

การเตรียมเอ็มอีทีทนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เฮเทอโรพอลิเอซิดเป็นตัวออกซิไดซ์ใน
เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

นายรัชฎกรณ์ นิตยะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 Graduate School.

**PREPARATION OF CARBON MONOXIDE-TOLERANT MEA USING HETEROPOLY
ACID AS OXIDIZING AGENT IN PEM FUEL CELL**

Mr. Thantakorn Nitaya

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 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมเอ็มอีที่ทนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เฮเทอโรพอลิ แอซิดเป็นตัวออกซิไดซ์ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม
โดย	นายชั้นฐกรณ์ นิตยะ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวลี พุกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.ศราวุธ ภูไฟจิตรกุล)

ชั้นอุทธรณ์ นิตย : การเตรียมเอมีเอที่ทนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดเป็นตัวออกซิไดซ์ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. (PREPARATION OF CARBON MONOXIDE-TOLERANT MEA USING HETEROPOLY ACID AS OXIDIZING AGENT IN PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ. ดร.คุณากร ภูจินดา, 87 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเตรียมเอมีเอ 4 รูปแบบได้แก่ 1. เอมีเอมาตรฐานที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้า (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) ทั้งด้านแอโนดและแคโทด 2. เอมีเอที่ด้านแอโนดเพิ่มขึ้นของเฮเทอโรพอลิแอซิดบนคาร์บอนเป็นชั้นกรองคาร์บอนมอนอกไซด์ 3. เอมีเอที่ด้านแอโนดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้าที่ผ่านการตัดแปรด้วยเฮเทอโรพอลิแอซิด และ 4. เอมีเอที่ด้านแอโนดใช้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการตัดแปรด้วยเฮเทอโรพอลิแอซิดและเพิ่มขึ้นกรองที่ส่งผลต่อสมรรถนะและความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าพบว่าเมื่อใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เอมีเอที่ด้านแอโนดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้าที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟทังสเตนไดออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักมีสมรรถนะสูงสุด (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 369.87 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่ 0.6 โวลต์และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมแพลทินัมต่อตารางเซนติเมตร) แต่ในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มพบว่าเอมีเอที่ด้านแอโนดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้าที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดร้อยละ 40 โดยน้ำหนักมีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด (อัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นกระแสเมื่อมีต่อไม่มีการปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนในล้านส่วน เท่ากับ 0.583 ที่ 0.6 โวลต์) ซึ่งสอดคล้องกับผลจากไซคลิกโวลแทมเมตรีคือให้ผลทั้งพื้นที่ในการคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์และความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์น้อยที่สุด ดังนั้นการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้าสามารถช่วยออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ส่วนการศึกษาผลของความเข้มข้นฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดที่ใช้ตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าพบว่าเมื่อความเข้มข้นของฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดเพิ่มขึ้นในช่วงร้อยละ 20-40 โดยน้ำหนัก เซลล์เชื้อเพลิงมีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเช่นกัน

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิติศ.....

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา2556.....

5372532023: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: CARBON MONOXIDE TOLERANCE / MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY / HETEROPOLY ACID / PEM FUEL CELL / ANODE CATALYST

THANTAKORN NITAYA: PREPARATION OF CARBON MONOXIDE-TOLERANT MEA USING HETEROPOLY ACID AS OXIDIZING AGENT IN PEM FUEL CELL.
 ADVISOR: KUNAKORN POOCHINDA, Ph.D., 87 pp.

This research studied 4 different patterns of membrane electrode assembly (MEA) for performance and carbon monoxide (CO) tolerance: 1. Standard MEA that used commercial platinum/carbon catalyst (Pt/C, 20%wt) for both anode and cathode, 2. MEA with a layer of heteropoly acid/carbon as a CO-filtering layer on the anode, 3. MEA that used commercial Pt/C modified with a heteropoly acid on the anode and 4. MEA that used both the heteropoly acid-modified commercial Pt/C and the CO-filtering layer. According to electrochemical analysis, the MEA that used commercial Pt/C modified with 40%wt phosphotungstic acid gave the highest performance (current density of 369.87 mA/cm² at 0.6 V and 0.15 mg_{Pt}/cm² as catalyst loading) under pure hydrogen condition. However, the MEA that used commercial Pt/C modified with 40%wt phosphomolybdic acid gave the highest CO-tolerance (current density ratio under 100 ppm CO contamination to pure hydrogen stream of 0.583 at 0.6 V). That was consistent with the results obtained from CO stripping voltametry as the MEA that used commercial Pt/C modified with phosphotungstic acid gave the lowest CO-desorptive electrochemical surface area (ESA) and the smallest onset potential for CO oxidation. Therefore, it was concluded that the modification of Pt catalyst with polymolybdic acid can help oxidize CO. Moreover, the larger the concentration of polymolybdic acid in the range of 20-40 %wt, the higher the CO tolerance was obtained.

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

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

Academic Year:...2013.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนงานวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม และ อาจารย์ ดร.ศราวุธ ภูโพิจิตรกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ คุณ วราพร กิติเกียรติโสภณ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณ บิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจเข้าใจให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	2
2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงและวิวัฒนาการของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	7
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkali Fuel Cell; AFC)	8
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)....	9
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)	10
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC).....	11
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell ; PEMFC)	12
2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง.....	13
2.3 ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	15
2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน (Membrane electrode assembly, MEA).....	16
2.3.1.1 เมมเบรน (Membrane)	16

บทที่	หน้า
2.3.1.2 ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือขั้วไฟฟ้า (Catalyst layer; CL or Electrode)...	17
2.3.1.3 ชั้นแพร่ผ่านแก๊ส (Gas Diffusion Layer; GDL)	18
2.3.1.4 ปะเก็น (Gasgets).....	19
2.3.1.5 ช่องทางการไหลของแก๊สแผ่นสองขั้ว และแผ่นประกบ (Gas flow channels, bipolar plates and end plates)	19
2.3.1.6 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plates)	19
2.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Hydrogen oxidation reaction).....	20
2.5 ความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO poisoning).....	23
2.6 เซเทอโรพอลิแอซิด (Heteropoly acid).....	24
2.7 เทคนิคในการวินิจฉัยสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ (PEM fuel cell diagnostics)...	26
2.7.1 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....	27
2.7.1.1 ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage).....	27
2.7.1.2 ศักย์ไฟฟ้าทำงาน (Working voltage).....	28
2.7.2 การหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี.....	32
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	35
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	38
3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทำวิจัย.....	38
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	39
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	39
3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	39
3.4.1 การปรับสภาพเมมเบรน.....	39
3.4.2 การตัดแปรงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเซเทอโรพอลิแอซิด.....	40
3.4.2.1 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน.....	40
3.4.2.2 การเตรียมเซเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน และ การเตรียมเซเทอโรพอลิแอซิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทาง การค้าด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน.....	41
3.4.3 การเตรียมชั้นย่อยไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic sublayer) บนชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) ด้วยผงคาร์บอนวัลแคนและเซเทอโรพอลิแอซิดบนตัว รองรับคาร์บอนวัลแคน.....	41

บทที่	หน้า
3.4.4 การพอกพูนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
3.5 การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....	42
3.5.1 การประกอบเซลล์เดี่ยว.....	42
3.5.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบ.....	43
3.5.3 การทดสอบสมรรถนะของเอ็มอีเอทั้งการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์และไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์จากกราฟโพลาริเซชัน.....	44
3.5.4 การทดสอบสมรรถนะในระยะยาว (Long-term performance) เมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ และการทดสอบคืนสภาพ (Recovery) สมรรถนะด้วยไฮโดรเจนบริสุทธิ์.....	44
3.5.5 การหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรีทั้งการดูดซับด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิง.....	44
3.6 การปีดระบบของหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง.....	45
3.7 การทดสอบความต้านทานของชั้นไม่ชอบน้ำในแนวตั้ง (Through-plane resistance)	46
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	47
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมี (Chemical characterization) ของเฮเทอโรพอลิแอซิด.....	47
4.1.1 ผลของการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดทั้งบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนและบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเฮเทอโรพอลิแอซิด.....	47
4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Characterization) ของเฮเทอโรพอลิแอซิด.....	51
4.2.1 การเลือกชนิดของเฮเทอโรพอลิแอซิดและรูปแบบของเอ็มอีเอ.....	52
4.2.2 การหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ.....	59
4.3 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....	64
4.4 ผลของปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิดต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งที่มีและไม่มี การปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มในแก๊สไฮโดรเจน.....	67

บทที่	หน้า
4.5 ผลของสมรรถนะในระยะยาว (Long-term performance) เมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ และการคืนสภาพ (recovery) สมรรถนะของเอ็มอีเอ 3 ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด.....	69
4.6 ผลของการเปรียบเทียบสมรรถนะของเอ็มอีเอระหว่างการผลิตด้วยการพ่นด้วยมือและการพ่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์.....	71
4.7 ผลการขยายส่วน (Scaling up) เอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดร้อยละ 40 ตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน เป็น 50 ตารางเซนติเมตรด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์.....	73
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	75
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	75
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	75
รายการอ้างอิง.....	78
ภาคผนวก.....	82
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	87

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	15
4.1	จำนวนคลื่นในการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดของเฮเทอโรพอลิแอสिट.....	49
4.2	ร้อยละโดยอะตอมและอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX ในเตรียมเฮเทอโรพอลิแอสิตบนคาร์บอนวัลแคน.....	51
4.3	ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX ในการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเฮเทอโรพอลิแอสिट.....	51
4.4	ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของเอ็มอีเอแต่ละรูปแบบที่ได้จากการคำนวณจากแบบจำลองของ Srinivasan	54
4.5	ผลการคำนวณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ.....	61
4.6	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ โดยหลักการสร้างเส้นฐานใหม่.....	63
4.7	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอสิตที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	68
4.8	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i_1) ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอสิตร้อยละ 40 ตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน และเอ็มอีเอมาตรฐานด้วยเทคนิคในการเตรียมที่ต่างกัน.....	72
4.9	ค่าความต้านทานของเอ็มอีเอ 3 PMoA ขนาด 25 และ 50 ตารางเซนติเมตรที่ได้จากการคำนวณจากแบบจำลองของ Srinivasan และความหนาของเอ็มอีเอ.....	74

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	(ก) การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊ซออกซิเจนและ (ข) การเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้าโดยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊ซออกซิเจนจะรวมตัวกลับไปเป็นน้ำอีกครั้ง (เส้นทางของลูกศรบอกถึงการไหลของอิเล็กตรอนจาก - ไป+)	4
2.2	การออกแบบแก๊สเบตเตอรีของมอนด์และแลนเจอร์ในปี.ศ 1889 ซึ่งใช้แผ่นกั้น (Diaphragm) ที่บรรจุกรดซัลฟิวริก.....	5
2.3	แก๊สเบตเตอรีที่ออกแบบโดยอัลเดอร์ ไรท์และทอมป์สันในปีค.ศ.1889.....	5
2.4	เซลล์เชื้อเพลิงขนาด 6 กิโลวัตต์ ที่พัฒนาขึ้นโดยฟรานซิส เบคอนในปีค.ศ.1959.....	6
2.5	ระบบเซลล์เชื้อเพลิงของยานอวกาศอะพอลโลซึ่งพัฒนาโดยบริษัท United Technologies Corp. (UTC)	7
2.6	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....	8
2.7	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก.....	9
2.8	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเดทหลอมเหลว	10
2.9	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง	11
2.10	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	13
2.11	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่มที่ใช้เชื้อเพลิงเป็นเมทานอลโดยตรง.....	14
2.12	โครงสร้างของเนฟิวออนเมมเบรน	16
2.13	ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	17
2.14	Three phase boundary ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	17
2.15	โครงสร้างอุดมคติของของตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองรับบนคาร์บอน.....	18
2.16	ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	20
2.17	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความแข็งแรงของพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆในการเร่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจนออกซิเดชัน.....	22

รูปที่	หน้า
2.18	ระบบเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ที่มีการทำงานร่วมกับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง..... 23
2.19	รูปอย่างง่ายของหน่วยขั้นต่างๆในระบบการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์..... 23
2.20	โครงสร้างแบบเค้กกินส์ของฟอสโฟทังสเตนออกไซด์..... 25
2.21	โครงสร้างแบบเค้กกินส์เวลล์-ดาวน์สัน (Well-Downson) หรือเวลล์-ดาวน์สันแซนวิช (Well-Downson sandwich) 26
2.22	โพลาริเซชันโดยทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์..... 27
2.23	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยทั่วไป..... 33
2.24	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบพหุผลึกด้วยการใช้เทคนิคการดูดซับด้วยไฮโดรเจน..... 34
2.25	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบพหุผลึกด้วยการใช้เทคนิคการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์..... 35
4.1	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดของ HPA ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นสารละลายต่างกัน 48
4.2	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดของ HPA บน Pt/C ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นสารละลายต่างกัน..... 48
4.3	โครงสร้างแบบเค้กกินส์ (Keggin's structure) ของเฮเทอโรพอลิออกไซด์..... 49
4.4	สเปกตรัมในการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดและฟอสโฟทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นสารละลายต่างกัน..... 50
4.5	รูปแบบของเอ็มไอเอที่ศึกษาในงานวิจัยนี้..... 52
4.6	โพลาริเซชันของเอ็มไอเอรูปแบบต่างๆในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง..... 53
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสไฟฟ้าของคาร์บอนวัลแคน..... 55
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสไฟฟ้าของฟอสโฟทังสเตนออกไซด์บนคาร์บอนวัลแคน..... 55

รูปที่	หน้า	
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสไฟฟ้าของฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดบนคาร์บอนวัลแคน.....	56
4.10	โพลาริเซชันของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนต่อล้านส่วนเป็นเชื้อเพลิง.....	57
4.11	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีและไม่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง.....	58
4.12	อัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ.....	59
4.13	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้การดูดซับด้วยไฮโดรเจนของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ	60
4.14	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับการดูดซับด้วย 100 พีพีเอ็มคาร์บอนมอนอกไซด์ในไฮโดรเจนบริสุทธิ์ของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ.....	62
4.15	โพลาริเซชันเอ็มอีเอมาตรฐานในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง.....	65
4.16	โพลาริเซชันของเอ็มอีเอ 3 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนวัลแคนดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด ในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็ม เป็นเชื้อเพลิง.....	66
4.17	ค่าอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ระหว่างเอ็มอีเอมาตรฐานและเอ็มอีเอ 3 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนวัลแคนดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดเมื่อใช้ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มปนเปื้อนในไฮโดรเจน.....	66
4.18	โพลาริเซชันของเอ็มอีเอรูปแบบที่สาม 20 30 และ 40 ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดและเอ็มอีเอมาตรฐานในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนต่อล้านส่วน (พีพีเอ็ม) เป็นเชื้อเพลิง.....	68
4.19	อัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ของเอ็มอีเอมาตรฐานและเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มปนเปื้อนในไฮโดรเจน.....	69

รูปที่	หน้า	
4.20	โพลาริเซชันของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดร้อยละ 40 คัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน ในภาวะการทดสอบสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และการคืนสภาพของสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	70
4.21	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดร้อยละ 40 คัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน ในภาวะการทดสอบสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมงและการคืนสภาพของสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	70
4.22	โพลาริเซชันของเอ็มอีเอมาตรฐานเมื่อเตรียมด้วยเทคนิคการพ่นด้วยมือและการพ่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์.....	71
4.23	โพลาริเซชันของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดคัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน เมื่อเตรียมด้วยเทคนิคการพ่นด้วยมือและการพ่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์.....	72
4.24	โพลาริเซชันของเอ็มอีเอ 3 ขนาด 25 และ 50 ตารางเซนติเมตรที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดร้อยละ 40 คัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนในการเตรียมด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ในภาวะที่เชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีและไม่มีคาร์บอนปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม.....	74
ก.1	กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของเอ็มอีเอที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (เอ็มอีเอมาตรฐาน)	83
ก.2	กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของเอ็มอีเอที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (เอ็มอีเอมาตรฐาน)	85

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

จากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรและการขยายตัวทางเศรษฐกิจส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้น โดยพลังงานที่ใช้ในปัจจุบันมาจากการทับถมของซากดึกดำบรรพ์ (Fossil) ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดและใช้แล้วหมดไป จึงจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานทดแทนเพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการของการใช้พลังงานที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งพลังงานทดแทนดังกล่าวมีหลายชนิด อาทิเช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานชีวมวล เป็นต้น แต่พลังงานทดแทนอีกชนิดหนึ่งที่เป็นที่สนใจอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน คือ ไฮโดรเจน

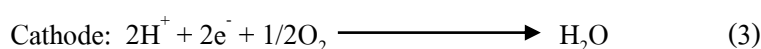
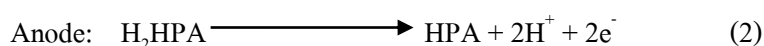
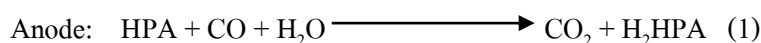
เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงมีหลายประเภท โดยส่วนใหญ่แบ่งตามประเภทของอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงพีโอเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) โดยเซลล์เชื้อเพลิงพีโอเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยมมากชนิดหนึ่ง เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงานไม่สูงมากนัก ช่วงเวลาอุ่นเครื่องสั้น สามารถทำงานได้ที่ความดันบรรยากาศ อีกทั้งมีน้ำหนักเบาจึงเหมาะสำหรับการใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์พกพา

อย่างไรก็ตามการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงพีโอเอ็มยังมีข้อจำกัด กล่าวคือมีปัญหาในการขยายส่วน เนื่องจากต้องการความสม่ำเสมอของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีราคาแพงจึงจำเป็นต้องใช้เครื่องจักรกลเข้ามาช่วยและพัฒนาขั้นตอนการเตรียมเอ็มอีเอให้มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง และอีกปัญหาหนึ่งที่สำคัญคือความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO poisoning) ที่ปนเปื้อนในไฮโดรเจนที่ผลิตจากการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่น เอทานอล เมทานอล หรือแก๊สธรรมชาติ คาร์บอนมอนอกไซด์สามารถแย่งพื้นที่ผิวของแพลทินัมที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนลดลง ดังนั้นสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลงเช่นกัน

การเพิ่มความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของแพลทินัมมีหลายวิธี ได้แก่

- การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมที่มีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์
- การป้อนอากาศปริมาณน้อยมากในฝั่งแอโนด เพื่อออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์
- การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนให้ใช้ได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อลดการปกคลุมพื้นที่ที่มีความว่องไวของแพลทินัมด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์
- การเพิ่มตัวออกซิไดซ์ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือใช้เป็นชั้นกรองคาร์บอนมอนอกไซด์

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิด (Heteropoly acid) เป็นตัวออกซิไดซ์ โดยปฏิกิริยาของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีผลต่อความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในสมการดังนี้ [2]



เฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ในภาวะที่มีน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ถูกรีดิวซ์ ซึ่งเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ถูกรีดิวซ์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นเฮเทอโรพอลิแอซิด โปรตอน และอิเล็กตรอน

1.2 วัตถุประสงค์

1. เตรียมเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคอิมเพกเนชัน
2. ขยายส่วนเอมีเอ
3. ศึกษาความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของเอมีเอที่ใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดในด้านแอโนด

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มมีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดเป็นตัวออกซิไดซ์

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิง ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเฮเทอโรพอลิแอซิด ได้แก่ ฟอสโฟทังสเตนแอซิดและฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดบนคาร์บอนด้วยเทคนิคอิมเพกเนชัน

3. เตรียมเอ็มอีเอทั้งแบบแยกและรวมชั้นระหว่างเพลทินัมกับเฮเทอโรพอลิแอซิดขนาด 25 ตารางเซนติเมตร
4. ทดสอบสมรรถนะของเอ็มอีเอที่เตรียมในภาวะที่ไม่มีและมีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนในล้านส่วน
5. ขยายส่วนเอ็มอีเอเป็น 50 ตารางเซนติเมตร
6. วิเคราะห์ข้อมูลผลการทดลอง สรุปผลและเขียนวิทยานิพนธ์

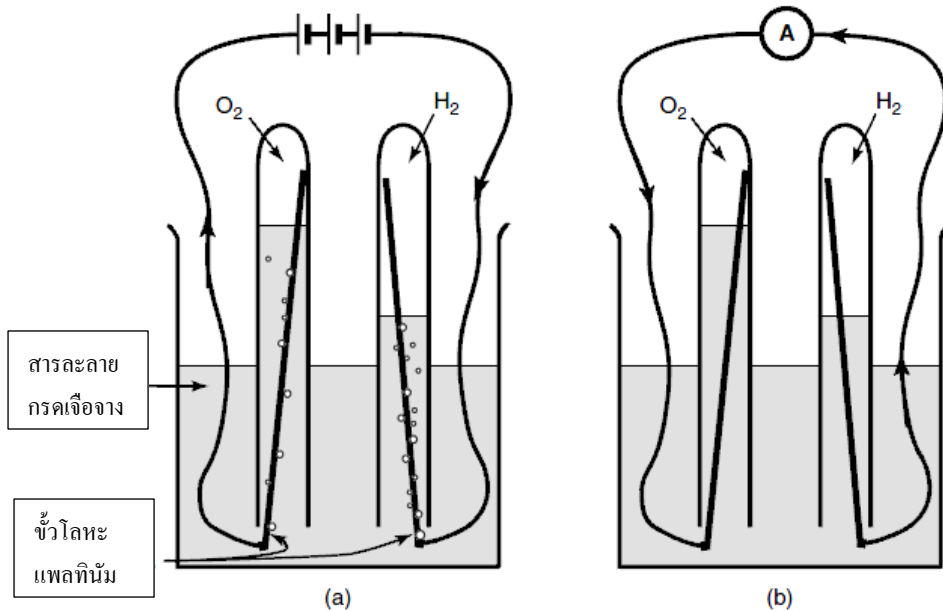
บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิงและวิวัฒนาการของเซลล์เชื้อเพลิง [1, 2, 3]

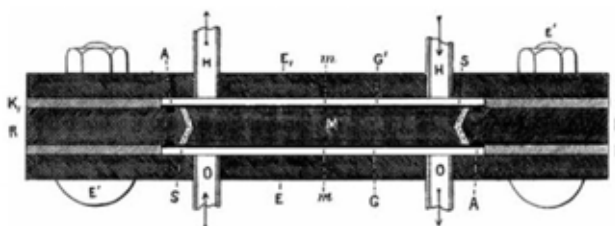
เซลล์เชื้อเพลิง เป็นอุปกรณ์ที่ผลิตไฟฟ้ากระแสตรง โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ทำการเปลี่ยนพลังงานเคมี เป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรง โดยใช้ไฮโดรเจนและออกซิเจนป้อนเข้าไปอย่างต่อเนื่อง โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ ทำให้ได้ประสิทธิภาพที่สูง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้ คือน้ำและความร้อน จึงไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

พื้นฐานการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งในระยะแรกถูกเรียกว่าแก๊สแบตเตอรี่ (Gaseous Voltaic Battery) โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงซึ่งสาธิตโดยวิลเลียม โกรว์ฟ (William Grove) ในปีค.ศ.1839 เขาทำการทดลองดังรูปที่ 2.1(ก) และรูปที่ 2.1(ข) จากรูปที่ 2.1(ก) เป็นการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนด้วยกระแสไฟฟ้า และจากรูปที่ 2.1(ข) ไฮโดรเจนและออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทำให้ได้กระแสไฟฟ้าซึ่งจะถูกวัดด้วยแอมมิเตอร์ (Ammeter)

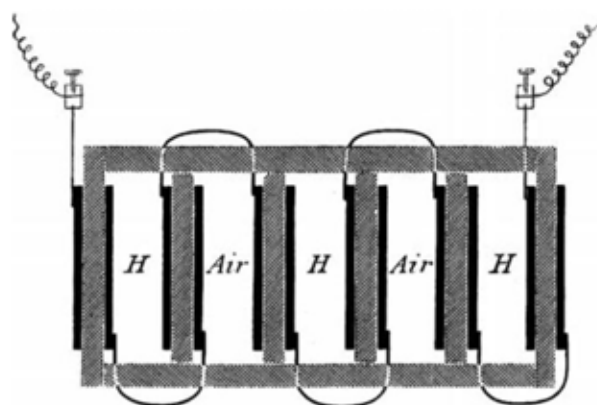


รูปที่ 2.1 (ก) การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน และ(ข) การเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้าโดยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนจะรวมตัวกลับไปเป็นน้ำอีกครั้ง (เส้นทางของลูกศรแสดงถึงการไหลของอิเล็กตรอนจาก - ไป+) [1]

เมื่อพิจารณาจากการทดลองของวิลเลียม โกรว์ฟพบว่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าน้อยมาก เป็นผลมาจากพื้นที่ในการสัมผัสของขั้วไฟฟ้า (Electrode) และสารพาประจุ (Electrolyte) นั้นน้อย อีกทั้งระยะทางที่กว้างระหว่างขั้วไฟฟ้าและสารพาประจุจึงเกิดความต้านทานในการไหลของอิเล็กตรอน ทำให้เขาได้ปรับปรุงโดยการเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วแพลทินัมให้ใหญ่ขึ้น และในปี ค.ศ.1843 คริสเตียน ฟรีดริช เซรินไบร์น (Christian Friedrich Schoenbein) ได้ทำการทดลองเหมือนกับโกรว์ฟเพื่อพิสูจน์ว่าการเกิดขึ้นของกระแสไฟฟ้าเป็นผลมาจากปฏิกิริยาทางเคมี ไม่ใช่เกิดจากเพียงแต่การสัมผัสกัน มีนักวิจัยมากมายได้ทำการพัฒนาไม่ว่าจะเป็น ลอร์ด เรย์โลจัน (Lord Rayleigh) ในปี ค.ศ.1982 ได้ใช้ฟองน้ำแพลทินัม (Platinum sponge) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา มอนด์ (Mond) และแลนเจอร์ (Langer) ได้ทำการแก้ปัญหาการเกิดน้ำท่วม (Flooding) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยออกแบบแผ่นกั้น (Diaphragm) ที่บรรจุกรดซัลฟูริกเป็นสารพาประจุ เรียกว่า “Self-contained battery” (รูปที่ 2.2) นำไปสู่งานวิจัยของอัลเดอร์ ไรท์ (Alder Wright) และทอมป์สัน (Thompson) ในปี ค.ศ.1899 ได้ทำการพัฒนาต่อจากมอนด์ (Mond) และแลนเจอร์ (Langer) ซึ่งเรียกอุปกรณ์ดังกล่าวว่า “Double-aeration plate cells” (รูปที่ 2.3)



รูปที่ 2.2 การออกแบบแก๊สแบตเตอรี่ของมอนด์และแลนเจอร์ในปี ค.ศ 1889 ซึ่งใช้แผ่นกั้นที่บรรจุกรดซัลฟูริก [2]



รูปที่ 2.3 แก๊สแบตเตอรี่ที่ออกแบบโดยอัลเดอร์ ไรท์และทอมป์สันในปี ค.ศ.1899 [2]

จากความสำเร็จในการใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้นักวิจัยมากมายได้พยายามที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิง ในปี ค.ศ. 1889 ลุดวิค มอนด์ (Ludwid Mond) และ ชาร์ลส์ แลงเกอร์ (Charles Langer) พยายามประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิงที่ซึ่ง โดยใช้อากาศและแก๊สถ่านหิน (Coal gas) เป็นเชื้อเพลิง อีกทั้งวิลเลียม จาคส์ (William Jacques) ไปทดลองกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ซึ่งใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่าแบตเตอรี่คาร์บอน (Carbon bettry)

การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมีอย่างต่อเนื่อง ในปีค.ศ. 1937 เบอเยอร์ (Bauer) และ ฟรีส์ (Preis) ได้ทำการประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง (มากกว่า 1000 องศาเซลเซียส) โดยใช้สารพาประจุเป็นวัสดุพวกเซรามิก จำพวกเซอร์โคเนีย ต่อมาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกเรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel cells)

อีกทั้งในปี ค.ศ. 1932 เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แอลคาไลน์ (Alkali) เป็นสารพาประจุ และใช้โลหะนิเกิล (Nickel) เป็นขั้วไฟฟ้า ได้ถูกประดิษฐ์ขึ้นโดยฟรานซิส เบคอน (Francis Bacon) ในปี ค.ศ.1959 เขาและทีมงานได้จดสิทธิบัตรในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ที่มีกำลังไฟฟ้าขนาด 6 กิโลวัตต์ที่ใช้งานได้จริงสำหรับเครื่องเชื่อม



รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงขนาด 6 กิโลวัตต์ ที่พัฒนาขึ้นโดยฟรานซิส เบคอน ในปีค.ศ.1959 [2]



รูปที่ 2.5 ระบบเซลล์เชื้อเพลิงของยานอวกาศอะพอลโลซึ่งพัฒนาโดยบริษัท United Technologies Corp. (UTC) [2]

ในช่วงค.ศ.1960 เป็นต้นมา องค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติ หรือองค์การนาซา (National Aeronautics and Space Administration; NASA) ได้ทุ่มเงินงบประมาณอย่างมากในการที่จะพัฒนาเชื้อเพลิงสำหรับโครงการยานอวกาศอะพอลโล (Apollo) ซึ่งใช้หลักการของ Bacon เพื่อผลิตน้ำดื่มและพลังงาน อีกทั้งยังเป็นเทคโนโลยีที่ปฏิวัติการใช้พลังงานของโลกในอนาคต ซึ่ง United Technologies Corporation (UTC) เป็นบริษัทแรกที่ได้ผลิตเซลล์เชื้อเพลิง

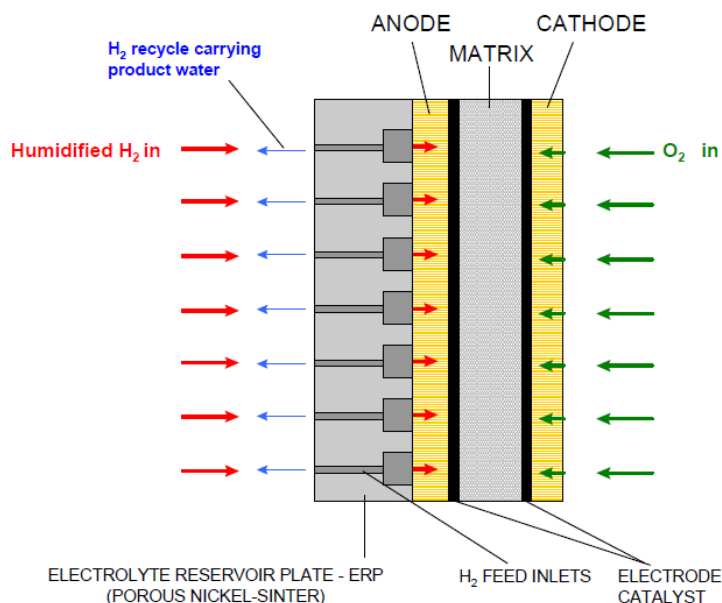
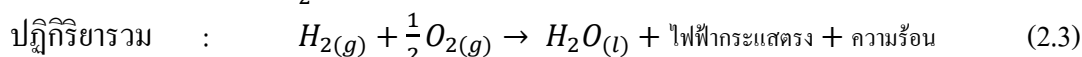
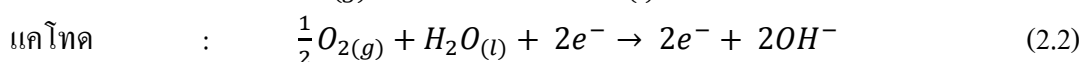
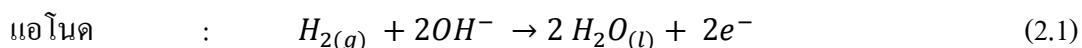
สำหรับการวิจัยและพัฒนาทางด้านเซลล์เชื้อเพลิงยังคงดำเนินต่อไป ในช่วงปี ค.ศ.1980-1990 บริษัท Ballard Power System Inc. ได้นำเนฟออน (Nafion) ซึ่งเป็นวัสดุจำพวกพอลิเมอร์ (Polymer) ที่ราคาถูกลงและทนทานเป็นสารพาประจุ อีกทั้งยังลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าจำพวกโลหะที่มีค่า (Precious metal) ซึ่งมีราคาแพง อาทิเช่น แพลทินัม ทำให้อายุการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับผู้บริโภค เช่น ในรถยนต์มีความเป็นไปได้มากขึ้น เนื่องจากราคาที่ลดลงนั่นเอง

2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [3]

ในการจำแนกชนิดของเซลล์นั้น สามารถจำแนกได้ตามชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์ ตามช่วงของอุณหภูมิ และตามชนิดของสารพาประจุ โดยในหัวข้อนี้จะนำเสนอการจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของสารพาประจุ ซึ่งเป็นที่นิยมใช้จำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkali Fuel Cell; AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่ถูกพัฒนาขึ้น โดยบริษัทUTCในช่วงปี ค.ศ. 1960 โดยจุดประสงค์ในการพัฒนาเพื่อที่จะใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในอากาศยาน เช่น ยานอวกาศพอลโล เป็นต้น ซึ่งในขณะนั้นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์มีประสิทธิภาพดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ เนื่องจากขั้วไฟฟ้าฝั่งแคโทดมีความว่องไวต่อออกซิเจน เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยารีดักชัน คือ OH^- และสารพาประจุเป็นสารพวกแอลคาไลน์ทำให้การเคลื่อนที่ของประจุทำได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเคมีไฟฟ้าที่หลากหลายไม่ว่าจะเป็นแพลทินัม (Pt) หรือนิกเกิล (Ni) ซึ่งจากสมการที่ (2.1) (2.2) และรูปที่ 2.6 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละฝั่งของขั้วไฟฟ้าและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ตามลำดับ



รูปที่ 2.6 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ [3]

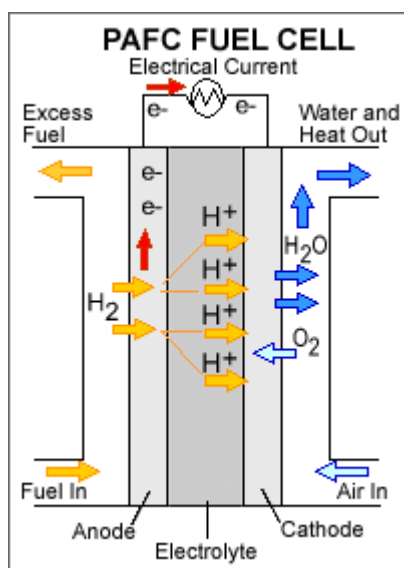
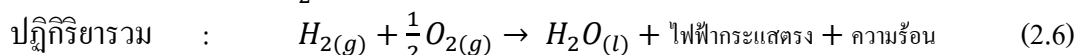
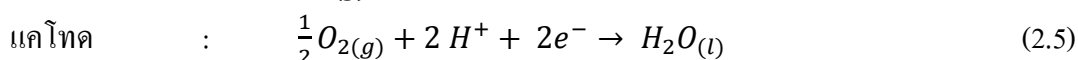
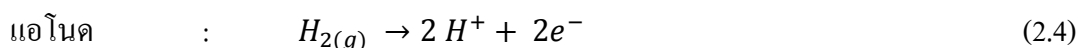
สารพาประจุที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นสารพวกแอลคาไลน์ซึ่งที่นิยมใช้ คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากการที่มีสมบัติในการนำประจุได้สูงที่สุดในบรรดาสารไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์ โดยจะใช้สารของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นในช่วงประมาณร้อยละ 30

ถึง 50 ในการนำประจุและอุณหภูมิการทำงานของเซลล์จะอยู่ที่ช่วงประมาณ 120-260 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความไวต่อการปนเปื้อนมากอาทิเช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เป็นต้น ดังนั้นทำให้ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์เท่านั้น ด้วยเหตุนี้ทำให้ต้นทุนมีราคาสูงมาก ทำให้ไม่นิยมนำมา ขยายในท้องตลาด

2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่เกิดขึ้นในเชิงพาณิชย์ เซลล์เชื้อเพลิง ชนิดนี้มีความทนทานต่อแก๊สปนเปื้อนได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ มีอุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง 170-200 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะ ต่อการนำมาใช้งานในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องใช้ เวลานานในการเปิดหรือปิด โดยในปัจจุบัน โรงไฟฟ้าที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ส่วนใหญ่มีขนาด กำลังไฟฟ้าประมาณช่วง 50 ถึง 200 กิโลวัตต์ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ

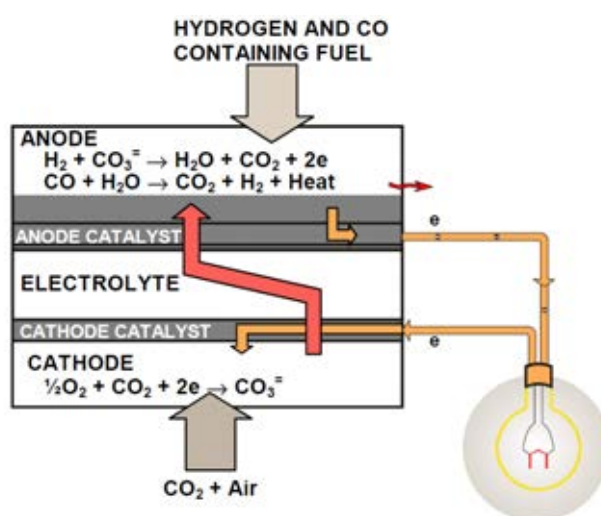
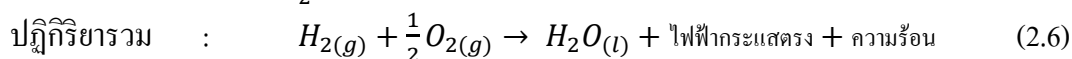
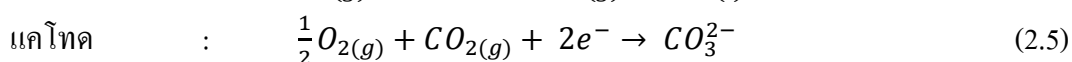
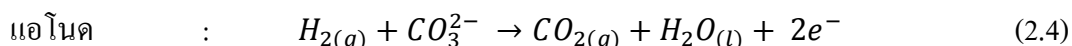


รูปที่ 2.7 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก [4]

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือมีความเสถียรทางเคมีและความร้อน โดยสารพาประจุที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้คือกรดฟอสฟอริก ซึ่งมีอุณหภูมิการทำงานในช่วง 170-200 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ยังทำให้ซึ่งสารพาประจุยังคงมีเสถียรภาพอยู่ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าทั้งฝั่งแอโนดและแคโทดที่ใช้เป็น โลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม เป็นต้น ทำให้มีปัญหาด้านราคาเมื่อพิจารณาในเชิงพาณิชย์

2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนตลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิในการใช้งานที่สูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เพื่อที่จะการนำประจุต่างๆสามารถเกิดขึ้นได้โดยการใช้คาร์บอนเป็นสารพาประจุ อีกทั้งยังช่วยลดต้นทุนเนื่องจากการไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีตระกูลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ทั้งนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนตลอมเหลวจะถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในโรงไฟฟ้าที่ใช้เชื้อเพลิงประเภทแก๊สธรรมชาติหรือถ่านหิน ประกอบกับการที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง จึงมีไอน้ำความดันสูงเกิดขึ้น ทำให้มีการต่อเข้ากับระบบผลิตไฟฟ้าร่วม (co-Generation system) นอกจากนี้ยังถูกใช้ในงานทางทหารอีกด้วย สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ

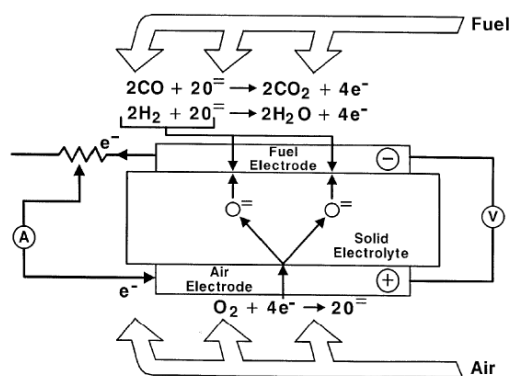
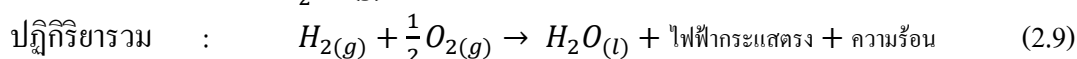
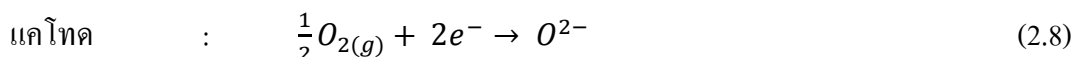
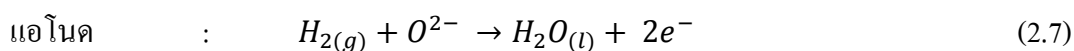


รูปที่ 2.8 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนตลอมเหลว [3]

จากการที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูง ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีตระกูลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเคมีไฟฟ้าแล้ว ยังมีปฏิกิริยาที่เรียกว่า Internal reformer ดังนั้นนอกจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์แล้วยังใช้สารดังกล่าวเป็นเชื้อเพลิงได้ด้วย ด้วยเหตุนี้ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถใช้เชื้อเพลิงที่มาจากถ่านหิน หรือแก๊สธรรมชาติได้ อีกทั้งยังมีความทนต่อสารปนเปื้อนชนิดต่างๆมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ อย่างไรก็ตามข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ ความทนทานในการใช้งาน (Durability) เนื่องจากการทำงานที่อุณหภูมิสูงเป็นการเร่งการกัดกร่อน (Corrosion) ของสารพาประจุทำให้อายุการใช้งานของส่วนประกอบต่างๆ ลดลง

2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารพาประจุเป็นสารประกอบเซรามิกที่ไม่มีความพรุน (non-Porous ceramic compound) ส่วนใหญ่ที่ใช้คือ Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 เป็นต้น เซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณช่วง 600-1,000 องศาเซลเซียส จึงเหมาะในการใช้งานเป็นสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มาก อีกทั้งยังผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูง (Stream) ดังนั้นจึงมีการนำความร้อนส่วนนี้ในการหมุนกังหันไอน้ำ (Steam turbine) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าในระบบร่วม (co-Generator) ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกทางหนึ่ง สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



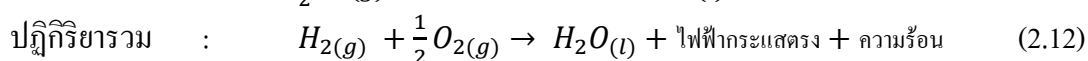
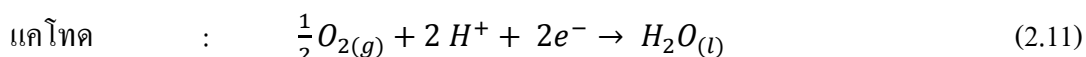
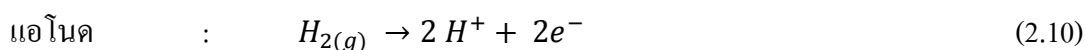
รูปที่ 2.9 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง [3]

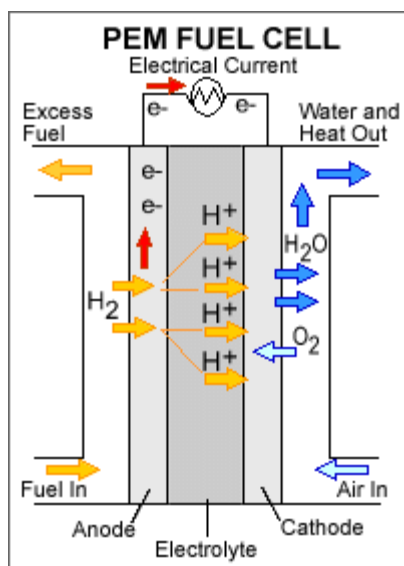
เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีตระกูลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังมีความทนทานต่อสิ่งเจือปนต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบซัลเฟอ คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์เช่นเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเอทลอมเหลว ในขณะที่เดียวกันการทำงานที่อุณหภูมิสูงนี้เองยังทำให้เป็นข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้กล่าวคือ ใช้เวลานานในการเปิดหรือปิด อีกทั้งผลของการใช้งานที่อุณหภูมิสูงทำให้ต้องการวัสดุที่นอกจากจะใช้หุ้มเพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อน และป้องกันผู้ปฏิบัติงาน ทั้งยังต้องมีความทนทานต่อการใช้งาน ทำให้ในการวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องคำนึงถึงปัจจัยด้านการลดต้นทุน และเพิ่มอายุการใช้งานของวัสดุต่างๆเป็นสำคัญ

2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนพอลิเมอร์สารพาประจุ (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) ซึ่งในที่นี้ขอเรียกสั้นว่าเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานทางด้านอุปกรณ์พกพาหรือยานพาหนะเนื่องจากมีน้ำหนักเบา ใช้เวลาในการเปิดหรือปิดน้อย เนื่องจากอุณหภูมิในการใช้งานไม่สูงมากนัก ซึ่งอุณหภูมิและความดันที่ใช้งานอยู่ในช่วงประมาณ 60-100 องศาเซลเซียส และ 1-2 บรรยากาศตามลำดับ

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแสดงรูปที่ 2.10 โดยแก๊สไฮโดรเจนถูกป้อนเข้าไปที่ด้านซ้ายแอโนด เมื่อแก๊สไปสัมผัสกับชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen Oxidation reaction) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนดังแสดงในสมการที่ (2.10) โดยโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนจากด้านแอโนดไปยังด้านแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังวงจรด้านนอก ซึ่งทั้งโปรตอนและอิเล็กตรอนจะไปรวมตัวกับออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้าที่ด้านแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำดังแสดงในสมการที่ (2.11) ซึ่งปฏิกิริยารวมของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแสดงในสมการที่ (2.12)



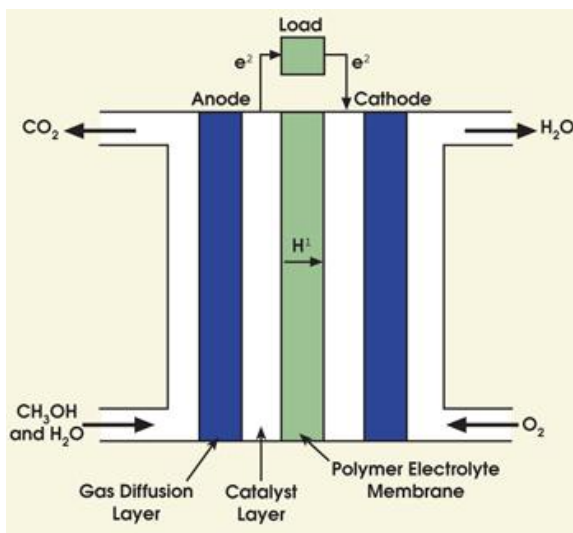
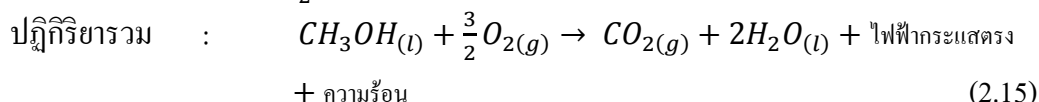
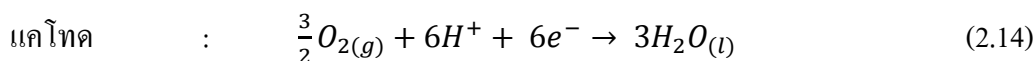
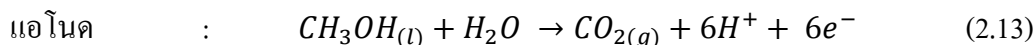


รูปที่ 2.10 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ [4]

ดังที่กล่าวมาแล้วว่าเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้เวลาในการอุ่นเครื่องก่อนการทำงานเร็ว ส่วนประกอบต่างๆจึงน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ อีกทั้งอายุการใช้งานของส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องการโลหะมีตระกูล (Noble-metal) ซึ่งมีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปจะใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า อย่างไรก็ตามการใช้โลหะดังกล่าวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากจะราคาแพงแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไม่ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยทั่วไปแก๊สไฮโดรเจนที่จะได้มาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของสารจำพวกไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์หรือแก๊สธรรมชาติซึ่งอาจมีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นหนึ่งในความท้าทายในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ โลหะผสมของแพลทินัม-รูทีเนียม

นอกจากจะใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงได้แล้ว เซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์สามารถใช้ของเหลว คือ เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงได้ด้วยโดยเรียกเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cells) ซึ่งข้อดีของการใช้เชื้อเพลิงที่เป็นของเหลวคือสะดวกในการจัดเก็บ เคลื่อนย้ายได้สะดวกและมีความปลอดภัยมากกว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง จึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอล โดยตรงเหมาะสำหรับการใช้งานในอุปกรณ์พกพา อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล (Methanol Oxidation) ที่เกิดขึ้นที่บริเวณขั้วแอโนด

เกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้ามากเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แก๊สไฮโดรเจน จึงทำให้การวิจัยและพัฒนา มุ่งเน้นในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่สูง สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์ เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรงมีดังนี้



รูปที่ 2.11 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ที่ใช้เชื้อเพลิงเป็นเมทานอลโดยตรง

[ข้อมูลจาก: <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=31877>]

ดังที่ได้กล่าวถึงชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงที่แบ่งตามชนิดของสารพาประจุ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงที่ต่างชนิดกันนั้นการมุ่งเน้นในการนำไปใช้งานจึงต่างกัน เนื่องมาจากภาวะในการทำงานไม่ว่าจะเป็น อุณหภูมิ ชนิดของเชื้อเพลิงนำไปสู่ประสิทธิภาพที่แตกต่างกัน ตารางที่ 2.1 แสดงสรุปของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [3]

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	สารพาประจุ (Electrolytes)	ชนิดประจุ	อุณหภูมิในการทำงาน (องศาเซลเซียส)	เชื้อเพลิง	ประสิทธิภาพ	การนำไปใช้งาน
แอลคาไลน์	KOH	OH^-	60-200	H_2 บริสุทธิ์สูง	ร้อยละ 35-55	อากาศยาน อวกาศ พาหนะ
กรดฟอสฟอริก	H_3PO_4	H^+	ประมาณ 220	H_2 บริสุทธิ์(ทน CO_2 ได้ ประมาณ ร้อยละ 1)	ร้อยละ 40	โรงไฟฟ้า ขนาดกลาง (200 kW)
ออกไซด์แข็ง	yttria, zirconia	O^{2-}	ประมาณ 1000	H_2 , CO, CH_4 (สามารถ ทนต่อ CO_2)	มากกว่า ร้อยละ 50	โรงไฟฟ้า ขนาดกลาง (kW) ถึงใหญ่ (MW)
คาร์บอเนตหลอม	Lithium และ potassium carbonate	CO_3^{2-}	ประมาณ 650	H_2 , CO, CH_4 (สามารถ ทนต่อ CO_2)	มากกว่า ร้อยละ 50	โรงไฟฟ้า ขนาดกลาง (kW) ถึงใหญ่ (MW)
ฟิวเอ็ลเซลล์ (รวมถึงเมทานอลโดยตรง)	โพลีเมอร์ (เนพรีออน)	H^+	50-100	H_2 บริสุทธิ์สูง เมทานอล	ร้อยละ 35-45	ยานพาหนะ และอุปกรณ์ เคลื่อนที่ต่างๆ

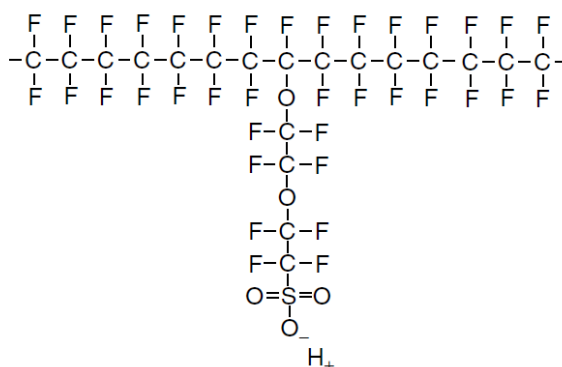
2.3 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเซลล์

ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้นแล้วว่าเชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเซลล์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานในยานพาหนะ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีน้ำหนักเบาว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ มีอุณหภูมิในการทำงานและความดันไม่สูงมากนัก คือ 60-100 องศาเซลเซียส และ 1-2 บรรยากาศ ทำให้เวลาเปิดหรือปิดเร็ว โดยในหัวข้อนี้จะนำเสนอส่วนประกอบสำคัญๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเซลล์ เมื่อพิจารณาในหนึ่งเซลล์จะประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ ที่สำคัญ คือ ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน (Membrane electrode assembly, MEA) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Flow field plate) และปะเก็น (Gasket)

2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน (Membrane electrode assembly, MEA)

2.3.1.1 เมมเบรน (Membrane)

เมมเบรนที่นิยมใช้สำหรับในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล คือ เมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic membrane) หรือชื่อทางการค้าคือ เนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) ซึ่งถูกพัฒนาขึ้นโดยบริษัทดูปองท์ (Dupont) ประเทศฝรั่งเศส โครงสร้างของเมมเบรนชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 2.12 ซึ่งคุณสมบัติที่ดีของเมมเบรนที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีการนำโปรตอนได้ดี แต่ทำหน้าที่เป็นฉนวนไฟฟ้า กล่าวคือต้องกันไม่ให้อิเล็กตรอนผ่านไปยังฝั่งแคโทด อีกทั้งเมื่อพิจารณาโครงสร้างของเนฟิออนเมมเบรนจะเห็นได้ว่าการที่มีสายโซ่หลัก (Backbone) เป็น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene; PTFE) ในโครงสร้างทำให้เนฟิออนเมมเบรนมีสมบัติเชิงกลและความเสถียรทางเคมีดี อย่างไรก็ตามข้อเสียของเมมเบรนชนิดนี้ คือ ราคาแพง อีกทั้งเมมเบรนชนิดนี้ยังมีข้อจำกัดด้านอุณหภูมิ (เกิดการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส) รวมถึงต้องคำนึงถึงความเป็นพิษเนื่องมาจากการเสื่อมสลายของเมมเบรน



รูปที่ 2.12 โครงสร้างของเนฟิออนเมมเบรน [1]

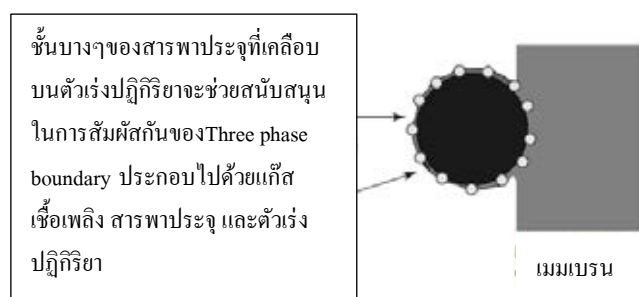
นอกจากเนฟิออนที่ผลิตโดยบริษัทดูปองท์แล้ว ยังมีบริษัทอื่นๆ ให้ความสนใจที่จะพัฒนาเมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิกในชื่อทางการค้าชนิดอื่นๆ ไม่ว่าจะเป็น Neosepta-FTM (Tokuyama), Gore-SelectTM (W.L. Gore and Associates, Inc.), FlemionTM (Asahi Glass Company), AsiplexTM (Asahi Chemical Industry) เป็นต้น

2.3.1.2 ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือขั้วไฟฟ้า (Catalyst layer; CL or Electrode) [1]

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือขั้วไฟฟ้านั้นเป็นส่วนที่ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ด้านแอโนดที่เป็นขั้วลบและปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ด้านแคโทดที่เป็นขั้วบวก จึงถือได้ว่าเป็นหัวใจสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง โดยโครงสร้างอย่างง่ายในการอธิบายชั้นดังกล่าวดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งการที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มนั้นต้องมีการสัมผัสกันของสามองค์ประกอบนั่นคือสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารพาประจุ ทำให้โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น โดยเรียกบริเวณที่มีการสัมผัสกันระหว่างสารดังกล่าวว่า Three phase boundary ดังแสดงในรูปที่ 2.14



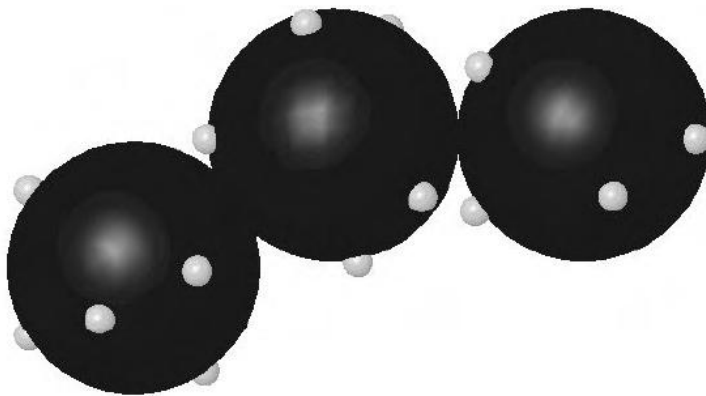
รูปที่ 2.13 ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [1]



รูปที่ 2.14 Three phase boundary ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [1]

อีกปัจจัยหนึ่งที่จะช่วยในการเกิด Three phase boundary ได้ดีคือขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะมีอนุภาคขนาดเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวมากทำให้โอกาสในการสัมผัสกับแก๊สเชื้อเพลิงมากขึ้น อีกทั้ง

การกระจายตัว (Distribution) บนตัวรองรับที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีก็จะส่งผลต่อการช่วยให้เกิดการสัมผัสกันของสามเฟสที่กล่าวไปแล้วได้ดีขึ้น



รูปที่ 2.15 โครงสร้างอุคมคติของของตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองรับบนคาร์บอน [1]

โดยทั่วไปโลหะแพลทินัม และโลหะผสมฐานแพลทินัม (Platinum based alloying) บนตัวรองรับคาร์บอนถูกพิจารณาในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองด้านของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ไม่ว่าจะเป็นแพลทินัม-รูทีเนียม (Pt-Ru) แพลทินัม-พาลาเดียม (Pt-Pd) แพลทินัม-ตะกั่ว (Pt-Sn) แพลทินัม-ทังสเตน (Pt-W) หรือแพลทินัม-โมลิบดีนัม (Pt-Mo) เป็นต้น

2.3.1.3 ชั้นแพร่ผ่านแก๊ส (Gas Diffusion Layer; GDL) [5]

เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Collector plate) ถึงแม้ว่าชั้นแพร่ของแก๊สจะไม่ได้มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าโดยตรง แต่ชั้นแพร่ผ่านแก๊สมีหน้าที่ในการเป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องทางการไหลของแก๊ส (Flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งเป็นเส้นทางผ่านของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าให้ระบายออกไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส ในขณะเดียวกันยังเป็นส่วนที่นำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมถึงการช่วยในการถ่ายโอนความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างต้นออกจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เพื่อระบายความร้อนออกจากเซลล์ นอกจากนี้ยังทำหน้าที่เป็นตัวช่วยในการรองรับเชิงกล (Mechanical support) เพื่อป้องกันการซ้อนทับกันระหว่างขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane Electrode Assembly; MEA) กับช่องทางการไหลของแก๊สด้วย

สมบัติที่ดีของชั้นแพร่ผ่านของแก๊ส คือ สามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความพรุนสูง แต่กระนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีขนาดอนุภาคเล็กจึงไม่ควรใช้ชั้นแพร่แก๊สที่มีขนาดของรูพรุนใหญ่เกินไป และต้องมีความแข็งแรงพอที่สามารถช่วยให้เอ็มอีเอใช้งานได้ดีและมีความยืดหยุ่นเพียงพอสำหรับการรักษาสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีด้วยเช่นกัน โดยส่วนใหญ่ชั้นแพร่ผ่านของแก๊สจะทำมาจากวัสดุจำพวกคาร์บอนไม่ว่าจะเป็นผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) หรือกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) ซึ่งมีหลายบริษัทผู้ผลิต เช่น SGL Carbon, E-TEK, Toray เป็นต้น

2.3.1.4 ปะเก็น (Gaskets)

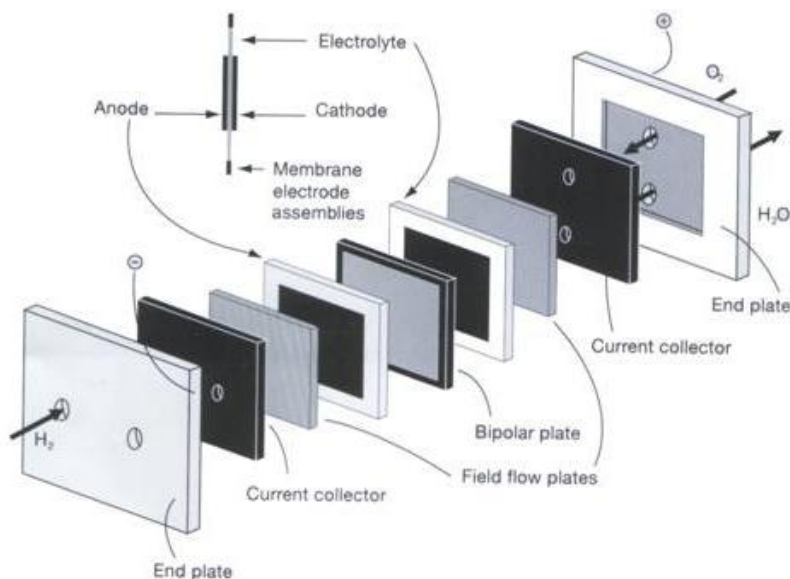
ทำหน้าที่ทั้งในการเป็นส่วนรองรับเชิงกลสำหรับเอ็มอีเอและป้องกันการรั่วของสารตั้งต้นส่วนใหญ่ทำจากวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง เช่นซิลิโคน เป็นต้น

2.3.1.5 ช่องทางการไหลของแก๊สแผ่นสองขั้ว และแผ่นประกบ (Gas flow channels, bipolar plates and end plates)

เป็นส่วนที่มีความสำคัญส่วนหนึ่งเนื่องมาจากเป็นช่องทางการนำสารตั้งต้นไม่ว่าจะเป็นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า อีกทั้งยังเป็นช่องทางสำหรับกำจัดน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า นอกจากนี้ยังทำหน้าที่เป็นทางในการนำอิเล็กตรอนออกไปยังแผ่นสะสมกระแสเพื่อไปยังวงจรไฟฟ้าด้านนอกต่อไป คุณสมบัติโดยทั่วไปของส่วนประกอบนี้ต้องมีสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ที่ดี อีกทั้งยังต้องมีค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) และช่วยนำความร้อน (Heat removal) ที่เกิดจากปฏิกิริยาได้ดี ส่วนใหญ่ขึ้นรูปจากโลหะ เช่น สแตนเลส หรือวัสดุผสมคาร์บอน (Carbon composite) เช่น แกร์ไฟต์ ผงคาร์บอน เป็นต้น

2.3.1.6 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plates)

เป็นส่วนที่รับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าไปยังกับวงจรไฟฟ้าด้านนอก ททั่วไปแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำจากโลหะที่นำไฟฟ้าได้ดี อีกทั้งต้องมีสมบัติเชิงกลที่ดีด้วย



รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

[ที่มา: <http://www.fuelcells.org.au/Fuel-Cell-Education-NSW-Australia.htm>]

2.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Hydrogen oxidation reaction) [7, 10]

แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความสำคัญชนิดหนึ่งในอุตสาหกรรมเคมี เมื่อมองในแง่ของการใช้เป็นเชื้อเพลิงแล้วไฮโดรเจนถูกคาดหวังในการเป็นแหล่งพลังงานสะอาด ส่วนใหญ่เป้าหมายในการใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงนั้นมุ่งเน้นไปยังการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยไม่ผ่านการเผาไหม้ จึงทำให้ประสิทธิภาพสูงกว่าการผลิตโดยการสันดาป ในช่วงปีค.ศ. 1990 เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ถูกคาดหวังให้ใช้เป็นอุปกรณ์ในการผลิตไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานสำหรับยานพาหนะและอุปกรณ์พกพาเนื่องจากมีน้ำหนักเบา อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไม่สูงนักซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์เหนือกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ อย่างไรก็ตามเชื้อเพลิงที่จะใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องมีความบริสุทธิ์สูงนั่นเอง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่คือแพลทินัม ซึ่งมีความอ่อนไหวต่อการใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งผลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมนั้น จะกล่าวเพิ่มเติมในหัวข้อต่อไป โดยในส่วนหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงด้านแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเคมีไฟฟ้าของไฮโดรเจน (Electrochemical oxidation reaction) นั้นจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ (Heterogeneous catalysis) โดยสารตั้งต้นเป็นแก๊สและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งซึ่งต่างสถานะกัน อีกทั้งในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้างกล่าว จะ

เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction) ซึ่งเกี่ยวข้องกับ การดูดซับ (Adsorption) และคายซับ (Desorption) ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนดังแสดงในสมการที่ (2.16)



สำหรับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นมี 3 ขั้นตอนหลักๆ ประกอบด้วย

ก.) ขั้นตอนการดูดซับ (Adsorption step) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลของไฮโดรเจนแพร่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ($H_{2,ad}$) ดังแสดงจากสมการที่(2.17)

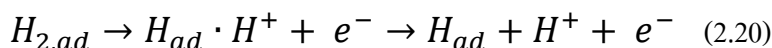


ข.) ขั้นตอนการเกิดไฮเดรชัน/ไอออนไนเซชัน (Hydration/Ionisation step) เป็นขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของเป็นไฮโดรเจน ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอน (e^-) นั้นมีเส้นทาง (Route) ในการเกิดได้สองทาง ได้แก่ เส้นทางแบบ ทาเฟล-โวล์เมอร์ (Tafel-Volmer route) และเส้นทางแบบเฮย์รอฟสกี-โวล์เมอร์ (Heyrovsky-Volmer route)

- เส้นทางแบบทาเฟล-โวล์เมอร์ เป็นการดูดซับแบบแยกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจนที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ($H_{2,ad}$) ไปเป็นอะตอมของไฮโดรเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (H_{ad}) เรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาทาเฟล (Tafel reaction) ดังแสดงในสมการที่ (2.18) จากนั้นจึงเกิดไอออนไนเซชันของอะตอมไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาทาเฟลได้เป็นไอออนบวกของโปรตอนและไอออนลบของอิเล็กตรอนเรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาโวลเมอร์ (Volmer reaction) ดังแสดงในสมการที่ (2.19)

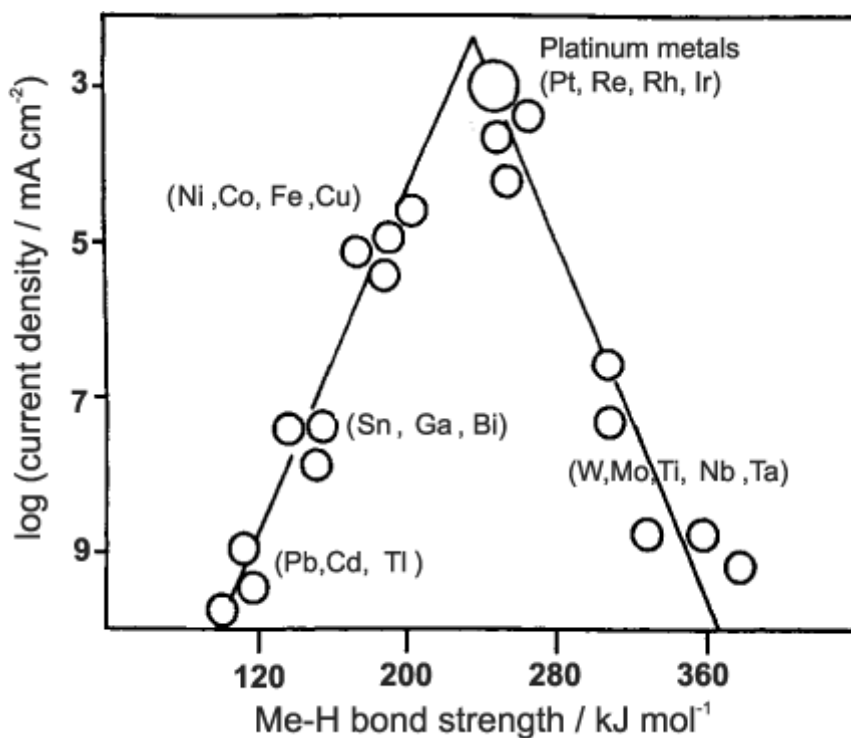


- เส้นทางแบบเฮย์รอฟสกี-โวล์เมอร์ เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลของไฮโดรเจนที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดไฮเดรชัน ไอออนไนเซชันพร้อมกันซึ่งปฏิกิริยาที่ (2.20) แสดงปฏิกิริยาเฮย์รอฟสกี (Heyrovsky reaction) หลังจากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาโวลเมอร์ในขั้นตอนไอออนไนเซชันต่อไป



ค.) ขั้นตอนการคายซับ (Desorption step) : เป็นขั้นตอนที่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากสองขั้นตอนแรก ไม่ว่าจะเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนเกิดการคายซับและเคลื่อนย้ายออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อที่จะให้มีพื้นที่ว่างสำหรับการเกิดปฏิกิริยาต่อไป

ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้นแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์นั้นส่วนใหญ่แล้วเป็นพวกโลหะมีตระกูล เมื่อพิจารณารูปที่ 2.17 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (i_0) ในเทอมของลือกการิทึมกับเอนโทรปี (Enthalpy) ของการดูดซับไฮโดรเจน ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ จะสังเกตได้ว่าโลหะให้ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงสุด ซึ่งโดยทั่วไปแล้วนั้นแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฐานแพลทินัมก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน

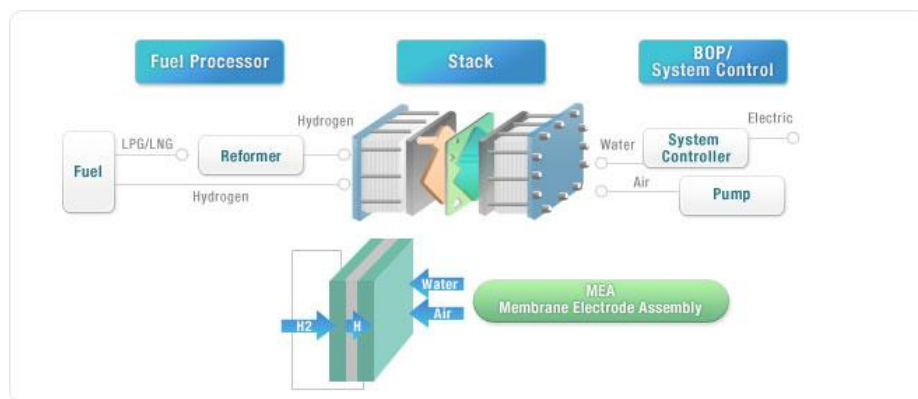


รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความแข็งแรงของพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆในการเร่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจนออกซิเดชัน

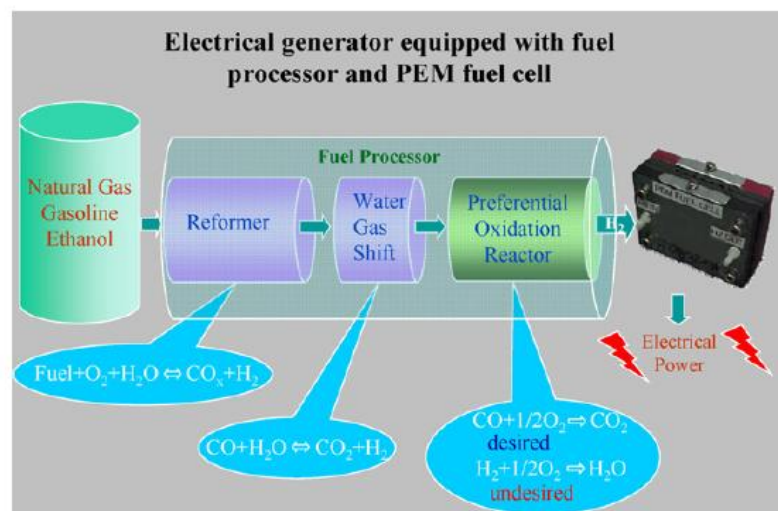
[ที่มา: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422005000600023&script=sci_arttext]

2.5 ความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO poisoning)

แก๊สไฮโดรเจนนอกจากจะเป็นแก๊สที่อันตราย ติดไฟได้ง่าย ทำให้ไม่เหมาะสมในการบรรจุหรือเคลื่อนย้ายไปมา ทำให้มีการพัฒนากระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process) เพื่อที่จะผลิตแก๊สไฮโดรเจนควบคู่กับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยอุปกรณ์ดังกล่าวสามารถผลิตไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นที่เป็นของเหลวไม่ว่าจะเป็นเมทานอล เอทานอล ตลอดจนน้ำมันแก๊สโซลีนหรืออาจใช้แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตไฮโดรเจนได้เช่นกัน ดังรูปที่ 2.18 แสดงแผนผังอย่างง่ายในระบบที่มีการใช้รีฟอร์มเมอร์ในการผลิตไฮโดรเจนเพื่อป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม



รูปที่ 2.18 ระบบเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่มีการทำงานร่วมกับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง [ที่มา: <http://www.samsungdi.com/nextenergy/portable-fuel-cell.jsp>]



รูปที่ 2.19 รูปอย่างง่ายของหน่วยขั้นต่างๆในระบบการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [9]

เมื่อพิจารณาถึงหน่วยชั้นต่างๆระบบในกระบวนการรีฟอร์มมิง จะพบหน่วยชั้นต่างๆที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนดังแสดงในรูปที่ 2.19 ซึ่งจะเห็นได้ว่าถึงแม้จะมีหน่วยในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ ก็ยังพบว่าการปนเปื้อนอยู่ในระดับส่วนต่อล้านส่วน (Part per million; ppm) [9] ก็ยังส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งวิธีที่จะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นมีด้วยกันหลายวิธี [7]

ก.) พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดที่ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์

ข.) ใช้การป้อนอากาศปริมาณน้อยในฝั่งแอโนด เพื่อออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์

(Internal air bleeding method)

ค.) การพัฒนาเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนให้ใช้ได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (Development of membrane for high-temperature operating) เพื่อลดการปกคลุมพื้นที่ที่มีความว่องไวของแพลทินัมด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์

ง.) ใช้เยื่อแลกเปลี่ยนในการแยกคาร์บอนมอนอกไซด์ (Use of membrane for CO separation)

จ.) การเพิ่มตัวออกซิไดซ์ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือใช้เป็นชั้นกรองคาร์บอนมอนอกไซด์ (Use of oxidizing agents)

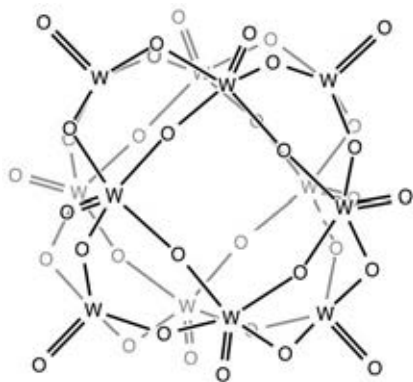
ส่วนใหญ่วิธีที่นิยมใช้ในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์คือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดที่มีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังที่กล่าวไปแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัม-รูทีเนียม (Pt-Ru/C) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ฝั่งแอโนด นอกจากนี้แล้วยังมีโลหะผสมชนิดอื่นๆเช่น Pt-Mo/C [11] Pt-Sn/C [12] Pt-Ni/C [13] สำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น

2.6 เฮเทอโรพอลิแอซิด (Heteropoly acid) [16, 17, 18]

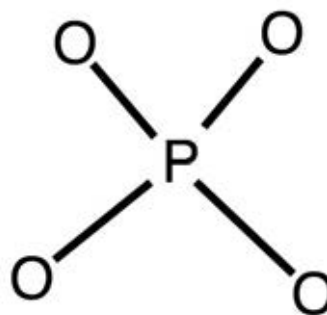
เฮเทอโรพอลิแอซิดถูกกล่าวถึงให้ประยุกต์ใช้กับงานหลายประเภท เช่น ทางการแพทย์ การวิเคราะห์เชิงเคมี เทคโนโลยีทางของแข็ง และการเร่งปฏิกิริยา เป็นต้นในการสังเคราะห์เฮเทอโรพอลิแอซิดด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของออกซิแอนไอออน (Oxoanions) เพื่อที่จะได้กลุ่มสารประกอบของโลหะ-ออกซิเจน (Metal-oxygen cluster) ซึ่งโลหะส่วนใหญ่ได้แก่ วานาเดียม (V), นีโอเบียม (Nb) แทนทาลัม (Ta) โมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) เป็นต้น พอลิแอนไอออน (polyanions) เหล่านี้สร้างถูกสร้างโดยเริ่มจากขอบแล้วจึงมุมโดยการแบ่งออกซิเจนในโครงสร้างออกตะฮีดรอน (MO_6) โดยทั่วไปโครงสร้างของเฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถอธิบายได้ด้วยสูตรทาง

เคมีอย่างง่ายโดยมีสูตรทั่วไปคือ $[X_nM_pO_q]^{z-}$ โดยที่ M ปกติแล้วเป็น โมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) X คือกลุ่มของโลหะทรานซิชันเกิดพันธะกับออกซิเจนด้วยโครงสร้างเตตระฮีดรอน สำหรับเฮเทอโรพอลิแอซิดชนิดแรกที่ค้นพบโดย Berzelius ในปีค.ศ.1826 คือฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$) อีกทั้งค.ศ.1864, Marignac ได้ค้นพบสองไอโซเมอร์แบบแอลฟา (α) และเบต้า (β) ของซิลิโคโมลิบดิกแอซิด ($SiMo_{12}O_{40}^{4-}$) ซึ่งเป็นไอโซเมอร์ของฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด อีกทั้งไอโซเมอร์แบบแอลฟาของฟอสโฟทังสเตนิกแอซิด ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) ค้นพบโดยเค็กกินส์ (Keggin) ซึ่งในปัจจุบันโครงสร้างดังกล่าวมารู้จักในชื่อ โครงสร้างแบบเค็กกินส์ (Keggin structure)

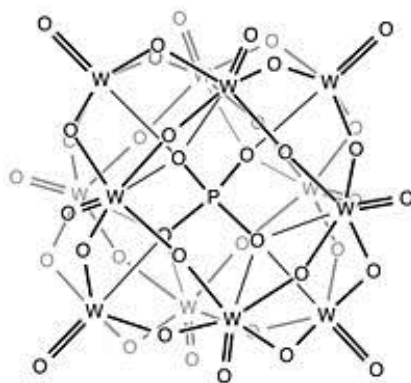
เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างแบบเค็กกินส์นั้น ประกอบไปด้วยเฮเทอโรอะตอม เป็นอะตอมที่ล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่ตัว (XO_4) ซึ่งอยู่ตรงกลางโดยมีของ 12 ออกตะฮีดรอนของ MO_6 ล้อมรอบอยู่ซึ่งเรียกโครงสร้างนี้ว่า Addenda atom ดังแสดงในรูปที่ 2.19



ก) Addenda atom



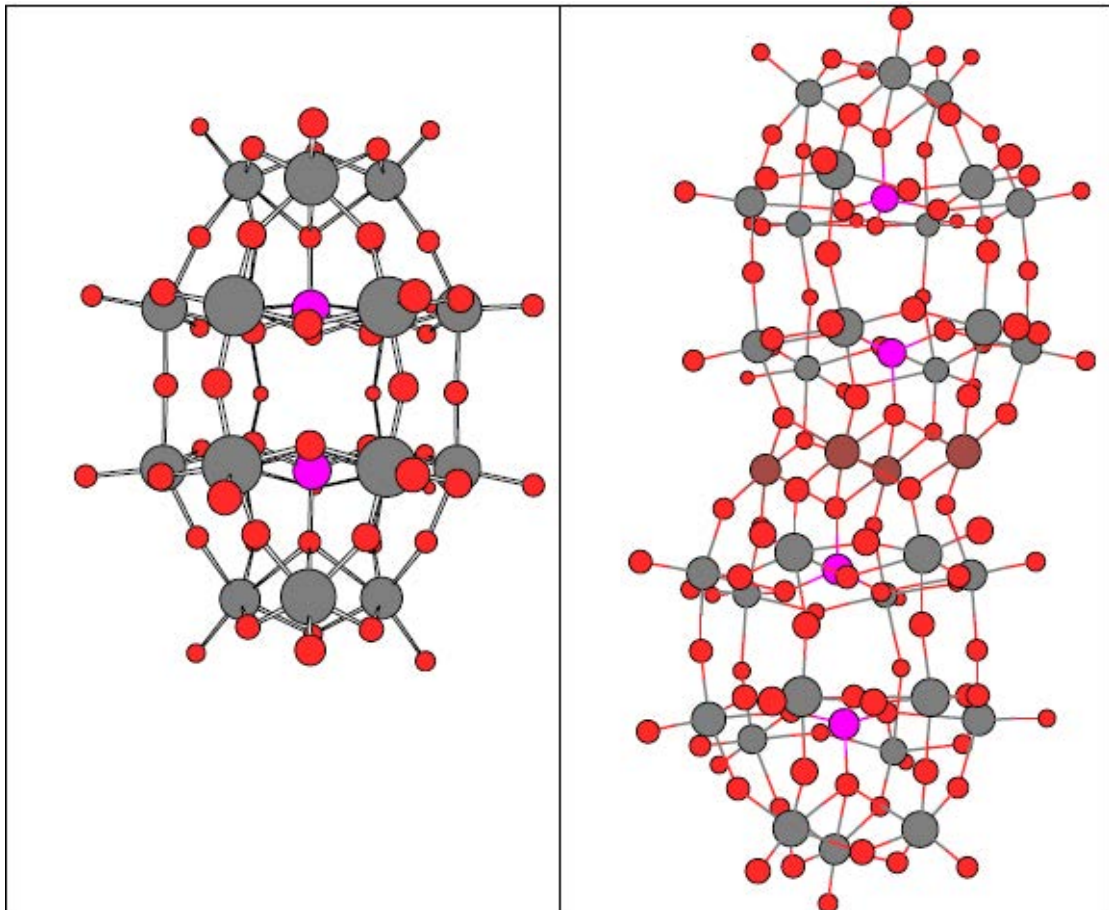
ข) Hetero atom



ค) Keggin structure

รูปที่ 2.20 โครงสร้างแบบเค็กกินส์ของฟอสโฟทังสเตนิกแอซิด [20]

นอกจากโครงสร้างแบบเค้กกินส์แล้วยังมีโครงสร้างแบบ เวลล์-ดาวน์สัน (Well-Downson) หรือเวลล์-ดาวน์สัน แซนวิช (Well-Downson sandwich) เป็นต้น



รูปที่ 2.21 โครงสร้างแบบเค้กกินส์เวลล์-ดาวน์สันหรือเวลล์-ดาวน์สัน แซนวิช [22]

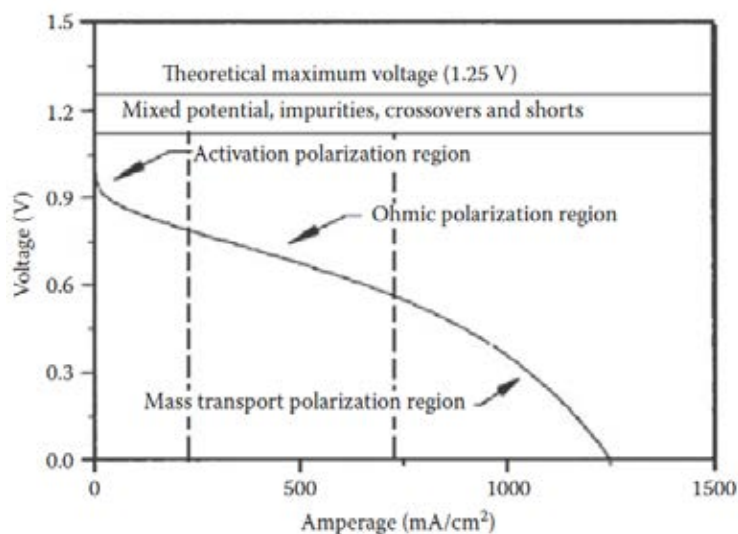
2.7 เทคนิคในการวินิจฉัยสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (PEM fuel cell diagnostics) [5, 10, 32, 33]

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) อีกทั้งในการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีความซับซ้อน ด้วยเหตุนี้ทำให้ในการที่จะเข้าใจถึงปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจำเป็นต้องมีเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ในการช่วยในการวิเคราะห์เพื่อที่จะช่วยในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีสมรรถนะที่สูง และมีอายุการใช้งานที่ทนทาน (Durability) ซึ่งในหัวข้อนี้จะเป็นการนำเสนอเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง และการหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้า

เคมี (Electrochemical surface area; ESA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry; CV)

2.7.1 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

ในการหาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงนั้น โดยทั่วไปนิยมนำเสนอในรูปแบบของ โพลาริเซชัน (Polarization curve) ดังแสดงในรูปที่ 2.21 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความต่างศักย์ (Voltage) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ซึ่งเป็นเทคนิคพื้นฐานที่ใช้ในการบอกถึงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งเซลล์เดี่ยว (Single cell) และเซลล์แบบลำดับชั้น (Stack cells) อีกทั้งข้อมูลดังกล่าวสามารถบ่งบอกถึงศักย์ไฟฟ้าวงจรถัด (Open circuit voltage) และศักย์ไฟฟ้าทำงาน (Working voltage) ซึ่งในภาวะของการทำงานในงานเซลล์เชื้อเพลิงนั้นศักยะทำงานที่ลดลงเนื่องจากเกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้า (Voltage losses) อันประกอบไปด้วยการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากจลนพลศาสตร์ (Activation losses) จากโอห์มมิก (Ohmic losses) และจากการถ่ายโอนมวล (Mass transport losses)



รูปที่ 2.22 โพลาริเซชัน โดยทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอิล [33]

2.7.1.1 ศักย์ไฟฟ้าวงจรถัด (Open circuit voltage)

เป็นศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้เซลล์เดี่ยวขณะที่ไม่มีการดึงภาระเชิงไฟฟ้า (Electrical load) นั่นก็คือในภาวะที่ไม่มีการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยปกติแล้วค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรถัดจะมีค่าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าวงจรถัดทางทฤษฎี (Reversible open circuit voltage; E_{rev}) ซึ่งคำนวณมาจากสมการของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy; ΔG_r) ซึ่งมีค่าประมาณ 1.229 โวลต์ เนื่องมาจากเกิดการข้ามผ่านของเชื้อเพลิง (Fuel crossover) จากด้านแอโนด

ไปยังแคโทด รวมไปถึงความบริสุทธิ์ของเชื้อเพลิงที่ใช้ หรือการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้าอันเนื่องมาจากอุปกรณ์

2.7.1.2 ศักย์ไฟฟ้าทำงาน (Working voltage)

จากการวัดค่าความต่างศักย์วงจรเปิดซึ่งเป็นสถานะที่ไม่กำลังไฟฟ้า (Electrical power) เนื่องจากสถานะดังกล่าวไม่มีการดึงภาระกระแสไฟฟ้า อย่างไรก็ตามเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงมีการดึงภาระกระแสไฟฟ้า ในการวัดค่าเพื่อหาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะทำการเก็บค่าเพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าทำงาน (Working voltage) กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ซึ่งเรียกกราฟนี้ว่า โพลาริเซชัน (Polarization curve) จะเห็นได้ว่าความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าทำงานจะแปรผกผันกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า อีกทั้งศักย์ไฟฟ้าทำงานจะมีค่าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด เนื่องจากเกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้า (Voltage losses) ในสถานะในการทำงานดังต่อไปนี้

- ก.) การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (Activation losses; η_{act}) เป็นการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่ความหนาแน่นกระแสมีค่าต่ำ ซึ่งสาเหตุในการสูญเสียโดยส่วนใหญ่มาจากจลนพลศาสตร์ (kinetics) ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทางด้านแคโทด (Cathode side) ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการของ Butler-Volmer

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha n F \eta_{act}}{RT} \right) - \left(\frac{\beta n F \eta_{act}}{RT} \right) \right\} \quad (2.21)$$

โดยที่ i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

i_0 คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในภาวะสมดุล

η_{act} คือ การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

α, β คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอน (Transfer coefficient) ซึ่งผลรวมของค่าดังกล่าวจะเท่ากับ 1

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant) มีค่าประมาณ 96,485 คูลอมป์ต่อโมลอิเล็กตรอน

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

จากสมการที่ (2.21) ค่าการสูญเสียจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทางด้านแคโทดจะมีค่ามากกว่าด้านแอโนดมากเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่เร็ว จึงทำให้จึงสามารถค่าการสูญเสียดังกล่าวมาจากด้านแคโทดเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นเมื่อนำสมการที่ (2.21) มาจัดรูปสมการใหม่จะได้สมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียจากจลนพลศาสตร์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ซึ่งเรียกสมการนี้ว่า สมการทาเฟล (Tafel equation) ดังแสดงในสมการที่ (2.22)

$$\eta_{act} = a + b \log i \quad (2.22)$$

โดยที่ i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

$$a = -2.303 \frac{RT}{\alpha n F} \log i_0$$

b คือ ความชันทาเฟล (Tafel slope) มีค่าเท่ากับ $2.303 \frac{RT}{\alpha n F}$ ซึ่งขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การถ่ายโอน และอุณหภูมิ เมื่อสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนเท่ากับ 1 ค่าความชันทาเฟลจะมีค่าเท่ากับ 60 มิลลิโวลต์ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนโลหะแพลทินัม

จากสมการของทาเฟล ทำให้สามารถจัดรูปไปให้อยู่ในความสัมพันธ์ของการสูญเสียศักย์ไฟฟ้ดังกล่าวกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้ใหม่ เพื่อใช้ในการคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (E_{cell}) ได้ดังสมการ (2.23)

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.23)$$

ในการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธี อาทิเช่น การเพิ่มอุณหภูมิในการทำงาน (Operating temperature) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี การเพิ่มความดันในระบบและการใช้ออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงแทนการใช้อากาศ เป็นต้น

ข) การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากโอห์มมิก (Ohmic losses; η_{ohm}) เป็นการสูญเสียอันเนื่องมาจากความต้านทานภายในหรือความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance; R_{ohmic}) ประกอบไปด้วยความต้านทานผิวสัมผัส (Contact resistance; $R_{contact}$) ความต้านทานในการเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนของโปรตรอน (Proton conducting resistance; R_{H^+}) และ

ความต้านทานของอิเล็กตรอนในการเคลื่อนที่ผ่านส่วนต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงไปยังวงจรภายนอก (R_{e-}) ซึ่งการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากโอห์มมิกนี้จะพบในช่วงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงกลางมีลักษณะเป็นเส้นตรงของโพลาริเซชัน โดยที่การสูญเสียศักย์ไฟฟ้างกล่าวหาได้จากกฎของโอห์ม (Ohm's law)

$$\eta_{ohm} = iR_{ohmic} \quad (2.24)$$

โดยที่ i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

R_{ohmic} คือความต้านทานโอห์มิก

ในการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากโอห์มมิกสามารถทำได้โดยการใช้เมมเบรนที่บางและมีความนำโปรตอนสูง อีกทั้งเลือกใช้วัสดุที่มีความนำไฟฟ้าได้สูง รวมไปถึงใช้สภาวะในการเตรียมขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนเหมาะสม

ก) การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการถ่ายโอนมวลหรือความเข้มข้น (Mass transport or concentration losses; η_{conc}) เป็นการสูญเสียอันเนื่องมาจากความเร็วในการถ่ายโอนของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ช้ากว่าอัตราในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งพบการสูญเสียศักย์ไฟฟ้างกล่าวในช่วงที่ความหนาแน่นกระแสสูงๆ สำหรับการถ่ายโอนมวล (Mass transfer) ในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบไปด้วยการนำพา (Convection) ของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงด้วยแรงเชิงกล (Mechanical force) ภายในช่องทางการไหล (Flow field channel) อีกทั้งการแพร่ (Diffusion) ด้วยความต่างกันของความเข้มข้น (Concentration gradient) ระหว่างผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าและสารตั้งต้นที่ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการถ่ายโอนมวล ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการของเนิร์นสต์ (Nernst equation)

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_B}{C_S}\right) \quad (2.25)$$

โดยที่ C_B, C_S คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ห่างจากผิว (Bulk concentration) และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าตามลำดับ

จากกฎการแพร่ของฟิคซ์ (Fick's diffusion law) สามารถคำนวณฟลักซ์ในการถ่ายโอนมวล (N) ของสารตั้งต้นได้ดังนี้

$$N = \frac{DA(C_B - C_S)}{\delta} \quad (2.26)$$

โดยที่ N คือ ฟลักซ์ในการถ่ายโอนมวล

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (Diffusion coefficient)

A คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

δ คือ ความหนาของชั้นการแพร่

เมื่อพิจารณาฟลักซ์ในการถ่ายโอนมวลพบว่ามีค่าเท่ากับอัตราการใช้สารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากกฎของฟาราเดย์

$$N = \frac{DA(C_B - C_S)}{\delta} = \frac{I}{nF} \quad (2.27)$$

โดยที่ I คือ ความเข้มกระแสไฟฟ้า

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์

จากสมการที่ (2.27) เมื่อจัดให้อยู่ในรูปของความสัมพันธ์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะได้ว่า

$$i = \frac{I}{A} = \frac{nDF(C_B - C_S)}{\delta} \quad (2.28)$$

ในขณะที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้สารตั้งต้นที่มาถึงผิวของขั้วไฟฟ้าไม่เพียงพอ ทำให้ความเข้มข้นของสารที่ผิวหน้าถูกใช้หมด ($C_S = 0$) ซึ่งเรียกความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในภาวะดังกล่าวว่าความหนาแน่นไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density; i_L)

$$i_L = \frac{nDFC_B}{\delta} \quad (2.29)$$

จากสมการที่ (2.28) และ (2.29) สามารถจัดรูปเพื่อหา C_S และ C_B จากนั้นจึงนำไปแทนค่าในสมการ (2.25) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการถ่ายโอนมวลกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (2.30)$$

เมื่อพิจารณาถึงการสูญเสียต่างๆที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสามช่วง ทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าของทั้งระบบ กับศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดทางทฤษฎี และการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในช่วงต่างๆ ดังแสดงในสมการที่ (2.31)

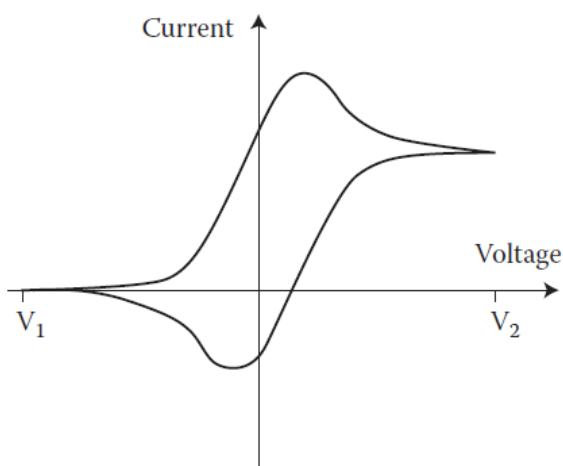
$$E_{cell} = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2.31)$$

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเห็นได้ว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าต่ำกว่าความต่างศักย์ทางทฤษฎี เป็นผลมาจากการสูญเสียดังที่กล่าวมาข้างต้น อย่างไรก็ตามข้อมูลที่ได้จากโพลาริเซชันสามารถอธิบายได้แค่สมรรถนะภาพรวมของระบบทั้งหมดเท่านั้น ด้วยเหตุนี้จึงต้องใช้เทคนิคอื่นๆประกอบการพิจารณาด้วย

2.7.2 การหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

ในการหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งเป็นพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาจริงโดยอาศัยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกเพื่อทำการวัดค่าประจุไฟฟ้าในการคายซับทั้งไฮโดรเจนหรือคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

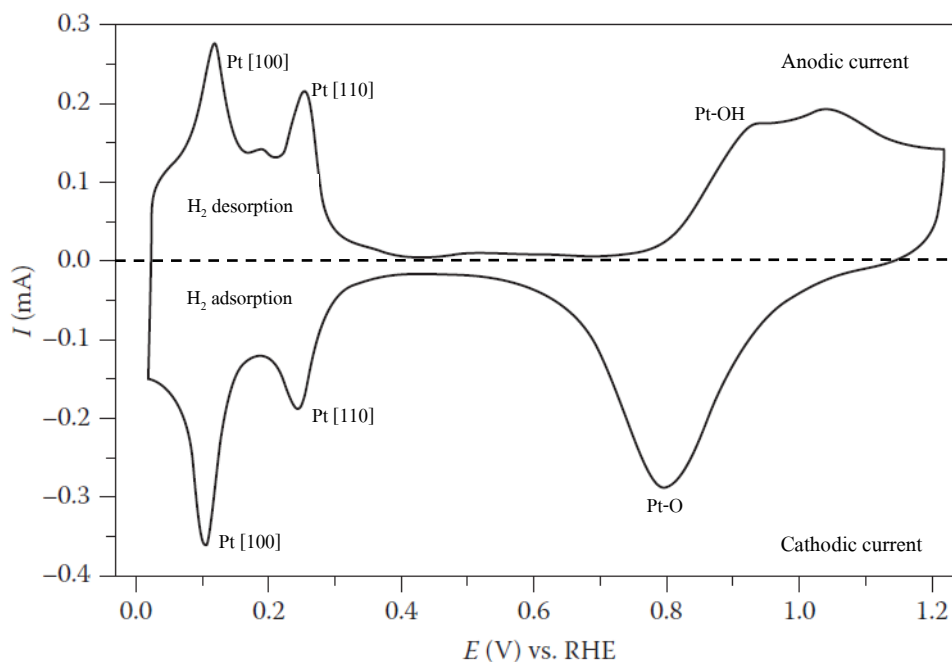
หลักการของเทคนิคนี้จะทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เวลาต่างๆให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยวัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยแสดงผลในรูปแบบของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเรียกความสัมพันธ์ดังกล่าวว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังแสดงในรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม โดยทั่วไป [33]

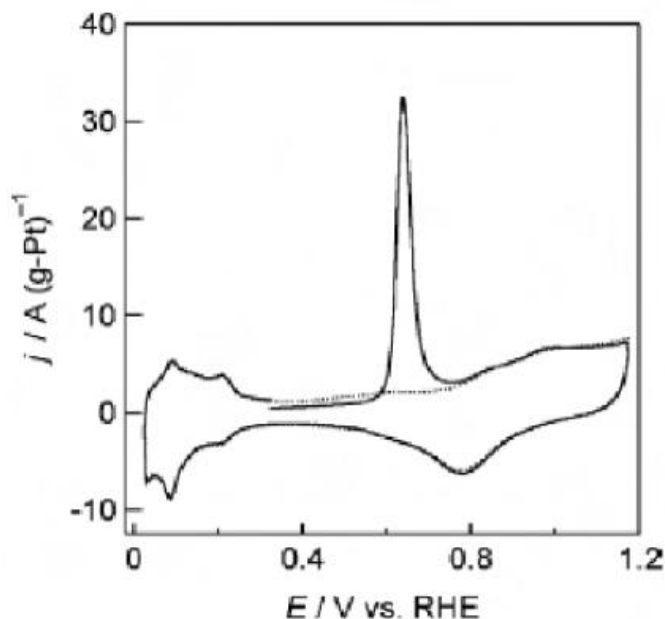
จากความสัมพันธ์ดังกล่าวสังเกตได้ว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากขึ้น แสดงถึงสารตั้งต้นถูกออกซิไดซ์ทำให้ได้กระแสที่มากขึ้น ซึ่งเรียกว่า กระแสไฟฟ้าแอโนดิก (Anodic current) พีคสูงสุดของกระแสไฟฟ้าจะปรากฏเมื่อสารตั้งต้นถูกใช้ในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นกระแสไฟฟ้าจะลดลงเนื่องจากความหนาของชั้นคู่ (Double-layer) ที่เพิ่มมากขึ้น อีกทั้งในช่วงของศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับ (Reverse voltage) ศักย์ไฟฟ้าจะมีค่าเป็นลบมากขึ้น ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะเรียกว่า กระแสไฟฟ้าแคโทดิก (Cathodic current) ซึ่งในการวัดด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรินั้นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกและแคโทดิกจะเป็นลักษณะเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมในการดูดซับด้วยไฮโดรเจนกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบพหุผลึก (Polycrystalline platinum) ดังแสดงในรูปที่ 2.24 พบพีคที่บ่งบอกถึงการคายซับ (ในช่วงกระแสไฟฟ้าแอโนดิก) และดูดซับ (ในช่วงกระแสไฟฟ้าแคโทดิก) ของอะตอมของไฮโดรเจนบนระนาบ 110 และ 100 ที่กระแสไฟฟ้าประมาณ 125 และ 275 มิลลิแอมแปร์ตามลำดับ อีกทั้งพบพีคที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.8 ถึง 1.0 โวลต์ ซึ่งหมายถึงการดูดซับของไฮดรอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt-OH) และเมื่อพิจารณาในช่วงกระแสไฟฟ้าแคโทดิก ยังพบพีคที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.8 ซึ่งเป็นพีคที่บ่งบอกถึงการดูดซับของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt-O) ด้วย สำหรับการหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาด้วยการดูดซับไฮโดรเจน จะขอก้าวในภาคผนวกต่อไป



รูปที่ 2.24 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบพหุผลึกด้วยการใช้เทคนิคการดูดซับด้วยไฮโดรเจน [33]

ในขณะเดียวกันในการหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสามารถใช้การดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ในการหาได้ด้วย ซึ่งไซคลิกโวลแทมโมแกรมในการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ในการใช้แพลทินัมดังแสดงในรูปที่ 2.25 เมื่อพิจารณาศักย์ไฟฟ้าในช่วงประมาณ 0.6 ถึง 0.9 โวลต์จะพบพีคที่บ่งบอกถึงปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งดังกล่าว อีกทั้งพื้นที่ใต้พีคดังกล่าวคือประจุที่ใช้ในการคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมาสามารถนำไปคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาได้ซึ่งได้กล่าวไว้ในภาคผนวก



รูปที่ 2.25 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบพหุผลึกด้วยการใช้เทคนิคการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ [7]

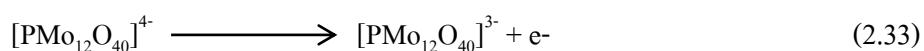
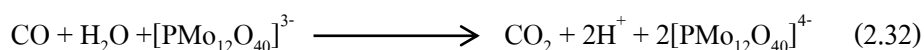
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gatto และคณะ [21] ทดลองเติมเฮเทอโรพอลิแอซิด โครงสร้างแบบเค็กกินส์ (Keggin structure) ชนิดที่มีโมลิบดีนัมปริมาณร้อยละ 6, 9, 12, 15 ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าฝั่งแอโนด พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของเฮเทอโรพอลิแอซิดมากขึ้น ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น โดยเอมีเอที่มีปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิดร้อยละ 15 ให้ผลความทนทานมากที่สุด อีกทั้งผลของคาร์บอนมอนอกไซด์สทริปปิงโวลแทมโมแกรมพบว่าการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถช่วยออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ได้

Stanis และคณะ [22] ศึกษาชนิดของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/คาร์บอนที่มีผลต่อความสามารถในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในกระแสป้อนเชื้อเพลิงในปริมาณ 100 ส่วนต่อล้านส่วน พบว่าการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีโครงสร้างแบบเค็กกินส์ให้ผลความทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดี ซึ่งการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีโมลิบดีนัมให้ผลได้ดีที่สุด

Choi และคณะ [23] ศึกษาผลของปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีโมลิบดีนัมซึ่งพอกพูนบนแพลทินัม/คาร์บอนระหว่างความเข้มข้นร้อยละ 2-16.7 โดยน้ำหนัก โดยใช้ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อนไฮโดรเจน 10-100 ส่วนต่อล้านส่วน พบว่าเมื่อความเข้มข้น

ของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์แย่งพื้นที่ผิวที่ว่องไวของแพลทินัม นอกจากนี้แพลทินัม/คาร์บอนที่ผ่านการพอกพูนของเฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเมื่อปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิดมากขึ้น ความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น อีกทั้งผลสทริปปิงโวลแทมโมแกรมยืนยันว่าเฮเทอโรพอลิแอซิดออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยปฏิกิริยาของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีโมลิบดีนัมแสดงในสมการที่ (2.32) และ (2.33)



Ferrell III และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดโครงสร้างแบบเค็กกินส์ที่มีโมลิบดีนัมและทังสเตนผสมโดยตรงลงในน้ำหมักตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/คาร์บอนในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาฟ่งแอนโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ใช้เชื้อเพลิงเป็นเมทานอล ซึ่งผลจากโพลาริเซชันพบว่าการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดโครงสร้างแบบเค็กกินส์ที่มีโมลิบดีนัมและทังสเตนจะช่วยให้ปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลได้ดีว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/คาร์บอนบริสุทธิ์เนื่องมาจากการที่เฮเทอโรพอลิแอซิดมีความเป็นกรดแบบเบรินสเต็ด (Bronsted acids) จึงช่วยในการทำโปรตอนได้ดี

แต่การใช้เชื้อเพลิงที่เป็นเมทานอลสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มมีข้อด้อย คือเมทานอลมีความเป็นพิษ ละลายน้ำได้ดีจึงทำให้เกิดการข้ามผ่านของเชื้อเพลิง (Fuel-crossover) ทำให้ Ferrell III และคณะ [25] ทำการศึกษาการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดโครงสร้างแบบเค็กกินส์ ได้แก่ฟอสโฟทังสติกแอซิด ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิด และซิลิโคทังสติกแอซิดผสมโดยตรงลงในน้ำหมักตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/คาร์บอนในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาฟ่งแอนโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ใช้ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether) เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งข้อดีของการใช้ไดเมทิลอีเทอร์ คือมีความเป็นพิษต่ำ มีความเป็นขี้ดทำให้การละลายน้ำได้ไม่มีส่งผลให้เกิดการข้ามผ่านของเชื้อเพลิงน้อยกว่าเมทานอล ซึ่งผลจากกราฟโพลาร์ิเซชันพบว่าการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดช่วยในการเพิ่มสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยการใช้ฟอสโฟทังสติกแอซิดผลในการเพิ่มสมรรถนะดีที่สุด

ในส่วนขอเทคนิคในการเตรียมเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly; MEA) Millington และคณะ [26] ศึกษาการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนชั้นแพร่แก๊ส (Gas Diffusion Layer) โดยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ เปรียบเทียบกับการทาด้วยมือ (Hand-painting) พบว่าการใช้อัลตราโซนิกสเปรย์ให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดีกว่า เนื่องจากการใช้เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์จะช่วยให้การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการทาด้วยมือ อีกทั้งช่วยลดการจับตัวกัน (Agglomeration) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทำวิจัย

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (20%wt Pt/C) จากบริษัท ETEK
2. ฟอสโฟทังสติกแอซิดไฮเดรต ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, Phosphotungstic acid hydrate) จากบริษัท Loba Chemie
3. ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดไฮเดรต ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, Phosphotungstic acid hydrate) จากบริษัท Sigma
4. สารละลายเนฟิออน 117 (Nafion117, 5%wt) จากบริษัท Aldrich
5. 1,2-ไดเมทอกซีอีเทน ($C_4H_{10}O_2$, 1,2-dimethoxyethane, 98%) จากบริษัท Aldrich
6. พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt) จากบริษัท Aldrich
7. ผงคาร์บอนวัตแคน (Carbon Vulcan XC-72) จากบริษัท Cabot
8. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 , Hydrogen peroxide, 30%) จากบริษัท Carlo Erba
9. 2-โพรพานอล (C_3H_8O , 2-Propanol, 99.99%) จากบริษัท Fisher
10. กรดไนตริก (HNO_3 , Nitric acid, 98%) จากบริษัท Lab-Scan
11. กรดซัลฟูริก (H_2SO_4 , Sulfuric acid, 98%) จากบริษัท Lab-Scan
12. แก๊สไฮโดรเจน (H_2 , Hydrogen, 99.999%) จากบริษัท Praxair
13. แก๊สออกซิเจน (O_2 , Oxygen, 99.999%) จากบริษัท Praxair
14. แก๊สไนโตรเจน (N_2 , Nitrogen, 99.99%) จากบริษัท Praxair
15. ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) จากบริษัท Electrochem
16. เยื่อแผ่นเนฟิออน 115 (Nafion 115) จากบริษัท Electrochem
17. น้ำปราศจากประจุ

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. อ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath)
2. ไมโครปีเปต
3. เครื่องชั่งน้ำหนักความละเอียด 4 ตำแหน่ง
4. ตู้อบ
5. ตู้ดูดความชื้น
6. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression machine) รุ่น LP 20 จากบริษัท LABTECH
7. เครื่องพ่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic spraying machine) รุ่น EXACTA COAT XYZ จากบริษัท Sonotek
8. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ
9. เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell, working area 25 and 50 cm²) จากบริษัท Electrochem
10. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัย

1. Electronic load รุ่น PLZ664WA จากบริษัท KIKUSUI ELECTRONICS
2. Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 จากบริษัท AUTOLAB
3. Scanning electron microscope (SEM) รุ่น JEM 1230 จากบริษัท Jeol
4. Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) จากบริษัท Perkin Elmer รุ่น Spectrum One

3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.4.1 การปรับสภาพเมมเบรน

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 7 x 7 ตารางเซนติเมตร
2. นำเมมเบรนแช่ในน้ำปราศจากประจุปริมาณ 300 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ
3. หลังจากนั้นนำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 2 มาแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 300 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์

4. นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 3 มาล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำปราศจากประจุจากนั้นจึง แช่เมมเบรนในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะหนัก
5. นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 4 มาล้างสารละลายกรดซัลฟูริกออกด้วยน้ำปราศจากประจุ ตามด้วยแช่เมมเบรนดังกล่าวด้วยน้ำปราศจากประจุ ปริมาตร 300 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 4 ครั้ง
6. ทำการเก็บเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำปราศจากประจุ โดยเก็บไว้ในที่มีด

3.4.2 การตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเฮเทอโรพอลิเอซิด

3.4.2.1 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน

1. ผสมผงคาร์บอนวัลแคนกับสารละลายผสมระหว่างกรดไนตริก-กรดซัลฟูริกที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรที่ความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร โดยให้สัดส่วนระหว่างสารละลายผสมและคาร์บอนวัลแคนเป็น 70 ต่อ 30 โดยปริมาตรในขวดรูปชมพู่ แล้วใช้อะลูมิเนียมฟอยล์ปิดปากขวดพร้อมทั้งเจาะรู
2. หลังจากนั้นนำของผสมที่ได้จากข้อ 1 ไปทำการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 6 ชั่วโมงแล้วนำของผสมที่ผ่านการเขย่าแล้วทำการปล่อยแก๊สที่เกิดขึ้นในตู้ดูดควัน โดยตั้งทิ้งไว้ข้ามคืน
4. นำของผสมระหว่างผงคาร์บอนกับกรดที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง พร้อมทั้งวัดสภาพความเป็นกรด-เบสของน้ำล้างด้วยกระดาษลิตมัส จนสภาพความเป็นกรด-เบสที่ได้ใกล้เคียงกับน้ำกลั่น
5. นำของผสมที่เหลือ ไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากประจุด้วยกรวยบุชเนอร์
6. นำผงคาร์บอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.4.2.2 การเตรียมเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน และการเตรียมเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้าด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน

1. ชั่งคาร์บอนวัลแคนที่ผ่านการปรับสภาพแล้ว หรือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้าน้ำหนัก 1 กรัมใส่ในบีกเกอร์
2. ละลายเฮเทอโรพอลิแอซิด (ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด หรือฟอสโฟทังสติกแอซิด) ในน้ำปราศจากประจุให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายร้อยละ 20 30 และ 40 โดยน้ำหนักที่ปริมาตร 10 มิลลิลิตร
3. หยดสารละลายในข้อ 2 ใส่สารในข้อ 1 พร้อมทั้งโซนิเคตในอ่างอัลตราโซนิค จนได้สารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร
4. โซนิเคตต่ออีกเป็นเวลา 30 นาที
5. จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกวนเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
6. เมื่อครบ 16 ชั่วโมงแล้ว นำสารละลายข้อ 5 ไปทำการปั่นเหวี่ยง แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุ จนน้ำล้างตะกอนจนสภาพความเป็นกรด-เบสเป็นกลาง จากนั้นนำไปอบในตู้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.4.3 การเตรียมชั้นย่อยไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic sublayer) บนชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) ด้วยผงคาร์บอนวัลแคนและเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน

1. ตัดผ้าคาร์บอนขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร นำไปชั่งน้ำหนักและบันทึกค่า
2. เติมน้ำปราศจากประจุปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงไปในขวดเปล่า
3. เติมสารละลายพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีนปริมาตร 26.68 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปโซนิเคตในน้ำเย็นเป็นเวลา 30 นาที
4. เติม 2-โพรพานอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วนำไปโซนิเคตอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
5. เทของสารละลายที่ได้จากข้อ 4 ลงในขวดที่บรรจุผงคาร์บอนวัลแคนหรือเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนสำหรับทำหน้าที่เป็นชั้นกรองคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณ 360 มิลลิกรัม แล้วนำไปโซนิเคตอีกครั้งในน้ำเย็นเป็นเวลา 30 นาที
6. ทาหมึกที่ได้บนผ้าคาร์บอน
7. ชั่งน้ำหนักของผ้าคาร์บอน บันทึกค่าและคำนวณหาน้ำหนักของชั้นย่อย แล้วทาหมึกเพิ่มจนได้ปริมาณ 2.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

8. นำผ้าคาร์บอนที่มีน้ำหนักตามที่ต้องการแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.4.4 การพอกพูนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 250 มิลลิกรัมในขวดเปล่า
2. เติมน้ำละลายเนฟิออนปริมาตร 2.83 มิลลิลิตร แล้วโซนิเคตในน้ำเย็นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. เติมน้ำ 1,2-ไดเมทอกซีอีเทน ปริมาตร 60 มิลลิลิตร จากนั้นโซนิเคตในน้ำเย็นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. พ่นหมึกด้วยแอร์บรัช (airbrush) บนเมมเบรน โดยแต่ละด้านใช้ปริมาตรหมึกที่เทียบมาตรฐานปริมาณการพอกพูนเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมของโลหะแพลทินัมต่อตารางเซนติเมตรบนกระดาษเปล่า
5. นำผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเตรียมชั้นย่อยไม่ชอบน้ำ จำนวน 2 ชั้น มาหยดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 1 ไมโครลิตรที่มุมของผ้า
6. วางผ้าคาร์บอนบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้ในการอัดรีด โดยหงายด้านที่มีชั้นย่อยขึ้น จากนั้นนำวางเมมเบรนที่ผ่านการพ่นหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปแล้ววางบนผ้าคาร์บอน โดยให้ผ้าคาร์บอนอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดีกับตำแหน่งของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
7. นำผ้าคาร์บอนที่ทำการหยดเนฟิออนแล้วอีกแผ่นข้างหนึ่งไปวางบนชั้นตัวเร่งอีกด้านหนึ่ง
8. ประกบด้วยแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมอีกแผ่น จากนั้นนำไปอัดรีด-เย็นด้วยเครื่องอัด โดยอัดรีดที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส ความดัน 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร เวลาอยู่ที่ 150 วินาที แล้วอัดเย็นด้วยเวลาเท่ากัน
9. นำเอ็มอีเอที่ประกอบแล้วเก็บไว้ในตู้ความชื้นก่อนนำไปใช้งานต่อไป

3.5 การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

3.5.1 การประกอบเซลล์เดี่ยว

1. ประกบเอ็มอีเอเข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน

2. นำแผ่นยางซิลิโคนบางที่ตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 5 x 5 มาวางคั่นระหว่างเอมีอ์กับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้านเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
3. ประกอบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยหน่วยให้ความร้อนอีกหนึ่งชั้นก่อนหมุน นี้อัตถ์ทุกส่วนเข้าด้วยกัน
4. ใช้ประแจปอนด์ขันนัตทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 5 และ 15 ปอนด์แรง-นิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในสถานีทดสอบ

3.5.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบ

1. ตรวจสอบวาล์วต่างๆ ให้เปิดปิดในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ปิดวาล์วขาออก (Relieve valve แปลว่าวาล์วไล่ลมมักเปิดอัตโนมัติเมื่อความดันเกิน ตกลงเป็นวาล์วขาออกหรือวาล์วไล่ลม)
2. ตรวจสอบความแน่นของข้อต่อต่างๆ
3. ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความชื้นให้มีระดับที่เหมาะสม
4. ต่อสายไฟระหว่างเครื่อง Electronic load เข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ข้าง
5. เปิดอุปกรณ์ให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงโดยให้อุณหภูมิเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส ตลอดจนหน่วยให้ความชื้นทั้งสองข้าง โดยที่ฝั่งแอโนดมีอุณหภูมิเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส และฝั่งแคโทดมีอุณหภูมิเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส
6. เปิดเครื่อง electronic load
7. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน โดยให้มีความดันก่อนเข้าเครื่องควบคุมอัตราการไหลเท่ากับ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
8. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์หรือที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีขนาด 25 ตารางเซนติเมตรและ 400 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีขนาด 50 ตารางเซนติเมตร

9. เริ่มการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยตั้งค่าความต่างศักย์ไว้ที่ 0.4 โวลต์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อปรับภาวะของเซลล์เชื้อเพลิงให้เหมาะสม

3.5.3 การทดสอบสมรรถนะของเอ็มอีเอทั้งการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์และไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์จากกราฟโพลาริเซชัน

1. กดปุ่มยกเลิกการดีงกระแส จากนั้นสังเกตค่าความต่างศักย์ที่แสดงอยู่ รอจนกระทั่งค่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ โดยเรียกค่านี้ว่าความต่างศักย์ขณะวงจรเปิด (Open circuit voltage)
2. ทำการทดสอบหากราฟโพลาริเซชัน โดยบันทึกข้อมูลของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการปรับความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์จนถึงค่าความต่างศักย์ขณะวงจรเปิด
3. ทำการจดค่าซ้ำ 3 รอบ
4. จากนั้นทำการคำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อเขียนกราฟโพลาริเซชัน

3.5.4 การทดสอบสมรรถนะในระยะยาว (Long-term performance) เมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ และการทดสอบคืนสภาพ (Recovery) สมรรถนะด้วยไฮโดรเจนบริสุทธิ์

1. ทำการทดสอบเช่นเดียวกับข้อ 3.5.2 ในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง
2. บันทึกข้อมูลของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการปรับความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์จนถึงค่าความต่างศักย์วงจรเปิดทุกๆ 1 ชั่วโมงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
3. หลังจากใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนครบ 4 ชั่วโมงแล้วจึงทำการเปลี่ยนมาใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิงเพื่อทดสอบการคืนสภาพเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
4. ทำการบันทึกค่าเช่นเดียวกับข้อ 2.
5. จากนั้นทำการคำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อเขียนกราฟโพลาริเซชัน

3.5.5 การหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรีทั้งการดูดซับด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิง

1. ปิดอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส จากนั้นปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนแล้วจึงเปิดวาล์วออกเพื่อไล่แก๊สที่ยังตกค้างอยู่ในระบบให้หมด จากนั้นจึงปิดวาล์วออก

2. ต่ออุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส และท่อการไหล โดยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าด้านแอโนดเพื่อใช้เป็นทั้งขั้วร่วม (Counter electrode) และเป็นขั้วมาตรฐาน (Reference electrode) อีกทั้งป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าด้านแคโทดเพื่อใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode)
3. เปิดอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนมีอัตราการไหล 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน
4. เปิดโปรแกรม GPES พร้อมทั้งกำหนดค่าสำหรับการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยกำหนดช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.0 ถึง 1.2 โวลต์ อัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
5. ทำการสแกน 10 รอบแล้วเก็บผลเพื่อคำนวณหาปริมาณพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสำหรับการดูดซับด้วยไฮโดรเจนต่อไป
6. สำหรับการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นทำคล้ายคลึงกับการดูดซับด้วยไฮโดรเจน โดยป้อนไฮโดรเจนที่ปนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มเข้าที่ด้านแอโนด และป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าด้านขั้วแคโทด จากนั้นทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. เมื่อครบ 1 ชั่วโมงแล้วทำการปิดอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส แล้วสลับให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าด้านแคโทดเพื่อใช้เป็นทั้งขั้วร่วม (Counter electrode) และเป็นขั้วมาตรฐาน (Reference electrode) อีกทั้งป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าด้านขั้วแอโนดเพื่อใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode)
8. เปิดอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอีกครั้ง แล้วจึงทำการวัดค่าไซคลิกโวลแทมเมทรีเพื่อทำการคำนวณเพื่อหาปริมาณพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาสำหรับการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไป

3.6 การปิดระบบของหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

1. ปิดอุปกรณ์ให้ความร้อน และปลดระบบไฟฟ้าภายนอกที่จ่ายแก่เซลล์เชื้อเพลิงทั้งหมด
2. ปิดแก๊สทั้งหมด และปิดอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส
3. ไล่แก๊สที่ค้างอยู่ในระบบโดยเปิดวาล์วขาออก
4. ปลดการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

3.7 การทดสอบความต้านทานของชั้นไม่ชอบน้ำในแนวลึก (Through- plane resistance)

1. นำชิ้นงานที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.3 มาตัดให้ได้ขนาด 5 ตารางเซนติเมตร
2. นำชิ้นงานที่ได้จากข้อ 1 มาประกอบเข้ากับอุปกรณ์ทดสอบโดยด้านบนเป็นชิ้นงานที่สนใจส่วนด้านล่างเป็นชั้นไม่ชอบน้ำที่ใช้คาร์บอนวัลแคน
3. ทำการอัดชิ้นงานกับอุปกรณ์ทดสอบด้วยแรง 5 ปอนด์แรง-นิ้ว
4. ทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับแหล่งจ่ายไฟฟ้า (Power supply)
5. ทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ โดยกำหนดความต่างศักย์คงที่ในช่วง 0.1 ถึง 1.0 โวลต์
6. บันทึกค่ากระแสไฟฟ้าในช่วงจากข้อ 5. เพื่อหาความต้านทานจากความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า

บทที่ 4

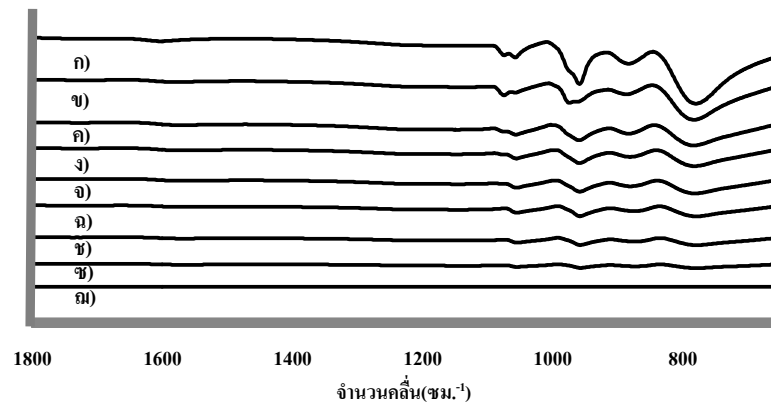
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ส่วนแรกของงานวิจัยนี้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมี (Chemical characterization) ของเฮเทอโรพอลิแอซิด ซึ่งเฮเทอโรพอลิแอซิดที่สนใจในงานวิจัยนี้เป็นเฮเทอโรพอลิแอซิด (Heteropoly acid, HPA) ที่มีโครงสร้างแบบเค็กกินส์ (Keggin structure) ของฟอสโฟทังสติกแอซิด (Phosphotungstic acid, PWA) และฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิด (Phosphomolybdic acid, PMoA) โดยสารทั้งสองชนิดถูกเตรียมด้วยวิธีอิมเพกเนชันบนตัวรองรับคาร์บอนวัตแคน (Vulcan XC-72) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทางการค้า (20%wt. Pt/C, E-Tek) โดยทำการเตรียมที่หลายความเข้มข้นได้แก่ร้อยละ 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อยืนยันการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดประกอบไปด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) และ SEM-EDX

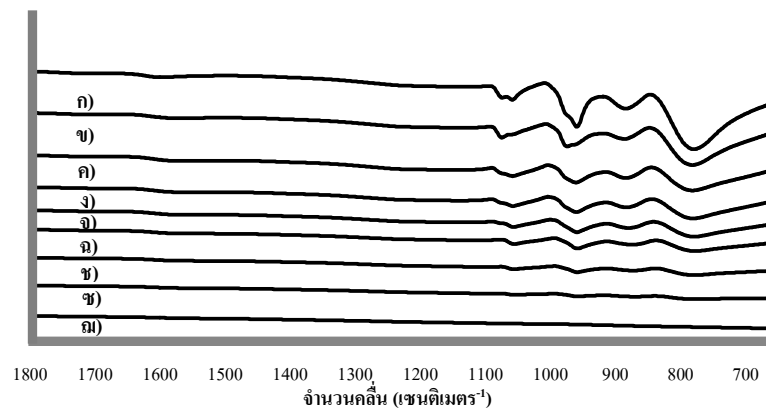
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมี (Chemical characterization) ของเฮเทอโรพอลิแอซิด

4.1.1 ผลของการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดทั้งบนตัวรองรับคาร์บอนวัตแคนและบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเฮเทอโรพอลิแอซิด

การยืนยันการมีอยู่ของฟอสโฟทังสติกแอซิดและฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดอธิบายได้ด้วยผลการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) รูปที่ 4.1 และ 4.2 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนในช่วงอินฟราเรดของเฮเทอโรพอลิแอซิดทั้งฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดและฟอสโฟทังสติกแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัตแคนและบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนวัตแคนเชิงการค้าตามลำดับ จากผลดังกล่าวจะพบพีกที่บ่งบอกถึงการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดในช่วงจำนวนคลื่น ประมาณ 1100 ถึง 800 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนของออกซิเจนที่เชื่อมโยงอยู่ในโครงสร้างของทั้งฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดและฟอสโฟทังสติกแอซิด ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมดังแสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3 จากผลดังกล่าวยืนยันการมีอยู่ขั้นต้นของเฮเทอโรพอลิแอซิดทั้งบนคาร์บอนวัตแคนและในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า



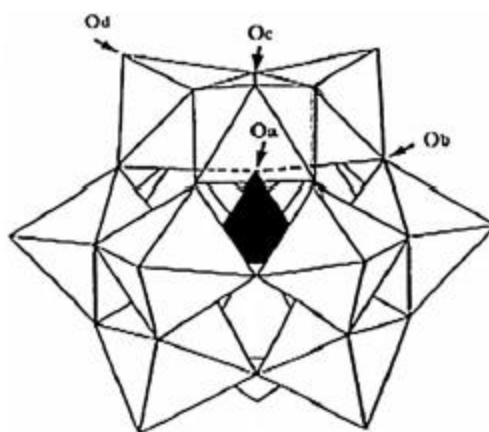
รูปที่ 4.1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดของ HPA ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นสารละลายต่างกัน ก) PWA บริสุทธิ์ (ไม่มีตัวรองรับ) ข) PMoA บริสุทธิ์ (ไม่มีตัวรองรับ) ค) PWA/C ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ง) PWA/C ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จ) PWA/C ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ฉ.) PMoA ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ช) PMoA ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ซ) PMoA ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และ ฉ) C (คาร์บอนวัลแคน)



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดของ HPA บน Pt/C ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นสารละลายต่างกัน ก) PWA บริสุทธิ์ (ไม่มีตัวรองรับ) ข) PMoA บริสุทธิ์ (ไม่มีตัวรองรับ) ค) PWA:Pt/C ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ง) PWA:Pt/C ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จ) PWA:Pt/C ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ฉ) PMoA:Pt/C ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ช) PMoA:Pt/C ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ซ) PMoA:Pt/C ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และ ฉ) Pt/C (ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมเชิงการค้าบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน)

ตารางที่ 4.1 จำนวนคลื่นในการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดของเฮเทอโรพอลิเอไซด์

ชนิดของสาร	อะตอมของออกซิเจนที่เกิดพันธะเฮเทอโรอะตอม	อะตอมของออกซิเจนตัวสุดท้ายที่เกิดพันธะกับโลหะแทรนซิชัน	อะตอมของออกซิเจนที่มุมที่เกิดพันธะกับโลหะแทรนซิชัน	อะตอมของออกซิเจนที่ขอบที่เกิดพันธะกับโลหะแทรนซิชัน	แหล่งอ้างอิง
พอสโฟทั้งสติกแอไซด์	1079 cm^{-1}	980 cm^{-1}	898 cm^{-1}	821 cm^{-1}	[28]
พอสโฟโมลิบดิกแอไซด์	1065 cm^{-1}	968 cm^{-1}	869 cm^{-1}	790 cm^{-1}	[29]

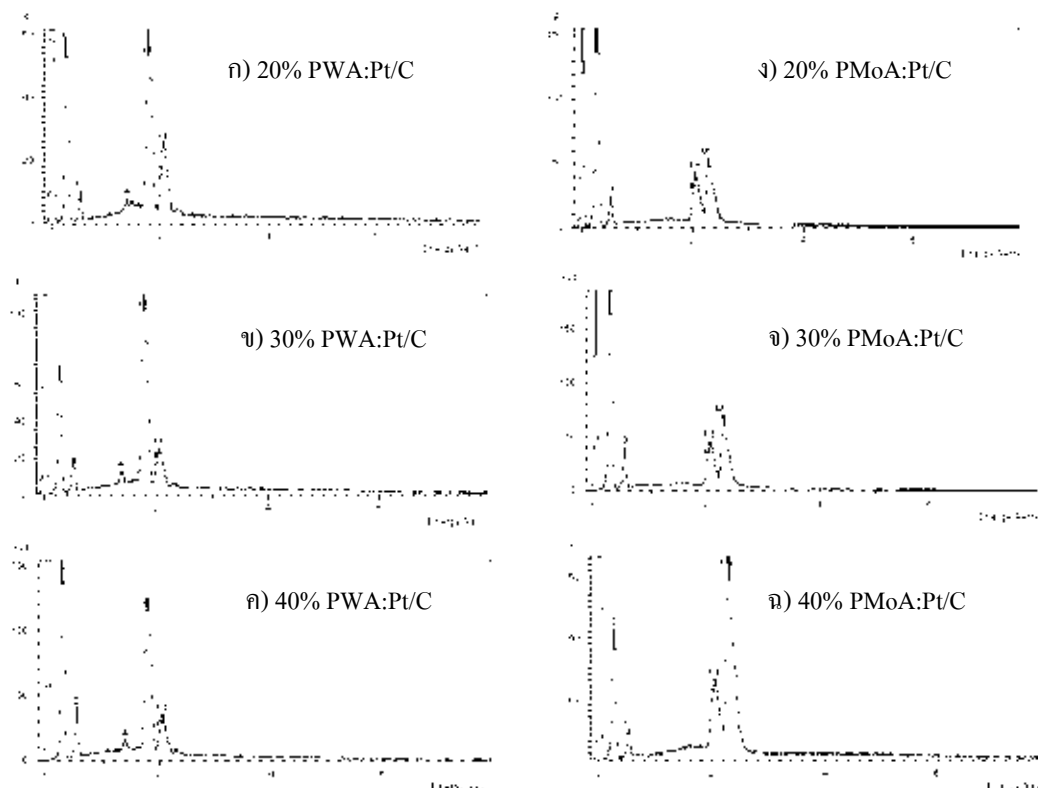


รูปที่ 4.3 โครงสร้างแบบเค็กกินส์ (Keggin's structure) ของเฮเทอโรพอลิเอไซด์ [30]

- Oa เป็นอะตอมของออกซิเจนที่เกิดพันธะกับเฮเทอโรอะตอม
- Ob เป็นอะตอมของออกซิเจนที่ตำแหน่งมุมที่เกิดพันธะกับโลหะแทรนซิชัน
- Oc เป็นอะตอมของออกซิเจนที่ตำแหน่งขอบที่เกิดพันธะกับโลหะแทรนซิชัน
- Od เป็นอะตอมของออกซิเจนตัวสุดท้ายที่ตำแหน่งยอดที่เกิดพันธะกับโลหะแทรนซิชัน

จากผลการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดข้างต้นสามารถยืนยันการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิเอไซด์ แต่ไม่สามารถบอกการมีอยู่ของแพลทินัม ด้วยเหตุนี้จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนที่ผ่านการคัดแปรด้วยเฮเทอโรพอลิเอไซด์ไปวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) ดังแสดงผลในรูปที่ 4.4 จากสเปกตรัมดังกล่าวเป็นการยืนยันการมีอยู่ของแพลทินัม อีกทั้งยังพบทั้งสเดนและโมลิบดีนัมซึ่งเป็นโลหะแทรนซิชันที่มีอยู่ในโครงสร้างของ

ฟอสฟอรัสและฟอสฟอรัสและฟอสฟอรัสโมลิบดีนัมตามลำดับ จึงเป็นการช่วยยืนยันการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิเมอร์ในการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอีกด้วย



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมในการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการดัดแปรด้วยฟอสฟอโรโมลิบดีนิกแอซิดและฟอสฟอรัสแอซิดที่เตรียมด้วยความเข้มข้นสารละลายต่างกัน

ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพื่อทราบปริมาณที่แท้จริงของเฮเทอโรพอลิเมอร์นั้นกระทำได้ค่อนข้างยาก อาจเป็นเพราะเนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวมีความซับซ้อน ดังนั้นจากผลของการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อปริมาณความเข้มข้นของเฮเทอโรพอลิเมอร์ที่ใช้เพิ่มขึ้น แนวโน้มของโลหะที่อยู่ในโครงสร้างของเฮเทอโรพอลิเมอร์ไม่ว่าจะเป็นทั้งสแตนและโมลิบดีนัมมีแนวโน้มที่มากขึ้นเช่นกัน

ตารางที่ 4.2 ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX ในเตรียมเฮเทอโรพอลิเมอร์คาร์บอนวัลแคน

ปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของเฮเทอโรพอลิเมอร์(ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ฟอสฟอรัส	ฟอสฟอรัส
	ทั้งสแตน(W)	โมลิบดีนัม(Mo)
20	0.99	1.22
30	1.73	1.96
40	2.46	2.35

ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX ในการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเฮเทอโรพอลิเมอร์

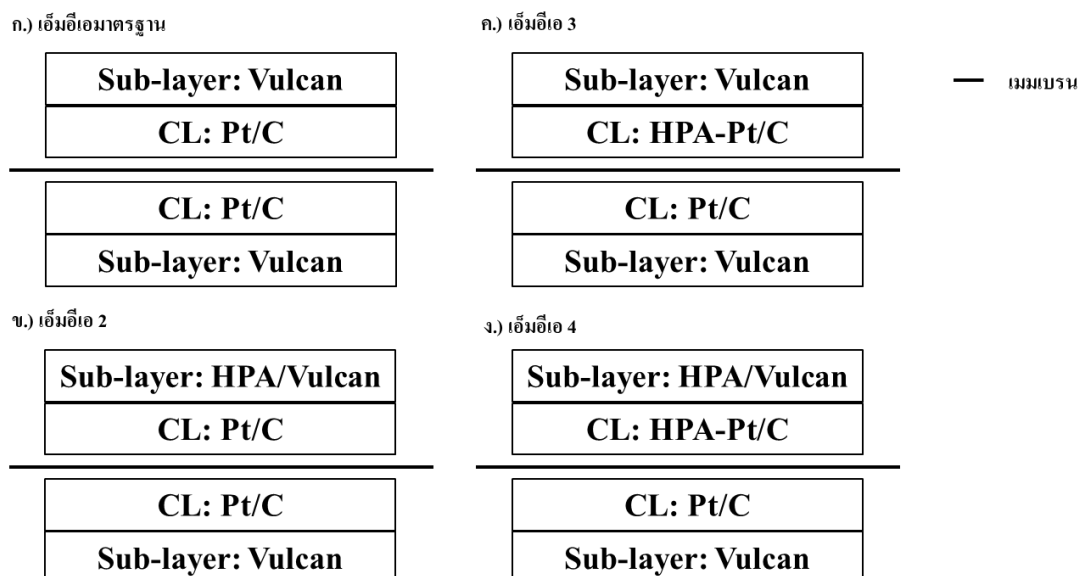
ปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของเฮเทอโรพอลิเมอร์(ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ฟอสฟอรัส			ฟอสฟอรัส		
	ร้อยละโดยอะตอมของทั้งสแตน(W)	ร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัม(Pt)	อัตราส่วนร้อยละโดยอะตอม(W:Pt)	ร้อยละโดยอะตอมของโมลิบดีนัม(Mo)	ร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัม(Pt)	อัตราส่วนร้อยละโดยอะตอม(Mo:Pt)
20	2.17	1.25	1.74	1.73	0.67	2.58
30	2.03	0.62	3.27	1.73	0.55	3.15
40	2.99	0.85	3.52	4.19	0.69	6.07

4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical characterization)

การทดลองส่วนนี้ทำเพื่อเลือกชนิดของเฮเทอโรพอลิเมอร์และรูปแบบของเอ็มอีเอที่มีคุณภาพดีทั้งในภาวะที่ไม่มีและมีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้น 100 ส่วนต่อล้านส่วน โดยพิจารณาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 25 ตารางเซนติเมตร จากโพลาริแกรมพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจากไซคลิกโวลแทมเมตรี และความง่ายในการออกซิไดส์คาร์บอนมอนอกไซด์จากค่าเริ่มต้นของการเปลี่ยนความต่างศักย์ (Onset potential) ในคาร์บอนมอนอกไซด์สตริปปีง โดยผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

4.2.1 การเลือกชนิดของเฮเทอโรพอลิแอซิดและรูปแบบของเอ็มอีเอ

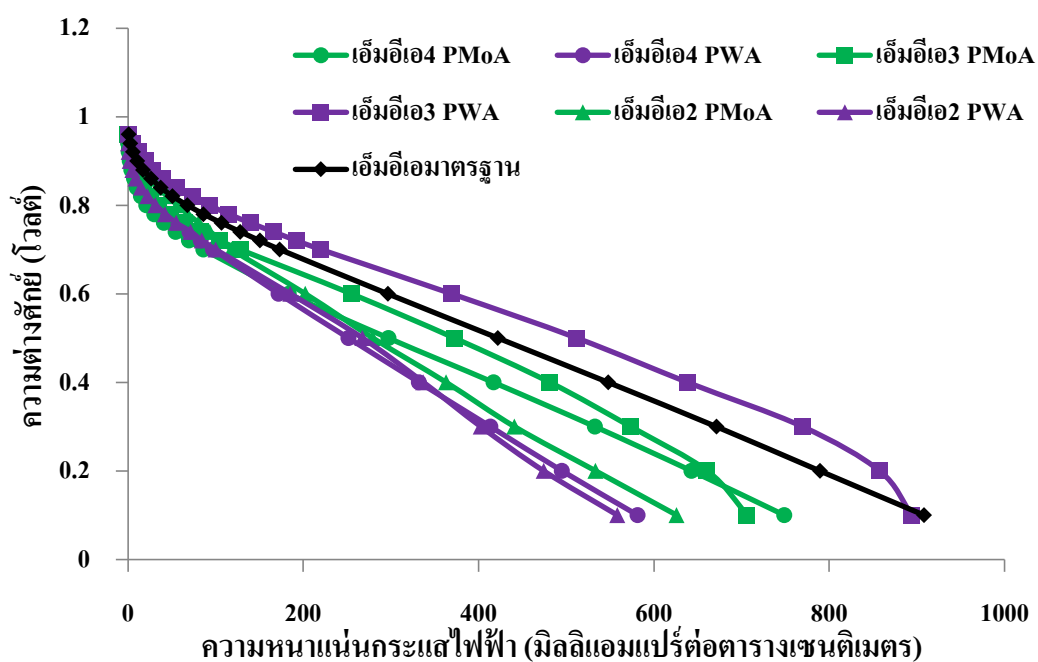
รูปแบบของเอ็มอีเอที่ศึกษาในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 4.5 โดยที่ฝั่งแคโทดจะใช้เพียงตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของแพลทินัม/คาร์บอนทางการค้า (20%wt. Pt/C, E-Tek) และใช้คาร์บอนวัลแคนผสมพอลิเทระฟลูออโรเอทิลีนเป็นชั้นไม่ชอบน้ำโดยรูปที่ 4.5 (ก) แสดงเอ็มอีเอมาตรฐาน (Reference MEA) ซึ่งเป็นเอ็มอีเอที่ไม่มีการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิด รูปที่ 4.5 (ข) แสดงเอ็มอีเอที่มีการใช้ฟอสโฟทังสเตนไดออกไซด์หรือฟอสโฟโมลิบดีนัมไดออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนทำหน้าที่เป็นชั้นกรองคาร์บอนนอกไซค์และองค์ประกอบในชั้นไม่ชอบน้ำ ส่วนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ไม่ได้ผ่านการตัดแปร (เอ็มอีเอ 2) อีกทั้งรูปที่ 4.5 (ค) แสดงรูปแบบของเอ็มอีเอ ที่ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าที่ผ่านการปรับปรุงด้วยฟอสโฟทังสเตนไดออกไซด์หรือฟอสโฟโมลิบดีนัมไดออกไซด์ แต่ชั้นไม่ชอบน้ำใช้คาร์บอนวัลแคนเป็นองค์ประกอบ (เอ็มอีเอ 3) สำหรับรูปแบบเอ็มอีเอสุดท้ายจะเป็นการรวมกันของรูปแบบที่สองและสาม ซึ่งทั้งฟอสโฟทังสเตนไดออกไซด์หรือฟอสโฟโมลิบดีนัมไดออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนจะอยู่บนชั้นแพร่ผ่านแก๊ส และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเฮเทอโรพอลิแอซิดจะเป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาฝั่งแอโนด (เอ็มอีเอ 4)



รูปที่ 4.5 รูปแบบของเอ็มอีเอที่ศึกษาในงานวิจัยนี้

ในการศึกษาเพื่อทำการเลือกรูปแบบของเอ็มอีเอและชนิดของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ให้สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงที่สูงในภาวะที่ไม่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนนอกไซค์แสดงดังรูปที่ 4.6 จากผลดังกล่าวพบว่าเมื่อพิจารณาในแง่ของรูปแบบเอ็มอีเอนั้น เอ็มอีเอ 3 ให้ผลของ

สมรรถนะที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเอมอีเอที่มีการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดในรูปแบบอื่นๆ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเฉพาะเอมอีเอ 3 พบว่าการใช้ฟอสโฟทังสเตนิกความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนักในการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าให้ผลของสมรรถนะที่สูงกว่าการปรับปรุงด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก อีกทั้งสูงกว่าเอมอีเอมาตรฐาน ซึ่งเมื่อพิจารณาจากโพลาริเซชันทั้งในช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากโอห์มมิก (Ohmic losses) และการสูญเสียเนื่องจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (Activation losses) ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.5 โวลต์ขึ้นไป พบว่าทั้งเอมอีเอ 3 PWA มีการสูญเสียน้อยกว่าเอมอีเอ 3 PMoA เนื่องจากค่าสภาพการนำโปรตอน (Proton conductivity) ของฟอสโฟทังสเตนิกแอซิดสูงกว่าฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิด [33] ด้วยเหตุนี้ฟอสโฟทังสเตนิกแอซิดจึงช่วยเพิ่มสภาพนำโปรตอนของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา [22] นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มแพลทินัมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ (Available platinum) จึงทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเอมอีเอมาตรฐานซึ่งไม่มีการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิด อย่างไรก็ตามการที่สมรรถนะของเอมอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมต่ำกว่าเอมอีเอมาตรฐานเล็กน้อย เนื่องจากผลของการใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดไม่ได้ช่วยเพิ่มทั้งแพลทินัมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้และความนำโปรตอน [22] ด้วยเหตุนี้ทำให้ในการดัดแปรด้วยสารดังกล่าวสมรรถนะทั้งในช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาและโอห์มมิกจึงสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเอมอีเอมาตรฐาน



รูปที่ 4.6 โพลาริเซชันของเอมอีเอรูปแบบต่างๆ ในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง

ในการใช้เซเทอโรพอลิเอซิคบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนเป็นองค์ประกอบของชั้นไม่ชอบน้ำ (เอ็มอีเอ 2 และ 4) ให้ผลของสมรรถนะที่น้อยกว่าในกรณีที่ใช้คาร์บอนวัลแคนอย่างเดียว เนื่องจากสมบัติของเซเทอโรพอลิเอซิคที่มีความนำโปรตอนที่ดี แต่เมื่อมาอยู่ที่ชั้นแพร์ผ่านแก๊สจะทำให้การนำอิเล็กตรอนของชั้นแพร์แก๊สลดลง ด้วยเหตุนี้ทำให้ความต้านทานของเอ็มอีเอเพิ่มมากขึ้น เพื่อเป็นการยืนยันเหตุผลดังกล่าวจึงนำผลจากโพลาริเซชันมาสร้างแบบจำลองเพื่อหาค่าความต้านทาน (R) ของเอ็มอีเอโดยอาศัยสมการของ Srinivasan [10] และแก้สมการด้วยวิธีกำลังสองน้อยสุดแบบไม่เชิงเส้น (Non-linear least square, NLLS) โดยเลือกช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.5 โวลต์ขึ้นไป เนื่องจากสมการดังกล่าวไม่ได้รวมพจน์ของการสูญเสียอันเนื่องมาจากการถ่ายโอนมวล (Mass transport losses) ดังแสดงในสมการ (4.1) และ (4.2)

$$E_{cell} = E_0 - b \log(j) - jR \quad (4.1)$$

เมื่อ

$$E_0 = E_r - b \log(j_0) \quad (4.2)$$

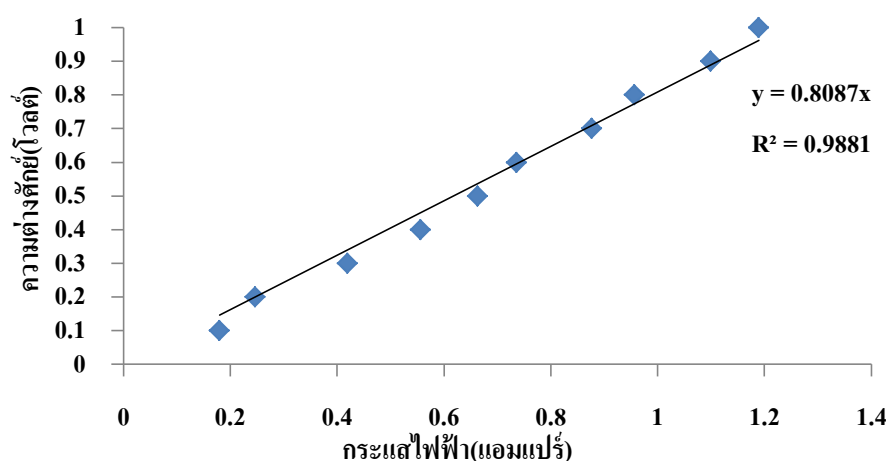
โดยที่ E_r คือศักย์ไฟฟ้าผันกลับได้ (Reversible potential) j_0 คือความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (Exchange current density) และ b คือความชันทาเฟล (Tafel slope) ของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนทางฝั่งแคโทดเซลล์เชื้อเพลิง จากตารางที่ 4.4 พบว่าการใช้เซเทอโรพอลิเอซิคบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นองค์ประกอบของชั้นไม่ชอบน้ำจะทำให้ค่าความต้านทานของเอ็มอีเอมากขึ้น

ตารางที่ 4.4 ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของเอ็มอีเอแต่ละรูปแบบที่ได้จากการคำนวณจากแบบจำลองของ Srinivasan

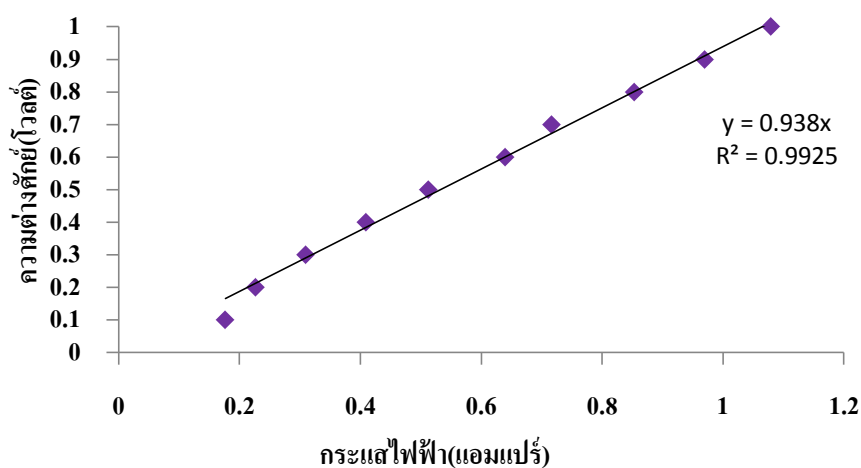
รูปแบบของเอ็มอีเอ	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	j_0 (mA/cm^2)	$j_{0,9v}$ (mA/cm^2)
เอ็มอีเอมาตรฐาน	0.73	7.30×10^{-4}	11.20
เอ็มอีเอ2 PWA	1.28	5.35×10^{-4}	2.80
เอ็มอีเอ2 PMoA	1.06	4.92×10^{-4}	8.40
เอ็มอีเอ3 PWA	0.63	2.46×10^{-4}	20.00
เอ็มอีเอ3 PMoA	0.77	9.88×10^{-5}	5.60
เอ็มอีเอ4 PWA	1.12	8.60×10^{-5}	4.80
เอ็มอีเอ4 PMoA	1.22	1.87×10^{-5}	2.80

ในขณะเดียวกันเพื่อที่จะสนับสนุนผลจากการสร้างแบบจำลองในการมีชั้นไม่ชอบน้ำซึ่งใช้เซเทอโรพอลิเอซิดบนคาร์บอนวัลแคนจะเพิ่มความต้านทานให้กับเอ็มอีเอ จากผลการทดลองเพื่อหาความต้านทานในแนวทึก (Through- plane resistance) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (V) กับกระแสไฟฟ้า (I) เพื่อทำการหาความต้านทานจากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ดังสมการด้านล่าง

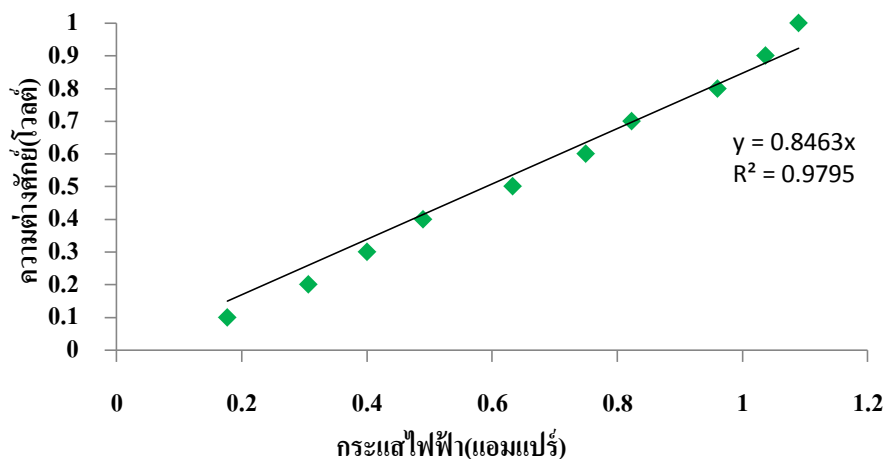
$$V = I \times R$$



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสไฟฟ้าของคาร์บอนวัลแคน



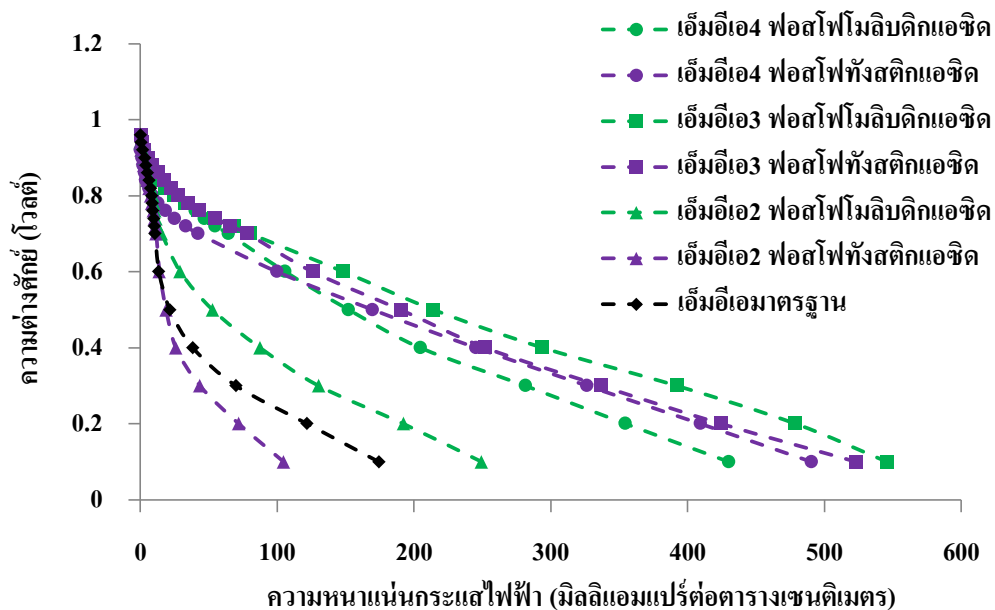
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสไฟฟ้าของฟอสโฟทังสติกแอซิดบนคาร์บอนวัลแคน



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสไฟฟ้าของฟอสโฟโมลิบดิกแอชิตบนคาร์บอนวัลแคน

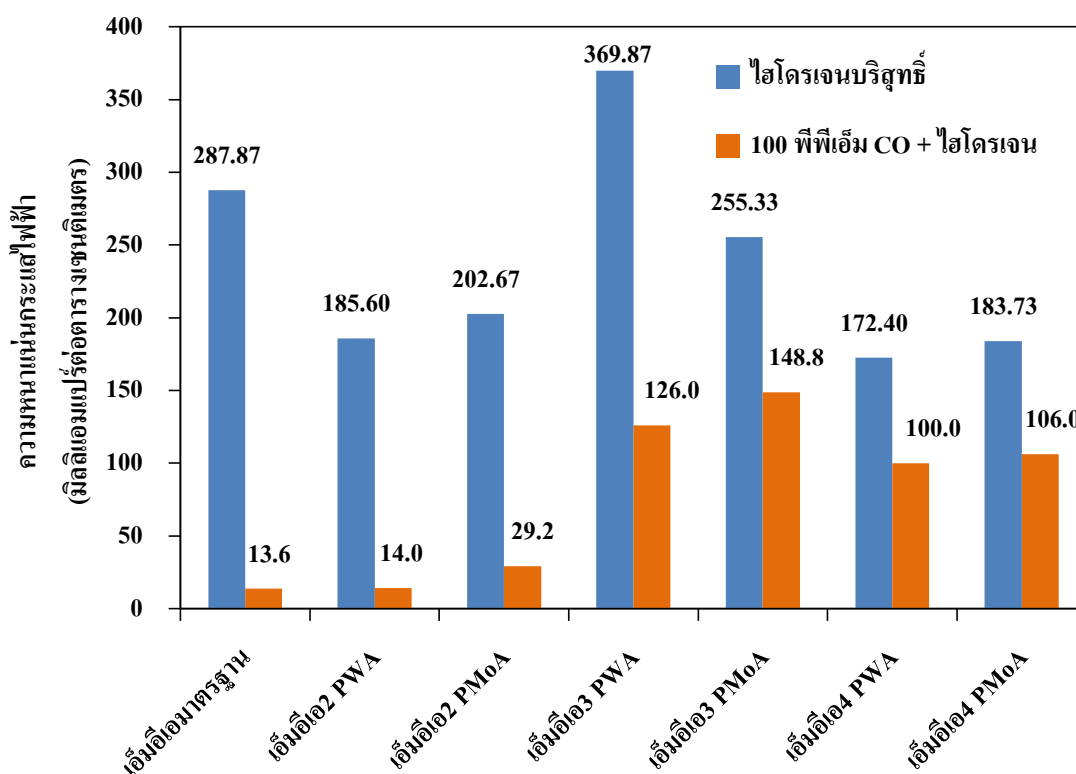
จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะได้ค่าความชันซึ่งบ่งบอกถึงความต้านทาน พบว่าค่าความต้านทานของฟอสฟอรัสดิกแอชิต ฟอสโฟโมลิบดิกแอชิตบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนมีค่าเท่ากับ 0.9380 โอห์ม และ 0.8463 โอห์ม ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าคาร์บอนวัลแคนซึ่งค่าความต้านทานเท่ากับ 0.8087 โอห์ม ด้วยเหตุนี้จึงเป็นการยืนยันได้ว่าการใช้เฮเทอโรพอลิแอชิตบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนทำให้ความต้านทานของเอ็มอีเอเพิ่มขึ้น

ในขณะที่สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เอ็มอีรูปแบบต่างๆ ในภาวะที่ไฮโดรเจนมีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนต่อล้านส่วน (100 พีพีเอ็ม) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าหากพิจารณาเฉพาะรูปแบบของเอ็มอีเอพบว่ายังคงเป็นเอ็มอีเอ 3 ที่ให้ผลในแง่ของสมรรถนะที่ดีกว่ารูปแบบอื่นๆ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาชนิดเฮเทอโรพอลิแอชิตในเอ็มอีเอ 3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าที่ผ่านการดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอชิตมีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการดัดแปรด้วยฟอสฟอรัสดิกแอชิต เนื่องจากการมีอยู่ของโลหะโมลิบดีนัมในโครงสร้างแบบแคตทินิกส์ของเฮเทอโรพอลิแอชิตมีผลในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าทั้งสเดน [22]



รูปที่ 4.10 โพลลาไรเซชันของเอ็มอีรูปแบบต่างๆในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนต่อล้านส่วนเป็นเชื้อเพลิง

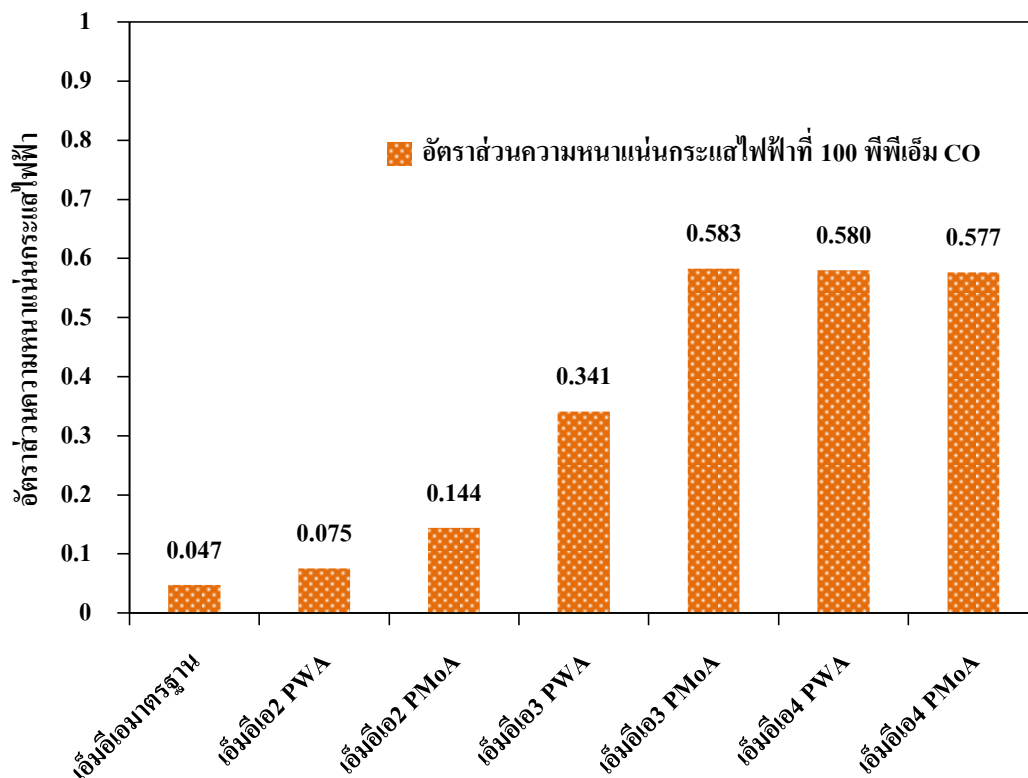
สำหรับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ เปรียบเทียบระหว่างภาวะที่ใช้เชื้อเพลิงที่มีและไม่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่ากรณีที่ใช้เชื้อเพลิงเป็นไฮโดรเจนบริสุทธิ์ สำหรับเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมตัดแปรด้วยฟอสโฟทังสเตนออกไซด์ให้ความหนาแน่นกระแสสูงที่สุดเท่ากับ 369.87 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรซึ่งมากกว่าเอ็มอีมาตรฐาน (287.87 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และเอ็มอีเอที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนัมออกไซด์ในการตัดแปร (255.33 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) แต่เมื่อพิจารณาในการใช้เชื้อเพลิงเป็นไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเอ็มอีเอ 3 ที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนัมออกไซด์ให้ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ 148.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.11 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ของเอ็มโออีรูปแบบต่างๆในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีและไม่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง

ในขณะเดียวกันเมื่อพิจารณาการลดลงของสมรรถนะในการใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยดูจากอัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density ratio) ที่ 0.6 โวลต์ ดังสมการที่ 4.3 ซึ่งหาได้จากอัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์เดียวกันในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนที่ไม่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังรูปที่ 4.12 พบว่าเอ็มโออีรูปแบบที่สาม ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดให้ค่าอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสที่ 0.6 โวลต์มากที่สุดเช่นกัน หมายความว่าสมรรถนะของเอ็มโออี 3 ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดลดลงน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับเอ็มโออีอื่นๆ

$$i_1 = \frac{i_{\text{ที่ } 0.6 \text{ โวลต์ กรณีที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์}}}{i_{\text{ที่ } 0.6 \text{ โวลต์ กรณีที่ไม่มีคาร์บอนมอนอกไซด์}}} \quad (4.3)$$

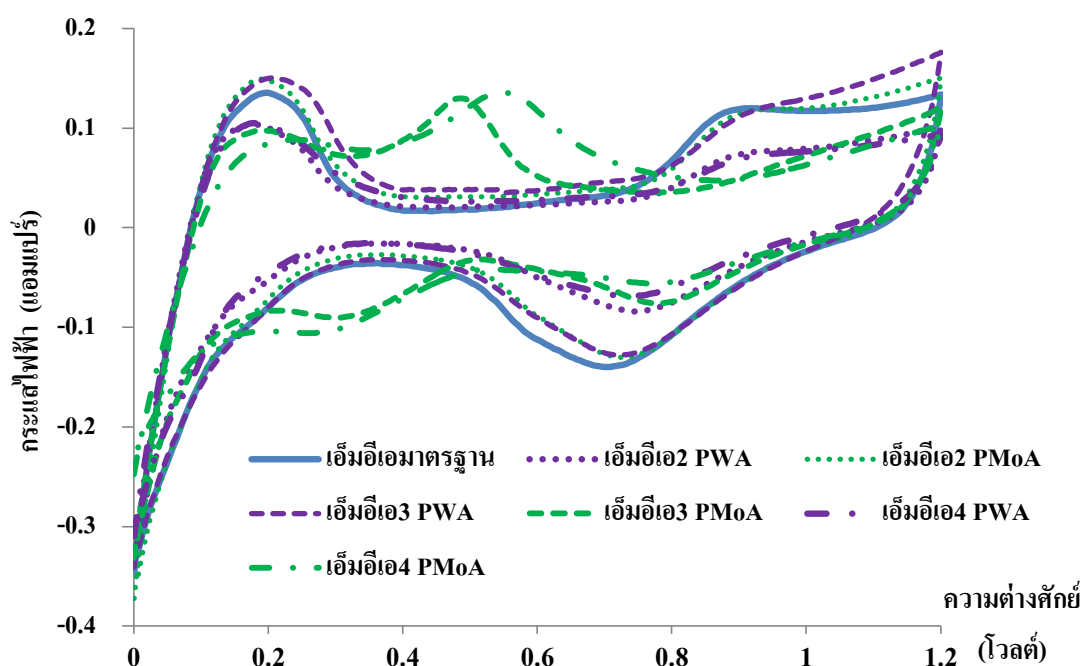


รูปที่ 4.12 อัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม

4.2.2. การหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ

การหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆนั้นหาได้จากการดูดซับไฮโดรเจน (Hydrogen stripping) และการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO stripping) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) [10] รูปที่ 4.13 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการดูดซับไฮโดรเจนซึ่งได้จากการใช้เอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ สังเกตได้ว่าขั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอย่างเดี่ยวและการใช้ฟอสโฟทังสเตนออกไซด์ในการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนทำให้ปรากฏฟิสิกที่บ่งบอกถึงการคายซับของไฮโดรเจน (Hydrogen desorption) อยู่ในช่วงของความต่างศักย์ประมาณ 0.1 โวลต์ ถึง 0.3 โวลต์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเอ็มอีเอ 3 และเอ็มอีเอ 4 ที่ใช้ฟอสโฟมolibdenum ออกไซด์ในการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นขั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าเกิดการซ้อนทับกันของฟิสิกในช่วงการประจุไฟฟ้าชั้นคู่ (Double layer charging) ทำให้ไม่สามารถคำนวณพื้นที่ในการ

เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical surface area; ESA) ได้ แต่สามารถแสดงมีอยู่ของฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดเนื่องจากการเกิดฟิสิกดังกล่าวนั้นเป็นการบ่งบอกถึงโปรตอนที่เกิดจาก O/OH บนอะตอมโมลิบดีนัม [23] ซึ่งในตารางที่ 4.6 แสดงผลที่ได้จากการคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเอ็มอีชนิดต่างๆ จะพบว่าเอ็มอี 3 ซึ่งชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟทังสติกแอซิด ให้ผลของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Stanis และคณะ [22] ที่กล่าวว่า การปรับปรุงชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยฟอสโฟทังสติกแอซิดนอกจากจะช่วยเพิ่มค่าความนำโปรตอนแล้ว ยังช่วยเพิ่มแพลทินัมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีมากขึ้น



รูปที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้การดูดซับด้วยไฮโดรเจนของเอ็มอีรูปแบบต่างๆ

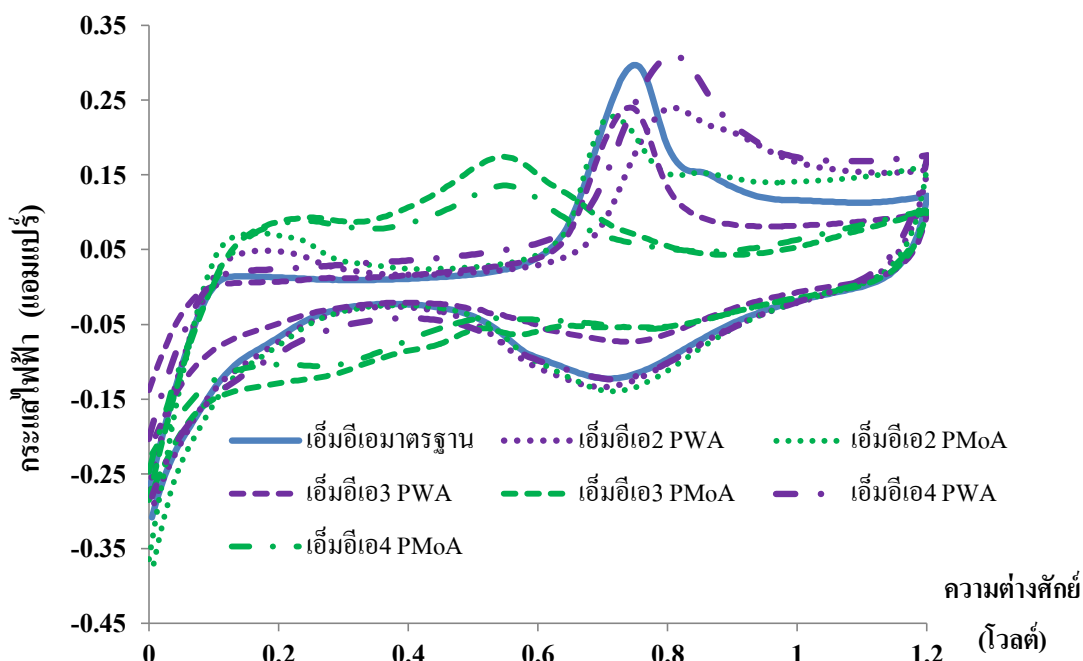
ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเอมอีเอรูปแบบต่างๆ

ชนิดของเอมอีเอ	ช่วงของความต่างศักย์ที่ใช้ในการคำนวณ (โวลต์)		พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตรต่อมิลลิกรัม)
	ความต่างศักย์เริ่มต้น	ความต่างศักย์สุดท้าย	
เอมอีเอมาตรฐาน	0.0928	0.37640	477.968
เอมอีเอ2 PWA	0.0908	0.43455	343.111
เอมอีเอ2 PMoA	0.0976	0.3711	478.730
เอมอีเอ3 PWA	0.0977	0.3955	502.095
เอมอีเอ3 PMoA*	-	-	-
เอมอีเอ4 PWA	0.1025	0.425	334.730
เอมอีเอ4 PMoA*	-	-	-

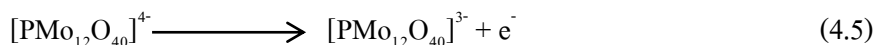
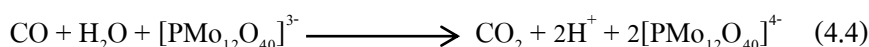
หมายเหตุ *เอมอีเอที่ใช้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดไม่สามารถหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไฮโดรเจน

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการคัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดไม่สามารถหาพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีการดูดซับไฮโดรเจนเนื่องจากเกิดการซ้อนทับกันของฟิล์มในช่วงการประจุไฟฟ้าชั้นคู่ (double layer charging) จึงศึกษาด้วยการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.14 ซึ่งพบว่าเอมอีเอที่ใช้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแพลทินัมและฟอสโฟทั้งสติกคัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงฟิล์มที่บ่งบอกถึงออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ความต่างศักย์ในช่วง 0.6 - 0.9 โวลต์ ซึ่งอธิบายได้ว่าทั้งการใช้เอมอีเอที่มีชั้นไม่ชอบน้ำที่มีเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นองค์ประกอบและการคัดแปรแพลทินัมด้วยฟอสโฟทั้งสติกแอซิดไม่ได้ส่งผลต่อการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ แต่การใช้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการคัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดพบว่าไม่ปรากฏฟิล์มดังกล่าว แต่ยังคงปรากฏฟิล์มที่บ่งบอกถึงการเกิดโปรตอนซึ่งมาจาก O/OH บนอะตอมโมลิบดีนัม ซึ่งเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับสมการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (สมการที่ 4.4) ด้วยเฮเทอโรพอลิแอซิด พบว่าในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์นั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโปรตอน ด้วยเหตุนี้ผลการทดลองจึงสนับสนุนว่าการมีอยู่

ของฟอสโฟโมลิบดีนิกสเตตแอซิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนจะช่วยให้การออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์แสดงคัมการด้านล่าง [23]



รูปที่ 4.14 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับการดูดซับด้วย 100 พีพีเอ็มคาร์บอนมอนอกไซด์ในไฮโดรเจนบริสุทธิ์ของเอ็มอีรูปแบบต่างๆ



ผลไชคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้ดูดซับด้วย 100 พีพีเอ็มของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในไฮโดรเจนสามารถใช้หาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ [10] โดยใช้วิธีการสร้างเส้นฐานใหม่ (New base line construction) เนื่องจากผลของความไม่แน่นอนเกี่ยวกับอัตราส่วนของอะตอมเมื่อเกิดการดูดซับระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับแพลทินัม อีกทั้งความไม่แน่นอนในการคำนวณประจุที่เกิดขึ้นจากการดูดซับและคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะความต่างศักย์ในการคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้าที่เกิดโลหะออกไซด์ (Metal oxide region) และบริเวณชั้นการประจุรวม อีกทั้งจากผลดังกล่าวสามารถบอกความง่ายในการออกซิไดซ์ดังแสดงในตารางที่ 4.6 จากผลการคำนวณพบว่าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

แพลทินัมที่ผ่านการตัดแปรด้วยเฮเทอโรพอลิเอซิดมีพื้นที่ในการคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่ากรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์เนื่องจากการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิเอซิดช่วยในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปกคลุมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทำให้จำนวนพื้นที่ในการปกคลุมที่วัดได้จึงน้อยกว่าการใช้แพลทินัมบริสุทธิ์ ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาค่าความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์ (Oxidation onset potential) ซึ่งบอกความง่ายในการออกซิไดซ์ [7] พบว่าเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีคแอซิดให้ผลของความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุด เนื่องจากการมีอยู่ของโลหะโมลิบดีนัมในโครงสร้างแบบแคตทินิกส์ของเฮเทอโรพอลิเอซิดช่วยลดความแข็งแรงของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปกคลุมโลหะแพลทินัม ซึ่งผลดังกล่าวเรียกว่าผลเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic effect) อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์ของการใช้ฟอสโฟทังสเตนแอซิดในการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนพบว่าใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้แพลทินัมที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงด้วยเฮเทอโรพอลิเอซิด แสดงว่าการมีอยู่ของทั้งสแตนในโครงสร้างของเฮเทอโรพอลิเอซิดไม่ได้ช่วยให้การออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์เกิดได้ง่ายขึ้น

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ของเอ็มอีเอรูปแบบต่างๆ โดยหลักการสร้างเส้นฐานใหม่

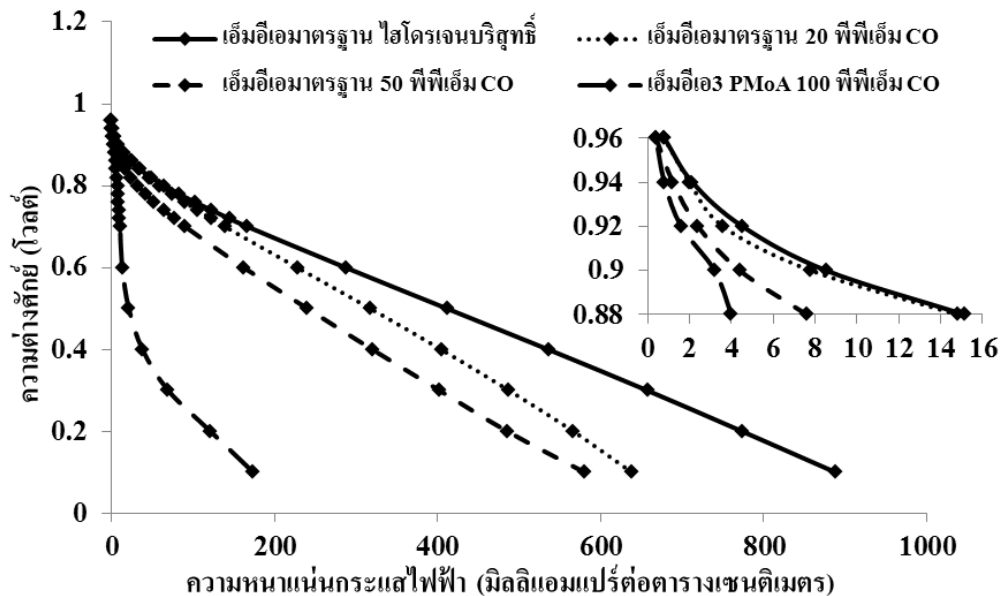
ชนิดของเอ็มอีเอ	ช่วงของความต่างศักย์ที่ใช้ในการคำนวณ(โวลต์)		พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตรต่อมิลลิกรัม)	ความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์(โวลต์)
	ความต่างศักย์เริ่มต้น	ความต่างศักย์สุดท้าย		
เอ็มอีเอมาตรฐาน	0.63	0.69	415.37	0.63
เอ็มอีเอ2 PWA	0.68	0.75	453.33	0.68
เอ็มอีเอ2 PMoA	0.64	0.67	442.79	0.64
เอ็มอีเอ3 PWA	0.64	0.68	272.38	0.64
เอ็มอีเอ3 PMoA	0.35	0.46	264.38	0.35
เอ็มอีเอ4 PWA	0.66	0.73	377.14	0.66
เอ็มอีเอ4 PMoA	0.35	0.46	318.73	0.35

เมื่อพิจารณาในแง่ของชนิดเอมีเอพบว่า เอมีเอที่มีชั้นไม่ชอบน้ำที่มีเฮเทอโรพอลิเอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนเป็นองค์ประกอบ แสดงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่น้อยกว่า เนื่องจากการที่เอมีเอมีความต้านทานสูงทั้งในการทดสอบการดูดซับด้วยไฮโดรเจนและการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากการที่เอมีเอที่ใช้เฮเทอโรพอลิเอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนจะทำให้ความต้านทานของเอมีเอมากขึ้น จึงทำให้วัดค่าประจุที่ใช้คายซับทั้งไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าเอมีเอ 3 แบบที่ใช้เพียงคาร์บอนวัลแคนเป็นองค์ประกอบของชั้นไม่ชอบน้ำ ดังนั้นในส่วนการเลือกทั้งชนิดของเฮเทอโรพอลิเอซิดและรูปแบบของเอมีเอที่มีผลในแง่ของความทนทานของคาร์บอนมอนอกไซด์สรุปได้ว่าเอมีเอ 3 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดให้ผลในการทนคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดและดีกว่าการใช้ฟอสโฟทังสติกแอซิด

4.3 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

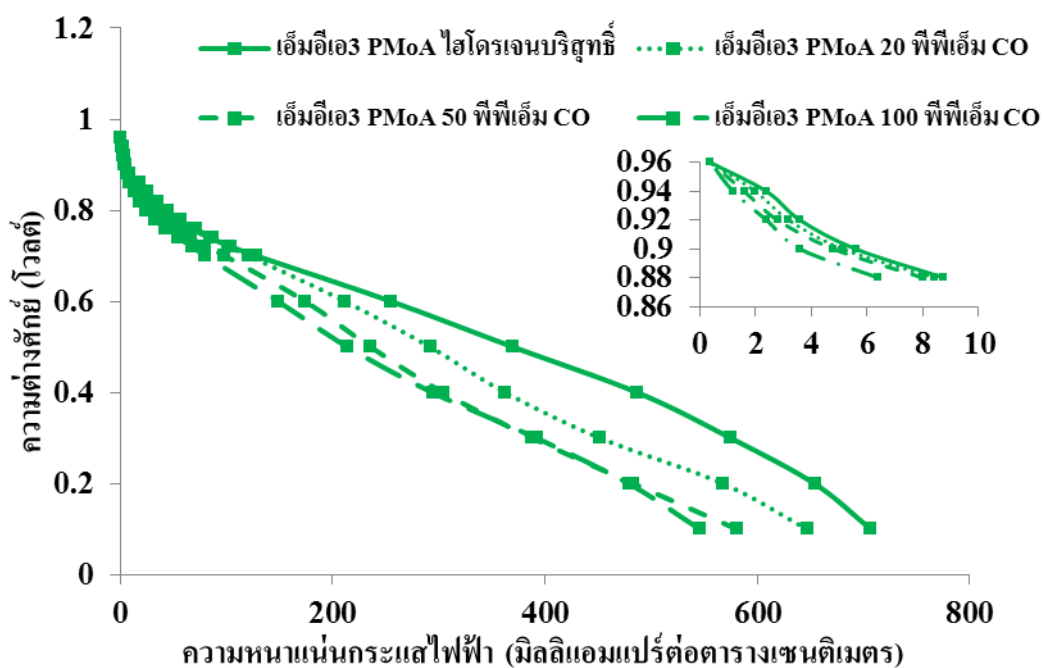
การทดลองนี้ศึกษาผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม 50 พีพีเอ็ม และ 100 พีพีเอ็ม โดยทำการเปรียบเทียบสมรรถนะระหว่างกับเอมีเอมาตรฐานกับเอมีเอ 3 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดดังรูปที่ 4.15 และรูปที่ 4.16 ตามลำดับ พบว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเนื่องจากปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปกคลุมผิวแพลทินัมที่สูงขึ้นตามความเข้มข้น ทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนลดลง ส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ สำหรับเอมีเอมาตรฐาน ในกรณีที่ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มเท่ากับ 228.4 162.8 และ 13.6 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาในช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ พบว่าเมื่อความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นสมรรถนะในช่วงดังกล่าวลดลง เนื่องจากโลหะแพลทินัมมีความชอบที่จะดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าไฮโดรเจน โดยเกิดพันธะที่แข็งแรงกว่า [7] เมื่อปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น พื้นที่ที่มีฤทธิ์เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนจึงลดลง ทำให้สมรรถนะลดลงเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่อพิจารณาในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าช่วงกึ่งกลางซึ่งเป็นช่วงการสูญเสียอันเนื่องมาจากโอห์มมิก พบว่าเมื่อความเข้มข้นมากขึ้นทำให้ช่วงดังกล่าวลดลง เนื่องมาจากเกิดการสะสมตัว (Accumulation) ของคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น [32] และที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม

โพลาริเซชันปรากฏลักษณะความชันสองค่าที่ไม่เท่ากัน (Two distinct slopes) ทั้งนี้เนื่องจากผลของการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนบนพื้นผิวของแพลทินัม กล่าวคือ ความชันที่ลดลงที่ความต่างศักย์ต่ำนั้นอธิบายได้โดยการดูดซับและจลนพลศาสตร์ในการออกซิเดชันของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ด้านแอโนด [7]

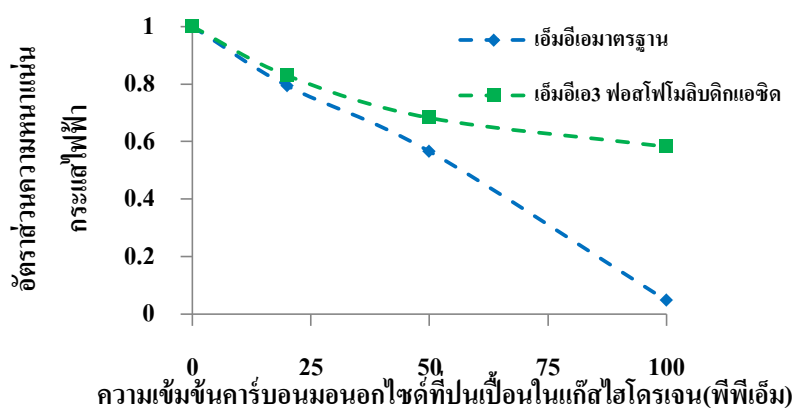


รูปที่ 4.15 โพลาริเซชันแอโนดมาตรฐานในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง

เมื่อพิจารณาการใช้เอเอ็มอี 3 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนวัลแคนดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดพบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์เท่ากับ 212 174.4 และ 148.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อใช้ไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มตามลำดับ เมื่อพิจารณาในช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาและโอห์มมิก พบว่าเมื่อความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้สมรรถนะในช่วงดังกล่าวลดลงเช่นเดียวกับการใช้เอเอ็มอีมาตรฐาน เมื่อนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าไปคำนวณค่าอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ตามสมการด้านล่าง และแสดงผลดังรูปที่ 4.17 จากผลดังกล่าวพบว่าการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดให้การลดลงของสมรรถนะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ดัดแปร แสดงว่าการมีอยู่ของฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดทำให้เอเอ็มอีมีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าการใช้เพียงโลหะแพลทินัมเพียงอย่างเดียว



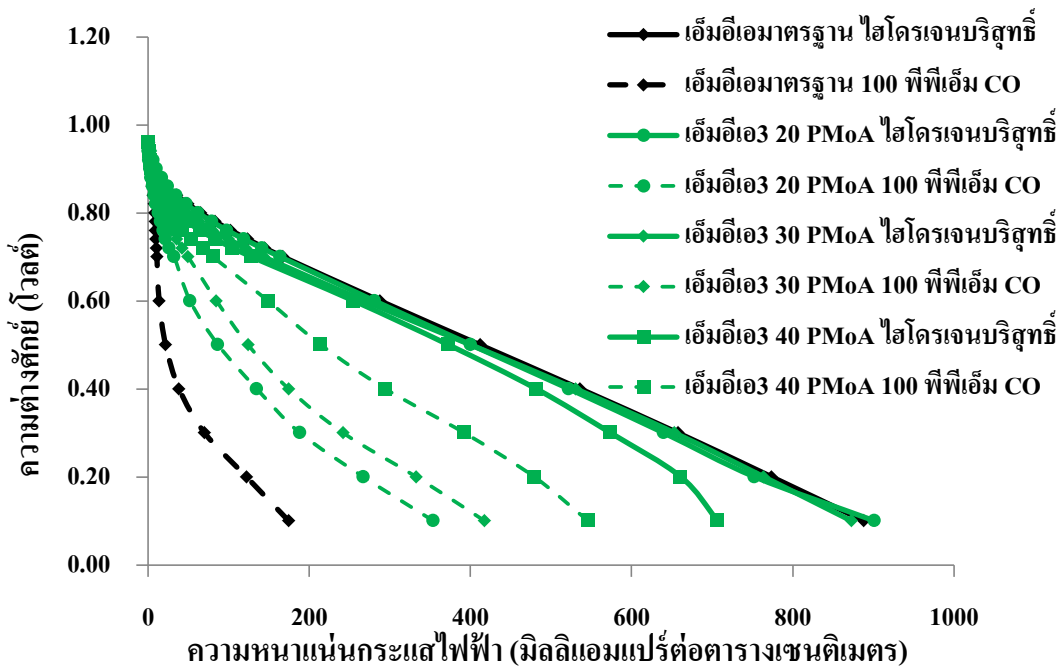
รูปที่ 4.16 โพลาริเซชันของเอ็มอีเอ 3 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนวัลแคนดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิด ในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็ม เป็นเชื้อเพลิง



รูปที่ 4.17 ค่าอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ระหว่างเอ็มอีเอมาตรฐานและเอ็มอีเอ 3 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนวัลแคนดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดเมื่อใช้ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มปนเปื้อนในไฮโดรเจน

4.4 ผลของปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิดต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งที่มีและไม่มีคาร์บอนปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มในแก๊สไฮโดรเจน

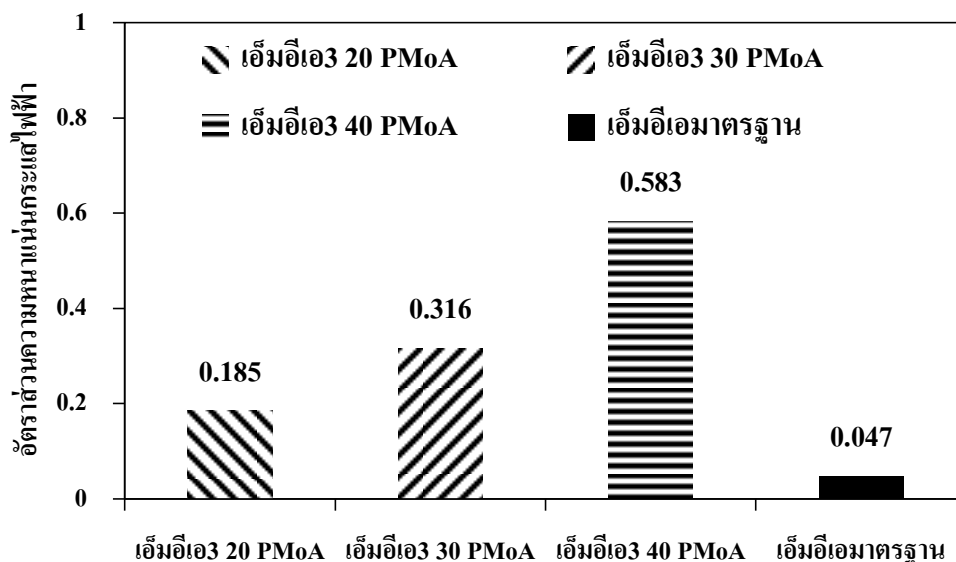
ในส่วนนี้ศึกษาผลของปริมาณฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดที่ใช้ในการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ความเข้มข้นร้อยละ 20 30 และ 40 โดยน้ำหนักในสารละลาย รูปที่ 4.18 แสดงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดความเข้มข้นต่างๆในการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทั้งภาวะที่มีและปราศจากการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มในไฮโดรเจน และผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ในภาวะที่มีและไม่มีคาร์บอนปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มแสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.19 จากผลดังกล่าวพบว่าเมื่อพิจารณาการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง เอ็มอีเอที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนเพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตามเมื่อไฮโดรเจนมีการปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มพบว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แพลทินัมอย่างเดียวนั้นลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เนื่องจากเมื่อแพลทินัมสัมผัสกับคาร์บอนมอนอกไซด์ทำให้พื้นที่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนลดลง อย่างไรก็ตามสำหรับเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดในการตัดแปรแพลทินัมบนคาร์บอนในปริมาณที่ต่างกัน ตั้งแต่ร้อยละ 20 30 และ 40 โดยน้ำหนักพบว่าเมื่อปริมาณฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดเพิ่มขึ้น ทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเล็กน้อยในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง แต่ในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม พบว่าสมรรถนะของเอ็มอีเอเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเฮเทอโรพอลิแอซิดมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดสามารถใช้ปรับปรุงสมบัติความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่ง เนื่องจากปรับปรุงด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดไม่ได้ช่วยเพิ่มแพลทินัมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเหมือนกับการตัดแปรด้วยฟอสโฟทังสเตนแอซิด [22] ในทางกลับกันเมื่อปริมาณฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดที่ใช้เพิ่มขึ้น ทำให้เมื่อภาวะที่ไม่มีคาร์บอนปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง



รูปที่ 4.18 โพลาริเซชันของเอ็มอีเอรูปแบบที่สาม 20 30 และ 40 ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด และเอ็มอีเอมาตรฐานในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนต่อล้านส่วน (พีพีเอ็ม) เป็นเชื้อเพลิง

ตารางที่ 4.7 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการคัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดที่ความเข้มข้นต่างๆ

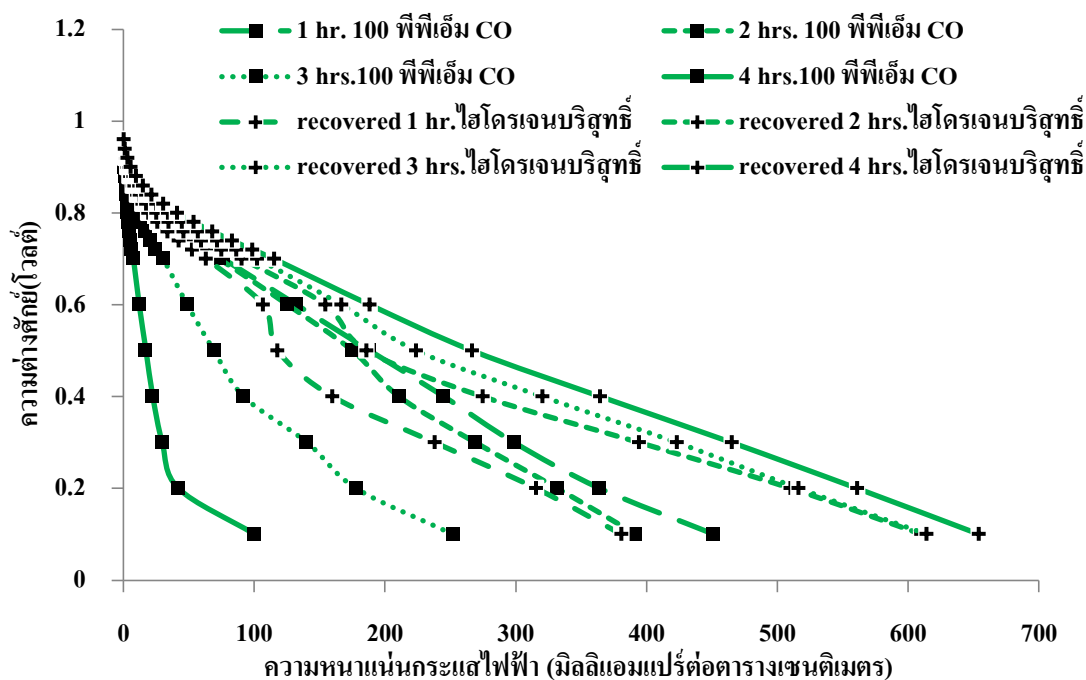
ชนิดเอ็มอีเอ (ร้อยละโดยน้ำหนักของเฮเทอโรพอลิแอซิด)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนต่อล้านส่วน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
เอ็มอีเอ3 PMoA (ร้อยละ 20)	280.93	52
เอ็มอีเอ3 PMoA (ร้อยละ 30)	268.40	84.8
เอ็มอีเอ3 PMoA (ร้อยละ 40)	255.33	148.8
เอ็มอีเอมาตรฐาน	287.87	13.6



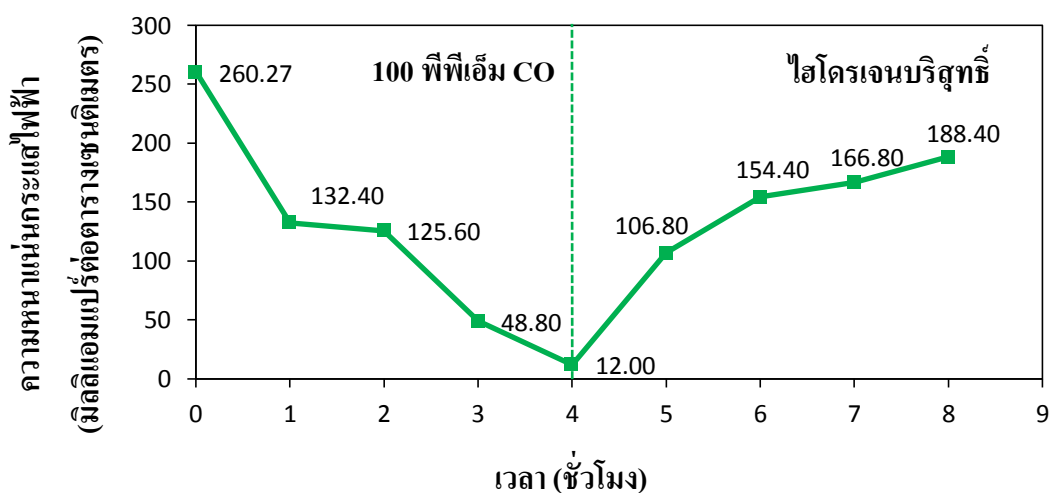
รูปที่ 4.19 อัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ของเอ็มอีเอมาตรฐานและเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดคัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน ที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 50 และ 100 พีพีเอ็มปนเปื้อนในไฮโดรเจน

4.5 ผลของสมรรถนะในระยะยาว (Long-term performance) เมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ และการคืนสภาพ (Recovery) สมรรถนะของเอ็มอีเอ 3 ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิด

การทดลองนี้ในขั้นแรกทำการทดสอบในภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่ปราศจากการปนเปื้อนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนมาใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มเป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยทำการบันทึกค่าทุกๆ 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนมาใช้เชื้อเพลิงที่ปราศจากการปนเปื้อนอีกครั้งเพื่อดูการคืนสภาพหลังจากเอ็มอีเอผ่านการใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อน รูปที่ 4.20 แสดงสมรรถนะของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดพบว่าเมื่อเวลาที่เอ็มอีเออยู่ในภาวะที่เชื้อเพลิงมีการปนเปื้อนมากขึ้น ทำให้สมรรถนะของเอ็มอีเอลดลงจนเมื่อเวลาที่อยู่ในภาวะดังกล่าวครบ 4 ชั่วโมงลักษณะโพลาริเซชันที่ได้มีลักษณะความชันสองค่า จากนั้นจึงทำการศึกษาการคืนสภาพทุก 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาจากกราฟพบว่าเส้นกราฟไม่คงที่ เนื่องมาจากเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ยังเหลืออยู่บนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมงหลังจากการคืนสภาพเส้นกราฟจึงคงที่ ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ก่อนและหลังจากการคืนสภาพแสดงดังในรูปที่ 4.21 พบว่าเอ็มอีเอดังกล่าวสามารถคืนสภาพมาได้ประมาณร้อยละ 73



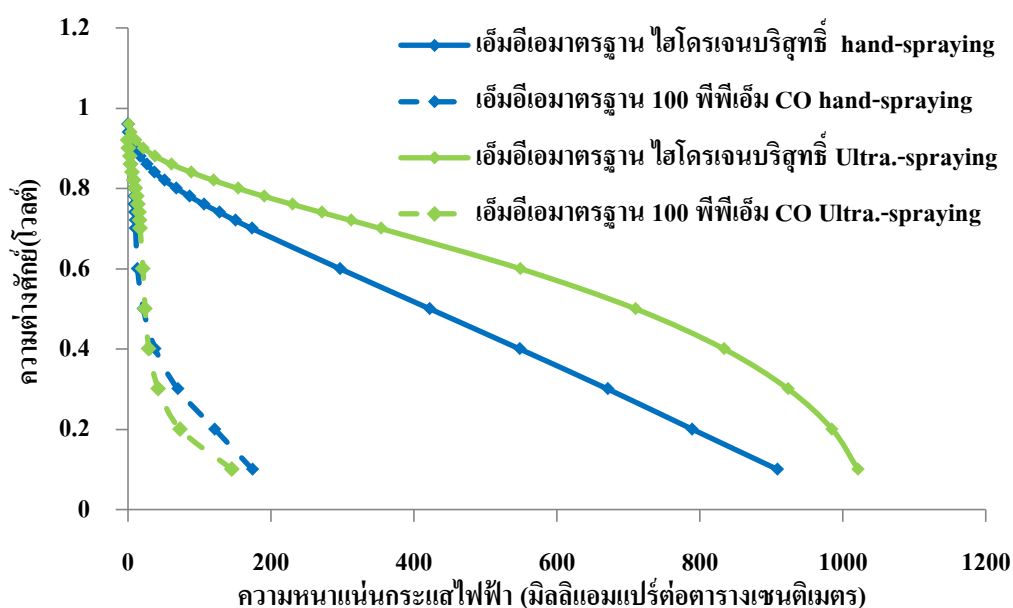
รูปที่ 4.20 โพลาริเซชันของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดร้อยละ 40 คัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน ในภาวะการทดสอบสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมงและการคืนสภาพของสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมง



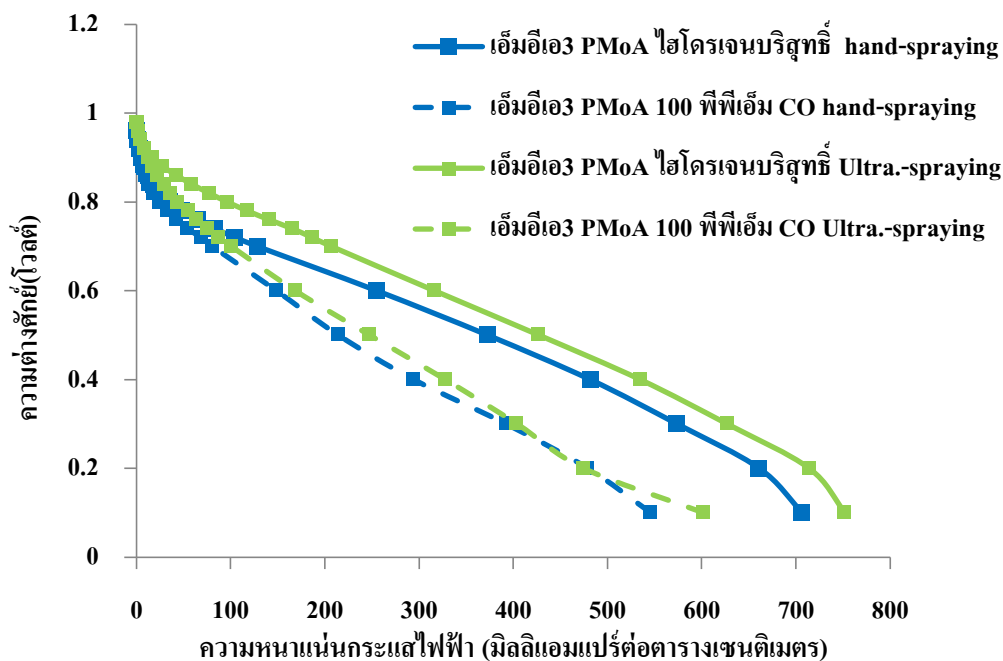
รูปที่ 4.21 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดร้อยละ 40 คัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน ในภาวะการทดสอบสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมงและการคืนสภาพของสมรรถนะเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.6 ผลของการเปรียบเทียบสมรรถนะของเอ็มอีเอระหว่างการเตรียมด้วยการพ่นด้วยมือและการพ่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์

การทดลองในหัวข้อนี้เป็นการเปรียบเทียบสมรรถนะของเอ็มอีเอที่ได้จากการเตรียมด้วยการพ่นด้วยมือ (Hand-spraying) และการพ่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ (Ultrasonic-spraying) จากรูปที่ 4.22 พบว่าเอ็มอีเอมาตรฐานที่เตรียมด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่ากรณีที่เตรียมจากการพ่นด้วยมือ เนื่องจากการเตรียมด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ให้ความสม่ำเสมอ (Uniformity) ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งชั้นไม่ชอบน้ำซึ่งเตรียมด้วยเครื่องนั้นมีความสม่ำเสมอมากกว่าการใช้พู่กันในการทา (Hand painting) ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลต่อสมรรถนะของเอ็มอีเอเนื่องจาก หากชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สม่ำเสมอ ทำให้โอกาสในการสัมผัสกันระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ยาก ในขณะที่เดียวกันความสม่ำเสมอของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยส่งเสริมให้แพลทินัมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ (Available platinum) มากขึ้น ทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น [26] อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงการลดลงของสมรรถนะเมื่อเอ็มอีเอในการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มพบว่าไม่ว่าจะเป็นการเตรียมด้วยเครื่องหรือด้วยมือก็ให้การลดลงของสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงใกล้เคียงกันซึ่งดูได้จากค่าอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i_p) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ดังแสดงผลในตารางที่ 4.8



รูปที่ 4.22 โพลาริเซชันของเอ็มอีเอมาตรฐานเมื่อเตรียมด้วยเทคนิคการพ่นด้วยมือและการพ่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์



รูปที่ 4.23 โพลาริเซชันของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน เมื่อเตรียมด้วยเทคนิคการพ่นด้วยมือและการพ่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกสเปรย์

ตารางที่ 4.8 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i_1) ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ของเอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิดร้อยละ 40 ตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน และเอ็มอีเอมาตรฐานด้วยเทคนิคในการเตรียมที่ต่างกัน

เทคนิคในการเตรียม	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)					
	เอ็มอีเอ3 ฟอสโฟโมลิบดีนิกแอซิด			เอ็มอีเอมาตรฐาน		
	H_2 บริสุทธิ์	H_2 + 100ppm CO	i_1	H_2 บริสุทธิ์	H_2 + 100ppm CO	i_1
การพ่นด้วยมือ	255.33	148.80	0.583	296.80	13.60	0.0458
เครื่องอัลตราโซนิก สเปรย์	316.53	168.80	0.533	549.20	21.20	0.0386

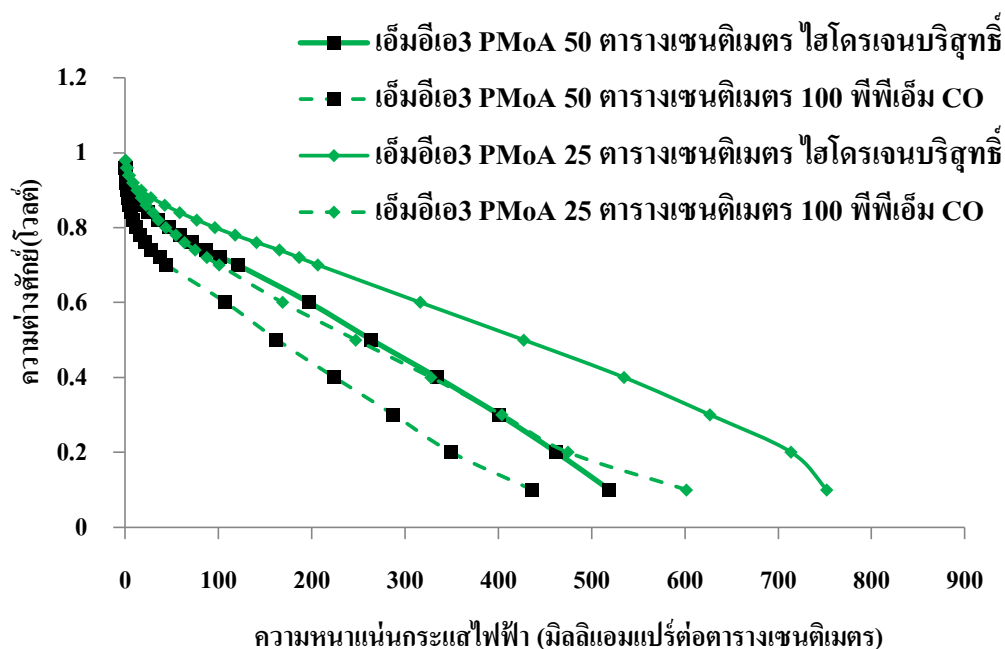
ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาถึงวิธีในการเตรียมที่ต่างกันของเอ็มอีเอ3 PMoA ดังรูปที่ 4.23 พบว่าการใช้เครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ยังคงให้ผลของสมรรถนะได้ดีกว่าการการพ่นด้วยมือ อีกทั้งพิจารณาเปรียบเทียบค่าของอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของแต่ละวิธีพบว่าให้ผลใกล้เคียงกัน จึงกล่าวได้ว่าผลของวิธีการเตรียมไม่ได้ส่งผลกระทบต่อสมรรถนะที่ลดลงในกรณีที่ใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยเหตุนี้จึงเลือกการเตรียมด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์สำหรับในการศึกษาในส่วนต่อไป

4.7 ผลการขยายส่วน (Scaling up) เอ็มอีเอ 3 ที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดีนัมออกไซด์ร้อยละ 40 ดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน เป็น 50 ตารางเซนติเมตรด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์

จากรูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.9 พบว่าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้เท่ากับ 197.27 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิงและ 107.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรสำหรับการใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 พีพีเอ็ม ซึ่งเมื่อนำค่าที่ได้มาคำนวณอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าพบว่าได้เท่ากับ 0.546 เมื่อเปรียบเทียบค่าดังกล่าวกับกรณีเอ็มอีเอรูปแบบเดียวกันที่ขนาด 25 ตารางเซนติเมตร พบว่าค่าอัตราส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่าใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าการขยายส่วนด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ไม่ทำให้ความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าสุทธิของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแต่ละขนาดพบว่าผลของการขยายขนาดจะทำให้สมรรถนะของเอ็มอีเอทั้งกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีและปราศจากการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มลดลงเหลือประมาณร้อยละ 60 ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่เอ็มอีเอขนาด 50 ตารางเซนติเมตร ซึ่งมีความหนามากกว่าเอ็มอีเอที่มีขนาด 25 ตารางเซนติเมตร จะส่งผลกระทบต่อสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากโอห์มมิก นั่นคือเมื่อความหนาของเอ็มอีเอที่มากขึ้นทำให้ความต้านทานของเอ็มอีเอเพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาในช่วงการสูญเสียเนื่องมาจากผลของจลนพลศาสตร์พบว่าเอ็มอีเอที่มีขนาด 50 ตารางเซนติเมตรมีช่วงดังกล่าวต่ำกว่าเอ็มอีเอที่มีขนาด 25 ตารางเซนติเมตร เนื่องจากความหนาที่เพิ่มขึ้นของเอ็มอีเอทำให้โอกาสในการสัมผัสของสารตั้งต้นกับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ยากตามกฎการแพร่ของฟิกซ์ ซึ่งเมื่อนำค่าการทดสอบสมรรถนะของเอ็มอีเอที่มีขนาด 50 ตารางเซนติเมตรไปหาค่าความต้านทานด้วยแบบจำลองของ Srinivasan พบว่าความต้านทานของเอ็มอีเอมีค่าเท่ากับ 1.16 โอห์ม ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอรูปแบบเดียวกันที่ขนาด 25 ตารางเซนติเมตรพบว่าค่าดังกล่าวเพิ่มขึ้นจากเดิมประมาณร้อยละ 16 ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลง

ตารางที่ 4.9 ค่าความต้านทานของเอมอีเอ3 PMoA ขนาด 25 และ 50 ตารางเซนติเมตรที่ได้จากการคำนวณจากแบบจำลองของ Srinivasan และความหนาของเอมอีเอ

ขนาดของเอมอีเอ3 PMoA (cm ²)	i_1	ค่าความต้านทานของเอมอีเอ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ความหนาเอมอีเอ (μm)	ผลรวมส่วนตกค้างกำลังสอง (R^2)
25	0.533	0.77	606.8	0.9952
50	0.546	1.16	752.8	0.9984



รูปที่ 4.24 โพลาริเซชันของเอมอีเอ 3 ขนาด 25 และ 50 ตารางเซนติเมตรที่ใช้ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดร้อยละ 40 คัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนในการเตรียมด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ในสถานะที่เชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีและไม่มีการปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลของการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีในส่วนของ การเตรียมเฮเทอโรพอลิเอซิดทั้งฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดและฟอสโฟทังสติกแอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน อีกทั้งการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยสารดังกล่าวสามารถยืนยันการมีอยู่ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ในขณะเดียวกันในการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าด้วยเฮเทอโรพอลิเอซิดนั้นเทคนิค FTIR ไม่สามารถเห็นการมีอยู่ของโลหะแพลทินัมดังนั้นจึงใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ธาตุด้วย Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) จะเห็นได้ว่าพบฟลักของโลหะแพลทินัมอีกทั้งพบฟลักของทั้งสเดนและโมลิบดีนัมซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันซึ่งอยู่ในโครงสร้างเต็กกินส์ของเฮเทอโรพอลิเอซิดจึงเป็นการช่วยยืนยันผลของ FTIR ถึงการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิเอซิดทั้งบนคาร์บอนวัลแคนและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าอีกด้วย

สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีไฟฟ้ารวมถึงการทดสอบสมรรถนะของเอเอ็มอีในรูปแบบต่าง ๆ นั้น ในส่วนแรกเป็นการเลือกรูปแบบในการเตรียมเอเอ็มอี อีกทั้งชนิดของเฮเทอโรพอลิเอซิดที่ให้ผลดีในแง่ของสมรรถนะทั้งในภาวะที่ปราศจากการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์และภาวะที่ใช้ไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม พบว่าเอเอ็มอีรูปแบบที่สามซึ่งขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมผ่านที่ตัดแปรด้วยฟอสโฟทังสติกแอซิดให้สมรรถนะดีที่สุดในการใช้ไฮโดรเจนที่ไม่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์เท่ากับ 369.87 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรซึ่งมากกว่าเอเอ็มอีมาตรฐานที่ได้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ดังกล่าวเท่ากับ 287.87 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะเดียวกันเมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มพบว่าเอเอ็มอีรูปแบบที่สามยังคงให้ผลของสมรรถนะที่ดี แต่ขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดนั้นให้ผลของสมรรถนะที่ดีกว่าโดยได้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 148.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อีกทั้งเมื่อพิจารณาจากค่าอัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงสมรรถนะที่ลดลงพบว่าสมรรถนะของเอเอ็มอีดังกล่าวลดลงน้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเอเอ็มอี

รูปแบบอื่นๆและน้อยกว่าการใช้ฟอสโฟทังสเตนแอซิด ในขณะที่เดียวกันเอ็มอีเอรูปแบบที่สองและสี่ที่มีการใช้เซเทอโรพอลิเอซิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนเป็นชั้นไม่ชอบน้ำบนชั้นแพร่ผ่านแก๊ส ให้ผลของสมรรถนะต่ำกว่าเอ็มอีเอที่มีการใช้เพียงคาร์บอนวัลแคนเป็นชั้นไม่ชอบน้ำเนื่องจากการมีอยู่ของเซเทอโรพอลิเอซิดนั้นจะทำให้ความต้านทานของเอ็มอีเอเพิ่มขึ้น ในขณะที่การหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยการดูดซับไฮโดรเจนบริสุทธิ์พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการดัดแปรด้วยฟอสโฟทังสเตนแอซิดในรูปแบบ เอ็มอีเอที่สามให้ค่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสำหรับการดูดซับไฮโดรเจนสูงที่สุดและสูงกว่าเอ็มอีเอมาตรฐานอย่างไรก็ตามสำหรับเอ็มอีเอที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดนั้นไม่สามารถหาพื้นที่ด้วยการดูดซับไฮโดรเจนเนื่องจากเกิดการซ้อนทับในช่วงชั้นประจุ จึงใช้วิธีในการหาพื้นที่ด้วยการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งในการคำนวณหาพื้นที่พบว่าเอ็มอีเอที่มีการใช้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการดัดแปรด้วยเซเทอโรพอลิเอซิดให้ผลของพื้นที่ในการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร ในขณะที่เดียวกันการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ยังบอกถึงความง่ายในการออกซิไดซ์โดยดูจากค่าความต่างศักย์เริ่มต้นซึ่งพบว่าเอ็มอีเอรูปแบบที่สาม ฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดให้ค่าดังกล่าวนี้ต่ำที่สุด

ในการหาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เท่ากัน (0 20 50 100 พีพีเอ็ม) ของเอ็มอีเอมาตรฐาน และเอ็มอีเอสาม ฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิด พบว่าเมื่อปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น ทำให้สมรรถนะของเอ็มอีเอลดลง เมื่อพิจารณาถึงเอ็มอีเอสาม ฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดในการใช้ไฮโดรเจนที่ปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์เข้มข้นต่างกันพบว่าสมรรถนะในภาวะเหล่านั้นลดลงน้อยกว่าเอ็มอีเอมาตรฐาน นั่นก็หมายความว่าเอ็มอีเอที่มีการดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดนั้นจะช่วยในการทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์

ในการค้นหาสมรรถนะของเอ็มอีเอที่ใช้ปริมาณฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดในการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าตั้งแต่ร้อยละ 20 30 และ 40 โดยน้ำหนักพบว่าในกรณีที่ใช้เชื้อเพลิงปราศจากการปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้าที่ดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดร้อยละ 20 โดยน้ำหนักให้ผลของสมรรถนะดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ตัวเร่งดังกล่าวดัดแปรด้วยฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนักตามลำดับ แต่กระนั้นเมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์เข้มข้น 100 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิงพบว่าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการดัดแปรด้วยร้อยละ 40 โดยน้ำหนักของฟอสโฟโมลิบดีนัมแอซิดให้ผลของสมรรถนะดีที่สุดรองลงมาคือร้อยละ 30 และ 20 โดยน้ำหนักตามลำดับ อีกทั้งผลของสมรรถนะ

ระยะยาวที่เวลา 4 ชั่วโมงและการคืนสภาพหลังจากผ่านการใช้เชื้อเพลิงที่ปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยเวลา 4 ชั่วโมงเช่นกันพบว่าการคืนสภาพสามารถคืนมาได้ประมาณร้อยละ 72

ในส่วนของผลของวิธีในการเตรียมเอมีเอที่มีต่อสมรรถนะของเอมีเอทั้งภาวะที่มีและไม่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็มพบว่าเอมีเอที่เตรียมด้วยเครื่องอัลตราโซนิคสเปรย์ให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่าการพ่นด้วยมือ ด้วยเหตุนี้จึงนำไปสู่การใช้วิธีเตรียมดังกล่าวในการขยายส่วนขึ้นต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงด้วยขนาด 50 ตารางเซนติเมตร ควรใช้เซลล์เดี่ยวที่มีรูปแบบของช่องทางการไหลของแก๊สชนิดเดียวกันกับ 25 ตารางเซนติเมตรเพื่อที่จะลดปัจจัยของรูปแบบของช่องทางการไหลแก๊ส

รายการอ้างอิง

- [1] Larminie, J., and Dick, A. Fuel cell systems explained, John Wiley & Sons, 2000
- [2] Hoogers G. Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press LLC, 2003.
- [3] EG&G Technical Service, Inc., Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 2004.
- [4] Fuel Cells [online]. Available from:
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html [2013, March 29]
- [5] Barbir F. PEM fuel cells: Theory and practice, California: Elsevier Academic Press, 2005.
- [6] Wang Y., Chen K.S., Mishler J., Cho S.C., Adroher X.C., A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, Applied Energy, 2011
- [7] Zhang J., PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications, Springer-Verlag London Ltd., 2008
- [8] Spiegel C., PEM Fuel Cells: Modeling and Simulation using MATLAB, Academic Press, New York, 2008
- [9] Avgouropoulos G., Ioannides T., Kallitsis J.K., Neophytides S., Development of an internal reforming alcohol fuel cell: Concept, challenges and Opportunities, Chemical Engineering Journal, 2011
- [10] มะลิ หุ่นสม, เซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์และการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า, พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555.
- [11] Liu Z., Hu J.E., Wang Q., Gaskell K., Frenkel A.I., Jackson G.S., Eichhorn B., PtMo alloy and MoOx@Pt core-shell nanoparticles as highly CO-tolerant electrocatalysts, Journal of the American Chemical Society, 2009
- [12] Antolini E., Gonzalez E.R., The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: a comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics, Journal of Electrochimica Acta, 2010

- [13] Martínez-Huerta M.V., Rojas S., Gómez de la Fuente J.L., Terreros P., Peña M.A., Fierro G.J.L., Effect of Ni addition over PtRu/C based electrocatalysts for fuel cell applications, Applied Catalysis B: Environmental, 2006
- [14] Avgouropoulos G., Ioannides T., Kallitsis J.K., Neophytides S., Development of an internal reforming alcohol fuel cell: Concept, challenges and Opportunities, Chemical Engineering Journal, 2011
- [15] Ryan P., Hayre O., Cha S.W., Colella W. and Prinz F.B., Fuel cell fundamentals, New York: John Willey & Sons LTD., 2003.
- [16] Bridgeman A. J., Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions, Chemical Physics, Volume 287, 2003
- [17] Moffat J.B., Metal–Oxygen Clusters: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates, Kluwer Academic Publishers, 2002
- [18] Sadakane M., Steckhan E., Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts, Chem. Rev. 1998
- [19] Keggin structure [online]. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Keggin_structure [2013, September 9]
- [20] Fuel Cells [online]. Available from: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html [2013, September 9].
- [21] Gatto I., Saccà A., Carbone A., Pedicini R., Urbani F., Passalacqua E., CO-tolerant electrodes developed with phosphomolybdic acid for polymer electrolyte fuel cell (PEFCs) application, Journal of Power sources, 2007.
- [22] Stanis R.J., Kuo M.C., Turner J.A., Herringa A.M., Use of W, Mo, and V substituted heteropoly acids for CO mitigation in PEM fuel cells, Journal of the Electrochemical Society, 2008.
- [23] Choi S.M., Seo M.H., Kim H.J., Lim E.J., W.B. Kim, Effect of polyoxometalate amount deposited on Pt/C electrocatalysts for CO tolerant electrooxidation of H₂ in polymer electrolyte fuel cells, Journal of Hydrogen Energy, 2010.

- [24] Ferrell II J.R., Kuo M.C. , Turner J., Herringa A. M., The use of the heteropoly acids, $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_3PW_{12}O_{40}$, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells, Electrochimica Acta, 2008.
- [25] Ferrell III J.R., Kuo M.C., Herring A.M., Direct dimethyl-ether proton exchange membrane fuel cells and the use of heteropoly acids in the anode catalyst layer for enhanced dimethyl ether oxidation, Journal of Power Sources, 2009.
- [26] Millington B., Whipple V., Pollet B.G., A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique, Journal of Power Sources, 2011.
- [27] Bridgeman A.J., Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions, Chemical Physics, 2003
- [28] Kim H.J., Shul Y.G., Han H., Synthesis of heteropolyacid ($H_3PW_{12}O_{40}$)/ SiO_2 nanoparticles and their catalytic properties, Applied Catalysis A: General, 2006
- [29] Zoladek S., Rutkowska I.A., Skorupska K., Palys B., Kulesza P.J., Fabrication of polyoxometallate-modified gold nanoparticles and their utilization as supports for dispersed platinum in electrocatalysis, Electrochimica Acta, 2011
- [30] Thu Ha Thi Vu, Hang Thi Au, Tuyet Mai Thi Nguyen, Minh Tu Pham, Tam Thi Bach and Hong Nhan Nong, Esterification of 2-keto-L-gulonic acid catalyzed by a solid heteropoly acid, Catal. Sci. Technol., 2013
- [31] Leelasupakorn H., Kaewchada A., Traisantikul W., Tiengtrakarnsuk W., Limtrakul S., and Vatanatham T., Scaleup Effect on Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Chiang Mai J. Sci., 2008
- [32] Cheng X., Shi Z. , Glass N., Zhang L., Zhang J. , Song D., Liua Z.S., Wang H., Shena J., A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, Journal of Power Sources, 2007
- [33] Fuel Cells [online]. Available from:
<http://web.iitd.ac.in/~sbasu/seminar/presentation/14Dr.%20B.%20Viswanathan,IIT%20Chennai.pdf> [2013, September 9].

- [34] Regalbuto J., Catalyst Preparation: Science and Engineering, CRC press, 2007

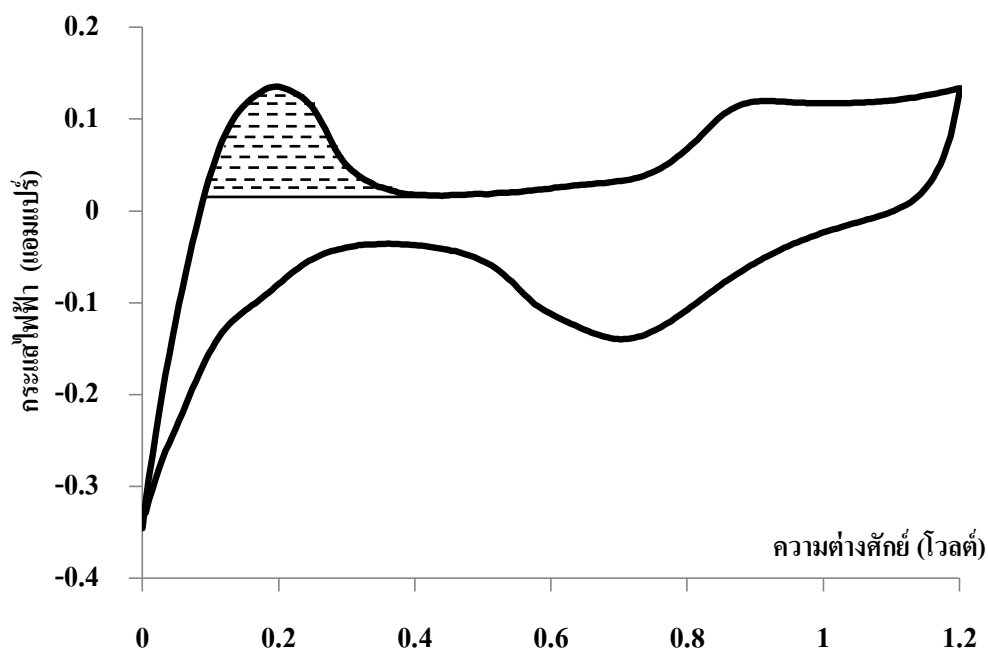
ภาคผนวก

การคำนวณหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า [10]

ในการคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical active surface area; ESA) โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีสามารถทำได้สองวิธีได้แก่ การดูดซับด้วยไฮโดรเจนและการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งทั้งสองวิธีเป็นการหาประจุในการคายซับทั้งไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ด้วยเครื่อง potentiostat/galvanostat จะได้ข้อมูลในรูปโวลแทมโมแกรม ซึ่งวิธีในการหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสามารถหาได้ดังนี้

1. การดูดซับด้วยไฮโดรเจน

ในการหาพื้นที่โดยอาศัยการดูดซับด้วยไฮโดรเจนนั้นเหมาะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมหรือโลหะกลุ่มแพลทินัม (Platinum group metals) เช่น โรเดียม (Rh) อิริเดียม (Ir) เป็นต้น สำหรับการหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาด้วยการดูดซับด้วยไฮโดรเจนดังแสดงในรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของเอ็มอีเอที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (เอ็มอีเอมาตรฐาน)

จากนั้นนำพื้นที่ใต้กราฟ (ส่วนที่แรเงา) มาคำนวณประจุที่ใช้ในการคายซับไฮโดรเจนจากสมการที่ 1 (ก) ดังแสดง

$$Q_H = \frac{A}{v} \quad 1 \text{ (ก)}$$

โดยที่

Q_H คือปริมาณประจุในการคายซับของไฮโดรเจน (คูลอมบ์)

A คือพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (แอมแปร์โวลต์ต่อตารางเซนติเมตร)

v คืออัตราการส่องกราฟ (scan rate) ในหน่วยโวลต์ต่อวินาทีซึ่งในการทดลองนี้ที่ใช้เท่ากับ 0.05 โวลต์ต่อวินาที

เมื่อทราบถึงประจุที่ใช้ในการคายซับแล้วจึงนำค่าดังกล่าวมาคำนวณพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยแทนค่าในสมการที่ 2 (ก)

$$ESA_H = \frac{A}{C_{Pt,H} \times CL} \quad 2 \text{ (ก)}$$

โดยที่ ESA_H คือพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในการคายซับด้วยไฮโดรเจน(ตารางเซนติเมตรของแพลทินัมต่อมิลลิกรัมของแพลทินัม)

$C_{Pt,H}$ คือความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าในการคายซับไฮโดรเจนของแพลทินัม (มีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม)

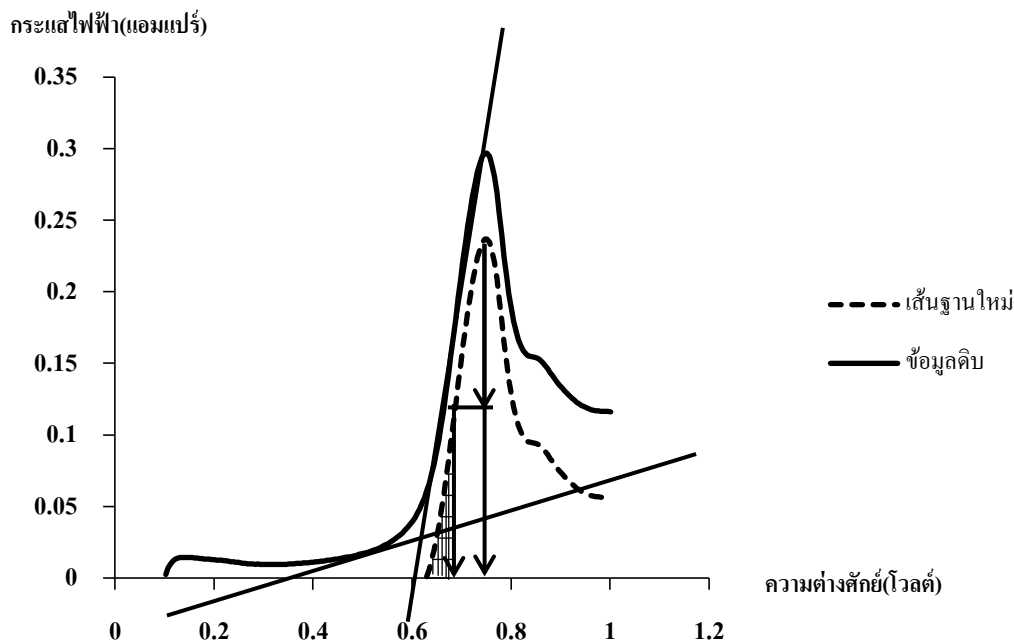
v คืออัตราการส่องกราฟ (scan rate) ในหน่วยโวลต์ต่อวินาทีซึ่งในการทดลองนี้ที่ใช้เท่ากับ 0.05 โวลต์ต่อวินาที

CL คือปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในหน่วยมิลลิกรัมของแพลทินัมต่อตารางเซนติเมตร ในการทดลองนี้ใช้ 0.15

2. การดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์

จากผลการทดลองในการหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยการดูดซับไฮโดรเจนนั้นเอ็มอีเอทีมีชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการปรับปรุงด้วยฟอสโฟโมลิบดีคแอซิดจะเกิดการซ้อนทับในช่วงของชั้นประจุจึงทำให้ไม่สามารถหาพื้นที่ในการคายซับของไฮโดรเจนได้ สำหรับวิธีในการคำนวณพื้นที่ในการคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยวิธีสร้างเส้นฐานใหม่ (new base line method) สามารถทำได้ดังแสดงในรูปที่ก.2 โดยมีขั้นตอนดังนี้

- ลากเส้นตรงที่ได้จากผลการทดลองตั้งแต่ช่วงที่เป็นเส้นตรงซึ่งหมายถึงไม่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน พร้อมทั้งลากเส้นแนวตั้งให้อยู่ให้อยู่ในระดับความสูงของพีคเพื่อหาจุดที่ความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์ (onset potential)



รูปที่ ก.2 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของเอ็มอีเอที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (เอ็มอีเอมาตรฐาน)

- เลือกเส้นกราฟในช่วงพีคในการคายซับซึ่งตั้งตั้งแต่ความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์จากนั้นเลื่อนช่วงดังกล่าวมาตัดบนเส้นที่แกนนอน (กราฟเส้นประ)
- หาจุดที่ความต่างศักย์สูงที่สุดของกราฟเส้นประจากนั้นหาความครึ่งหนึ่งของกราฟเส้นประแล้วลากเส้นขนานแกนนอนตัดเส้นประที่ความสูงครึ่งหนึ่งดูว่าความต่างศักย์ที่จุดดังกล่าวเป็นเท่าไร
- ทำการหาพื้นที่ในช่วงตั้งตั้งแต่ความต่างศักย์เริ่มต้นในการออกซิไดซ์จนถึงความต่างศักย์ครึ่งหนึ่งที่หาได้ก่อนหน้าซึ่งโดยแทนค่าในสมการที่ 3.ก พื้นที่ดังกล่าว (ส่วนที่แรเงา) เป็นร้อยละ 10 ของประจุที่ใช้ในการคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์

$$Q_{CO} = \frac{A}{V} \quad 3 \text{ (ก)}$$

โดยที่

Q_{CO} คือปริมาณประจุในการคายซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ (ลูกอมบ์)

A คือพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (แอมแปร์โวลต์ต่อตารางเซนติเมตร)

V คืออัตราการสแกน (scan rate) ในหน่วยโวลต์ต่อวินาทีซึ่งในการทดลองนี้ที่นี้ใช้เท่ากับ 0.05 โวลต์ต่อวินาที

- ดังนั้นเมื่อได้ค่าพื้นที่ในช่วงดังกล่าวต้องนำมาคูณด้วย 10 เพื่อให้ได้ค่าประจุที่ใช้ในการคายซับทั้งหมด
- นำพื้นที่ที่ได้มาแทนค่าในสมการที่ 3(ก) เพื่อคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

$$ESA_{CO} = \frac{A}{C_{Pt,CO} \times CL} \quad 4 \text{ (ก)}$$

โดยที่ ESA_{CO} คือพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในการคายซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ (ตารางเซนติเมตรของแพลทินัมต่อมิลลิกรัมของแพลทินัม)

$C_{Pt,CO}$ คือความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าในการคายซับคาร์บอนมอนอกไซด์ของแพลทินัม (มีค่าเท่ากับ 0.42 มิลลิคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม)

V คืออัตราการสแกน (scan rate) ในหน่วยโวลต์ต่อวินาทีซึ่งในการทดลองนี้ที่นี้ใช้เท่ากับ 0.05 โวลต์ต่อวินาที

CL คือปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในหน่วยมิลลิกรัมของแพลทินัมต่อตารางเซนติเมตรในการทดลองนี้ใช้ 0.15

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชันฐกรณ์ นิตยะ เกิดวันที่ 20 ตุลาคม 2529 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษา ระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนอัสสัมชัญสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ สำเร็จ การศึกษาปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2553 และ เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553