

ผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม
สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

นายสิริพงษ์ ลิ้มพัชยานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

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.

EFFECTS OF SUPPORTS ON ACTIVITY AND STABILITY OF Pt-BASED
ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL

Mr. Siripong Limpattayanate

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

ศิริพงษ์ ลิ่มพัชยานนท์ : ผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล. (EFFECTS OF SUPPORTS ON ACTIVITY AND STABILITY OF Pt-BASED ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.มะลิ หุ่นสม, 101 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล โดยแบ่งการทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาและเปรียบเทียบกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม 2 ชนิด บนตัวรองรับคาร์บอน (Carbon Vulcan XC72) คือ แพลทินัมแพลเลเดียม (Pt-Pd/C) และแพลทินัมโคบอลต์ (Pt-Co/C) โดยเปรียบเทียบกับแพลทินัม (Pt/C) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ถูกเตรียมโดยวิธีแพร์ซิมและล่อผลึก เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปทดสอบกัมมันตภาพในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีกัมมันตภาพสูงที่สุดคือให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 และ 0.9 โวลต์ เท่ากับ 469 และ 9.95 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และเมื่อทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรด (กรดซัลฟูริก 0.5 โมลต่อลิตร) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีเสถียรภาพดีที่สุด สำหรับงานในส่วนที่สองเป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd จากการศึกษาในส่วนแรกมาเปรียบเทียบกับกัมมันตภาพและเสถียรภาพบนตัวรองรับ 4 ชนิด คือ คาร์บอนวัลแคน (C) Hicon black (HB) ท่อนาโนคาร์บอน (CNT) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) จากการทดสอบ กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 469 474 443 และ 231 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1,000 รอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/CNT มีอัตราการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด รองลงมาคือ Pt-Pd/HB Pt-Pd/C และ Pt-Pd/TiO₂ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด มีวิธีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันแบบ 4 อิเล็กตรอน

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2555.....

5372357623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: Pt-BASED ELECTROCATALYST / ACTIVITY / STABILITY / SEEDING AND IMPREGNATION TECHNIQUE

SIRIPONG LIMPATTAYANATE: EFFECTS OF SUPPORTS ON ACTIVITY AND STABILITY OF Pt-BASED ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM FUEL CELL. ADVISOR: ASSOC.PROF.MALI HUNSOM, Ph.D., 101 pp.

This work was carried out to study the effects of supports on activity and stability of Pt-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in PEM fuel cell. The work was separated into 2 parts. The first part was the comparative studied of activity and stability of Pt-M/C (M = Pd and Co) relative to that of Pt/C prepared by a combined approach of impregnation and seeding for ORR in low temperature fuel cells. According to the activity test in a single PEM fuel cell, Pt-Pd/C exhibited the maximum current density of 469 mA/cm² at 0.6 V and 9.95 mA/cm² at 0.9 V. With regard to the stability test in acid solution (0.5 M H₂SO₄), the Pt-Pd/C exhibited the most stability compared with other electrocatalysts. The second part was the preparation of Pt-Pd electrocatalyst on 4 types of support including Vulcan XC72 (C), Hicon black (HB), carbon nanotube (CNT) and titanium dioxide (TiO₂) via a combined approach of impregnation and seeding. From the activity test in a single PEM fuel cell, Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT and Pt-Pd/TiO₂ exhibited the current density of 469, 474, 443 and 231 mA/cm² at 0.6 V, respectively. Likewise to the stability test in acid solution, Pt-Pd/CNT showed the most stability compared with others after 1000 cycles. Moreover, the ORR on all supported Pt-Pd electrocatalysts followed the 4-electron pathway.

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

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

Academic Year :.....2012.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ อาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำและความช่วยเหลือทำให้ งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม และ อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา กรรมการ สอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความ คิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่สนับสนุน “ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต” จึงทำให้ งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปตามเป้าหมาย

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและสมาชิกทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
2 วารสารปริทัศน์.....	5
2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอตคาไลน์.....	7
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก.....	8
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเดทลอม.....	8
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	8
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	9
2.3 องค์ประกอบทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	10
2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน.....	10
2.3.2 แผ่นช่องทางไหลของแก๊ส.....	13
2.3.3 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น.....	14
2.4 ปฏิกริยารีดักชันของออกซิเจน.....	16

บทที่	หน้า
2.5 การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง.....	20
2.5.1 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	20
2.5.2 ไชคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV).....	23
2.5.3 ไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี (Hydrodynamic voltammetry).....	26
2.6 เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	29
2.6.1 การเสื่อมสภาพของเมมเบรน.....	30
2.6.2 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
2.6.3 การเสื่อมสภาพของผงคาร์บอน.....	32
2.6.4 การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊ส.....	32
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	36
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	36
3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	37
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	37
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	37
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	37
3.5.1 การปรับสภาพเมมเบรน.....	37
3.5.2 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอน.....	38
3.5.3 การเตรียมชั้นการแพร่ของแก๊สโดยการทาผงคาร์บอน/เทฟลอน.....	39
3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการ หล่อผลึก.....	39
3.5.5 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบนเมมเบรนด้วย เทคนิคการพ่น.....	40
3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	41
3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	41
3.6.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการ ทดสอบ.....	42
3.6.3 การทดสอบหากราฟโพลาริเซชัน.....	42

บทที่	หน้า
3.6.4 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	43
3.6.5 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี.....	43
3.6.6 การวิเคราะห์การกักคร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	46
4.1 การเปรียบเทียบกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐาน แพลทินัม.....	46
4.1.1 สันฐานวิทยาของของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม.....	46
4.1.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม.....	51
4.1.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมบนตัวรองรับ คาร์บอน.....	54
4.2 ผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บน ตัวรองรับ.....	61
4.2.1 สันฐานวิทยาของของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ.....	61
4.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ.....	66
4.2.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ.....	69
4.3 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัว รองรับ.....	75
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	80
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	80
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	81
รายการอ้างอิง.....	82
ภาคผนวก.....	89
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ X-rays diffraction (XRD).....	90
ภาคผนวก ข การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา.....	91
ภาคผนวก ค การคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา.....	93
ภาคผนวก ง การคำนวณการกักคร่อน.....	95
ภาคผนวก จ การคำนวณสภาพนำไฟฟ้า.....	97
ภาคผนวก ฉ การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวตัวรองรับ.....	99
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	101

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ชนิด สมบัติและลักษณะการนำไปใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.2	ผงคาร์บอนที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์.....	13
2.3	ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน.....	16
4.1	ระยะห่างระหว่างระนาบ แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยอะตอม และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด.....	49
4.2	ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด.....	53
4.3	ขนาดอนุภาคและร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ.....	60
4.4	พื้นที่ผิวของตัวรองรับที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นที่ผิว.....	61
4.5	ระยะห่างระหว่างระนาบ แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยอะตอม และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด.....	63
4.6	ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด.....	68
4.7	กระแสไฟฟ้ากักคร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด.....	72
4.8	ขนาดอนุภาคและร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ.....	74
4.9	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ในช่วงความต่างศักย์ 0.4767 ถึง 0.4886 โวลต์.....	79
ง.1	ข้อมูลที่เป็นของขึ้นงานในการคำนวณกระแสไฟฟ้ากักคร่อน.....	95

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	7
2.2	Three phase boundary ของเซลล์เชื้อเพลิง.....	9
2.3	ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด.....	11
2.4	ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน.....	11
2.5	โครงสร้างของ Nafion membrane.....	11
2.6	แผ่นช่องทางการไหลชนิดต่างๆ (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบขนาน (ค) แบบช่องระหว่างนิ้ว และ (ง) แบบผสม.....	14
2.7	ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	15
2.8	ลักษณะของปะเก็นที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	15
2.9	แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	18
2.10	แบบจำลองของการดูดซับและวิถีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	19
2.11	กราฟโพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	20
2.12	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป.....	25
2.13	แบบจำลองการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทม เมทรี.....	25
2.14	แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้า (ก) ในภาวะนิ่ง และ (ข) ในภาวะไฮโดรไดนามิก.....	27
2.15	โวลแทมโมแกรมของ (ก) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดหนึ่ง และ (ข) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดจานหมุน.....	29
2.16	กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน.....	31
4.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (ก) Pt/C ETEK (ข) Pt/C (ค) Pt-Pd/C และ (ง) Pt-Co/C.....	47
4.2	ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C.....	49
4.3	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt- Co/C.....	51

ภาพที่	หน้า
4.4 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (■) Pt/C (▲) Pt-Pd/C และ (◆) Pt-Co/C.....	52
4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C.....	55
4.6 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (■) Pt/C (▲) Pt-Pd/C และ (◆) Pt-Co/C.....	57
4.7 ปริมาณโลหะในสารละลายกรดซัลฟูริกของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C.....	58
4.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ.....	59
4.9 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ....	60
4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (ก) Pt/C ETEK (ข) Pt-Pd/C (ค) Pt-Pd/HB (ง) Pt-Pd/CNT และ (จ) Pt-Pd/TiO ₂	62
4.11 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO ₂	65
4.12 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/Hicon (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO ₂	66
4.13 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (▲) Pt-Pd/C (●) Pt-Pd/HB (×) Pt-Pd/CNT และ (□) Pt-Pd/TiO ₂	67
4.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO ₂	70
4.15 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (▲) Pt-Pd/C (●) Pt-Pd/HB (×) Pt-Pd/CNT และ (□) Pt-Pd/TiO ₂	71

ภาพที่	หน้า
4.16 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO ₂ ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ.....	72
4.17 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO ₂ ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ.....	73
4.18 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO ₂ บนขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุนที่ความเร็วรอบต่างๆ.....	76
4.19 กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO ₂	78
ข.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซับแก๊สไฮโดรเจน.....	91
ค.1 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นที่ได้จากการทดสอบลิเธียมรีสวิปโวลแทมโมแกรม.....	93
ค.2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ.....	94
ง.1 การกำหนดจุดของกราฟ.....	96
ง.2 การคำนวณอัตราการกัดกร่อน.....	96

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

พลังงานเป็นปัจจัยสำคัญในการตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของมนุษย์ อีกทั้งยังเป็นปัจจัยพื้นฐานการผลิตในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรม พลังงานที่ใช้อยู่ในปัจจุบันสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ พลังงานสิ้นเปลืองและพลังงานหมุนเวียน โดยพลังงานสิ้นเปลืองคือพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป เช่น ถ่านหิน หินน้ำมัน ทรายน้ำมัน น้ำมันดิบ น้ำมันเชื้อเพลิง และแก๊สธรรมชาติ ส่วนพลังงานหมุนเวียน หมายถึง พลังงานที่ได้จากชีวมวลชนิดต่างๆ น้ำ แสงอาทิตย์ ลม และคลื่น แต่จากการขยายตัวอย่างรวดเร็วของเศรษฐกิจในปัจจุบัน ทำให้อัตราการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้แหล่งกำเนิดของพลังงานนั้นลดลงตามไปด้วย ดังนั้นจึงต้องมีการหาแหล่งพลังงานให้มีปริมาณที่เพียงพอ มีราคาที่เหมาะสมและมีคุณภาพที่ดี สอดคล้องกับความต้องการการใช้งานและตอบสนองความต้องการของมนุษย์ได้อย่างครบถ้วนและในปัจจุบันได้มีการคิดค้นและพัฒนาอุปกรณ์เปลี่ยนรูปพลังงานอีกชนิดหนึ่งคือเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงคืออุปกรณ์ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ โดยผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นคือ น้ำและความร้อน เซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากมีการสูญเสียในกระบวนการน้อย เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่องตรงเท่าที่มีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์เข้าสู่ระบบ เซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell หรือ PEM fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell) โดยเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง มีขนาดเล็ก จึงเหมาะสำหรับเป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก หรืออุปกรณ์ที่สามารถเคลื่อนที่หรือพกพาได้ เช่น โทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์แบบพกพา รถยนต์ เป็นต้น อีกทั้งอุณหภูมิในการทำงานไม่สูงคือ ระหว่าง 50-100 องศาเซลเซียส จึงใช้เวลาในการเริ่มเดินเครื่อง

น้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงประเภทอื่น และความดันที่ใช้ก็ไม่สูงมาก ประมาณ 1-2 บรรยากาศ ซึ่งง่ายต่อการควบคุมระบบความปลอดภัย [1]

ปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลคือ แพลทินัม (Platinum, Pt) เนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ในระยะแรกของการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงจะใช้ปริมาณแพลทินัมสูงถึง 28 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งต่อมาในช่วง ค.ศ. 1990 ได้มีการใช้ตัวรองรับ (Support) เข้ามาช่วยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเหลือประมาณ 0.3-0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยตัวรองรับที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง สภาพนำกระแสไฟฟ้าสูง ความพรุนสูงและทนทานต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง [2] โดยตัวรองรับคาร์บอนทางการค้าจะมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น Vulcan XC72 Ketjen EC600JD และ Denka black เป็นต้น

อย่างไรก็ตามเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนผ่านการใช้งานมานานจะเกิดการกัดกร่อนของผงคาร์บอน (สมการที่ (1.1)) ส่งผลให้เกิดการสะสมตัวและหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลงและเกิดการเสื่อมสภาพ [3] การกัดกร่อนของผงคาร์บอนจะทำให้เกิดการไม่สัมผัสกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับส่งผลให้ความต่อเนื่องของสภาพนำกระแสไฟฟ้าบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้โลหะแพลทินัมจะเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการกัดกร่อนของคาร์บอน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลง [4]



แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะมีกัมมันตภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีราคาสูงและจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ส่งผลให้การใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นแหล่งพลังงานในปัจจุบันยังไม่แพร่หลายมากนัก งานวิจัยส่วนใหญ่ในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นไปที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม (Pt-based electrocatalyst) เพื่อลดต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง โดยพบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมนอกจากจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของแพลทินัม เช่น ขนาดอนุภาค ระยะห่างระหว่างอะตอมแพลทินัมและพื้นที่ผิวแล้ว ยังขึ้นอยู่กับโลหะตัวที่สองที่จะนำมาผสมกับแพลทินัมอีกด้วย

งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษา พัฒนา และเปรียบเทียบกับมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนคือ Vulcan XC72 Hicon Black และท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) และตัวรองรับที่ไม่ใช่คาร์บอนคือไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) ตลอดจนศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมบนตัวรองรับอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของตัวรองรับต่อมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์
2. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมบนตัวรองรับ

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมบนตัวรองรับที่มีมันตภาพและเสถียรภาพสูง
2. เป็นแนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์เพื่อนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์ได้จริงในอนาคตต่อไป

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่จำเป็นในการดำเนินงานวิจัย
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม แพลทินัมแพลเลเดียม และแพลทินัมโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนทางการค้า (Vulcan XC72) วิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ องค์ประกอบและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX) ความเป็นโลหะผสมและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) ลักษณะและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM)
4. เปรียบเทียบมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน

5. เปรียบเทียบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทดสอบแบบเร่งด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วง 0-1000 รอบ ในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบไปวิเคราะห์องค์ประกอบและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX และวิเคราะห์ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD
6. เปรียบเทียบกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในตัวรองรับ 4 ชนิด คือ คาร์บอนวัลแคน ท่อนาโนคาร์บอน Hicon Black และไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีวิเคราะห์ตามข้อ 4 และข้อ 5
7. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิก (Hydrodynamic technique) บนขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุน (Rotating disc electrode, RDE)
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง [2,5-6]

เซลล์เชื้อเพลิงคืออุปกรณ์ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ โดยผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นคือน้ำและความร้อน เซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากมีการสูญเสียในกระบวนการน้อย เซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่องตรงเท่าที่มีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์เข้าสู่ระบบ

เซลล์เชื้อเพลิงถูกพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง โดย ค.ศ. 1802 Humphry Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาใน ค.ศ. 1811-1896 William Robert Grove ได้สร้างแบตเตอรี่แก๊ส (Battery gas) ตัวแรกของโลกขึ้น โดยใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า และใช้กรดซัลฟูริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ต่อมาใน ค.ศ. 1855-1932 William W. Jacques ได้สร้างกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากถ่านหินและสร้างคาร์บอนแบตเตอรี่ (Carbon battery) โดยใช้สารละลายเบสเป็นอิเล็กโทรไลต์และใช้คาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้า แบตเตอรี่ดังกล่าวให้ประสิทธิภาพสูงถึงร้อยละ 82 จากนั้นใน ค.ศ. 1873-1944 Emil Baur ได้ทำวิจัยเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงสุดประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส และใน ค.ศ. 1904-1992 Francis Thomas Bacon ได้ทำวิจัยเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell) โดยใช้ निकิลเป็นขั้วไฟฟ้าและใช้งานจริงในยานอวกาศ Apollo และใช้ในการทหาร

2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [5-7]

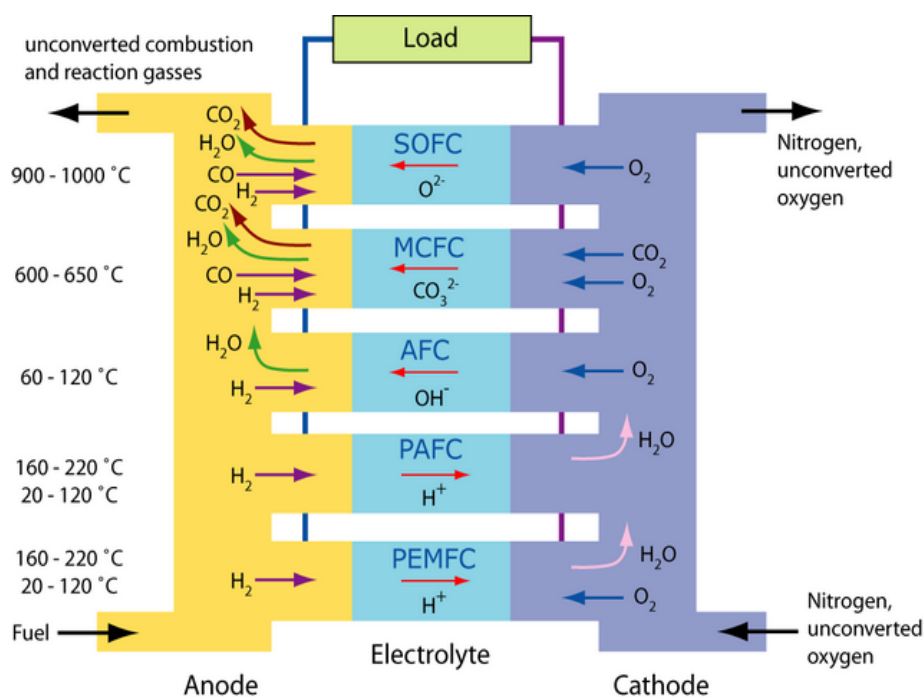
เซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายชนิดดังแสดงดังตารางที่ 2.1 โดยแต่ละชนิดมีความเหมาะสมกับภาวะการทำงานที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างและชนิดของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยา การจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินการได้หลายแบบ เช่น จำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ โดยแบ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบ

คาร์บอนเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell) และอิเล็กโตรไลต์ที่เป็นของแข็ง ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีดี้เอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell หรือ PEM fuel cell) จำแนกตามชนิดของสารตั้งต้น ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สธรรมชาติและอากาศเป็นสารตั้งต้น และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell) และจำแนกตามอุณหภูมิในการทำงาน คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิต่ำ (60-80 องศาเซลเซียส) ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ และเซลล์เชื้อเพลิงพีดี้เอ็ม เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิปานกลาง (180-200 องศาเซลเซียส) ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก และเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูง (600-1000 องศาเซลเซียส) ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอม และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยทั่วไปแสดงดังภาพที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิด สมบัติและลักษณะการนำไปใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง [5,6]

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ไอออนที่เคลื่อนที่	อุณหภูมิในการทำงาน (องศาเซลเซียส)	ลักษณะการใช้งาน
แอลคาไลน์	OH^-	60-80	ใช้ในยานอวกาศ
กรดฟอสฟอริก	H^+	180-200	ใช้ในระบบ CHP ⁿ ขนาด 200 กิโลวัตต์
พีดี้เอ็ม	H^+	60-80	ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก อุปกรณ์เคลื่อนที่ และระบบ CHP ขนาดเล็ก
คาร์บอนเนตหลอม	CO_3^{2-}	650	ใช้ในระบบ CHP ขนาดกลางถึงขนาดใหญ่
ออกไซด์ของแข็ง	O^{2-}	1000	เหมาะสมสำหรับระบบ CHP ทุกขนาด
เมทานอลโดยตรง	H^+	90	ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่พกพาได้ และใช้กำลังไฟฟ้าต่ำ

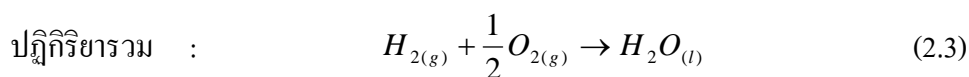
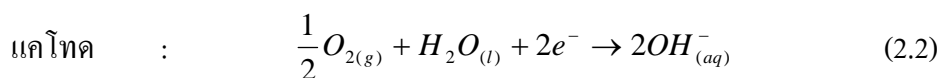
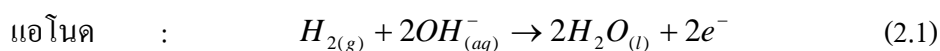
ⁿCHP: Combined heat and power



ภาพที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [7]

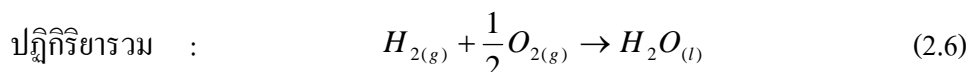
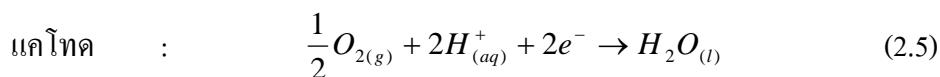
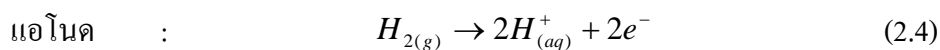
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นประมาณร้อยละ 35-50 โดยน้ำหนัก สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิประมาณ 60-90 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ เมื่อเกิดปฏิกิริยาในระบบแล้วจะเกิดไฮดรอกไซด์ไอออนที่ฝั่งแคโทด และแพร่ข้ามมายังฝั่งแอโนดแสดงดังสมการที่ (2.1) และ (2.2) และปฏิกิริยารวมแสดงดังสมการที่ (2.3) เซลล์ชนิดนี้ใช้ निकเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในฝั่งแอโนดและใช้ลิเทียมนิกเกิลออกไซด์ (Lithiated nickel oxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในฝั่งแคโทด เนื่องจากอุณหภูมิทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต่ำกว่าจุดเดือดของน้ำ น้ำที่เกิดขึ้นจึงอยู่ในสถานะของเหลว ดังนั้นจึงต้องระมัดระวังในการจัดการน้ำขาออก เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงได้ โดยส่วนมากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ขียนำมาใช้ในงานทางด้านอวกาศ เช่น ใช้ในการขับเคลื่อนยานอวกาศ เป็นต้น



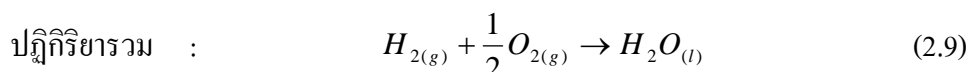
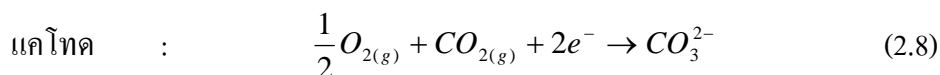
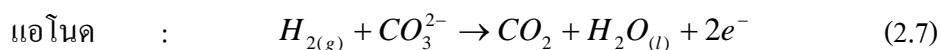
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นกรดฟอสฟอริกเข้มข้น สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิประมาณ 160-220 องศาเซลเซียส ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำกว่านี้กรดฟอสฟอริกจะไม่สามารถนำไอออนได้ เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สูงกว่าจุดเดือดของน้ำ การจัดการน้ำจึงเป็นเรื่องง่าย เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นจะอยู่ในวัฏภาคแก๊ส เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มักนำมาใช้ในโรงไฟฟ้าขนาด 5-20 เมกกะวัตต์ และโรงไฟฟ้าถ่านหินขนาด 50-1,000 กิโลวัตต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถแสดงดังสมการที่ (2.4) และ (2.5) และปฏิกิริยารวมแสดงดังสมการที่ (2.6)



2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม

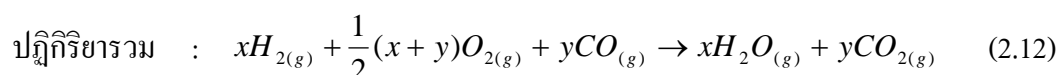
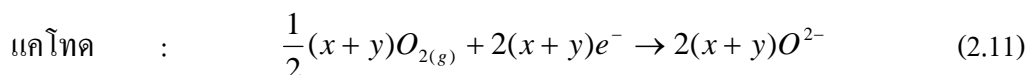
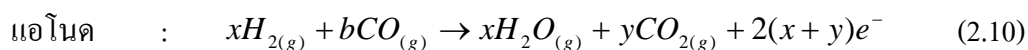
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้ส่วนผสมของแอลคาไลคาร์บอเนต (Alkaline carbonate) ซึ่งฝังอยู่ในลิเทียมอะลูมินาเมทริกซ์ (Lithium aluminate matrix) เป็นอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาในระบอบแล้วจะเกิดคาร์บอเนตไอออนที่ฝังแคโทดและแพร่เข้ามายังฝั่งแอโนดแสดงดังสมการที่ (2.7) และ (2.8) และปฏิกิริยารวมแสดงดังสมการที่ (2.9) อุณหภูมิในการทำงานอยู่ในช่วง 600-700 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้แอลคาไลคาร์บอเนตสร้างเกลือขึ้นมาและสามารถนำประจุได้สูง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาฝั่งแอโนดคือนิกเกิล และตัวเร่งปฏิกิริยาฝั่งแคโทดคือนิกเกิลออกไซด์



2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งคือออกไซด์ของโลหะที่ไม่มีรูพรุน เช่น Yttria (Y_2O_3) หรือ Zirconia (ZrO_2) ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 650-1,000 องศาเซลเซียส เซลล์

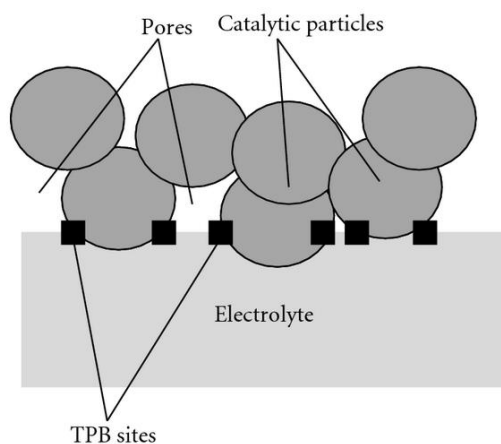
เชื้อเพลิงชนิดนี้มักนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถแสดงดังสมการที่ (2.10) และ (2.11) และปฏิกิริยารวมแสดงดังสมการที่ (2.12)



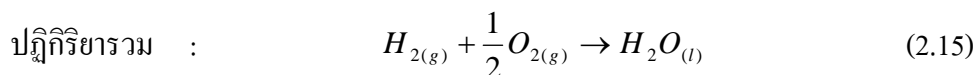
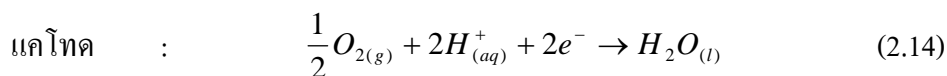
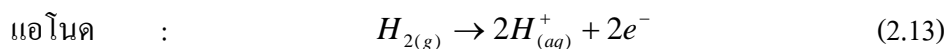
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [6]

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง มีขนาดเล็กจึงเหมาะสำหรับเป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก หรืออุปกรณ์ที่สามารถเคลื่อนที่หรือพกพาได้ เช่น โทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์แบบพกพา และรถยนต์ เป็นต้น

หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลคือเมื่อป้อนแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์เข้าที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตามลำดับ จะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่บริเวณส่วนสัมผัสกันของแก๊สเชื้อเพลิง อิเล็กโทรไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกส่วนนี้ว่า “Three phase boundary” แสดงดังภาพที่ 2.2 โดยแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดเกิดเป็น โปรตอนและอิเล็กตรอน ดังสมการที่ (2.13) โปรตอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านขั้วไฟฟ้ามายังฝั่งแคโทดและทำปฏิกิริยารีดักชันกับตัวออกซิเดนต์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ดังสมการที่ (2.14) และปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ (2.15)



ภาพที่ 2.2 Three phase boundary ของเซลล์เชื้อเพลิง [8]



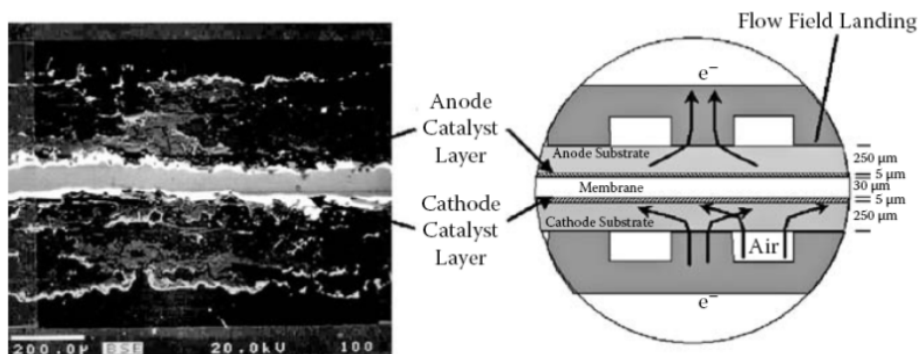
2.3 องค์ประกอบทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [6]

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) แสดงดังภาพที่ 2.3 โดยขั้วแอโนดทำหน้าที่เป็นขั้วลบและส่งอิเล็กตรอนไปยังขั้วแคโทด ส่วนขั้วแคโทดทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ซึ่งจะรับอิเล็กตรอนกลับมาจากวงจรภายนอก เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มประกอบด้วยส่วนประกอบที่สำคัญ 3 ส่วน คือ ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA) แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (Flow field plate) และวัสดุกันรั่วหรือปะเก็น (Gasket) โดยเอ็มอีเอประกอบไปด้วยส่วนประกอบย่อยๆ 3 ส่วน คือ เมมเบรน (Membrane) ชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) แสดงดังภาพที่ 2.4

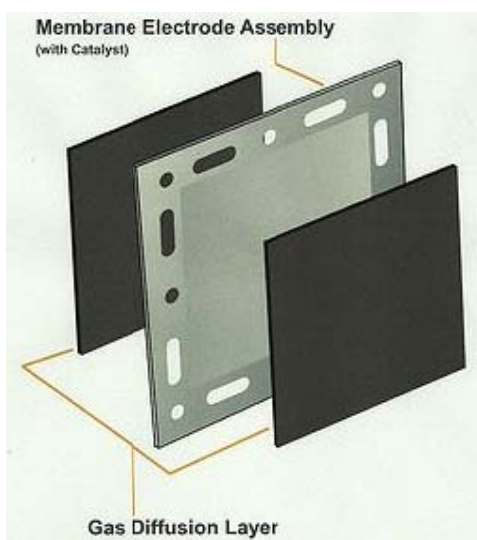
2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน

(ก) เมมเบรน (Perfluorosulfonic membrane) ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์และยอมให้โปรตอน (H^+) เคลื่อนที่จากฝั่งแอโนดไปแคโทดเท่านั้น เมมเบรนมีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มใส ถูกคิดค้นและพัฒนาโดยบริษัท Dupont ซึ่งมีชื่อทางการค้าคือ Nafion membrane เมมเบรนเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเตฟลอน (Tetrafluoroethylene, TFE) กับ Perfluorosulfonate แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 2.5 โดยคุณสมบัติที่เมมเบรนควรมีคือ มีค่าการนำโปรตอนสูง ค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำ ค่าการแพร่ของแก๊สและน้ำต่ำ มีขนาดที่แน่นอน มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตลอดจนมีผิวหน้าที่สามารถยึดเกาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี [9]

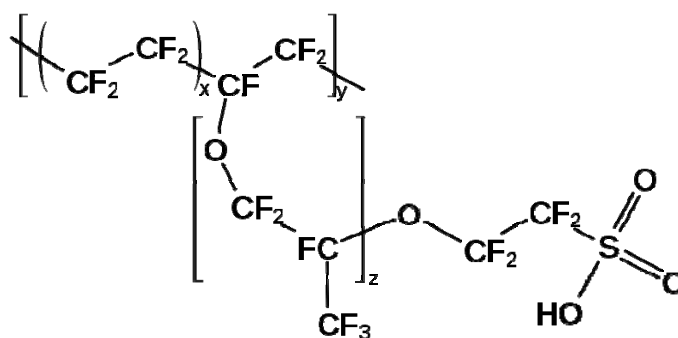
(ข) ชั้นการแพร่ของแก๊สเป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส เป็นตัวกำหนดทิศทางการไหลและความสม่ำเสมอของแก๊สเชื้อเพลิงที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ชั้นการแพร่ของแก๊สมีความสำคัญต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคือเป็นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องทางการไหลของแก๊สไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นทางผ่านสำหรับน้ำที่เกิดขึ้นจากบริเวณชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เป็นทางผ่านของอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดกระแสไฟฟ้า



ภาพที่ 2.3 ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด [10]



ภาพที่ 2.4 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน [11]



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของ Nafion membrane [12]

และเป็นตัวกลางเพื่อช่วยระบายความร้อนจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าที่ดีต้องมีความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าสูง (มีความต้านทานต่ำ) ต้องเป็นทางผ่านของส่วนที่ชอบน้ำเพื่อช่วยกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกไป ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้าจะเกิดขึ้นด้วยกัน 3 กลไก คือ แก๊สเชื้อเพลิงเคลื่อนที่จากชั้นการแพร่ของแก๊สไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการดูดซับ (Adsorption) ของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นโมเลกุลของแก๊สเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปชั้นการแพร่ของแก๊สมักทำมาจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) เนื่องจากมีความพรุนสูงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี เช่น ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) และกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) โดยส่วนใหญ่มีความหนาในช่วง 100-300 ไมโครเมตร ก่อนนำมาใช้จะต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพให้ไม่ชอบน้ำ (Wet proofed) ก่อน โดยนำผ้าคาร์บอนหรือกระดาษคาร์บอนจุ่มในสารละลายเทฟลอน เพื่อทำให้ผ้าคาร์บอนหรือกระดาษคาร์บอนมีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะผลักน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมบริเวณขั้วอิเล็กโทรด เรียกกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพแล้วว่า Wet-proofed carbon cloth หรือ Wet-proofed carbon paper [6,9]

(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้วมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นหรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไปช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง ทำให้โมเลกุลมีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดได้เร็วขึ้น [13] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มักเป็นพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Platinum, Pt) แพลเลเดียม (Palladium, Pd) โคบอลต์ (Cobalt, Co) หรือ นิกเกิล (Nickel, Ni) เป็นต้น ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มนั้นนิยมใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนดได้ดีกว่าโลหะชนิดอื่น นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมเพื่อเพิ่มกัมมันตภาพและเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น แพลทินัมแพลเลเดียม (Pt-Pd) แพลทินัมโคบอลต์ (Pt-Co) แพลทินัมรูทีเนียม (Pt-Ru) เป็นต้น

โดยส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมอยู่บนตัวรองรับ (Support) เนื่องจากตัวรองรับจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น โดยตัวรองรับที่ดีจะต้องสามารถกระจายตัวได้ดี เพื่อที่จะได้มีพื้นที่ผิวมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับต้องมีความแข็งแรงเพียงพอเพื่อที่จะยึดติดกันได้ ต้องมีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่เหมาะสม สามารถทนต่อการกัดกร่อนได้ดี อีกทั้ง

ต้องช่วยให้แก๊สเชื้อเพลิงที่เข้ามาทำปฏิกิริยานั้นเคลื่อนที่ได้ง่ายเพื่อที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี ตัวรองรับที่นิยมใช้งานกันอย่างแพร่หลายคือตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นคือมีพื้นที่ผิวสูง สภาพนำกระแสไฟฟ้าสูง ความพรุนสูงและทนทานต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง โดยตัวรองรับคาร์บอนในทางการค้าจะมีอยู่ด้วยกันหลายชนิดดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 พงคาร์บอนที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ [2]

พวงคาร์บอน	ผู้ผลิต	ชนิดของพวงคาร์บอน	พื้นที่ผิว BET (m^2/g) ¹	DBP adsorption (units) ²
Vulcan XC72	Cabot Corp.	Furnace black	250	190
Black Pearls 2000	Cabot Corp.	Furnace black	1500	330
Ketjen EC300J	Ketjen Black International	Furnace black	800	360
Ketjen EC600JD	Ketjen Black International	Furnace black	1270	495
Denka black	Denka	Acetylene black	65	165

¹BET: Brunauer-Emmett-Teller method

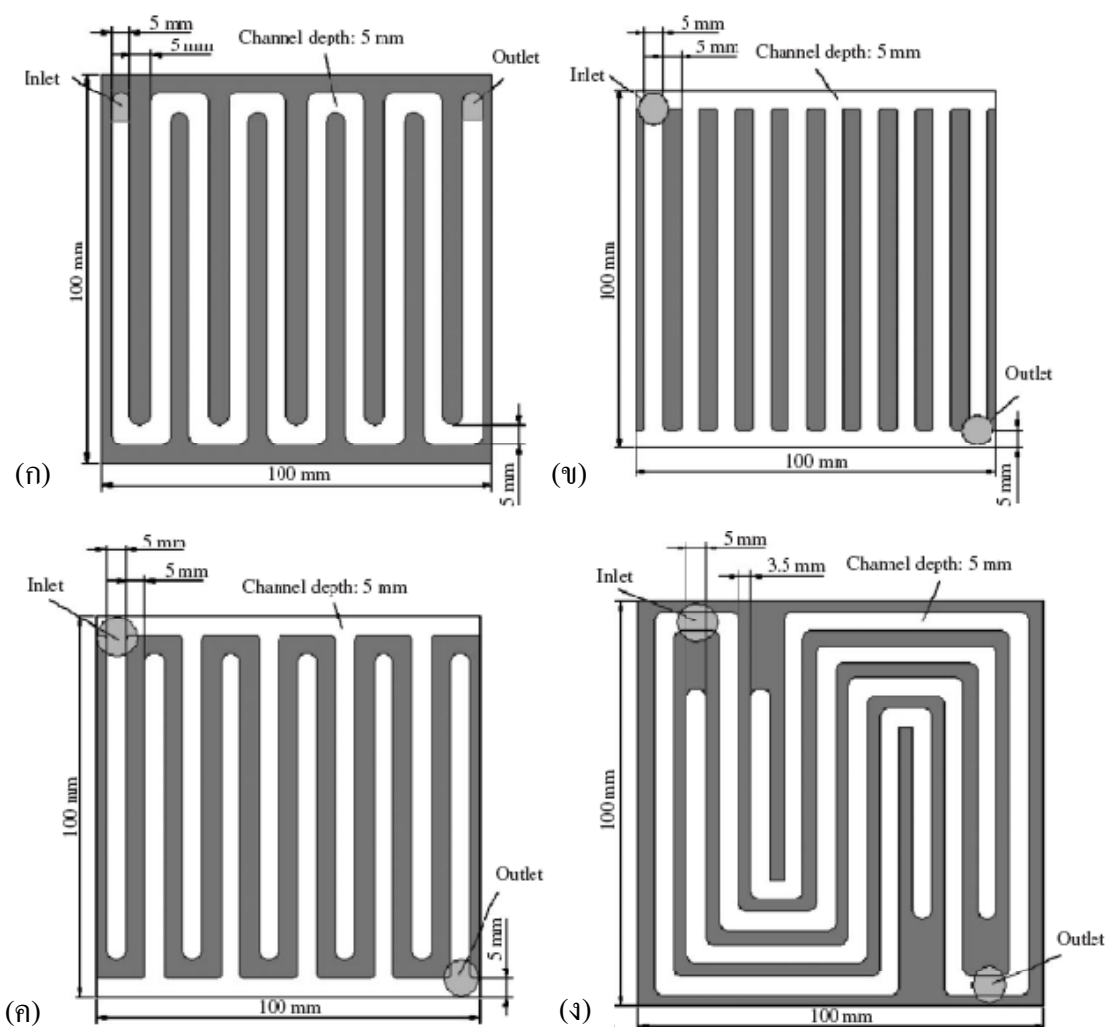
²DBP: Dibutyl phthalate number (เป็นค่าที่ใช้แสดงปริมาตรช่องว่าง (Void volume) ในตัวรองรับคาร์บอน)

2.3.2 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส

แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สโดยส่วนใหญ่ทำมาจากแกรไฟต์ (Graphite) เนื่องจากมีสภาพนำความร้อนและกระแสไฟฟ้าสูง ไม่ยอมให้แก๊สเชื้อเพลิงซึมผ่านได้ มีความแข็งแรง ทนต่อการกัดกร่อนและทนต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สมีลักษณะเป็นร่อง ช่วยให้เกิดการกระจายตัวของแก๊สเชื้อเพลิงที่ขั้วไฟฟ้าได้อย่างทั่วถึง ทำหน้าที่นำแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้ามายังขั้วไฟฟ้าและเกิดปฏิกิริยา จากนั้นจะเป็นตัวนำน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกจากเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อช่วยลดการอุดตันของน้ำที่อาจจะเกิดขึ้นด้วย

แผ่นช่องทางการไหลมีหลายรูปแบบแสดงดังภาพที่ 2.6 เช่น แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนไทน์ (Serpentine flow structure) แผ่นช่องทางการไหลแบบขนาน (Parallel flow structure) แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องระหว่างนิ้ว (Interdigitated flow structure) แผ่นช่องทางการไหลแบบผสม (Serpentine-interdigitated flow structure) เป็นต้น โดยแผ่นช่องทางการไหลที่นิยมใช้กันมากที่สุดในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์คือแผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนไทน์ เนื่องจาก

ช่องทางการไหลชนิดนี้ระบายน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาได้ดี จึงช่วยลดการอุดตันของน้ำในช่องทางการไหล เพราะทำให้เกิดความแตกต่างของความดันขาเข้าและขาออกในช่องทางการไหลของแก๊ส

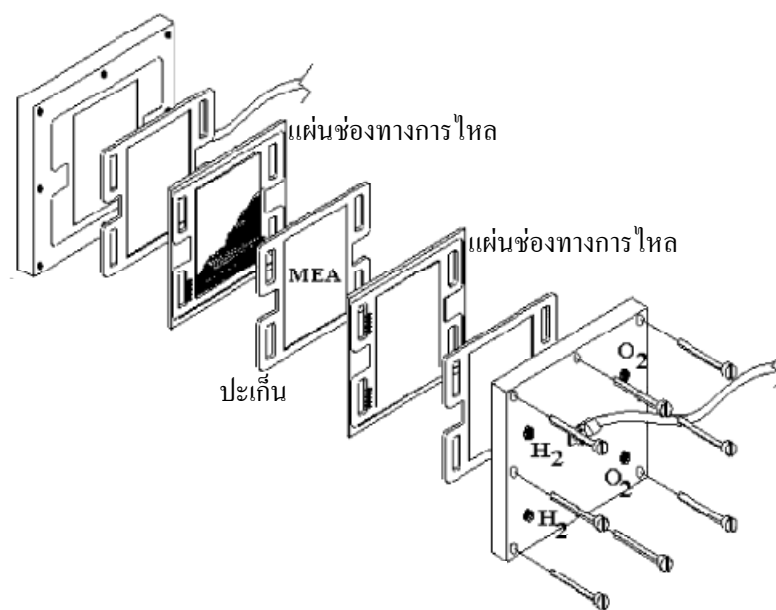


ภาพที่ 2.6 แผ่นช่องทางการไหลชนิดต่างๆ (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบขนาบ (ค) แบบช่องระหว่างนิ้ว และ (ง) แบบผสม [14]

2.3.3 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น

ปะเก็นมีหน้าที่ป้องกันการซึมผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิเดนต์ เนื่องจากการสูญเสียแก๊สดังกล่าวจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ดังนั้นปะเก็นจึงเป็นตัวช่วยในการแก้ปัญหาดังกล่าว โดยใช้ปะเก็นกั้นระหว่างแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สและขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน แสดงดังภาพที่ 2.7 คุณสมบัติของปะเก็นนั้นจะต้องทนทานต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมี มีความสามารถในการป้องกัน

การรั่วซึม ทนต่อการกระแทกและเป็นฉนวนไฟฟ้า โดยส่วนใหญ่ปะเก็นทำมาจากยางซิลิโคน เนื่องจากมีราคาถูก สามารถตัดเป็นปะเก็นได้ง่าย มีความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดี และมีรูปแบบและความหนาหลายขนาด แสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.7 ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [15]



ภาพที่ 2.8 ลักษณะของปะเก็นที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [16]

2.4 ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [17-19]

กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็นกลไกที่ซับซ้อน ประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยๆ หลายปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้า และสารอิเล็กโทรไลต์ ตารางที่ 2.3 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในภาวะต่างๆ พบว่าวิถีการเกิดปฏิกิริยา (Reaction pathway) จะประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องจำนวน 1 2 และ 4 อิเล็กตรอน สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 4 อิเล็กตรอน (4-e⁻ pathway) จะได้น้ำ (H₂O) เป็นผลิตภัณฑ์ ส่วนปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 2 อิเล็กตรอน (2-e⁻ pathway) จะได้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) เป็นผลิตภัณฑ์ และปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 1 อิเล็กตรอน (1-e⁻ pathway) จะได้อิออนของซูเปอร์ออกไซด์ (O₂⁻) เป็นผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยานี้จะใช้ในการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในระบบต่างๆ

ตารางที่ 2.3 ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน [20]

อิเล็กโทรไลต์	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (โวลต์)
กรด	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.230
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76
เบส	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.867
Non-aprotic solvent	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	ขึ้นอยู่กับชนิดของ
	$O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-}$	ตัวทำละลายที่ใช้

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ขั้วแคโทดมีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินสูง มีการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสูง และมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นพร้อมปฏิกิริยาหลักหลายปฏิกิริยา และมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่สำคัญในปฏิกิริยาดังกล่าว ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเกิดผ่าน 3 กลไก ได้แก่ การส่งผ่านโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า และการย้ายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า

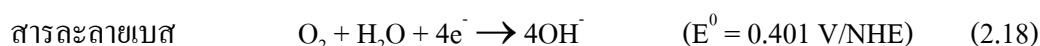
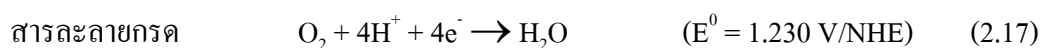
การส่งผ่านโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า กลไกนี้จะเกิดขึ้นก่อนการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยกลไกย่อย คือ การถ่ายโอนแก๊สออกซิเจนจากแหล่งจ่ายแก๊สภายนอกไปยังพื้นผิวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผ่านขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน การละลายของโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การแพร่ของออกซิเจนที่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ผ่านผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ และการดูดซับของออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้า ดังสมการที่ 2.16



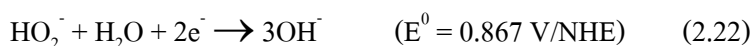
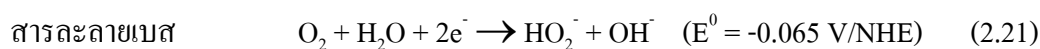
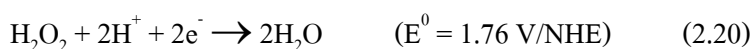
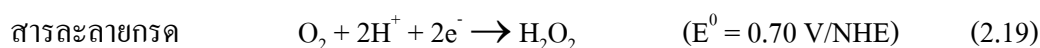
โดย $\text{O}_{2,\text{dis}}$ คือแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ $\text{O}_{2,\text{ad}}$ คือแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า สำหรับบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาจะต้องเกิดการสัมผัสกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กโทรไลต์ และแก๊ส กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้ 2 วิธี คือ วิธี 4 อิเล็กตรอน และวิธี 2 อิเล็กตรอน

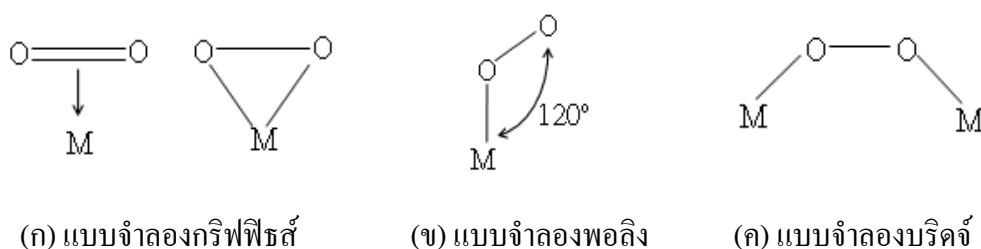
การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิธี 4 อิเล็กตรอนในภาวะกรดและเบสสามารถแสดงดังสมการที่ 2.17 และ 2.18 ตามลำดับ โดยแก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์เป็นน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-เบสของระบบ ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิธีนี้จะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาพวกโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม และเงิน ออกไซด์ของโลหะ ตลอดจนกลุ่มวงแหวนขนาดใหญ่ของโลหะทรานซิชันบางชนิดด้วย



ส่วนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิธี 2 อิเล็กตรอนหรือวิธีเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) จะมีสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกผลิตออกมา ดังสมการที่ 2.19 และ 2.22 ตามลำดับ ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิธีนี้จะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาพวกคาร์บอน แกรไฟต์ ทอง พรอท โลหะจำพวกนิกเกิลหรือโคบอลต์ที่ถูกเคลือบผิวด้วยออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น นิกเกิลออกไซด์ เป็นต้น



การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเริ่มต้นด้วยการดูดซับโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่าบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Active site) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าบริเวณใกล้เคียง โดย Yeager ได้เสนอแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 แบบ คือ แบบจำลองกริฟฟิธส์ (Griffiths model) แบบจำลองพอลลิง (Pauling model) และแบบจำลองบริดจ์ (Bridge model) ดังภาพที่ 2.9 และ 2.10 [20-22]



ภาพที่ 2.9 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [23]

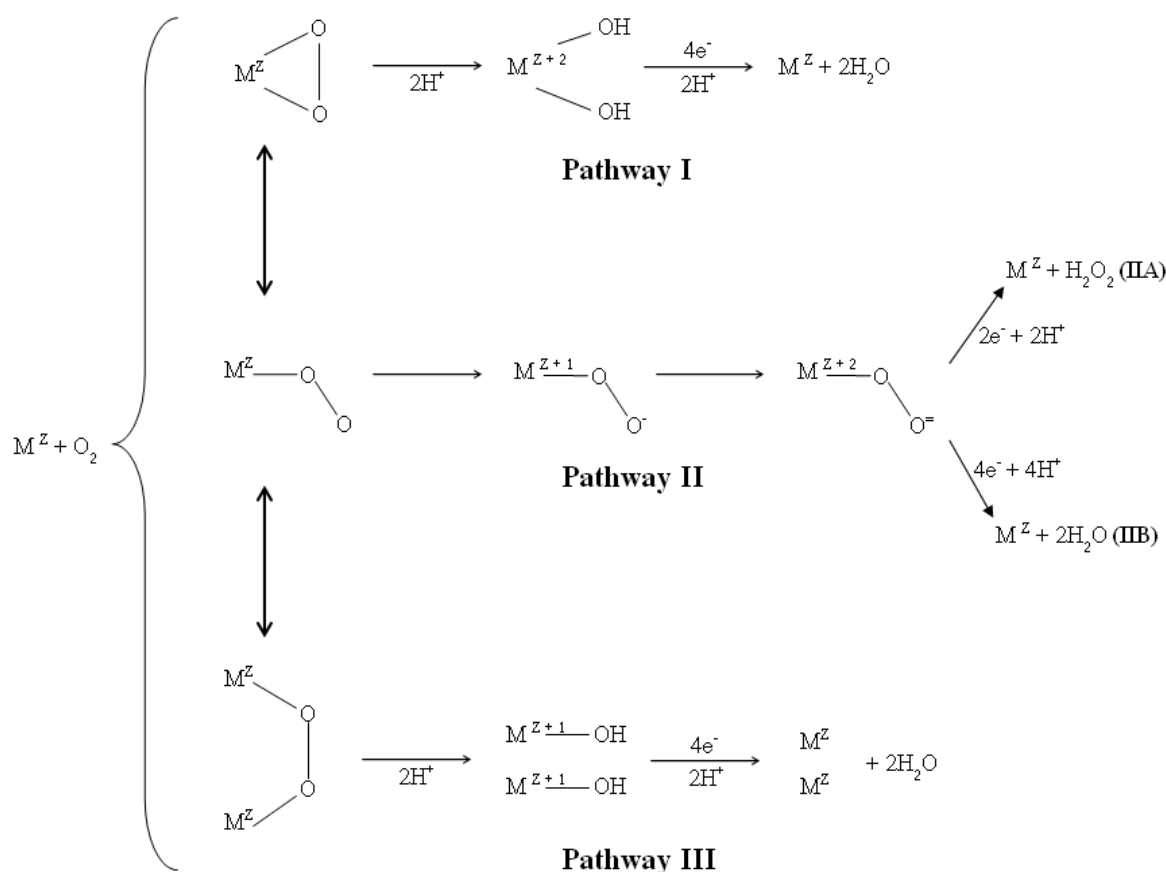
แบบจำลองกริฟฟิธส์ (Pathway I) แก๊สออกซิเจนจะสร้างพันธะกับโลหะแทรนซิชันหรือในบางครั้งอาจเป็นประจุหรืออะตอมของโลหะ จากนั้นพันธะระหว่างแก๊สออกซิเจน (O-O) จะมีความแข็งแรงลดลงในขณะที่ความยาวพันธะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโลหะ สิ่งเหล่านี้จะทำให้เกิดการแตกตัวของแก๊สออกซิเจน ในขณะเดียวกันโปรตอนจะเข้ามาสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจน จากนั้นโลหะแทรนซิชันจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.23) เพื่อที่จะทำให้โลหะตำแหน่งนั้นๆพร้อมที่จะเริ่มกระบวนการอีกครั้งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้จะประกอบไปด้วย สารประกอบของโคบอลต์ (II) เหล็ก (II) และเหล็ก (III) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดทรงสี่เหลี่ยม (Square pyramidal complexes of Co(II) Fe(II) และ Fe(III)) ไทโอสปินเนล (Thiospinels) และนิกเกิลออกไซด์ที่มีการโดปลิเทียม (Li-doped NiO)



แบบจำลองพอลลิง (Pathway II) แก๊สออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้าโดยหันปลายด้านใดด้านหนึ่งของโมเลกุลเข้าไปชนกับขั้วไฟฟ้า จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทประจุบางส่วน ใน

ขณะเดียวกันคาดว่ามีการสร้างสารตัวกลางที่เป็นซูเปอร์ออกไซด์ (Superoxide) และเปอร์ออกไซด์ เกิดขึ้น หลังเกิดการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าจะได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเป็นน้ำในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถี 4 อิเล็กตรอนโดยตรง หรืออาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถี 2 อิเล็กตรอน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้จะประกอบไปด้วยสารประกอบของโคบอลต์ (II) และเหล็ก (II) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดทรงสี่เหลี่ยม โลหะแทรนซิชันส่วนใหญ่ วัสดุที่จำพวกคาร์บอนและแกรไฟต์ เป็นต้น

แบบจำลองปริคจ์ (Pathway III) แก๊สออกซิเจนจะใช้อะตอมของโลหะ 2 อะตอมต่อการดูดซับแก๊สออกซิเจน 1 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีนี้ได้แก่ แพลทินัมหรือโลหะแทรนซิชันในโลหะออกไซด์ เป็นต้น

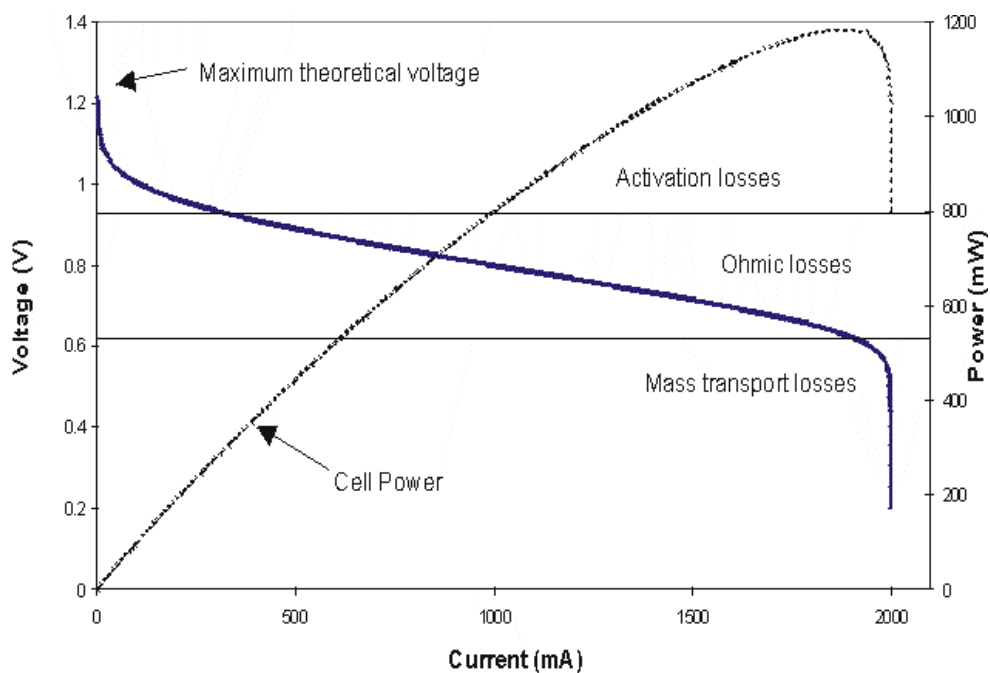


ภาพที่ 2.10 แบบจำลองของการดูดซับและวิถีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [23]

2.5 การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

2.5.1 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [6]

การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนิยมแสดงในรูปของกราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานใดภาวะหนึ่งโดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงขณะทำงานจะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรรเปิด (Open circuit voltage) ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิเจนเข้าสู่ระบบแต่ยังไม่มีการผลิตกระแสไฟฟ้าออกจากระบบ ตามปกติแล้วศักย์ไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ได้ควรจะมีค่าเท่ากับหรือใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงตามทฤษฎีคือ 1.230 โวลต์ แต่ในความเป็นจริงแล้วศักย์ไฟฟ้าที่ได้มักมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี เนื่องจากการสูญเสียเกิดขึ้นในระบบเมื่อมีการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแอโนดจะมีค่าเป็นบวกมากขึ้น ส่วนศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดก็จะลบมากขึ้น จึงส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้ารวมของระบบลดลง การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถพบได้ทั่วไป 3 รูปแบบหลักๆ คือ การสูญเสียจากปฏิกิริยา (Activation loss) การสูญเสียโอห์มมิก (Ohmic loss) และการสูญเสียจากความเข้มข้น (Concentration loss หรือ Mass transport loss) ดังภาพที่ 2.11 และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.24)



ภาพที่ 2.11 กราฟโพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [24]

$$E_{cell} = E_r - |\eta_{act}| - |\eta_{ohm}| - |\eta_{conc}| \quad (2.24)$$

- เมื่อ E_{cell} คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (โวลต์)
 E_r คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ผันกลับได้ (โวลต์)
 η_{act} คือ การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยา (โวลต์)
 η_{ohm} คือ การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิก (โวลต์)
 η_{conc} คือ การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความเข้มข้น (โวลต์)

(ก) การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยา

การสูญเสียจากปฏิกิริยาเป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดัน ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก การลดค่าโพลาริเซชันทางเคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ค่าศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของการเกิดปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ($\eta_{act,c}$) และแอโนด ($\eta_{act,a}$) สามารถคำนวณได้จากสมการของ Butler-Volmer ดังสมการที่ (2.25) และ (2.26)

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

$$\eta_{act,a} = E_a - E_{r,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (2.26)$$

เมื่อ $E_{r,c}$ และ $E_{r,a}$ คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ E_c และ E_a คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ $i_{0,c}$ และ $i_{0,a}$ คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ และ α_c และ α_a คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ ดังนั้น ผลรวมของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของการเกิดปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนดและแคโทด

เท่ากับการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการที่ (2.27) แต่โพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นผลมาจากปฏิกิริยาด้านแคโทดเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ฝั่งแอโนดเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแอโนด ดังนั้นสมการที่ (2.27) จะกลายเป็น สมการที่ (2.28) (2.29) และ (2.30) ตามลำดับ

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} + \eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \quad (2.27)$$

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \quad (2.28)$$

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln(i) - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln(i_{0,c}) \quad (2.29)$$

$$\eta_{act} = a + b \log(i) \quad (2.30)$$

จากสมการที่ (2.30) คือสมการทาเฟล (Tafel's equation) เมื่อ $a = \frac{-2.3RT}{\alpha_c F} \log(i_{0,c})$ และ $b = \frac{2.3RT}{\alpha_c F}$ คือความชันทาเฟล (Tafel slope) ซึ่งขึ้นอยู่กับค่าสัมประสิทธิ์ในการถ่ายโอนประจุและอุณหภูมิ

(ข) การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิก

การสูญเสียโอห์มมิกเป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมทั้งค่าความต้านทานของการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน การลดค่าโพลาริเซชันในส่วนนี้ทำได้โดยการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่บางเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่มีค่าการนำกระแสไฟฟ้าสูง หรือแม้กระทั่งการเพิ่มค่าความชันในอิเล็กโทรไลต์ การสูญเสียประเภทนี้สามารถหาได้จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ดังสมการที่ (2.31)

$$\eta_{ohm} = iR_i \quad (2.31)$$

เมื่อ R_i คือ ผลรวมของความต้านทานของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมกับค่าความต้านทานของโปรตอนที่เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน

(ค) การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความเข้มข้น

การสูญเสียจากความเข้มข้นเป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นจากอัตราการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยา (Rate controlling step) เนื่องจากแก๊สเชื้อเพลิงที่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำปฏิกิริยาเร็วเกินไป จึงทำให้แก๊สเชื้อเพลิงแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา จึงส่งผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในส่วนนี้ลดลง สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่สูญเสียไปได้จากสมการที่ (2.32) หรือ (2.33)

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{R,B}}{C_{R,S}} \right) \quad (2.32)$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.33)$$

เมื่อ $C_{R,B}$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ห่างจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (Bulk concentration) $C_{R,S}$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า และ i_L คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density)

2.5.2 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) [25-28]

ไชคลิกโวลแทมเมทรีเป็นอีกเครื่องมือหนึ่งในการวิเคราะห์ข้อมูลทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้วัดปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ สำหรับการใช้นี้ในการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์สามารถทำได้ 2 เทคนิคคือ เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน (H_2 adsorption method) และเทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO adsorption method) ในงานวิจัยชิ้นนี้จะขอเสนอเฉพาะเทคนิคการดูดซับไฮโดรเจนเท่านั้น

หลักการการทำงานของไชคลิกโวลแทมเมทรีเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าในรูปคลื่นสามเหลี่ยม โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นจากศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น +0.4 โวลต์ ไปยังศักย์ไฟฟ้า +1.2 โวลต์ โดยเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขณะที่ทิศทางการสแกนผันกลับศักย์ไฟฟ้ากลับมายังจุดเริ่มต้น +0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการผันกลับเรียกว่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนทาง (Switching potential) รอบการ

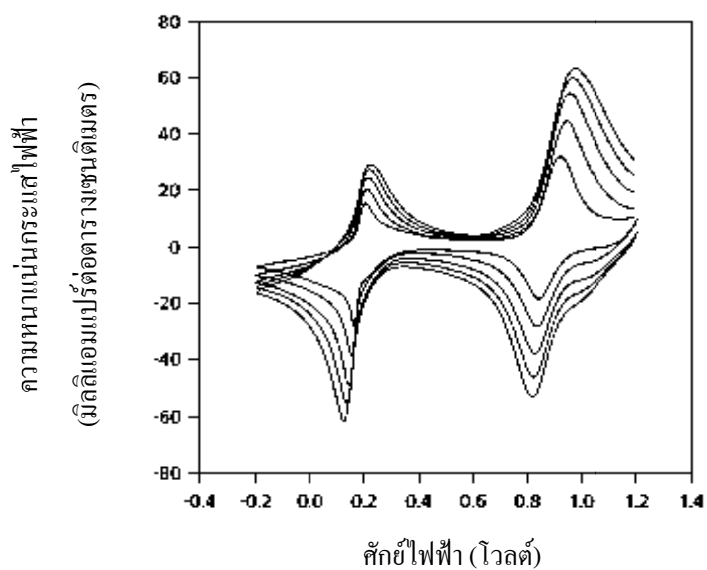
กระตุ้นเช่นนี้มักกระตุ้นซ้ำหลายครั้ง ซึ่งอยู่ระหว่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นและศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย ช่วงของศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนทางที่ใช้ในการทดลองเป็นช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันที่ควบคุมโดยการแพร่ของสาร ทิศทางของการสแกนอาจเป็นทางลบหรือบวก ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารตัวอย่าง การสแกนไปในทิศทางที่มีศักย์ไฟฟ้ามีค่าลบมากขึ้นเรียกว่า การสแกนไปข้างหน้า (Forward scan) ส่วนการสแกนในทิศทางที่ตรงกันข้ามคือศักย์ไฟฟ้ามีค่าเป็นบวกมากขึ้น เรียกว่า การสแกนผังกลับ (Reverse scan) การประมวลผลจะแสดงผ่านมาทางคอมพิวเตอร์ด้วยโปรแกรม GPES โดยออกมาในภาพของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) แสดงดังภาพที่ 2.12 สำหรับตัวแปรที่สำคัญของการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรี ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential) ทิศทางการกวาดเริ่มต้น (Initial sweep direction) ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (Maximum potential) ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (Minimum potential) ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (Final potential) อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่แคโทดิก (Cathodic peak potential) ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่แอนโนดิก (Anodic peak potential) กระแสไฟฟ้าสูงสุดที่แคโทดิก (Cathodic peak current) และกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่แอนโนดิก (Anodic peak current)

องค์ประกอบที่สำคัญในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีคือชุดคอมพิวเตอร์ เครื่องโพเทนชิโอสแตต (Potentiostat/Galvanostat) และเซลล์เคมีไฟฟ้าหรือชิ้นงานที่จะใช้ทดสอบ เซลล์เคมีไฟฟ้าจะถูกติดตั้งในชุดการทดลอง พร้อมกับขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, W.E.) ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode, C.E.) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, R.E.) แสดงดังภาพที่ 2.13

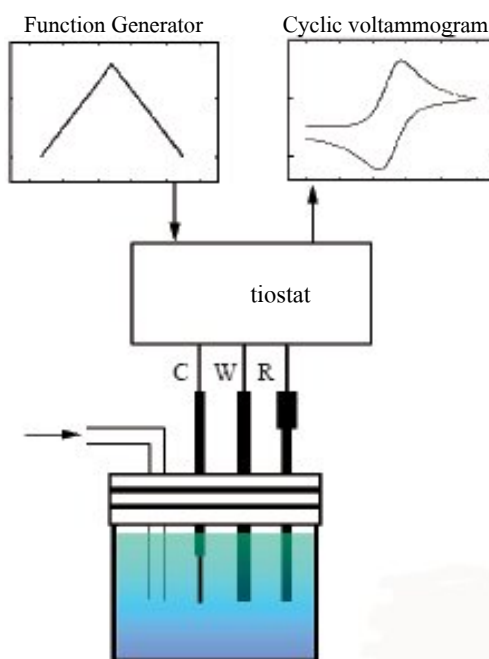
ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันบนพื้นผิว ขั้วไฟฟ้าทำงานนี้จะว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์ และให้ค่าคงที่เมื่อทำการวัดสารละลายชนิดเดียวกันในภาวะและความเข้มข้นเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้าร่วมเป็นขั้วไฟฟ้าที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลาย ขั้วไฟฟ้าร่วมจะไม่มีส่วนเกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าใดๆทั้งสิ้น ขั้วไฟฟ้าร่วมที่นิยมนำมาใช้งาน ได้แก่ ลวดแกรไฟต์ แพลทินัม หรือทอง เป็นต้น

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้าเปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าสำหรับขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ โดยไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงปรอท (Calomel reference electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Standard hydrogen reference electrode)



ภาพที่ 2.12 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป [29]



ภาพที่ 2.13 แบบจำลองการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี [30]

2.5.3 ไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี (Hydrodynamic voltammetry) [25-28]

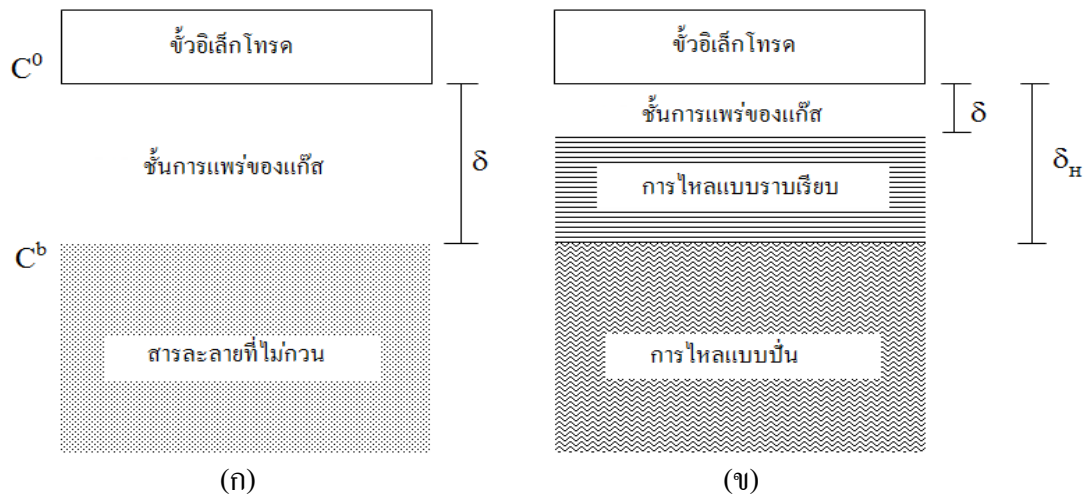
เทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีได้ถูกพัฒนาโดย Koutecky และ Levich ในปี ค.ศ. 1958 ได้เสนอทฤษฎีแรกเกี่ยวกับกระบวนการจลนศาสตร์ที่ขั้วอิเล็กโทรดแบบจาน ความเข้าใจในหลักการของไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีต้องทราบหลักการของโวลแทมเมทรีที่ศึกษาในภาวะนี้พร้อมกัน

สำหรับการทดลองในสารละลายหนึ่งนั้น การตอบสนองในรูปกระแสไฟฟ้าจะเกิดชั่วขณะแล้วลดลงอย่างรวดเร็วตามเวลา เมื่อค่ากระแสไฟฟ้ากลับไปเป็นค่าศูนย์ข้อมูลที่มีอยู่ก็หายไปเพื่อให้ข้อมูลยังคงอยู่หรือได้ข้อมูลมากขึ้นต้องผลักดันให้กระบวนการรีดอกซ์เกิดอย่างต่อเนื่อง ซึ่งทำได้โดยการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ที่ทำในวิธีโวลแทมเมทรีแบบกวาดเชิงเส้นตรง และที่เป็นไปได้วิธีคือการส่งสารละลายใหม่ๆ ไปยังขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้วิธีทางกายภาพซึ่งคำว่า “ไฮโดรไดนามิก” ใช้สำหรับอธิบายกระบวนการดังกล่าว

เทคนิคทางไฮโดรไดนามิกเกี่ยวข้องกับระบบที่ขั้วอิเล็กโทรดมีการเคลื่อนไหวหรือระบบที่สารละลายถูกผลักดันให้ไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่อยู่นิ่ง ข้อดีของวิธีทางไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีคือ ความไวของการวิเคราะห์เพิ่มขึ้นเนื่องจากการขนส่งมวลสารภายในภาวะไฮโดรไดนามิกดีมากขึ้นทำให้สถานะคงตัวค่อนข้างเร็ว และกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีความแม่นยำสูงที่สถานะคงตัวซึ่งการอัดประจุสองชั้นจะไม่มีผลเกี่ยวข้องกับการวัด

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีคือในภาวะนี้ไม่มีการกวนและควบคุมไม่ให้เกิดการเคลื่อนย้าย โดยการใส่สารพาประจุเกลือหนืด (Supporting electrolyte) การขนส่งมวลสารตัวอย่างจะเกิดเพียงแบบเดียวคือการแพร่ตามความแตกต่างของความเข้มข้นผ่านชั้นการแพร่ที่มีความหนา (δ) ดังภาพที่ 2.14(ก) จากความเข้มข้น C^b ในสารละลายไปยังพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดที่มีความเข้มข้น C^0 จนถึงภาวะคงตัว

ในสารละลายที่กวนอย่างรวดเร็วการขนส่งมวลสารตัวอย่างเกิดจากการพา (Convection) และการแพร่ที่รอยต่อประสานระหว่างสารละลาย ขั้วอิเล็กโทรดแบบนี้มีความซับซ้อนมากกว่าขั้วอิเล็กโทรดในสารละลายนิ่ง ที่รอยต่อประกอบด้วย 3 บริเวณ คือบริเวณการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent flow region) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่แบบสุ่ม บริเวณการไหลแบบราบเรียบ (Laminar layer) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่มีระเบียบมากขึ้นหรือเรียกเป็นชั้นทรานซิชัน (Transition layer) และบริเวณสารละลายนิ่ง (Stagnant solution region) เป็นบริเวณที่สารละลายนิ่งและติดกับพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดมากที่สุด ซึ่งใกล้เคียงหรือเหมือนกับชั้นการแพร่ของเนิร์นสต์ (Nernst's diffusion layer) ที่มีความหนา δ เซนติเมตร ดังภาพที่ 2.14(ข)



รูปที่ 2.14 แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้า
(ก) ในภาวะนิ่ง และ (ข) ในภาวะไฮโดรไดนามิก [31]

ชั้นที่อยู่ชิดขั้วอิเล็กโทรดมากที่สุดจะอยู่นิ่งเนื่องจากผลของความฝืดระหว่างพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดกับโมเลกุลของสารละลาย โดยทั่วไปชั้นนี้มีความหนาในช่วง 0.01 ถึง 0.001 เซนติเมตร ชั้นนี้กับชั้นทรานซิชันบางครั้งรวม เรียกว่า “ชั้นไฮโดรไดนามิก” (Hydrodynamic layer) หรือ δ_H ในสารละลายโดยทั่วไป δ_H มีความหนาประมาณ 10 เท่าของ δ ความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ในสารละลายนี้มีระยะทางมากกว่าในสารละลายที่มีการกวน พบว่าเมื่อความหนาของชั้นการแพร่นี้ลดลง จะทำให้การตอบสนองของกระแสไฟฟ้ายิ่งสูงมากขึ้น

ในสารละลายที่ไม่มีการกวนที่ขั้วอิเล็กโทรดแบบนิ่งจะเกิดการขนส่งแบบการแพร่เพียงอย่างเดียวและหมดไปตามเวลาของสารตัวอย่างที่เข้าไปในเนื้อสารละลาย ทำให้ผลที่ตามมาคือความแตกต่างของความเข้มข้นที่ข้ามผ่านชั้นนิ่งในสารละลายนี้มีค่าลดลง ส่วนสารละลายที่มีการกวนนั้นการแพร่เกิดเฉพาะในชั้นนิ่ง แต่ชั้นที่อยู่ห่างออกไปจากชั้นนิ่งสารจะถูกส่งมาอย่างต่อเนื่องโดยกระบวนการพา ดังนั้นการแพร่จึงถูกจำกัดโดยชั้นแคบๆ ของสารละลาย (δ) ซึ่งเวลาไม่มีผลในการกระจายชั้นนี้เข้าไปในสารละลาย

ภายใต้ภาวะการกวนความแตกต่างของความเข้มข้นข้ามชั้นนิ่งนี้มีขนาดใหญ่มากทำให้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแพร่ข้ามผ่านชั้นนี้และหมดไป นอกจากนี้ชั้นการแพร่ชนิดไฮโดรไดนามิกเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและระบบทั้งหมดถึงภาวะคงตัวอย่างรวดเร็วคือเกิดกระแสไฟฟ้าที่ควบคุมโดยการแพร่อย่างรวดเร็ว ปัญหาสำคัญของโวลแทมเมตรีที่มีการกวนสารละลายนั้นคือไม่มีการควบคุมกระบวนการไฮโดรไดนามิกที่เกิดจากการกวนภายนอก การควบคุมที่แม่นยำที่สุดทำได้โดยการใช้

ขั้วอิเล็กโทรดจานหมุน (Rotating disc electrode, RDE) ซึ่งชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกของขั้วไฟฟ้าชนิด RDE มีค่าดังสมการที่ (2.34)

$$\delta_H = 1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/8} \quad (2.34)$$

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

โดยเมื่อเพิ่มอัตราเร็วของการหมุน ชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกยิ่งเล็กลงทำให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น เมื่อรวมผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด จะได้สมการของเลวิช (Levich's equation) ดังสมการที่ (2.35)

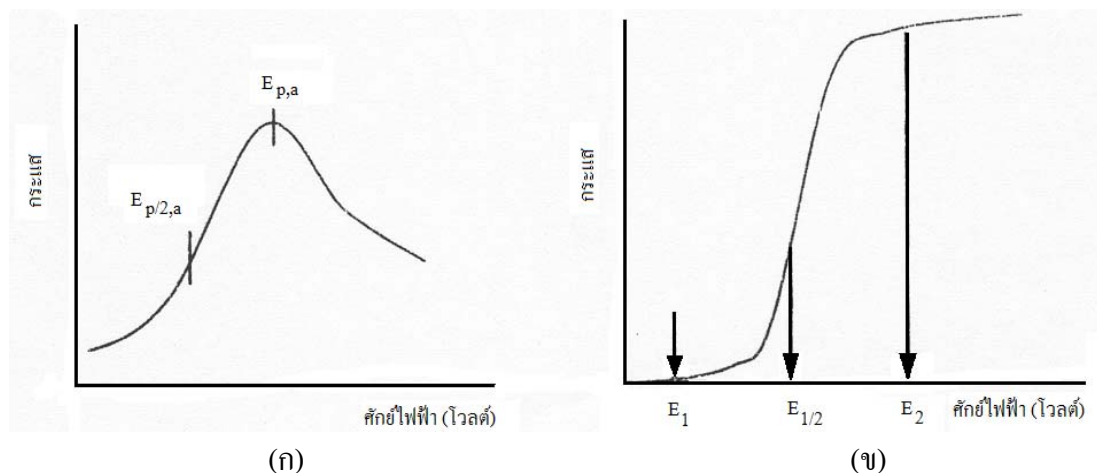
$$i = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^b \quad (2.35)$$

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

จากการเปรียบเทียบโวลแทมโมแกรมแบบสแกนเชิงเส้นตรงของระบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดแบบนิ่งในภาพที่ 2.15 (ก) กับระบบที่ขั้วอิเล็กโทรดแบบจานหมุนในภาพที่ 2.15 (ข) กระแสไฟฟ้าที่เกิดที่ขั้วอิเล็กโทรดแบบหมุนมีขนาดใหญ่กว่าขั้วอิเล็กโทรดแบบนิ่งเพราะเกิดการพาจากแรงทางกายภาพมากขึ้น หรือ ω ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามสมการของเลวิช และกระแสจะถึงการตอบสนองในสถานะคงตัวที่ไม่ขึ้นกับเวลาเป็นบริเวณที่ราบสูงสำหรับ RDE ซึ่งแตกต่างกับโวลแทมโมแกรมที่เป็นพิกยอดแหลมสำหรับขั้วอิเล็กโทรดแบบนิ่ง

การทำไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีในภาวะที่มีการกวาดในวิธีโวลแทมเมทรีแบบกวาดเชิงเส้นตรงและโวลแทมเมทรีแบบรอบ เมื่อบันทึกกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลาจะได้โวลแทมโมแกรมรูปโค้งกลับเช่นเดียวกันทั้งสองวิธี ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดจะไปถึงที่ราบสูง

ไม่เกิดเป็นพิกยอดแหลมทั้งสองเทคนิค เพราะสารละลายที่อยู่ใกล้พื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดไม่หมดไปโดยชั้นการแพร่ที่หนาขึ้นและสารตัวอย่างถูกส่งมายังพื้นผิวอย่างต่อเนื่องโดยแรงทางกายภาพของการพา



รูปที่ 2.15 โวลแทมโมแกรมของ (ก) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดนิ่ง และ (ข) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วอิเล็กโทรดจวนหมุน [31]

2.6 เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ [32-38]

The United State Department of Energy (DOE) ได้กำหนดเป้าหมายในด้านอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ที่ติดตั้งในยานยนต์ อุปกรณ์เคลื่อนที่จะต้องมีอายุการใช้งานไม่ต่ำกว่า 5,000 ชั่วโมง และเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ที่ติดตั้งในอุปกรณ์แบบประจำที่ จะต้องมียุการใช้งานไม่ต่ำกว่า 40,000 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ที่ถูกผลิตขึ้นมานั้นจะต้องมีเสถียรภาพ (Stability) และความทนทาน (Durability) ตลอดอายุการใช้งานของอุปกรณ์นั้นๆ โดยเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์จะขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเป็นหลัก ถ้าหากชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเกิดการเสื่อมสภาพก็จะส่งผลให้เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ต่ำลงในที่สุด การเสื่อมสภาพของชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้จากการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบภายใน เช่น การเสื่อมสภาพของเมมเบรน การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ และการเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊สรวมถึงชั้นกันรั่วหรือปะเก็น

2.6.1 การเสื่อมสภาพของเมมเบรน

เมมเบรนเป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม สามารถเกิดการเสื่อมได้จากกลไกหลายประการ เช่น กลไกเชิงกล กลไกทางความร้อน และกลไกทางเคมี มักจะพบกลไกการเสื่อมเชิงกลเป็นส่วนใหญ่ เช่น การร้าว การฉีก การเจาะ การเกิดตามด ซึ่งเกิดมาจากความเค้นที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงาน ซึ่งจะพบมากในเมมเบรนที่บาง ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแม้ว่าจะใช้อุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นแต่จะทำให้เกิดสภาพการขาดน้ำของเมมเบรน จึงส่งผลให้เกิดการเสื่อมของเมมเบรน สำหรับการเสื่อมทางกลไกเคมีก็มักพบได้เช่นกัน ซึ่งเกิดขึ้นจากการออกซิเดชันของเมมเบรนด้วยอนุมูลอิสระของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิถี 2 อิเล็กตรอน เมื่อเมมเบรนถูกออกซิเดชันด้วยอนุมูลอิสระของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกของแกนหลัก (Backbone) ของ Perfluorocarbon และ Side chain group ในโครงสร้าง จึงส่งผลให้เกิดการสูญเสียความแข็งแรงเชิงกลและสภาพนำโปรตอน นอกจากนี้การปนเปื้อนของสารปนเปื้อนของสารจำพวกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบจำพวกซัลเฟอร์และไนโตรเจน (SO_x และ NO_x) ที่มากับแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิเดนต์หรือไอออนบวกของโลหะหนักซึ่งเกิดการกัดกร่อนของแผ่นช่องทางการไหลหรือขั้วไฟฟ้าในเซลล์หรือการเสื่อมสภาพทางเคมีของเมมเบรน ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงผ่านการใช้งานมาเป็นเวลานาน จะทำให้สภาพนำโปรตอนลดลงและมีสภาพให้การซึมผ่านของแก๊สมากขึ้น จึงส่งผลให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการซึมผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง

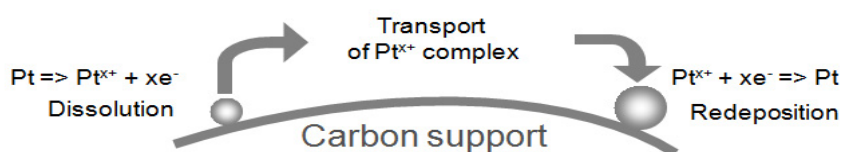
2.6.2 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกใช้งานไปเป็นเวลานานจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวม (Sintering) การละลาย (Dissolution) การแตก (Cracking) หรือการลอกเป็นชั้นๆ (Delamination) การเคลื่อนย้าย (Migration) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงตามไปด้วย กลไกการเสื่อมสภาพและสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ภาวะคงตัว เมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบเป็นรอบสามารถเกิดขึ้นได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ การละลายของแพลทินัมภายใต้ภาวะออกซิเดชัน การเชื่อมติดหรือการรวมตัวของอนุภาคแพลทินัม และการเกาะกลุ่มของอนุภาคแพลทินัม

กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแสดงกลไกดังภาพที่ 2.16 โดยในขั้นแรกแพลทินัมถูกออกซิเดชันกลายเป็นแพลทินัมไอออนในวัฏภาคของไอโอโนเมอร์ จากนั้นเกิดการเคลื่อนย้าย (Migration) ของอนุภาคขนาดเล็กๆ จึงเกิดการพอกพูนย้อนกลับ (Redeposition) และเกิดการรวมตัวกัน (Particle coalescence) ของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน

เนื่องจากแพลทินัมมีพลังงานพื้นผิวเฉพาะสูง จึงมีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มที่ใหญ่ขึ้น เมื่ออนุภาคของแพลทินัมที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนมีจำนวนมากและมีขนาดใหญ่ขึ้น จึงทำให้ความแข็งแรงของแพลทินัมลดลง ส่งผลให้แพลทินัมหลุดออกมาเป็นแพลทินัมไอออนอีกครั้ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า “Ostwald ripening”

ขั้นที่ 1



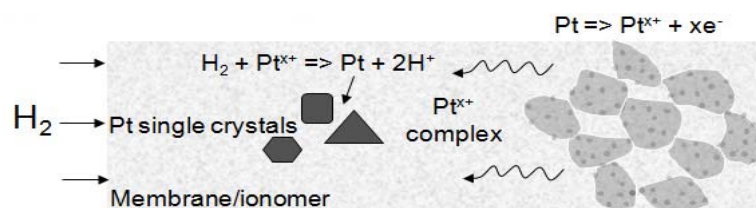
ขั้นที่ 2



ขั้นที่ 3



ขั้นที่ 4



ภาพที่ 2.16 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน [39]

2.6.3 การเสื่อมสภาพของผงคาร์บอน

ผงคาร์บอนมักถูกใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นคือ มีพื้นที่ผิวสูง สภาพนำกระแสไฟฟ้าสูง ความพรุนสูงและทนทานต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง แต่เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกใช้งานมาเป็นเวลานานภายใต้ภาวะที่มีน้ำในปริมาณมาก ความเป็นกรด-เบสต่ำ ศักย์ไฟฟ้าสูงและมีความเข้มข้นของออกซิเจนสูง จะทำให้เกิดการกัดกร่อนของผงคาร์บอน ซึ่งได้แสดงไว้แล้วดังสมการที่ 1.1 การกัดกร่อนและเกิดการออกซิเดชันของผงคาร์บอน จะทำให้ความแข็งแรงของพันธะระหว่างคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างและการลอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวรองรับ ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ผงคาร์บอนที่ถูกออกซิไดส์จะสะสมตัวบนขั้วไฟฟ้าและเปลี่ยนสภาพความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของขั้วไฟฟ้า จึงทำให้เกิดปัญหาในการจัดการน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงตามมา

2.6.4 การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊ส

ชั้นการแพร่ของแก๊สมือองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบคาร์บอนและถูกวางอยู่ระหว่างแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สและตัวเร่งปฏิกิริยา ชั้นการแพร่ของแก๊สจะเป็นชั้นที่มีความพรุน มีสภาพนำกระแสไฟฟ้าสูงและทนทานต่อการกัดกร่อน ชั้นการแพร่ของแก๊สจะประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำคือผงคาร์บอนซึ่งจะแทรกตัวอยู่บนส่วนที่ไม่ชอบน้ำคือ PTFE นอกจากนี้อาจมีการเพิ่มชั้นบางระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและชั้นการแพร่ของแก๊สเพื่อลดความต้านทานการสัมผัส เรียกว่า Thinner microporous layer หรือชั้นรอง (Sub layer) ซึ่งประกอบด้วยผงคาร์บอนและ PTFE การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊สและชั้นรองเกิดขึ้นเนื่องจากการสูญเสียวัสดุที่ใช้ในการเตรียมชั้นการแพร่ของแก๊สและชั้นรอง เช่น PTFE หรือการกัดกร่อนของผงคาร์บอน การเสื่อมสภาพดังกล่าวจะทำให้สภาพนำกระแสไฟฟ้าลดลง สมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของชั้นการแพร่ของแก๊สและชั้นรองเปลี่ยนไป ส่งผลให้เกิดปัญหาการจัดการน้ำในระบบ

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ศราวดี ธนศิลป์ (2552) [40] พบว่าการเติมแพลเลเดียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะทำให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C แบบต่างๆ ได้แก่ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สด้วยการพ่น (CCG) การเคลือบบนเมมเบรนด้วยการพ่น (CCM-DS) และการเคลือบบนเมมเบรนด้วยการลอก (CCM-DT) มีผลต่อค่าความต้านทานไอห้่มมิกเล็กน้อยแต่จะมีผลมากต่อค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุและ

ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด เซลล์เชื้อเพลิงที่มีหน่วยประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเตรียมโดยวิธี CCM-DS จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดสูงแต่ค่าความต้านทาน โอห์มมิกและการถ่ายโอนประจุต่ำเมื่อเทียบกับการเตรียมวิธีอื่น เมื่อทดสอบประสิทธิภาพด้วยวิธีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี CCM-DT จะมีค่าสูงกว่าวิธี CCG และ CCM-DS ประมาณ 1.76 และ 1.05 เท่า ตามลำดับ โดยภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C คืออัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง Pt และ Pd ที่เท่ากับ 1:2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนร้อยละ 24. 1 ซึ่งสามารถให้กระแสไฟฟ้าได้ 745 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ และจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนดำเนินตามวิถี 4 อิเล็กตรอน

วิรุพห์ ตรงชวนกิจ (2551) [41] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์โดยอาศัยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อลึง พบว่าการหล่อลึงทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น การปรับผิวของตัวรองรับทำให้ตัวรองรับมีการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นร้อยละ 16.3 เมื่อเทียบกับตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับผิว ในขณะที่ความเป็นกรด-เบสได้ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและระดับความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะผสมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณโลหะผสมที่เพิ่มขึ้นในช่วงร้อยละ 20 ถึง 40 โดยน้ำหนัก ไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคโลหะแต่เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะผสมมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้อนุภาคโลหะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมเท่ากับ 30 จะมีพื้นที่ที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 131 ตารางเมตรต่อกรัม และให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 772 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน นอกจากนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไปทดสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีวิถีทางในการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน

Colón-Mercado และคณะ (2006) [42] ศึกษาสมบัติของความเป็นโลหะผสม การกัดกร่อน และความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลทินัม (Pt-based catalyst) ต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาได้แก่ Pt/C Pt-Ni/C Pt-Co/C Pt-Fe/C และ Pt-V/C เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ มาทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Fe/C จะมีกัมมันตภาพสูงที่สุด เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ มาทดสอบเสถียรภาพแบบเร่งด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Accelerated durability test, ADT) พบว่าเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีโลหะตัวที่สองผสมอยู่ ส่วนการลดลงของกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเนื่องจากการอพยพของอนุภาค (Particle migration) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และเกิด Ostwald ripening ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ฐานแพลทินัม การสูญเสียกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเนื่องจากการละลายของโลหะตัวที่สองซึ่งไม่ใช่โลหะมีสกุล (Non-noble metal) และการหลอมรวม

Debe และคณะ (2006) [43] ศึกษาเปรียบเทียบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Nanostructured-Pt catalyst (NSTF-Pt) พบว่า NSTF-Pt จะมีเสถียรภาพสูงกว่า Pt/C ที่ภาวะการทำงานเดียวกัน โดยการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับจำนวนรอบในการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรี อุณหภูมิ พื้นที่ผิวดำสุดที่เสถียร (Minimum stable surface area, S_{min}) และพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับการสูญเสียพื้นที่ผิว (E_a) โดย S_{min} และ E_a ของ Pt/C และ NSTF-Pt จะมีค่าร้อยละ 10 และ 66 และ 23 กิโลจูลต่อโมล และ 52 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และการลดลงของพื้นที่ผิวของ Pt/C เมื่อผ่านการทดสอบเสถียรภาพแบบเร่งด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าจะสูงกว่า NSTF-Pt

Zignani และคณะ (2008) [44] ศึกษาเสถียรภาพของ Pt/C และ Pt-Co/C ซึ่งเตรียมโดยวิธีการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C จะมี กัมมันตภาพสูงกว่า Pt/C เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดไปทดสอบเสถียรภาพและความทนทานในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์พบว่า Pt-Co/C จะมีเสถียรภาพและความทนทานสูงกว่า Pt/C การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองสูงขึ้นและเพิ่มพื้นที่ผิวของ Co ใน Pt-Co/C การทดสอบด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรีที่จำนวนรอบมากขึ้นจะทำให้เกิดการละลายของ Pt และ Co และเกิดการพอกพูนย้อนกลับ (Re-deposition) ของ Pt เป็นฟิล์มเคลือบบนอนุภาค Pt-Co ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีกัมมันตภาพใกล้เคียงกันเมื่อผ่านการทดสอบเสถียรภาพแบบเร่งด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

Huang และคณะ (2010) [45] เปรียบเทียบผลของตัวรองรับที่เป็นผงคาร์บอนและ $\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน พบว่า $\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ สามารถใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแทนผงคาร์บอนได้ โดยเมื่อใช้อุณหภูมิในการเตรียมตัวรองรับดังกล่าวสูงขึ้นขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะใหญ่ขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แต่สภาพนำกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น และเมื่อนำ Pt/C และ Pt/ $\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ไปทดสอบเสถียรภาพในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ พบว่า Pt/ $\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ มีความคงตัวและเสถียรภาพมากกว่า Pt/C โดย Pt/C จะเสถียรภาพเมื่อผ่านการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรีจำนวน 1,000 รอบ ในขณะที่ Pt/ $\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ยังมีประสิทธิภาพในการทำงานคืออยู่ เมื่อทำการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรีแล้วจำนวน 1,000 รอบ

Lv และคณะ (2010) [46] ศึกษาผลของตัวรองรับ SiC (Nano-silicon carbide) และ SiC/C ต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiC ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiC ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 3 นาโนเมตร ค่าเสถียรภาพของ SiC สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า 1.2 โวลต์ ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป 48 ชั่วโมง นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาการเพิ่มสภาพนำกระแสไฟฟ้าของตัวรองรับโดยการเติมผงคาร์บอนลงในตัวรองรับ SiC เป็น SiC/C พบว่า Pt/SiC/C มีกัมมันตภาพสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนใกล้เคียงกับ Pt/C แต่มีเสถียรภาพที่สูงกว่า Pt/C

Yin และคณะ (2010) [47] ศึกษาผลของตัวรองรับ TiB₂ ต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiB₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiB₂ จะมีเสถียรภาพสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า 1.2 โวลต์ มากกว่า 48 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiB₂ มีเสถียรภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ประมาณ 4 เท่า เมื่อผ่านการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.6-1.2 โวลต์

Huang และคณะ (2010) [48] ศึกษาการใช้ TiO₂ เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt/TiO₂) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีขนาด 3-5 นาโนเมตร และมีกัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ประมาณ 10 เท่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปทดสอบเสถียรภาพและความทนทานพบว่า Pt/TiO₂ และ Pt/C จะมีเสถียรภาพและความทนทานใกล้เคียงกัน โดยกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะสูญเสียเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรีจำนวน 2,000 รอบ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO₂ จะมีการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเพียง 0.09 โวลต์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.8 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อผ่านการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรีจำนวน 4,000 รอบ

Vinayan และคณะ (2012) [49] ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของออกซิเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและแพลทินัมโคบอลต์บนตัวรองรับท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (Multiwalled carbon nanotubes, MWNTs) โดยการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodiumborohydride reduction method) และพอลิโอล (Polyol reduction method) พบว่าการรีดิวซ์ด้วยพอลิโอลจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีกว่าการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ กล่าวคือการรีดิวซ์ด้วยพอลิโอลจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะบนตัวรองรับมีปริมาณมากกว่าและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดที่เหมาะสมกว่าการใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ และในการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า Pt₃-Co/f-MWNTs ที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยพอลิโอลจะมีประสิทธิภาพดีที่สุด โดยมีกำลังความหนาแน่น 798 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid hydrate, 98%) ของบริษัท Fluka
2. ไดคลอโรแพลเลเดียม (Dichloro palladium, 98%) ของบริษัท Fluka
3. ไดคลอโรโคบอลต์ (Dichloro cobalt) ของบริษัท Kanto Chemical
4. เนฟิออน (Nafion 117, 5wt%) ของบริษัท Fluka
5. 1,2-ไดเมทอกซีอีเทน (1,2-Dimethoxyethane, 98%) ของบริษัท Fluka
6. พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60wt%) ของบริษัท Aldrich
7. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, 98%) ของบริษัท Qrec
8. ผงคาร์บอนวัตแคน (Carbon Vulcan XC72) ของบริษัท Cabot
9. ผงอะเซทิลีนแบล็ก (Acetylene black, HICON BLACK 50P) ของบริษัท TPI
10. ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) ของบริษัท Timesnano
11. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (IV) oxide) ของบริษัท Aldrich
12. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%) ของบริษัท Carlo Erba
13. 2-โพรพานอล (*i*-Propanol, 99.99%) ของบริษัท Fisher
14. กรดไนตริก (Nitric acid, 98%) ของบริษัท Lab-Scan
15. กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, 98%) ของบริษัท Lab-scan
16. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%) ของบริษัท Carlo Erba
17. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride) ของบริษัท Alcan
18. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) ของบริษัท Carlo Erba
19. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium hydrogen carbonate) ของบริษัท Labchem
20. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate) ของบริษัท Qrec
21. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 99.999%) ของบริษัท Praxair
22. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 99.999%) ของบริษัท Praxair
23. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.99%) ของบริษัท Praxair

3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. เยื่อแผ่นเนฟิออน (Nafion 115) ของบริษัท Electrochem
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (Pt/C catalyst, 20wt% Pt) ของบริษัท ETEK
3. ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) ของบริษัท ETEK
4. เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell hardware, working area 5 cm²) ของบริษัท Electrochem

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
2. ไมโครปีเปต
3. โถดูดความชื้น
4. ตู้อบ (Oven) ของบริษัท MEMMERT รุ่น Electronic Microprocessor PID Control
5. เตาเผา (Furnace) ของบริษัท CARBOLITE รุ่น ELF 11/14/201
6. กระดาษพีเอช (pH paper) ของบริษัท MACHEREY-NAGEL
7. เครื่องอัดรีด-เย็น (Compression Mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
8. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิค (Ultra sonic water bath) ของบริษัท CREST
9. เครื่องอังไอน้ำชนิดเขย่า ของบริษัท Heto รุ่น SBD-50
10. เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
2. Analog-Digital Multimeter ของบริษัท Richtmass รุ่น RM 15
3. Micrometer ของบริษัท INSIZE
4. X-rays diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover
5. Scanning electron microscope ของบริษัท Jeol รุ่น JEM 1230
6. Inductively couple plasma ของบริษัท Perkin รุ่น 4300DV
7. Surface area analyzer ของบริษัท Quantachrome รุ่น Autosorb-1

3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การปรับสภาพเมมเบรน

- 1) ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร

- 2) แช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- 3) นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 2) มาแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
- 4) นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 3) มาล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเมมเบรนแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
- 5) นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 4) มาล้างสารละลายกรดซัลฟูริกออกด้วยน้ำกลั่นจากนั้นจึงแช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างคลอรีนไอออน
- 6) เก็บเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำกลั่น เมื่อจะนำมาใช้งานจึงนำเมมเบรนมาวางบนกระดาษฟิวส์และทิ้งเอาไว้ให้แห้งก่อนที่จะนำมาใช้งาน

3.5.2 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอน

- 1) ผสมผงคาร์บอนวัลแคนกับสารละลายกรดผสมไนตริก-ซัลฟูริก ในสัดส่วนของผงคาร์บอนวัลแคนและสารละลายกรดเป็น 70 ต่อ 30 โดยปริมาตร โดยให้สัดส่วนความเข้มข้นระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟูริกเป็น 1 ต่อ 1 และความเข้มข้นกรดเท่ากับ 12 โมลต่อลิตร
- 2) บรรจุผงคาร์บอนวัลแคนและสารละลายกรดในขวดรูปชมพู่ ปิดฝาขวดด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ที่เจาะรูไว้
- 3) นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า โดยใช้อัตราการเขย่า 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 4) เมื่อครบ 6 ชั่วโมงแล้ว นำขวดสารละลายดังกล่าวไปเก็บในตู้ดูดควันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 5) เมื่อครบ 18 ชั่วโมงแล้ว ล้างสารละลายในขวดรูปชมพู่ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งสารละลายนั้นมีความเป็นกรด-เบสเท่ากับน้ำกลั่น
- 6) นำไปกรองเพื่อแยกผงคาร์บอนวัลแคนออก และนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปใช้เป็นตัวรองรับต่อไป
- 7) ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 1) ถึง 6) โดยเปลี่ยนผงคาร์บอนวัลแคนเป็นท่อนาโนคาร์บอน และ Hicon Black ตามลำดับ

3.5.3 การเตรียมชิ้นการแพร่ของแก๊สโดยการทาผงคาร์บอน/เทพลอน

- 1) ตัดผ้าคาร์บอนให้มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปชั่งน้ำหนักแล้วบันทึกค่า
- 2) เติมน้ำกลั่นปริมาณ 0.5 มิลลิลิตร ลงไปในขวดเปล่า
- 3) เติมหาละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนปริมาณ 1.334 ไมโครลิตรลงไปในขวดข้างต้น นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 4) เติม 2-โพรพานอลปริมาณ 1 มิลลิลิตร ลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 5) เติมผงคาร์บอนวัลแคนที่ได้จากข้อ 3.5.2 ปริมาณ 18 มิลลิกรัมลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 6) นำสารละลายที่ได้ไปทาลงบนผ้าคาร์บอนที่เตรียมไว้ในข้อ 1) โดยทำให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ
- 7) นำผ้าคาร์บอนในข้อ 6) ไปอบเพื่อไล่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที
- 8) ชั่งน้ำหนักของผ้าคาร์บอนที่ได้จากข้อ 7) บันทึกค่าและคำนวณหาน้ำหนักของชิ้นการแพร่แก๊ส
- 9) ทำซ้ำข้อ 6) ถึง 8) จนกระทั่งชิ้นการแพร่มีน้ำหนักเพิ่มขึ้น 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- 10) นำผ้าคาร์บอนที่ได้น้ำหนักตามที่ต้องการแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปเป็นชิ้นการแพร่ของแก๊สต่อไป

3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการหล่อผลึก

- 1) ผสมตัวรองรับ (ผงคาร์บอนวัลแคน ท่อนาโนคาร์บอน Hicon Black หรือไทเทเนียมไดออกไซด์) ปริมาณ 100 มิลลิกรัม กับน้ำกลั่นปริมาตร 3 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ที่ 1 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 2) นำสารละลายในบีกเกอร์ที่ 1 มาปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร
- 3) นำสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 7.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ที่ 2
- 4) แบ่งสารละลายในบีกเกอร์ที่ 2 ปริมาตรร้อยละ 10 โดยปริมาตร ใส่ในบีกเกอร์ที่ 1 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

- 5) ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ความเข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
- 6) ทำการโซนิเคชัน เป็นเวลา 30 นาที
- 7) นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส
- 8) นำผงตัวเร่งปฏิกิริยามากระจายตัวในน้ำกลั่นอีกครั้ง แล้วเติมสารละลายผสมที่เหลือในข้อ 3) ลงในบีกเกอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการ โซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
- 9) ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ความเข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และทำการ โซนิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 10) นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส
- 11) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์หาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป
- 12) ทำการทดลองซ้ำข้อ 1) ถึง 11) โดยเปลี่ยนสารละลายเดิมเป็นสารละลายกรดเฮกซะคลอโร แพลทินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 3.50 มิลลิลิตร ผสมกับ สารละลายไดคลอโร แพลเลเดียมความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 2.78 มิลลิลิตร สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd และสารละลายกรดเฮกซะคลอโร แพลทินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 3.50 มิลลิลิตร ผสมกับ สารละลายไดคลอโร โคบอลต์ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 3.67 มิลลิลิตร สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co

3.5.5 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น

- 1) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการปริมาณ 12.5 มิลลิกรัมใส่ลงไปในขวดเปล่า
- 2) เติม 1,2-ไดเมทอกซีอีเทนปริมาณ 3.0 มิลลิลิตร แล้วนำไปผ่านกระบวนการ โซนิเคชันที่ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 3) เติมสารละลายเนฟิออนปริมาณ 0.142 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้น แล้วจึงนำไปผ่าน กระบวนการ โซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 4) เติมเอทิลีน ไกลคอลปริมาณ 0.187 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้น แล้วจึงนำไปผ่าน กระบวนการ โซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ควรเตรียมสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างน้อย 2 ขวด)

- 5) ทำการฟั่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 4) ลงบนเมมเบรนที่ผ่านการปรับสภาพแล้วในข้อ 3.5.1 โดยฟั่นในกรอบที่เตรียมไว้ขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร ในฟุ้งแอโนด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
- 6) ทำซ้ำข้อ 5) จนกระทั่งขั้วไฟฟ้ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- 7) ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนข้างต้น บันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 8) ทำซ้ำข้อ 5) ถึง 7) โดยทำในฟุ้งแคโทด
- 9) นำเมมเบรนที่ได้มาจุ่มในน้ำที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดเอทิลีน ไกลคอลและตัวทำละลายที่หลงเหลือออก
- 10) หยดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.5 ไมโครลิตรบนผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเตรียมชั้นการแพร่แก๊สในข้อที่ 3.5.3 จำนวน 2 ชั้น
- 11) วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วบนแผ่นสแตนเลส แล้วนำผ้าคาร์บอนที่หยดเนฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องของแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร่แล้ว
- 12) วางเมมเบรนที่ผ่านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปแล้วจากข้อ 9) ลงบนผ้าคาร์บอน โดยให้ผ้าคาร์บอนอยู่ตรงกลางของเมมเบรนพอดีกับตำแหน่งชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
- 13) ปิดด้วยแบบหล่อที่ทำขึ้นจากเทฟลอนแล้ววางผ้าคาร์บอนอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นเทฟลอน โดยให้ด้านที่มีการเตรียมชั้นแพร่ติดอยู่กับเมมเบรนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่
- 14) ประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่น ก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยใช้ อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส แรงอัด 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 150 วินาที
- 15) จะได้ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอออกมา และนำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งานต่อไป

3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

- 1) ประกอบเอ็มอีเอเข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน

- 2) นำปะเก็นยางซิลิโคนมาวางคั่นระหว่างเอมิเอ็กับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้านเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
- 3) ประกอบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยหน่วยให้ความร้อนอีกหนึ่งชิ้น ก่อนใช้น้ำอัดขันยัดทุกส่วนเข้าด้วยกัน
- 4) ใช้ประแจปอนด์เพื่อยัดทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
- 5) นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบ

3.6.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบ

- 1) ตรวจสอบวาล์วต่างๆ ให้เปิด-ปิด ในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ปิดวาล์วขาออก (Relieve valve) ให้เรียบร้อย
- 2) ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ
- 3) ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความชื้นให้มีระดับที่เหมาะสม
- 4) เชื่อมต่อสายไฟฟ้าระหว่างเครื่องอิเล็กทรอนิกส์โหลด (Electronics load) เข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ข้าง
- 5) ติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิง
- 6) เปิดเครื่องอิเล็กทรอนิกส์โหลด
- 7) เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน โดยให้มีความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
- 8) เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
- 9) ตั้งค่าความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ โดยในส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 10) เริ่มการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.3 การทดสอบหาค่ากราฟโพลาริเซชัน

- 1) ยกเลิกการดึงกระแสไฟฟ้าและสังเกตค่าความต่างศักย์ที่แสดงอยู่ รอจนกระทั่งค่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ โดยเรียกค่านี้ว่าความต่างศักย์วงจรเปิด (Open circuit voltage, OCV)

- 2) เริ่มการทดสอบหากราฟโพลาริเซชันโดยบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าความต่างศักย์วงจรเปิด
- 3) ทำการทดสอบซ้ำอีก 3 รอบ
- 4) คำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อนำไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของกราฟโพลาริเซชันของระบบ
- 5) ถอนการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

3.6.4 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรี

- 1) เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 300 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 0.6364 ตารางเซนติเมตรที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
- 3) ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงานบนเครื่องกวาดโดยใช้อัตราการกวาด 300 รอบต่อนาที
- 4) เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรีและตั้งค่าต่างๆสำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
 - ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range): -0.5 ถึง 1.24 โวลต์
 - อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate): 20 มิลลิโวลต์ต่อนาที
 - จำนวนรอบในการทดสอบ (Cycle number): 1000 รอบต่อตัวอย่าง หรือทำการทดสอบจนพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาคงที่
- 5) เริ่มทำการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรม GPES โดยแบ่งจำนวนรอบของการทดสอบเป็น 1 5 10 20 50 100 150 200 250 300 350 400 500 600 700 800 900 และ 1000 รอบ

- 6) เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ เก็บสารละลายกรดเพื่อนำไปวิเคราะห์ ICP และทำการทดลองซ้ำจนครบ 1000 รอบ หรือได้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาคงที่ โดยวิธีการคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาคผนวก ข
- 7) เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3.6.5 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี

- 1) เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 300 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจนที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) ต่อขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ประกอบกับขั้วไฟฟ้าแบบหมุน (Rotating disc electrode, RDE) โดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟาร่วมและใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
- 3) ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงานพร้อมทั้งทำให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจนตลอดการทดลอง
- 4) เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมทรีและตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
 - ช่วงของความต่างศักย์ : -0.4 ถึง 0.4 โวลต์
 - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า : 20 มิลลิโวลต์ต่อนาที
- 5) เริ่มทำการทดสอบ โดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรม GPES และเปลี่ยนความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงานเป็น 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที จากนั้นเริ่มทำการทดสอบ
- 6) เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ จากนั้นนำข้อมูลมาคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาแสดงดังภาคผนวก ค
- 7) เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3.6.6 การวิเคราะห์การกัดกร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา [50]

- 1) เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 300 มิลลิลิตร

- 2) ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 0.6364 ตารางเซนติเมตรที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมและใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
- 3) คัดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงานบนเครื่องกวนโดยใช้อัตราการกวน 300 รอบต่อนาที
- 4) เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบลิเธียมสวิตช์โวลแทมเมตรีและตั้งค่าต่างๆสำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้
 - ช่วงของความต่างศักย์ : -0.7 ถึง 0.1 โวลต์
 - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า : 10 มิลลิโวลต์ต่อนาที
 - จำนวนรอบในการทดสอบ : 10 รอบต่อตัวอย่าง
- 5) เริ่มทำการทดสอบหาการกักตร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรม GPES
- 6) เมื่อสิ้นสุดการทดสอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ และคำนวณหาค่าการกักตร่อนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเลือกที่รอบที่ 5 ของแต่ละตัวอย่าง แสดงการคำนวณดังภาคผนวก
- 7) เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยชิ้นนี้ศึกษาคุณสมบัติและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยแบ่งการทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม 2 ชนิด กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และในส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของตัวรองรับต่อคุณสมบัติและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษาในส่วนแรก ซึ่งผลการทดลองแสดงได้ดังต่อไปนี้

4.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม

4.1.1 ลักษณะวิทยาของของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม

งานวิจัยส่วนแรกเป็นการศึกษาคุณสมบัติและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า 3 ชนิดบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt/C) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียม (Pt-Pd/C) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ (Pt-Co/C) ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ภาพที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (Pt/C ETEK) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด มีระนาบที่ชัดเจนอยู่ 3 ระนาบ คือ [111] [200] และ [220] ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic (FCC) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK แต่ละระนาบเกิดที่มุม 2 θ เท่ากับ 39.65 $^{\circ}$ 46.16 $^{\circ}$ และ 67.45 $^{\circ}$ ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบว่ามีระนาบทั้ง 3 ระนาบใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK โดยแต่ละระนาบเกิดที่มุม 2 θ เท่ากับ 39.82 $^{\circ}$ 46.30 $^{\circ}$ และ 67.66 $^{\circ}$ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C นั้นก็มีระนาบ [111] [200] และ [220] เช่นเดียวกัน แต่มุม 2 θ มีตำแหน่งที่สูงขึ้นเล็กน้อย กล่าวคือ ระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C เกิดที่มุม 2 θ เท่ากับ 39.98 $^{\circ}$ 46.48 $^{\circ}$ และ 67.93 $^{\circ}$ ตามลำดับ ส่วนระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C เกิดที่มุม 2 θ เท่ากับ 40.22 $^{\circ}$ 46.83 $^{\circ}$ และ 68.34 $^{\circ}$ ตามลำดับ เมื่อผลึกของแพลเลเดียมหรือโคบอลต์แทรกเข้าไปในผลึกของแพลทินัม จะทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของโลหะผสมแถบลง ส่งผลให้มุม 2 θ มีค่าเพิ่มขึ้น จากตารางที่ 4.1 พบว่าระยะห่างระหว่างระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C มีค่าเท่ากับ 0.1240 และ 0.1234 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าน้อยกว่า

ระยะห่างระหว่างระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C คือ 0.1245 นาโนเมตร นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งคำนวณโดยกฎของแบร็ก (Bragg's Law) ดังแสดงในสมการที่ (4.1) และ (4.2) มีค่าลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงว่าแพลเลเดียมหรือโคบอลต์นั้นแทรกสอดเข้าไปในผลึกของแพลทินัมจริง

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

$$\frac{1}{D^2} = \frac{h^2 + l^2 + k^2}{a^2} \quad (4.2)$$

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

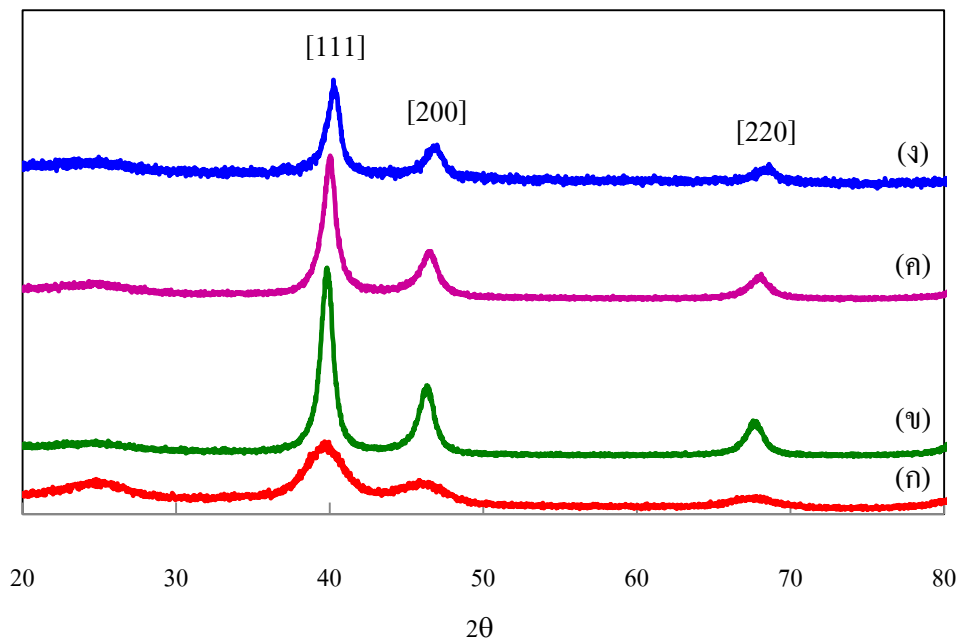
2θ คือ ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

n คือ จำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกันมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3...

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์

h, k, l คือ เลขแสดงระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

(ก) Pt/C ETEK (ข) Pt/C (ค) Pt-Pd/C และ (ง) Pt-Co/C

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Scherrer [51] ดังสมการที่ (ก.1) (ภาคผนวก ก) ซึ่งจะใช้ข้อมูลที่ระนาบ [220] ในการคำนวณ เนื่องจากในระนาบ [111] อาจเกิดการซ้อนทับกับระนาบของคาร์บอน อีกทั้งระนาบ [200] อาจเกิดการแทรกสอดของระนาบ [111] ซึ่งจะส่งผลให้การคำนวณขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 ระนาบนี้ เกิดการผิดพลาดได้ [52-53] จากการทดลองพบว่าขนาดของ Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C มีขนาดเท่ากับ 7.75 6.78 และ 7.39 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา (N_s / N_T) ทั้ง 3 ชนิด [51] ซึ่งคำนวณจากสมการที่ (4.3) ถึง (4.5) มีค่าเท่ากับ 14.4 14.8 และ 15.4 ตามลำดับ

$$N_T = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{L}{a} \right)^3 \quad (4.3)$$

$$N_T = \left(\frac{10}{3} \right) l^3 - 5l^2 + \left(\frac{11}{3} \right) l - 1 \quad (4.4)$$

$$N_s = 10l^2 - 20l + 12 \quad (4.5)$$

เมื่อ N_T คือ จำนวนอะตอมของโลหะทั้งหมด

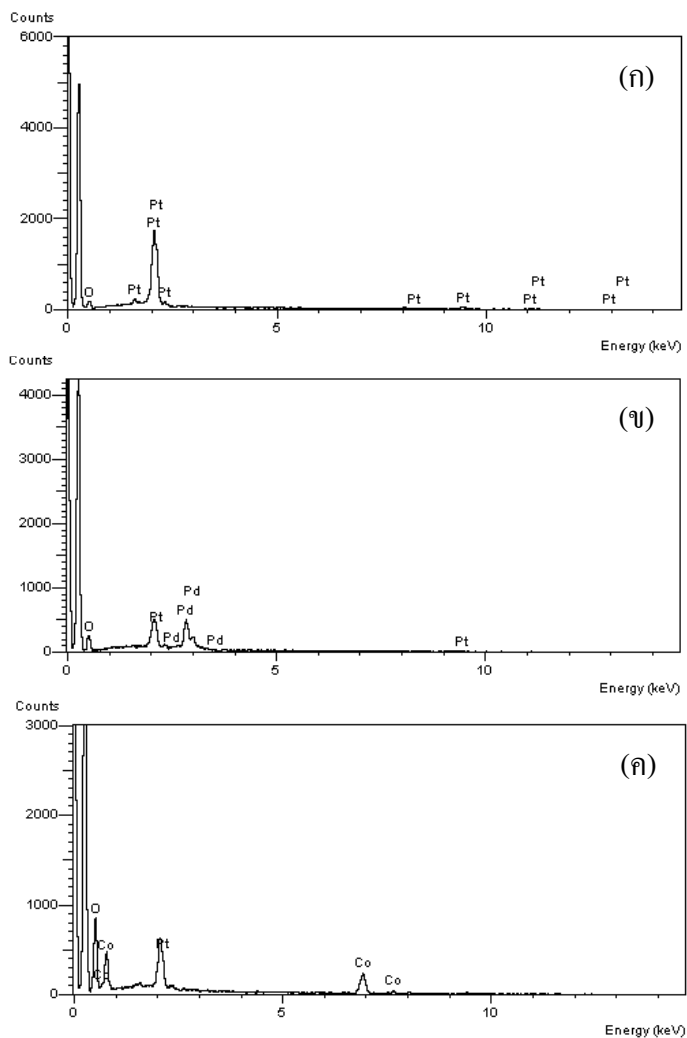
N_s คือ จำนวนอะตอมของโลหะที่อยู่บนพื้นผิว

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์

l คือ จำนวนชั้นของอะตอมบนพื้นผิว

L คือ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากสมการของ Scherrer

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C ด้วยเทคนิค XRD นั้นไม่สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีโลหะแพลเลเดียมหรือโคบอลต์อยู่จริง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ปริมาณโลหะทั้ง 2 ชนิดด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) เพื่อเป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีแพลเลเดียมหรือโคบอลต์เป็นองค์ประกอบจริง ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX แสดงดังภาพที่ 4.2

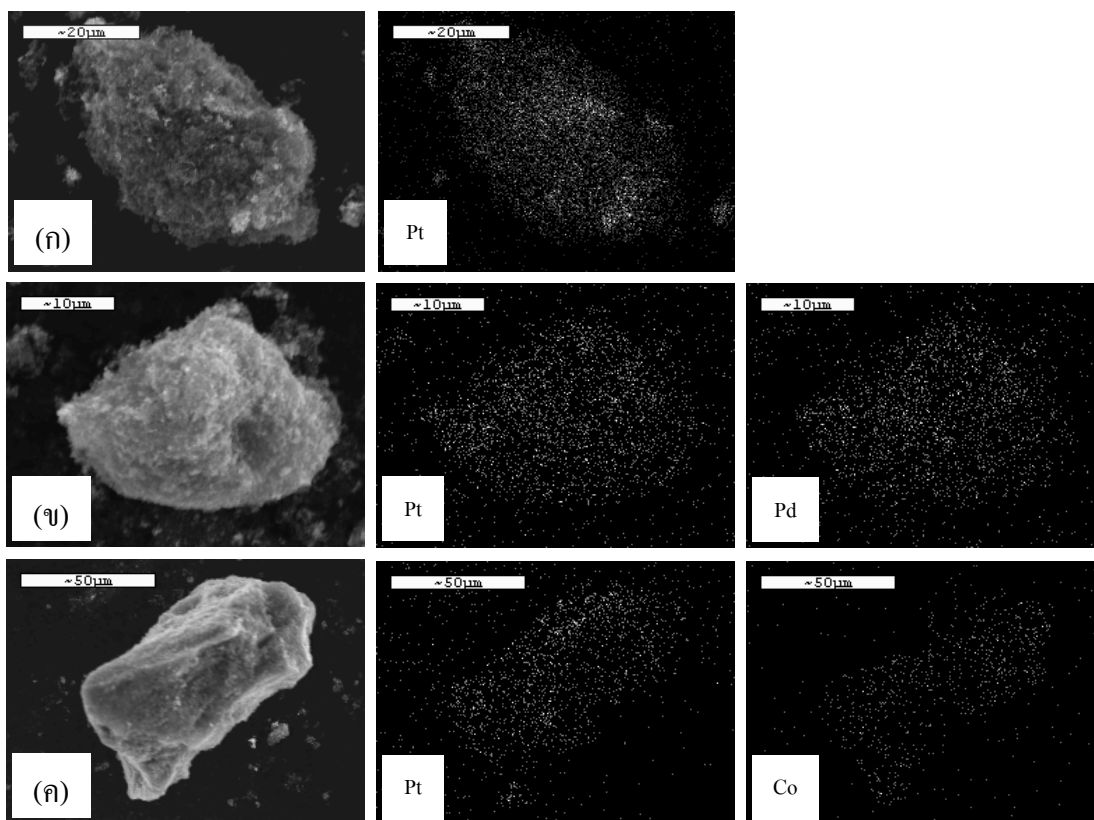


ภาพที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX
(ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C

ตารางที่ 4.1 ระยะห่างระหว่างระนาบ แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยอะตอม และขนาดอนุภาค
ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด

ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระยะห่าง ระหว่างระนาบ (นาโนเมตร)	แลตทิซพารามิเตอร์ (นาโนเมตร)	ร้อยละโดย อะตอม (Pt : M)	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ร้อยละ การกระจายตัว
Pt/C	0.1245	0.352	100	7.75	14.4
Pt-Pd/C	0.1240	0.351	49.6 : 50.4	6.78	14.8
Pt-Co/C	0.1234	0.349	58.5 : 41.5	7.39	15.4

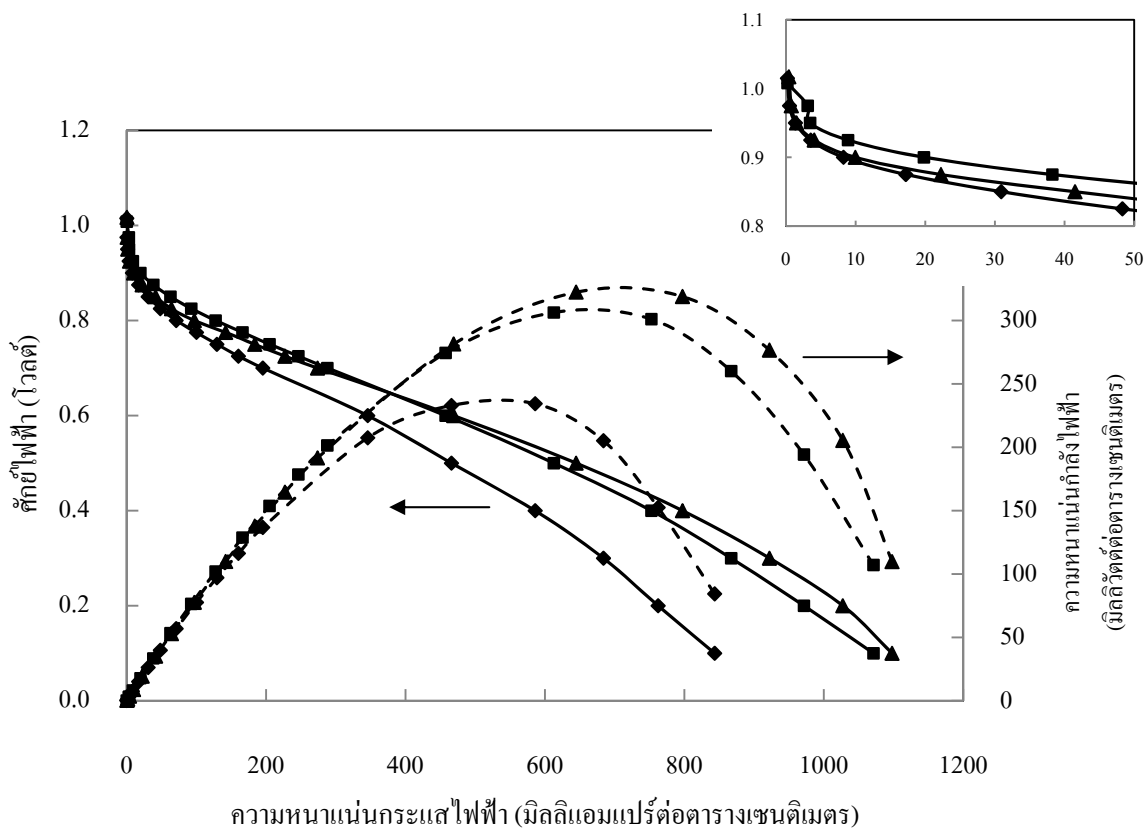
ภาพที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และ Metal mapping โดยใช้เทคนิค EDX พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ (ภาพที่ 4.3(ก)) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C (ภาพที่ 4.3(ข)) พบว่ามีโลหะแพลทินัมและแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนตัวรองรับ และมีปริมาณแพลทินัมและแพลเลเดียมร้อยละ 49.6 และ 50.4 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งจะเห็นว่าร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมมีค่าสูงกว่าแพลทินัม เนื่องจากแพลเลเดียมไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Pd^{2+} ไปเป็น Pd^0 โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) เท่ากับ +0.83 โวลต์ ส่วนแพลทินัมไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Pt^{4+} ไปเป็น Pt^{2+} และเปลี่ยนจาก Pt^{2+} เป็น Pt^0 ตามลำดับ โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.726 และ +0.758 โวลต์ ตามลำดับ ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของแพลเลเดียมที่สูงกว่าแพลทินัมส่งผลให้การพอกพูนของแพลเลเดียมสูงกว่าแพลทินัมตามไปด้วย นอกจากนี้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการแพร่ซึมและล่อผลึกนั้นได้เตรียมในสารละลายกรด กรดจะช่วยทำให้เกิดการชะส่วนอสัณฐานของโลหะผสมดังกล่าวออกจากตัวรองรับและสามารถละลายกลับสู่สารละลาย ส่งผลให้แพลทินัมไอออนและแพลเลเดียมไอออนที่อยู่ในสารละลายจะสามารถเกิดการพอกพูนใหม่ (Redeposition) ได้อีกครั้ง แต่แพลเลเดียมไอออนสามารถพอกพูนใหม่ได้ง่ายกว่าเนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่าแพลทินัมไอออน [31] ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมมีค่าสูงกว่าแพลทินัม สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C (ภาพที่ 4.3(ค)) พบว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโคบอลต์กระจายตัวอยู่ทั่วไปบนตัวรองรับ โดยมีแพลทินัมและโคบอลต์ร้อยละ 58.5 และ 41.5 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมมีค่าสูงกว่าโคบอลต์ เนื่องจากแพลทินัมไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Pt^{4+} ไปเป็น Pt^{2+} และเปลี่ยนจาก Pt^{2+} เป็น Pt^0 ตามลำดับ โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.726 และ +0.758 โวลต์ ตามลำดับ ส่วนโคบอลต์ไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Co^{2+} ไปเป็น Co^0 โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ -0.28 โวลต์ พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของแพลทินัมที่สูงกว่าโคบอลต์ทำให้เกิดการพอกพูนของแพลทินัมสูงกว่าโคบอลต์ อีกทั้งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการแพร่ซึมและล่อผลึกนี้ได้เตรียมในสารละลายกรด กรดจะช่วยทำให้เกิดการชะส่วนอสัณฐานของโลหะผสมดังกล่าวออกจากตัวรองรับและสามารถละลายกลับสู่สารละลาย ส่งผลให้แพลทินัมไอออนและโคบอลต์ไอออนที่อยู่ในสารละลายจะสามารถเกิดการพอกพูนใหม่ได้อีกครั้ง แต่แพลทินัมไอออนสามารถพอกพูนใหม่ได้ง่ายกว่าเนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่าโคบอลต์ไอออน [54] ด้วยเหตุนี้ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมจึงมีค่าสูงกว่าโคบอลต์ตามไปด้วย



ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C

4.1.2 გამანტაფოხი ანტიკატალიზატორების ელექტრონული სტრუქტურის მონიტორინგი

Figure 4.4 shows the cyclic voltammograms of Pt/C, Pt-Pd/C, and Pt-Co/C catalysts in a 0.1 M HClO₄ solution. The Pt/C ETEK catalyst is used as a reference, and the Pt catalysts are tested as cathodes. The tests are performed in a 60 °C water bath under a nitrogen atmosphere. The scan rate is 10 mV/s. The open circuit potential (OCV) is measured at the standard state. It is observed that Pt/C, Pt-Pd/C, and Pt-Co/C catalysts have OCV values of 1.008 V, 1.017 V, and 1.015 V, respectively, which are very close to each other. This is due to the similar catalytic activity of the Pt catalysts (as shown in Figure 4.1), which helps to reduce the overpotential of the oxygen reduction reaction from the cathode to the anode.



ภาพที่ 4.4 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (■) Pt/C (▲) Pt-Pd/C และ (◆) Pt-Co/C

เมื่อพิจารณาในช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาหรือช่วงที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C และในการพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสามารถพิจารณาได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ($i_{0.9V}$) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีกัมมันตภาพสูงที่สุด รองลงมาคือ Pt-Pd/C และ Pt-Co/C ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่ไม่เท่ากัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 49.6 และ 58.5 ตามลำดับ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C นอกจากนี้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมฐานแพลทินัมจำเป็นต้องพิจารณาถึงโลหะที่นำมาผสมด้วย ในที่นี้คือแพลเลเดียมและโคบอลต์ พบว่าโลหะทั้ง 2 ชนิดนี้มีสัดส่วนช่องว่างของแถบออร์บิทัลดี (*d*-band vacancy) ต่อ 1 อะตอม เท่ากับ 1 และ 0.55 ตามลำดับ ซึ่งช่องว่างของแถบออร์บิทัลดีนี้เป็นส่วนที่ทำให้เกิดการดูดซับของอะตอมออกซิเจน โดยโลหะที่มีสัดส่วนช่องว่างของแถบออร์บิทัลดีมากกว่าจะทำให้ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเกิดขึ้นได้ดีกว่า ดังนั้นการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจึงน้อยกว่าตามไปด้วย [55]

เมื่อนำข้อมูลจากกราฟโพลาร์ไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาคำนวณค่าทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยใช้วิธี Non-linear least squares (NLLS) ดังสมการที่ (4.6) [56] ในการคำนวณนี้จะพิจารณาเฉพาะในช่วงของศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.8 โวลต์ขึ้นไป เนื่องจากสมการดังกล่าว ไม่ได้รวมเทอมที่เกี่ยวข้องกับการสูญเสียจากความเข้มข้น

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

เมื่อ $E_0 = E_r - b \log i_0$

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

จากตารางที่ 4.2 พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีค่าสูงที่สุด คือ 1.12×10^{-4} มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt-Co/C ประมาณ 1.1 และ 1.7 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง [40] จึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินไปได้ดี เมื่อพิจารณาค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุและความต้านทานโอห์มมิกในเซลล์เชื้อเพลิง (R) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C มีค่าความต้านทานในระบบสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt-Pd/C จึงส่งผลให้อัตราในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนต่ำลง และเมื่อพิจารณาจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C มีค่าเท่ากับ 457 469 และ 345 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$i_{0.9V}$ (mA/cm ²)	$i_{0.6V}$ (mA/cm ²)	i_0 (mA/cm ²)	R (Ω .cm ²)
Pt/C	15.42	457	1.02×10^{-4}	0.519
Pt-Pd/C	9.95	469	1.12×10^{-4}	0.472
Pt-Co/C	8.25	345	6.59×10^{-5}	0.738

4.1.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C จะดำเนินการในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.5 ถึง +1.24 โวลต์ อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พร้อมทั้งกวนสารละลายกรดซัลฟูริกด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ตะแกรงแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมและใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ภาพที่ 4.5 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดที่ 1 ถึง 900 รอบ พบว่ากราฟที่ได้จะมีลักษณะคล้ายกัน กล่าวคือเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าจาก 1.24 โวลต์ ไปจนถึง 0 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการรีดักชันของออกซิเจน (Pt-O reduction) (ฟีก I) จากนั้นเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าจาก 0 โวลต์ ไปจนถึง -0.3 โวลต์ จะไม่ปรากฏฟีกของการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Super capacitor) [57] จากนั้นเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าจาก -0.3 โวลต์ ไปจนถึง -0.5 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ หรือไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen evolution) (ฟีก II) จากนั้นจึงเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจาก -0.5 ไปจนถึง 0 โวลต์จะปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยาการคายซับ (Desorption) ของไฮโดรเจนหรือฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Pt-H oxidation) (ฟีก III) จากนั้นจึงเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปจนถึง 1.24 โวลต์ จะเกิดฟีกของการดูดซับออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Pt-O formation) (ฟีก IV) การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟช่วงที่เกิดการคายซับของไฮโดรเจน (ฟีก III) เนื่องจากฟีกของการดูดซับไฮโดรเจนปรากฏไม่ชัดเจนและถูกซ้อนทับด้วยพื้นที่ของตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยตัดยอดฟีกจากชั้นประจุไฟฟ้าคู่ (Double layer) มาคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้สมการที่ (4.7) [58]

$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \quad (4.7)$$

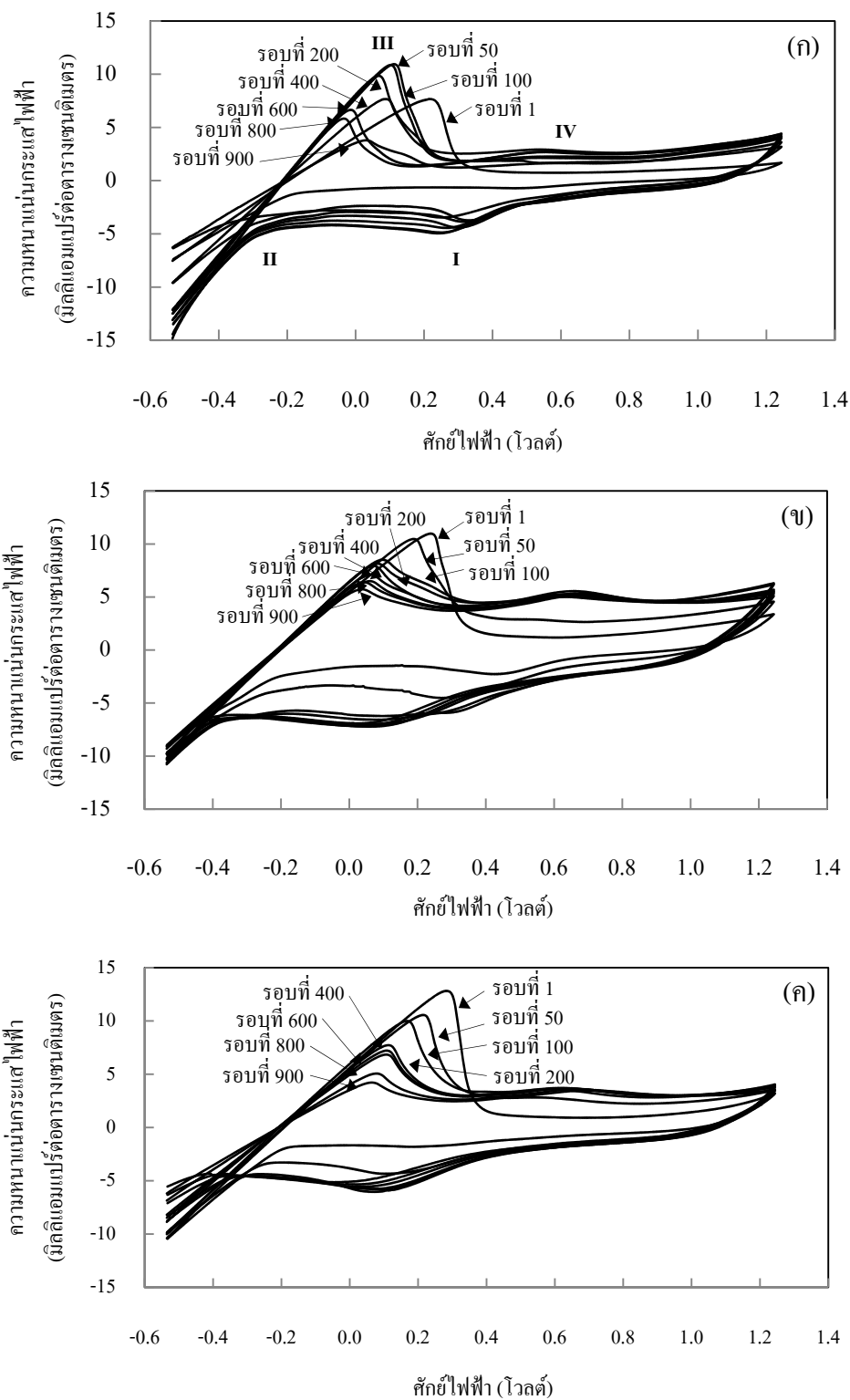
เมื่อ $ECSA$ คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม)

Q คือ ประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์)

เลข 210 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัม มีค่าเท่ากับ 210

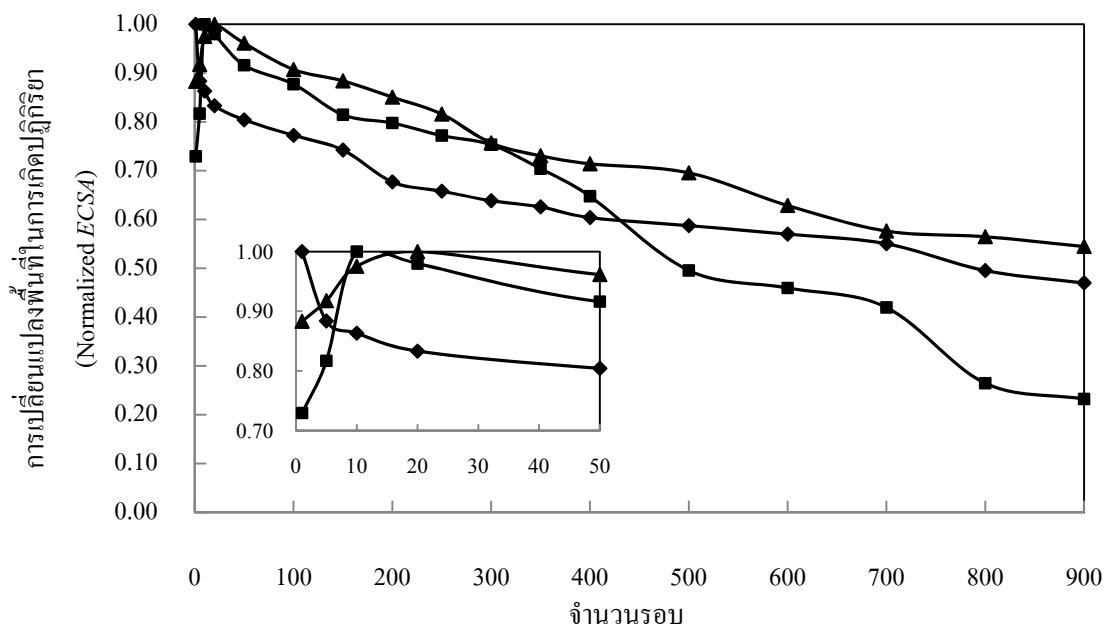
ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม)

C_L คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)



ภาพที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C

พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C มีค่าเท่ากับ 299 352 และ 595 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ตามลำดับ ภาพที่ 4.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับพื้นที่เริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt-Pd/C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงรอบที่ 10 และ 20 ตามลำดับ แล้วลดลง เนื่องจากในช่วงแรกขึ้นของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ชุ่มชื้นพอที่จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ [42,59-60] เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทดสอบเสถียรภาพไปแล้ว 50 รอบ พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C ลดลงเหลือร้อยละ 92 96 และ 80 ตามลำดับ เมื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปจนถึงรอบที่ 400 พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวลดลงเหลือร้อยละ 65 71 และ 60 ตามลำดับ และเมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในจำนวนรอบที่เพิ่มมากขึ้น พบว่าแนวโน้มของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลง จนกระทั่งจำนวนรอบมากกว่า 800 รอบ พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มมีแนวโน้มคงที่ โดยพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C เหลือร้อยละ 23 55 และ 47 ตามลำดับ เนื่องจากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะกรดทำให้ตัวรองรับคาร์บอนเกิดการกัดกร่อน ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเกิดการละลายในสารละลายกรด (Dissolution) โดยไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการพอกพูนย้อนกลับ (Redeposition) และรวมตัว (Agglomeration) บนพื้นผิวของตัวรองรับได้อีกครั้ง จึงส่งผลให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงปรากฏการณ์ดังกล่าวที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า Ostwald ripening [61-62] อย่างไรก็ตามสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C นั้น มีแนวโน้มการลดลงของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากโลหะผสมจะช่วยลดการกัดกร่อนของตัวรองรับ อีกทั้งยังช่วยเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะผสมกับพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน [63] ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C นั้น โลหะแพลเลเดียมจะช่วยให้แอนตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับแข็งแรงขึ้น [64] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C นั้น โลหะโคบอลต์จะช่วยลดการสลายตัวและลดการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม [66] กล่าวโดยสรุปแล้วโลหะชนิดที่สองจะช่วยลดการสูญเสียของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ช่วยลดการหลอมรวม (Sintering) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น

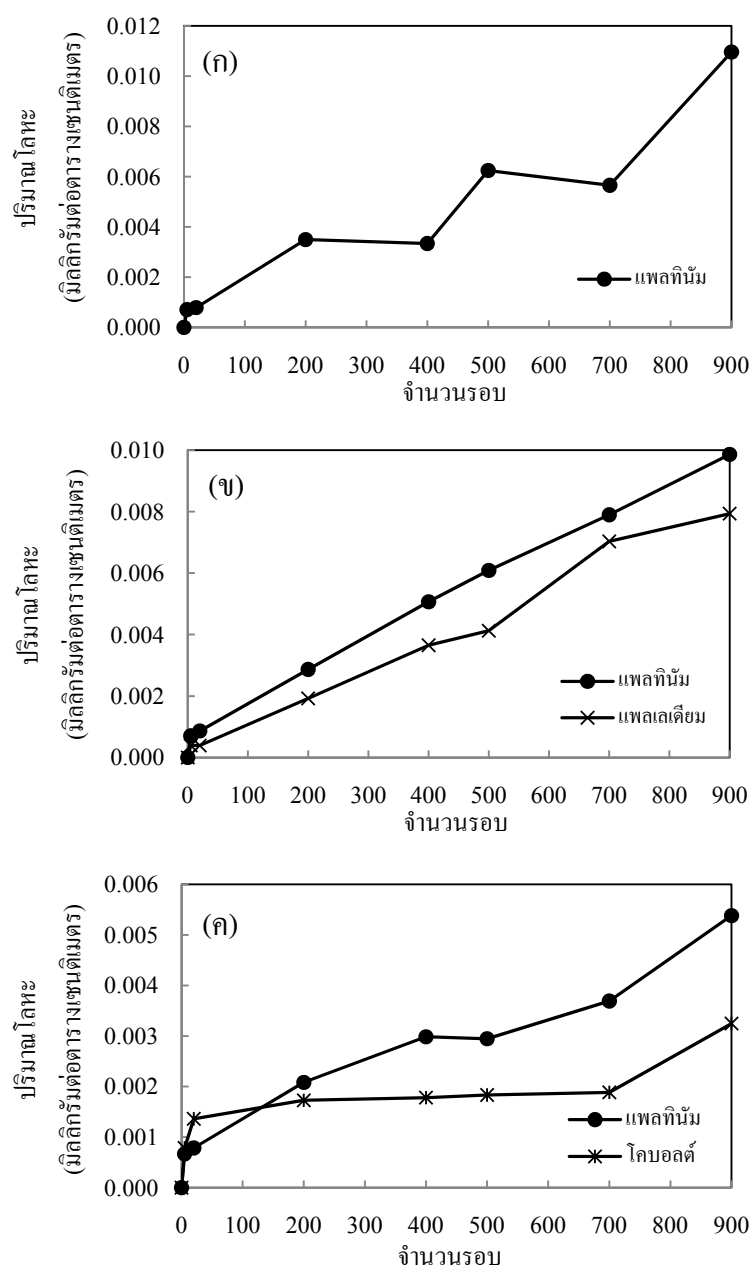


ภาพที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (■) Pt/C (▲) Pt-Pd/C และ (◆) Pt-Co/C

เมื่อนำสารละลายกรดซัลฟูริกที่จำนวนรอบของการทดสอบต่างๆกันไปทดสอบหาปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP (Inductively Couple Plasma) แสดงผลดังภาพที่ 4.7 พบว่าเมื่อจำนวนรอบของการทดสอบมากขึ้น ปริมาณโลหะแต่ละชนิดในสารละลายกรดซัลฟูริกมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบว่าปริมาณแพลทินัมในสารละลายมีค่าคงที่หรือลดลงอยู่ 2 ช่วง คือในช่วง 200-400 รอบ และ 500-700 รอบ แสดงให้เห็นว่าโลหะแพลทินัมเกิดการพอกพูนย้อนกลับ ทำให้ปริมาณแพลทินัมในสารละลายมีปริมาณคงที่หรือลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Colón-Mercado และ Popov [42] และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของโลหะในสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C พบว่าเมื่อจำนวนรอบของการทดสอบเพิ่มมากขึ้น ปริมาณแพลทินัมในสารละลายมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และปริมาณแพลเลเดียมและโคบอลต์ในสารละลายมีปริมาณน้อยกว่าแพลทินัมเช่นกัน เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมนั้นจะช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวรองรับ อีกทั้งยังเป็นการช่วยเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะผสมกับพื้นผิวของตัวรองรับอีกด้วย [42]

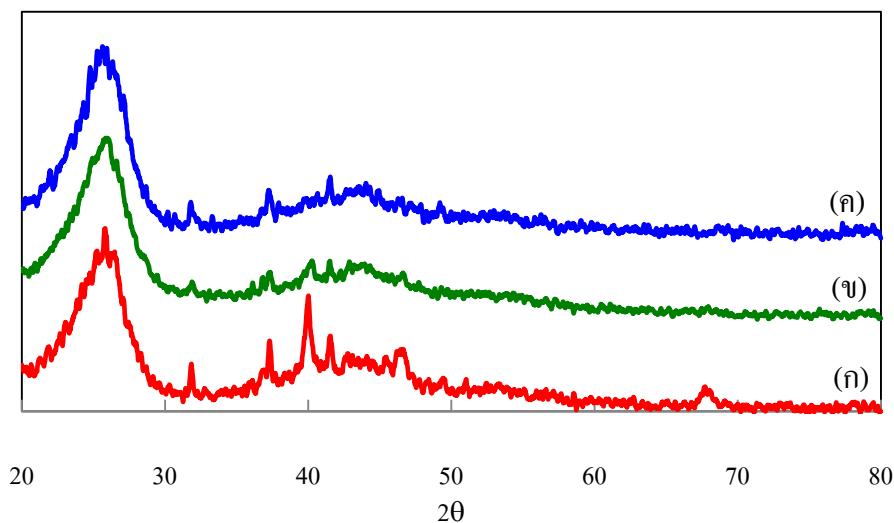
ภาพที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟีกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมีลักษณะเช่นเดียวกันคือมีฟีกที่ 2θ เฉ้นชัดอยู่ฟีกเดียว โดยเกิดที่มุม 24.8° ซึ่งฟีกนี้เป็นฟีกของ

ตัวรองรับคาร์บอนและเมื่อใช้ข้อมูลที่ระนาบ [220] ในคำนวณหาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Scherrer [51] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C และ Pt-Co/C มีขนาดเท่ากับ 20.18 41.64 และ 22.40 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อคิดเป็นขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคก่อนการทดสอบประมาณ 2.6 6.1 และ 3.0 เท่า ตามลำดับ



ภาพที่ 4.7 ปริมาณโลหะในสารละลายกรดซัลฟูริกของตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C

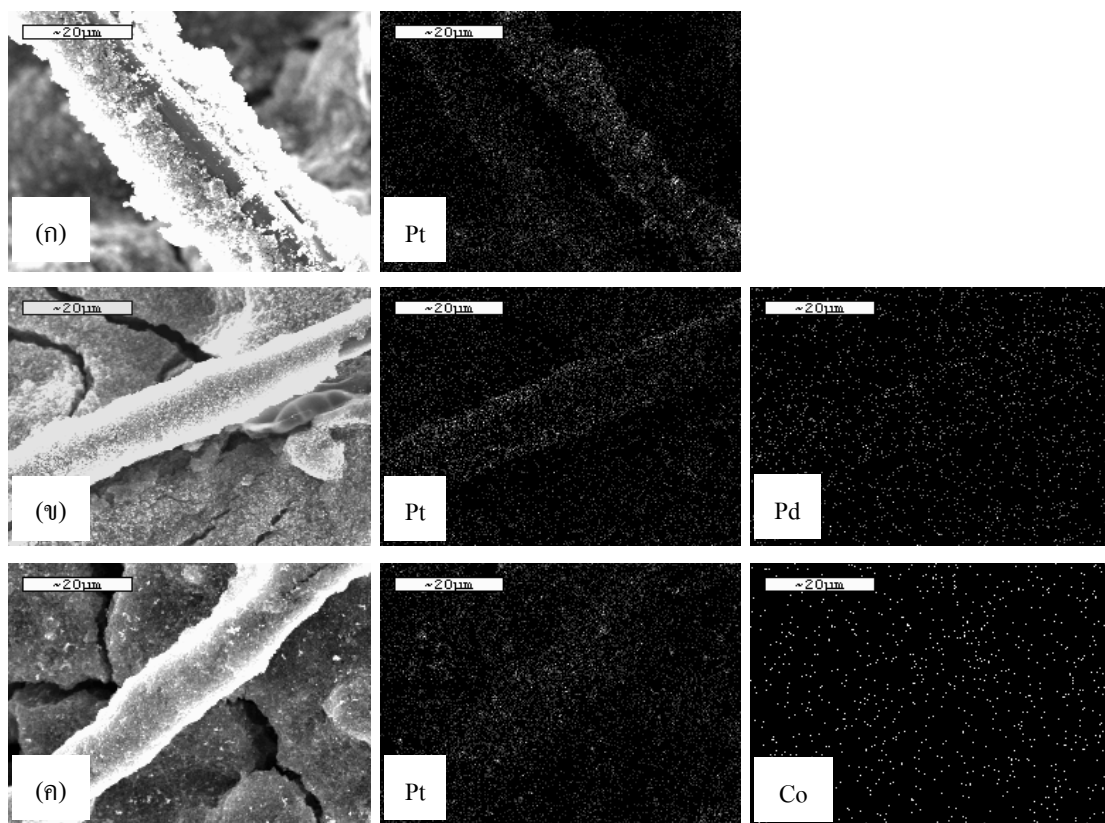


ภาพที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ

ภาพที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่าแพลทินัมมีปริมาณน้อยลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการทดสอบเสถียรภาพ อีกทั้งแพลทินัมเกิดพฤติกรรม Ostwald ripening กล่าวคือแพลทินัมมีการพอกพูนย้อนกลับและหลอมรวมกันบนตัวรองรับ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C พบว่าปริมาณโลหะทั้ง 2 ชนิดมีปริมาณน้อยลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการทดสอบเสถียรภาพและมีการกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนตัวรองรับ ไม่เกิดการหลอมรวมกันบนตัวรองรับเช่นเดียวกับแพลทินัม เมื่อพิจารณาสัดส่วนของแพลทินัมต่อโลหะผสมดังตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีปริมาณแพลทินัมและแพลเลเดียมร้อยละ 87.1 และ 12.9 และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C มีปริมาณแพลทินัมและโคบอลต์ร้อยละ 96.6 และ 3.4 จะเห็นว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงประกอบกับการเพิ่มขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [66]

จากการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีความเหมาะสมที่สุด (เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาฐานผสมด้วยกัน) กล่าวคือให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์ เท่ากับ 9.95 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 469 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อนำมาทดสอบ

เสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีเสถียรภาพดีที่สุดกล่าวคือมีอัตราการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด ดังนั้นในงานวิจัยส่วนต่อไปจะเป็นการศึกษาผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd



ภาพที่ 4.9 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C (ข) Pt-Pd/C และ (ค) Pt-Co/C ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ

ตารางที่ 4.3 ขนาดอนุภาคและร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยอะตอม (Pt : M)
Pt/C	20.18	100
Pt-Pd/C	41.64	87.1 : 12.9
Pt-Co/C	22.40	96.6 : 3.4

4.2 ผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ

4.2.1 สัมพันธภาพของของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ

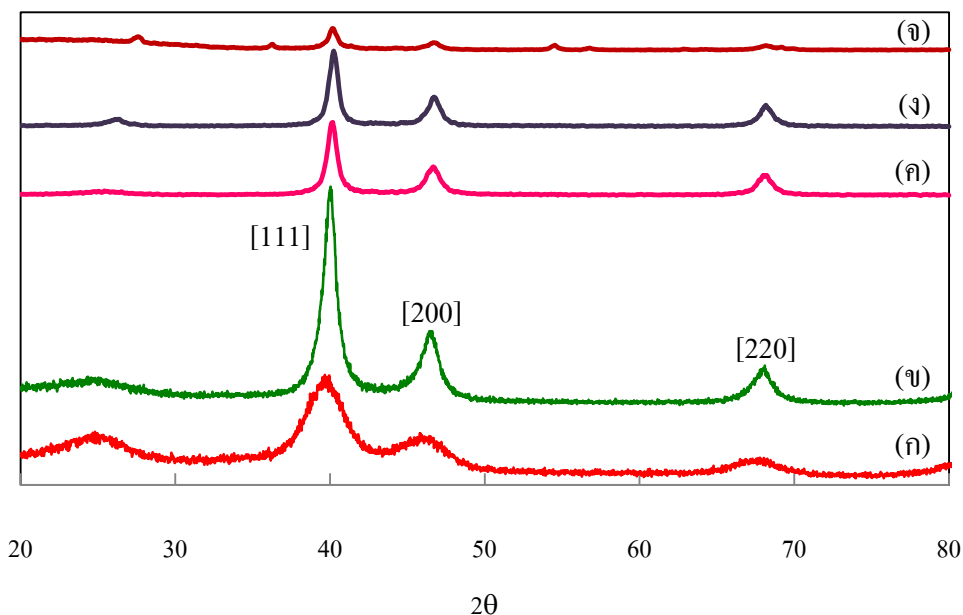
งานวิจัยในส่วนที่สองเป็นการเปรียบเทียบกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ 2 ประเภท คือ ประเภทที่เป็นคาร์บอน ได้แก่ คาร์บอนวัลแคน (C) Hicon black (HB) และท่อนาโนคาร์บอน (CNT) และประเภทที่ไม่ใช่คาร์บอนคือไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ตารางที่ 4.4 แสดงพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นที่ผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Boehm titration (ภาคผนวก ก) พบว่าตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน Hicon black ท่อนาโนคาร์บอนและไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 217 87 117 และ 36 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และมีปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นที่ผิวเท่ากับ 4.74 4.95 5.03 และ 5.08 มิลลิอิกิวาเลนซ์ต่อกรัม

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวของตัวรองรับที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นที่ผิว

ตัวรองรับ	พื้นที่ผิวของ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นที่ผิว (มิลลิอิกิวาเลนซ์ต่อกรัม)
คาร์บอนวัลแคน	217	4.74
Hicon black	87	4.95
ท่อนาโนคาร์บอน	117	5.03
ไทเทเนียมไดออกไซด์	36	5.08

ภาพที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดด้วยเทคนิค XRD โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK เกิดพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 24.78° ซึ่งเป็นพีคที่บ่งบอกถึงโครงสร้างของคาร์บอนที่ใช้เป็นตัวรองรับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK มีระนาบที่ชัดเจนอยู่ 3 ระนาบ คือ [111] [200] และ [220] ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic โดยในแต่ละระนาบเกิดที่มุม 2θ เท่ากับ 39.65° 46.16° และ 67.45° ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับที่เป็นพวกคาร์บอน (Pt-Pd/C Pt-Pd/HB และ Pt-Pd/CNT) เกิดพีคที่มุม 2θ เท่ากับ 26.36° 25.44° และ 25.33° ตามลำดับ เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK ซึ่งเป็นพีคที่บ่งบอกถึงโครงสร้างของคาร์บอนที่ใช้เป็นตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับจำพวกคาร์บอนนี้ยังมีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic เนื่องจากพบระนาบที่ชัดเจน 3 ระนาบ คือ [111] [200] และ [220] โดยตัวเร่ง

ปฏิกิริยา Pt-Pd/C แต่ละระนาบเกิดที่มุม 2θ เท่ากับ 39.98° 46.48° และ 67.93° ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB แต่ละระนาบเกิดที่มุม 2θ เท่ากับ 40.14° 46.66° และ 68.22° ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/CNT แต่ละระนาบเกิดที่มุม 2θ เท่ากับ 40.25° 46.74° และ 68.17° ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ พบระนาบ [111] [200] และ [220] ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มุม 2θ เท่ากับ 40.18° 46.73° และ 68.19° ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic นอกจากนี้ยังปรากฏพีค 27.56° 36.22° 54.50° และ 56.76° ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) คือระนาบ [110] [101] [211] และ [220] [45] เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK แล้วพบว่ามุม 2θ ของแต่ละระนาบมีค่าที่สูงขึ้นเล็กน้อย เมื่อผลึกของแพลเลเดียมแทรกเข้าไปในผลึกของแพลทินัม จะทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของโลหะผสมแคบลง ส่งผลให้มุม 2θ มีค่าเพิ่มขึ้น จากตารางที่ 4.5 พบว่าระยะห่างระหว่างระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีค่าเท่ากับ 0.1240 0.1236 0.1237 และ 0.1236 นาโนเมตร ตามลำดับ และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ มีค่าเท่ากับ 0.3508 0.3495 0.3497 และ 0.3496 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (ก) Pt/C ETEK
(ข) Pt-Pd/C (ค) Pt-Pd/HB (ง) Pt-Pd/CNT และ (จ) Pt-Pd/TiO₂

ตารางที่ 4.5 ระยะห่างระหว่างระนาบ แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยอะตอม ขนาดอนุภาคและ ร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด

ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระยะห่าง ระหว่างระนาบ (นาโนเมตร)	แลตทิซ พารามิเตอร์ (นาโนเมตร)	ร้อยละโดย อะตอม (Pt : Pd)	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ร้อยละ การกระจายตัว
Pt-Pd/C	0.1240	0.3508	49.6 : 50.4	6.78	14.8
Pt-Pd/HB	0.1236	0.3495	47.7 : 52.3	9.25	13.7
Pt-Pd/CNT	0.1237	0.3497	46.1 : 53.9	9.33	13.6
Pt-Pd/TiO ₂	0.1236	0.3496	47.2 : 52.8	9.38	10.9

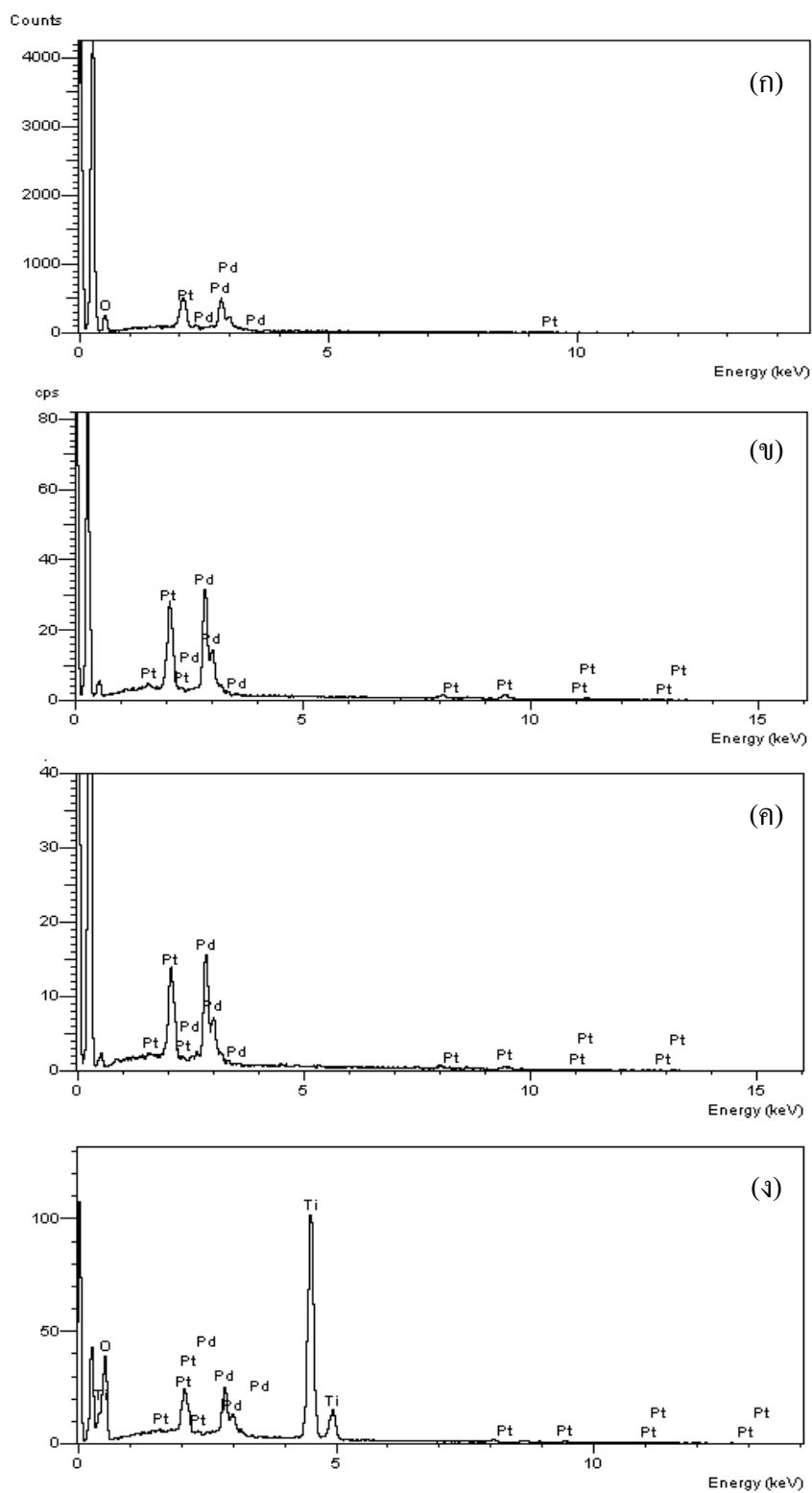
ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด สามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer [51] ดังสมการที่ (ก.1) (ภาคผนวก ก) ซึ่งจะใช้ข้อมูลที่ ระนาบ [220] ในการคำนวณ พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีขนาดเท่ากับ 6.78 9.25 9.33 และ 9.38 นาโนเมตร ตามลำดับ การที่ขนาดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีค่าร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีค่าร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 14.8 13.7 13.6 และ 10.9 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวของตัวรองรับ (ตารางที่ 4.4) พบว่าเมื่อปริมาณพื้นที่ผิวของตัวรองรับ เพิ่มขึ้นจาก 36 เป็น 217 ตารางเมตรต่อกรัม จะทำให้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจาก 9.38 เป็น 6.78 นาโนเมตร อีกทั้งร้อยละการกระจายตัวเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10.9 เป็น 14.8 จึงสามารถสรุปได้ว่า พื้นที่ผิวของตัวรองรับนั้นมีผลต่อขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก ซึ่ง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Fraga และคณะ [67] นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดและการกระจายตัวของ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นที่ผิวของตัวรองรับ โดยตัว รองรับคาร์บอน Hicon black ท่อนาโนคาร์บอนและไทเทเนียมไดออกไซด์มีปริมาณของหมู่ ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นที่ผิวเท่ากับ 4.74 4.95 5.03 และ 5.08 มิลลิอิกวาเลนซ์ต่อกรัม ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 เมื่อปริมาณของหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นที่ผิวของตัว รองรับมากขึ้นจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลง เนื่องจากปริมาณของหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการขัดขวางการ เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัมเมื่อใช้กรดเสกซะคลอโรแพลทินิกเป็นสารตั้งต้นในการ

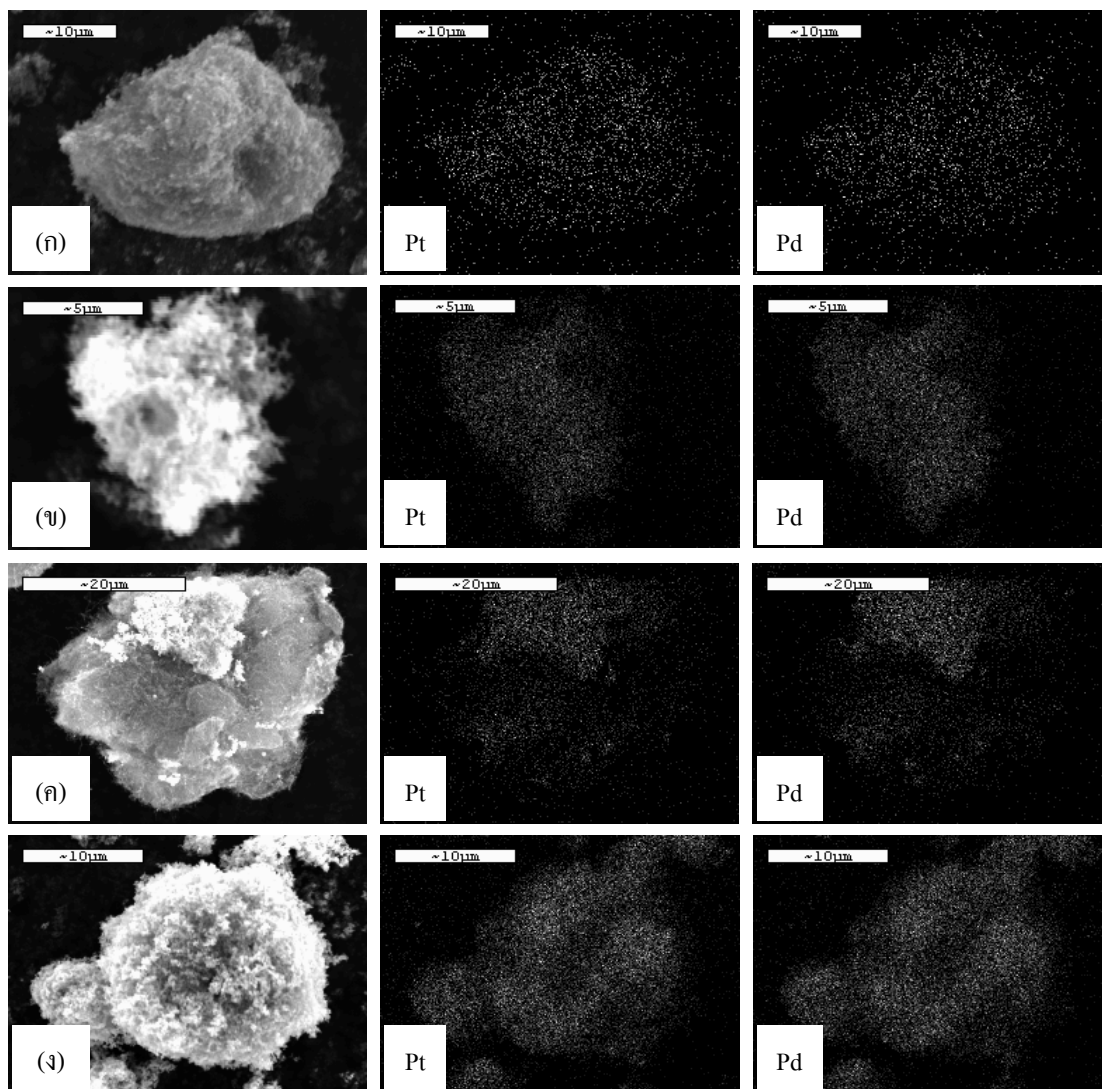
เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับลดลง และจำนวนพื้นผิวที่จะเกิดการดูดซับของโลหะลดลงตามไปด้วย [67-69]

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดด้วยเทคนิค XRD นั้นไม่สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีโลหะแพลเลเดียมอยู่จริง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ปริมาณโลหะแพลเลเดียมด้วยเทคนิค EDX เพื่อเป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีแพลเลเดียมเป็นองค์ประกอบจริง ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX แสดงดังภาพที่ 4.11

ภาพที่ 4.12 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping โดยใช้เทคนิค EDX พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด มีโลหะแพลทินัมและแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนตัวรองรับ จากตารางที่ 4.5 เมื่อพิจารณาร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมและแพลเลเดียมมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน กล่าวคือร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมมีค่าสูงกว่าแพลทินัม เนื่องจากแพลเลเดียมไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Pd^{2+} ไปเป็น Pd^0 โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.83 โวลต์ ส่วนแพลทินัมไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Pt^{4+} ไปเป็น Pt^{2+} และเปลี่ยนจาก Pt^{2+} เป็น Pt^0 ตามลำดับ โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.726 และ +0.758 โวลต์ ตามลำดับ ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของแพลเลเดียมที่สูงกว่าแพลทินัมส่งผลให้การพอกพูนของแพลเลเดียมนั้นสูงกว่าแพลทินัมตามไปด้วย นอกจากนี้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการแพร่ซึมและล่อผลึกนั้นได้เตรียมในสารละลายกรด กรดจะช่วยทำให้เกิดการชะส่วนอสัณฐานของโลหะผสมดังกล่าวออกจากตัวรองรับและสามารถละลายกลับสู่สารละลาย ส่งผลให้แพลทินัมไอออนและแพลเลเดียมไอออนที่อยู่ในสารละลายจะสามารถเกิดการพอกพูนใหม่ได้อีกครั้ง แต่แพลเลเดียมไอออนสามารถพอกพูนใหม่ได้ง่ายกว่าเนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่าแพลทินัมไอออน [31] ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมมีค่าสูงกว่าแพลทินัม นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีอัตราส่วนของโลหะแพลทินัมต่อแพลเลเดียมไม่เท่ากัน ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวดักรับ ปริมาณหมู่ออกซิเจนจะไปขัดขวางปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัมที่จะไปพอกพูนบนตัวรองรับ กล่าวคือถ้าตัวรองรับยังมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนมาก จะส่งผลให้อัตราส่วนของโลหะแพลทินัมต่อแพลเลเดียมน้อยลง



ภาพที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX (ก) Pt-Pd/C
(ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO₂



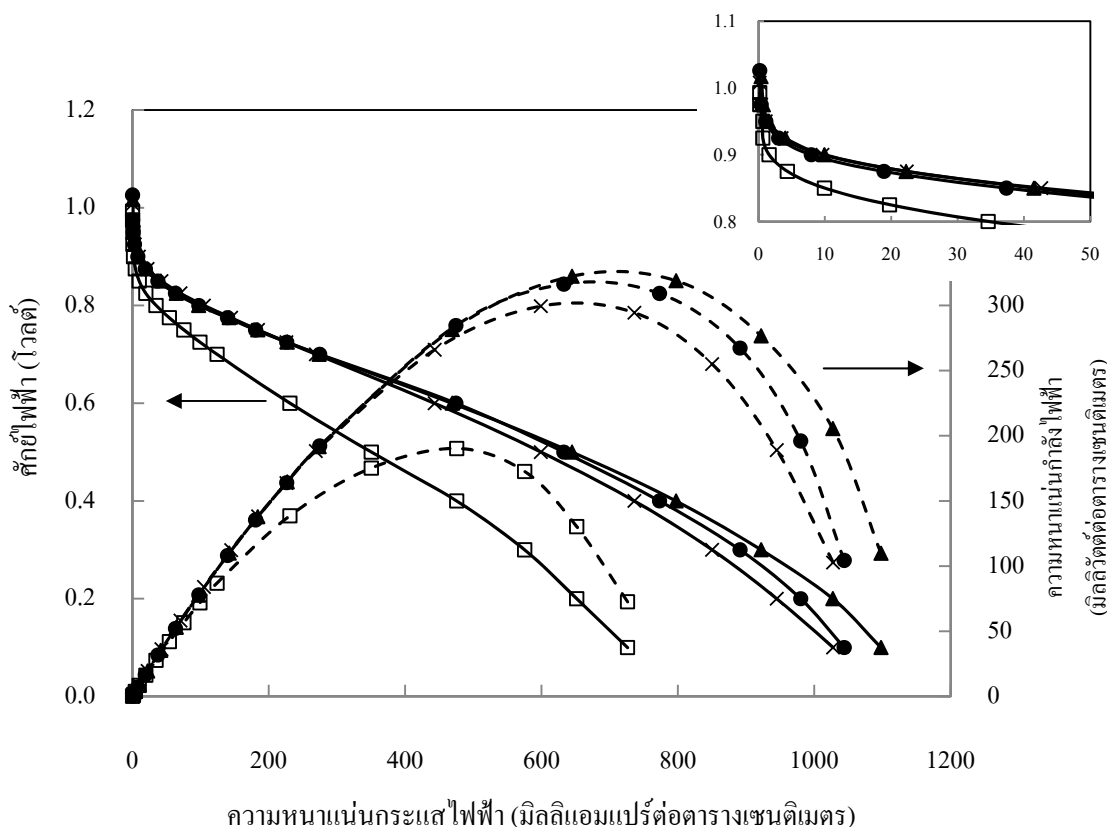
ภาพที่ 4.12 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/Hicon (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO₂

4.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ

ภาพที่ 4.13 แสดงกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ ในเซลล์เชื้อเพลิงเคียว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ETEK เป็นขั้วแอโนดและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็นขั้วแคโทด ทดสอบภายใต้ภาวะบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน เมื่อพิจารณาที่

ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.993 โวลต์ ซึ่งน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C (1.017 โวลต์) Pt-Pd/HB (1.026 โวลต์) และ Pt-Pd/CNT (1.008 โวลต์) ประมาณ 1.02 1.03 และ 1.02 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากมีร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ดังแสดงในตารางที่ 4.5) น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB และ Pt-Pd/CNT ซึ่งอาจจะทำให้เกิดไฮโดรเจนสามารถซึมผ่านจากฝั่งแอโนดไปยังฝั่งแคโทด จึงส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดต่ำลง

เมื่อพิจารณาในช่วงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาหรือช่วงที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ มีการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยามากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 3 ชนิด และจากการเปรียบเทียบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ ประมาณ 1.25 1.03 และ 6.22 เท่า ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีกัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 3 ชนิด



ภาพที่ 4.13 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (▲) Pt-Pd/C (●) Pt-Pd/HB (×) Pt-Pd/CNT และ (□) Pt-Pd/TiO₂

ตารางที่ 4.6 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$i_{0.9V}$ (mA/cm ²)	$i_{0.6V}$ (mA/cm ²)	i_0 (mA/cm ²)	R (Ω .cm ²)
Pt-Pd/C	9.95	469	1.12×10^{-4}	0.472
Pt-Pd/HB	7.95	474	3.07×10^{-5}	0.454
Pt-Pd/CNT	9.65	443	2.58×10^{-5}	0.495
Pt-Pd/TiO ₂	1.60	231	1.48×10^{-5}	0.678

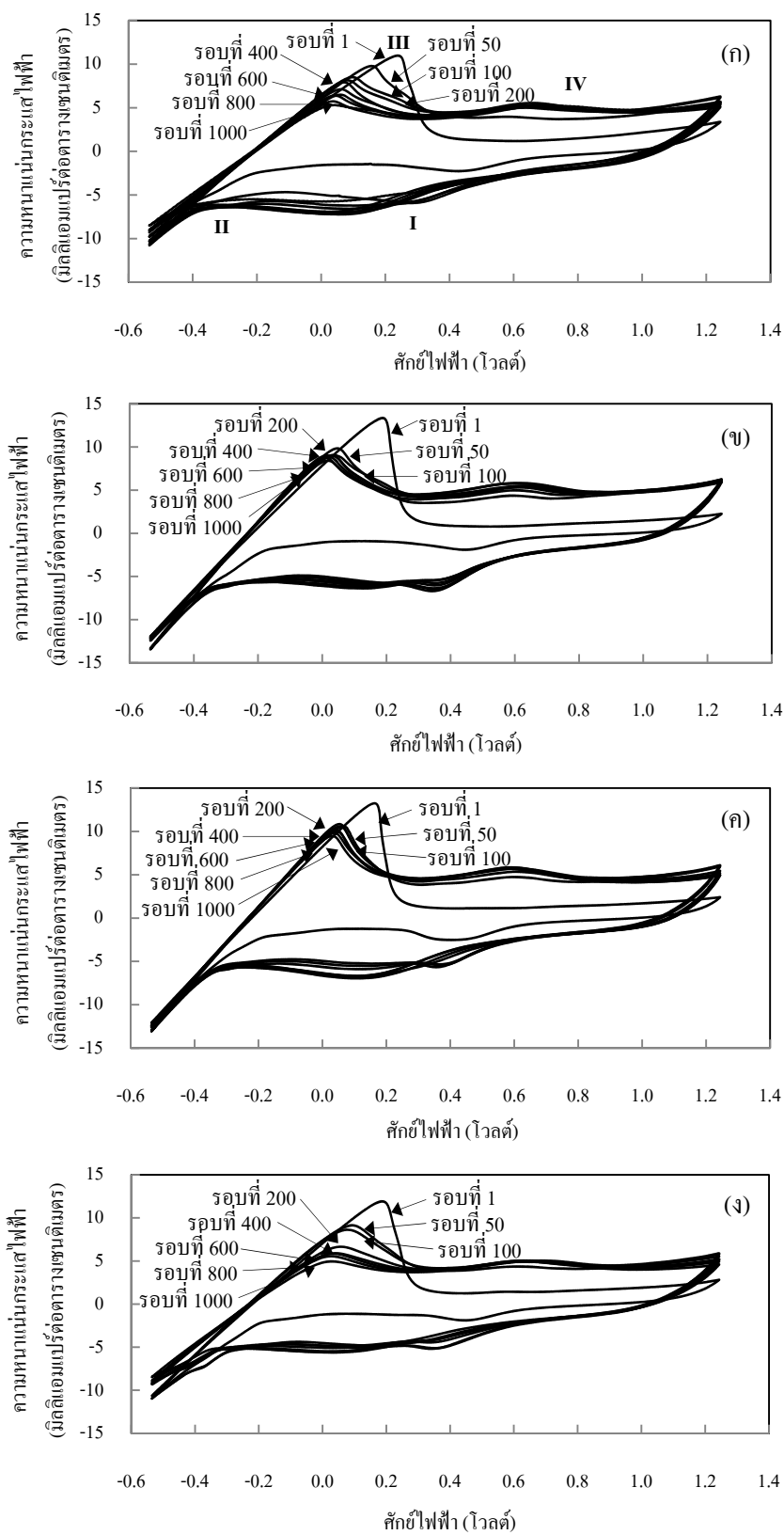
เมื่อนำข้อมูลจากกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาคำนวณค่าทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยใช้วิธี NLLS ดังสมการที่ (4.6) [56] ในช่วงของศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.8 โวลต์ขึ้นไป จากตารางที่ 4.6 พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีค่าสูงที่สุด คือ 1.12×10^{-4} มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ ประมาณ 3.65 4.34 และ 7.57 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงจะทำให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินไปได้ดี และเมื่อพิจารณาค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุและความต้านทานโอห์มมิกในเซลล์เชื้อเพลิง (R) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ มีค่าความต้านทานในระบบสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 3 ชนิด โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุและความต้านทานโอห์มมิกเท่ากับ 0.472 0.454 0.495 และ 0.678 โอห์ม-ตารางเซนติเมตรตามลำดับ อีกทั้งสภาพนำไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 3 ชนิด โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีสภาพนำไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงเท่ากับ 0.292 ± 0.007 0.256 ± 0.005 0.228 ± 0.003 และ 0.155 ± 0.009 ซีเมนส์ต่อเมตร ตามลำดับ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (จ.1) และ (จ.2) (ภาคผนวก จ) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิกสูงที่สุด รองลงมาคือ Pt-Pd/CNT Pt-Pd/HB และ Pt-Pd/C ตามลำดับ จึงส่งผลให้อัตราในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนต่ำลง เมื่อพิจารณาจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีค่าเท่ากับ 469 474 443 และ 231 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

4.2.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ

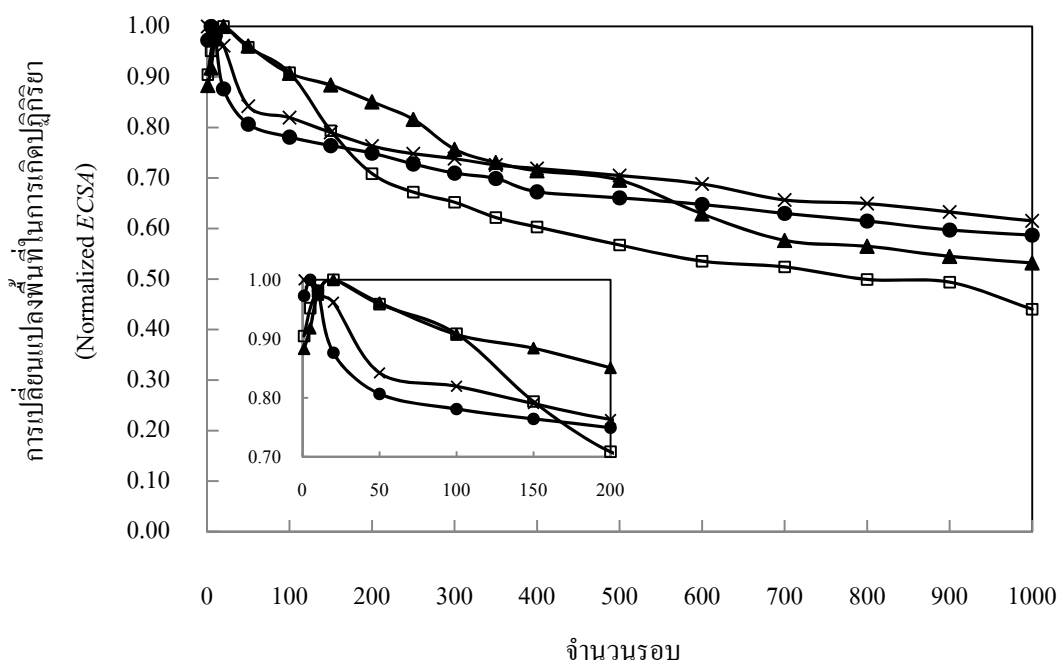
การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด จะดำเนินการในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.5 ถึง +1.24 โวลต์ อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อัตราการกวนสารละลาย 300 รอบต่อนาที ใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับชนิดต่างๆเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ตะแกรงแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมและใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ภาพที่ 4.5 แสดงไซคลิกโวลแทมโกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดที่ 1 ถึง 1000 รอบ พบว่ากราฟที่ได้จะมีลักษณะเดียวกันกับภาพที่ 4.5 กล่าวคือเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าจาก 1.24 โวลต์ ไปจนถึง 0 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการรีดักชันของออกซิเจน (ฟีก I) จากนั้นเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าจาก 0 โวลต์ ไปจนถึง -0.3 โวลต์ จะไม่ปรากฏฟีกของการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวด จากนั้นเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าจาก -0.3 โวลต์ ไปจนถึง -0.5 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำหรือไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจน (ฟีก II) จากนั้นจึงเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจาก -0.5 ไปจนถึง 0 โวลต์จะปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยาการคายซับของไฮโดรเจนหรือฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (ฟีก III) จากนั้นจึงเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปจนถึง 1.24 โวลต์ จะเกิดฟีกของการดูดซับออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ฟีก IV) การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟช่วงที่เกิดการคายซับของไฮโดรเจน (ฟีก III) เนื่องจากฟีกของการดูดซับไฮโดรเจนปรากฏไม่ชัดเจนและถูกซ้อนทับด้วยพื้นที่ของตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยตัดยอดฟีกจากชั้นประจุไฟฟ้าคู่ มาคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้สมการที่ (4.7) [58]

พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีค่าเท่ากับ มีค่าเท่ากับ 352 572 524 และ 450 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ตามลำดับ ภาพที่ 4.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับพื้นที่เริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแล้วลดลงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงรอบที่ 5 แล้วลดลง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Pd/TiO₂ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงรอบที่ 20 แล้วลดลง เนื่องจากในช่วงแรกชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ชุ่มชื้นพอที่จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ [42,59-60] เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทดสอบเสถียรภาพไปแล้ว 50 รอบ พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ ลดลงเหลือร้อยละ 96 81 84 และ 96 ตามลำดับ เมื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปจนถึงรอบที่ 400 พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวลดลงเหลือร้อยละ 71 67 72 และ 60 ตามลำดับ และเมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว



ภาพที่ 4.14 ไซคลิก โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO₂



ภาพที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (▲) Pt-Pd/C (●) Pt-Pd/HB (×) Pt-Pd/CNT และ (□) Pt-Pd/TiO₂

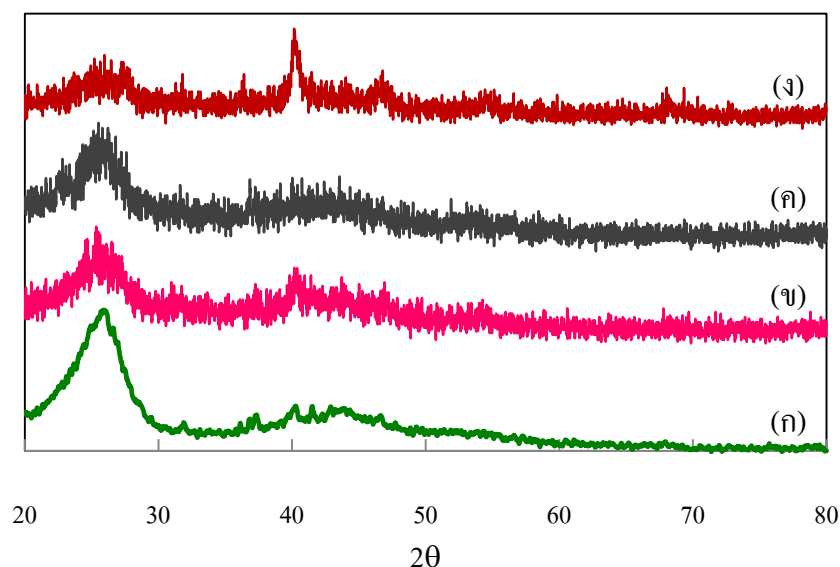
ในจำนวนรอบที่เพิ่มมากขึ้น พบว่าแนวโน้มของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงจนกระทั่งจำนวนรอบครบ 1000 รอบ พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มคงที่อย่างเห็นได้ชัด โดยพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีแนวโน้มคงที่ที่ร้อยละ 53 58 62 และ 44 ตามลำดับ

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดไปทดสอบการกัดกร่อนโดยวิเคราะห์ออกมาในรูปของกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($I_{\text{corrosion}}$) (ภาคผนวก ง) ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.7 ถึง 0.1 โวลต์ ใช้อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พร้อมทั้งกวนสารละลายกรดซัลฟูริกด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับชนิดต่างๆ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ตะแกรงแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าวร่วมและใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีกระแสไฟฟ้ากัดกร่อนเท่ากับ 1.92×10^{-2} 1.53×10^{-2} 1.27×10^{-4} และ 1.16×10^{-2} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.7 โดย Pt-Pd/CNT มีกระแสไฟฟ้ากัดกร่อนต่ำที่สุด เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนเป็น

คาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างให้มีหลายชั้น จึงทำให้มีความแข็งแรง ทนต่อการทำงานในภาวะกรดมากกว่า Pt-Pd/C Pt-Pd/HB [70] ส่วน Pt-Pd/TiO₂ มีกระแสไฟฟ้ากักต่อนสูงที่สุด เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการออกซิเดชันในภาวะกรดได้ง่าย จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกักต่อนมากที่สุด [71] ซึ่งกระแสไฟฟ้ากักต่อนนี้สอดคล้องกับการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกระแสไฟฟ้ากักต่อนสูงที่สุด จะมีเสถียรภาพต่ำที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกระแสไฟฟ้ากักต่อนน้อยที่สุด จะมีเสถียรภาพสูงที่สุด จากการทดสอบเสถียรภาพและการทดสอบการกักต่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพสูงที่สุดคือ Pt-Pd/CNT รองลงมาคือ Pt-Pd/HB Pt-Pd/C และ Pt-Pd/TiO₂

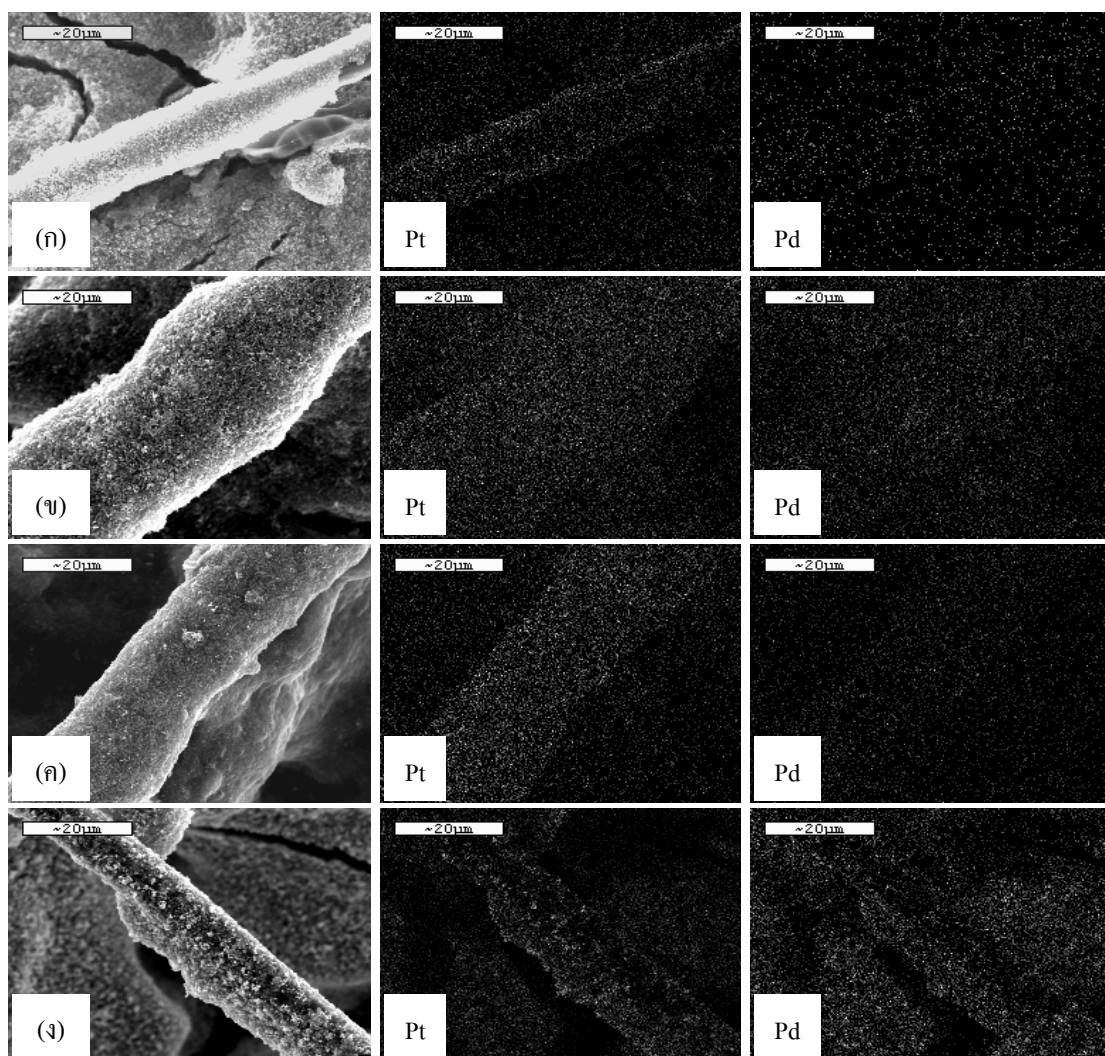
ตารางที่ 4.7 กระแสไฟฟ้ากักต่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	กระแสไฟฟ้ากักต่อน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
Pt-Pd/C	1.92×10^{-2}
Pt-Pd/HB	1.53×10^{-2}
Pt-Pd/CNT	1.27×10^{-4}
Pt-Pd/TiO ₂	1.16×10^{-2}



ภาพที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO₂ ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ

ภาพที่ 4.16 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟีกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมีลักษณะเช่นเดียวกันคือมีฟีกที่ 2 θ เด่นชัดอยู่ฟีกเดียว โดยเกิดที่มุม 25.5 $^{\circ}$ ซึ่งฟีกนี้เป็นฟีกของตัวรองรับคาร์บอนและเมื่อใช้ข้อมูลที่ระนาบ [220] ในคำนวณขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Scherrer พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO $_2$ มีขนาดเท่ากับ 41.64 36.81 22.89 และ 23.32 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อคิดเป็นขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคก่อนการทดสอบประมาณ 6.1 3.98 2.45 และ 2.48 เท่าตามลำดับ



ภาพที่ 4.17 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO $_2$ ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ

ภาพที่ 4.17 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด พบว่าแพลทินัมมีปริมาณน้อยลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการทดสอบเสถียรภาพ อีกทั้งแพลทินัมเกิดพฤติกรรม Ostwald ripening กล่าวคือแพลทินัมมีการพอกพูนย้อนกลับและหลอมรวมกันบนตัวรองรับ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียม พบว่าปริมาณโลหะแพลเลเดียมมีปริมาณน้อยลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการทดสอบเสถียรภาพและมีการกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนตัวรองรับ ไม่เกิดการหลอมรวมกันบนตัวรองรับเช่นเดียวกับแพลทินัม เมื่อพิจารณาสัดส่วนของแพลทินัมต่อแพลเลเดียมดังตารางที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีปริมาณแพลทินัมและแพลเลเดียมร้อยละ 87.1 และ 12.9 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB มีปริมาณแพลทินัมและแพลเลเดียมร้อยละ 71.0 และ 29.0 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/CNT มีปริมาณแพลทินัมและแพลเลเดียมร้อยละ 68.5 และ 31.5 และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ มีปริมาณแพลทินัมและแพลเลเดียมร้อยละ 80.3 และ 19.7 จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงประกอบกับการเพิ่มขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [66]

ตารางที่ 4.8 ขนาดอนุภาคและร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยอะตอม (Pt : Pd)
Pt-Pd/C	41.64	87.1 : 12.9
Pt-Pd/HB	36.81	71.0 : 29.0
Pt-Pd/CNT	22.89	68.5 : 31.5
Pt-Pd/TiO ₂	23.32	80.3 : 19.7

จากการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB และ Pt-Pd/CNT พบว่าตัวรองรับจำพวกคาร์บอนนั้น ไม่มีผลต่อกัมมันตภาพ กล่าวคือมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ใกล้เคียงกันคือ 9.95 7.95 และ 9.65 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ อีกทั้งมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 469 474 และ 443 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ อย่างชัดเจน

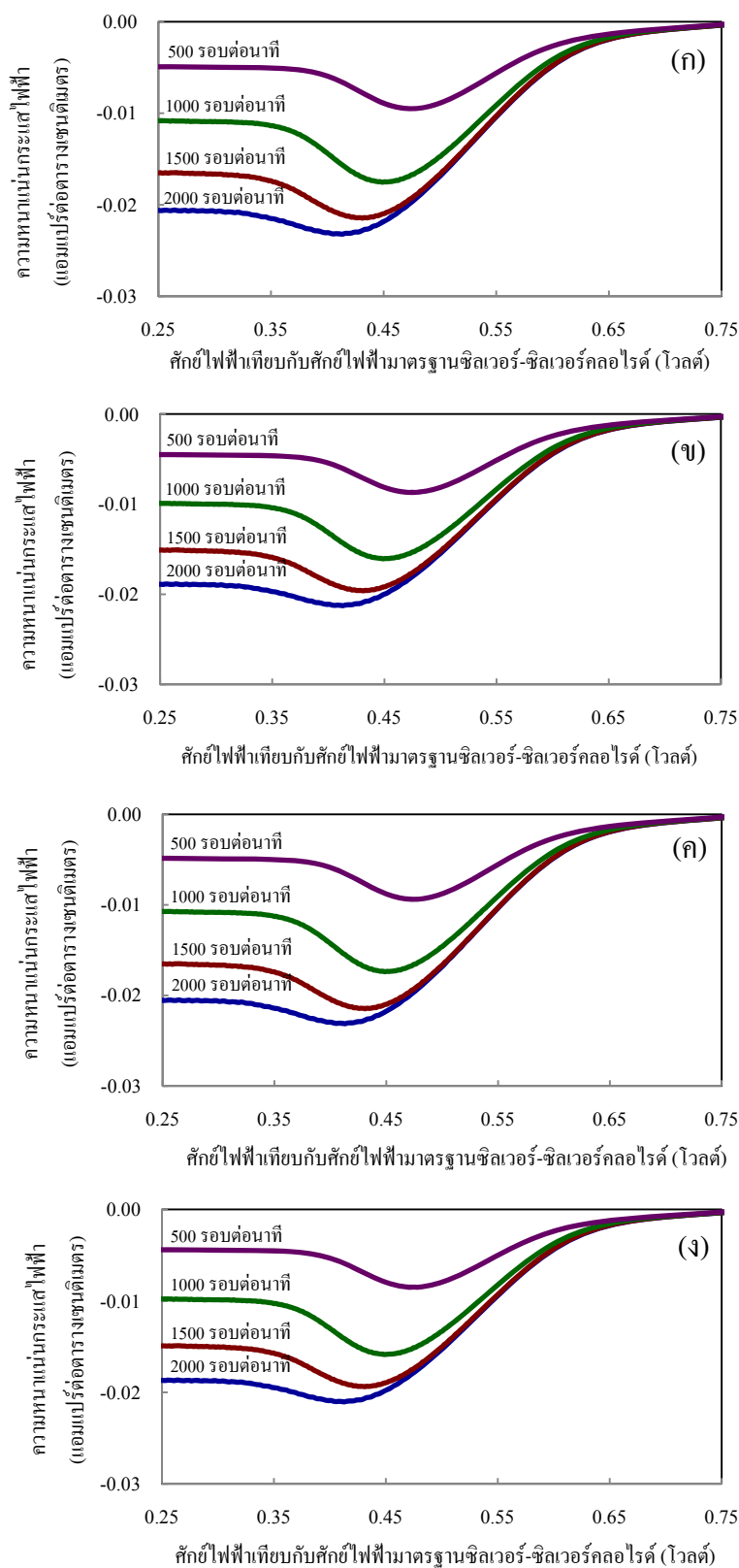
กล่าวคือมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 1.60 และ 231 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และเมื่อ ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในภาวะกรดที่ 1000 รอบ พบว่าชนิดของตัวรองรับมี ผลต่อเสถียรภาพ กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/CNT มีการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา น้อยที่สุด รองลงมาคือ Pt-Pd/HB Pt-Pd/C และ Pt-Pd/TiO₂

เมื่อพิจารณากัมมันตภาพประกอบกับเสถียรภาพของตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดแล้ว พบว่า Hicon black เป็นตัวรองรับที่เหมาะสมที่สุด แม้ว่าจะมีเสถียรภาพต่ำกว่าท่อนาโนคาร์บอนเล็กน้อย แต่ตัว รองรับ Hicon black ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ มากกว่าท่อนาโน คาร์บอน คาร์บอนวัลแคนและไทเทเนียมไดออกไซด์ถึง 1.01 1.07 และ 2.05 เท่า ตามลำดับ นอกจากนี้ Hicon black ยังสามารถหาซื้อได้ภายในประเทศ และมีราคาถูกกว่าตัวรองรับชนิดอื่นๆ ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศและค่อนข้างมีราคาแพง ดังนั้น Hicon black จึงเป็นตัวรองรับที่สามารถ นำไปใช้ในงานวิจัยด้านเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อการพัฒนาพลังงานที่ยั่งยืนของประเทศต่อไป

4.3 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับ

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีเพื่อศึกษาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา โดย ดำเนินการในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.4 ถึง 0.4 โวลต์ ใช้อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่ง ปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับชนิดต่างๆ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานโดยประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบแผ่น หมุนที่สามารถเปลี่ยนความเร็วรอบของการหมุนได้เป็น 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที ใช้ ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟาร่วมและใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และป้อนแก๊ส ออกซิเจนตลอดเวลาในขณะที่ทำการทดลอง

ภาพที่ 4.18 แสดงโวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดที่ความเร็วรอบต่างๆกันคือ 500 1000 1500 และ 2000 รอบ จากกราฟดังกล่าวสามารถแบ่งได้ เป็น 3 ช่วง กล่าวคือช่วงแรกคือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.65 ถึง 0.75 โวลต์ เป็นการควบคุมปฏิกิริยาโดย จลนพลศาสตร์ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Kinetic control region) โดยในช่วงนี้การแพร่จะไม่มี ผลต่อการวิเคราะห์ ดังนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจึงไม่ขึ้นกับความเร็วรอบของการ หมุน ช่วงที่สองคือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.45 ถึง 0.65 โวลต์ เป็นการควบคุมแบบผสม (Mixed-control region) ซึ่งเป็นช่วงที่มีผลของทั้งจลนพลศาสตร์และการแพร่เกิดควบคู่กันไป เมื่อความเร็วรอบของการ หมุนเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และช่วงสุดท้ายคือ



ภาพที่ 4.18 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO₂ บนขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุนที่ความเร็วรอบต่างๆ

ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.25 ถึง 0.45 โวลต์ เป็นการควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion control region) โดยพบว่าเมื่อระบบเข้าสู่ช่วงของการแพร่อย่างสมบูรณ์ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วิเคราะห์ได้จะแตกต่างกันตามความเร็วรอบของการหมุน จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Koutecky-Levich [72-73] ดังสมการที่ (4.8) และ (4.9)

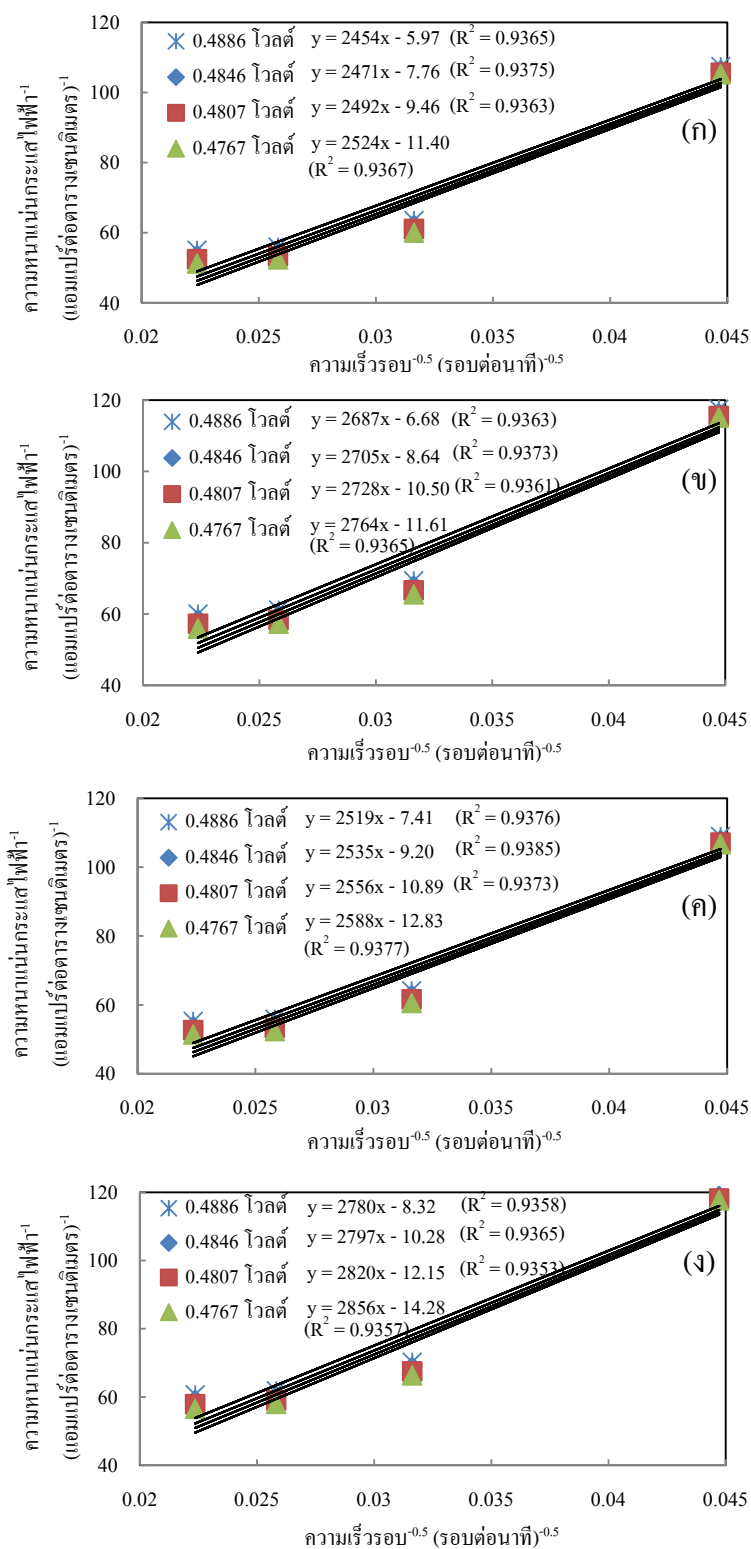
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\sqrt{\omega}} \quad (4.8)$$

เมื่อ	i	คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากกราฟ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	i_k	คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	ω	คือ ความเร็วรอบของการหมุนขั้วไฟฟ้า (รอบต่อนาที)

$$B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_{O_2} \quad (4.9)$$

เมื่อ	n	คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
	F	คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (มีค่าเท่ากับ 96,485 คูลอมบ์ต่อวินาที)
	D	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจน (มีค่าเท่ากับ 1.9×10^{-5} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	ν	คือ ความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ (มีค่าเท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	C_{O_2}	คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟูริก (มีค่า 1.1×10^{-6} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

จากสมการที่ (4.8) เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ และ $\frac{1}{i}$ โดยเลือกความต่างศักย์ไฟฟ้า 4 ค่า คือ 0.4886 0.4846 0.4807 และ 0.4767 โวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.19 จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นเป็นแบบเส้นตรงโดยมีค่าความชันเป็น $\frac{1}{B}$ จากนั้นคำนวณหาค่า B แล้วแทนค่าลงในสมการที่ (4.9) จะได้จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่า



ภาพที่ 4.19 กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยวกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/HB (ค) Pt-Pd/CNT และ (ง) Pt-Pd/TiO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเท่ากับ 3.99 3.64 3.89 และ 3.52 อิเล็กตรอน ตามลำดับ จะเห็นว่าจำนวนอิเล็กตรอนที่มากที่สุดพบในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และน้อยที่สุดพบในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/TiO₂ เนื่องจากกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาบนไทเทเนียมไดออกไซด์ในภาวะกรดส่วนใหญ่ค่อนข้างเกิดแบบ 2 อิเล็กตรอนมากกว่า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ด้วย หรืออาจกล่าวได้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์น้อยที่สุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 3 ชนิด

ตารางที่ 4.9 จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ในช่วงความต่างศักย์ 0.4767 ถึง 0.4886 โวลต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$\frac{1}{i_k}$	i_k	$\frac{1}{B}$	B	n
Pt-Pd/C	8.65 ± 2.32	0.12 ± 0.03	2486 ± 30	4.02 × 10 ⁻⁴ ± 4.88 × 10 ⁻⁶	3.99 ± 0.05
Pt-Pd/HB	9.61 ± 2.54	0.11 ± 0.03	2721 ± 33	3.688 × 10 ⁻⁴ ± 4.44 × 10 ⁻⁶	3.64 ± 0.04
Pt-Pd/CNT	10.08 ± 2.32	0.10 ± 0.02	2550 ± 30	3.92 × 10 ⁻⁴ ± 4.56 × 10 ⁻⁶	3.89 ± 0.05
Pt-Pd/TiO ₂	11.26 ± 2.55	0.09 ± 0.02	2813 ± 33	3.55 × 10 ⁻⁴ ± 4.13 × 10 ⁻⁶	3.52 ± 0.04

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้แบ่งการทำงานออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นการศึกษาเปรียบเทียบกัมมันตภาพและเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัม 2 ชนิด คือตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Co/C กับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีแพร์ซิมและล่อผลึก เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดไปทดสอบกัมมันตภาพในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวโดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด อัตราการป้อนแก๊สทั้งสองชนิดเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีกัมมันตภาพดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt-Co/C กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์ เท่ากับ 9.95 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร นอกจากนี้ยังให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 469 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อนำมาทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 900 รอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีเสถียรภาพดีที่สุดกล่าวคือมีอัตราการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด

สำหรับงานส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับชนิดต่างๆคือ คาร์บอนวัลแคน Hicon black ท่อนาโนคาร์บอน และไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd ด้วยวิธีแพร์ซิมและล่อผลึกเช่นเดียวกัน พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ แต่จะขึ้นอยู่กับปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นที่ผิวของตัวรองรับ จากงานวิจัยในส่วนนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB Pt-Pd/CNT และ Pt-Pd/TiO₂ มีขนาดเท่ากับ 6.78 9.25 9.33 และ 9.38 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดไปทดสอบกัมมันตภาพในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวโดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด อัตราการป้อนแก๊สทั้งสองชนิดเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/HB และ Pt-Pd/CNT มีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/HB มีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 3 ชนิด กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา

Pt-Pd/HB ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 474 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดมาทดสอบเสถียรภาพภายใต้ภาวะกรดจำนวน 1000 รอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/CNT มีเสถียรภาพดีที่สุด กล่าวคือมีอัตราการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด รองลงมาคือ Pt-Pd/HB Pt-Pd/C และ Pt-Pd/TiO₂ จะเห็นได้ว่าตัวรองรับจำพวกคาร์บอนไม่มีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่จะมีผลอย่างเห็นได้ชัดในกรณีของการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับ แต่เมื่อพิจารณาในส่วนองเสถียรภาพนั้น พบว่าตัวรองรับชนิดต่างๆ มีผลต่อเสถียรภาพอย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่าตัวรองรับมีผลน้อยมากต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดมีวิธีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบ 4 อิเล็กตรอน สำหรับตัวรองรับที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้คือ Hicon black

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ในขั้นตอนการพ่นละอองของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรน ควรปรับระยะของหัวเข็มของปืนพ่นให้เหมาะสม เพื่อที่จะทำให้หมึกของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นออกมาเป็นละอองเล็กๆ และในการพ่นละอองของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละชั้น ควรจะรอให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นนั้นๆ แห้งก่อนแล้วค่อยพ่นชั้นต่อไป ซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวบนเมมเบรนได้อย่างสม่ำเสมอ
- ในงานวิจัยต่อไปควรมีศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้ด้วยความร้อน (Heat treatment) เพื่อลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นผิวดังกล่าว

รายการอ้างอิง

- [1] Kholer T.N. Electroless deposition in nanotechnology and ULSI. Microelectronic Engineering 69(2003): 358-390.
- [2] Thompson, D. Fuel cell technology handbook, edited by Hoogers G. Washington D.C.: CRC Press, 2003.
- [3] Pyun, S.I., Lee, E.J., Kim, T.Y., Lee, S.J., Ryu, Y.G., and Kim, C.S. Role of surface oxides in corrosion of carbon black in phosphoric acid solution at elevated temperature. Carbon 32(1994): 155–159.
- [4] Shao, Y.Y., Yin, G.P., and Gao, Y.Z. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. Journal of Power Sources 171(2007): 558–566.
- [5] Larminie, J., and Dicks, A. Fuel Cells Systems Explained. 2nd edition, New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [6] Barbir, F. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. New York: Elsevier Academic Press, 2005.
- [7] Fuel Cells [online]. 2010. Available from : <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php> [2012, February 10].
- [8] Gandara, C.L., Ramos, F.M., and Cirera, A. YSZ-Based Oxygen Sensors and the Use of Nanomaterials: A Review from Classical Models to Current Trends. Journal of Sensors (2009): 1-15.
- [9] นพวรรณ สายบัวทอง. การเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์โดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [10] Wilkinson, D. P., Zhang, J., Hui, R., Fergus, J., and Li, X. Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Materials Properties and Performance. USA: CRC Press, 2010.
- [11] How Fuel Cells Work [online]. 2010. Available from: <http://idrocell.com/index.html> [2012, May 2]
- [12] Nafion [online]. 2010. Available from : <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion> [2012, May 2]
- [13] ตัวเร่งปฏิกิริยา. [ออนไลน์]. 2553. แหล่งที่มา: <http://www.thaigoodview.com/library/>

- Teachershow/Nongkhai/onuma-b/chemical/cec01p16.htm [2 พฤษภาคม 2555]
- [14] Su, A., Weng, F.B., Hsu, C.H., and Chen, Y.M. Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels. International Journal of Hydrogen Energy 31(2006): 1031-1039.
- [15] Zhukovsky, K., and Pozio, A. Maximum current limitations of the PEM fuel cell with serpentine gas supply channels. Journal of Power Sources 130(2004): 95-105.
- [16] Gasket [Online]. 2554 แหล่งที่มา: <http://www.quintech.de/englisch/products/research/Gasket.php> [23 พฤษภาคม 2555]
- [17] Ralph, T.R., and Hogarth, M.P. Catalysis for low temperature fuel cells Part I: The cathode challenges. Platinum metals Reviews 49 (2002): 3-14.
- [18] Kinoshita, K. Electrochemical oxygen technology. New York: John Willey & Sons, 1992.
- [19] Lipkowsky, J., and Ross, P. Electrocatalyst. New York: Wiley-VCH, 1998.
- [20] Yeager, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanism in relation to catalyst structure. Journal of Molecular Catalysis 38(1986): 5-25.
- [21] Kinoshita, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. Journal of the Electrochemical Society 137(1990): 845-848.
- [22] Adzic, R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction in Electrocatalysis, edited by Lipkowsky J and Ross P.N. Wiley-VCH. Inc., 1998
- [23] Xianguo, L. Principles of Fuel Cells. London: Taylor&Francis Group, 2005.
- [24] Polarization curve [online]. 2009. Available from: <http://corrosion-doctors.org/Batteries/e-icurve.htm> [2012, June 10]
- [25] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
- [26] โชคชัย มนต์ประสาน. ไฟฟ้าเคมี. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์พี เอส พี สนพ, 2543.
- [27] พวงน้อย อักษรทอง. ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์สำนักคณะกรรมการอุดมศึกษา, 2544.
- [28] ลาวัลย์ ศรีพงษ์. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. นครปฐม: คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2543.
- [29] Cyclic voltammogram [online]. 2011. Available from: http://radchem.nevada.edu/classes/chem455/lecture_18_voltammetry.htm [2012, June 10]
- [30] Cyclic voltammetry [online]. 2010. Available from: http://www.asl-japan.com/we_what_

is_cv.html [2012, June 10]

- [31] Bard, A.J., and Faulkner, L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons. 2nd edition, 2000.
- [32] Mehta, V., and Cooper, J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. Journal of Power Sources 114(2003): 32-53.
- [33] Zhang, J.L., and Zhang, J. Catalyst Layer/MEA performance evaluation in PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications. Edited by Zhang J. London: Springer-Verlag, 2008.
- [34] Zhang, S., Yuan, X., Wang, H., Shen, J., Wu., and Zhang, J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 34(2009): 388-404.
- [35] Sethuraman, V.A., Weidner, J.W., Haug, A.T., Motupally, S., and Protsailo, L.V. Hydrogenperoxide formation rates in PEMFC anode and cathode. Journal of the Electrochemical Society 155(2008): B50-B57.
- [36] Curtin, D.E., Lousenberg, R.D., Henry, T.J., Tangeman, P.C., and Tisack, M.E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. Journal of Power Sources 131(2004): 41-48.
- [37] Yu, J., Matsuura, T., Yoshikawa, Y., Islam, M.Z., and Hori, M. In situ Analysis of Performance Degradation of a PEMFC under Nonsaturated Humidification. Electrochemical and Solid-State Letters 8(3)(2005): A156-A158.
- [38] Dick, A.L. The role of carbon in fuel cells. Journal of Power Sources 156(2)(2006): 128-141.
- [39] Ferreira, P.J., and others. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of the Electrochemical Society 152 (11)(2005): A2256-A2271.
- [40] สรวาลี ชนศิลป์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [41] วิรุฬห์ ตรงชวนกิจ. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

- [42] Colón-Mercado, H.R., and Popov, B.N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. Journal of Power Sources 155(2)(2006): 253-263.
- [43] Debe, M.K., Schmoekkel, A.K., Vernstrom, G.D., and Atanasoski, R. High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells. Journal of Power Sources 161(2006): 1002-1011.
- [44] Zignani, S.C., Antolini, E., and Gonzalez, E.R. Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Power Sources 182(1)(2008): 83-90.
- [45] Huang, S.Y., Ganesan, P., and Popov, B.N. Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. Applied Catalysis B 96(1-2)(2010): 224-231.
- [46] Lv, H., Mu, S., Cheng, N., and Pan, M. Nano-silicon carbide supported catalysts for PEM fuel cells with high electrochemical stability and improved performance by addition of carbon. Applied Catalysis B 100(1-2)(2010): 190-196.
- [47] Yin, S., Mu, S., Lv, H., Cheng, N., Pan, M., and Fu, Z. A highly stable catalyst for PEM fuel cell based on durable titanium diboride support and polymer stabilization. Applied Catalysis B 93(3-4)(2010): 233-240.
- [48] Huang, S.Y., Ganesan, P., and Popov, B.N. Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell. Applied Catalysis B 102(2011): 71-77.
- [49] Vinayan, B.P., Jafri, R. I., Nagar, R., Rajalakshmi, N., Sethupathi, K., and Ramaprabhu, S. Catalytic activity of platinum-cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction reaction in PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy 37(2012): 412-421.
- [50] วิภาสศรี วิริยะรักษ์. การสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยวิธีเคมีไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.
- [51] Van Der Klink, J.J., NMR spectroscopy as a probe of surfaces of supported metal catalysts. Advances in Catalysis 44(1999): 1-117.
- [52] Kadirgan, F., Beyhan, S., and Atilan, T. Preparation and characterization of nano-sized Pt–

- Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. International Journal of Hydrogen Energy 34(2009): 4312-4320.
- [53] Warren, B.E. X-ray Diffraction. USA: Addison-Wesley, 1996.
- [54] Travitsky, N., Ripenein, T., Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Burshtein, L., and Peled, E. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cell. Journal of Power Sources 161 (2006): 782-789.
- [55] Mayrhofer, K.J.J., Blizanac, B.B., Arenz, M., Stamenkovic, V.R., Ross, P.N., and Markovic, N.M. Electrooxidation of CO on uniform arrays of Au nanoparticles: effects of particle size and interparticle spacing. Journal of Physical Chemistry B 109(2005): 14433–14440.
- [56] Lopes, T., Antolini, E., and Gonzalez, E.R. Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 33(2008): 5563-5570.
- [57] Moreira, J., del Angel, P., Ocampo, A.L., Sebastian, P.J., Montoya, J.A., and Castellanos, R.H. Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 29(9)(2004): 915-920.
- [58] Antolini, E., Giorgi, L., Pozio, A., and Passalacqua, E. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC. Journal of Power Sources 77(1999): 136-142.
- [59] Gojkovic, S.L., Gupta, S., and Savinell, R.F. Heat-treated iron (III) tetramethoxyphenyl porphyrin chloride supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction: Part III. Detection of hydrogen-peroxide during oxygen reduction. Electrochimica Acta 45(1999): 889-897.
- [60] Ralph, T.R., and Hogarth, M.P. Catalysis for low temperature fuel cells Part I: The cathode challenges. Platinum Metals Reviews 49(2002): 3-14.
- [61] Cho, Y.H., and others. Performance and stability characteristics of MEAs with carbon-supported Pt and Pt₁Ni₁ nanoparticles as cathode catalysts in PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 36(2011): 4394-4399.
- [62] Wu, H., Wexler, D., and Wang, G. Pt_xNi alloy nanoparticles as cathode catalyst for PEM

- fuel cells with enhanced catalytic activity. Journal of Alloys and Compounds 488(2009): 195-198.
- [63] Gasteiger, H.A., Kosha, S.S., Sompalli, B., and Wagner, F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. Applied Catalysis B 56(2005): 9.
- [64] Yu, P., Pemberton, M., and Plasse, P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. Journal of Power Sources 144(2005): 11.
- [65] Gojkovic, S.L., Zecevic, S.K., and Savinell, R.F. O₂ Reduction on an Ink-Type Rotating Disk Electrode Using Pt Supported on High-Area Carbons. Journal of the Electrochemical Society 145(1998): 3721.
- [66] Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., and Watanabe, M. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. Journal of the Electrochemical Society 146 (1999): 3750.
- [67] Fraga, M.A., Jordao, E., Mendes, M.J., Freitas, M.M.A., Faria, J.L., and Figueiredo, J.L. Properties of carbon-supported platinum catalysts: Role of carbon surface sites. Journal of Catalysis 209(2002): 355–364.
- [68] Sepulveda-Escribano, A., Coloma, F., and Rodriguez-Reinoso, F. Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties. Applied Catalysis A 173 (1998): 247.
- [69] Guerrero-Ruiz, A., Badenes, P., and Rodriguez-Ramos, I. Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts. Applied Catalysis A 173(1998): 313.
- [70] Huang, S.Y., Ganesan, P., and Popov, B.N. Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. Applied Catalysis B 96(1-2)(2010): 224-231.
- [71] Mentus, S.V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. Electrochimica Acta 50(2004): 27-32.
- [72] Benitez, R., Chaparro, A.M., and Daza, L. Electrochemical characterization of Pt/C suspensions for the reduction of oxygen. Journal of Power Sources 151(2005): 2-10.
- [73] Jeon, M.K., Zhang, Y., and McGinn, P.J. A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr

catalysts for oxygen electro-reduction reaction. Electrochimica Acta 55(2010): 5318-5325.

- [74] Conductivity [online]. 2012. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_resistivity_And_conductivity [2012, July 18]
- [75] Chen, X., Jeyaseelan, S., and Graham, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. Waste management 22(2002): 755-760.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ X-rays diffraction (XRD)

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

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

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

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

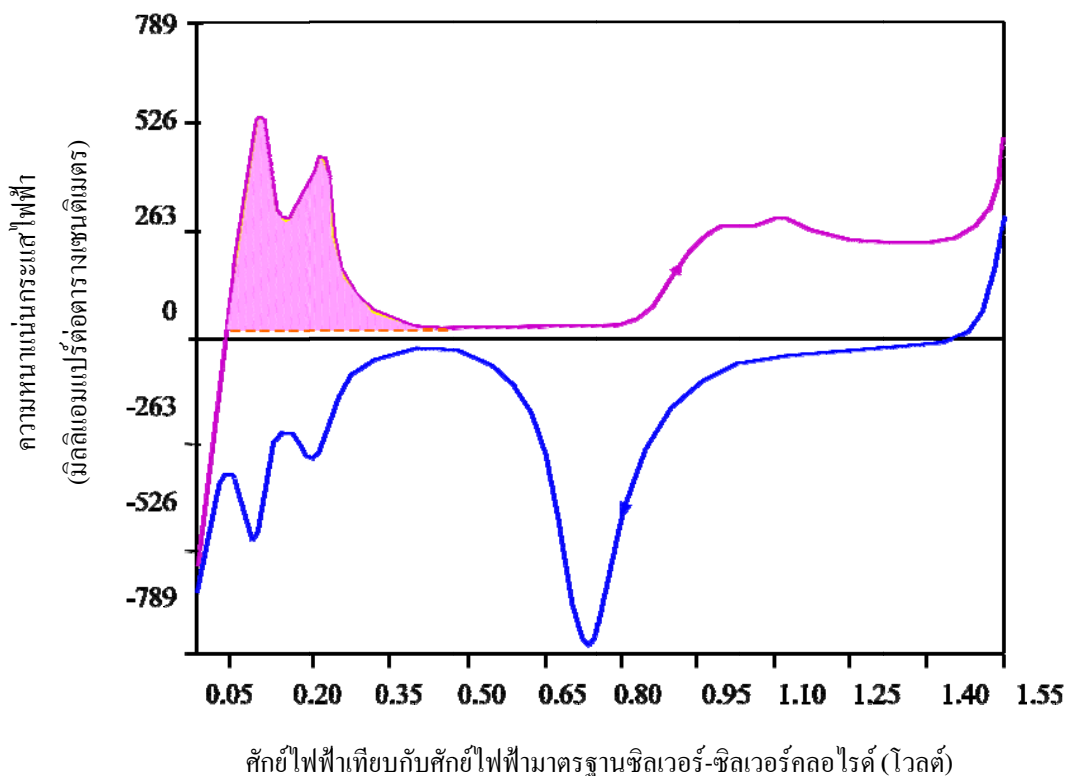
$$Rad = \frac{Deg \times \pi}{180} \quad (\text{ก.2})$$

เมื่อ	Rad	คือ ค่ามุมในหน่วยเรเดียน
	Deg	คือ ค่ามุมในหน่วยองศา

ภาคผนวก ข

การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา

การวิเคราะห์หาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีเป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าจะได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมออกมา ดังภาพที่ ข.1 โดยข้อมูลที่ได้นี้จะสามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (Electrochemical surface area, ECSA) ได้ ดังสมการที่ (ข.1)



ภาพที่ ข.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซับแก๊สไฮโดรเจน

$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \tag{ข.1}$$

- เมื่อ $ECSA$ คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
- Q คือ ประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์)

เลข 210 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัม มีค่าเท่ากับ 210

ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรแพลทินัม)

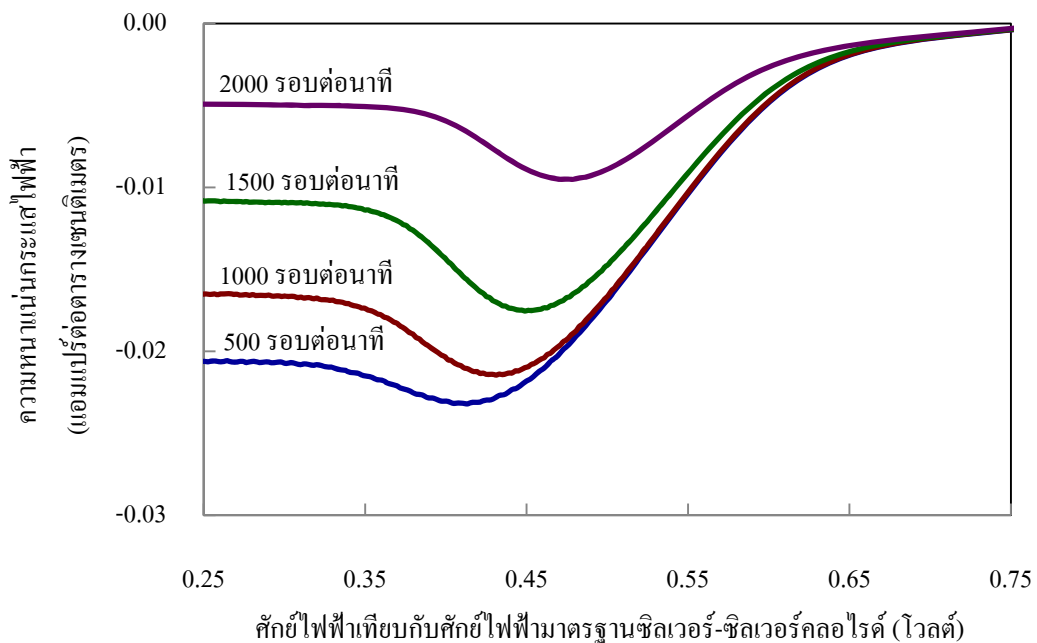
C_L คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

ภาคผนวก ค

การคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกเป็นการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าจะได้กราฟเชิงเส้นออกมา ซึ่งจากกราฟนี้จะทำให้ได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความเร็วรอบของการหมุนที่ 500 1000 1500 และ 2000 รอบ ณ ศักย์ไฟฟ้าคงที่ออกมา โดยทำการคำนวณคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนในช่วงที่เกิดการควบคุมแบบผสม (Mixed-control region) แสดงดังภาพที่ ค.1 จากนั้นนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและอัตราเร็วของการหมุนที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน มาสร้างความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\frac{1}{i}$ และ $\frac{1}{\omega}$ ดังแสดงในภาพที่ ค.2 ดังสมการที่

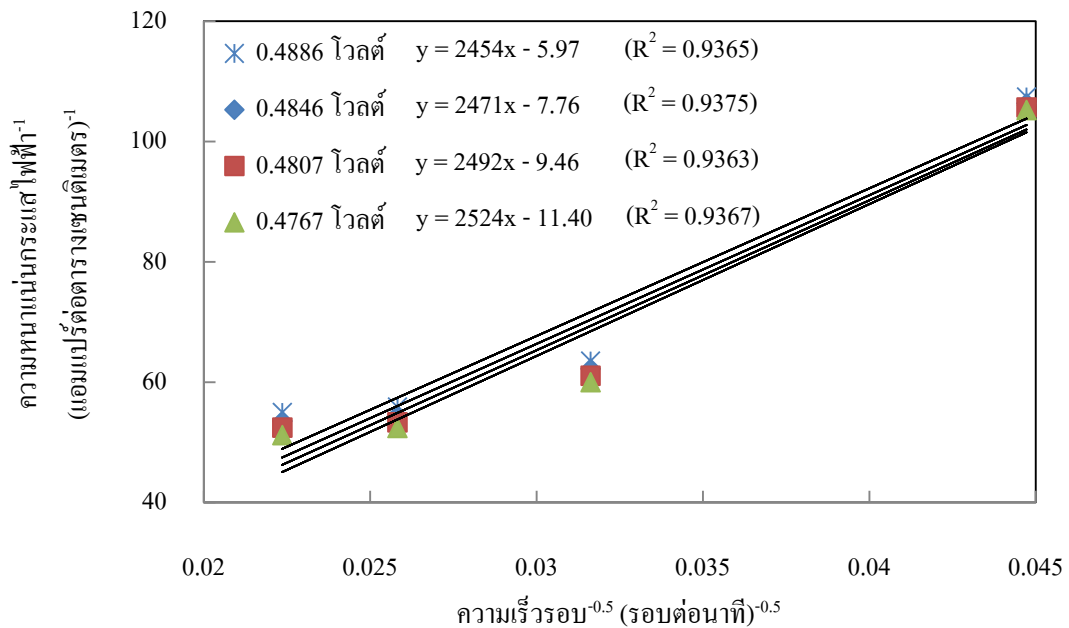
(ค.1)



ภาพที่ ค.1 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นที่ได้จากการทดสอบลิเธียมสรีวิโวลแทมโมแกรม

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\sqrt{\omega}} \tag{ค.1}$$

- เมื่อ i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากกราฟ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- i_k คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- ω คือ ความเร็วรอบของการหมุนขั้วไฟฟ้า (รอบต่อนาที)



ภาพที่ ค.2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับ ส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

นำส่วนกลับของความชันที่ได้จากภาพที่ ค.2 มาคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยใช้สมการที่ (ค.2)

$$B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}C_{O_2} \quad (\text{ค.2})$$

- เมื่อ n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
- F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (มีค่าเท่ากับ 96,485 คูลอมบ์ต่อวินาที)
- D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจน (มีค่าเท่ากับ 1.9×10^{-5} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
- v คือ ความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ (มีค่าเท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
- C_{O_2} คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟูริก (มีค่าเท่ากับ 1.1×10^{-6} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

ภาคผนวก ง

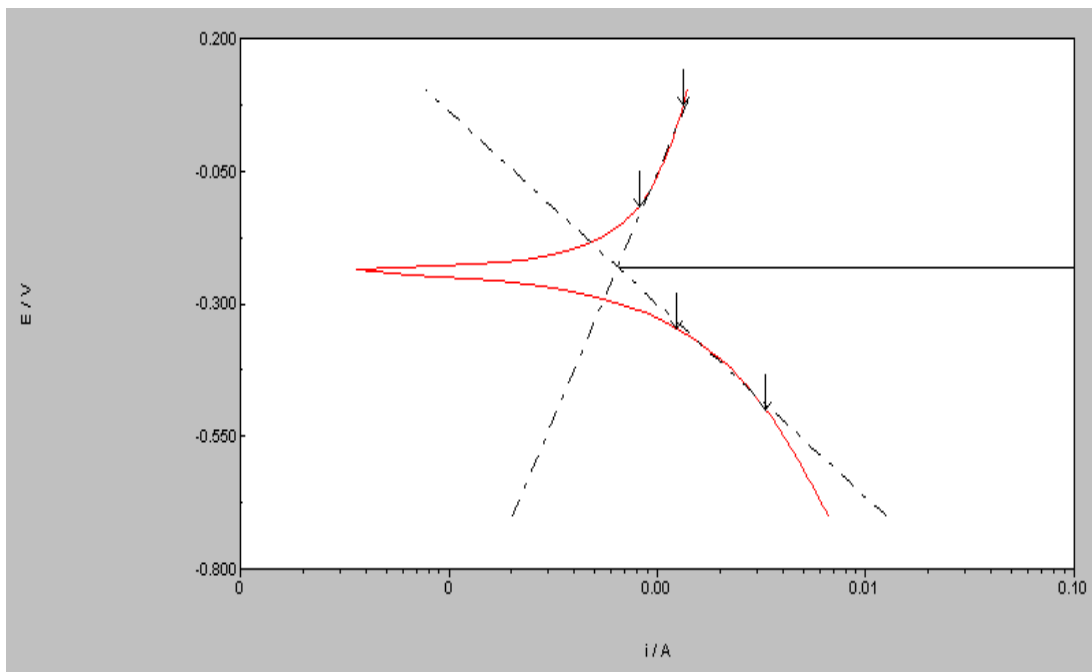
การคำนวณการกัดกร่อน

จากการวิเคราะห์กระแสไฟฟ้ากัดกร่อนด้วยเทคนิคลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมตรี กราฟที่ได้มีลักษณะคล้ายปีกนก โดยจะนำมาวิเคราะห์ด้วยเมนู Corrosion rate ตามขั้นตอน ดังนี้

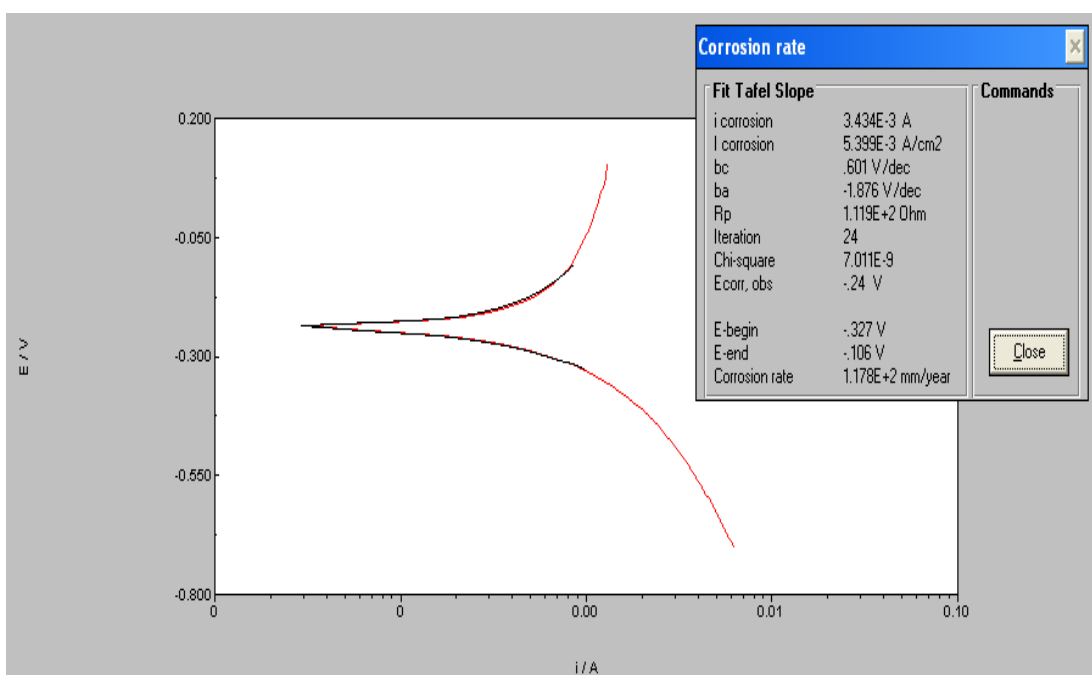
- 1) จากหน้าต่าง Data presentation เลือกเมนู Analysis → Corrosion rate
- 2) จากหน้าต่าง Corrosion rate ในช่องของ result ให้ใส่ค่าที่จำเป็นต่อการคำนวณอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ทดสอบดังตารางที่ ง.1
- 3) เมื่อใส่ข้อมูลที่จำเป็นครบแล้ว เลือก Tafel slopes
- 4) กำหนดจุด 2 จุด ที่ด้านบนของกราฟ แล้วกดปุ่ม OK
- 5) กำหนดจุด 2 จุด ที่ด้านล่างของกราฟ แล้วกดปุ่ม OK จะได้เส้นตรง 2 เส้นตัดกัน สังเกตให้จุดตัดอยู่ตรงกลางของกราฟ แสดงดังภาพที่ ง.1 เมื่อเลือกจุดดังกล่าวเสร็จแล้วจะมีหน้าต่าง Fit Tafel Slope ปรากฏซึ่งจะแสดงค่าต่างๆ ที่โปรแกรมคำนวณได้
- 6) ค่าที่ปรากฏในหน้าต่าง Fit Tafel slope ยังไม่ใช่ค่าที่แท้จริง ให้คลิก Start fit ในช่อง Commands พิจารณาให้กราฟสีดำทับกับกราฟที่วิเคราะห์ได้ (สีแดง) โปรแกรมจะทำการคำนวณเพื่อตรวจสอบค่าที่ได้อีกครั้ง จะได้ค่าใหม่ที่สามารถนำไปใช้ได้ แสดงดังภาพที่ ง.2

ตารางที่ ง.1 ข้อมูลที่จำเป็นของชิ้นงานในการคำนวณกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน

ชิ้นงาน	พื้นที่ผิว (ตารางเซนติเมตร)	น้ำหนักสมมูลย์ (กรัมต่ออิกิวาเลนซ์)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
คาร์บอนวิลแคน	0.6364	12	1.80
Hicon black	0.6364	12	1.75
ท่อนาโนคาร์บอน	0.6364	12	1.35
ไทเทเนียมไดออกไซด์	0.6364	79.9	4.17



ภาพที่ ง.1 การกำหนดจุดของกราฟ



ภาพที่ ง.2 ผลการคำนวณอัตราการกัดกร่อนที่ได้

ภาคผนวก จ

การคำนวณสภาพนำไฟฟ้า

วิธีการเตรียมชิ้นงาน

- 1) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการปริมาณ 12.5 มิลลิกรัมใส่ลงไปในขวดเปล่า
- 2) เติม 1,2-ไดเมทอกซีอีเทนปริมาณ 3.0 มิลลิลิตร แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 3) เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.142 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้น แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 4) เติมเอทิลีนไกลคอลปริมาณ 0.187 มิลลิลิตรลงไปในขวดข้างต้น แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ควรเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างน้อย 2 ขวด)
- 5) ทำการฟ้นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 4) ลงบนชั้นการแพร่ของแก๊สที่เตรียมไว้แล้วในข้อ 3.5.3
- 6) ทำซ้ำข้อ 5) จนกระทั่งชิ้นงานมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- 7) นำชิ้นงานดังกล่าวไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดตัวทำละลายที่หลงเหลือ
- 8) นำชิ้นงานออกจากตู้อบแล้วรอให้เย็น จากนั้นนำมาวัดความต้านทานการนำไฟฟ้าด้วยมัลติมิเตอร์ และวัดความหนาด้วยไมโครมิเตอร์
- 9) นำมาคำนวณสภาพนำไฟฟ้าโดยใช้สมการที่ (จ.1) และ (จ.2) [5-6, 74]

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (\text{จ.1})$$

และ

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

เมื่อ ρ คือ สภาพต้านทาน (โอห์ม-เมตร)
 R คือ ความต้านทาน (โอห์ม)

- A คือ พื้นที่หน้าตัดของเอ็มอีเอ (เมตร)
 l คือ ความหนาของเอ็มอีเอ (เมตร)
 σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (ซีเมนส์ต่อเมตร)

เช่น เอ็มอีเอมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีความต้านทาน 2.822 โอห์ม มีพื้นที่หน้าตัด 5×10^{-4} ตารางเมตร มีความหนา 4.118×10^{-4} เมตร เมื่อทำการคำนวณสภาพต้านทานโดยใช้สมการที่ (จ.1) และ (จ.2)

$$\text{จะได้ว่า } \rho = \frac{(2.822 \text{ ohm})(5 \times 10^{-4} \text{ m}^2)}{(4.118 \times 10^{-4} \text{ m})} = 3.426 \text{ ohm.m}$$

$$\text{และ } \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{3.426 \text{ ohm.m}} = 0.292 \text{ S/m}$$

ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีสภาพนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.292 ซีเมนส์ต่อเมตร

ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวดั้วรองรับ

การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวดั้วรองรับชนิดต่างๆด้วยวิธี Boehm titration ใช้สารละลายทั้งหมด 4 ชนิด คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.05 และ 0.25 นอร์มัล สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NaHCO₃) ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล และสารละลายกรดซัลฟูริก (H₂SO₄) ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล [75] โดยวิธีการทดลองมีดังต่อไปนี้

- 1) ชั่งผงคาร์บอนวัลแคนปริมาณ 0.1 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ 4 ขวด
- 2) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.05 และ 0.25 นอร์มัล สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่แต่ละขวด และปิดจุกยางให้สนิท
- 3) นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยอัตราเร็ว 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- 4) นำมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วนำสารละลายที่ได้ใส่ในขวดรูปชมพู่ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
- 5) ทำการไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล โดยอินดิเคเตอร์เป็นโบรโมไทมอลบลู (Bromothymol blue) สำหรับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ใช้ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein) และเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) สำหรับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และใช้เมทิลออเรนจ์ สำหรับสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต และบันทึกปริมาตรสารละลายกรดซัลฟูริกที่ใช้ไทเทรต
- 6) ทำการทดลองซ้ำข้อ 1) ถึง 5) โดยเปลี่ยนผงคาร์บอนวัลแคนเป็น Hicon black ท่อนาโนคาร์บอน และไทเทเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ
- 7) นำมาคำนวณปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิว (มิลลิกรัมต่อกรัม) ดังนี้
 - ปริมาณหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) คำนวณจากปริมาตรสารละลายกรดซัลฟูริกที่ใช้ไทเทรตสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต
 - ปริมาณหมู่แลคโตน (Lactone group) คำนวณจากผลต่างของปริมาตรสารละลายกรดซัลฟูริกที่ใช้ไทเทรตสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต

- ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) คำนวณจากผลต่างของปริมาณสารละลายกรดซัลฟูริกที่ใช้ไทเทรตสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.05 นอร์มัล) และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต
- ปริมาณหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) คำนวณจากผลต่างของปริมาณสารละลายกรดซัลฟูริกที่ใช้ไทเทรตสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.25 นอร์มัล และความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสิริพงศ์ ลิ่มพัชยานนท์ เกิดวันที่ 30 กรกฎาคม 2530 ที่จังหวัดชลบุรี สำเร็จการศึกษา ระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนอัสสัมชัญศรีราชา จังหวัดชลบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553