวคือเมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงจะเหนี่ยวนำให้เกิดการละลายของแพลทินัมกลายเป็นไอออนของแพลทินัมที่อยู่ในวัฏภาคไอออนอเมอร์และจะเกิดการพอกพูนย้อนกลับบนอนุภาคของแพลทินัมข้างเคียง ซึ่งการพอกพูนย้อนกลับหรือเกิดการตกตะกอนของแพลทินัมในวัฏภาคของไอออนอเมอร์จะเกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้า



ภาพที่ 2.15 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน [45]

2.7.3. การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน

คาร์บอนเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เนื่องจากมีราคาถูก พื้นที่ผิวสูง มีสภาพนำกระแสไฟฟ้าสูง และมีความเป็นรูพรุน แต่เมื่อใช้งานไปเป็นเวลานานในภาวะที่มีความชื้นมากและเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า 1.5 โวลต์ จะก่อให้เกิดการกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอน ดังสมการ (2.35) หรือ (2.36) [3]



การกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอนจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดลอกออกจากตัวรองรับ ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มและหลอมรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาพที่ 2.15) พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง นอกจากนี้ตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกออกซิไดซ์อาจสะสมอยู่บนขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้าสูญเสียสภาพความไม่ชอบน้ำทำให้เกิดปัญหาน้ำท่วมภายในเซลล์

2.7.4 การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่แก๊ส

ชั้นแพร่แก๊สที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือผ้าคาร์บอนที่นำมาผ่านกระบวนการเพิ่มความไม่ชอบน้ำด้วยการเคลือบด้วย PTFE ซึ่งเมื่อใช้งานไปเป็นเวลานานจะเกิดการกัดกร่อนของชั้น PTFE และผงคาร์บอน ทำให้สภาพนำกระแสไฟฟ้าลดลงและสูญเสียสภาพความไม่ชอบน้ำส่งผลให้เกิดปัญหาเรื่องการจัดการน้ำในระบบ

2.8. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Min และคณะ [46] ศึกษาผลของขนาดผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสัมมนต์ภาพของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิง โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C ที่อัตราส่วนแพลทินัมต่อโครเมียม 3:1 และทำการปรับสภาพโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 700 900 และ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ก็จะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามไปด้วยในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์ลดลงแสดงถึงความเป็นโลหะผสมระหว่างแพลทินัมโครเมียมเพิ่มขึ้นด้วย และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C มีการกระจายตัวที่ดีเมื่อใช้อุณหภูมิในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อทำการทดสอบสมรรถนะของเซลล์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเพิ่มขึ้นนั้นแสดงว่าปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C จะสามารถเกิดเร็วขึ้น เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เพียงอย่างเดียวซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคซึ่งส่งผลต่อลักษณะของอนุภาคทำให้อนุภาคมีความเป็นเหลี่ยมเพิ่มมากขึ้นซึ่งเป็นบริเวณที่เหมาะสมกับการดูดซับและแตกตัวของอะตอมของออกซิเจนส่งผลให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ง่าย

Yang และคณะ [47] ศึกษาสัมมนต์ภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtCr/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ทำการทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtCr/C ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.05 ถึง 1.02 โวลต์ ในสารละลายเปอร์คลอริก พบว่า

ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C มีค่าเป็นบวกเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีโครเมียมในตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C เพิ่มมากขึ้น

Antolini [48] ศึกษาและเปรียบเทียบกับมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา PtNi/C PtCr/C และ PtCo/C ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 400-1200 ชั่วโมง พบว่าระยะเวลาการใช้งานและประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtCr/C จะเสื่อมสมรรถนะลงเล็กน้อยเมื่อผ่านการทดสอบเป็นเวลา 1200 ชั่วโมง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา PtCo/C และ PtNi/C จะเสื่อมสมรรถนะอย่างรวดเร็วหลังการทดลองเป็นเวลา 400 ชั่วโมง แต่เมื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtCr/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C มีเสถียรภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

Antolini และคณะ [49] ศึกษาอัตราส่วนแพลทินัมต่อโครเมียมในตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C ต่อกันมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C มีค่ากันมันตภาพต่อปฏิกิริยารีดักชันสูงที่สุดในขณะที่ Pt₉Cr/C จะมีค่าใกล้เคียงกับ Pt/C ซึ่งค่ากันมันตภาพของ Pt₃Cr/C ที่มีค่าสูง เป็นผลมาจากการมีส่วนร่วมประกอบของโครเมียมที่เหมาะสมทำให้มีระยะห่างระหว่างพันธะ Pt-Pt มีค่าที่เหมาะสมต่อการดูดซับ -O บนตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโครเมียมจะไปทำให้ชั้นพลังงาน d-band ของแพลทินัมมีช่องว่าง ทำให้ออกซิเจนมาเกาะบนผิวได้ง่ายขึ้นปฏิกิริยารีดักชันจึงเกิดได้เร็วขึ้น

Min และคณะ [36] ศึกษาและเปรียบเทียบกับมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃₀Co₇₀/C Pt₃₀Cr₇₀/C และ Pt₃₀Co₃₀Cr₄₀/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัว ให้กันมันตภาพเชิงพื้นที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึง 3 เท่า และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัว ไปปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมหรือมีอัตราส่วนของโลหะโครเมียมมากจะมีกันมันตภาพเชิงพื้นที่ต่ำแต่มีกันมันตภาพเชิงมวลสูงเนื่องมาจากการรวมตัวของโครเมียมทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃₀Cr₇₀/C มีกันมันตภาพเชิงมวลสูงแต่มีกันมันตภาพเชิงพื้นที่ต่ำเนื่องจากมีความเป็นโลหะผสมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃₀Co₇₀/C ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃₀Co₃₀Cr₄₀/C จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมเนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมผสมโคบอลต์ให้กันมันตภาพเชิงมวลต่ำแต่มีกันมันตภาพเชิงพื้นที่สูง ในขณะที่โครเมียมให้กันมันตภาพเชิงพื้นที่ต่ำแต่มีกันมันตภาพเชิงมวลสูง

Sung และคณะ [27] ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม ซึ่งโลหะที่ใช้ในการทดลอง คือ วาเนเดียม โครเมียม แมกนีเซียม เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล เซอร์โคเนียม ทองแดง เงิน และทังสแตน ในอัตราส่วนแพลทินัมต่อโลหะ 3:1 โดยใช้วิธีแพร่ซึม และล่อผลึกในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าขนาดผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขนาดของโลหะที่ผสมลงบนแพลทินัม เมื่อทำการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.05 ถึง 1.5 โวลต์ ในสารละลายกรดซัลฟิวริก พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C มีค่าประมาณ 710 มิลลิโวลต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนประมาณ 660 มิลลิโวลต์ ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่สูงของ PtCr/C นี้ แสดงถึงค่าความร้อนหรือพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ -O หรือ -OH บนตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C ที่น้อยกว่า Pt/C แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C สามารถเกิดได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เพียงอย่างเดียว และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไปทดสอบเสถียรภาพในกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิสูง พบว่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมแพลทินัมเกือบทั้งหมดมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

Chitturi และคณะ [50] ศึกษาและเปรียบเทียบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt Pt₃Co และ Pt₃Cr บนตัวรองรับแกรไฟิน เมื่อทำการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัว ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี พบว่า Pt₃Co/graphene และ Pt₃Cr/graphene ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/graphene ประมาณ 3-4 เท่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Co/graphene และ Pt₃Cr/graphene มีความเป็นโลหะผสมจึงสามารถจับกับออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/graphene และเมื่อทำการทดสอบกัมมันตภาพในเซลล์เชื้อเพลิงที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 373 เคลวิน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/graphene Pt₃Co/graphene และ Pt₃Cr/graphene มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2150 2348 และ 2527 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Co/graphene และ Pt₃Cr/graphene ให้กัมมันตภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/graphene

Sakthivel และคณะ [51] ศึกษาคุณสมบัติภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อโครเมียม 3:1 พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะมีค่ามากกว่าพื้นที่เริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C แต่เมื่อจำนวนรอบในการป้อนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจริงของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะลดลงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C มีเสถียรภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่ากัมมันตภาพต่อพื้นที่และค่ากัมมันตภาพต่อมวลที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtCr/C มีกัมมันตภาพต่อพื้นที่ 0.129 และ 0.327 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และมีค่ากัมมันตภาพต่อมวล 41 และ 80 มิลลิแอมป์ต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ ซึ่งจากค่าที่ได้จากการทดลองนี้ สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C มีกัมมันตภาพและเสถียรภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C



บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Fluka
2. โครเมียมไนเตรตโนนไฮเดรต ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Himedia
3. เนฟิออน (Nafion solution) ของบริษัท Fluka
4. พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (60%wt PTFE) ของบริษัท Aldrich
5. ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72) ของบริษัท Cabot
6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%wt H_2O_2) ของบริษัท Carlo Erba
7. 2-โพรพานอล (99.99 % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) ของบริษัท Fisher
8. กรดไนตริก (65%wt HNO_3) ของบริษัท Lab-Scan
9. กรดซัลฟูริก (98%wt H_2SO_4) ของบริษัท Lab-Scan
10. กรดไฮโดรคลอริก (37%wt HCl) ของบริษัท QR&C
11. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ของบริษัท Alcan
12. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ของบริษัท Carlo Erba
13. แก๊สไฮโดรเจน (99.999% H_2) ของบริษัท Praxair
14. แก๊สออกซิเจน (99.999% O_2) ของบริษัท Praxair
15. แก๊สไนโตรเจน (99.99% N_2) ของบริษัท Praxair
16. ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (20 %wt, ETEK)

3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

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

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. ไมโครปิเปต
2. ตู้อบ (Oven) รุ่น Electronic Microprocessor PID Control ของบริษัท MEMMERT
3. โถดูดความชื้น (Desiccator)
4. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
5. เตาเผา (Furnace) รุ่น ELF 11/14/201 ของบริษัท CARBOLITE
6. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression Mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
7. ปืนพ่นสี (Airbrush) รุ่น HD-130
8. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath) ของบริษัท CREST
9. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ของบริษัท Metrohm
10. เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 ของบริษัท AUTOLAB
2. X-rays diffractometer
3. Scanning electron microscope ของบริษัท Jeol รุ่น JEM 6610 LV 47

3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การปรับสภาพผิวของตัวรองรับคาร์บอน

1. ผสมผงคาร์บอนวัลแคนกับสารละลายผสมกรดไนตริก-ซัลฟูริก ในสัดส่วนของผงคาร์บอนวัลแคนและสารละลายกรดเป็น 70 ต่อ 30 โดยปริมาตร โดยให้สัดส่วนความเข้มข้นระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟูริกเป็น 1 ต่อ 1 และความเข้มข้นของกรดเท่ากับ 12 โมลต่อลิตร
2. บรรจุผงคาร์บอนวัลแคนและสารละลายในขวดรูปชมพู่ ปิดฝาขวดด้วยอะลูมิเนียมฟลอยด์ที่เจาะรูไว้
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า โดยใช้อัตราการเขย่า 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบ 6 ชั่วโมง แล้วนำขวดสารละลายดังกล่าวไปเก็บในตู้ดูดควันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
4. เมื่อครบ 18 ชั่วโมง ล้างสารละลายในขวดรูปชมพู่ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งสารละลายนั้นมีความเป็นกรด-เบสเท่ากับน้ำกลั่น

- นำไปกรองเพื่อแยกผงคาร์บอนวัลแคนออกและอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.5.2 การปรับสภาพเมมเบรน

- ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร
- นำเมมเบรนไปแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 2 ไปแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จนกว่าเมมเบรนจะใส ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
- นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 3 มาล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำกลั่นจากนั้นนำเมมเบรนแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
- นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 4 มาล้างสารละลายกรดซัลฟูริกด้วยน้ำกลั่นจากนั้นจึงแช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3-5 ครั้ง เพื่อล้างคลอรีนไอออน
- เก็บเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำกลั่นเมื่อจะใช้งานจึงนำเมมเบรนมาวางบนกระดาษฟิวส์และทิ้งให้แห้งก่อนนำมาใช้งาน

3.5.3 การเตรียมชั้นแพร์แก๊ส

- ตัดผ้าคาร์บอนให้มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนักและบันทึกค่า
- เติมน้ำกลั่นปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงไปในขวดเปล่า
- เติมสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนปริมาตร 2.668 ไมโครลิตร ลงในขวดข้างต้นนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- เติม 2-โพรพานอลปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- เติมผงคาร์บอนวัลแคนเคลที่ผ่านการปรับสภาพผิวในข้อ 3.5.1 น้ำหนัก 36 มิลลิกรัม ลงไปในขวดข้างต้นแล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- นำสารละลายที่ได้ไปทาลงบนผ้าคาร์บอนที่เตรียมโดยทาให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ

7. นำผ้าคาร์บอนในข้อที่ 6 ไปอบเพื่อไล่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที
8. ชั่งน้ำหนักผ้าคาร์บอนที่ได้จากข้อ 7 บันทึกค่าน้ำหนักของชั้นแพร์แก๊ส
9. ทำซ้ำในข้อ 6 ถึง 8 จนกระทั่งชั้นการแพร์มีน้ำหนักเพิ่มขึ้น 2 มิลลิกรัม ต่อตารางเซนติเมตร
10. นำผ้าคาร์บอนที่ได้น้ำหนักตามที่ต้องการแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปเป็นชั้นการแพร์ของแก๊สต่อไป

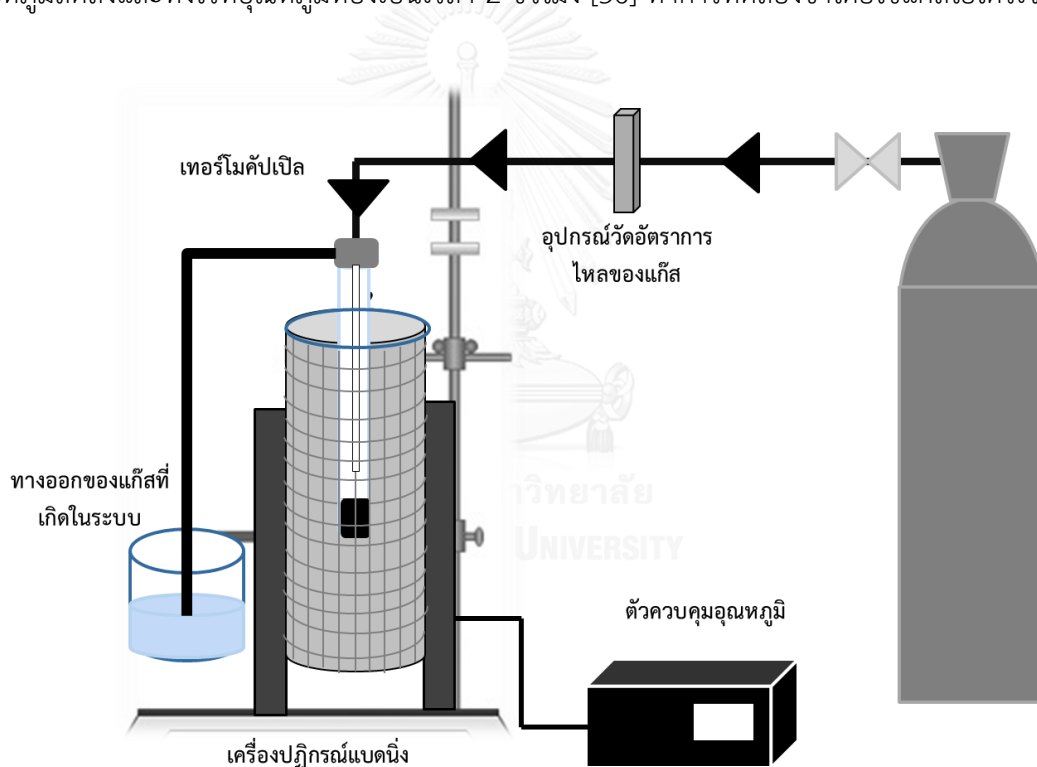
3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ผสมตัวรองรับผงคาร์บอนวัลแคนน้ำหนัก 100 มิลลิกรัม กับน้ำกลั่นปริมาตร 2 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ไบท์ที่ 1 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร
2. ผสมกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และโครเมียมไนเตรดความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ด้วยอัตราโดยโมล 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1 ใส่ลงในปิกเกอร์ที่ 2 จากนั้นปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร
3. แบ่งสารละลายในปิกเกอร์ที่ 2 ร้อยละ 10 โดยปริมาตรเติมลงในปิกเกอร์ที่ 1 จากนั้นนำสารละลายข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
4. ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร (เตรียมก่อนใช้) เพื่อรีดิวซ์โลหะแพลทินัมและโลหะโครเมียมลงบนตัวรองรับคาร์บอนและนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
5. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
6. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยามากระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
7. เติมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือร้อยละ 90 โดยน้ำหนักจากปิกเกอร์ที่ 2 ลงไปในปิกเกอร์ที่ 1 จากนั้นโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
8. เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

9. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
10. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองได้ไปปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 7 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.5.5 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.4 ไปปรับสภาพด้วยความร้อนโดยใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบตนิ่ง (ภาพที่ 3.1) ทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที ให้ความร้อนต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที และรอให้อุณหภูมิลดลงและทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง [36] ทำการทดลองซ้ำโดยใช้แก๊สไฮโดรเจน



ภาพที่ 3.1 การติดตั้งและทำงานของเครื่องปฏิกรณ์

3.5.6 การเตรียมขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C 2.5 มิลลิกรัม สำหรับด้านแคโทดลงในขวดที่ 1 และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเชิงพาณิชย์ 2.5 มิลลิกรัม สำหรับด้านแอโนดลงในขวดที่ 2
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ขวดในข้อที่ 1 มาเติมน้ำกลั่นปริมาตร 0.44 มิลลิลิตร แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที
3. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.29 มิลลิกรัม ลงไปในขวดข้างต้นแล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที
4. เติม 2-โพรพานอลปริมาตร 0.48 มิลลิลิตร แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง
5. ทำการพ่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 4 ลงบนเมมเบรนที่ผ่านการปรับสภาพแล้วในข้อ 3.5.2 โดยพ่นในกรอบที่เตรียมไว้ขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร ในฝั่งแอโนดแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
6. ทำซ้ำข้อ 5 จนกระทั่งขั้วไฟฟ้ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
7. ชั่งน้ำหนักเมมเบรนข้างต้นบันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
8. ทำซ้ำข้อ 5 ถึง 7 ในฝั่งแคโทด
9. หยดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.5 ไมโครลิตร ต่อหนึ่งผ้าคาร์บอน ลงบนผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเตรียมชั้นการแพร่แก๊สในข้อ 3.5.3 จำนวน 2 ชั้น
10. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วลงบนแผ่นสแตนเลส
11. จากนั้นนำผ้าคาร์บอนที่หยดสารละลายเนฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร่ของแก๊สขึ้น
12. วางเมมเบรนที่ผ่านการพ่นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปแล้วลงบนผ้าคาร์บอนโดยให้ผ้าคาร์บอนอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดีกับตำแหน่งชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา
13. ปิดด้วยแบบหล่อที่ทำขึ้นจากเทฟลอนแล้ววางผ้าคาร์บอนอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นเทฟลอนโดยให้ด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร่ติดอยู่กับเมมเบรนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
14. ประกอบแผ่นสแตนเลสอีกแผ่นก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยใช้อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส แรงอัด 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 150 วินาที จะได้ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนและนำไปเก็บไว้ในตู้ความชื้นเพื่อรอการใช้งาน

3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยว

1. ประกอบชิ้นขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนเข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน
2. นำปะเก็นยางซิลิโคนที่ตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนาด 2.25×2.25 ตารางเซนติเมตร มาวางคั่นระหว่างชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้านเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
3. ประกอบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยหน่วยให้ความร้อนอีกหนึ่งชั้นก่อนใช้น้ำอัดขึ้นยัดทุกส่วนเข้าด้วยกัน
4. ใช้ประแจปอนด์เพื่อยึดทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.2 การเตรียมความพร้อมและการทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ตรวจสอบวาล์วต่างๆให้เปิด-ปิดในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยติดตั้งให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด และปิดวาล์วขาออก (Relieve valve) ให้เรียบร้อย
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ
3. ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความชื้นให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม (2 ใน 3)
4. เชื่อมต่อสายไฟฟ้าระหว่างเครื่องดีงการกระแสไฟฟ้าเข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้าง
5. ติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง
6. เปิดเครื่องดีงการกระแสไฟฟ้า
7. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนโดยปรับให้มีความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
8. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
9. เปิดอุปกรณ์ให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เซลล์เชื้อเพลิงและหน่วยให้ความชื้นทั้งสองข้างมีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
10. สังเกตค่าศักย์ไฟฟ้าที่แสดงอยู่ที่หน้าจอดีงการกระแสไฟฟ้าและรอนจกระทั้งค่าคงที่จึงบันทึกค่าความต่างศักย์โดยเรียกค่านี้อีกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage, OCV)

11. เริ่มการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในส่วนนี้จะทำงานที่อุณหภูมิห้องความดันบรรยากาศที่ความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
12. เมื่อครบเวลาจึงบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด
13. ทำการทดสอบซ้ำ 2-3 รอบ
14. คำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อนำไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของกราฟโพลาริเซชันของระบบ

3.6.3 การปิดระบบของหน่วยการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

1. ปิดแก๊สและเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส
2. เปิดวาล์วขาออกเพื่อไล่แก๊สที่ยังอยู่ในระบบ และปิดอุปกรณ์ให้ความร้อน
3. ถอดสายไฟที่เชื่อมระหว่างเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กับเซลล์เชื้อเพลิง และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
4. ทำการถอนการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง

3.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 250 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที
2. ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแท่งแกรไฟต์ (ไส้ดินสอด) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร พื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงาน
4. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรีและตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
 - ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range) : -0.25 ถึง 1.25 โวลต์
 - อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) : 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
 - จำนวนรอบในการทดสอบ (Cycle number) : 500 รอบต่อตัวอย่าง หรือทำการทดสอบจนพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาคงที่

5. เริ่มทำการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาโดยกดปุ่ม Cell enable ที่เครื่อง Potentiostat และ กด Start ที่โปรแกรม GPES โดยทำการทดสอบ 20 รอบต่อ 1 ครั้ง
6. เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ ทำการทดลองซ้ำจนครบ 500 รอบ หรือได้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาตามที่
7. ทำการทดลองซ้ำจนผลการทดลองคงที่และคำนวณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (ดังภาคผนวก ค)
8. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

3.6.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 300 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจนที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเป็นผ้าคาร์บอนตัดเป็นวงกลมขนาด 0.785 ตารางเซนติเมตร ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัม ต่อตารางเซนติเมตร ประกอบกับขั้วไฟฟ้าแบบหมุน (Rotating disc electrode, RDE) โดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงานพร้อมทั้งทำให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจนตลอดการทดลอง
4. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวิปโวลแทมเมตรี และตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
 - ช่วงของความต่างศักย์ : -0.4 ถึง 1.0 โวลต์
 - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า : 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
5. เริ่มทำการทดสอบ โดยกดปุ่ม Cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และ กด Start
6. ที่โปรแกรม GPES และเปลี่ยนความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงานเป็น 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที จากนั้นเริ่มทำการทดสอบ
7. เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้

8. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

3.6.5 การทดสอบการกัดกร่อน

1. ทดสอบการกัดกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
2. เตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพ่นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ลงบนผ้าคาร์บอนตัดเป็นวงกลมขนาด 0.785 ตารางเซนติเมตร ประกอบกับขั้วไฟฟ้าแบบหมุน (Rotating disc electrode, RDE) และใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวீปโวลแทมเมทรีและตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
 - ช่วงของความต่างศักย์ : -0.58 - 0.02 โวลต์
 - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า : 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
4. เริ่มทำการทดสอบ โดยกดปุ่ม Cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด Start

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

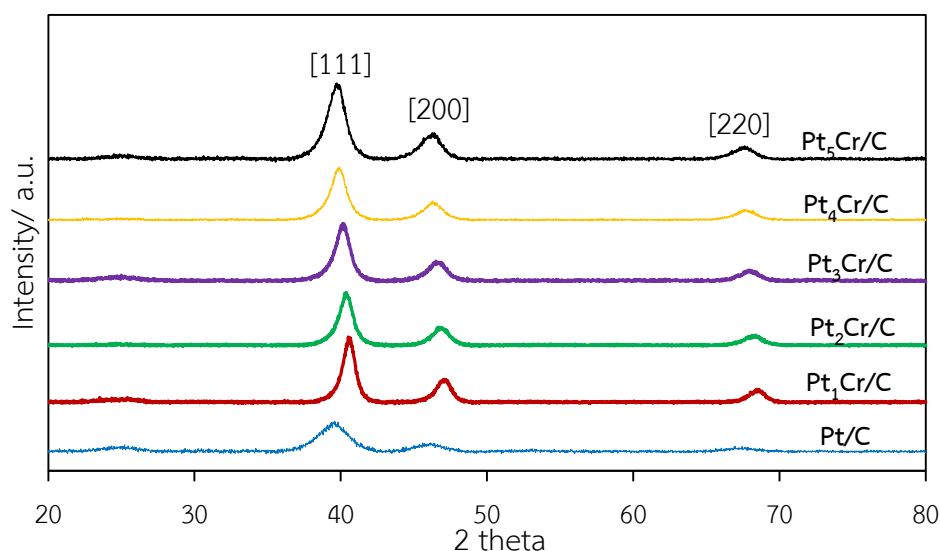
งานวิจัยนี้ศึกษากัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็ม การทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและโครเมียมที่อัตราส่วน $X:1$ เมื่อ X คือ 1 2 3 4 และ 5 และส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนและไนโตรเจนต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงและในสารละลาย โดยผลการทดลองมีดังนี้

4. 1 ผลของอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างแพลทินัมและโครเมียม

4.1.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) แสดงในภาพที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ทั้ง 5 ตัว และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะแสดงพีคที่ชัดเจนอยู่ 3 ตำแหน่ง คือที่มุม 2θ ประมาณ 39° 46° และ 67° ซึ่งพีคทั้ง 3 ตำแหน่งแสดงถึงระนาบ [111] [200] และ [220] ของแพลทินัมที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะเกิดระนาบหลักที่มุม 2θ มาตรฐานเท่ากับ 39.55° 46.11° และ 66.96° ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt_xCr/C จะมีการขยับตำแหน่ง 2θ ของพีคแพลทินัมไปตำแหน่งที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณโครเมียมที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมุม 2θ ของ $Pt_1Cr/C > Pt_2Cr/C > Pt_3Cr/C > Pt_4Cr/C > Pt_5Cr/C$ ตามลำดับ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากโครเมียมที่เติมลงไปสามารถเข้าไปแทรกในผลึกของแพลทินัมและปรับเปลี่ยนลักษณะโครงสร้างของแพลทินัมทำให้ระยะห่างระหว่างผลึกแคบลง นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งคำนวณโดยกฎของแบร็ก (Bragg's Law) (ภาคผนวก ก) ก็มีค่าลดลงเช่นกัน (ตารางที่ 4.1) แสดงว่าโครเมียมสามารถแทรกสอดเข้าไปในผลึกของแพลทินัมได้และเกิดเป็นโลหะผสมขึ้น [27] ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้โดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้สมการของ Debye-Scherrer [52] ซึ่งจะใช้ข้อมูลจากระนาบ [220] (ภาคผนวก ข) ในการคำนวณเพื่อหลีกเลี่ยงการซ้อนทับพีคอื่น เนื่องจากระนาบของแพลทินัมและโครเมียมมีตำแหน่งของ 2θ ในช่วงระนาบ [111] และ [200] ใกล้เคียงกัน

โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีขนาดผลึกเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C และพบว่าเมื่ออัตราส่วนของโครเมียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ก็จะมีขนาดเพิ่มขึ้น ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 แสดงว่าปริมาณ Cr ที่มากขึ้นจะส่งผลให้มีการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt เป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น



ภาพที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ด้วยเทคนิค XRD

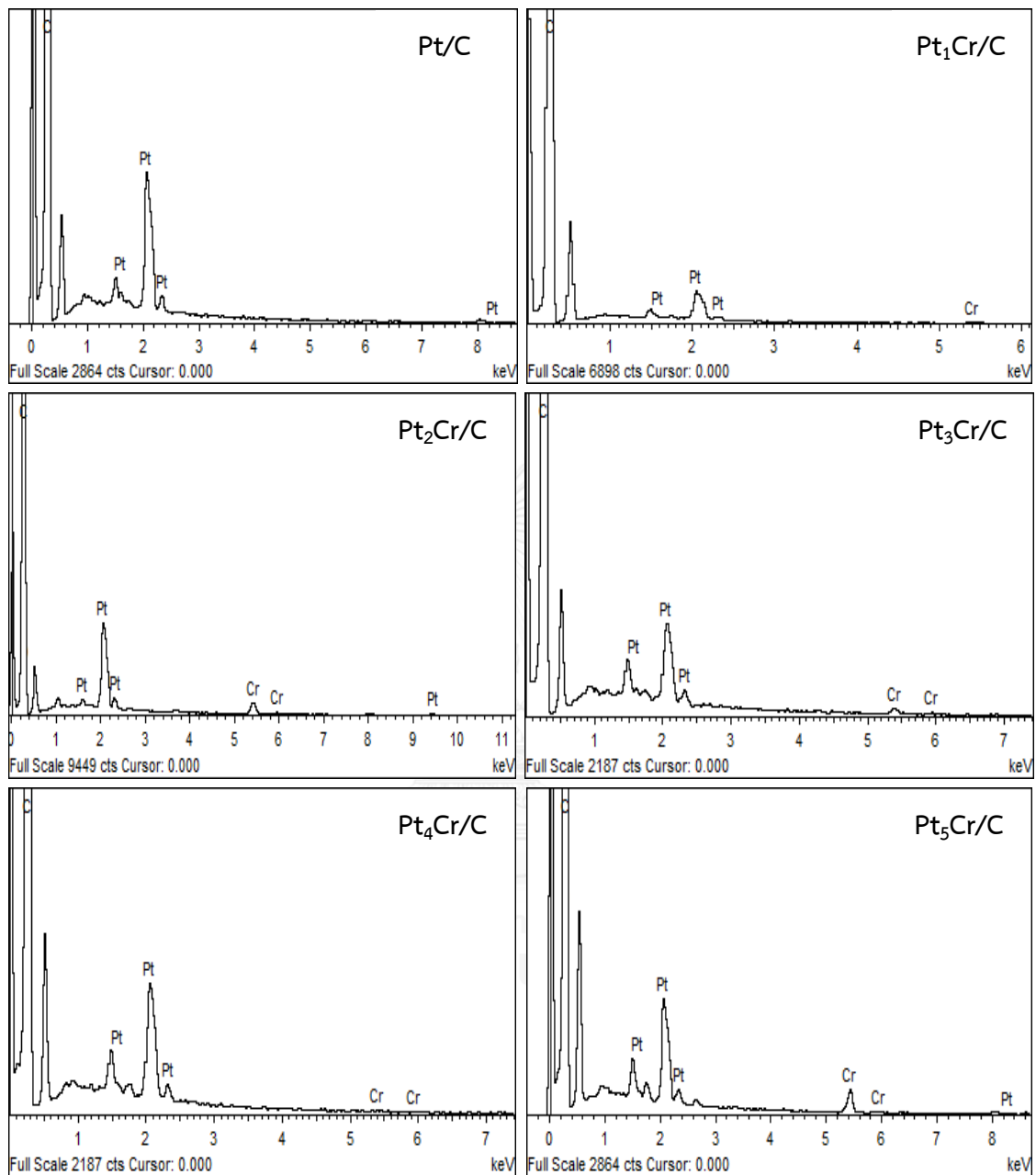
ตารางที่ 4.1 ระยะห่างระหว่างผลึก [220] แลตทิซพารามิเตอร์ ขนาดผลึก ร้อยละโดยอะตอมและพื้นที่เริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระยะห่างระหว่างผลึก [220] (นาโนเมตร)	แลตทิซพารามิเตอร์ (นาโนเมตร)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยอะตอม Pt : Cr	พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)	สภาพการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)	มุมสัมผัส (องศา)
Pt/C	0.1388	0.2776	5.85	100	109.39	21.96	139.08
Pt ₁ Cr/C	0.1368	0.2735	8.72	52 : 48	38.00	11.01	150.88
Pt ₂ Cr/C	0.1371	0.2742	7.72	69 : 31	38.72	16.77	150.06
Pt ₃ Cr/C	0.1377	0.2753	7.41	76 : 24	55.40	17.11	150.26
Pt ₄ Cr/C	0.1386	0.2772	6.93	81 : 19	64.75	17.15	143.02
Pt ₅ Cr/C	0.1391	0.2782	6.42	84 : 16	82.10	17.01	143.16

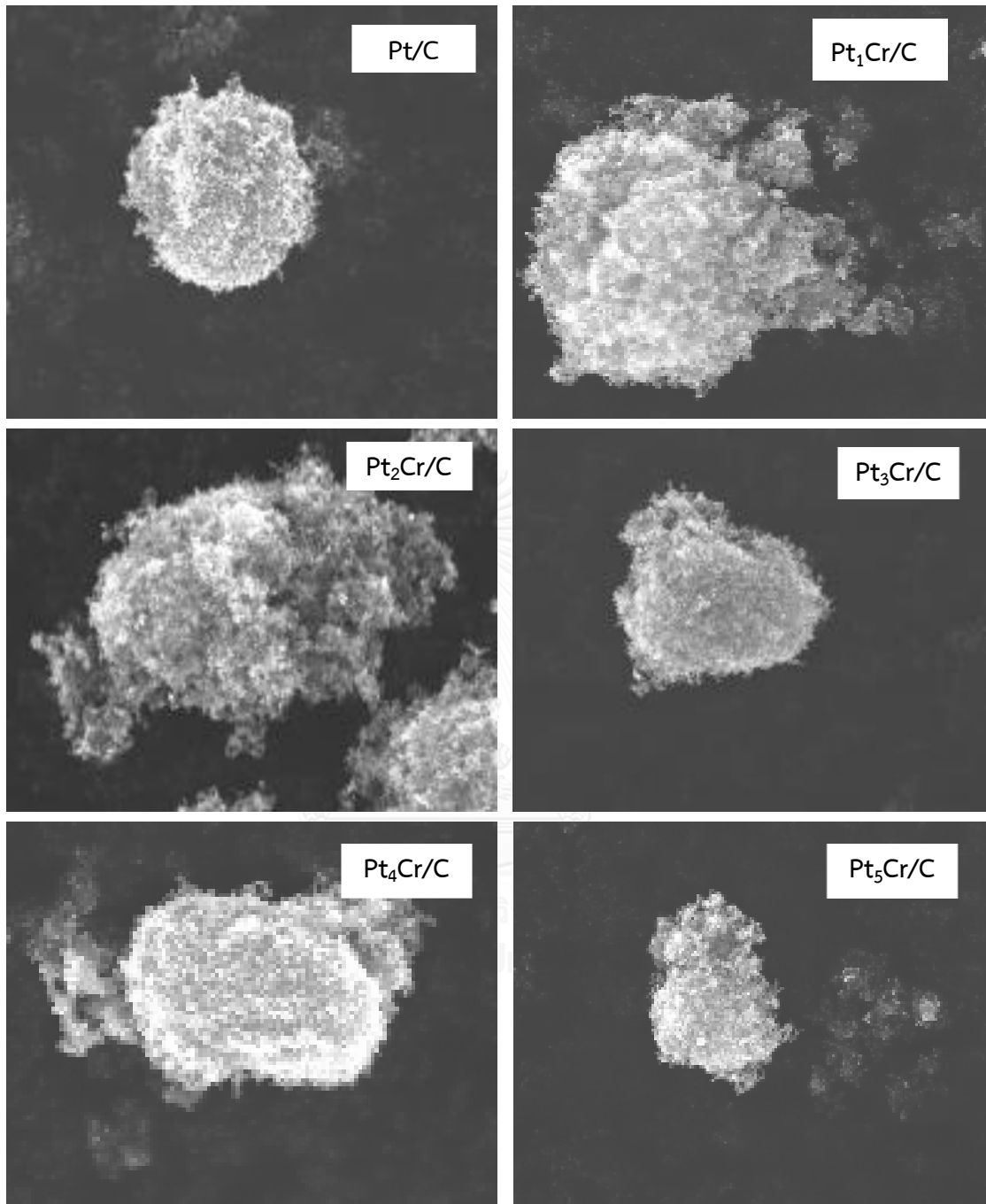
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ที่เตรียมขึ้นมีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic [53] และเป็นโลหะผสมเนื่องจากมีมุม 2θ ของฟลักแพททินัมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และมีค่า d -spacing ที่ลดลง แต่เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วย XRD ยังไม่สามารถบอกได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ที่เตรียมขึ้นมานั้นมีอัตราส่วนโดยอะตอมตามปริมาณที่กำหนดไว้จริง และเพื่อเป็นการยืนยันว่ามีปริมาณโลหะแพลทินัมต่อโครเมียมตามอัตราส่วนโดยอะตอมตามที่กำหนดไว้จึงทำการวิเคราะห์สัดส่วนของ Pt ต่อ Cr ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ด้วยเทคนิค EDX

ภาพที่ 4.2 และ 4.3 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยใช้เทคนิค EDX พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ทั้ง 5 ตัว พบว่าร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 5 อัตราส่วนใกล้เคียงกับอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อโครเมียมที่กำหนดไว้คือ 52:48 69:31 76:24 81:19 และ 84:16 ตามลำดับ (ตารางที่ 4.1) จึงยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นนั้นมีอัตราส่วน 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1 โดยอะตอมตามที่ต้องการจริง

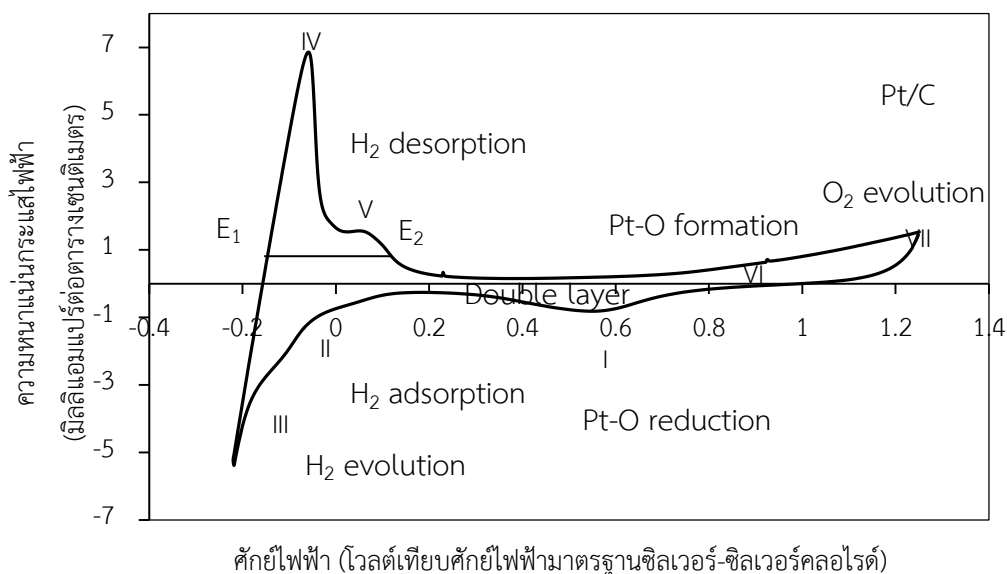
การศึกษาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C จะดำเนินการในกรดซัลฟูริกที่อิ่มตัวด้วยไฮโดรเจนความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 1.25 โวลต์ (ศักย์ไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์) อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่ารูปแบบไซคลิกโวลแทมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาจะปรากฏฟลักหลักจำนวน 7 ฟลัก คือ ฟลัก I แสดงการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัม (Pt-O) เรียกฟลักที่ปรากฏในตำแหน่งนี้ว่าฟลักการรีดักชันของออกซิเจน (Pt-O reduction) ส่วนฟลัก II แสดงปฏิกิริยาการดูดซับอะตอมของไฮโดรเจนบนแพลทินัมเกิดเป็น Pt-H ฟลัก III เกิดจากการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้ต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาการดูดซับอะตอมของไฮโดรเจนทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจน สำหรับฟลัก IV และ V จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.1 ถึง 0.1 โวลต์ แสดงถึงฟลักการคายซับของไฮโดรเจน (Hydrogen desorption) บนแพลทินัมในระนาบ [110] และ [100] บริเวณช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.2 ถึง 0.6 โวลต์ จะเกิดเป็นชั้นประจุไฟฟ้าคู่ (Double layer region) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการสะสมของประจุอยู่ที่หน้าสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า โดยประจุส่วนนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยา ฟลักที่ VI จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.6 ถึง 0.9 โวลต์ แสดงถึงฟลักการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิว (Pt-O formation) และฟลัก VII แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเป็นแก๊สออกซิเจน (O_2 evolution) แสดงในภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ด้วยเทคนิค EDX

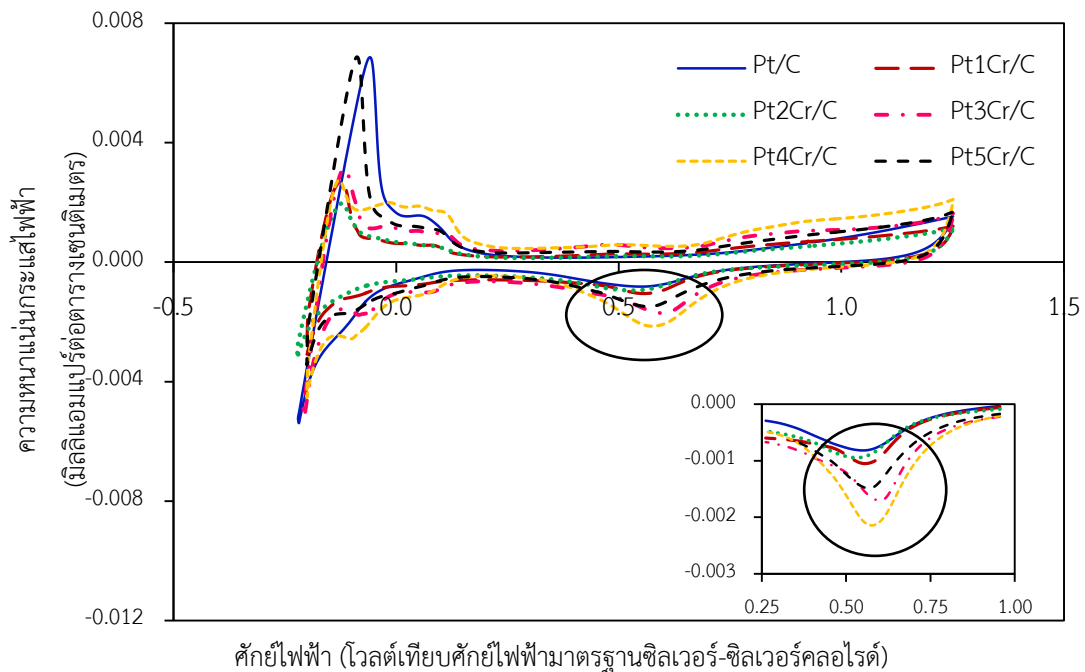


ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 10,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C



ภาพที่ 4.4 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ 20 รอบ

สำหรับไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ทั้ง 5 ตัว จะคล้ายกับไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C คือเกิดพีคหลักที่สำคัญทั้งหมด 7 พีค แต่อาจจะมีค่าสูงต่ำของพีคที่แตกต่างกันออกไป (ภาพที่ 4.5) ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากปริมาณแพลทินัมและปริมาณโครเมียมที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ นอกจากนี้ยังพบว่าพีคการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัมหรือพีคการรีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ทั้ง 5 ตัว มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Onset potential) ชยับไปทางค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น ส่งผลให้การดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัมเกิดได้ง่ายขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C [51] เนื่องจากการแทรกสอดของโลหะโครเมียมในผลึกของแพลทินัมทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมมีค่าลดลง จึงเหมาะสมในการเข้าจับตัวของโมเลกุลออกซิเจนและแตกตัวเป็นอะตอมของออกซิเจน และเมื่อพิจารณาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและโครเมียม 3:1 ให้พีคออกซิเจนรีดักชันที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าที่อัตราส่วนอื่นแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมต่อโครเมียมมีผลต่อการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัม ซึ่งจะส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.5 การเปรียบเทียบการเกิดไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ที่ 20 รอบ

พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของฟิสิกการคายซับของไฮโดรเจนจนถึงขั้นประจุไฟฟ้าคู่ (ภาคผนวก ค) ด้วยสมการที่ (4.1) และ (4.2)

$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \quad (4.1)$$

$$Q = \frac{1}{\nu} \int_{E_1}^{E_2} (i - i_{dl}) dE \quad (4.2)$$

เมื่อ $ECSA$ คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม) C_L คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) 210 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) และ Q คือประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์) โดยสามารถคำนวณค่า Q ได้จากสมการที่ (4.2) โดย ν คืออัตราการกราดไฟฟ้า (โวลต์ต่อวินาที) i คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) i_{dl} คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ขั้นประจุคู่ (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) [3]

พบว่าพื้นที่ผิวเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ทั้ง 5 ตัว ประมาณ 1.25 - 1.65 เท่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีขนาดผลึกที่เล็กกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C จึงมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก เมื่อพิจารณาผลของสัดส่วน

แตกต่างกันตามความเร็วรอบของการหมุน กระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการของ Koutecky-Levich [54] ดังสมการที่ (4.3) และ (4.4)

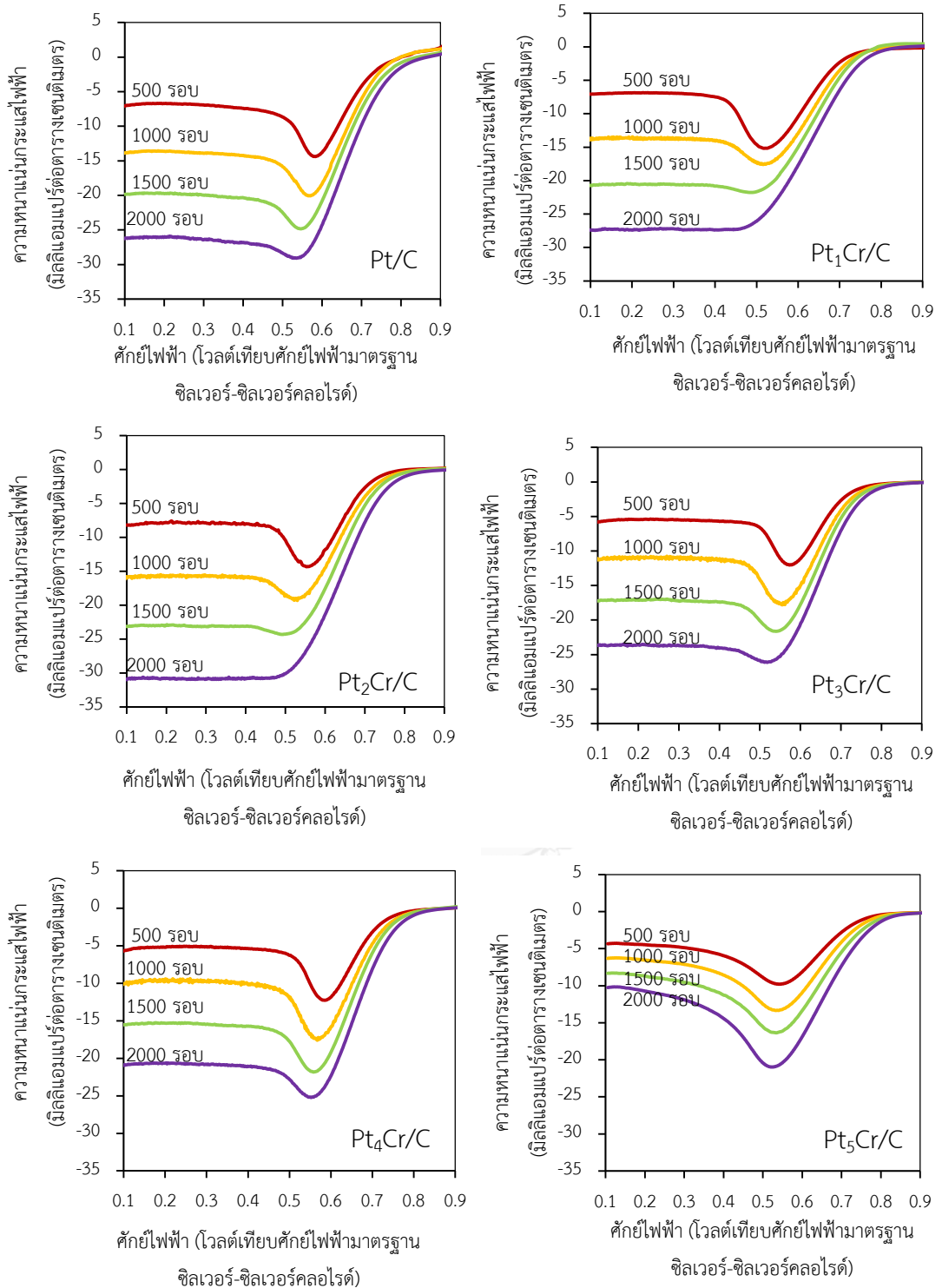
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\sqrt{\omega}} \quad (4.3)$$

เมื่อ i คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) i_k คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และ ω คือความเร็วรอบของการหมุนขั้วไฟฟ้า (รอบต่อวินาที)

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

เมื่อ n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ (มีค่าเท่ากับ 96,485 คูลอมบ์ต่อวินาที) D คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจน (มีค่าเท่ากับ 1.9×10^{-5} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) ν คือความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ (มีค่าเท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และ C_{O_2} คือความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟูริก (มีค่า 1.1×10^{-6} โมลต่อ ลูกบาศก์เซนติเมตร)

จากสมการที่ (4.3) เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{i}$ และ $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.55 - 0.60 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงการควบคุมแบบผสมระหว่างจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาและการแพร่ดังภาพที่ 4.7 จะได้จุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{i_k}$ และได้ความชันเท่ากับ $\frac{1}{B}$ โดยค่า i_k หรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ซึ่งเป็นค่าที่สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จากตารางที่ 4.2 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₁Cr/C Pt₂Cr/C Pt₃Cr/C Pt₄Cr/C และ Pt₅Cr/C มีค่าเท่ากับ 21.72 16.57 19.80 22.18 23.30 และ 21.69 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₁Cr/C และ Pt₂Cr/C จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ต่ำลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นน้อย (ตารางที่ 4.1) แม้จะแสดงสมบัติความเป็นโลหะผสมมากก็ตาม



ภาพที่ 4.6 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ที่ความเร็วรอบการหมุน 500 – 2,000 รอบ

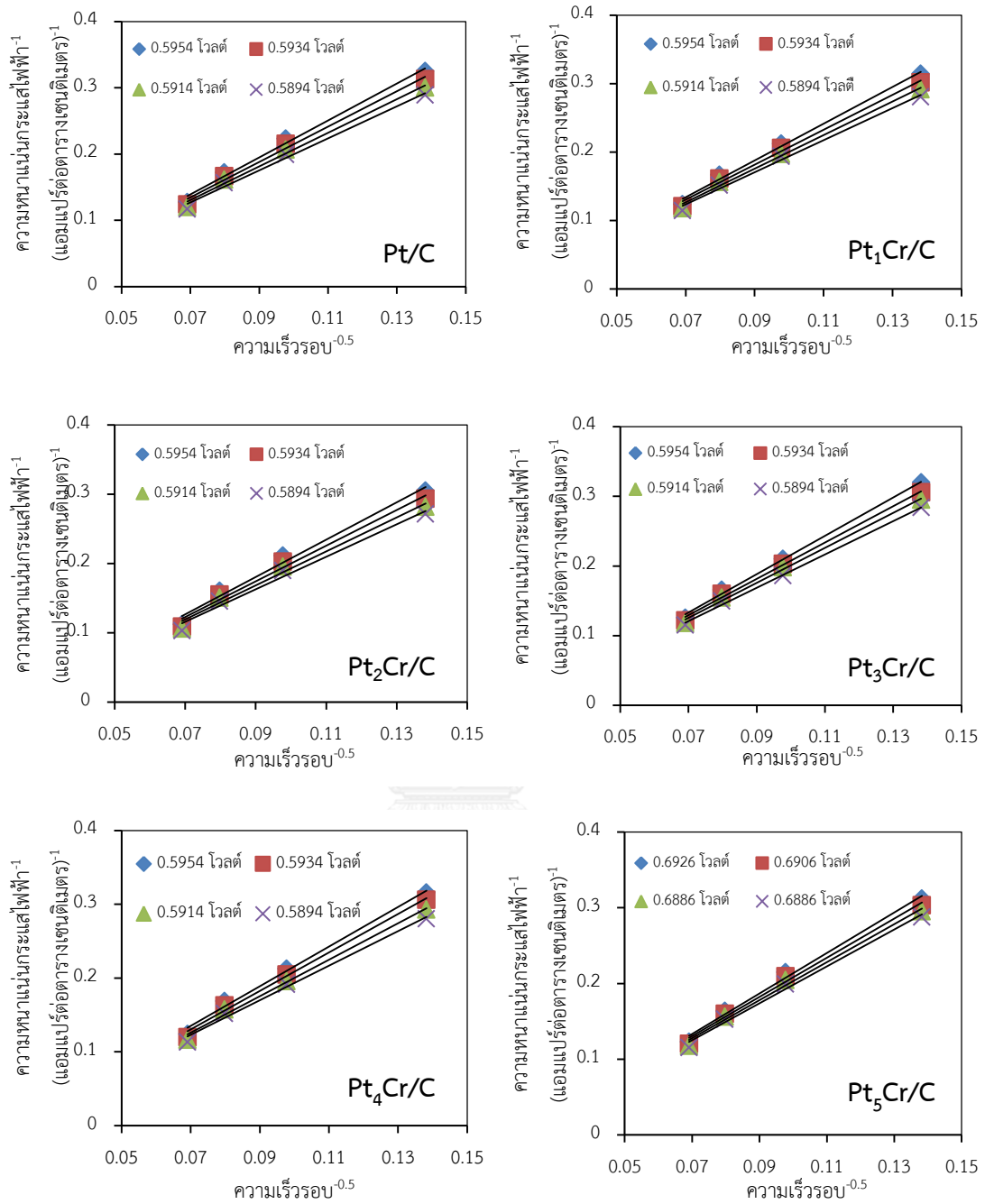
เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C พบว่าให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₄Cr/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึงแม้จะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่น้อยกว่าถึง 1.17 และ 1.97 เท่า ตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโครเมียมในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้มีความเป็นโลหะผสมที่เหมาะสมส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันดีขึ้นเนื่องจากโครเมียมจะเข้าไปปรับเปลี่ยนสมบัติของแพลทินัมทำให้ระยะห่างระหว่างแพลทินัมเหมาะกับการแตกตัวของพันธะออกซิเจนส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยารีดักชันได้เร็วขึ้นจึงช่วยให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดได้ดี [27, 49] ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₅Cr/C แม้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสูงแต่มีความเป็นโลหะผสมต่ำก็ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าน้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C หรือ Pt₄Cr/C แสดงว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาและพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้ความชันที่ได้จากการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{i}$ และ $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ หรือ ภาพที่ 4.7 ยังสามารถนำมาคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการ (4.4) ซึ่งจากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าเข้าใกล้ 4 แสดงว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C เป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน กล่าวคือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคือน้ำ แสดงดังสมการ (4.5)



ตารางที่ 4.2 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$\frac{1}{i_k}$	i_k (แอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)	$\frac{1}{B}$	B	n
Pt/C	0.0460	21.72	2.60	0.3843	3.82
Pt ₁ Cr/C	0.0603	16.57	2.51	0.3984	3.96
Pt ₂ Cr/C	0.0505	19.80	2.52	0.3973	3.95
Pt ₃ Cr/C	0.0450	22.18	2.57	0.3895	3.87
Pt ₄ Cr/C	0.0429	23.30	2.53	0.3949	3.92
Pt ₅ Cr/C	0.0461	21.69	2.56	0.3913	3.88



ภาพที่ 4.7 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C

4.1.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมต่อโครเมียมต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มจะดำเนินการภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน (H₂/O₂) และภาวะไฮโดรเจน/อากาศ (H₂/Air) ภาพที่ 4.8 แสดงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแคโทดและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เป็นขั้วแอโนด ที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรวางเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₁Cr/C Pt₂Cr/C Pt₃Cr/C Pt₄Cr/C และ Pt₅Cr/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรวางเปิดเท่ากับ 0.982 0.972 0.998 0.998 0.997 และ 0.993 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงว่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าช่วงต่ำซึ่งเป็นช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ที่อัตราส่วน 1:1 และ 2:1 มีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นส่งผลให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงถึงแม้จะมีค่าความเป็นโลหะผสมมาก (ตารางที่ 4.1) และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ที่อัตราส่วน 3:1 และ 4:1 พบว่าให้ค่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกันและยังให้ค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C แม้จะมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าถึงเกือบ 2 เท่า ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₅Cr/C ซึ่งมีขนาดพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C แต่มีความเป็นโลหะผสมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C และ Pt₄Cr/C จึงทำให้มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำกว่า แสดงให้เห็นว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเป็นโลหะผสมและพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม นอกจากนี้ยังพบอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C และ Pt₄Cr/C ให้ค่ากัมมันตภาพเชิงมวล (A_m) เท่ากับ 81.33 และ 82.0 มิลลิแอมแปร์ต่อมิลลิกรัมแพลทินัม ตามลำดับ และให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกันซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำข้อมูลจากกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาคำนวณค่าทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของออกซิเจนโดยใช้วิธี Non-linear least squares (NLLS) [55] ดังสมการที่ (4.6) และ (4.7)

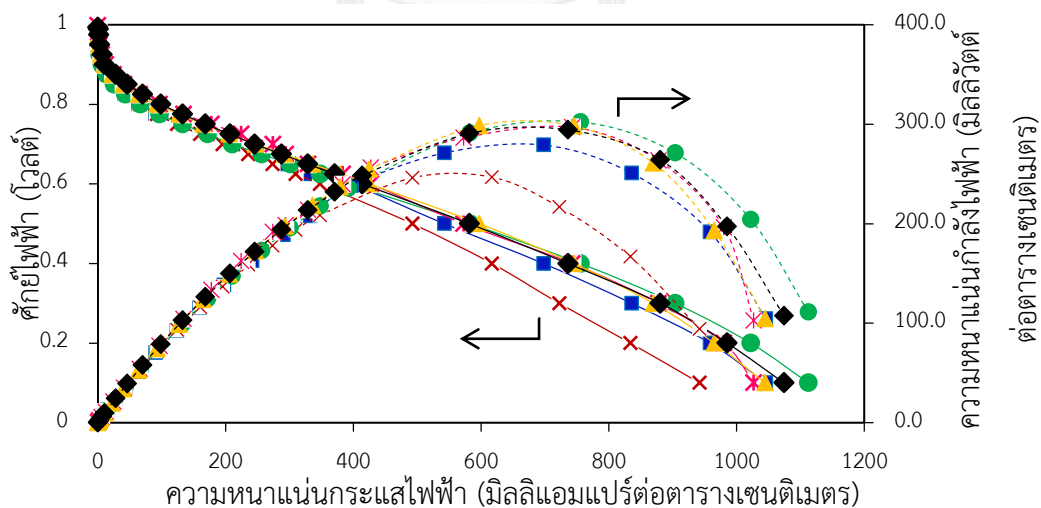
$$E = E_0 - b \log i - iR \quad (4.6)$$

$$\text{เมื่อ} \quad E_0 = E_r - b \log i_0 \quad (4.7)$$

เมื่อ E คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง E_r คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ผันกลับได้ b คือ ความชันทาเฟลของปฏิกิริยารีดักชัน R คือ ความต้านทานในการถ่ายโอนประจุและความต้านทานโอห์มมิกในเซลล์เชื้อเพลิง i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ i_0 คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน

จากตารางที่ 4.3 พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C > Pt₄Cr/C > Pt₅Cr/C > Pt/C > Pt₂Cr/C > Pt₁Cr/C ซึ่งแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์

เมื่อพิจารณาผลของกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₁Cr/C Pt₂Cr/C Pt₃Cr/C Pt₄Cr/C และ Pt₅Cr/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 397.2 347.6 393.0 427.2 424.8 และ 413.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C และ Pt₄Cr/C มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกันและมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากโครเมียมที่เติมลงไปในนั้นทำให้ระยะห่างระหว่าง Pt-Pt และช่องว่าง Pt d -band มีค่าเหมาะสมซึ่งช่วยให้การดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนเกิดได้ดีขึ้นทำให้มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ที่อัตราส่วนอื่น นอกจากนี้พบว่าสภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C และ Pt₄Cr/C มีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (ตารางที่ 4.1) แต่มีสภาพความไม่ชอบน้ำมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จึงช่วยในเรื่องการจัดการน้ำที่เกิดขึ้นในขณะทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิกจึงลดลง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ จึงสูงขึ้น



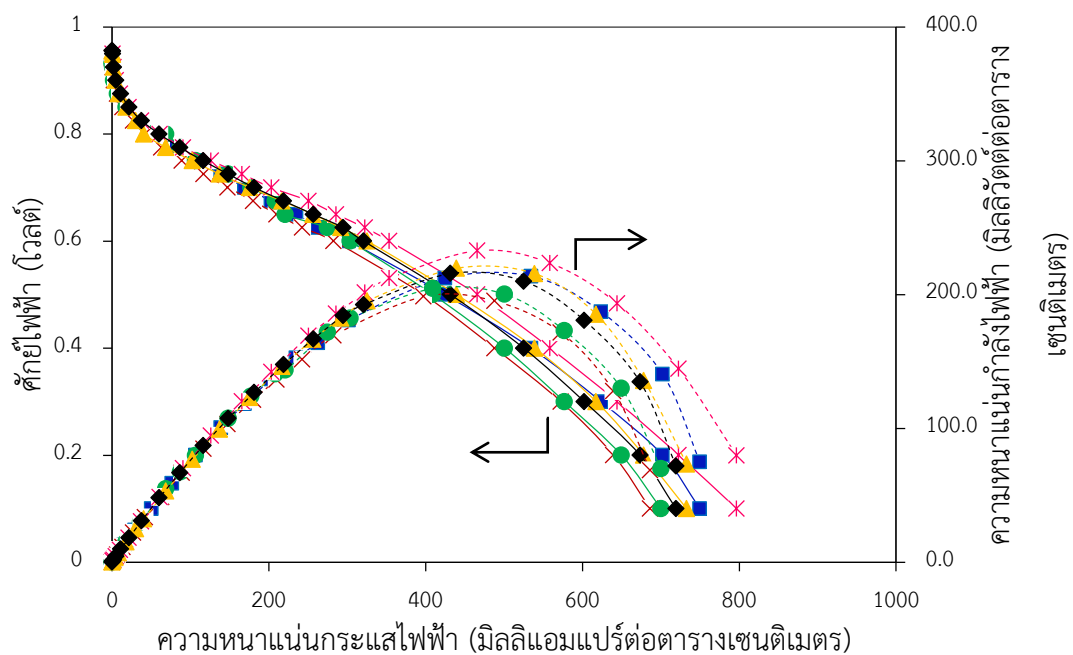
ภาพที่ 4.8 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (■)Pt/C (×)Pt₁Cr/C (●)Pt₂Cr/C Pt₃Cr/C (*)Pt₃Cr/C (▲)Pt₄Cr/C และ (◆)Pt₅Cr/C ภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	$i_{0.9V}$ (mA/cm ²)	A_m (mA/mg)	$i_{0.6V}$ (mA/cm ²)	ตัวแปรจากสมการ. (4.6)			
				$-b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	R (Ω -cm ²)	R^2
Pt/C	7.4	49.3	397.2	73.65	6.95×10^{-7}	0.54	0.9996
Pt ₁ Cr/C	6.8	45.3	347.6	67.83	2.95×10^{-7}	0.57	0.9999
Pt ₂ Cr/C	6.6	44.0	393.0	72.40	5.14×10^{-7}	0.45	0.9978
Pt ₃ Cr/C	12.2	81.33	427.2	70.06	7.21×10^{-7}	0.43	0.9998
Pt ₄ Cr/C	10.8	82.0	424.8	72.22	8.49×10^{-7}	0.38	0.9982
Pt ₅ Cr/C	10.6	70.67	413.8	68.93	7.10×10^{-7}	0.45	0.9978

ภาพที่ 4.9 แสดงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแคโทดและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์เป็นขั้วแอโนด ที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนและอากาศเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₁Cr/C Pt₂Cr/C Pt₃Cr/C Pt₄Cr/C และ Pt₅Cr/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.937 0.941 0.932 0.958 0.955 และ 0.956 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าแตกต่างกันเพียงน้อยเท่านั้น ดังนั้นการแพร่ผ่านของเชื้อเพลิงจึงไม่ส่งผลกระทบต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ พบว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้างดงกล่าวคล้ายกับการทดสอบในภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน แต่มีค่าที่ลดลงเนื่องจากการใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์มีปริมาณออกซิเจนและความบริสุทธิ์น้อยกว่าการใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนซ์จึงทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าต่ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr₁/C และ Pt₄Cr/C ให้ค่ากัมมันตภาพเชิงมวล (A_m) เท่ากับ 32.0 และ 28.0 มิลลิแอมแปร์ต่อมิลลิกรัมแพลทินัมตามลำดับ และยังคงให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ใกล้เคียงกันคือ 4.8 และ 4.2 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.4 และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₁Cr/C Pt₂Cr/C Pt₃Cr/C Pt₄Cr/C

และ Pt₅Cr/C พบว่ามีค่าเท่ากับ 301.6 282.6 303.8 353.8 325.6 และ 320.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการทดสอบในภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ยังคงให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงที่สุดที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ แม้จะใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์ นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบโดยใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์ (ตารางที่ 4.4) ยังมีแนวโน้มทิศทางเดียวกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบโดยใช้ออกซิเจน



ภาพที่ 4.9 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (■)Pt/C (×)Pt₁Cr/C (●)Pt₂Cr/C (◆)Pt₃Cr/C (✱)Pt₄Cr/C (▲)Pt₄Cr/C และ (◆)Pt₅Cr/C ภายใต้ภาวะ ไฮโดรเจนและอากาศ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ 4.4 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ในเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะไฮโดรเจน/อากาศ

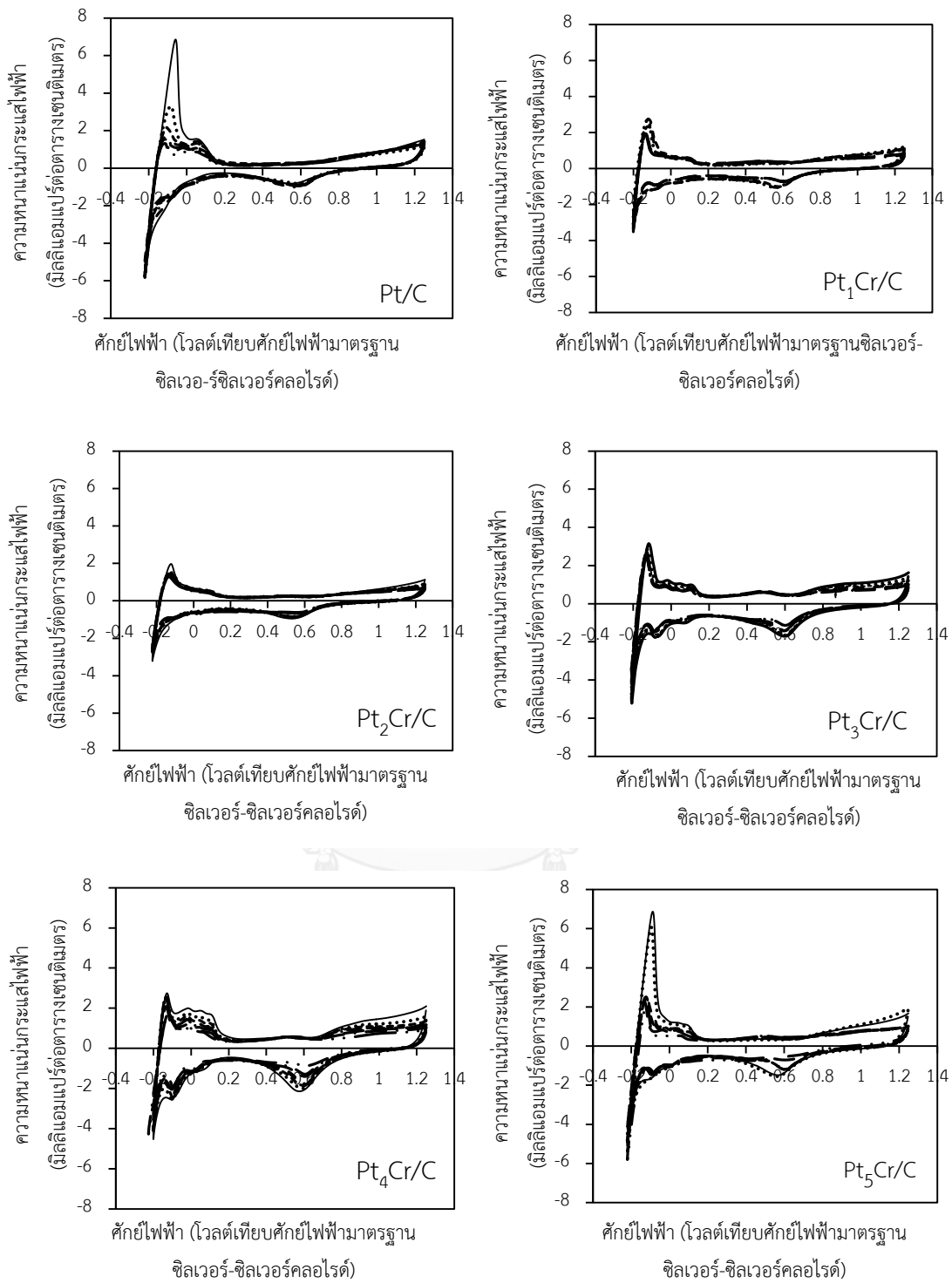
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา γ	$i_{0.9V}$ (mA/cm ²)	A_m (mA/mg)	$i_{0.6V}$ (mA/cm ²)	ตัวแปรจากสมการ (4.6)			
				$-b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	R (Ω -cm ²)	R^2
Pt/C	3.4	22.7	301.6	63.49	5.96×10^{-8}	0.50	0.9992
Pt ₁ Cr/C	1.4	9.33	282.6	56.94	1.49×10^{-8}	0.78	0.9998
Pt ₂ Cr/C	2.0	13.3	303.8	61.40	3.71×10^{-8}	0.22	0.9972
Pt ₃ Cr/C	4.8	32.0	353.8	67.20	6.10×10^{-8}	0.33	0.9912
Pt ₄ Cr/C	4.2	28.0	325.6	61.49	6.18×10^{-8}	1.04	0.9982
Pt ₅ Cr/C	3.8	25.3	320.8	59.51	5.59×10^{-8}	0.89	0.9975

จากการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าสูงที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ คือตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ประมาณ 1.08 เท่า เมื่อทดสอบภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน และ 1.17 เท่า เมื่อทดสอบภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/อากาศ ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C และ Pt₄Cr/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้สูงกว่า Pt/C โดยเฉพาะในภาวะที่ใช้อากาศ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการทำงานในภาวะที่มีปริมาณตัวออกซิแดนซ์ต่ำหรือภาวะที่มีการปนเปื้อนของแก๊สอื่นในตัวออกซิแดนซ์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

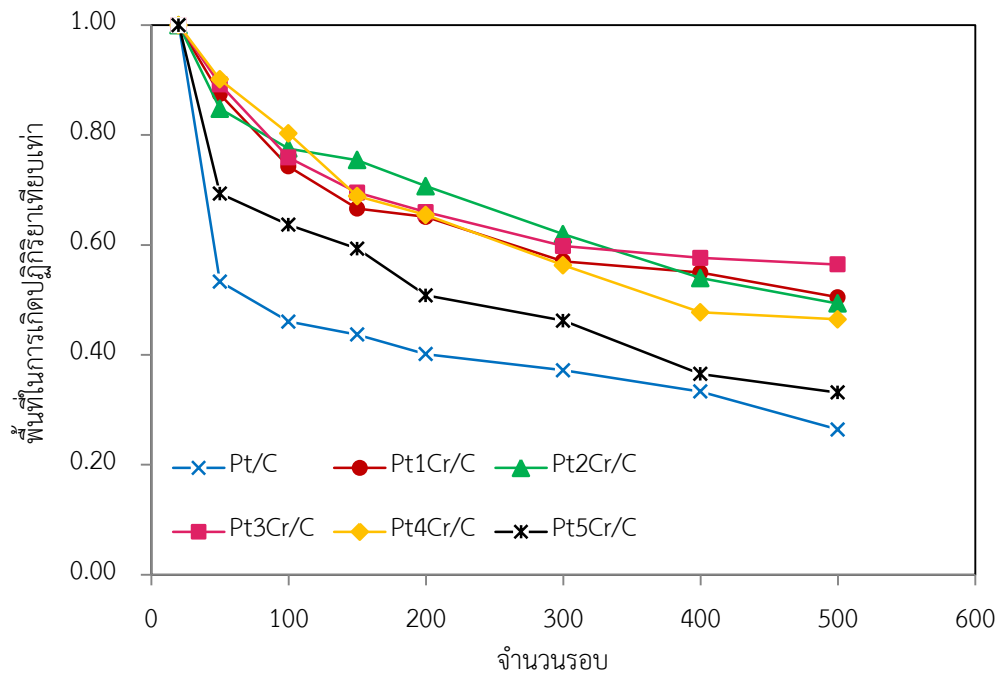
4.1.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ในสารละลายกรด

เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C จะพิจารณาจากการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อผ่านการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีแบบซ้ำในกรดซัลฟูริกที่อิ่มตัวด้วยไนโตรเจนความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 1.25 โวลต์ (ศักย์ไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์) อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตั้งแต่ 20-500 รอบ [29] พบว่าพื้นที่ได้ฟิสิกของการคายซับของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีแนวโน้มลดลงเมื่อจำนวนรอบในการทดลองเพิ่มมากขึ้น แสดงในรูปที่ 4.10 กล่าวคือเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทดสอบเสถียรภาพไปจำนวน 100 รอบ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่ง

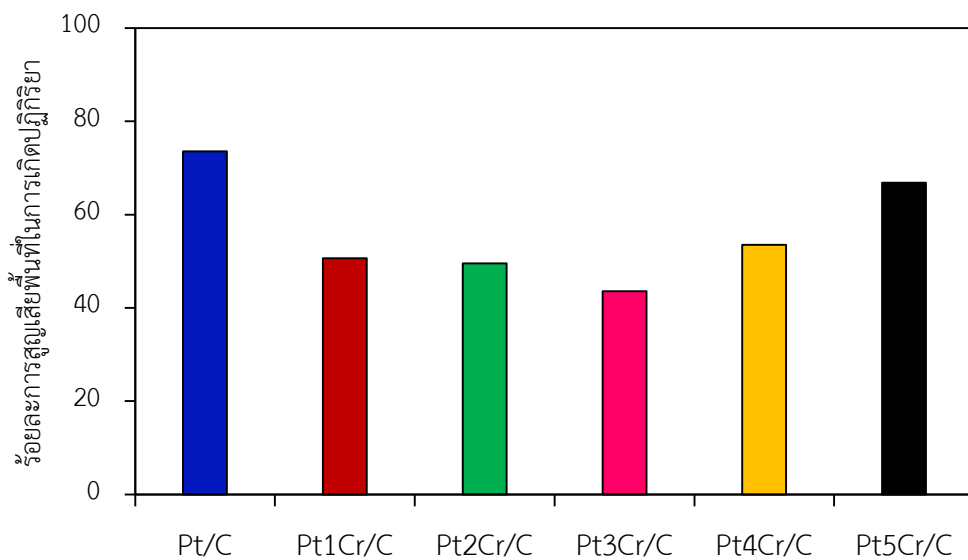
ปฏิกิริยาทุกตัวมีแนวโน้มลดลงโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีการลดลงของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วประมาณร้อยละ 50 ของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเทียบเท่าที่แสดงในภาพที่ 4.11 และเมื่อทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปจนถึงรอบที่ 300 พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ยังคงมีแนวโน้มลดลงในขณะที่พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ทั้ง 5 อัตราส่วน ลดลงเพียงเล็กน้อยและเมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจนครบ 500 รอบ พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาถึงร้อยละ 73.59 เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ที่มีการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 43 - 53 ดังแสดงในภาพที่ 4.12 ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ผ่านการทดสอบเป็นเวลานานจึงทำให้เกิดการรวมตัว การหลอมรวม การละลาย และการพอกพูนย้อนกลับของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C เกิดการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าแสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะ Cr สามารถช่วยลดการหลอมรวมอนุภาคโลหะแพลทินัมจึงช่วยลดการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา [56] เช่นเดียวกับงานวิจัย Sakhivel และคณะ [51] ที่พบว่าเมื่อจำนวนรอบในการป้อนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะลดลงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความเสถียรภาพเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ทั้ง 5 ตัว พบว่าที่อัตราส่วนแพลทินัมต่อโครเมียมในช่วง 1:1 ถึง 3:1 จะช่วยลดการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ซึ่งมีการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุดเพียงร้อยละ 43.55 แต่หากลดปริมาณโครเมียมต่ำกว่าร้อยละ 25 (Pt₄Cr/C และ Pt₅Cr/C) การสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากโครเมียมที่เป็นส่วนผสมของโลหะผสมนั้นมีปริมาณน้อยทำให้ไม่ได้มีส่วนช่วยลดการรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยา



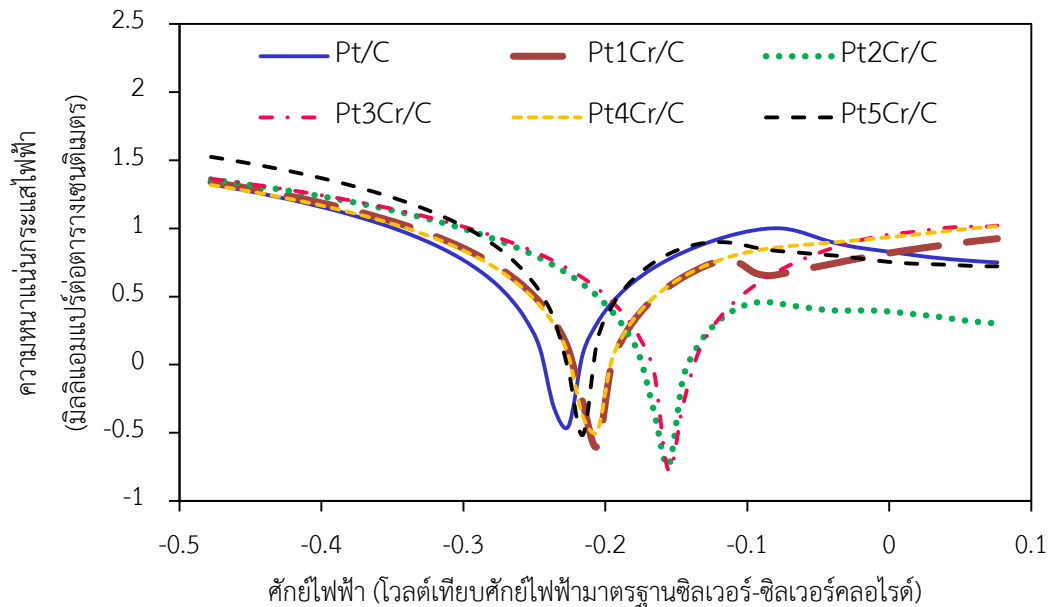
ภาพที่ 4.10 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ที่ 20 รอบ(—) 50 รอบ (.....) 100 รอบ(----) 150 รอบ(- - -) 200 รอบ(- - - -) 300 รอบ(- - -) 400 รอบ (- - - -) และ 500 รอบ(- - - -)



ภาพที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C เทียบกับจำนวนรอบของการทำไซคลิกโวลแทมเมตรีแบบเป็นรอบ



ภาพที่ 4.12 ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C เมื่อผ่านการทดสอบจำนวน 500 รอบ



ภาพที่ 4.13 ศักย์ไฟฟ้าในการกักกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลต่อลิตร อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์

เมื่อทำการทดสอบการกักกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_xCr/C ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.8 ถึง 1.0 โวลต์ (ศักย์ไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์) อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สามารถเกิดการกักกร่อนได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการกักกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C > Pt₅Cr/C > Pt₄Cr/C > Pt₁Cr/C > Pt₂Cr/C > Pt₃Cr/C คือ 9.91 7.49 5.22 3.55 2.40 และ 2.25 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีอัตราการเกิดการกักกร่อนมากในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C มีอัตราการเกิดการกักกร่อนน้อยที่สุดซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.11)

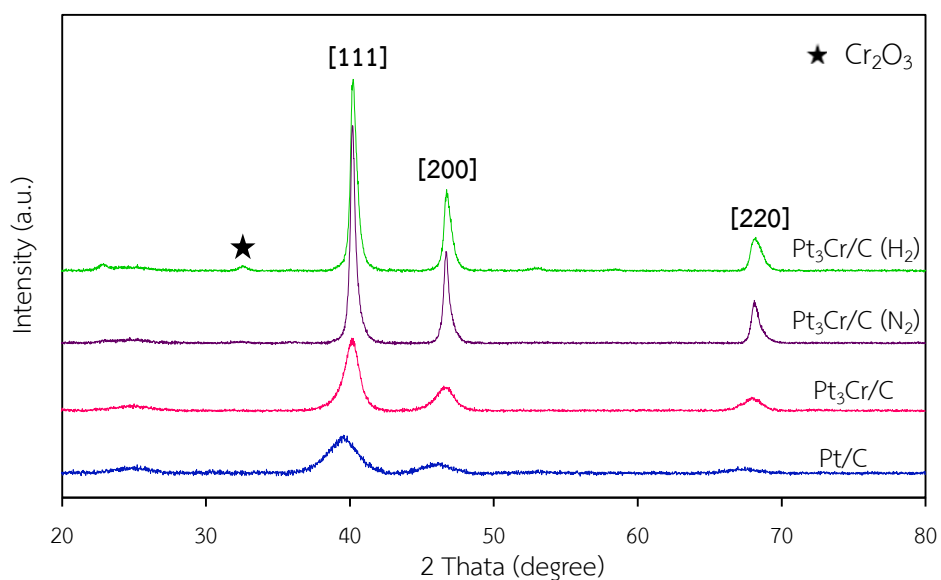
จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมต่อโครเมียมมีผลต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์ในสารละลายกรดและในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₄Cr/C แต่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ ที่ดีกว่าซึ่งเหมาะสมสำหรับการดำเนินงานในสภาวะการทำงานจริงของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังมีเสถียรภาพสูงที่สุดเมื่อทำงานในภาวะกรด

4.2 ผลของปรับสภาพด้วยความร้อน

การทดลองในส่วนที่สองจะศึกษาผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนในแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันในสารละลายกรดและในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยจะศึกษากับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้กัมมันตภาพและเสถียรภาพสูงที่สุดจากการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมา

4.2.1 สันฐานวิทยาและสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนภายใต้แก๊สไฮโดรเจน ($\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}(\text{H}_2)$) และแก๊สไนโตรเจน ($\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}(\text{N}_2)$) เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในภาพที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดยังคงแสดงฟีกของแพลทินัมของระนาบ [111] [200] และ [220] อย่างชัดเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}(\text{H}_2)$ และ $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}(\text{N}_2)$ จะมีค่า 2θ ของระนาบ [111] [200] และ [220] ชยับไปทางตำแหน่ง 2θ ที่เพิ่มขึ้น และมีความเข้มของฟีกสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ โดยจะเห็นการขยับตำแหน่งได้ชัดที่ตำแหน่ง 2θ ของระนาบ [220] [57]



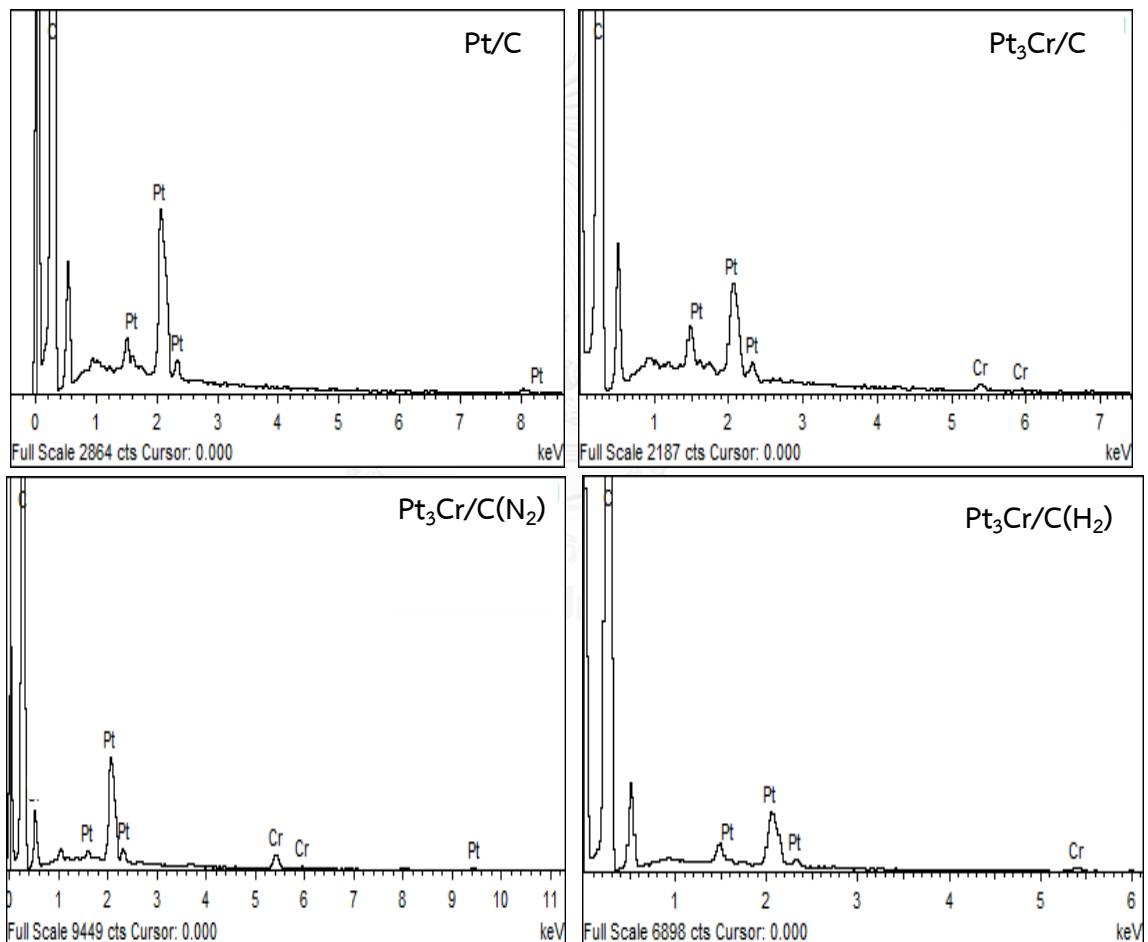
ภาพที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}(\text{N}_2)$ และ $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}(\text{H}_2)$ ด้วยเทคนิค XRD

จากตารางที่ 4.5 พบว่าระยะห่างระหว่างผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(H₂) และ Pt₃Cr/C(N₂) มีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนมีความเป็นโลหะผสมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อน โดยเมื่อคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Debye-Scherrer พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(H₂) และ Pt₃Cr/C(N₂) มีขนาดเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 1.72 และ 2.47 เท่าตามลำดับ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C (ตารางที่ 4.5) ซึ่งมีลักษณะเดียวกันกับการปรับสภาพด้วยความร้อนในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃M/C (M = Co Ni) [46] PtV/C [58] PtW/C [59] PtFe/C [60] ทั้งนี้เป็นผลมาจากการหลอมรวมของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน ส่งผลให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังพบพิก Cr₂O₃ ใน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(H₂) ที่ 2θ ประมาณ 32.56° แต่ไม่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) เช่นเดียวกับงานวิจัย Jeon และคณะ [36, 57] ที่พบพิก Cr₂O₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา PtCr/C ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน/แก๊สอาร์กอน (5.2 mol.% H₂) ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโครเมียมและออกซิเจนที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพผิวด้วยกรดเกิดเป็น Cr₂O₃ (4Cr + 3O₂ → 2Cr₂O₃) โดยมีแก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวกระตุ้นและรีดิวซ์

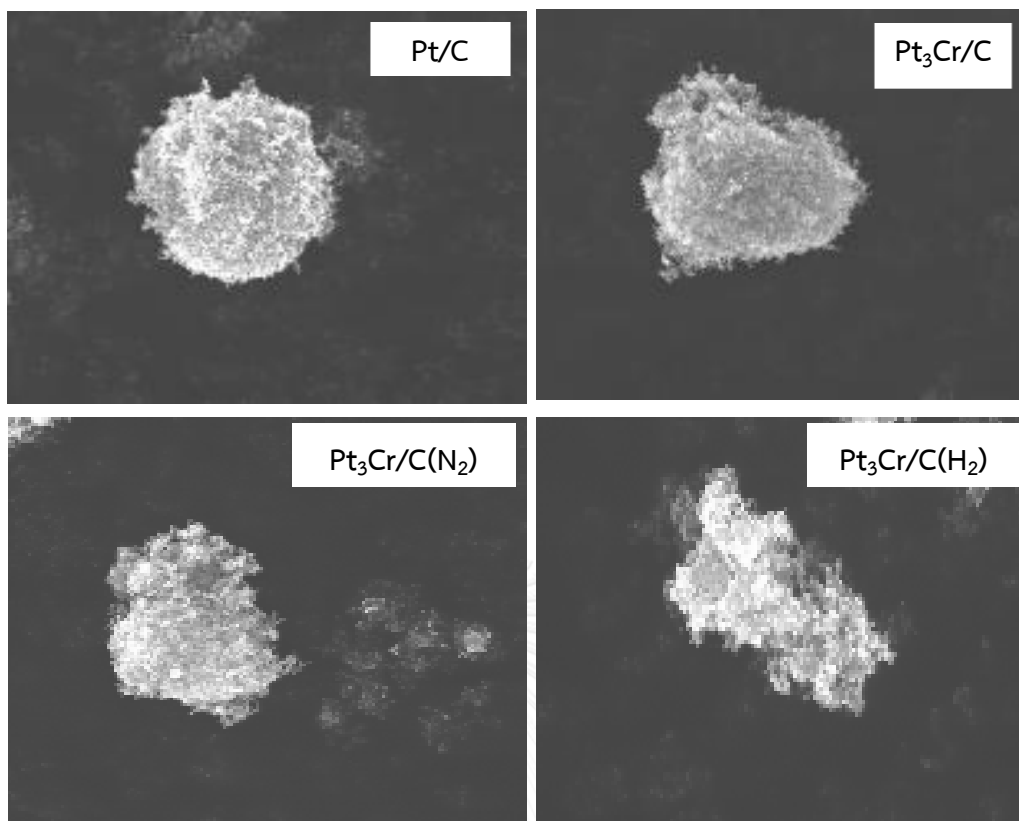
ตารางที่ 4.5 ระยะห่างระหว่างผลึก [220] แลตทิซพารามิเตอร์ ขนาดผลึก ร้อยละโดยอะตอมและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระยะห่างระหว่างผลึก <i>d</i> -spacing (นาโนเมตร) [220]	แลตทิซพารามิเตอร์ (นาโนเมตร)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยอะตอม Pt : Cr	พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม) แพลทินัม)	สภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)	มุมมองสัมผัส (องศา)
Pt/C	0.1388	0.2776	5.85	100	109.39	21.96	139.08
Pt ₃ Cr/C	0.1377	0.2753	7.41	76 : 24	55.40	17.11	150.26
Pt ₃ Cr/C(N ₂)	0.1375	0.2750	18.27	75 : 25	44.02	23.45	148.48
Pt ₃ Cr/C(H ₂)	0.1373	0.2746	12.73	78 : 22	54.08	17.99	143.84

เพื่อตรวจสอบปริมาณโลหะแพลทินัมต่อโครเมียมที่มีในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม จึงทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX (ภาพที่ 4.15) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(N_2)$ ยังคงมีอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_3Cr/C ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(H_2)$ มีแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ตารางที่ 4.5) เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนมีสมบัติเป็นสารรีดิวซ์ จึงอาจทำการรีดิวซ์แพลทินัมไอออนที่อาจเหลือจากการรีดิวซ์ด้วยกระบวนการทางเคมีกลายเป็นโลหะแพลทินัมส่งผลให้ปริมาณแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(H_2)$ เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และจากภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM (ภาพที่ 4.16) พบว่าการปรับสภาพด้วยความร้อนทำให้โครงสร้างและรูปร่างของอนุภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน



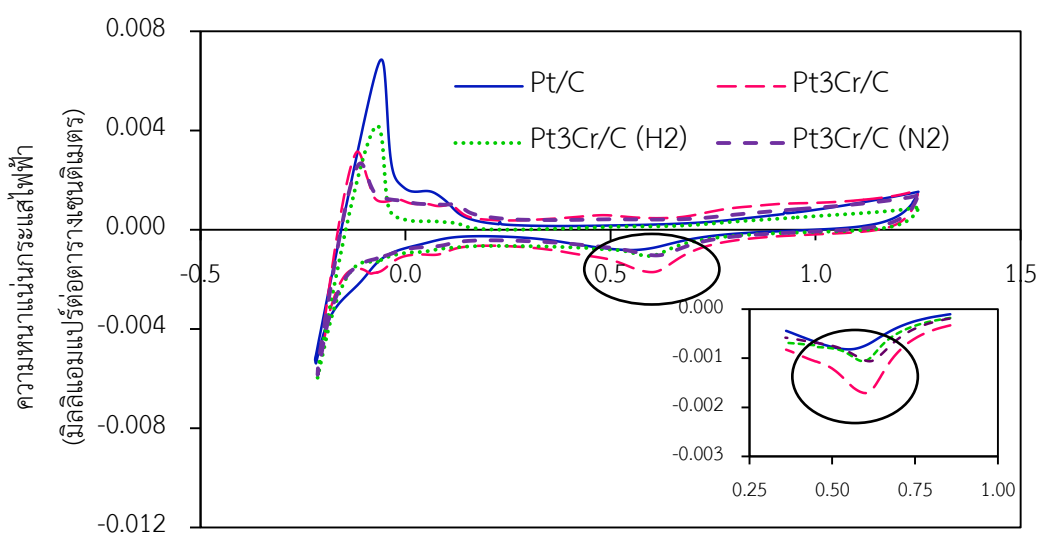
ภาพที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt_3Cr/C $Pt_3Cr/C(N_2)$ และ $Pt_3Cr/C(H_2)$ ด้วยเทคนิค EDX



ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 10,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂)

จากผลการทดสอบพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 1.25 โวลต์ (ศักย์ไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์) อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าลักษณะรูปแบบการเกิดไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ยังคงปรากฏรูปแบบพีกหลักของการเกิดปฏิกิริยาจำนวน 7 พีกเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C และ Pt/C (ภาพที่ 4.17) แต่มีความสูงต่ำของพีกที่แตกต่างกันเป็นผลเนื่องจากลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน เมื่อพิจารณาพีกการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัมหรือพีกการรีดักชันของออกซิเจน (Pt-O reduction) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C และ Pt/C พบว่าการปรับสภาพด้วยความร้อนทั้งภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนทำให้พีกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขยับไปทางค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้นแสดงว่าการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัมเกิดได้ง่ายขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วย

ความร้อน ทั้งนี้เป็นผลจากการให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ระยะห่างระหว่างแพลทินัมมีค่าลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.5 ส่งผลให้มีระยะห่างระหว่างแพลทินัมที่เหมาะสมในการแตกตัวและดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาคผนวก ค) ที่ผ่านการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยพิจารณาจากการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ 20 รอบแรก พบว่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นเท่ากับ 109.39 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ซึ่งสูงกว่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ทั้งที่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนและไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนประมาณ 1.97-2.49 เท่า เนื่องจากขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนจึงทำให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า และเมื่อพิจารณาสภาพการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) มีสภาพนำไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C และ Pt₃Cr/C(H₂) ถึง 1.07 1.37 และ 1.30 เท่า ตามลำดับ แต่พบว่าการปรับสภาพด้วยความร้อนทั้งในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนมีสภาพความขบข่น้ำมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากความร้อนที่ใช้ในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปปรับเปลี่ยนโครงสร้างและลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง



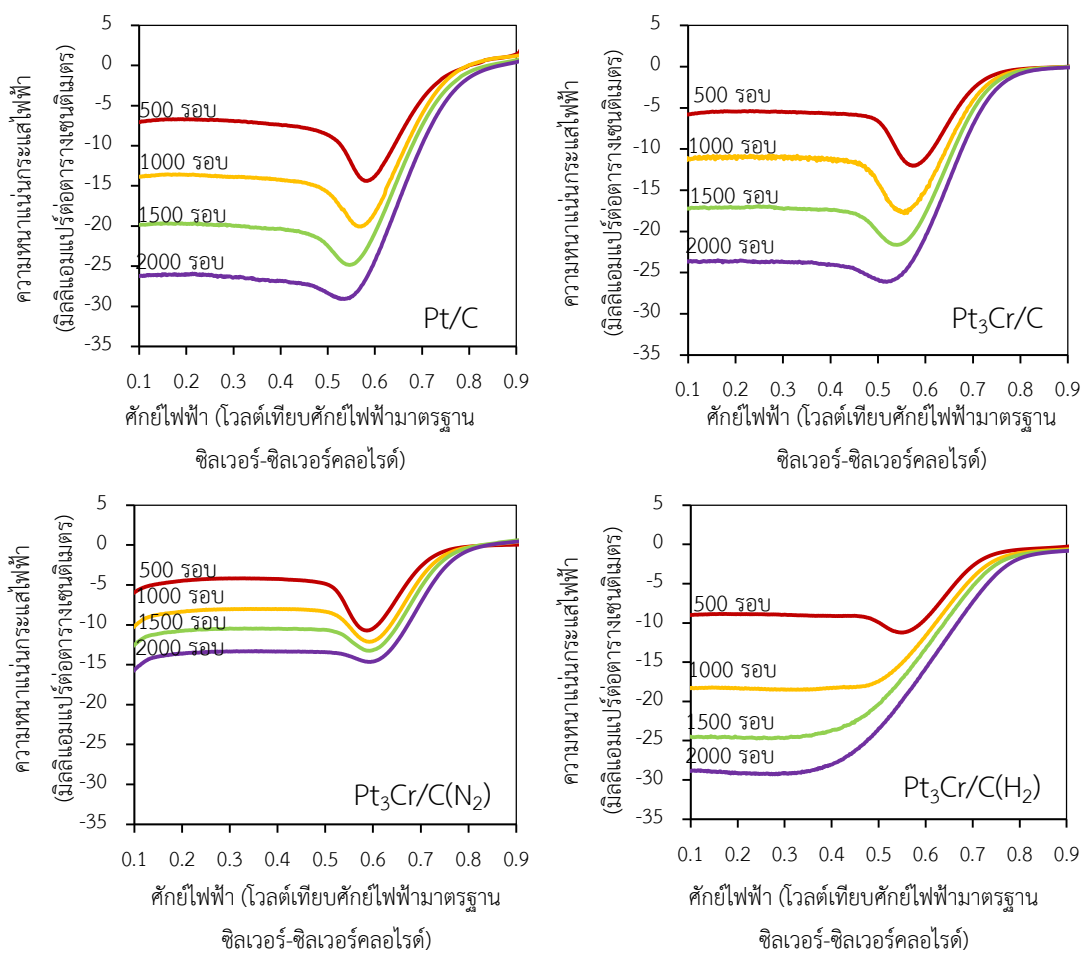
ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์)

ภาพที่ 4.17 การเปรียบเทียบการเกิดไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ที่ 20 รอบ

4.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.2.1 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายกรด

การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพความร้อนโดยใช้เทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีเช่นเดียวกันกับการทดลองในส่วนแรกจะดำเนินการในสารละลายกรดซัลฟูริกที่อิ่มตัวด้วยออกซิเจนความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 1.0 โวลต์ อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และป้อนออกซิเจนแบบต่อเนื่อง

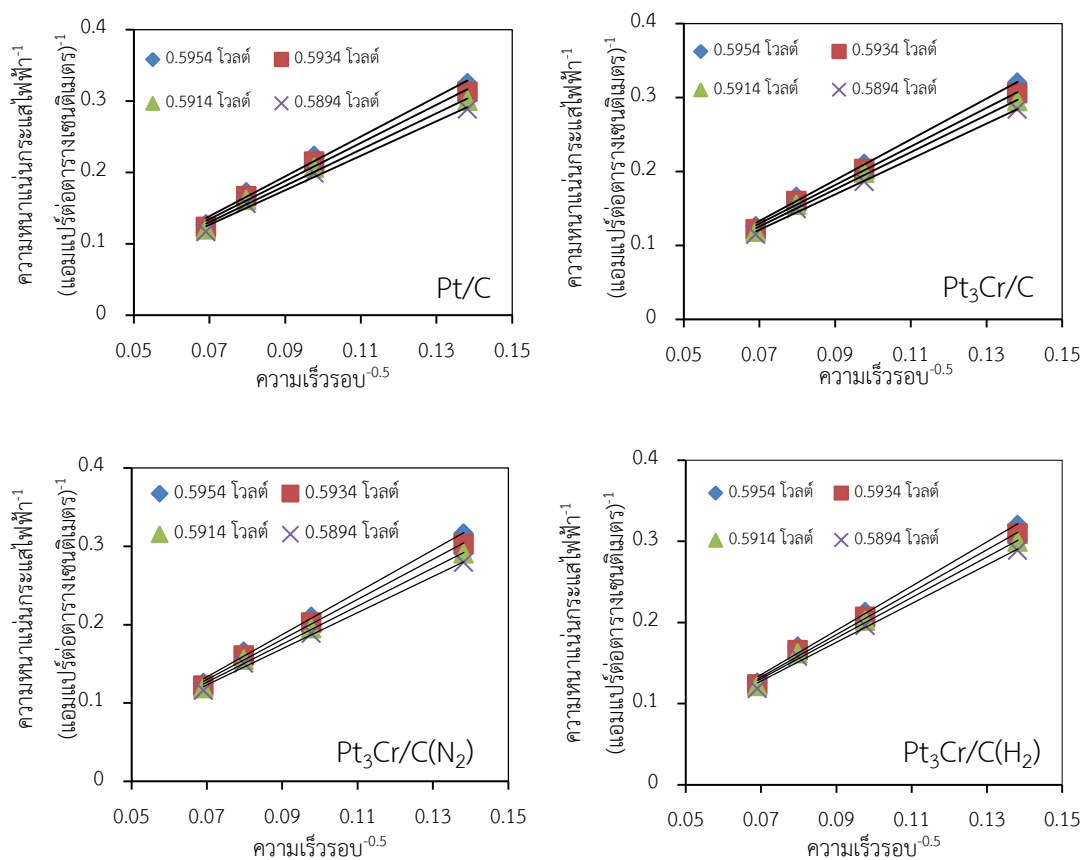


ภาพที่ 4.18 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ที่ความเร็วรอบการหมุน 500 – 2,000 รอบ

ภาพที่ 4.18 แสดงโวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt₃Cr/C ที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนที่ความเร็วรอบของการหมุน 500 1,000 1,500 และ 2,000 รอบ พบว่าโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีรูปแบบคล้ายกัน โดยมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า 3 ช่วงเช่นเดียวกันกับการทดลองในส่วนแรก เมื่อนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Koutecky-Levich ดังสมการที่ (4.3) และ (4.4) (ภาพที่ 4.18) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของเท่ากับ 26.11 และ 25.38 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ถึง 1.18 และ 1.14 เท่า ตามลำดับ และมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึง 1.20 และ 1.17 เท่า ตามลำดับ แสดงว่าแม้การปรับสภาพด้วยความร้อนจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นและมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่ทำให้สมบัติความเป็นโลหะผสมเพิ่มมากขึ้น (ตารางที่ 4.5) และสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้นส่งผลให้มีกัมมันตภาพที่สูงขึ้น เมื่อพิจารณาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ยังคงให้ค่าจำนวนอิเล็กตรอนใกล้เคียงกับ 4 (ภาพที่ 4.19) แสดงว่าการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนไม่ส่งผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยความร้อน

ตารางที่ 4.6 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$\frac{1}{i_k}$	i_k (A/cm ²)	$\frac{1}{B}$	B	n
Pt/C	0.0460	21.72	2.60	0.3843	3.82
Pt ₃ Cr/C	0.0450	22.18	2.57	0.3895	3.87
Pt ₃ Cr/C(N ₂)	0.0383	26.11	2.52	0.3974	3.95
Pt ₃ Cr/C(H ₂)	0.0394	25.38	2.56	0.3907	3.88

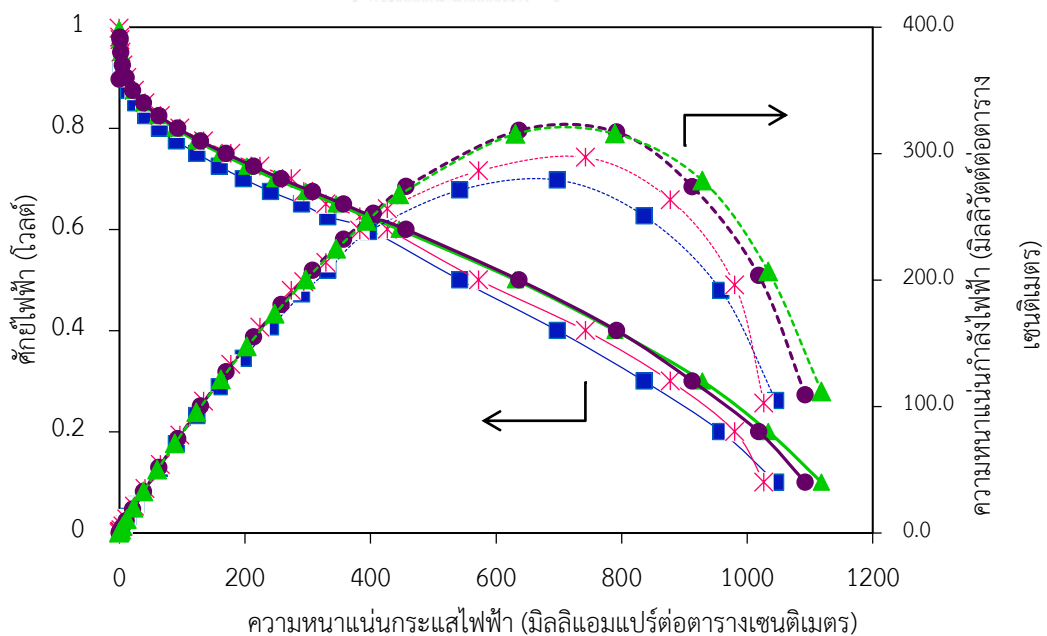


ภาพที่ 4.19 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(H₂)

4.2.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล

ภาพที่ 4.20 แสดงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแคโทด ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์เป็นขั้วแอโนด ที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.982 0.998 0.997 และ 0.996 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าแตกต่างกันเพียงน้อย แสดงว่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเชื้อเพลิงไม่ส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C (ตารางที่ 4.7) นอกจากนี้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(N_2)$ และ $Pt_3Cr/C(H_2)$ มีค่ากัมมันตภาพเชิงมวล (A_m) เท่ากับ 78.7.0 และ 80.0 มิลลิแอมแปร์ต่อมิลลิกรัมแพลทินัม ซึ่งเมื่อนำข้อมูลจากกราฟโพลารไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาคำนวณค่าทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยใช้วิธี Non-linear least squares (NLLS) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(N_2)$ และ $Pt_3Cr/C(H_2)$ มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_3Cr/C ถึง 1.56 และ 1.65 เท่า ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาถึงกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(N_2)$ และ $Pt_3Cr/C(H_2)$ ยังคงให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_3Cr/C โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ สูงถึง 456.8 และ 446.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนทั้งภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนมีสภาพความไม่ชอบน้ำลดลงเมื่อเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_3Cr/C ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนแต่ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_3Cr/C (ตารางที่ 4.5) โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(N_2)$ ที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 23.45 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_3Cr/C ถึง 1.07 และ 1.37 เท่า ตามลำดับ จึงช่วยลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิกได้ดีกว่าจึงทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_3Cr/C



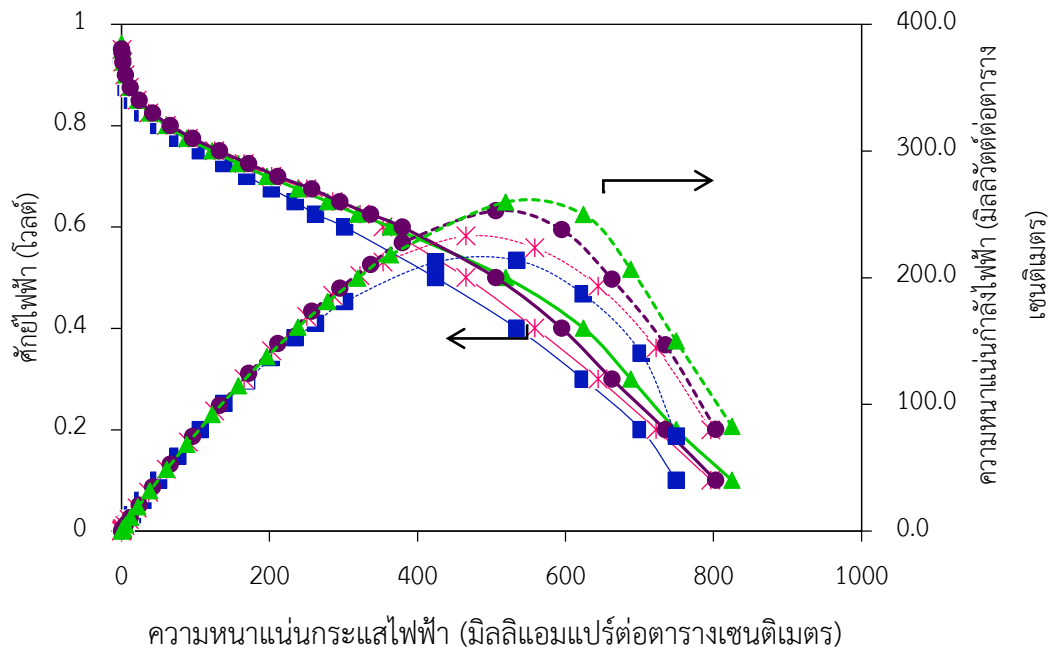
ภาพที่ 4.20 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (■)Pt/C (*) Pt_3Cr/C (●) $Pt_3Cr/C(N_2)$ และ (▲) $Pt_3Cr/C(H_2)$ ภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ 4.7 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ในเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$i_{0.9v}$ (mA/cm ²)	A_m (mA/mg)	$i_{0.6v}$ (mA/cm ²)	ตัวแปรจากสมการ (4.6)			
				$-b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	R (Ω -cm ²)	R^2
Pt/C	7.4	49.3	397.2	73.65	6.95×10^{-7}	0.54	0.9996
Pt ₃ Cr/C	12.2	81.33	427.2	70.06	7.21×10^{-7}	0.43	0.9998
Pt ₃ Cr/C (H ₂)	12.0	80.0	446.0	73.37	1.12×10^{-6}	0.47	0.9958
Pt ₃ Cr/C (N ₂)	11.8	78.7	456.8	74.94	1.18×10^{-6}	0.35	0.9986

ภาพที่ 4.21 แสดงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแคโทดและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์เป็นขั้วแอโนด ที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนและอากาศเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

เมื่อพิจารณาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าช่วงต่ำและกลางซึ่งเป็นช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาและการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิกตามลำดับ พบว่าการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะคล้ายกันกับการทดสอบในภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน แต่มีค่าที่ลดลงเนื่องจากใช้ออกซิเจนในอากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์แทนออกซิเจนบริสุทธิ์ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) มีค่ากัมมันตภาพเชิงมวล (A_m) เท่ากับ 36.0 และ 37.3 มิลลิแอมแปร์ต่อมิลลิกรัมแพลทินัมและยังคงให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ใกล้เคียงกันคือ 5.6 และ 5.4 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ตารางที่ 4.8) ซึ่งให้ค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ถึง 1.17 และ 1.13 เท่าตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ของตัวเร่ง Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) พบว่ามีค่าเท่ากับ 301.6 353.8 363.4 และ 379.4 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันกับการทดสอบในภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) ยังคงให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดแม้ในสภาวะการทดสอบด้วยอากาศ



ภาพที่ 4.21 การเปรียบเทียบสมรรถนะ (—) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (- - -) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (■)Pt/C (*)Pt₃Cr/C (●)Pt₃Cr/C(N₂) และ (▲)Pt₃Cr/C(H₂) ภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและอากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

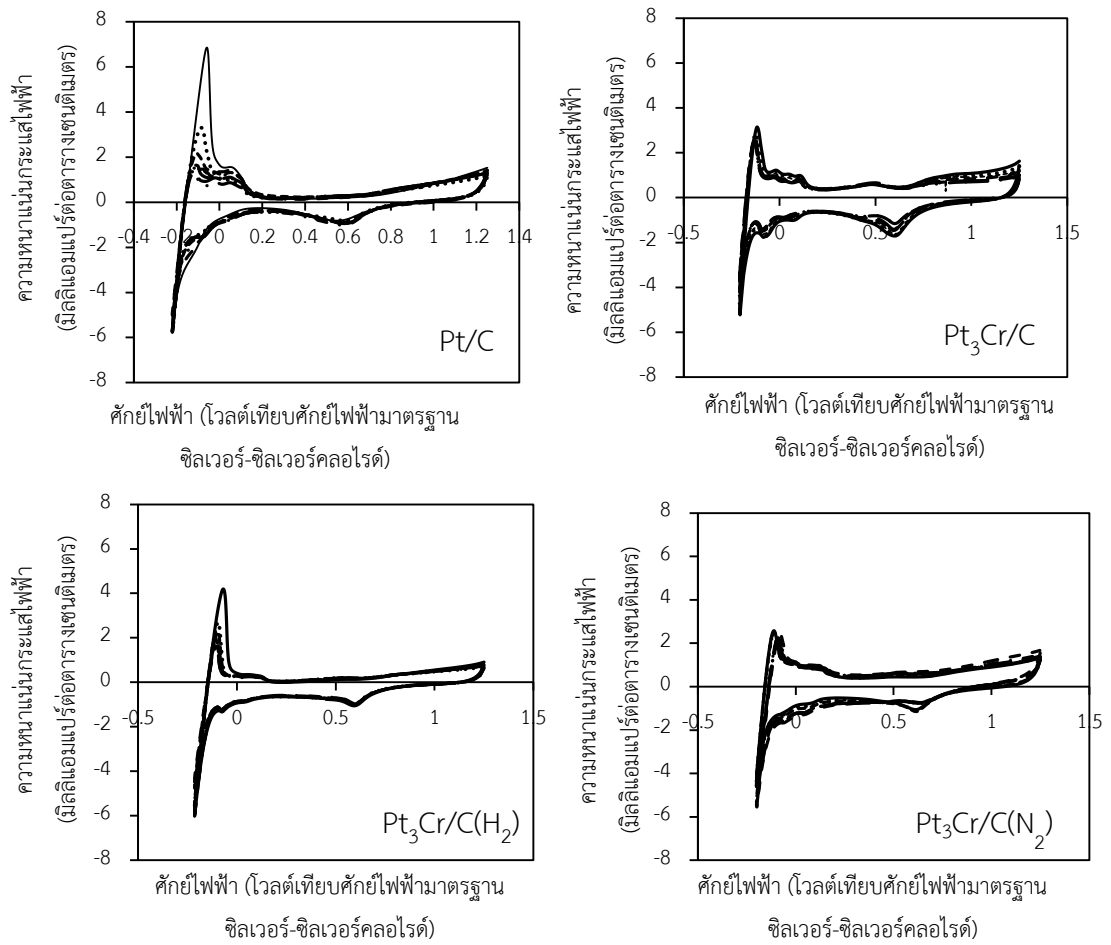
ตารางที่ 4.8 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ในเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะไฮโดรเจนและอากาศ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$i_{0.9V}$ (mA/cm ²)	A_m (mA/mg)	$i_{0.6V}$ (mA/cm ²)	ตัวแปรจากสมการ (4.6)			
				$-b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	R (Ω -cm ²)	R^2
Pt/C	3.4	22.7	301.6	63.49	5.96×10^{-8}	0.50	0.9992
Pt ₃ Cr/C	4.8	32.0	353.8	67.20	6.10×10^{-8}	0.33	0.9912
Pt ₃ Cr/C (H ₂)	5.6	37.3	363.4	63.48	1.16×10^{-7}	0.64	0.9999
Pt ₃ Cr/C (N ₂)	5.4	36.0	379.4	64.48	1.19×10^{-7}	0.36	0.9990

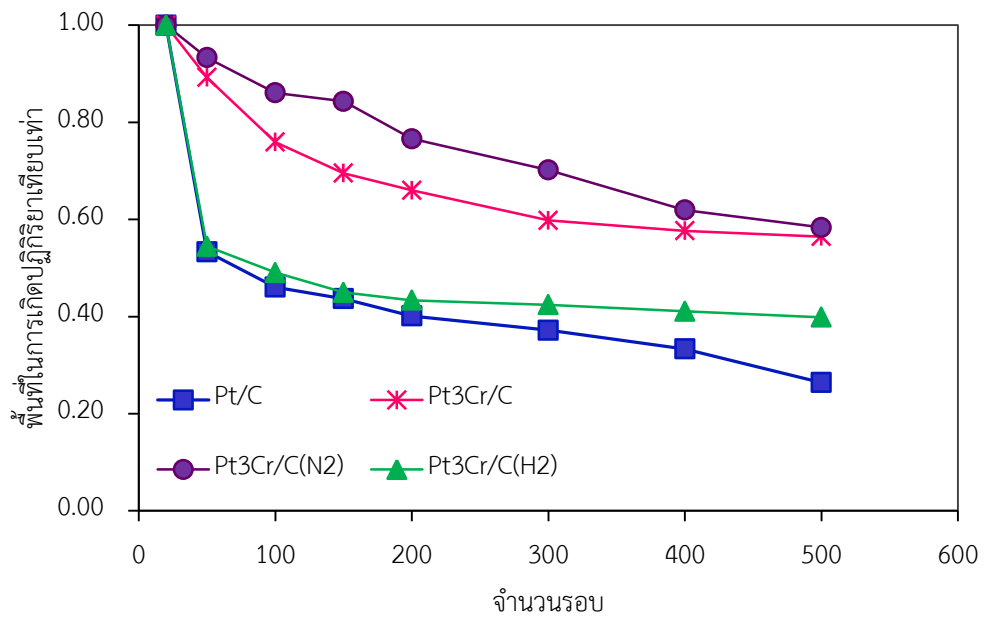
4.2.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายกรด

เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt₃Cr/C ที่ไม่ผ่านและผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนทั้งใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนจะพิจารณาจากการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรีแบบซ้ำในกรดซัลฟูริกที่อิ่มตัวด้วยไนโตรเจน ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 1.25 โวลต์ อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตั้งแต่ 20-500 รอบ

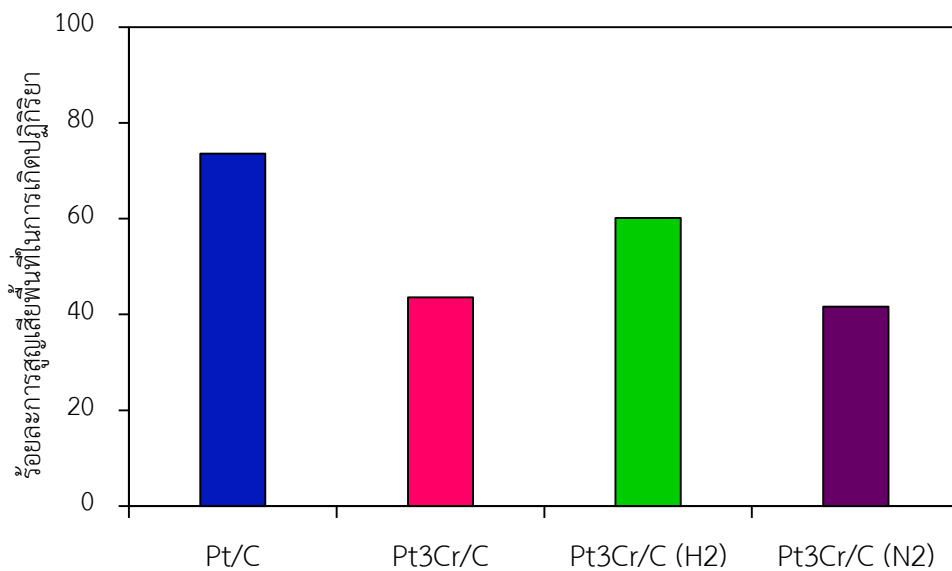
เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 50 100 150 200 300 400 และ 500 รอบ พบว่าพื้นที่ที่ได้กราฟฟีกของการคายซับของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีแนวโน้มลดลงแสดงในรูปที่ 4.22 เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทดสอบเสถียรภาพไปจำนวน 500 รอบ พบว่าการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pt/C > Pt₃Cr/C(H₂) > Pt₃Cr/C > Pt₃Cr/C(N₂) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) (ภาพที่ 4.23 และ 4.24) มีการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 41.65 ซึ่งน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพความร้อน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(H₂) มีการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาร้อยละ 60.15 ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C ถึง 1.38 เท่า ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการปรับสภาพด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนทำให้เกิดโครเมียมออกไซด์ (Cr₂O₃) บนโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง Cr₂O₃ เป็นสารประกอบที่ละลายได้ง่ายในภาวะกรดโดยสามารถแตกตัวออกไป Cr³⁺ ที่ความเป็นกรด-เบสต่ำกว่า 3.8 ตามแผนภาพ Pourbaix (ภาพที่ 4.25) [61] ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพลดลง



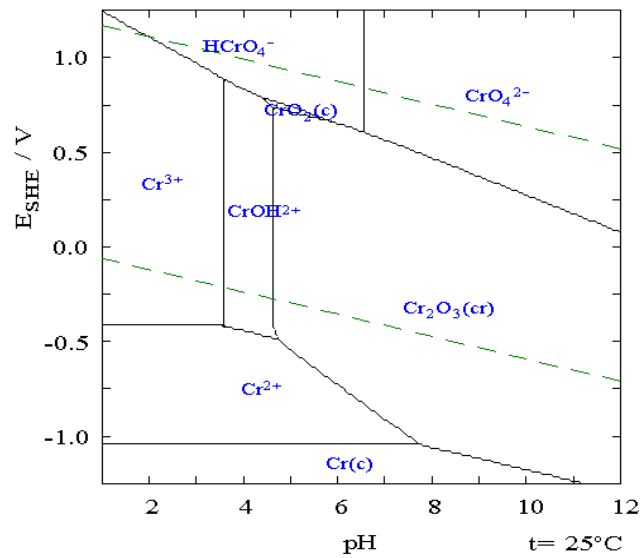
ภาพที่ 4.22 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C, Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ที่ 20 รอบ(—) 50 รอบ(.....) 100 รอบ(----) 150 รอบ(- - -) 200 รอบ(-· - · -) 300รอบ(- - -) 400 รอบ(-·-·-) และ 500 รอบ(-·-·-)



ภาพที่ 4.23 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) เทียบกับจำนวนรอบของการทำไซคลิกโวลแทมเมตรีแบบเป็นรอบ

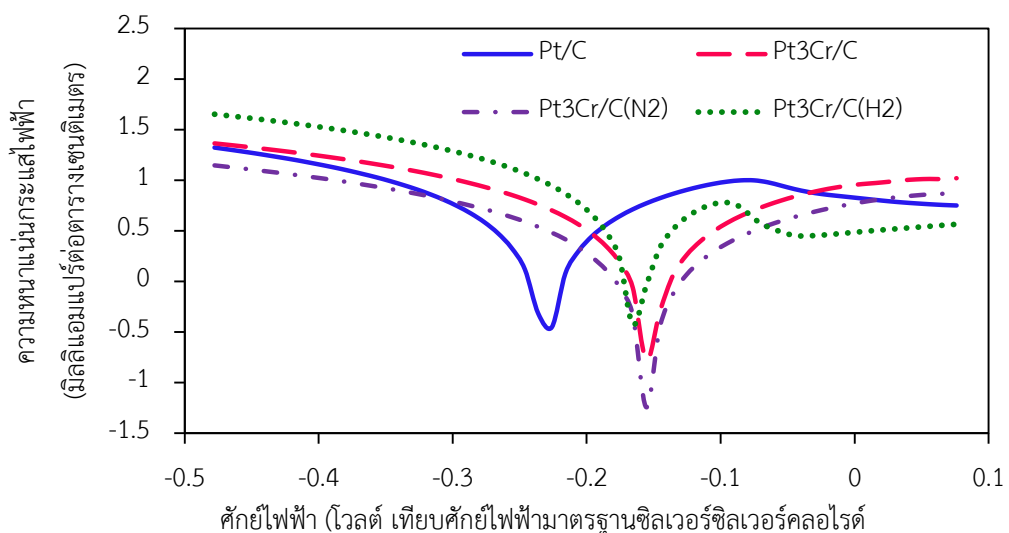


ภาพที่ 4.24 ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) จำนวน 500 รอบ



ภาพที่ 4.25 แผนภาพ Pourbaix ของโครเมียม [62]

เมื่อทำการทดสอบการกัดกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.8 ถึง 1.0 โวลต์ อัตราการกัดกร่อนศักย์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังแสดงในภาพที่ 4.26 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการกัดกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(H₂) > Pt/C > Pt₃Cr/C > Pt₃Cr/C(N₂) คือ 9.96 9.91 2.25 และ 1.74 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₃Cr/C(N₂) มีอัตราการเกิดการกัดกร่อนน้อยที่สุด



ภาพที่ 4.26 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt₃Cr/C Pt₃Cr/C(N₂) และ Pt₃Cr/C(H₂) ในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลต่อลิตร อัตราการกัดกร่อนศักย์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษากัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtCr/C เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยแบ่งการทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและโครเมียมที่อัตราส่วน X:1 เมื่อ X คือ 1 2 3 4 และ 5 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของโครเมียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_xCr/C ก็จะมีขนาดเพิ่มขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงแต่จะมีความเป็นโลหะผสมที่มากขึ้นเช่นกันโดยพิจารณาจากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ลดลงและเมื่อทำการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายกรดและในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโครเมียมมากกว่าร้อยละ 33 (Pt_1Cr/C และ Pt_2Cr/C) จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์ต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นน้อย ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_3Cr/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_4Cr/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึงแม้จะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่น้อยกว่าเนื่องจากมีความเป็นโลหะผสมที่เหมาะสมต่อการแตกตัวเป็นอะตอมของโมเลกุลของออกซิเจนและให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึงกำลังไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ทั้งในการทดสอบภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน และภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/อากาศ โดยเฉพาะในภาวะที่ใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์ซึ่งมีปริมาณของออกซิเจนน้อย นอกจากนี้ในการทดสอบเสถียรภาพด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจำนวน 500 รอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_3Cr/C มีการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่า Pt/C และ Pt_xCr/C ที่อัตราส่วนอื่นๆ เนื่องจากการเติมโลหะ Cr สามารถช่วยลดการหลอมรวมอนุภาคโลหะแพลทินัมจึงช่วยลดการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา

ส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของการปรับสภาพด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_3Cr/C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนและไนโตรเจนต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงและในสารละลาย พบว่าการปรับสภาพด้วยความร้อนส่งผลให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่จะช่วยให้ความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เมื่อทำการทดสอบกัมมันตภาพในสารละลายกรดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_3Cr/C(N_2)$ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt_3Cr/C ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนและที่ผ่านการปรับ

สภาพด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 456.8 และ 379.4 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ภายใต้ภาวะไฮโดรเจน/ออกซิเจน และไฮโดรเจน/อากาศ ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}(\text{N}_2)$ ยังให้เสถียรภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ ในการทดสอบในสารละลายกรดจำนวน 500 รอบ โดยพบว่าการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่าร้อยละ 42

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนในภาวะแก๊สไฮโดรเจน



รายการอ้างอิง

1. ภิษานทวี เวชพฤติ, พลังงานและสภาวะแวดล้อม (Energy and Environment). สมาคมวิศวกรรมปรับอากาศแห่งประเทศไทย.
2. มณฑาสินี หอมหวาน, Renewable Energy: A New Way to Save Our Environment. Executive Journal.
3. มะลิ หุ่นสม, เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์และการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555. กรุงเทพมหานคร.
4. Liu, Z., et al., Pt Alloy Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. Catalysis Reviews, 2013. **55**(3): p. 255-288.
5. Chris Rayment, S.S., Introduction to Fuel Cell Technology. Department of Aerospace and Mechanical Engineering University of Notre Dame 2003.
6. Types of fuel cells. Available from, <http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>, [30-04-2016].
7. Sun, L., et al., Fabrication and performance test of a catalyst-coated membrane from direct spray deposition. Solid State Ionics, 2008. **179**(21-26): p. 960-965.
8. Garraín, D., Y. Lechón, and C.d.l. Rúa, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) in Automotive Applications: Environmental Relevance of the Manufacturing Stage. Smart Grid and Renewable Energy, 2011. **02**(02): p. 68-74.
9. Wolf, V.H., A.G. and Arnold, L., Handbook of fuel cells-Fundamentals Technology and Applications, Vol.2. John Wiley & Sons, 2003.
10. PARTS OF A FUEL CELL. Available from, <http://energy.gov/eere/fuelcells/parts-fuel-cell#gdl>, [01-05-2016].
11. Layers and primary flows of a PEMFC. Available from; <http://kdavies4.github.io/FCSys/>, [01-05-2016].
12. Qingfeng Li, R.H., Jens Oluf Jensen, and Niels J. Bjerrum, Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. Chemistry Materials, 2003. **15**: p. 4896-4915.

13. Gas Diffusion Layers. Available from, <http://fuelcellsetc.com/store/Layers>, [28-04-2016].
14. Jayakumar, A., et al., A technical review on gas diffusion, mechanism and medium of PEM fuel cell. *Ionics*, 2014. **21**(1): p. 1-18.
15. กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์. Available from, <http://tamagozilla.blogspot.com/2012/02/mo-memoir-monday-13-february-2555.html>, [28-04-2016].
16. Litster, S. and G. McLean, PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 2004. **130**(1-2): p. 61-76.
17. Dicks, A.L., The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006. **156**(2): p. 128-141.
18. Ji, M. and Z. Wei, A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Energies*, 2009. **2**(4): p. 1057-1106.
19. Liu, H., et al., Experimental Study and Comparison of Various Designs of Gas Flow Fields to PEM Fuel Cells and Cell Stack Performance. *Frontiers in Energy Research*, 2014. **2**.
20. Xiao Zi Yuana, H.W., Jiujun Zhanga, David P. Wilkinson, Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processing. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2005. **8**: p. 257-267.
21. Uhm, S., H.J. Lee, and J. Lee, Understanding underlying processes in formic acid fuel cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2009. **11**(41): p. 9326-36.
22. Zhang, R.B.a.J., PROTON EXCHANGE MEMBRANE or POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE (PEM) FUEL CELLS. Available from, <http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-f04-fuel-cells-pem.htm>, [30-05-2016].
23. Kinoshita, K., *Electrochemical oxygen technology*. John Wiley & Sons, 1992.
24. YEAGER, E., ELECTROCATALYSTS FOR O₂ REDUCTION. *Electrochimica Acta*, 1984. **29**(11): p. 1527-1537.
25. Gasteiger, H.A.G., J., *Fuel Cells*. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis Reviews*, 2008. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.**

26. L. Xiong, A.M.K., A. Manthiram, Pt-M (M = Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2002. **4**: p. 898–903.
27. Sung, Y., J. Hwang, and J.S. Chung, Characterization and activity correlations of Pt bimetallic catalysts for low temperature fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(6): p. 4007-4014.
28. Hamada, S., et al., Preparation of supported Pt-M catalysts (M=Mo and W) from anion-exchanged hydrotalcites and their catalytic activity for low temperature NO-H₂-O₂ reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **74**(3-4): p. 197-202.
29. Termpornvithit, C., N. Chewasatn, and M. Hunsom, Stability of Pt-Co/C and Pt-Pd/C based oxygen reduction reaction electrocatalysts prepared at a low temperature by a combined impregnation and seeding process in PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012. **42**(3): p. 169-178.
30. Napapat Chaisubanan, K.P., Hugues Vergnes, François Senocq, Mali Hunsom, Stability of TiO₂ Promoted PtCo/C Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2016. **11**: p. 1012 - 1028.
31. 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**: p. 205-211.
32. Sakamoto, R., et al., Effect of high oxygen reduction reaction activity of octahedral PtNi nanoparticle electrocatalysts on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 2014. **269**: p. 117-123.
33. Dubau, L., et al., Atomic-scale restructuring of hollow PtNi/C electrocatalysts during accelerated stress tests. *Catalysis Today*, 2016. **262**: p. 146-154.
34. Yang, D.-S., et al., Highly efficient supported PtFe cathode electrocatalysts prepared by homogeneous deposition for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(18): p. 13681-13688.

35. Yao, J. and Y. Yao, Experimental study of characteristics of bimetallic Pt–Fe nano-particle fuel cell electrocatalyst. *Renewable Energy*, 2015. **81**: p. 182-196.
36. Jeon, M.K., Y. Zhang, and P.J. McGinn, A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(19): p. 5318-5325.
37. Rivera Gavidia, L.M., et al., Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **184**: p. 12-19.
38. Wang, B., Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2005. **152**: p. 1-15.
39. Bezerra, C.W.B., et al., A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2007. **173**(2): p. 891-908.
40. Inoue, H., et al., Influence of heat-treatment of Ketjen Black on the oxygen reduction reaction of Pt/C catalysts. *Journal of Power Sources*, 2012. **220**: p. 173-179.
41. Schmittinger, W. and A. Vahidi, 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.
42. Lei Tang, B.H., Kristin Persson, Cody Friesen, Ting He, Karl Sieradzki, and Gerbrand Ceder, Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, 1990. **20**: p. 537-548.
43. MUKERJEE, S., Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, 1990. **20**: p. 537-548.
44. Holby, E.F., et al., Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen. *Energy & Environmental Science*, 2009. **2**(8): p. 865.
45. Degradation processes of Pt nanoparticles on carbon support. Available from, <http://d-nb.info/1021976377/34>, [29-04-2016].

46. Myoung-ki Min, J.C., Kyuwoong Cho, Hasuck Kim, Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**: p. 4211–4217.
47. Hui Yang, N.s.A.-V., Jean-Michel Le´ger, and Claude Lamy, Tailoring, Structure, and Activity of Carbon-Supported Nanosized Pt-Cr Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Pure and Methanol-Containing Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**: p. 1938–1947.
48. ANTOLINI, E., Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004. **34**: p. 563-576.
49. Antolini, E., et al., Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005. **36**(3): p. 355-362.
50. Rao, C.V., et al., Synthesis and electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-supported Pt₃Co and Pt₃Cr alloy nanoparticles. *Carbon*, 2011. **49**(3): p. 931-936.
51. Sakthivel, M., et al., Highly Active and Stable Pt₃Cr/C Alloy Catalyst in H₂-PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015. **162**(8): p. F901-F906.
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. Lopes, T., E. Antolini, and E. Gonzalez, Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(20): p. 5563-5570.
54. AJ. Bard, L.R.F., *Electrochemical method: Fundamentals And Applications*. Wiley New York, 1980.
55. E. Antolini , L.G., A. Pozio , E. Passalacqua, Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC. *Journal of Power Sources*, 1999. **77**: p. 136-142.
56. Cho, Y.-H., et al., Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(3): p. 378-381.

57. Jeon, M.K. and P.J. McGinn, Co-alloying effect of Co and Cr with Pt for oxygen electro-reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2012. **64**: p. 147-153.
58. Ermete Antolini , R.R.P., Edson A. Ticianelli Electro catalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum/vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 2002. **48**: p. 263-270.
59. Xiong, L. and T. He, Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction. *Electrochemistry Communications*, 2006. **8**(10): p. 1671-1676.
60. Xiong L, M.A., Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005(152): p. A697–A703
61. Cubicciotti D, L.L., The Pourbaix Diagram for Cr with Fe and the stress corrosion cracking of stainless Steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985. **4**(132): p. 987-988.
62. Pourbaix of Chromium. Available from, <http://www.appliedspeciation.com/Chromium-Diagrams.html>, [30-04-2016].



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ X-rays diffraction (XRD)

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซพารามิเตอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ XRD สามารถคำนวณได้ จากสมการของแบร็ก (Bragg's Law) ดังสมการที่ (ก.1) และ (ก.2)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ก.1})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + l^2 + k^2}{a^2} \quad (\text{ก.2})$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots$ (จำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกัน)

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d -spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice)

2θ คือ ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ และ h, k, l คือ เลขแสดงระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาคผนวก ข

การหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย X-rays diffraction (XRD)

การคำนวณหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ XRD สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer ดังสมการที่ (ข.1)

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

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

โดยทั่วไปแล้วจากการวิเคราะห์ข้อมูลต่างๆจากเทคนิค XRD ค่า $\beta_{2\theta}$ และค่า θ_{max} จะอยู่ในหน่วยองศา แต่ในสมการที่ (ข.1) ต้องใช้หน่วยเรเดียน ดังนั้นจึงต้องเปลี่ยนค่าให้อยู่ในหน่วยเรเดียนโดยใช้สมการที่ (ข.2)

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

- เมื่อ Rad คือ ค่ามุมในหน่วยเรเดียน และ
 Deg คือ ค่ามุมในหน่วยองศา

ตัวอย่างการคำนวณหาอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

$$\beta_{2\theta} = 2.848 \quad \text{rad}$$

$$2\theta = 67.45 \text{ degree} \quad \text{ดังนั้น} \quad \theta = 33.73 \text{ degree} \text{ or } 0.588 \text{ rad}$$

$$\cos \theta = \cos(0.588) = 0.831$$

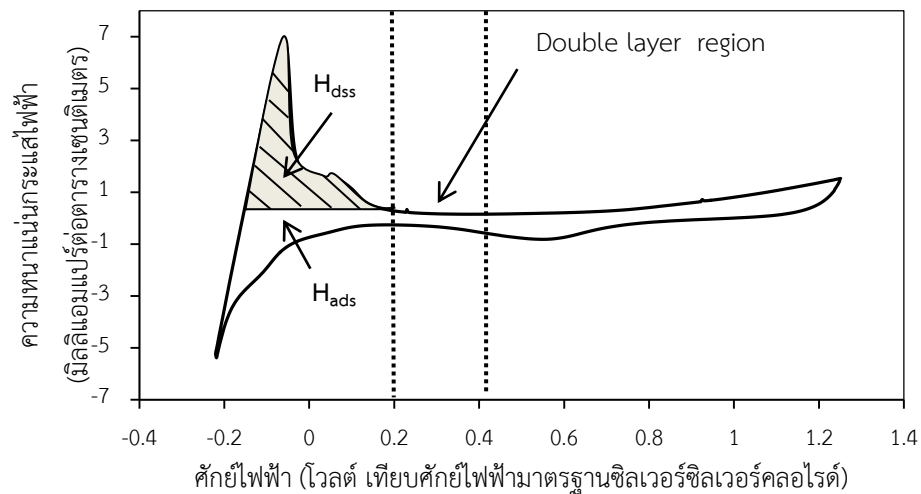
เพราะฉะนั้น

$$L = \frac{0.9 \times 15.4}{2.848 \times 0.831} = 5.85 \text{ nm.}$$

ภาคผนวก ค

การคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม OriginPro 9

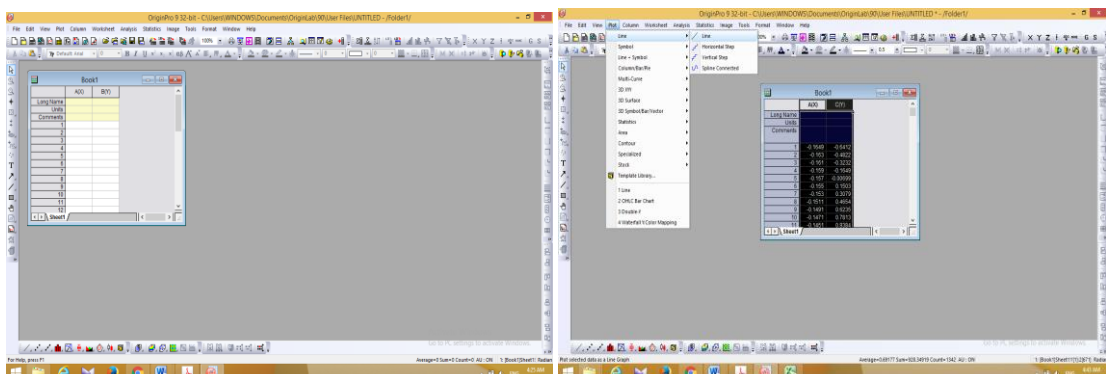
การศึกษาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีสามารถคำนวณได้จากกราฟจากโวลแทมโมแกรมบริเวณฟีกของการคายซับไฮโดรเจนจนถึงขั้นประจุไฟฟ้าคู่ (ภาพที่ ค.1)



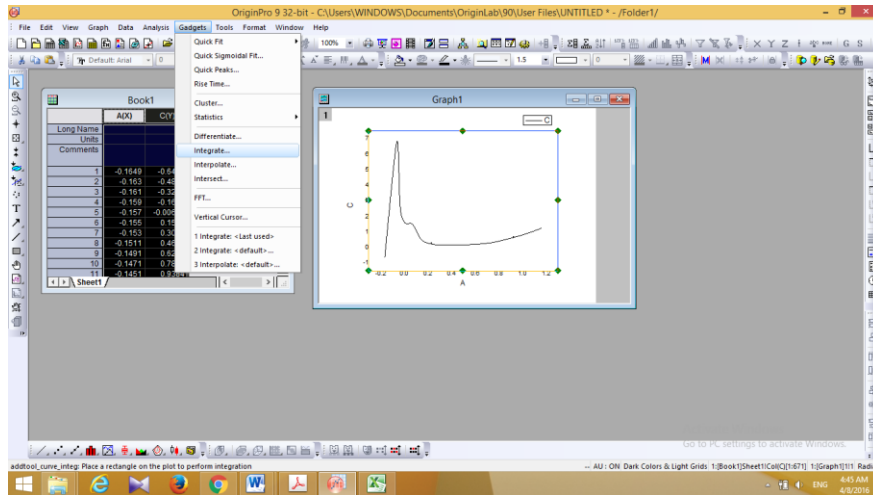
ภาพที่ ค.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงบริเวณพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่ใช้ในการคำนวณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยวิธีการคำนวณนั้นจะใช้ซอฟต์แวร์ช่วยในการคำนวณผ่านโปรแกรม OriginPro 9 โดยมีขั้นตอนดังนี้

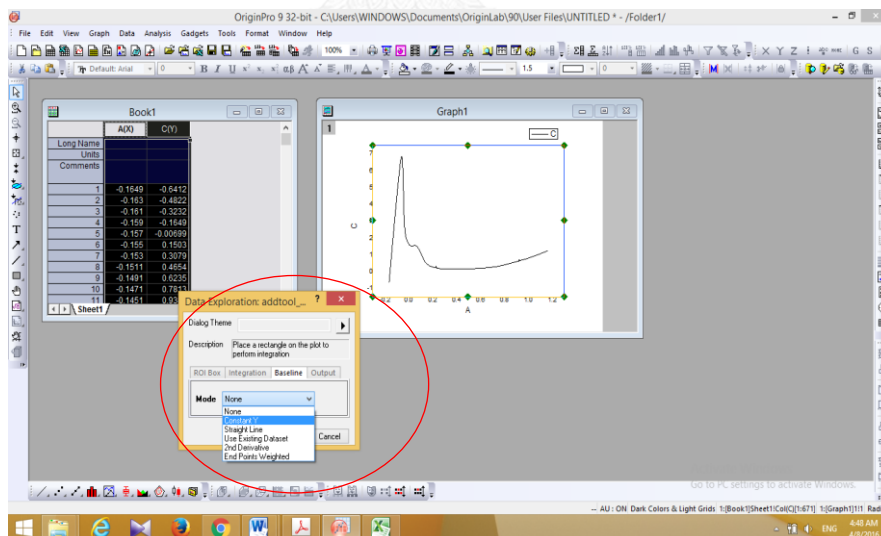
1. เข้าสู่โปรแกรม OriginPro 9 จะปรากฏกล่องใส่ข้อมูลบนหน้าจอ เลือกช่วงข้อมูลที่ต้องการคำนวณจากไฟล์ Excel มาใส่แกน X และ Y ในกล่องใส่ข้อมูลจากนั้นไฮไลท์กล่องข้อมูลแล้วคลิกที่แถบเครื่องมือ Plot → Line เพื่อสร้างกราฟ



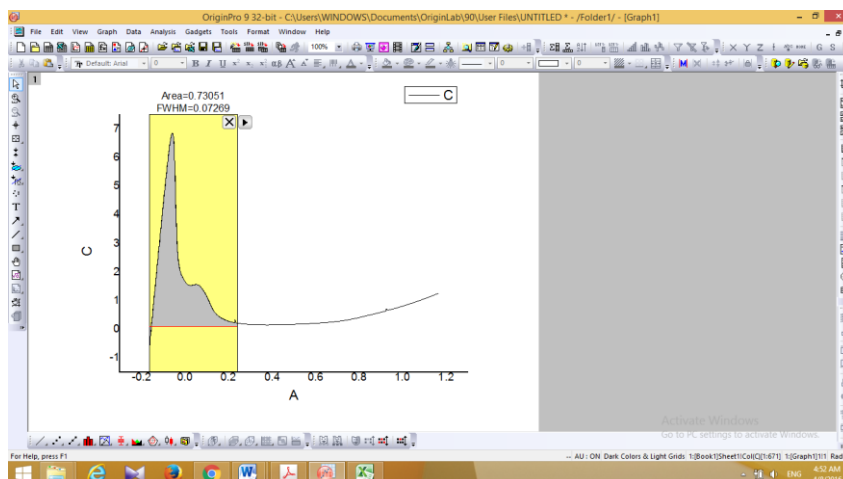
2. คลิกตรงบริเวณพื้นที่กราฟให้เกิดเป็นรูปสี่เหลี่ยมล้อมรอบกราฟ จากนั้นเลือกที่แถบเครื่องมือ Gadgets → Integrate เพื่อคำนวณหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ



3. หลังจากเลือก Integrate แล้วจะปรากฏหน้าต่างที่สามารถกำหนดขอบเขตในการอินทิเกรตได้ จากนั้นคลิก Baseline เลือก Constant Y แล้วปรับค่าแกน Y ให้ตรงกับเส้น double layer charging current แล้วกำหนดขอบเขตพื้นที่ที่ต้องการ จะคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ



4. เมื่อได้พื้นที่ใต้กราฟแล้วสามารถหาข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (Electrochemical surface area, ECSA) ได้ ดังสมการที่ (ค.1)



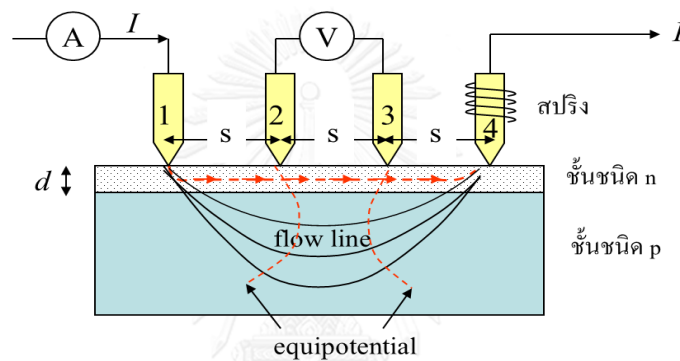
$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \quad (\text{ค.1})$$

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

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe

Four point probe เป็นเทคนิคที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกน (In-plane conductivity) ใช้วัดค่าความต้านทานของตัวอย่าง ส่วนประกอบของเครื่อง four point probe แสดงดังภาพที่ ง.1 ซึ่งประกอบไปด้วยแท่งโลหะขนาดเล็ก 4 อัน ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี เป็นขั้วไฟฟ้าและให้กระแสไฟฟ้าคงที่จากแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงผ่านขั้วคู่ที่อยู่ด้านนอก (ตำแหน่ง 1 และ 4) แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วคู่ที่อยู่ด้านใน (ตำแหน่ง 2 และ 3) แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า



ภาพที่ ง.1 ส่วนประกอบของการวัดค่าการนำไฟฟ้า

วิธีการคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า(Electrical conductivity)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่พ่นลงบนกระจกมาทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า โดยใช้ four-point probe แล้วนำค่าความต้านทานแผ่น (Sheet resistance : R_s) ที่ได้และความหนาของแผ่นตัวอย่างไปคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistivity, Ωcm) และค่าการนำไฟฟ้า (conductivity, S/cm) ตามลำดับ ดังสมการที่ (ง.1) และ (ง.2)

$$\rho = R_s \times d \quad (\text{ง.1})$$

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

โดยที่	R_s	คือ	ค่าความต้านทานต่อพื้นที่ (โอห์ม/□)
	ρ	คือ	สภาพต้านการนำไฟฟ้า (โอห์มเซนติเมตร)
	σ	คือ	ค่าการนำไฟฟ้า (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)
	d	คือ	ความหนาของตัวอย่าง (เซนติเมตร)



ภาพที่ ง.2 เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววิชญา มณีวรรณ เกิดวันที่ 26 มิถุนายน 2534 ที่จังหวัดสุราษฎร์ธานี สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนพรพิพิทยาคม จังหวัดสุราษฎร์ธานี สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และ เทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ในปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทใน หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556 และได้เข้าร่วมประชุมวิชาการ ระดับชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ 12 (8-9 ธันวาคม 2558)

