การทดสอบสมรรถนะของหน่วยเมมเบรนประกอบขั้วไฟฟ้าโดยใช้ อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า

นายเก่งกาจ ปัทมารัตน์

# สถาบนวทยบรการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิด สาขาวิชา เคมีเทคนิก ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2548 ISBN 974-53-1326-2 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### TESTING OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY PERFORMANCE BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Mr. Kengkaj Pattamarat

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 2005 ISBN 974-53-1326-2

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การทคสอบสมรรถนะของหน่วยเมมเบรนประกอบขั้วไฟฟ้าโดยใช้
	อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า
โดย	นายเก่งกาง ปัทมารัตน์
สาขาวิชา	เกมีเทกนิก
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร.มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์ (ศาสตราจารย์ คร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ คร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร. มะลิ หุ่นสม)

.....กรรมการ (รองศาสตราจารย์ คร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

2 Tmo ....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร. เกิ่งวลี พฤกษาทร)

เก่งกาจ ปัทมารัตน์ : การทดสอบสมรรถนะของหน่วยแมมเบรนประกอบขั้วไฟฟ้าโดยใช้อิมพี แดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (TESTING OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY PERFORMANCE BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.มะลิ หุ่นสม, 100 หน้า. ISBN 974-53-1326-2

เซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) เป็นกระบวนการผลิตพลังงานที่ สะอาคซึ่งคาคว่าจะนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ผลิตพลังงานไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาคเล็กและในยาน พาหนะเพราะว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิคนี้มีประสิทธิภาพสูง ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวคล้อม สามารถทำงานได้ที่ อุณหภูมิต่ำและสามารถเริ่มเดินเครื่องได้เร็ว เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีโครงสร้างที่ซับซ้อนดังนั้น การทำความเข้าใจถึงกระบวนการที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีความสำคัญ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษา อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนโดย ใช้เทคนิคอิมพีแคนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ความถี่ที่ใช้ในการทคลองอยู่ในช่วง 50 มิลลิ เฮิรตซ์ ถึง 10 กิโลเฮิรตซ์ เพื่อที่จะระบุผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้า (0.55 – 0.8 โวลต์) อัตราการไหลของแก๊สเชื้อเพลิง (80 – 200 sccm) และอุณหภูมิของเซลล์ (39 – 70 องศา เซลเซียส) จึงทำการออกแบบการทคลองเป็นแบบ 2<sup>k</sup> แฟกทอเรียล ทำการทคลองที่ภาวะการให้ความชื้น อิ่มตัวและร้อยละ 60 ที่ฝั่งแอ โนคและแค โทคตามลำคับ ผลจากการทคลองพบว่าอุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้า และอันตรกิริยาของอุณหภูมิเซลล์กับอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเงนและแก๊สออกซิเงนส่งผลต่อ สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนั้นอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนยังส่งผลต่อ ้ ก่ากวามต้านทานโอห์มมิกและกวามต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ ในงานวิจัยนี้ได้หาสมการที่ใช้ อธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปรที่กล่าวมาข้างต้นกับความต้านทานชนิดต่างๆ และภาวะการทำงานที่ดีที่ สุดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

# จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลย

ภาควิชา เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา2548	

# # 4772222623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY KEY WORD: PEMFC / IMPEDANCE / EXPERIMENTAL DESIGN

> KENGKAJ PATTAMARAT: TESTING OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY PERFORMANCE BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. MALI HUNSOM 100 pp. ISBN 974-53-1326-2

The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is one of the most promising candidate as a clean and power source for small electrical devices and vehicles because of its high energy conversion efficiency, low or zero noxious emission of environmental pollutant, low operating temperature and relatively quick start-up. Due to the complexity in structure inside the PEMFC, the understanding of mechanism of fuel cell is more important. This work was carried out to study the influence of several parameters on the performance of the PEMFC by using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The applied frequency was in the range of 50 mHz-10 kHz. The experiments were conducted by using the 2<sup>k</sup> factorial design to identify the effects of various parameters including cell voltage (0.55-0.8 V), flow rates of gaseous fuels (80-200 sccm) and cell temperature (39-70 °C) at the saturated humidification condition and 60% humidification condition in the anode and cathode side, respectively. The preliminary results indicated that the cell temperature, the cell voltage and the interaction of cell voltage, flow rates of H2 and O2 had significant effect on the cell performance. In addition, the flow rate of  $O_2$  had a strong effect on the ohmic resistance ( $R_{\Omega}$ ) and the charge transfer resistance (R<sub>cl</sub>) in the system. The model equations describing the relationship of above parameters and various kinds of resistances in system and the optimum condition were determined in this study.

# จุฬาลงกรณมหาวทยาลย

Department ... Chemical Technology ......Student's signature... <u>kengkaj</u> Pattamarat. Field of study ... Chemical Technology ......Advisor's signature... <u>Maij</u> Huyem Academic year ... 2005 ... ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร. มะถิ หุ่นสม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ การทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง รวมทั้ง คณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง "การทคสอบสมรรถนะของหน่วยเมมเบรนประกอบขั้วไฟฟ้าโดยใช้อิมพี แดนซ์สดปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า" สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากโครงการ พัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และ เทกโนโลยี ศูนย์ปีโตรเลียมและเทคโนโลยี ปีโตรเกมีและศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ผู้ วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

งอกราบขอบพระกุณ ศาสตราจารย์ คร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการ สอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ คร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร. เก็จวลี พฤกษาทร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความ สมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะควกในการใช้ห้องปฏิบัติ การและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความ ช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจจนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพร<mark>ะคุณบิดา มารดา แล</mark>ะผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

¥د.	
หนา	
ทนเ	

บทกัดย่อภาษาไทย	ঀ
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ռ
สารบัญตาราง	ល្អ
สารบัญรูปภาพ	ป

# บทที่

1.	บทนำ	1
	1.1 ความเป็นมาแล <mark>ะความสำคัญของปัญหา</mark>	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
	1.3 ประโยชน์ที่กาดว่าจะได้รับ	2
	1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย	2
2.	วารสารปริทัศน์	4
	2.1 เซลล์เชื้อเพลิง	4
	2.1.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงและหลักการทำงาน	4
	2.2เซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	7
	2.2.1 หน่วยประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้า	8
	2.2.2 ชั้นแก๊สแพร่	10
	2.2.3 แผ่นช่องทางการใหลของแก๊ส	10
	2.2.4 แหวนกันรั่ว	10
	2.3 โพลาไรเซชัน	11
	2.4 อิมพีแคนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า	15
	2.4.1 ตัวต้านทาน	19
	2.4.2 ตัวเก็บประจุ	20
	2.4.3 Constant Phase Element	21

				หน้า
		2.4.4	อิมพีแคนซ์แบบวาเบิร์ก	21
		2.4.5	อิมพีแคนซ์แบบแทนเจนต์	21
		2.4.6	ขคลวดเหนี่ยวนำ	21
		2.4.7	รูปแบบของอิมพีแคนซ์ที่เกิดขึ้นในลักษณะต่างๆ	22
	2.5	วงจรสม	มมูลทางไฟฟ้า	25
	2.6	การวิเค	ราะห์ทางสถิติ	26
		2.6.1	การแจก <mark>แจงแบบ F</mark>	26
		2.6.2	การวิเคราะห์ความแปรปรวน	26
		2.6.3	การออกแบบการทคลองเชิงแฟกทอเรียล	28
		2.6.4	การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2 <sup>k</sup>	28
		2.6.5	การเพิ่มจุคศูนย์กลางให้แก่การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2 <sup>k</sup>	30
		2.6.6	แบบจำลองการถคถอย	31
		2.6.7	การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง	32
	2.7	งานวิจัย	บที่เกี่ย <mark>วข้อง</mark>	33
3.	อุปศ	າງທໍແລະ	วิธีการท <mark>ุด</mark> ลอง	35
	3.1	อุปกรถ	์การทดลอง	35
		3.1.1	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	35
		3.1.2	หน่วยทคสอบเซลล์เชื้อเพลิง	36
	3.2	เครื่องมิ	อที่ใช้ในการวิเคราะห์	37
	3.3	สารเคมี	ที่ใช้ในงานวิจัย	38
	3.4	ภาวะที่	ใช้ในการทคลอง	38
	3.5	ขั้นตอน	เการทำวิจัย	39
	3.6	ີວີ້ສີ່ຄາຮາ	าคลอง	40
		3.6.1	การทคสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโคยใช้เทคนิคอิม	
			พีแคนซ์สเปกโทรสโกปี	40
		3.6.2	ขั้นตอนภายหลังการทคลอง	43

	หน้า
4. ผลการทดลองและอภิปรายผมการทดลอง	44
4.1 ผลของอิมพีแคนซ์สเปกโทรสโกปี	44
4.2 ผลของตัวแปรต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลก	
เปลี่ยนโปรตอน	48
4.2.1 การวิเคราะห์ค <mark>วามแปรปรวนของก่</mark> ากวามต้านทานโอห์มมิก	50
4.2.2 การวิเค <mark>ราะห์ความแปรปรวนของค่าคว</mark> ามต้านทานเนื่องจากการถ่าย	
โอ <mark>นประจุ</mark>	61
4.2.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวเก็บประจุ	72
4.3 ภาวะที่ดีที่สุ <mark>ดในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมม</mark> เบรนแลกเปลี่ยน	
โปรตอน	79
4.4 วงจรไฟฟ้ <mark>า</mark> สมมูล	85
<ol> <li>สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ</li> </ol>	87
5.1 ผลของตัวแป <mark>รต่างๆ</mark>	87
5.2 ข้อเสนอแนะ	87
รายการอ้างอิง	89
ภาคผนวก	91
ภาคผนวก ก การหาค่าความต้านทานโอห์มมิก ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอน	92
ประจุและตัวเก็บประจุ	
ภาคผนวก ข การแปลงค่าตัวแปรจริงให้อยู่ในรูปตัวแปรเข้ารหัส	94
ภาคผนวก ค การคำนวณสมคุลน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง	95
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	100

พำลงกรณมหาวทยาลย

# สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ชนิคของเซลล์เชื้อเพลิง	6
2.2	องค์ประกอบของวงจรสมมูลทางไฟฟ้า	19
2.3	การวิเคราะห์ความแปรปรว <mark>นสำหรับปั</mark> จจัยเคียว แบบจำลองผลกระทบคงที่	27
2.4	รูปแบบทั่วไปของ <mark>การวิเคราะห์ความแ</mark> ปรปรวนของการออกแบบ	
	เชิงแฟกทอเรียลแบบ 2 <sup>k</sup>	29
3.1	การออกแบบก <mark>ารทคลอง</mark>	40
4.1	ผลการทดลองจากการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2 <sup>k</sup>	49
4.2	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความต้านทานโอห์มมิก	51
4.3	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของลอการิทึมของค่าความต้านทานโอห์มมิก	53
4.4	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ.	63
4.5	การวิเคราะห์ <mark>ความแปรปรวนของลอการิทึมของค่าความต้านทานเนื่องจากการ</mark>	
	ถ่ายโอนประจุ	65
4.6	การวิเคราะห์ความ <mark>แปรปรวนของตัวเกีบประจุ</mark>	73
4.7	การวิเคราะห์ความแปร <mark>ปรวนของลอการิทึม</mark> ของตัวเก็บประจุ	75
4.8	ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่สัมพันธ์กับผลตอบสนองที่ถูกให้ความ	
	สำคัญระคับ 5	82
4.9	ผลของการหาภาวะที่ดีที่สุดในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	84
4.10	องค์ประกอบต่างๆของวงจรไฟฟ้าสมมูล	86

# สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	การเคลื่อนที่ของไอออนและอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด	7
2.2	เซลล์เดี่ยว (Single cell) ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	8
2.3	โครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน	9
2.4	โครงสร้างของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูคซึมน้ำเอาไว้	9
2.5	หลักการทำงานขอ <mark>งเซลล์เชื้อ</mark> เพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	11
2.6	โพลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนเปลี่ยน โปรตอน	12
2.7	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า – ศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิง	
	ทฤษฎี	15
2.8	Nyquist plot	17
2.9	รูปแบบอิมพีแคนซ์ของระบบเคมีไฟฟ้า	23
2.10	รูปแบบของอิมพีแคนซ์ของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนในแก๊สเชื้อ	
	เพลิง	24
2.11	รูปแบบของอิมพี <mark>่แคนซ์ของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่</mark> เกิดน้ำท่วม	24
2.12	วงจรสมมูลของเซลล์ไฟฟ้าเคมีและการแยกย่อย $Z_f$ เป็น $R_s$ และ $C_s$ หรือ $R_{ct}$ และ	
	Z <sub>w</sub>	25
2.13	การออกแบบรูปผสมจุคศูนย์กลางสำหรับ 3 ตัวแปร	31
3.1	เซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้ในการทคลอง	35
3.2	หน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง	37
3.3	เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ที่ใช้ในการทดลอง	38
3.4	แผนภาพการใหลของแก๊สของหน่วยทคสอบเซลล์เชื้อเพลิง	42
4.1	Nyquist plot เปรียบเทียบผลของอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนที่ 80 sccm	
	(▲) 200 sccm (◆) เมื่อใช้อัตราการใหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ศักย์	
	ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ อุณหภูมิ 39 องศาเซลเซียส	45
4.2	Nyquist plot แก๊สไฮโครเจนเท่ากับ 80 sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ อุณหภูมิ 39	
	องศาเซลเซียส อัตราการ ใหลของแก๊สออกซิเจน (▲) 80 sccm (◆) 200 sccm	45

รูปที่		หน้า
4.3	Nyquist plot เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ 39 องศาเซลเซียส (▲) และ 70	
	องศาเซลเซียส (•) ที่อัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนและแก๊สออกซิเจนเท่า	
	กับ 80 sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์	46
4.4	Nyquist plot เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ 39 องศาเซลเซียส (*) และ 70 องศา	
	เซลเซียส (▲) ที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80	
	sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ ที่ความชื้นอิ่มตัวทั้งสองฝั่ง	47
4.5	Nyquist plot เปรีย <mark>บเทียบผลของศักย์ไฟฟ้าที่ 0.55</mark> โวลต์ (▲) และ 0.8 โวลต์	
	(•) เมื่อใช้ที่อั <mark>ตราการไหลข</mark> องแก๊สไฮโครเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80	
	sccm อุณหภูมิ 39 องศาเซลเซียส	47
4.6	กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้างในการวิเคราะห์ความแปรปรวน	
	ของค่าความต้านทานโอห์มมิก	52
4.7	กราฟของส่วนต <sub>ุ</sub> กค้างกับค่าที่ถูกทำนายของความต้านทานโอห์มมิก	52
4.8	กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกก้างในการวิเคราะห์ความแปรปรวน	
	ของค่าลอการิทึมของความต้านทานโอห์มมิก	54
4.9	กราฟของส่วนตก <mark>ค้</mark> างกับค่าที่ถูกทำนายของค่าถอการิทึมของความต้านทาน	
	โอห์มมิก	55
4.10	ผลของอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก	56
4.11	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก	56
4.12	ผลของศักย์ไฟฟ้าต่อค่าความด้านโอห์มมิก	57
4.13	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนกับอัตราการไหล	
	ของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก	58
4.14	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อ	
	ค่าความต้านทานโอห์มมิก	59
4.15	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สออกซิเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อ	
	ี้ ค่าความต้านทานโอห์มมิก	60
4.16	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สออกซิเจนกับศักย์ไฟฟ้าที่มี	
	ต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก	60

IJ

รูปที่	
4.17	กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้างในการวิเคราะห์ความแปรปรวน
	ของค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ
4.18	กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของความต้านทานเนื่องจากการถ่าย
	โอนประจุ
4.19	กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกก้างในการวิเกราะห์ความแปรปรวน
	ของค่าลอการิทึมขอ <mark>งความต้านทานเนื่องจาก</mark> การถ่ายโอนประจุ
4.20	กราฟของส่วนตก <mark>ค้างกับค่าที่</mark> ถูกทำนา <mark>ยของค่าลอ</mark> กการิทึมของความต้านทาน
	เนื่องจากการถ่ <mark>ายโอนประจุ.</mark>
4.21	ผลของอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการ
	ถ่ายโอนประจุ
4.22	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ
4.23	ผลของศักย์ใฟฟ้าต่อ <mark>ค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่าย</mark> โอนประจุ
4.24	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับอัตราการใหล
	ของแก๊สออกซิเ <mark>จนที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ</mark>
4.25	ผลของอันตรกิริย <mark>าระหว่างอัตราการใหลของแก๊</mark> สไฮโครเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อ
	ค่าความต้ำนทานเนื่อ <mark>งจากการถ่ายโอนประจุ</mark>
4.26	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับศักย์ที่มีต่อค่า
	ความต้ำนทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ
4.27	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่อง
	จากการ ถ่ายโอนประจุ
4.28	กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกก้างในการวิเกราะห์กวามแปรปรวน
	ของตัวเก็บประจุ
4.29	กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของตัวเก็บประจุ
4.30	กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้างในการวิเคราะห์ความแปรปรวน
	ของค่าลอการิทึมของตัวเก็บประจุ
4.31	กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของค่าลอการิทึมของตัวเก็บประจุ
4.32	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อตัวเก็บประจุ
4.33	ผลของศักย์ไฟฟ้าต่อตัวเก็บประจุ

**ຈິ** 

รูปที่		หน้า
4.34	ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อ	
	ตัวเก็บประจุ	79
4.35	โปรแกรม Design-Expert 6.0.10 ที่ใช้ในการคำนวณหาภาวะที่เหมาะสมในการ	
	ทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	80
4.36	การให้ความสำคัญกับผลตอบสนองของโปรแกรม Design – Expert	81
4.37	Nyquist plot ที่ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่างๆ โดยที่ภาวะที่ 1 (•)	
	ภาวะที่ 2 (x) และภาวะที่ 3 (*)	82
4.38	โพลาไรเซชัน <mark>ของเซลล์เชื้อเ</mark> พลิงที่ภาวะต่างๆ โดยที่ (▲) คือภาวะที่ 1(•) คือ	
	ภาวะที่ 2 แล <mark>ะ (■) คือภาวะที่ 3</mark>	83
4.39	ความสัมพัน <mark>ธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแส</mark> ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่	
	อัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนเท่ากับ 94 sccm อัตราการไหลของแก๊ส	
	ออกซิเจนเท่ากับ 140 sccm อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียส เมื่อให้ความชื้นฝั่ง	
	แคโทคร้อยล <mark>ะ 60 กำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 0.4 วัตต์</mark>	85
4.40	วงจรไฟฟ้าสมมู <mark>ลของเซลล์เชื้อเพลิงที่</mark> ภาวะการทำงานที่ดีที่สุด	86
ก1	ตัวอย่าง Nyquist plot ที่ใช้ในการหาก่ากวามต้านทานและตัวเก็บประจุ ที่อัตรา	
	การใหลของแก๊สไฮโค <mark>รเจนและแก๊สออกซิ</mark> เจนเท่ากับ 80 sccm อุณหภูมิ 39	
	องศาเซลเซียส ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์	92
ค1	รูปที่ ค1 การทำสมคุลมวลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง	95

ฑ

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย บทที่ 1

บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากในปัจจุบันมีการใช้พลังงานกันมากทั้งในภาคอุตสาหกรรม การคมนาคมขนส่ง และ ในครัวเรือน ทำให้มีการกาดการณ์ว่าอีกไม่นานโลกจะต้องประสบปัญหาการขาดแคลนพลังงาน และ อีกปัญหาหนึ่งที่ตามมาจากการใช้พลังงานคือ ปัญหาสิ่งแวคล้อมที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของ เครื่องขนต์และเครื่องจักรต่าง ๆ ทำให้เกิดมลพิษขึ้น ไม่ว่าจะเป็นมลพิษทางอากาศหรือกากของเสียที่ได้ จากกระบวนการ เช่น แก๊สการ์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดภาวะปรากฏ การณ์เรือนกระจก (Green house effect) ส่งผลให้เกิดปัญหาโลกมีอุณหภูมิสูงและร้อนขึ้น ด้วยเหตุนี้ทำ ให้ทั่วโลกได้มีการก้นคว้าหาพลังงานทดแทนแหล่งใหม่ที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงหรือดีกว่าแหล่งพลัง งานเดิม ซึ่งทางเลือกอันหนึ่งก็คือเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเอง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นหน่วยผลิตพลังงานใหม่อีกชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจอย่าง มากในปัจจุบัน หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง คือ ทำหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลัง งานไฟฟ้าได้โดยตรงด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมี (Electrochemical process) โดยปราสจากกระบวนการ เผาไหม้ (Combustion) เซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงกัน คือ สามารถผลิต ขึ้นเป็นหน่วยเล็ก ๆ แล้วนำมาต่อเข้าด้วยกันในกรณีที่ต้องการเพิ่มกำลังการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่เซลล์ เชื้อเพลิงมีลักษณะที่แตกต่างกับแบตเตอรี่ตรงที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มี การป้อนเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ใน เซลล์เชื้อเพลิงจะไม่ถูกใช้หมดไป ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีประสิทธิภาพในการให้พลังงานสูง และเป็น แหล่งพลังงานที่สะอาดเนื่องจากผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นคือน้ำและความร้อนเท่านั้น นอกจากนี้การ ทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงยังไม่ก่อปัญหาทางด้านมลภาวะอีกด้วย ตลอดการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะ ไม่มีเสียงดังรบกวนเนื่องจากไม่มีอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนที่เคลื่อนที่จึงสามารถลดปัญหาอันเนื่องจากแรง เสียดทาน รวมถึงปัญหาของการซ่อมบำรุงรักษาลดลง

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงกันอย่างกว้างขวางและต่อเนื่อง ตั้งแต่วัตถุ ดิบที่ใช้เป็นองก์ประกอบพื้นฐาน ตัวเร่งปฏิกิริยา การประกอบเซลล์ รวมถึงการทดสอบสมรรถนะของ เซลล์เชื้อเพลิงที่ผลิตได้ ปัญหาที่พบในกระบวนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงคือ เซลล์มีประสิทธิภาพต่ำ จึง ต้องมีการศึกษาค้นคว้าว่าอะไรเป็นปัจจัยที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพค่ำ การวิเคราะห์ สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้หลายวิธี เช่น แมสสเปกโทรสโกปี (Mass spectroscopy, MS), ไซคลิกโวล์แทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) และ อิมพีแคนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) เป็นด้น โดยวิธี MS เป็นการวิเคราะห์เพื่อสังเกต ปริมาณมวลของสารตั้งค้นหรือผลิตภัณฑ์ที่สามารถระเหยเป็นไอได้ของปฏิกิริยา โดยที่การทำ MS จะ ทำร่วมกับ CV เพื่อให้ได้ข้อมูลเพิ่มขึ้นในการนำมาวิเคราะห์ ผลที่ได้จากการทำ MS จะเป็นสัญญาณ มวลที่เปลี่ยนแปลงไปตามศักย์ไฟฟ้า ข้อเสียของวิธีนี้คืออุปกรณ์ที่ใช้มีความซับซ้อนและมีจำนวนค่อน ข้างมากทำให้ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ค่อนข้างสูง ส่วน CV เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า อิมพีแคนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์องค์

ขมพแตนซลเบก เทรล เกบเซงเคม เพพ แบนวรทมบระสทรภาพสูง เนการวเคร เะหองค ประกอบภายในของเซลล์และสามารถหาความด้านทานภายในเซลล์ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกถึงสมรรถนะการ ทำงานของเซลล์ได้

#### 1.2 วัตถุประสงค์

- ศึกษาการใช้เทคนิคอิมพีแคนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้าซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ในการ
   วิเคราะห์หน่วยเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้า
- สึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอนโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า
- 3. หาภาวะที่เหมาะสมในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

### 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1. ได้องก์ความรู้ใหม่ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง
- 2. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

#### 1.4 วิชีดำเนินงานวิจัย

- 1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่มีในอดีตทั้งในและต่างประเทศ
- ศึกษาโปรแกรม Frequency Respond Analyser (FRA) และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยคือ หน่วย ทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test Station) และเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

- สึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในทางการค้าโดยใช้อิมพีแดนซ์ สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า และการออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>k</sup> factorial โดยปัจจัยที่ทำการ ศึกษามีดังนี้
  - อัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจน (80-200 sccm)
  - อัตราการใหลของแก๊สออกซิเจน (80-200 sccm)
  - อุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง (39-70 องศาเซลเซียส)
  - ศักย์ไฟฟ้า (0.55-0.8 โวลต์)
- 4. หาภาวะที่เหมาะสมของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ส่งผลให้มีสมรรถนะดีที่สุดโดยใช้ โปรแกรม Design-Expert
- เขียนวงจรไฟฟ้าสมมูลของภาวะที่เหมาะสมของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
- วิเคราะห์ผลการทดลอง สรุปผลและเขียนวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

#### วารสารปริทัศน์

## 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงจัคเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบกัลวานิก (Galvanic cell) ซึ่งพลังงานอิสระของ ปฏิกิริยาเคมีจะถูกเปลี่ยนไปเป็นกระแสไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปส์ (Gibbs free energy) ของปฏิกิริยาเคมีมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์ดังสมการที่ (2.1) [Larminie , 2003]

$$\Delta G = -nF\Delta u_0 \tag{2.1}$$

เมื่อ *n* คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่มีส่วนร่วมในปฏิกิริยา *F* คือ ค่าคงที่ของฟาราเคย์มีค่าเท่ากับ 96485 คูลอมบ์ / โมล  $\Delta u_0$ คือ ความต่างศักย์สมคุลทางอุณหพลศาสตร์ของเซลล์ในกรณีที่ไม่ปรากฏ การไหลของกระแสไฟฟ้า

### 2.1.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงและหลักการทำงาน

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ชนิดตามประเภทอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ [Barbir, 2005] คือ

• เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลกาไลน์ (Alkaline fuel cells, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้ โพแทสเซียมไฮครอกไซค์เป็นอิเล็กโทรไลต์ สำหรับสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นสามารถใช้ได้หลายตัว เช่น นิเกิล (Ni) เงิน (Ag) ออกไซค์ของโลหะและโลหะมีตระกูล เป็นต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว แอโนดและแกโทดเป็นดังสมการที่ (2.2) และ (2.3) ตามลำดับ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดได้ถูกนำมาใช้ งานจริงในปี ค.ศ.1960 ในยานอวกาศ Apollo

$$2H_2(g) + 4OH(l) \rightarrow 4H_2O(l) + 4e^{-1}$$
 (2.2)

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$$
 (2.3)

• เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cells, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิง ชนิดนี้ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งทางด้านแอโนดและ ขั้วแกโทด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่ (2.4) และ (2.5) อุณหภูมิในการทำงานอยู่ระหว่าง 150 ถึง 220 องศาเซลเซียส ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้มีการนำมาใช้เป็นแหล่งผลิตกระแสไฟฟ้า ตามอาการต่างๆ

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
(2.4)

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$
 (2.5)

• เซลล์เชื้อเพลิงชนิคการ์บอเนตหลอม (Molten corbonate fuel cells, MCFC) เซลล์เชื้อ เพลิงชนิคนี้ใช้สารประกอบของแอลกาไลน์ (ลิเทียม โซเคียม หรือโพแทสเซียม) กับการ์บอเนตเป็น อิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิการทำงานอยู่ระหว่าง 600 ถึง 700 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิสูงเช่นนี้ ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เร็ว ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่ (2.6) และ (2.7) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะถูกพัฒนาต่อให้ เป็นแหล่งผลิตพลังงานพื้นฐานต่อไป

$$H_2(g) + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2(g) + H_2O + 2e^{-}$$
 (2.6)

$$1/2 O_2(g) + CO_2(g) + 2e^{-} \rightarrow CO_3^{-2}$$
 (2.7)

 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิด นี้ใช้ออกไซด์ของโลหะที่ไม่มีรูพรุนเป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยทั่วไปแล้วจะใช้ยิตเตรียมออกไซด์และ เซอโคเนียมออกซ์ (ZrO<sub>2</sub>) อุณหภูมิการทำงานอยู่ระหว่าง 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาที่ เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่ (2.8) และ (2.9)

$$aH_2(g) + bCO(g) + (a+b)O^2 \rightarrow aH_2O(g) + bCO_2(g) + 2(a+b)e^-$$
 (2.8)

$$1/2(a+b)O_2(g) + 2(a+b)e^- \rightarrow (a+b)O^{2-}$$
 (2.9)

• เซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงชนิคพอลิเมอร์ของแข็ง (Solid polymer fuel cells, SPFC) เป็น

เซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถ ทำงานได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ เป้าหมายหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เพื่อที่จะนำมาประยุกต์ ใช้กับยานพาหนะ และด้วยขนาดที่เล็กจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นแหล่งให้พลังงานกับอุปกรณ์ ไฟฟ้าได้ สำหรับรายละเอียดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้กล่าวในหัวข้อ 2.2

นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 5 ชนิดยังสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มตามอุณหภูมิการ ทำงานได้ดังนี้

- เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิค่ำจะทำงานที่อุณหภูมิ 80-200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เซลล์เชื้อ เพลิงชนิดแอลกาไลน์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนซึ่งเหมาะที่จะใช้กับยาน อวกาศและรถยนต์

- เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูงจะทำงานที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส ได้แก่ เซลล์ เชื้อเพลิงชนิคคาร์บอเนตหลอม เซลล์เชื้อเพลิงชนิคออกไซค์ของแข็ง เป็นต้น ซึ่งเหมาะในกรณีที่ ต้องการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อนในปริมาณมาก

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ใอออนที่ เคลื่อนที่	อุณหภูมิในการใช้งาน (องศาเซลเซียส)	ลักษณะการใช้งาน
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์	ОН	50-200	ใช้ในยานอวกาศ เช่น ยาน อวกาศ กระสวยอวกาศ
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรด ฟอสฟอริก	$\operatorname{H}^{+}$	150-220	ใช้ในระบบ CHP* ขนาด 200 กิโถวัตต์
เซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรน แลก เปลี่ยนโปรตอน	H	50-100	ใช้ในยานพาหนะ อุปกรณ์ที่มี การเคลื่อนที่และระบบ CHP* ขนาดเล็ก
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนต หลอมเหลว	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	600-700	เหมาะสำหรับระบบ CHP* ขนาดกลางถึงขนาดใหญ่
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของ แข็ง	02-	800-1000	เหมาะสำหรับระบบ CHP* ทุก ขนาด ตั้งแต่ 2 กิโลวัตต์ จนถึง หลายกิโลวัตต์

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [Larminie, 2003]

\* การทำงานร่วมของความร้อนและกำลังไฟฟ้า

ตารางที่ 2.1 แสดงการสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดและลักษณะการประยุกต์ใช้งาน ส่วนรูปที่ 2.1 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง และการเคลื่อนที่ของไอออนผ่าน อิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.1 การเคลื่อนที่ของไอออนและอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิค [Barbir, 2005]

## 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือเซลล์เชื้อเพลิงชนิคพอลิเมอร์ของ แข็งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานที่อุณหภูมิและความคันต่ำซึ่งต้องมีการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิคนี้มีค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าสูง แต่มีภาวะการทำงาน ที่อุณหภูมิและความคันต่ำ คือ อยู่ในช่วง 60-100 องศาเซลเซียส, 1 - 2 บรรยากาศ [Larminie, 2003] เซลล์เชื้อเพลิงชนิคนี้ประกอบค้วยโครงสร้างหลัก 4 ส่วนใหญ่ๆ คือ หน่วยประกอบเมมเบรนและ ขั้วไฟฟ้า ชั้นแก๊สแพร่ แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สและแผ่นกันรั่ว ดังแสคงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 เซลล์เคี่ยว (Single cell) ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอน [Litster, 2004]

## 2.2.1 หน่วยประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้า (Membrane electrode assembly, MEA)

หน่วยประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเป็นส่วนที่สำคัญมากในเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากเป็น ส่วนที่เกิดปฏิกิริยาและการถ่ายโอนประจุ โดยที่มีส่วนประกอบอยู่ 4 ส่วนคือ

ขั้วแอโนด (Anode) ทำหน้าที่เป็นขั้วลบ โดยที่ขั้วจะมีส่วนที่ติดกับสารเร่งปฏิกิริยาฉาบ
 อยู่บนผิวหน้าของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ขั้วไฟฟ้าจะส่งอิเล็กตรอนซึ่งได้จากปฏิกิริยาที่
 (2.4)

• ขั้วแคโทด (Cathode) ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก โดยที่ขั้วจะมีส่วนที่ติดกับสารเร่งปฏิกิริยา ฉาบอยู่บนผิวหน้าของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ขั้วไฟฟ้าจะทำการรับอิเล็กตรอนที่ไหลกลับ มาจากวงจรภายนอก รับโปรตอนและแก๊สออกซิเจนเกิดปฏิกิริยาที่ (2.5) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ

• เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Electrolyte) เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีโครงสร้าง หลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือ ฟลู ออโรเอทิลีน (Fluoroethylene) การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยการให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของ ไฮโครเจนในโมเลกุลของเอทิลีน เรียกกระบวนการนี้ว่าเปอร์ฟลูออริเนชัน (Perfluorination) ได้ โครงสร้างที่เรียกว่า เตตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้ พอลิเมอร์ที่เรียกว่า พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE นอกจากนี้จะ ทำโดยการเพิ่มส่วนของซัลโฟเนต (Sulfonate) ซึ่งได้มาจากกรคซัลโฟนิก (Sulfonic acid) ดังแสดง ในรูปที่ 2.3 โมเลกุลของกรคซัลโฟนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของ พอลิเมอร์กลายเป็นหมู่ SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ใน ส่วนปลายนี้เป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูคซึมโมเลกุลของน้ำไว้



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน [Larminie, 2000]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซึมน้ำเอาไว้ [Larminie, 2000]

รูปที่ 2.4 แสดงส่วนที่ชอบน้ำของพอลิเมอร์ซึ่งจะทำหน้าที่ดูดซึมน้ำไว้ในอิเล็กโทรไลต์ โดยส่วนนี้จะมีแรงพันธะในการยึดกันระหว่างหมู่ SO<sub>3</sub> กับโปรตอนอ่อนลง ทำให้โปรตอน สามารถเกลื่อนที่ได้ เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำหน้าที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีสมบัติ ดังต่อไปนี้

- มีค่าการนำไอออนสูง แต่มีค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำ
- มีค่าการแพร่ของแก๊สต่ำ
- มีขนาคที่แน่นอน (ไม่มีการบวม)

- มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง
- มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ
- มีค่าความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำหรือมีความต้านทานต่อการเกิด
   ดีไฮเดรชัน (Dehydration)
- มีความด้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชันและไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)
- มีค่าการถ่ายเทไอออนบวกสูง
- พื้นผิวของเมมเบรนต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดี
- มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity)

• สารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) หน้าที่หลักของสารเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ทำหน้า ที่ดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และเป็นบริเวณที่ใช้ในการ เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ซึ่งในที่นี้จะหมายถึงพื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่แล้ว สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะเป็นผงแพลทินัมเคลือบอยู่บนเมมเบรน แลกเปลี่ยน โปรตอน เนื่องจากแพลทินัมมีความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโครเจนได้ดีมาก ทำให้โมเลกุล ของไฮโครเจนแตกออกเป็นอะตอมเกาะอยู่ที่ผิวของโลหะ ซึ่งอะตอมของไฮโครเจนนี้จะว่องไวต่อ การเข้าทำปฏิกิริยามากกว่าโมเลกุลของไฮโครเจน และการใช้แพลทินัมแบบผงละเอียดนั้นจะช่วย ในการเพิ่มพื้นที่ผิว ทำให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น สำหรับขั้วแคโทคนั้น สารเร่ง ปฏิกิริยาที่ใช้ก็ยังคงเป็นผงแพลทินัม เนื่องจากยังมีความเหมาะสมอยู่มากกว่าสารเร่งปฏิกิริยาชนิด อื่นๆ

2.2.2 ชั้นแก๊สแพร่ (Gas diffusion layer) เป็นส่วนที่ช่วยให้แก๊สเชื้อเพลิงและสาร ออกซิแคนซ์สามารถแพร่กระจายไปทั่วบริเวณขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น โดยทำจากวัสดุที่มีส่วนที่ไม่ชอบ น้ำ มีความเป็นรูพรุนสูงและมีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนสูง

2.2.3 แผ่นช่องทางการใหลของแก๊ส (Flow field plate) ช่องทางใหลของแก๊สเพื่อช่วย กระจายแก๊สให้สัมผัสกับขั้วอิเล็กโทรดได้อย่างทั่วถึง

2.2.4 แหวนกันรั่ว (Seal) ใช้สำหรับป้องกันการรั่วซึมของแก๊สออกจากเซลล์เชื้อเพลิง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงในรูป 2.5 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ (2.4) และ (2.5)

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
(2.4)

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$
(2.5)





น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์มากับแก๊สทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับ ความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำ ให้มีความชื้น เพราะกระบวนการนำไอออนของเมมเบรนจะเกิดขึ้นไม่ได้หากเมมเบรนไม่มีน้ำ

#### 2.3 โพลาไรเซชัน (Polarization) [Larminie, 2003]

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อ เพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้น ๆ แต่ก่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จาก เซลล์เชื้อเพลิงจะมีก่าไม่เท่ากับก่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี หรือที่ได้จากกระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโครเจนกับแก๊สออกซิเจนจะได้ก่ากวาม ต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีประมาณ 1.229 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าจริงที่จ่ายให้กับวงจร ภายนอกกับค่าศักย์ไฟฟ้าตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟ ฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) การลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่ เรียกกว่า โพลาไรเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและ ขั้วแกโทด ทำให้ก่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (*E*<sub>cell</sub>) สามารถ เขียนได้ดังสมการ (2.10)

$$E_{cell} = E_{cell}^{O} - \left|\varepsilon_{c}\right| - \left|\varepsilon_{a}\right| - ir$$
(2.10)

โดยที่	$E^{O}_{cell}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน
			ไฮโดรเงน (โวลต์)
	$\mathcal{E}_{c}$	คือ	์ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทค (โวลต์)
	$\mathcal{E}_{a}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนค (โวลต์)
	ir	คือ	เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความค้านทานภายใน
			เซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง มาเขียน กราฟ โพลาไรเซชันจะแสดงได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โพลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนเปลี่ยนโปรตอน [Wood และคณะ, 1998]

จากรูปที่ 2.6 พบว่าที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่า น้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีเนื่องมาจากเกิดการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Fuel cross over) ระหว่าง ขั้วแอโนดและขั้วแกโทดผ่านเมมเบรน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้ว ไฟฟ้า เช่น เมื่อแก๊ส ไฮโดรเจนแพร่ข้ามไปยังขั้วแกโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ประกอบกับ ฝั่งขั้วแกโทดมีแก๊สออกซิเจน จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแกโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแส ไฟฟ้าภายใน (Internal current) [Larminie, 2000] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแกโทด เช่น เดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจน ก็จะเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่น เดียวกัน จึงทำให้ก่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีก่าลดลงโดยเรียกก่าศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.6 พบว่าจะมีการลดลงของศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากการเกิดโพลาไรเซชัน โดยเมื่อสังเกตจากกราฟจะพบว่าสามารถแบ่งช่วงการเกิด โพลาไรเซชันออกได้เป็น 3 ช่วงคือ

 โพลาไรเซชันทางเคมี (Chemical polarization) เป็นการสูญเสียเนื่องมาจากการเกิด ปฏิกิริยาทางเคมี (Activation losses) ที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงเกิดขึ้น เนื่องมา จากอัตราเร็วของปฏิกิริยา ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและ กระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิด โพลาไรเซ ชันในทางเคมีมาก ศักย์ไฟฟ้าที่สูญเสียเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถหาได้จากสมการ ของทาเฟล (Tafel equation) ดังสมการที่ 2.11

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \tag{2.11}$$

$$A = \frac{RT}{2\alpha F}$$
(2.12)

โดยที่

 $i_0$ 

คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแถกเปลี่ยน (Exchange current density)

- lpha คือ ค่าคงที่การถ่ายโอนประจุ
- F คือ ค่าคงที่ของฟาราเคย์ (96485 คูลอมป์ต่อโมล)
- T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
- R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูล/โมล.เคลวิน)

2. โพลาไรเซชันเนื่องจากความด้านทาน (Resistance polarization) เป็นการสูญเสียศักย์ไฟ ฟ้าเนื่องจากความด้านทานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วน เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ความด้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอน ผ่านเยื่อเมมเบรน (Ohmic loss) ศักย์ไฟฟ้าที่สูญเสียเนื่องจากความด้านทานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อ เพลิงสามารถหาได้จากสมการที่ (2.13)

$$\Delta V_{ohm} = ir \tag{2.13}$$

โดยที่ *i* คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมป์/ตารางเซนติเมตร, mA/cm<sup>2</sup>) *r* คือ ความต้านทานพื้นที่จำเพาะ (กิโลโอห์มตารางเซนติเมตร, kΩcm<sup>2</sup>)

วิธีในการลดโพลาไรเซชันเนื่องจากความด้านทานในส่วนของขั้วไฟฟ้าทำได้โดยการเลือก ใช้ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Supporter) และตัวสะสมกระแสไฟฟ้าให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงๆ เพื่อลดแรงด้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ส่วนของอิเล็กโทรไลต์ควรออกแบบให้มีขนาด บาง เพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มความชื้นในอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้การ เคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น

3. โพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization) เป็นการสูญเสียที่เกิด ขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Mass transport หรือ Concentration losses) ที่ บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าลดลง ทำให้มีปริมาณสารตั้งต้นไม่เพียงพอในการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้ เกิดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดขึ้น (Limiting current density, i) เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้า ลดลง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.14)

$$\Delta V_{t\,rans} = -\frac{RT}{2F} \ln(1 - \frac{i}{i_l}) \tag{2.14}$$

โดยที่ i<sub>i</sub> คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด

ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่มีปัญหานี้เกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็น ตัวออกซิใดส์จะเกิดปัญหานี้ขึ้นเนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อ ใช้อากาศเป็นสารออกซิใดส์จำเป็นจะต้องมีออกแบบช่องทางเดินแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ เพื่อให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่เข้าไปยัง บริเวณขั้วไฟฟ้าให้มากที่สุด

#### 2.4 อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy) [Barsoukov และ Macdonald, 2005]

อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการ วิเคราะห์ลักษณะของระบบเคมีไฟฟ้าโดยอาจจะช่วยแยกแยะอิทธิพลของลักษณะทางกายภาพและ ปรากฏการณ์ทางเคมีที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งในการทำงาน ด้วยการทดลองเพียงขั้นตอนเดียวก็ได้รวบ รวมช่วงความถี่ที่ใช้งานไว้อย่างเพียงพอ

เมื่อไม่กี่ปีมานี้ EIS ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในด้านวัสดุศาสตร์ โดยมักใช้ใน การศึกษาลักษณะการเกลือบ แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง และการกัดกร่อน อีกทั้งได้รับความนิยมเป็น อย่างสูงในการวิเคราะห์การแพร่ของไอออนผ่านเยื่อและการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ

หลักการของวิธีการวัค โดยใช้อิมพีแคนซ์สเปกโทรส โกปีเชิงเคมีไฟฟ้ามีหลักการคล้ายกับ วิธีอิมพีแคนซ์ทั่วไป ซึ่งจะให้สัญญาณกระคุ้นในรูปฟังก์ชันไซน์ที่มีค่าแอมพลิจูดค่ำไปยังระบบภาย ใต้การวิเคราะห์ และวัคการตอบสนองในรูปของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ที่สน ใจ จากรูปที่ 2.7 จะแสดงกราฟเส้นโค้งของกระแสไฟฟ้า - ศักย์ไฟฟ้า ของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิง ทฤษฎี โดยที่ *I*<sub>0</sub> คือ กระแสไฟฟ้ากระแสตรง *E*<sub>0</sub> คือ ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง *เ*ดคือ ความถี่เชิงมุม *t* คือเวลา และ *d*คือการเลื่อนเฟส (Phase shift)



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า – ศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี [Application notes: Electrochemical impedance spectroscopy (On-line)]

กลื่นรูปไซน์ที่มีแอมพลิจูดค่ำของ  $\Delta E \sin(\omega t)$  ณ ความถี่ก่าหนึ่ง ได้เป็นส่วนที่เพิ่มเติมเข้า ไปในก่าศักย์ไฟฟ้า  $E_0$  ส่งผลให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าเป็นกลื่นรูปไซน์ของ  $\Delta I sin(\omega t + \phi)$  เพิ่มเติมเข้าไปในก่า  $I_0$  การตอบสนองของก่ากระแสไฟฟ้าจะเลื่อนไปตามศักย์ไฟฟ้าที่ ให้ ก่าอิมพีแดนซ์ของระบบสามารถกำนวณได้จาก กฎของโอห์ม (Ohm's Law) ดังสมการ (2.15)

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$
(2.15)

ค่าอิมพีแดนซ์เป็นปริมาณเชิงซ้อนกับขนาดและการเลื่อนเฟสซึ่งขึ้นกับความถี่ของสัญญาณ โดยทั่วไปในระบบเคมีไฟฟ้าจะใช้ช่วงความถี่ประมาณ 100 กิโลเฮิรตซ์ ไปจนถึง 0.1 เฮิรตซ์ ดังที่ ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่า Z(a) เป็นปริมาณเชิงซ้อนจึงสามารถแสดงได้ในพิกัดเชิงขั้ว อิมพีแดนซ์ของ ข้อมูลโดยสามารถเขียนได้ในรูป

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{\phi(\omega)}$$
(2.16)

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$
(2.17)

เมื่อ  $Z_{f}(\omega)$  คือส่วนจริง (Real part) ของอิมพีแคนซ์ที่ความถี่  $\omega$ และ  $Z_{j}(\omega)$  คือส่วนจินตภาพ (Imaginary part) ที่ความถี่  $\omega$  และ  $j = \sqrt{-1}$ 

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ เรียกว่า Nyquist plot ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ก) ข้อดีของ Nyquist plot คือสามารถแสดงภาพรวมของข้อมูล ได้อย่างรวดเร็วและยังสามารถอธิบายได้ในเชิงคุณภาพ โดยที่แกนของส่วนจริงจะมีค่าเท่ากับแกน ของส่วนจินตภาพเพื่อจะไม่ไปบิดเบือนรูปร่างของเส้นกราฟ ทั้งนี้รูปร่างของเส้นกราฟมีความ สำคัญในการอธิบายเชิงคุณภาพของข้อมูล ข้อเสียของ Nyquist plot คือการไม่ได้แสดงมิติของ ความถี่ ทางหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหานี้สามารถทำได้โดยระบุค่าความถี่ลงไปบนกราฟเลย

ส่วนค่าสัมบูรณ์ของอิมพีแคนซ์และการเลื่อนของเฟสจะเขียนได้ในรูปฟังก์ชันของความถี่ โดยทั้งสองกราฟสามารถเขียนรวมกันได้ในรูปของ Bode plot คังแสคงในรูปที่ 2.8 (ข) ซึ่งจะทำให้ การแสดงผลของข้อมูลมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างการแสดงผลของข้อมูลในรูป ของ Nyquist Plot และ Bode Plot เป็นไปตามสมการ

$$\left|Z(\omega)\right|^{2} = \left(Z_{r}(\omega)\right)^{2} + \left(Z_{i}(\omega)\right)^{2}$$
(2.18)

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_j(\omega)}{Z_r(\omega)}$$
(2.19)

$$Z_{\rm r}(\omega) = |Z(\omega)|\cos\phi \qquad (2.20)$$

$$Z_{i}(\omega) = |Z(\omega)|\sin\phi \qquad (2.21)$$



รูปที่ 2.8 Nyquist plot (ก) และ Bode plot (ข) [Application notes: Electrochemical impedance spectroscopy (On-line)]

โดยทั่วไปการทดลองอิมพีแดนซ์ของระบบไฟฟ้าเคมีจะประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี (หรือ ระบบภายใต้การวิเคราะห์) เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat) หรือเครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้า (Galvanostat) และเครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่ (Frequency Response Analyzer, FRA) ทั้งนี้ เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะใช้กลื่นรูปไซน์และการวิเคราะห์การตอบสนอง ของระบบเพื่อระบุอิมพีแดนซ์ของระบบ

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทคลองอิมพีแคนซ์ จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2, 3 หรือ 4 ขั้ว เซลล์พื้นฐานที่สุดจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2 ขั้ว โดยปกติขั้วไฟฟ้าภายใต้การวิเคราะห์ จะเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode) และขั้วไฟฟ้าที่ทำให้วงจรไฟฟ้าครบวงจรเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าสมทบ (Counter Electrode) ขั้วไฟฟ้ามักจะจุ่มอยู่ในสารพาประจุที่เป็นของเหลว สำหรับ ระบบของแข็งก็อาจใช้สารพาประจุซึ่งเป็นของแข็ง หรืออาจไม่มีสารพาประจุกี่ได้

ในที่นี้จะขอกล่าวถึงโครงสร้างของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ซึ่งเป็น เซลล์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายที่สุด ขั้วไฟฟ้าชนิดที่สามนี้ คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ซึ่งถูกนำมาใช้ในการกำหนดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีความแน่นอน เนื่องจาก ค่าศักย์ไฟฟ้าสัมบูรณ์ของขั้วไฟฟ้าเดี่ยวไม่สามารถวัดค่าได้ การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบไฟฟ้าเคมี จึงใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นหลักในการทำงาน เพราะฉะนั้นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจึงควรมีความผันกลับ (Reversible) ไปมาได้ และศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงควรจะมีค่าคงที่ตลอดระยะเวลาทำการวัด

โดยทั่วไปการทคลองอิมพีแคนซ์จะทำภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า ซึ่งในงานวิจัยก็ใช้วิธี การนี้ รูปแบบของการวัคศักย์ไฟฟ้าจะทำการทคลองโดยการกำหนคศักย์ไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่ง แล้วเพิ่ม ศักย์ไฟฟ้าในรูปฟังก์ชันไซน์เข้าไปรบกวนศักย์ไฟฟ้าและนำไปใช้กับเซลล์ ค่ากระแสไฟฟ้าจะถูก วัดเพื่อนำไประบุค่าอิมพีแคนซ์ของระบบ

เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะทำงานในรูปกระแสไฟฟ้าสลับ โดยทั่วไปการ วัดจะทำในรูปแบบของฟังก์ชันไซน์ฟังก์ชันเดียว แต่หากใช้ฟังก์ชันไซน์แบบหลายฟังก์ชันจะช่วย ให้ประหยัดเวลาเมื่อทำการวัดที่ความถี่ต่ำมากๆ โดยสัญญาณกระตุ้นที่ใช้มักมีขนาดเล็กๆ ประมาณ 10 mV ภายใต้ช่วงความถี่ที่ใช้ถูกกำหนดโดยข้อจำกัดของเครื่องมือและระบบ ระยะเวลาที่ใช้ในการ วัดของแต่ละค่าความถี่กือส่วนกลับของก่าความถี่นั่นเอง ดังนั้น เมื่อความถี่ต่ำมากๆ จะใช้เวลายาว มากเช่นกันในการอ่านข้อมูลอย่างสมบูรณ์ เช่น การวัดข้อมูลที่ก่าความถี่ 1 mHz จะใช้เวลา 1000 วินาที โดยทั่วไปความถี่ที่ใช้จะอยู่ในช่วง 100 kHz - 0.1 Hz ซึ่งจะใช้เวลาในการวัดทั้งสิ้นประมาณ 10 นาที อิมพีแดนซ์ที่ได้สามารถแปลให้อยู่ในรูปของวงจรสมมูลทางไฟฟ้า (Equivalent circuit) และแบบจำลองของกระบวนการ ซึ่งจะทำให้สามารถประมาณขอบเขตที่ใช้อธิบายข้อมูลที่ได้จาก การทดลองได้อย่างเหมาะสม และยังสามารถช่วยในการกาดการณ์พฤติกรรมของระบบภายใต้ภาวะ ที่หลากหลายได้ด้วย วงจรสมมูลทางไฟฟ้าได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการแปลข้อมูลอิมพีแคนซ์ โดยวงจร สมมูลทางไฟฟ้าสร้างขึ้นมาจากองค์ประกอบที่เป็นที่รู้จักกันดี เช่น ความต้านทาน ตัวเก็บประจุ และ ขดลวดเหนี่ยวนำ รวมไปถึงองค์ประกอบอื่นๆ เช่น Constant Phase Element อิมพีแคนซ์แบบ วาเบิร์กและอิมพีแคนซ์แบบแทนเจนต์ ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะต่อกันแบบอนุกรมหรือขนาน เพื่อ ให้วงจรสมมูลทางไฟฟ้ามีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ทั้งนี้องก์ประกอบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

องค์ประกอบของวงจร	อิมพีแคนซ์	การเลื่อนของเฟส
ความด้ำนทาน (Resistance, <i>R</i> )	R	0
ตัวเก็บประจุ (Capacitance, <i>C</i> )	$\frac{1}{j\omega C}$	-90
ขคลวคเหนี่ยวนำ (Inductance, L)	jωL	+90
Constant Phase Element, CPE	$\frac{1}{(j\omega C)^{\alpha}}$	-
อิมพีแดนซ์แบบวา <mark>เบิร์ก</mark>	$\frac{R}{\sqrt{\cdot}}$	
(Warburg Impedance)	$\sqrt{J\omega}$	
อิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์	$R \frac{\tanh\sqrt{j\omega\tau}}{2}$	_
(Tangent Impedance)	$\sqrt{\tau}$	

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของวงจรสมมูลทางใฟฟ้า [Wolf, 2003]

2.4.1 ตัวต้านทาน (Resistance, R) อิมพีแดนซ์ของความต้านทานสามารถแสดงได้ดังสม การ (2.22) ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์นี้จะไม่ขึ้นกับค่าความถี่ และไม่มีส่วนจินตภาพ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านตัว ด้านทานจะมีเฟสเดียวกับศักย์ไฟฟ้าเสมอ ตัวอย่างของตัวด้านทานที่ใช้อธิบายระบบเกมีไฟฟ้า ได้ แก่

$$Z = R \tag{2.22}$$

- Ohmic Resistance, R<sub>Ω</sub> นั่นคือความต้านทานที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้าง อิงกับขั้วไฟฟ้าทำงาน ในบางครั้งอาจแทนด้วย R นอกจากนี้ค่าความต้านทานนี้ยังขึ้นกับ การเหนี่ยวนำของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนและลักษณะของขั้วอิเล็กโทรดอีกด้วย
- Charge Transfer Resistance, R<sub>a</sub> จากการที่ขั้วอิเล็กโทรดมีความเป็นขั้วมากขึ้นเมื่อศักย์ไฟ ฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดถูกบังคับให้เลื่อนไปจากศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดเนื่องมาจากปฏิกิริยา ทางไฟฟ้าเคมีนั้นจะทำให้มีการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า

ขนาดของกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมโดยพลศาสตร์ของปฏิกิริยา และการแพร่เข้า-ออกของ สารตั้งต้นที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรด โดยที่ Rct จะมีความสัมพันธ์กับสมการของทาเฟลดังสม การที่ (2.23)

$$R_{ct} = \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \frac{1}{i_0 e^{\alpha nF \eta_{act} / (RT)}}$$
(2.23)

โดยที่	α	คือ ค่าคงที่การถ่ายโ <mark>อนประจุ</mark>
	$i_0$	คือ ค่าควา <mark>มหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเป</mark> ลี่ยนแปลง
	п	คือ จำนวนอิเล็กตรอน
	$\eta_{\scriptscriptstyle act}$	คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน
	Т	คือ อุณหภูมิ
	R	คื <mark>อ ค่าคงที่ของแก๊</mark> ส
	F	กือ ก่ากงที่ของฟาราเคย์

จากสมการที่ (2.23) จะเห็นว่าค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุสามารถลคลง ได้เมื่อค่าความหนาแน่กระแสไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงและค่าของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมีค่าเพิ่มขึ้น

2.4.2 ตัวเก็บประจุ (Capacitance, C) ค่าอิมพีแคนซ์ของตัวเก็บประจุแสดงได้ดังสมการ (2.24) ซึ่งค่าอิมพีแคนซ์นี้จะขึ้นกับค่าความถี่และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้น และเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นค่า อิมพีแคนซ์ของตัวเก็บประจุจะมีค่าลดลง กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุจะมีเฟสเลื่อนเป็น -90° เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า ตัวอย่างของตัวเก็บประจุที่ใช้อธิบายระบบไฟฟ้าเคมี ได้แก่

$$Z = \frac{1}{j\omega C}$$
(2.24)

• Double Layer Capacitance, C<sub>al</sub> จากการที่บริเวณรอยต่อของขั้วอิเล็กโทรดและ เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชั้นประจุเชิงคู่ (Double layer) เกิดขึ้น ซึ่งชั้นประจุเชิงคู่นี้จะ เปรียบเสมือนที่เก็บประจุจากสารละลายที่จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งประจุเหล่านี้จะแยกออกมาจากประจุที่ขั้วอิเล็กโทรด ค่าตัวเก็บประจุที่ชั้นเชิงคู่นี้จะขึ้น อยู่กับตัวแปรหลายๆอย่าง ไม่ว่าจะเป็นศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรด อุณหภูมิ ความหนา แน่นของประจุ ชนิดของประจุ และความบริสุทธิ์ของสาร เป็นต้น 2.4.3 Constant Phase Element, CPE ในการอธิบายของระบบไฟฟ้าเคมีนั้นมักจะใช้ตัวเก็บ ประจุอุคมคติ นั่นคือสมมติให้ลักษณะของพื้นผิวที่ใช้ในการทคลองมีลักษณะเดียวกันตลอดทั้งแผ่น ซึ่งปกติแล้วจะเป็นไปไม่ได้ ดังนั้นจึงมีการใช้ CPE อธิบายในส่วนที่ไม่เป็นลักษณะเดียวกันของพื้น ผิวดังแสดงในสมการที่ (2.25)

$$Z = \frac{1}{\left(j\omega C\right)^{\alpha}} \tag{2.25}$$

เมื่อ C คือตัวเก็บประจุอุคมกติ และ a คือก่ากงที่ ซึ่งมีก่าอยู่ในช่วง 0 - 1 โดยก่า a = 1 ตัว CPE จะทำหน้าที่เสมือนกับตัวเก็บประจุอุคมกตินั่นเอง

2.4.4 อิมพีแดนซ์แบบวาเบิร์ก (Warburg Impedance, Z<sub>war</sub>) ค่าอิมพีแดนซ์แบบวาเบิร์ก เป็นอิมพีแดนซ์ที่เกิดขึ้นที่ความถี่ต่ำ แสดงถึงชั้นการแพร่ที่ไม่จำกัดขอบเขต (Infinite diffusion or Warburg diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์มีก่าดังสมการ (2.26)

$$Z = \frac{R}{\sqrt{j\omega}}$$
(2.26)

2.4.5 อิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์ (Tangent impedance) ค่าอิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์เป็น อิมพีแดนซ์ที่เกิดขึ้นที่ความถี่ต่ำ แสดงถึงชั้นการแพร่ที่จำกัดขอบเขต (Finite diffusion) ค่าอิมพี แดนซ์มีค่าดังสมการ (2.27)

$$Z = R \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}}$$
(2.27)

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \tag{2.28}$$

 $\delta$ คือ ความหนาของชั้นการแพร่ D คือ ค่าสัมประสิทธ์ในการแพร่

เมื่อ R คือ ความด้านทานในการแพร่ τ คือ ค่าคงที่ของเวลาในการแพร่

2.4.6 ขดลวดเหนี่ยวนำ (Inductance, L) ก่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำดังสมการ (2.29) โดยก่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำจะมีก่าเพิ่มขึ้นเมื่อกวามถี่สูงขึ้น และจะมีเพียงส่วน ้จินตภาพเท่านั้นเหมือนตัวเก็บประจุ แต่กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขคลวคเหนี่ยวนำจะมีเฟสเลื่อนเป็น +90° เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า

$$Z = j\omega L \tag{2.29}$$

ก่าอิมพีแคนซ์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีบางครั้งก็เป็นผลมาจากการดูดซึมของสารตั้งต้นบนพื้น ผิว ซึ่งจะสามารถสร้างแบบจำลองโดยใช้ขคลวคเหนี่ยวนำแทนได้นั่นเอง นอกจากนี้การเหนี่ยวนำ ที่เกิดขึ้นอาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของกระแสไฟฟ้า การตอบสนองที่ช้า ของขั้วอิเล็กโทรคอ้างอิง ในกรณีนี้อาจจะสามารถอธิบายถึงผลของการเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นได้ว่ามี สาเหตุมาจากข้อผิดพลาดของอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดได้นั่นเอง

### 2.4.7 รูปแบบของอิมพีแดนซ์ที่เกิดขึ้นในลักษณะต่างๆ

รูปที่ 2.9 (ก) แสดงถึง Nyquist plot ของระบบที่ประกอบไปด้วยความด้านทาน โอห์มมิกต่ออนุกรมกับตัวเก็บประจุเท่านั้นโดยรูปแบบนี้จะเกิดขึ้นกับระบบที่เกี่ยวกับการเกลือบ โลหะ (Coating) รูปที่ 2.9 (ข) เป็นระบบที่ประกอบไปด้วยความด้านทานโอห์มมิก ตัวเก็บประจุ และขดลวดเหนี่ยวนำโดยที่ทั้ง 3 ตัวต่ออนุกรมกัน สำหรับอิมพีแดนซ์ลักษณะนี้จะเกิดขึ้นกับระบบ ของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) รูปที่ 2.9 (ค) เป็นรูปแบบพื้นฐานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อ เพลิงและระบบการกัดกร่อน (Corrosion) ซึ่งจะประกอบไปด้วยความด้านทานโอห์มมิก ความด้าน ทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุและตัวเก็บประจุหรือ CPE รูปที่ 2.9 (ง) แสดงถึงลักษณะของอิมพี แดนซ์ที่สัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าและการแพร่ของสารตั้งด้นที่เข้าไปทำปฏิกิริยาโดยดู ใด้จากบริเวณความถี่ต่ำจะเห็นเส้นตรงทำมุม 45 องศา ซึ่งเรียกอิมพีแดนซ์บริเวณความถี่ต่ำนี้ว่าอิมพี แดนซ์แบบวาเบิร์ก รูปที่ 2.9 (จ) เป็นอิมพีแดนซ์ของระบบเกมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว เช่น แบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น รูปที่ 2.9 (ฉ) เป็นอิมพีแดนซ์ของการเกลือบสารอินทรีย์บนผิว ของโลหะโดยการจุ่มลงในสารละลาย


รูปที่ 2.9 รูปแบบอิมพีแดนซ์ของระบบเกมีไฟฟ้า [Application notes: Electrochemical impedance spectroscopy (On-line)]



รูปที่ 2.10 รูปแบบของอิมพีแคนซ์ของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการปนเปื้อนในแก๊สเชื้อเพลิง [Application notes: Electrochemical impedance spectroscopy (On-line)]



รูปที่ 2.11 รูปแบบของอิมพีแคนซ์ของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่เกิดน้ำท่วม [Freire และคณะ, 2001]

รูปที่ 2.10 แสดงถึงลักษณะของอิมพีแดนซ์ที่มีสารปนเปื้อนในแก๊สเซื้อเพลิง เช่น แก๊ส การ์บอนมอนอกไซด์ โดยจะสังเกตเห็นลักษณะการ โค้งกลับของอิมพีแดนซ์ที่บริเวณความถี่ต่ำ และรูปที่ 2.11 แสดงถึงลักษณะของอีมพีแดนซ์ที่เกิดน้ำท่วมภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยดูได้จากอิมพี แดนซ์ที่บริเวณความถี่ต่ำ ซึ่งสามารถเกิดได้ 2 ลักษณะคือ เกิดเป็นส่วนโค้งที่บริเวณความถี่ต่ำดังรูป ที่ 2.11 (ก) ซึ่งคล้ายกับรูปที่ 2.9 (จ) แต่มีความแตกต่างเล็กน้อยตรงที่รูปที่ 2.9 (จ) จะมีความเป็น ระเบียบมากกว่าและส่วนโค้งที่เกิดขึ้นจะเกิดที่ความถี่สูงกว่า อีกรูปแบบหนึ่งคือไม่เกิดเป็นส่วนโค้ง แต่อิมพีแดนซ์ที่ปรากฏที่บริเวณความถี่ต่ำจะไม่เป็นระเบียบและไม่มีรูปแบบดังรูปที่ 2.11 (ง)

### 2.5 วงจรสมมูลทางไฟฟ้า

แบบจำลองวงจรสมมูลทางไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ที่นิยมใช้คือ วงจรสมมูลแบบแรนเดิลล์ (Randles equivalent circuit, RC) ซึ่งประกอบไปด้วย ความด้านทานอันเนื่องมาจากสารละลาย ค่าตัวเก็บประจุเชิงคู่และค่าอิมพีแดนซ์แบบฟาราเดย์ (Faradaic impedance) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.12 วงจรสมมูลทางไฟฟ้าแบบนี้ถูกนำมาใช้ในระบบที่มี การกัดกร่อน และมักถูกใช้เป็นจุดเริ่มต้นสำหรับวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เมื่อ *i*, คือ กระแสไฟฟ้าที่ชั้นเชิงคู่ *i*, คือ กระแสไฟฟ้าของฟาราเดย์ *C*, คือ ตัวเก็บประจุ *Z*, คือ อิมพี แดนซ์ของฟาราเดย์ *R*, คือ ความด้านทานที่เกิดขึ้นในอิมพีแดนซ์ของฟาราเดย์ *C*, คือ ตัวเก็บประจุ ที่เกิดขึ้นในอิมพีแคนซ์ของฟาราเดย์ *R*, คือ ความด้านทานเนื่องจากการถ่ายเทประจุ *Z*, คือ ความ ด้านทานเนื่องจากการถ่ายเทมวล





## 2.6 การวิเคราะห์ทางสถิติ

#### 2.6.1 การแจกแจงแบบ F

การแจกแจงแบบ F เป็นการแจกแจงที่มีตัวแปรสุ่มอิสระ 2 ตัวที่มีระดับขั้นความเสรีเท่ากับ ้ v<sub>1</sub> และ v<sub>2</sub> ตามลำดับ การแจกแจงประเภทนี้มีความสำคัญอย่างมากในการวิเคราะห์สถิติเกี่ยวกับการ ออกแบบการทคลอง เช่น ถ้ามีข้อมูลจากประชากรที่เป็นอิสระต่อกัน 2 ชุดที่มีค่าความแปรปรวน ้ลักษณะเดียวกัน ถ้าตัวอย่างชุดที่ 1 มีประชากร อยู่  $n_1$  และตัวอย่างชุดที่ 2 มีประชากร อยู่  $n_2$ ดังนั้น ระดับขั้นความเสรีของทั้งตัวอย่างชุดที่ 1 และชุดที่ 2 คือ n<sub>1</sub>-1 และ n<sub>2</sub>-1 ตามลำดับ [ปารเมศ, 2545]

## 2.6.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวน

้ คำว่า "การวิเคราะห์ความแปรปรวน" มาจากความหมายของการแบ่งความแปรปรวนทั้ง หมดออกเป็นส่วนประกอบย่อย ๆจะใด้ว่า Total corrected sum of square (SS<sub>T</sub>) [Montgomery, 2001] คือ

$$SS_{T} = \sum_{i=1}^{a} \sum_{j=1}^{n} (y_{ij} - \overline{y_{..}})^{2}$$
(2.30)

โดยที่ y<sub>ij</sub> คือ ค่าผลตอบสนองที่ได้จากการสังเกต  $\overline{y}_{\mu}$ คือ ก่าเฉลี่ยทั้งหมดของก่าผลตอบสนอง

จากสมการที่ (2.30) ค่าของ  $SS_{\tau}$  สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\sum_{i=1}^{a} \sum_{j=1}^{n} (y_{ij} - \overline{y_{..}})^{2} = n \sum_{i=1}^{a} (\overline{y_{i.}} - \overline{y_{..}})^{2} + \sum_{i=1}^{a} \sum_{j=1}^{n} (y_{ij} - \overline{y_{i.}})^{2}$$
(2.31)

โดยที่  $\overline{y}_i$  คือ ก่าเฉลี่ยของผลตอบสนองในแถวที่ i *a* คือ จำนวนระดับการทดลอง

- คือ จำนวนการทคลองในแต่ละระดับ

จากสมการที่ (2.31)จะเห็นว่าความแปรปรวนทั้งหมดของข้อมูล (SS $_{r}$ ) สามารถแบ่งออก ้เป็นส่วนของผลรวมกำลังสองของความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยในแต่ละระคับกับค่าเฉลี่ยรวม รวม ้กับผลรวมของกำลังสองของความแตกต่างระหว่างค่าสังเกตภายในระคับกับค่าเฉลี่ยของระคับนั้น

ๆ ก่าของกวามแตกต่างระหว่างก่าสังเกตเฉลี่ยของแต่ละระดับกับก่าเฉลี่ยรวม คือ ตัววัดกวามแตก ต่างระหว่างก่าเฉลี่ยของระดับ ในขณะที่กวามแตกต่างระหว่างก่าสังเกตภายในระดับกับก่าเฉลี่ยของ ระดับ คือ กวามผิดพลาดแบบสุ่ม (Random error) ดังนั้นสามารถเขียนสมการที่ (2.31) ใหม่ได้เป็น สมการที่ (2.32) ซึ่งก่า  $SS_{Treatment}$  เรียกว่า ผลรวมของกำลังสองที่เกิดเนื่องจากระดับต่างๆ และ  $SS_E$ เรียกว่าผลรวมของกำลังสองที่เกิดเนื่องจากกวามผิดพลาด เนื่องจากมีก่าสังเกตทั้งหมด an=N ก่า ดัง นั้น  $SS_T$  จะมี N-1 ระดับขั้นกวามเสรี ปัจจัยที่กำลังพิจารณาอยู่จะมี a ระดับ (และมัชฌิมของระดับจะ มี a ก่า) ดังนั้น  $SS_{Treatment}$  มีระดับขั้นกวามเสรีเท่ากับ a-1 และภายในทุก ๆ ระดับจะมี n เรพลิเกต ทำ ให้มีระดับขั้นกวามเสรีเท่ากับ n-1 สำหรับการประมาณกวามผิดพลาดในการทดลอง ดังนั้นถ้าปัจจัย มี a ระดับ จะมีระดับขั้นความเสรีสำหรับกวามประมาณ a(n-1) = an-a = N-a

$$SS_T = SS_{Treatment} + SS_E \tag{2.32}$$

ส่วนค่ากำลังสองเฉลี่ย (*MS*) ของแต่ละส่วนคำนวณได้โดยการนำค่าผลรวมของกำลังสอง ของทั้ง 2 ส่วนหารด้วยระดับขั้นความเสรี แสดงดังสมการที่ (2.33) และ (2.34) การวิเคราะห์ความ แปรปรวนได้ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.3

$$MS_{Treatment} = SS_{Treatment} / (a-1)$$
(2.33)

ແລະ

$$MS_E = SS_E / (N - a) \tag{2.34}$$

ตารางที่ 2.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับปัจจัยเคียว แบบจำลองผลกระทบคงที่ [Montgomery, 2001]

Source of	Sum of	Degree of	Mean	
Variation	Square	Freedom	Square	
Between				
treatments	SS <sub>Treatments</sub>	<i>a</i> -1	$MS_{Treatments}$	$F_{\rm O} = MS_{Treatments}$
Error (within				$MS_E$
treatments)	$SS_E$	N-a	$MS_E$	
Total	$SS_T$	<i>N</i> -1		

## 2.6.3 การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียล

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล (Factorial Design) หมายถึง การทคลองที่พิจารณาถึงผลที่ เกิดจากการรวมกันของระดับ (Level) ของปัจจัยทั้งหมดที่เป็นไปได้ในการทคลองนั้น การทคลอง ส่วนมากในทางปฏิบัติจะเกี่ยวข้องกับการศึกษาผลของปัจจัย (Factor) ตั้งแต่ 2 ปัจจัยขึ้นไป ในกรณี เช่นนี้ การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล จะเป็นวิธีการทคลองที่มีประสิทธิภาพสูงสุด [ปารเมศ, 2545]

## 2.6.4 การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup>

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลใช้มากในการทคลองที่เกี่ยวกับปัจจัยหลายปัจจัยซึ่งต้องการที่ จะศึกษาผลกระทบของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อผลตอบสนองที่เกิดขึ้นจากปัจจัยเหล่านั้น กรณีพิเศษของ การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลที่มีความสำคัญมากที่สุดคือ กรณีที่มีปัจจัย k ปัจจัย ซึ่งแต่ละปัจจัย ประกอบด้วย 2 ระดับ ระดับเหล่านี้อาจเกิดจากข้อมูลเชิงปริมาณ เช่น อุณหภูมิ ความคัน หรือเวลา เป็นต้น หรืออาจเกิดจากข้อมูลเชิงคุณภาพก็ได้ เช่น เครื่องจักร หรือคนงาน เป็นต้น และใน 2 ระดับ ที่กล่าวถึงนี้จะแทนระดับ สูง หรือ ต่ำ ของปัจจัยหนึ่งๆ หรือการมีหรือไม่มีของปัจจัยนั้นๆ ก็ได้ ใน 1 เรพลิเกตที่บริบูรณ์สำหรับการออกแบบเช่นนี้จะประกอบด้วยข้อมูลทั้งสิ้น 2<sup>k</sup> ข้อมูล และเรียกการ ออกแบบลักษณะนี้ว่า การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> รูปแบบทั่วไปของการวิเคราะห์กวาม แปรปรวนของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> ที่มี n เรพลิเกตจะแสดงดังตารางที่ 2.4

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Source of	Sum of	D egrees o	
V ariatio n	Squares	Freedom	
k m ain effects			
А	SS <sub>A</sub>	1	
В	SS <sub>B</sub>	1	
K	SS <sub>K</sub>	1	
tw o - factor interaction	o n s		
A B	SS <sub>AB</sub>	1	
A C	SS <sub>AC</sub>	1	
·			
ЈК	SS <sub>JK</sub>	1	
three-factor interact	tions		
A B C	SS <sub>ABC</sub>	1	
A B D	SS <sub>ABD</sub>	1	
· ·	Reserver and the		
	2239139139139	•	
LIK	S S	1	
	· · · 1)K		
	•		
k-factor interactions	5		
A B C K	S S <sub>A B C</sub> K	1	
Error	SS <sub>E</sub>	$2^{k}(n-1)$	
Total	SS <sub>T</sub>	n 2 <sup>k</sup> - 1	
800.00			

# ตารางที่ 2.4 รูปแบบทั่วไปของการวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียล แบบ 2<sup>k</sup> [Montgomery, 2001]

100ซึ่งจะคำนวณก่าต่างๆ ได้ดังนี้

$$Contrast_{AB\cdots K} = (a \pm 1)(b \pm 1)\cdots(k \pm 1)$$
(2.35)

Effect estimate = 
$$AB \cdots K = \frac{2}{n2^k} (contrast_{AB \cdots K})$$
 (2.36)

$$SS_{AB\cdots K} = \frac{2}{n2^{k}} (contrast_{AB\cdots K})^{2}$$
(2.37)

โดยที่ n แทนจำนวนของเรพลิเคต

## 2.6.5 การเพิ่มจุดศูนย์กลางให้แก่การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup>

ประการสำคัญในการใช้งานการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> คือ สมมติฐานเกี่ยวกับ กวามเป็นเชิงเส้น (Linearity) ของผลที่เกิดขึ้นจากปัจจัยต่าง ๆ แน่นอนว่ากวามเป็นเชิงเส้นอย่าง สมบูรณ์แบบไม่ได้เป็นสิ่งจำเป็นมากมายนัก และระบบการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> ยังคง ทำงานได้ก่อนข้างดีแม้ในกรณีที่สมมติฐานเกี่ยวกับกวามเป็นเชิงเส้นจะเป็นได้เพียงโดยประมาณ เท่านั้น ในกวามเป็นจริงแล้วจะสังเกตเห็นว่า ถ้าพจน์ของอันตรกิริยาถูกเติมเข้าไปในผลหลักหรือ แบบจำลองขั้นแรก (First-order model) นั่นคือ

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
(2.38)

โดยที่ β<sub>i</sub> คือ สัมประสิทธิ์ของตัวแปรหลักในแบบจำลองสมการถดถอย

 $oldsymbol{eta}_{ij}$  คือ สัมประสิทธิ์ของอันตรกิริยาในแบบจำลองสมการถดลอย

คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัส

 $\varepsilon$  คือ ก่ากวามผิดพลาด

ดังนั้นมีแบบจำลองที่สามารถแสดงส่วนโค้งบางประการในฟังก์ชันของผลตอบ ส่วนโค้งนี้ เกิดจากผลของอันตรกิริยา β<sub>ij</sub>x<sub>i</sub>x<sub>j</sub> นั่นเอง มีบางกรณีเช่นกันที่ส่วนโค้งในฟังก์ชันผลตอบไม่เพียง พอที่จะสร้างสมการของแบบจำลองตามแบบสมการที่ (2.39) ได้ ในกรณีเช่นนี้แบบจำลองที่เหมาะ สมกว่ากือ

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon$$
(2.39)

โดยที่ β<sub>jj</sub> จะแสดงผลขั้นที่สอง (Second-order effect) หรือผลแบบกำลังสอง (Quadratic effect) และสมการ (2.39) นี้เรียกว่าแบบจำลองพื้นผิวผลตอบขั้นที่สอง (Second-order response surface model) ค่าผลรวมกำลังสองสำหรับส่วนโค้งแบบกำลังสองบริสุทธิ์ (Pure quadratic Curvature, SS<sub>prue quadratic</sub>) ซึ่งมีระดับขั้นความเสรีเท่ากับ 1 หาได้จาก

$$SS_{Pure \; quadratic} = \frac{n_F n_C (\bar{y}_F - \bar{y}_C)^2}{n_F + n_C} \tag{2.40}$$

- โดยที่ n<sub>F</sub> คือ จำนวนของจุดในการออกแบบเชิงแฟกทอเรียล
  - n<sub>c</sub> คือ จำนวนข้อมูลที่จุดศูนย์กลาง
  - $\overline{y}_F$  คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลในการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^k$
  - $\overline{y}_{c}$  คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลที่จุดศูนย์กลาง

จากสมการที่ (2.40) ทำให้ทราบว่าพจน์ของกำลังสองจะมีผลต่อค่าผลตอบหรือไม่ ถ้าพจน์ ของกำลังสองมีผลต่อค่าผลตอบจึงจำเป็นที่จะต้องประมาณค่าของพารามิเตอร์ β<sub>ij</sub> แต่ในการทคลอง เชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> แบบเพิ่มจุดศูนย์กลางจะไม่สามารถประมาณค่าพารามิเตอร์ตัวนี้ได้เนื่อง จากมีข้อมูลไม่เพียงพอที่จะใช้ในการประมาณ วิธีการง่าย ๆ ในการแก้ไขปัญหานี้ก็คือ การเติมการ ทคลองตามแนวแกน (Axial run) ลงไปในการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> ดังในรูปที่ 2.13 ซึ่ง ผลของการออกแบบเช่นนี้เรียกว่า การออกแบบรูปผสมจุดศูนย์กลาง (Central composite design, CCD)



# รูปที่ 2.13 การออกแบบรูปผสมจุดศูนย์กลางสำหรับ 3 ตัวแปร [Montgomery, 2001]

รูบที่ 2.13 ก็โรยอกแบบรูบผสมงุศทูนอกิศ เงิส เทรบ 3 ค.แบร [Montgomery, 2001]

#### 2.6.6 แบบจำลองการถดลอย (Regression model) [ปารเมศ, 2545]

แบบจำลองการถดถอยแสดงได้ดังสมการ (2.40) ซึ่งพจน์ต่างๆในสมการจะได้มาจากการ วิเคราะห์ความแปรปรวน โดยตัวแปรหรืออันตรกิริยาระหว่างตัวแปรที่มีผลกระทบมากกับค่าจาก การทดลองจะถูกนำมาเขียนในสมการ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ β<sub>0</sub> คือค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้งหมด และค่า สัมประสิทธิ์ β<sub>i...K</sub> จะเท่ากับครึ่งหนึ่งของค่าประมาณผลกระทบ (Effect estimate) เนื่องจากว่า สัมประสิทธิ์ของการถคถอยจะเป็นตัววัดผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าของ x หนึ่งหน่วยต่อการเปลี่ยน แปลงค่าเฉลี่ยของ y และผลที่ประมาณได้นี้ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลง 2 หน่วย (จาก –1 ไป +1)

แบบจำลองของการถดถอยสามารถใช้ในการหาค่าจากการทำนาย (Predicted value) ได้ และค่าส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบจะเท่ากับผลต่างของค่าจากการทำนายกับค่าที่ได้ จากการทดลอง ซึ่งค่าส่วนตกค้างนี้จะสามารถนำไปวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของแบบจำลอง (Model adequacy) โดยการเขียนกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติ (Normal probability plot) ต่อไปได้

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots \beta_K x_K + \varepsilon$$
(2.41)

2.6.7 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง [ปารเมศ, 2545]

## สมมติฐานของความเป็นปกติ

การตรวจสอบสมมติฐานของความเป็นปกติสามารถทำได้โดยการวาดฮิสโทรแกรมของ ส่วนตกค้าง คือการสร้างกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง ขั้นตอนการสร้างกราฟดัง กล่าวนี้มีประโยชน์อย่างมาก และทำได้อย่างตรงไปตรงมา ถ้าหากการแจกแจงของความผิดพลาด เป็นแบบปกติ กล่าวคือมีค่าเฉลี่ยเท่ากับศูนย์และมีค่าความแปรปรวนคงที่ค่าหนึ่ง กราฟที่สร้างขึ้น มานี้จะเป็นเส้นตรง

## การพล็อตส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกฟิต

ถ้าหากแบบจำลองถูกต้องและสมมติฐานมีความเหมาะสมแล้ว ส่วนตกค้างที่เกิดขึ้นไม่ควร มีรูปแบบหรือ โครงสร้างใด ๆ ทั้งสิ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งไม่ควรจะมีความสัมพันธ์กับตัวแปรอื่นใด รวมถึงค่าผลตอบที่ถูกทำนาย (Predicted response) อีกด้วย การตรวจสอบอย่างง่าย ๆ คือ การพล็อต ส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกฟิต (Fitted value) กราฟที่ได้จากการพล็อกนี้ไม่ควรจะมีรูปร่างเฉพาะแต่ อย่างใด

# 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Eikerling และคณะ (1999) พบว่าถ้าระยะทางในการถ่ายโอนเชื้อเพลิงมากเมื่อเทียบกับ ความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยอิมพีแคนซ์จะเป็นรูปครึ่งวงกลม และพบว่าที่ความถี่สูง ๆ การถ่ายโอนโปรตอนจะเป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง ศักย์ไฟฟ้า (0.5 - 0.9 V) พบว่าจะเกิดการลดลงแบบเอ็กโปแนนเชียลของความต้านทานเนื่องจาก การถ่ายเทประจุ

Freire และคณะ (2001) ศึกษาผลของความหนาของชั้นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน พบ ว่าเมื่อใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่บาง เซลล์จะมีความไวต่ำ (Less sensitive) เมื่อมีการเปลี่ยน แปลงอุณหภูมิและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของระบบ ถ้าใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มี ความหนาเพิ่มขึ้นจาก 51 µm เป็น 254 µm จะทำให้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีความด้านทาน สูงขึ้นจาก 7.42 Ωcm<sup>2</sup> ไปเป็น 11 Ωcm<sup>2</sup> เมื่อใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีน้ำหนักเฉลี่ย (Equivalence weight) สูง จะทำให้ระบบมีความด้านทานเนื่องจากการถ่ายเทประจุเพิ่มขึ้น เช่น ถ้า ใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีน้ำหนักเพิ่มขึ้นจาก 1000 g/mol ไปเป็น 1200 g/mol จะทำให้ ความด้านทานเพิ่มขึ้นจาก 8.5 mΩ ไปเป็น 16.1 mΩ เนื่องจากการขาดแคลนน้ำภายในเมมเบรน แลกเปลี่ยนโปรตอน

Andreaus และคณะ (2002) ศึกษาสมรรถนะที่ลดลงของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแมมเบรนแลก เปลี่ยนโปรตอนขนาด 28 ดารางเซนติเมตรที่ก่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง โดยทดลองตัวแปร คือ ความหนาของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเท่ากับ 51, 89, 127, 178 และ 254 ไมโครเมตร ที่ ภาวะเมมเบรนแห้ง และปริมาณความชื้นภายในระบบโดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของอุปกณ์ ให้ความชื้น ทำการวัดก่าความด้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงและแสดงผลในรูปของกราฟอิมพี แดนซ์พบว่าเมื่อความหนาของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเพิ่มขึ้นทำให้ความด้านในการเกลื่อนที่ ของโปรตอนผ่านเมมเบรนมีมากขึ้น และส่งผลในการแพร่ของน้ำจากขั้วแกโทดไปยังขั้วแอโนดทา ได้ยาก ซึ่งทำให้เกิดการท่วมของน้ำที่ขั้วแคโทดได้ ในส่วนของปริมาณความชื้นภายในระบบ ถ้า ความชื้นไม่เพียงพอนอกจากจะทำให้การเกลื่อนที่ของโปรตอนไม่ดีแล้ว ยังส่งผลให้เกิดโพลาไรเซ ชันทางเกมีได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ขั้วแคโทด เนื่องจากถ้ามีความชื้นในแอโนคน้อยจะไม่มีน้ำเพียง พอที่จะพาโปรตอนข้ามเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผ่านไปยังแกโทดได้ ในส่วนของขั้วแคโทด เมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ปริมาณน้ำที่ได้จากปฏิกิริยารีดักชันจะมีมากขึ้น ทำให้เกิด การท่วมของน้ำที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดความด้านทานในการแพร่ของออกซิเจนที่จะเข้าไป ทำปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้ามากขึ้น

พัฒนพงษ์ (2545) ได้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบ รนแลกเปลี่ยนโปรตอน ผลการทคลองพบว่าอัตราการไหลของแก๊ส อุณหภูมิ องค์ประกอบของสาร ออกซิไดส์ ความชื้น และความคัน มีผลต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยส่งผลต่อการเกิด โพลาไรเซชันเนื่องจากความต้านทานและความเข้มข้น ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสมคุลของน้ำ ภายในเซลล์เชื้อเพลิง ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงเมื่ออัตราการไหลของ แก๊สและอุณหภูมิการทำงานเพิ่มขึ้น สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ออกซิเจนเป็นสารออกซิไดส์ จะดีกว่าที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์ ในส่วนของความดันมีผลต่อสมดุลของน้ำภายในเซลล์เชื้อ เพลิงซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

Romero-Castañón และคณะ (2003) ทำการทคสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมม เบรนแลกเปลี่ยนโปรคอนค้านแคโทคเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าโคยใช้อิมพีแคนซ์ เซลล์เชื้อ เพลิงที่ใช้มีพื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาค 5 ตารางเซนติเมตร ใช้ลวค Pt เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้แก๊ส ไฮโครเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงโคยป้อนในอัตราส่วนที่เท่ากันและผ่านการให้ความชื้น เซลล์ทำงานที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความถี่ 10-100 กิโลเฮิรตซ์ ผลการทคลองพบว่าที่บริเวณ ความถี่สูงไม่มีความสัมพันธ์กับกระบวนการฟาราเดย์และการถ่ายเทมวลและที่ศักย์ไฟฟ้าสูงใกล้กับ ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิค (Open circuit voltage) รูปแบบของกราฟจะไม่เห็นลักษณะเป็นครึ่งวงกลมโดย ที่อิมพีแดนซ์มีการเปลี่ยนแปลงไปตามความถื่อย่างมาก ในทางตรงข้ามที่ก่าศักย์ไฟฟ้าที่ไกลศักย์ไฟ ฟ้าที่ไม่เกิคกระแสไฟฟ้าอิมพีแคนซ์มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยไปตามความความถี่ที่ให้ โดยจะเห็น กราฟมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม เมื่อทำการหาค่า *R<sub>a</sub>* กับ *C<sub>al</sub>* พบว่าทั้งสองก่านี้มีการเปลี่ยนแปลงไป ตามศักย์ไฟฟ้า โดยที่ *C<sub>al</sub>* ลดลงตามศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงและจะลงที่เมื่อมีปริมาณกระแสไฟฟ้ามาก และ *R<sub>a</sub>* จะลดลงแบบเอ็กโปแนนเซียลด้วย

Prasanna และคณะ (2004) ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิของอุปกรณ์ให้ความชื้นของแก๊ส ด้านแค โทคต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอน (PEMFC) โดยใช้อากาศป้อนทางด้านแค โทคแทนการใช้แก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิการทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงเป็น 80 องศาเซลเซียส จากผลการทคลองพบว่าที่อุณหภูมิของอุปกรณ์ให้ความชื้น 65 องศาเซลเซียส เซลล์จะให้ประสิทธิภาพการทำงานดีที่สุดและจะลคลงเมื่ออุณหภูมิของอุปกรณ์ให้ ความชื้นมากกว่า 75 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์

# จุฬาลงกรณมหาวทยาลย

# บทที่ 3

## อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

## 3.1 อุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงของ บริษัท ElectroChem, Inc. จากประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น FC05-01SP มีพื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 5 ตา รางเซนติเมตร สารเร่งปฏิกิริยาคือแพลทินัมที่กวามหนาแน่น 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เมม เบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้คือ เนฟีออน 115 ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิคเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้ในการทคลอง

3.1.2 หน่วยทคสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test station) หน่วยทคสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในงาน วิจัย แสคงคังรูปที่ 3.2 ซึ่งมีส่วนประกอบคังนี้

- ระบบให้ความชื้นกับแก๊ส (Humidifier)
- เครื่องควบคุมอัตราใหลงองแก๊ส (Mass flow controller) งองบริษัท MKS
   Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น MKS Type M100B โดยมีช่วงการทำงาน
   0-500 sccm
- ชุดวาล์วขาเข้า (Intake Valve) และวาล์วขาออก (Relieve Valve) โดยวาล์วทั้งหมด
   เป็นวาล์วแบบ Ball Valve ขนาดท่อ ¼ นิ้ว
- เกรื่องควบคุมความดันแก๊ส (Pressure Regulator) ของบริษัท Harris ประเทศสหรัฐ
   อเมริกา รุ่น 01-12804 ช่วงการทำงาน 0-200 บาร์
- หน่วยควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) ของบริษัท Shimaden รุ่น SR17
   ซึ่งทำหน้าที่ร่วมกับแผงรับสัญญาณ (Board Lab PC) ของบริษัท National Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา และมีแผงสวิตซ์ควบคุมกระแสไฟฟ้าซึ่งมีการติด ตั้ง Solid State Relay ของบริษัท Carlo Gavazzi รุ่น RS1A23D10
- 3. เครื่องตรวจวัดแก๊สไฮโครเจน (Hydrogen Detector) ของบริษัท Oldham รุ่น TX2000
- 4. โถดูดความชื้น

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2 หน่วยทคสอบเซลล์เชื้อเพลิง

# 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

เครื่องมือหลักที่ใช้ในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง คือ เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 และเครื่อง booster รุ่น BSTR10A ของบริษัท AUTOLAB ดังรูปที่ 3.3 และใช้โปรแกรม Frequency Response Analyzer (FRA) ในการวัด อิมพีแคนซ์

# จุฬาลงกรณ่มหาวิทยาลย



รูปที่ 3.3 เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ที่ใช้ในการทดลอง

# 3.3 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สื่อสาร	บริษัท
DOULI	<b>D1BM</b>
แก๊สไฮโครเจน (Hydrogen 99.999 %)	Praxair
แก๊สออกซิเจน (Oxygen 99.99 %)	Praxair
แก๊สในโตรเจน (Nitrogen 99.99 %)	Praxair

# 3.4 ภาวะที่ใช้ในการทดลอง

- อุณหภูมิการทำงาน 39-70 องสาเซลเซียส ที่ความคันบรรยากาส โดยแก๊สที่ป้อนเข้าฝั่ง แอโนคมีค่าร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 ส่วนแก๊สที่ป้อนเข้าฝั่งแคโทคมีค่าร้อยละ ความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 60
- 2. เซลล์ทำงานในระบบการป้อนแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโครเจน

- ความถี่ที่ใช้อยู่ในช่วง 50 มิลลิเฮิรตซ์ 10 กิโลเฮิรตซ์
- 4. ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้อยู่ในช่วง 0.55 0.8 โวลต์
- 5. อัตราการป้อนแก๊สไฮโครเจนเข้าทางฝั่งขั้วแอโนคอยู่ในช่วง 80 200 sccm
- 6. อัตราการป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าทางฝั่งขั้วแคโทคอยู่ในช่วง 80 200 sccm

# 3.5 ขั้นตอนการทำวิจัย

- ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในทางการค้าโดยใช้ EIS โดยออก แบบการทดลองแบบ 2<sup>k</sup> แฟกทอเรียล โดยปัจจัยที่ทำการศึกษามีดังนี้
  - A คือ อัตราการใหลของไฮโครเจน ต่ำสุดที่ 80 sccm (-) และสูงสุดที่ 200 sccm (+)
  - B คือ อัตราการ ใหลของออกซิเจน ต่ำสุดที่ 80 sccm (-) และสูงสุดที่ 200 sccm (+)
  - C คือ อุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง ค่ำสุดที่ 39 องศาเซลเซียส (-) และสูงสุดที่ 70
     องศาเซลเซียส (+)
  - D คือ ศักย์ไฟฟ้า ต่ำสุดที่ 0.55 โวลต์ (-) และสูงสุดที่ 0.8 โวลต์ (+)
- วิเคราะห์ผลการทดลองทางสถิติเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่างๆ ในการทำงาน และความต้านทานในระบบ
- 3. วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผล

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ลำดับที่	การทดลอง	А	В	С	D
1	1	-	-	-	-
2	а	+	-	-	-
3	b	-	+	-	-
4	ab	+	+	-	-
5	С	- 1	1 -	+	-
6	ac	+	- //-	+	-
7	bc	-	+	+	-
8	abc	+	+	+	-
9	d	-	-	-	+
10	ad	+	-	-	+
11	bd	11-20	+	-	+
12	abd	+	+	-	+
13	cd		-	+	+
14	acd	+ 770	-	+	+
15	bcd	-122	+	+	+
16	abcd	+	+	+	+

## ตารางที่ 3.1 การออกแบบการทดลอง

#### 3.6 วิธีการทดลอง

# 3.6.1 การทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้เทคนิค อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีใฟฟ้า

- ตรวจสอบวาล์วขาเข้าของแก๊สแต่ละชนิดให้เปิด-ปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการ เพื่อ ป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างชนิด และวาล์วขาออกให้อยู่ในตำแหน่งปิด
- ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่าง ๆ ในหน่วยทคสอบให้อยู่ในสภาพที่ พร้อมทำการทดลอง
- ตรวจระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำภายในระบบให้ความชื้น โดยดูจากส่วนจัดหา น้ำให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม โดยให้ปริมาณน้ำภายในส่วนจัดหาน้ำท่วมท่อที่อยู่ ด้านถ่าง แต่สูงไม่ถึงท่อที่อยู่ด้วนบนของส่วนจัดหาน้ำที่เชื่อมต่อกับด้านข้างของ ส่วนระเหยน้ำ
- 4. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความคันที่หัวถังแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด

- 5. ตรวจสอบวาล์วควบคุมความดันกลับให้อยู่ในตำแหน่งปิด
- 6. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 2 ขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ว่าให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
- ตรวจสอบเทอร์ โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัด อุณหภูมิ
- เปิดเครื่องตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนเพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในกรณีที่เกิด การรั่วของแก๊สไฮโดรเจน
- เปิดสวิตซ์หลักของเครื่องวัดอัตราการใหลของแก๊ส เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 15 นาทีก่อนทำการทดลอง
- เปิดสวิตซ์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาทีก่อนทำ การทดลอง พร้อมเปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
- เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมอุณหภูมิภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อ เพลิง เปิดโปรแกรม Lab-view เพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในส่วนระเหยน้ำ ตั้งค่า อุณหภูมิตามต้องการ และกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม
- 12. เปิดสวิตซ์ที่แผงสวิตซ์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตซ์หลัก (Main Switch) แล้วจึงเปิดสวิตซ์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วจึงตั้งค่า อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงตามต้องการ และเปิดสวิตซ์ของตัวให้ความร้อนทุกตัว ภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้
- 13. ตั้งค่าอัตราการ ใหลตามต้องการที่เครื่องวัดอัตราการ ใหลของแก๊ส ซึ่งช่องสัญญาณ ที่ 1 คือ แก๊สออกซิเจนหรืออากาศ และช่องสัญญาณที่ 2 คือ แก๊ส ไฮโครเจน ส่วน ของแก๊ส ในโตรเจนจะ ใช้ทั้งสองช่องสัญญาณ โดยสับทางเดินของแก๊ส โดยใช้ วาล์วขาเข้าเป็นตัวควบคุมทิศทางการ ใหลของแก๊ส
- 14. เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัว ถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตาม ต้องการ ซึ่งโดยปกติเท่ากับ 20 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว แล้วจึงมาเปิดสวิตซ์วาล์วที่ เครื่องวัดอัตราการไหลแต่ละช่องสัญญาณเพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่หน่วยทดสอบ
- 15. ก่อนจะทำการทคลองควรผ่านแก๊สในโตรเจนให้กับหน่วยทคสอบประมาณ 60 นาที โดยตั้งอัตราการใหลของแก๊สทั้ง 2 ช่องสัญญาณไว้ที่ 200 sccm และไม่ผ่าน อุปกรณ์ให้ความชื้นก่อนด้วยสาเหตุดังนี้
  - เพื่อเป็นการไล่สิ่งที่ตกค้างอยู่ภายในหน่วยทคสอบออกก่อน

 เพื่อตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายใน หน่วยทคสอบ

- 16. เปลี่ยนจากการป้อนแก๊สในโตรเจนไปเป็นการป้อนแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทด และแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดด้วยอัตราตามต้องการโดยที่เปิดแก๊สทั้งสองให้ ผ่านอุปกรณ์ให้ความชื้นและปล่อยทิ้งไว้ 30 นาทีก่อนที่จะทำการบันทึกก่า อิมพีแดนซ์
- 17. เปิคโปรแกรม FRA กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าและช่วงของค่าความถี่ตามภาวะที่ใช้
- หลังจากครบ 30 นาที กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งเปิดที่เครื่อง
   Potentiostat/ Galvanostat จึงกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม FRA เพื่อเริ่มบันทึกค่า



รูปที่ 3.4 แผนภาพการใหลของแก๊สของหน่วยทคสอบเซลล์เชื้อเพลิง

# 3.6.2 ขั้นตอนภายหลังการทดลอง

- 1. เมื่อเสร็จสิ้นการวัด ทำการบันทึกผลการทคลองที่ได้ และปิดปุ่ม Cell Enable
- 2. ปิดสวิตซ์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่หัวถังแก๊สทุกถัง
- 3. ปีควาล์วขาเข้าทุกตัวและค่อย ๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัวเพื่อลดความคันจากแก๊ส ที่ค้างอยู่ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยที่วาล์วขาออกจะต่อ ท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่ เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งเกจที่วัด ความคันที่เครื่องควบคุมความคันที่ถังแก๊สลดลงจนถึงศูนย์ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำในลักษณะเดียวกัน
- 4. เมื่อลดความดันในท่อแก๊สหมด จึงทำการปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว
- 5. ปิดสวิตซ์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิตซ์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า
- ปิดสวิตซ์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิตซ์ควบคุมแหล่ง ไฟฟ้า และปิดสวิตซ์หลัก
- 7. กคปุ่ม Stop ที่โปรแกรม Lab-view ที่ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในส่วนระเหยน้ำ แล้วจึงปิคโปรแกรม
- ปิดโปรแกรม FRA แล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ต่อจากนั้นจึงปิดสวิตซ์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4

#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการทดสอบประสิทธิภาพของหน่วยเมมเบรนประกอบขั้วไฟฟ้า (MEA) โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อความด้านทานในระบบเซลล์ เชื้อเพลิง โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ ศักย์ไฟฟ้า อัตราการป้อนของแก๊สเชื้อเพลิงทั้งของแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจน อุณหภูมิภายในเซลล์ และเพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของตัวแปรแต่ละตัวที่จะมีต่อ สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง จึงได้ทำการทดลองโดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ แฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> โดยทดลองจะทำที่ความดันบรรยากาศ ภาวะการให้ความชื้นอิ่มตัวที่ฝั่งแอโนด และแกโทดร้อยละ 60

## 4.1 ผลของอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี

รูปที่ 4.1 เป็นกราฟ Nyquist plot ที่ได้จากการทดลองที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 80 sccm และ 200 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm หรือค่า stoichiometry ratio เท่ากับ 1:2 และ 1:0.8 ตามลำดับ ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ ที่อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียส จาก กราฟจะเห็นว่าที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนต่ำความกว้างของส่วนโด้งมีขนาดน้อยกว่าที่ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนสูงเนื่องจากที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนสูงน้ำที่เข้าสู่ระบบ มีปริมาณมากอาจไปขวางกั้นการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ในขณะที่ก่าความต้านทานโอห์มมิก ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน

รูปที่ 4.2 เป็นกราฟ Nyquist plot ที่ได้จากการทดลองที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 80 sccm และ 200 sccm อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 80 sccm หรือค่า stoichiometry ratio เท่ากับ 1:2 และ 1:5 ตามลำดับ ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ ที่อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียส จาก กราฟจะเห็นว่าที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนต่ำความกว้างของส่วนโด้งมีขนาดมากกว่าที่อัตรา การไหลของแก๊สออกซิเจนสูง เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาควบคุม การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจนจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นค่า ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจึงลดลง ในขณะที่ก่ากวามต้านทานโอห์มมิกลดลงเพียง เล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนอาจเป็นผลเนื่องจากน้ำที่เข้ามาพร้อมกับ แก๊สออกซิเจนและน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยามีปริมาณมากขึ้น



รูปที่ 4.1 Nyquist plot เปรียบเทียบผลของอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนที่ 80 sccm (▲) 200 sccm (◆) เมื่อใช้อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ อุณหภูมิ 39 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.2 Nyquist plot แก๊ส ไฮโครเจนเท่ากับ 80 sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลค์ อุณหภูมิ 39 องศา เซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน (▲) 80 sccm (◆) 200 sccm

รูปที่ 4.3 เป็นกราฟ Nyquist plot ที่ได้จากการทดลองที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ ที่อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียสและ 70 องศาเซลเซียส จากกราฟจะเห็นว่าที่อุณหภูมิสูงก่าความด้านทานโอห์มมิกและจะมีค่ามากกว่าที่ อุณหภูมิต่ำและความกว้างของส่วนโด้งมีขนาดมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำเช่นเดียวกัน ซึ่งขัดแย้งกับ งานวิจัยของ Freire และคณะ (2001) ที่ระบุว่าความกว้างของส่วนโด้งของกราฟอิมพีแคนซ์จะลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากในงานวิจัยนี้มีการให้ความชื้นในฝั่งแคโทดเพียง ร้อยละ 60 เท่านั้น อาจส่งผลให้เมมเบรนมีความชื้นระดับหนึ่ง แต่เมื่อเซลล์ทำงานที่อุณหภูมิสูง น้ำ อาจจะระเหยไปทำให้ความด้านทานโอมห์มมิกและความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุมีค่า เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการทดลองโดยให้ความชื้นนอิ่มตัวทั้งสองฝั่งดังรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าผลการ ทดลองที่ได้สอดกล้องกับงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น และเมื่อทำการดุลมวลของน้ำภายในเซลล์ที่ อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เท่ากับ 70 องศาเซลเซียสดังภาคผนวก ค ซึ่งพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงมีการ สูญเสียน้ำออกจากระบบ ดังนั้นสมมติฐานที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นสมมตฐานที่ถูกด้อง



รูปที่ 4.3 Nyquist plot เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ 39 องศาเซลเซียส (▲) และ 70 องศา เซลเซียส (◆) ที่อัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์



รูปที่ 4.4 Nyquist plot เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ 39 องศาเซลเซียส (◆) และ 70 องศา เซลเซียส (▲) ที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ ที่กวามชื้นอิ่มตัวทั้งสองฝั่ง



รูปที่ 4.5 Nyquist plot เปรียบเทียบผลของศักย์ไฟฟ้าที่ 0.55 โวลต์ (▲) และ 0.8 โวลต์ (◆) เมื่อใช้ที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm อุณหภูมิ 39 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.5 เป็นกราฟ Nyquist plot ที่ได้จากการทดลองที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและ แก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียส ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 และ 0.55 โวลต์ จากกราฟทั้ง 2 รูปจะเห็นว่ากราฟจะค่อนข้างมีลักษณะเป็นรูปครึ่งวงกลม 2 รูปต่อกัน โดยที่รูปครึ่ง ้วงกลมที่บริเวณความถี่สูงเป็นครึ่งวงกลมขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับครึ่งวงกลมที่ความถี่ต่ำ ซึ่งครึ่ง วงกลมขนาคเล็กจะเป็นผลตอบสนองของขั้วไฟฟ้าทางค้านแอโนค [O' Hayrec และคณะ, 2006] เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเคชันของไฮโครเจนสามารถเกิคขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยารีคักชันของ ้ออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจึ<mark>งทำให้มีค่าควา</mark>มต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุน้อย กว่า แต่ในงานวิจัยนี้จะหาก่ากวามต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุรวมของทั้งเซลล์ ดังนั้น ้ความต้านทานที่หาค่าได้จึงเป็นความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุรวมของทั้ง 2 ขั้ว และเมื่อ เปรียบเทียบความกว้างของส่วนโค้งครึ่งวงกลมแล้วพบว่าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ มีขนาดกว้างกว่าที่ ้ศักย์ไฟฟ้า 0.55 โวลต์ อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าสูงจะเป็นช่วงที่เกิดความต้านทาน เนื่องจากการถ่ายโอนประจุมากกว่า ส่วนความต้านทานโอห์มมิกที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์จะมีค่า มากกว่าที่ 0.55 โวลต์ โดยสามารถดูได้จากที่บริเวณความถี่สูง เนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำจะเกิดน้ำจาก ู ปฏิกิริยาในปริมาณมากจึงสา<mark>มารถแพร่กลับเข้าไปในเมมเบรนได้ทำให้</mark>ความต้านทานโอห์มมิกลด ลง และเมื่อพิจารณาที่บริเวณความถี่ต่ำจะเห็นว่าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.55 โวลต์ มีลักษณะที่ไม่เป็นระเบียบ พฤติกรรมเช่นนี้จะแสดงถึงการเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์ [Freire และคณะ, 2001] เนื่องจากที่ ้ ศักย์ไฟฟ้าต่ำปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสามารถเกิดขึ้นได้เร็วเนื่องจากมีอิเล็กตรอนวิ่งไปทำ ปฏิกิริยาได้มากทำให้มีการผลิตน้ำออกมามากและเมื่อระบบระบายน้ำออกไม่ทันจึงทำให้เกิดน้ำ ท่วมบริเวณขั้วไฟฟ้า อิมพีแดนซ์ที่ได้จึงไม่มีความแน่นอน

# 4.2 ผลของตัวแปรต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์่เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ หลายตัว เช่น ศักย์ไฟฟ้า อัตราการป้อนของแก๊สเชื้อเพลิง อุณหภูมิภายในเซลล์ เป็นต้น งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลกระทบของ ตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อความต้านทานและตัวเก็บประจุที่ได้จากการวัดอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี โดยทำการทดลองแบบแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> โดยเพิ่มการทดลองที่จุดศูนย์กลางและการทดลองตาม แนวแกน ตัวแปรที่นำมาออกแบบการทดลองมี 4 ตัวด้วยกัน คือ อัตราการป้อนของแก๊สเชื้อเพลิงคือ แก๊ส ไฮโดรเจน (A) แก๊สออกซิเจน (B) อุณหภูมิภายในเซลล์ (C) และศักย์ไฟฟ้า (D) โดย ผลตอบสนองของการทดลองนี้คือค่าความต้านทานโอห์มมิก (R<sub>Ω</sub>) ค่าความต้านทานเนื่องจากการ ถ่ายเทประจุ (R<sub>µ</sub>) และตัวเก็บประจุ (C<sub>4</sub>) ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.1

การ	А	В	С	D	R <sub>Ω</sub> (โอห์ม)		R <sub>ct</sub> (โอห์ม)		C (ไมโครฟารัค)	
ทคลอง					ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
1	-	-	-	-	0.1312	0.1625	0.2299	0.3219	45560	37963
а	+	-	-	-	0.2349	0.2856	0.4514	0.5682	19884	25091
b	-	+	-	-	0.2415	0.2249	0.4328	0.4449	28232	27467
ab	+	+		-	0.2483	0.2689	0.4268	0.5858	24534	24340
с	-	-	+	-	1.1972	1.2957	3.7217	3.4086	5099	4887
ac	+	-	+	-	1.4392	1.2222	3.8128	3.1933	6253	5217
bc	-	+	+	/-/	0.9344	1.2101	2.5551	3.8061	6520	4377
abc	+	+	+	/-/	0.2653	0.2419	0.8064	0.7789	17680	11523
d	-	-	-	+	0.1675	0.2100	4.1874	4.1463	74920	47597
ad	+	-	-	+	0.1721	0.2095	4.4493	3.7783	70510	44755
bd	-	+	-	+	0.1348	0.1307	2.2517	1.6415	75099	47576
abd	+	+	-	+	0.1638	0.2071	3.9620	3.2748	79182	44243
cd	-	- (	+	+	0.9409	1.0843	12.3465	12.4322	8616	6282
acd	+	-	+	+	0.1859	0.2487	3.6974	3.7881	39186	32773
bcd	-	+	+	+	0.2869	0.2903	5.8844	4.6895	18078	30896
abcd	+	+	+	v+ ,	1.3620	1.1279	17.7091	16.4928	8182	11966
Axial	-1.414	0	0	0	0.6341	0.5542	5.9588	5.3227	9622	9230
Axial	1.414	0	0	0	0.5878	0.5845	4.2667	3.8451	9866	10948
Axial	0	-1.414	0	0	0.6390	0.6261	5.5837	4.0439	8799	8920
Axial	0	1.414	0	0	0.5493	0.5762	4.3309	4.8771	7136	8631
Axial	0	0	0	-1.414	0.5434	0.6208	1.9860	1.9168	7179	7438
Axial	0	0	0	1.414	0.4707	0.4768				
center	0	0	0	0	0.5646		3.1561		11429	
center	0	0	0	0	0.5493		3.2378		11140	
center	0	0	0	0	0.6125		3.7927		11099	

ตารางที่ 4.1 ผลการทคลองจากการออกแบบการทคลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup>

#### 4.2.1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความต้านทานโอห์มมิก

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความต้านทานของโอห์มมิกจะพิจารณาที่ระดับความ เชื่อมั่น 95 % หรือระดับความสำคัญ (**Q**) เท่ากับ 0.05 ซึ่งค่าวิกฤต (F<sub>0</sub> = F<sub>0.05, 1, 27</sub>) เท่ากับ 4.21 จาก การวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.2 พบว่ามีเพียงตัวแปร A และกำลังสองของตัวแปร A B C และ D เท่านั้นที่มีค่า F<sub>0</sub> ต่ำกว่าค่าวิกฤต ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่ามีเพียงอัตราการไหลของแก๊ส ไฮโดรเจน และกำลังสองของตัวแปรหลักเท่านั้นที่ไม่มีผลต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก จากผลที่ ได้จากตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนนำไปสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ (4.1)

$$R_{\Omega} = 0.5344 - 0.0511x_{B} + 0.3169x_{C} - 0.0747x_{D} + 0.0507x_{A}x_{B} - 0.0479x_{A}x_{C} - 0.0607x_{B}x_{C}$$
  
+ 0.0507x\_{A}x\_{D} + 0.0881x\_{B}x\_{D} - 0.0586x\_{C}x\_{D} + 0.0554x\_{A}x\_{B}x\_{C} + 0.1746x\_{A}x\_{B}x\_{D} + 0.0612x\_{A}x\_{C}x\_{D}  
+ 0.1063x\_{B}x\_{C}x\_{D} + 0.1572x\_{A}x\_{B}x\_{C}x\_{D} (4.1)

โดยที่ x คือ ค่าของตัวแปรที่เข้ารหัส

จากสมการเชิงคณิตศาสตร์ที่ได้นำไปสร้างกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง (Normal probability plot) และกราฟของส่วนตกค้าง (Residuals) กับค่าที่ถูกทำนาย (Predicted value) เพื่อเป็นการตรวจสอบความเหมาะสมของสมการ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 ตามลำดับ จากรูปที่ 4.6 พบว่ามีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.9385 แสดงว่าค่าของเศษตกค้างจากสมการมีการ กระจายตัวที่เป็นแบบปกติ แต่เมื่อพิจารณารูปที่ 4.7 พบว่าการกระจายตัวของเศษตกค้างมีค่าไม่คงที่ แสดงว่าแบบจำลองคณิตศาสตร์ในสมการที่ (4.1) ไม่มีความเหมาะสมกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นจึงทำการเปลี่ยนรูปข้อมูล (Transformation) โดยทำการเปลี่ยนข้อมูลที่ได้จากการทดลองให้ อยู่ในรูปลอการิทึมฐาน 10 ของข้อมูลเดิม ทำการวิเคราะห์ความแปรปรวนของข้อมูลชุดใหม่ดัง ตารางที่ 4.3

Source	Sum of	Degree of	Mean	F -Value	P-Value
	Squares	freedom	Square		
А	0.015298	1	0.015298	2.890888	0.100575
В	0.104659	1	0.104659	19.77779	0.000134
С	3.212859	1	3.212859	607.1478	< 0.0001
D	0.223189	1	0.223189	42.17703	< 0.0001
$A^2$	0.00037	1	0.00037	0.069845	0.79357
$B^{2}$	0.000844	1	0.000844	0.159419	0.692833
$C^{2}$	0.009532	1	0.009532	1.801286	0.190735
$D^{2}$	0.003875	1	0.003875	0.732208	0.399698
AB	0.08229 <mark>6</mark>	1	0.082296	15.55187	0.000514
AC	0.073517	1	0.073517	13.89281	0.000906
AD	0.082296	1	0.082296	15.55187	0.000514
BC	0.117855	1	0.117855	22.27159	< 0.0001
BD	0.248125	1	0.248125	46.88923	< 0.0001
CD	0.110074	1	0.110074	20.80122	< 0.0001
ABC	0.098147	1	0.098147	18.54719	0.000196
ABD	0.975246	ی 1	0.975246	184.2964	< 0.0001
ACD	0.119928	1	0.119928	22.66322	< 0.0001
BCD	0.361675	1	0.361675	68.3473	< 0.0001
ABCD	0.791219		0.791219	149.5201	< 0.0001
Error	0.142877	27	0.005292		
Total	6.803238	46			

ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความต้านทานโอห์มมิก



รูปที่ 4.6 กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้างในการวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่า ความต้านทานโอห์มมิก



รูปที่ 4.7 กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของความค้านทานโอห์มมิก

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.3 พบว่าตัวแปรที่มีค่า F<sub>o</sub> ต่ำกว่าค่าวิกฤติ คือ A และกำลังสองของตัวแปร A B และ D จึงสามารถกล่าวได้ว่าตัวแปรที่มีผลต่อค่าความ ด้านทานโอห์มมิกคือ อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน อุณหภูมิภายในเซลล์ ศักย์ไฟฟ้า และ อันตรกิริยาทั้งหมดของตัวแปร ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนนำไปสร้างแบบจำลองทาง คณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ (4.2)

Source	Sum of	Degree of	Mean	F-Value	P-Value
	Squares	freedom	Square		
А	0.004007	1	0.004007	1.673775	0.2067
В	0.036509	1	0.036509	15.24901	0.0006
С	2.248671	1	2.248671	939.2238	< 0.0001
D	0.169205	1	0.169205	70.67346	< 0.0001
$A^2$	0.000204	1	0.000204	0.085186	0.7726
$B^{2}$	0.000443	1	0.000443	0.185132	0.6704
$C^{2}$	0.133511	1	0.133511	55.76489	< 0.0001
$D^{2}$	0.002711	1	0.002711	1.132171	0.2967
AB	0.043118	1	0.043118	18.00953	0.0002
AC	0.144726	1	0.144726	60.44914	< 0.0001
AD	0.021077	1	0.021077	8.803601	0.0062
BC	0.046447	1	0.046447	19.39983	0.0002
BD	0.051024	1	0.051024	21.31172	< 0.0001
CD	0.014482	1	0.014482	6.048691	0.0206
ABC	0.065109	1	0.065109	27.19473	< 0.0001
ABD	0.659001	1	0.659001	275.2514	< 0.0001
ACD	0.061757	151	0.061757	25.79443	< 0.0001
BCD	0.234505	1	0.234505	97.94778	< 0.0001
ABCD	0.325663	1	0.325663	136.0227	< 0.0001
Error	0.064643	27	0.002394		
Total	4.622194	46			

ตารางที่ 4.3 ตารางวิเคราะห์กวามแปรปรวนของลอการิทึมของก่ากวามต้านทานโอห์มมิก

$$Log R_{\Omega} = -0.2405 - 0.0302x_{B} + 0.2651x_{C} - 0.065x_{D} - 0.2009x_{C}^{2} + 0.0367x_{A}x_{B} - 0.0673x_{A}x_{C}$$
$$- 0.0381x_{B}x_{C} + 0.0257x_{A}x_{D} + 0.0399x_{B}x_{D} - 0.0213x_{C}x_{D} + 0.0451x_{A}x_{B}x_{C}$$
$$+ 0.1435 x_{A}x_{B}x_{D} + 0.0439x_{A}x_{C}x_{D} + 0.0856x_{B}x_{C}x_{D} + 0.1009x_{A}x_{B}x_{C}x_{D}$$
(4.2)

จะเห็นว่าสมการที่ได้ที่ความยุ่งยากในการคำนวณ และเมื่อพิจารณาค่า F ของตัวแปร CD และ AD พบว่ามีค่าสูงกว่าค่าวิกฤตเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเทียบกับตัวแปรอื่นๆ ที่มีค่าสูงกว่าค่าวิกฤต จึงสามารถตัดพจน์ของอันตรกิริยาทั้งสองออกจากสมการที่ (4.2) ได้เป็นสมการที่ (4.3) ซึ่งมีค่า R2Prediction เท่ากับ 0.941 โดยค่านี้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถของสมการในการทำนายค่า ผลตอบสนอง โดยสมการที่ (4.3) มีความสามารถทำนายค่าผลตอบสนองได้ร้อยละ 94.1

$$Log R_{\Omega} = -0.2405 - 0.0302x_{B} + 0.2651x_{C} - 0.065x_{D} - 0.2009x_{C}^{2} + 0.0367x_{A}x_{B} - 0.0673x_{A}x_{C}$$
$$- 0.0381x_{B}x_{C} + 0.0399x_{B}x_{D} + 0.0451x_{A}x_{B}x_{C} + 0.1435x_{A}x_{B}x_{D} + 0.0439x_{A}x_{C}x_{D}$$
$$+ 0.0856x_{B}x_{C}x_{D} + 0.1009x_{A}x_{B}x_{C}x_{D}$$
(4.3)

เมื่อทำการตรวจสอบความเหมาะสมของสมการที่ (4.3) โดยการสร้างกราฟความน่าจะเป็น แบบปกติดังรูปที่ 4.8 พบว่ามีค่า R2 เท่ากับ 0.9540 แสดงว่าค่าของเศษตกค้างจากสมการมีการ กระจายตัวที่เป็นแบบปกติ ซึ่งตามสมมติฐานของการแจกแจงปกติพฤติกรรมดังกล่าวจะแสดง ด่าเฉลี่ยของเศษตกค้างมีค่าเท่ากับศูนย์ และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 พบว่าการกระจายตัวของเศษ ตกค้างมีก่าดงที่และไม่มีรูผแบบที่แน่นอน ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ได้ใน สมการที่ (4.3) สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างเหมาะสม



รูปที่ 4.8 กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้างในการวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่า ลอการิทึมของความต้านทานโอห์มมิก



รูปที่ 4.9 กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของค่าลอการิทึมของความต้านทานโอห์มมิก

ผลของอัตราการใหลของแก๊สต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนทำให้ทราบว่าอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนไม่มี ผลต่อความด้านทานโอห์มมิก ในขณะที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนจะส่งผลต่อค่าความ ด้านทานโอห์มมิกในทิศทางที่ความด้านทานโอห์มมิกลดลงแบบเชิงเส้นเมื่ออัตราการไหลของแก๊ส ออกซิเจนเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.10 เนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันของ ออกซิเจนเกิดขึ้นได้มาก ทำให้ปริมาณน้ำฝั่งแคโทคเพิ่มขึ้นมากและเมื่ออัตราการไหลของแก๊สเพิ่ม สูงขึ้นนำที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สก์มีปริมาณมากขึ้นด้วย จึงเกิดการแพร่กลับของน้ำเข้าสู่เมมเบรนทำ ให้เมมเบรนมีความชุ่มน้ำมาก ส่งผลให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ง่ายจึงทำให้ก่า ความด้านทานโอห์มมิกลดลง

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อความด้านทานโอห์มมิก

จากผลการวิเคราะห์ความแประปรวนทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อค่าความต้านทาน โอห์มมิกแบบไม่เป็นเชิงเส้นคังรูปที่ 4.11 จากการฟจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าความต้านทาน โอห์มมิกจะเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากแก๊สออกซิเจนที่เข้าทางด้านแคโทคมีความชื้นร้อยละ 60 คังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นน้ำที่อยู่ในเมมเบรนสามารถออกมายังฝั่งแคโทคและระเหยออกไปพร้อม กับแก๊สออกซิเจน และการระเหยของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีคักชันของออกซิเจนส่งผล ให้เมมเบรนแห้ง ความต้านทานโอห์มมิกจึงเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราการ ใหลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก



รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อก่ากวามด้านทานโอห์มมิก

ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนทำให้ทราบว่าศักย์ไฟฟ้ามีผลต่อค่าความต้านทาน โอห์มมิกแบบเชิงเส้นโดยเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นค่าความต้านทานโอห์มมิกจะลดลงดังรูปที่ 4.12 ซึ่ง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Romero-Castanon และคณะ (2003) ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลเนื่องจาก อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากแอโนดไปยังแคโทดได้เร็วขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจึงทำให้ค่า ความต้านทานโอห์มมิกลดลง



รูปที่ 4.12 ผลของศักย์ไฟฟ้าต่อค่าความด้านทานโอห์มมิก

ผลของอันตรกิริยาที่มีต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.2 ทำให้ทราบว่าอันตรกิริยา AB AC BC BD ABC ABD ACD BCD และ ABCD มีผลต่อความด้านทานโอห์มมิก แต่การอธิบายความ สัมพันธ์ของอันตรกิริยา 3 ตัวแปรขึ้นไปก่อนข้างมีความซับซ้อน ดังนั้นจึงแสดงผลของอันตรกิริยา ของ 2 ตัวแปรเท่านั้น ดังรูปที่ 4.13 – 4.16

รูปที่ 4.13 แสดงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจน พบว่าที่อัตราการใหลของแก๊สออกซิเจนต่ำค่าความด้านทานโอห์มมิกจะลดลงเมื่ออัตราการใหล ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลเนื่องจากน้ำที่ออกไปพร้อมกับออกซิเจนมีปริมาณน้อย เพราะอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนต่ำและเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้น้ำ ที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สมีปริมาณมากขึ้นน้ำจึงสามารถแพร่เข้าสู่เมมเบรนได้ ดังนั้นเมมเบรนจึงมี ความชุ่มน้ำมากขึ้นจึงทำให้ก่าความด้านทานโอห์มมิกลดลง ในทางกลับกันที่อัตราการไหลของ แก๊สออกซิเจนสูงจะเห็นว่าความด้านทานโอห์มมิกเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน เพิ่มขึ้น อาจเป็นผลเนื่องจากน้ำที่ฝั่งแคโทคสามารถออกไปพร้อมกับแก๊สออกซิเจนได้มาก ใน ขณะเดียวกันเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนน้ำที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สจะแพร่เข้าสู่เมม เบรนได้น้อยเนื่องจากกวามเร็วของแก๊สที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้ก่าความต้านทานโอห์มมิกมีก่าสูงขึ้น แต่ อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนน้ำที่เข้ามาตร้อมกับแก๊สจะแพร่เข้าสู่เมม เบรนได้น้อยเนื่องจากความเร็วของแก๊สที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้ก่าความต้านทานโอห์มมิกมีก่าสูงขึ้น แต่ อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนต่ำและอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน สูงจะให้ก่าความด้านทานโอห์มมิกต่ำสุด เนื่องจากที่ภาวะนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วโดยดูได้จาก อัตราส่วนของแก๊สไฮโดเจนต่อแก๊สออกซิเจนคือ 1:5 ซึ่งมีปริมาณแก๊สออกซิเจนมากในการ เกิดปฏิกิริยาจึงทำให้มีปริมาณน้ำที่ฝั่งแกโทดมากกว่าที่ภาวะอื่น น้ำจึงสามารถแพร่กลับเข้าสู่ เมมเบรนได้มากความด้านทานโอห์มมิกจึงมีก่าน้อย



รูปที่ 4.13 ผลของอัตรากิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับอัตราการใหลของแก๊ส ออกซิเจนที่มีต่อค่าความต้านทานโอห์มมิก


รูปที่ 4.14 ผลของอัตรกิริยาระหว่าอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อค่าความ ต้านทานโอห์มมิก

รูปที่ 4.14 แสดงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนกับอุณหภูมิเซลล์ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำค่าความด้านทานโอห์มมิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเพิ่มอัตราการ ไหลของแก๊สไฮโดรเจน อาจเป็นผลเนื่องจากความเร็วของแก๊สที่เพิ่มขึ้นทำให้น้ำไม่สามารถแพร่ เข้าสู่เมมเบรนได้ ในทางกลับกันที่อุณหภูมิสูงความด้านทานโอห์มมิกจะลดลงเมื่ออัตราการไหล ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงน้ำที่เข้าไปสู่เซลล์มีปริมาณมากกว่าที่อุณหภูมิ เซลล์ต่ำ ดังนั้นถึงแม้ความเร็วของแก๊สจะเพิ่มขึ้นน้ำก็ยังสามารถแพร่เข้าสู่เมมเบรนได้เนื่องจากมี ความเข้มข้นสูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำค่าความต้านทานโอห์มมิก จะต่ำกว่าที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงควรทำงานที่อุณหภูมิต่ำ

จากรูปที่ 4.15 แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนกับอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำค่าความด้านทานโอห์มมิกจะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราการไหลของแก๊ส ออกซิเจน เนื่องจากที่อุณหภูมิเซลล์ต่ำน้ำที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สออกซิเจนเพื่อให้เซลล์มีความชื้น สัมพัทธ์ร้อยละ 60 จะมีปริมาณน้อยดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนค่าความ ด้านทานโอห์มมิกจึงไม่ค่อยเปลี่ยน แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงพบว่าความต้านทานโอห์มมิ กจะลดลงเมื่ออัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลเนื่องจากอัตราการไหลของแก๊ส ออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณน้ำที่เข้าเซลล์ก็เพิ่มขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามจากรูปจะเห็นว่าที่ อุณหภูมิต่ำจะให้ความด้านทานโอห์มมิกน้อยกว่าที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากปริมาณน้ำที่ระเหยออกไป พร้อมกับแก๊สออกซิเจนน้อยกว่า



รูปที่ 4.15 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สออกซิเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อก่ากวาม ต้านทานโอห์มมิก



รูปที่ 4.16 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนกับศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่า ด้านทานโอห์มมิก

จากรูปที่ 4.16 แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการ ใหลของแก๊สออกซิเจนกับศักย์ไฟฟ้า พบว่าที่ศักย์ไฟฟ้าสูงค่าความด้านทาน โอห์มมิกจะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงเมื่ออัตราการ ไหลของแก๊ส ออกซิเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยามีปริมาณน้อยดังนั้นเมื่ออัตราการ ไหล ของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นจึง ไม่ค่อยส่งผลต่อค่าความด้านทาน โอห์มมิก แต่เมื่อพิจารณาที่ ศักย์ไฟฟ้าต่ำจะพบว่าค่าความด้านทาน โอห์มมิกลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการ ไหลของแก๊สออกซิเจน เนื่องจากปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้น ได้เร็วทำให้มีน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ปริมาณมากและสามารถแพร่กลับ เข้าไปในเมมเบรนได้จึงทำให้ความด้านทาน โอห์มมิกลดลง

4.2.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจะพิจารณาที่ ระดับความเชื่อมั่นเช่นเดียวกับความด้านทานโอห์มมิก คือค่า F วิกฤติ (F<sub>0</sub> = F<sub>0.02, 1, 25</sub>) เท่ากับ 4.24 จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.4 พบว่าอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจน (A) อัตรา การไหลของแก๊สออกซิเจน (B) และอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนกับ อุณหภูมิ (AC) ที่ไม่มีผลต่อค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ จากผลที่ได้จากตาราง วิเคราะห์ความแปรปรวนนำไปสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ดังตารางที่ (4.4)

$$R_{ct} = 3.3955 + 2.1241x_{c} + 2.4746x_{D} + 0.7266x_{A}^{2} + 0.6569x_{B}^{2} - 1.7357x_{C}^{2} + 1.0278x_{D}^{2} + 1.2308x_{A}x_{B} + 0.3573x_{B}x_{C} + 0.4334x_{A}x_{D} + 0.4047x_{B}x_{D} + 0.9602x_{C}x_{D} + 1.036x_{A}x_{B}x_{C} + 1.5424x_{A}x_{B}x_{D} + 0.2687x_{A}x_{C}x_{D} + 0.7641x_{B}x_{C}x_{D} + 1.3059x_{A}x_{B}x_{C}x_{D}$$

$$(4.4)$$

โดยที่ x คือ ค่าของตัวแปรที่เข้ารหัส

เพื่อตรวจสอบความเหมาะสมของสมการที่ (4.4) จึงสร้างกราฟความหน้าจะเป็นแบบปกดิ ของส่วนตกก้างและกราฟของส่วนตกก้างกับค่าที่ถูกทำนาย ดังแสดงในรูปที่ 4.17 และรูปที่ 4.18 ตามลำคับ จากรูปที่ 4.17 พบว่าค่าของเศษตกก้างจากสมการมีการกระจายตัวที่เป็นแบบปกติ เนื่องจากค่า R<sup>2</sup> มีค่าใกล้เคียง 1 แต่เมื่อพิจารณารูปที่ 4.18 พบว่าการกระจายตัวของเศษตกก้างมีค่า ไม่คงที่ แสดงว่าแบบจำลองคณิตศาสตร์ในสมการที่ (4.4) ไม่เหทาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวแทน ของข้อมูลที่ได้จากการทคลอง ดังนั้นจึงทำการเปลี่ยนรูปข้อมูล โดยเปลี่ยนข้อมูลที่ได้จากการ ทคลองให้อยู่ในรูปลอการิทึมฐาน 10 ของข้อมูลเดิมเช่นเดียวกับความต้านทานโอห์มมิกและทำการ วิเคราะห์ความแปรปรวนของข้อมูลชุดใหม่ดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.17 กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้างในการวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่า ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ



รูปที่ 4.18 กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

Source	Sum of	Degree of	Mean	F -Value	P-Value
	Squares	freedom	Square		
А	0.01572	1	0.01572	0.046393	0.8312
В	0.009487	1	0.009487	0.027997	0.8685
С	144.3721	1	144.3721	426.0701	< 0.0001
D	195.9542	1	195.9542	578.2988	< 0.0001
$A^2$	3.618178	1	3.618178	10.67795	0.0031
$B^{2}$	2.957026	1	2.957026	8.726759	0.0067
$C^{2}$	7.9171 <mark>5</mark> 1	1	7.917151	23.36505	< 0.0001
$D^{2}$	4.713 <mark>8</mark> 48	1	4.713848	13.91148	0.0010
AB	48.47 <mark>75</mark> 2	1	48.47752	143.0666	< 0.0001
AC	0.180826	1	0.180826	0.533653	0.4719
AD	6.011518	1	6.011518	17.74116	0.0003
BC	4.085582	1	4.085582	12.05735	0.0019
BD	5.241756	1	5.241756	15.46944	0.0006
CD	29.5056	1	29.5056	87.07676	< 0.0001
ABC	34.34692	1	34.34692	101.3644	< 0.0001
ABD	76.12392	1	76.12392	224.6565	< 0.0001
ACD	2.311304	e 1	2.311304	6.821107	0.0150
BCD	18.68393		18.68393	55.1399	< 0.0001
ABCD	54.57591	1 0	54.57591	161.0641	< 0.0001
Error	8.471146	25	0.338846	<u> </u>	<u>າລ</u> ຍ
Total	642.7582	44			

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.5 พบว่าตัวแปรที่ไม่มีผลต่อค่าความ ด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุคือ อัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจน (A) และอันตรกิริยา ระหว่างอัตราการใหลของแก๊สออกซิเจนกับอุณหภูมิ (BC) เนื่องจากมีก่า F0 ต่ำกว่าก่าวิกฤต ผลที่ ได้จากการวิเคราะห์กวามแปรปรวนนำไปสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ (4.5)

$$Log R_{cl} = 0.5295 - 0.0313x_{B} + 0.2846x_{C} + 0.3578x_{D} + 0.0748x_{A}^{2} + 0.0701x_{B}^{2} - 0.4540x_{C}^{2} + 0.1334x_{D}^{2} + 0.0320x_{A}x_{B} - 0.0752x_{A}x_{C} + 0.0335x_{A}x_{D} + 0.0246x_{B}x_{D} - 0.0913x_{C}x_{D} + 0.0237x_{A}x_{B}x_{C} + 0.1319x_{A}x_{B}x_{D} + 0.0411x_{A}x_{C}x_{D} + 0.0989x_{B}x_{C}x_{D} + 0.0703x_{A}xBx_{C}x_{D}$$

$$(4.5)$$

จากสมการที่ (4.5) จะเห็นว่าสมการมัความยุ่งยากในการคำนวณ จึงมีการตัดบางพจน์ที่ ส่งผลต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุเพียงเล็กน้อยออกจากสมการ และเมื่อ พิจารณาค่า F ของตัวแปร BD และ ABC พบว่ามีค่าสูงกว่าค่าวิกฤตเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อ เปรียบเทียบกับตัวแปรอื่นๆ ที่มีค่าสูงกว่าค่าวิกฤต จึงสามารถตัดพจน์ของอันตรกิริยาทั้งสองออก จากสมการที่ (4.5) ได้เป็นสมการที่ (4.6) โดยมีค่า R<sup>2</sup><sub>prediction</sub> เท่ากับ 0.961

$$Log R_{ct} = 0.5295 - 0.0313x_{B} + 0.2846x_{C} + 0.3578x_{D} + 0.0748x_{A}^{2} + 0.0701x_{B}^{2} - 0.4540x_{C}^{2} + 0.1334x_{D}^{2} + 0.0320x_{A}x_{B} - 0.0752x_{A}x_{C} + 0.0335x_{A}x_{D} - 0.0913x_{C}x_{D} + 0.1319x_{A}x_{B}x_{D} + 0.0411x_{A}x_{C}x_{D} + 0.0989x_{B}x_{C}x_{D} + 0.0703x_{A}xBx_{C}x_{D}$$

$$(4.6)$$

เมื่อทำการตรวจสอบความเหมาะสมของสมการที่ (4.6) โดยการสร้างกราฟความหน้าจะ เป็นแบบปกติดังรูปที่ 4.13 พบว่ามีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.9454 แสดงว่าค่าของส่วนตกค้างจากสมการมีการ กระจายตัวที่เป็นแบบปกติ ซึ่งตามสมมติฐานของการแจกแจงปกติพฤติกรรมดังกล่าวจะแสดง ค่าเฉลี่ยของเศษตกค้างมรค่าเท่ากับศูนย์ และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.20 พบว่าการกระจายตัวของเศษ ตกค้างมีค่าคงที่และ ไม่มีรูปแบบที่แน่นอน ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ได้ใน สมการที่ (4.6) สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างเหมาะสม

Source	Sum of	Degree of	Mean	F -Value	P-Value
	Squares	freedom	Square		
А	0.0049	1	0.0049	1.1748	0.2888
В	0.0391	1	0.0391	9.3526	0.0052
С	2.5915	1	2.5915	620.3510	< 0.0001
D	4.0964	1	4.0964	<mark>98</mark> 0.5718	< 0.0001
$A^2$	0.0384	1	0.0384	9.1867	0.0056
$B^{2}$	0.0337	1	0.0337	8.0621	0.0089
$C^{2}$	0.5418	1	0.5418	129.6851	< 0.0001
$D^{2}$	0.07 <mark>94</mark>	1	0.0794	19.0124	0.0002
AB	0.032 <mark>9</mark>	1	0.0329	7.8653	0.0096
AC	0.1811	1	0.1811	43.3521	< 0.0001
AD	0.0358	1	0.0358	8.5753	0.0072
BC	0.0063	1	0.0063	1.5069	0.2310
BD	0.0194	1	0.0194	4.6479	0.0409
CD	0.2667	1	0.2667	63.8334	< 0.0001
ABC	0.0180	1	0.0180	4.3142	0.0482
ABD	0.5571		0.5571	133.3542	< 0.0001
ACD	0.0540	11	0.0540	12.9251	0.0014
BCD	0.3131	1	0.3131	74.9493	< 0.0001
ABCD	0.1583		0.1583	37.8939	< 0.0001
Error	0.1044	25	0.0042		
Total	9.2067	44			

ตารางที่ 4.5 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนของลอการิทึมของค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่าย โอนประจุ



รูปที่ 4.19 กราฟกวามหน้าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกก้างในการวิเกราะห์กวามแปรปรวนของก่า ลอการิทึมของกวามด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ



รูปที่ 4.20 กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของค่าลอการิทึมของความต้านทานเนื่องจากการ ถ่ายโอนประจุ

ผลของอัตราการใหลของแก๊สที่มีต่อค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนดังตารางที่ 4.5 ทำให้ทราบว่าอัตราการไหลของแก๊ส ไฮโครเจนไม่มีผลต่อค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ ในขณะที่อัตราการไหลของแก๊ส ออกซิเจนจะส่งผลต่อความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุแบบไม่เป็นเชิงเส้นคือความ ด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุลคลงเล็กน้อยเมื่ออัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นดัง รูปที่ 4.21 เนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้มีโมเลกุลของออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยา กับโปรตอนและอิเล็กตรอนมากขึ้น ทำให้ค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุลคลง



รูปที่ 4.21 ผลของอัตราการใหลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอน ประจุ

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อค่าความต้านทานโอห์ม มิกแบบไม่เป็นเชิงเส้นคังรูปที่ 4.22 แต่ในทางทฤษฎีแล้วเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าความต้านทาน เนื่องจากการถ่ายโอนประจุลคลง [Freier และคณะ, 2001] ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลสืบเนื่องมาจากค่า ความต้านทานโอห์มมิกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปริมาณโปรตอนที่เคลื่อนที่จากขั้วแอโนค มายังขั้วแคโทคมีปริมาณน้อยทำให้ไม่เพียงพอในการเกิคปฏิกิริยา จึงทำให้ความต้านทานเนื่องจาก การถ่ายโอนประจุมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าๆ หนึ่งหลังจากนั้นจะเริ่มคงที่เนื่องจากค่าความต้านทาน โอห์มมิกคงที่



รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ



รูปที่ 4.23 ผลของศักย์ไฟฟ้าต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนทำให้ทราบว่าศักย์ไฟฟ้ามีผลต่อค่าความด้านทาน เนื่องจากการถ่ายโอนประจุแบบไม่เป็นเชิงเส้น โดยเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นก่าความต้านทานเนื่องจาก การถ่ายโอนประจุจะเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.23 เป็นผลเนื่องจากเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงการเคลื่อนที่ของ อิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ช้าทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้า จึงทำให้ก่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอน ประจุเพิ่มขึ้น ผลของอันตรกิริยาที่มีต่อค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนความร้อน

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.5 ทำให้ทราบว่าอันตรกิริยา AB AC AD CD ABD ACD BCD และ ABCD มีผลต่อค่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุผลของ อันตรกิริยาของ 2 ตัวแปรแสดงคังรูปที่ 4.24 – 4.27



## รูปที่ 4.24 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับอัตราการใหลของแก๊ส ออกซิเจนที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

รูปที่ 4.24 แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนกับแก๊สออกซิเจน พบว่าที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนสูงก่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลสืบเนื่องมาจากความด้านทาน โอห์มมิกที่เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.13) ทำให้โปรตอนเคลื่อนที่ไปยังฝั่งแคโทคได้ลำบาก ดังนั้นปฏิกิริยาจึง เกิดขึ้นได้ช้า และเมื่อพิจารณาที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนต่ำจะให้ผลตรงกันข้าม กล่าวคือ เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจะมีก่าลคลง เป็นผลสืบเนื่องจากกวามด้านทานโอห์มมิกเช่นเดียวกันคือ ที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนต่ำ ก่ากวามด้านทานโอห์มมิกจะลคลงเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนจึงทำให้โปรตอน สามารถเคลื่อนที่ไปยังฝั่งแกโทคได้เร็ว จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วด้วย ดังนั้นก่ากวามด้านทาน เนื่องจากการถ่ายโอนประจุจึงลคลง



รูปที่ 4.25 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อค่าความ ด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

จากรูปที่ 4.25 แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนกับอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลของแก๊ส ไฮโครเจนเพิ่มขึ้น ในทางกลับกันที่อุณหภูมิสูงค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจะ ลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจน ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลสืบเนื่องจากความต้านทาน โอห์มมิกเช่นเดียวกับผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 ชนิดตามที่ได้กล่าว มาแล้วข้างต้น

จากรูปที่ 4.26 แสดงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนกับศักย์ไฟฟ้า พบว่าที่ศักย์ไฟฟ้าสูงก่าความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเมื่อ มีการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวเป็นช่วงที่ เกิดปฏิกิริยาได้น้อยการเปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนจึงไม่ก่อยมีผลต่อก่าความด้านทาน เนื่องจากการถ่ายโอนประจุ และที่ก่าศักย์ไฟฟ้าต่ำเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนก่าความ ด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจะลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตรา การไหลของแก๊สไฮโดรเจนก็คือการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเนื่องจากมี ปริมาณไอออนมากทำให้ก่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุลดลง



รูปที่ 4.26 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนกับศักย์ที่มีต่อก่ากวาม ต้านทานเนื่องจา<mark>ก</mark>การถ่ายโอนประจุ



รูปที่ 4.27 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าความต้านทานเนื่องจากการ ถ่ายโอนประจุ

รูปที่ 4.27 แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้า จากรูปจะสังเกตว่าก่ากวาม ด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ทั้งที่ศักย์ไฟฟ้า สูงและศักย์ไฟฟ้าต่ำ เป็นผลเนื่องจากตัวแปรหลักคืออุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้าที่ส่งผลให้กวาม ด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มก่าของตัวแปรทั้งสอง

4.2.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวเก็บประจุ

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวเก็บประจุพิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ซึ่งค่า วิกฤต (F<sub>0.05, 1, 25</sub>) เท่ากับ 4.24 การวิเคราะห์ความแปรปรวนแสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าตัวแปรที่มีผล ต่อตัวเก็บประจุคือ อุณหภูมิ (C) ศักย์ไฟฟ้า (D) อันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิกับศักย์ไฟฟ้า (CD) อันตรกิริยาของอัตราการไหลของแก๊สเชื้อเพลิงทั้งสองชนิดกับอุณหภูมิ (ABC) และอันตรกิริยาของ แก๊สเชื้อเพลิงทั้งสองชนิดกับศักย์ไฟฟ้า (ABD) จากผลที่ได้จากตารางวิเคราะห์ความแปรปรวน นำไปสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ (4.7)

$$C_{d} = 1499 - 15607x_{c} + 9919x_{D} + 17704x_{c}^{2} 4887x_{c}x_{D} - 3400x_{A}x_{B}x_{c} - 3951x_{A}x_{B}x_{D}$$
(4.7)

โดยที่ x คือ ค่าของตัว<mark>แปรที่เข้ารหัส</mark>

จากสมการเชิงคณิตศาสตร์ที่ได้นำไปตรวจสอบความเหมาะสมของสมการที่จะนำมาใช้ เป็นตัวแทนของข้อมูลโดยการสร้างกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกก้าง และกราฟของ ส่วนตกก้างกับก่าที่ถูก ดังแสดงในรูปที่ 4.28 และรูปที่ 4.29 ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.28 พบว่ามีก่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.9133 แสดงว่าก่าของเศษตกล้างจากสมการมีการ กระจายตัวที่เป็นแบบปกติ แต่เมื่อพิจารณารูปที่ 4.29 พบว่าการกระจายตัวของเศษตกล้างมีก่าไม่ คงที่ แสดงว่าแบบจำลองคณิตศาสตร์ในสมการที่ (4.7) ไม่มีความเหมาะสมกับข้อมูลที่ได้จากการ ทดลอง ดังนั้นจึงทำการเปลี่ยนรูปข้อมูล โดยทำการเปลี่ยนข้อมูลที่ได้จากการทดลองให้อยู่ในรูป ลอการิทึมฐาน 10 ของข้อมูลเดิม ทำการวิเคราะห์ความแปรปรวนของข้อมูลชุดใหม่ดังตารางที่ 4.7

Source	Sum of	Degree of	Mean	F -Value	P-Value
	Squares	freedom	Square		
А	$2.89 \text{ x10}^4$	1	$2.89 \text{ x10}^4$	0.0004	0.9845
В	$7.62 \text{ x10}^{6}$	1	$7.62 \text{ x10}^{6}$	0.1016	0.7525
С	$7.79  ext{ x10}^9$	1	7.79 x10 <sup>9</sup>	103.9490	< 0.0001
D	$3.72 \text{ x10}^{9}$	1	$3.72 \text{ x10}^9$	49.6728	< 0.0001
$A^2$	$2.92  ext{ x10}^{6}$	1	$2.92 \times 10^{6}$	0.0390	0.8450
$B^{2}$	$1.39 \times 10^{7}$	1	$1.39 \times 10^7$	0.1859	0.6701
$C^{2}$	$5.44  ext{ x10}^{8}$	1	$5.44  ext{ x10}^{8}$	7.2548	0.0124
$D^{2}$	1.44 x10 <sup>8</sup>	1	$1.44 \text{ x}10^8$	1.9148	0.1787
AB	2.69 x10 <sup>7</sup>	1	$2.69 \times 10^7$	0.3588	0.5546
AC	3.12 x10 <sup>8</sup>	1	$3.12 \times 10^8$	4.1593	0.0521
AD	$7.00  ext{ x10}^{7}$	1	$7.00  ext{ x10}^{7}$	0.9331	0.3433
BC	$8.52  ext{ x10}^{6}$	1	$8.52  ext{ x10}^{6}$	0.1137	0.7388
BD	$5.35 \text{ x10}^{5}$	1	$5.35 \text{ x10}^{5}$	0.0071	0.9334
CD	$7.64  ext{ x10}^{8}$	1	$7.64  ext{ x10}^{8}$	10.1929	0.0038
ABC	$3.70  ext{ x10}^{8}$	1	$3.70 \text{ x}10^8$	4.9325	0.0356
ABD	$5.00  ext{ x10}^{8}$	1	$5.00 \text{ x}10^8$	6.6618	0.0161
ACD	$2.89 \text{ x10}^7$		$2.89  ext{ x10}^7$	0.3858	0.5401
BCD	$1.47 \text{ x}10^8$	111	$1.47 \text{ x}10^8$	1.9625	0.1735
ABCD	1.95 x10 <sup>8</sup>	1	$1.95 \text{ x}10^8$	2.6002	0.1194
Error	$1.87 \text{ x}10^9$	25	$7.50  ext{ x10}^7$	1918	เลย
Total	$1.95 \text{ x10}^{10}$	44			

ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวเก็บประจุ







รูปที่ 4.29 กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของตัวเก็บประจุ

Source	Sum of	Degree of	Mean	F -Value	P-Value
	Squares	freedom	Square		
А	0.0247	1	0.0247	3.0753	0.0917
В	0.0036	1	0.0036	0.4423	0.5121
С	2.8179	1	2.8179	350.2541	< 0.0001
D	0.9291	1	0.9291	115.4801	< 0.0001
$A^2$	0.0051	1	0.0051	0.6346	0.4332
$B^{2}$	0.0285	1	0.0285	3.5448	0.0714
$C^{2}$	0.2811	1	0.2811	34.9433	< 0.0001
$D^{2}$	0.0033	1	0.0033	0.4142	0.5257
AB	0.02 <mark>6</mark> 7	1	0.0267	3.3152	0.0806
AC	0.166 <mark>0</mark>	1	0.1660	20.6304	0.0001
AD	0.0018	1	0.0018	0.2240	0.6401
BC	0.0297	1	0.0297	3.6875	0.0663
BD	0.0129	1	0.0129	1.6013	0.2174
CD	0.0040	1	0.0040	0.4985	0.4867
ABC	0.1088	1	0.1088	13.5224	0.0011
ABD	0.3301	1	0.3301	41.0287	< 0.0001
ACD	0.0278	v 1	0.0278	3.4567	0.0748
BCD	0.0508	11171	0.0508	6.3160	0.0188
ABCD	0.1932	1	0.1932	24.0093	< 0.0001
Error	0.2011	25	0.0080	าวทยา	โลย
Total	6.0995	44			

ตารางที่ 4.7 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนของลอการิทึมของตัวเก็บประจุ

จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.7 พบว่าตัวแปรที่ส่งผลต่อตัวเก็บประจุคือ อุณหภูมิ (C) ศักย์ไฟฟ้า (D) อันตรกิริยาระหว่างอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนกับอุณหภูมิ (AC) อันตรกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงทั้งสองชนิคกับอุณหภูมิ (ABC) อันตรกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงทั้งสอง ชนิคกับศักย์ไฟฟ้า (ABD) อันตรกิริยาของอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน อุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้า (BCD) และอันตรกิริยาของตัวแปรทั้งหมด (ABCD) ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนนำไป สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ (4.8)

$$Log C = 4.0002 - 0.2967x_{c} + 0.1622x_{D} + 0.3124x_{c}^{2} + 0.0720x_{A}x_{c} - 0.0583x_{A}x_{B}x_{c}$$
$$- 0.1016x_{A}x_{B}x_{D} - 0.0398x_{B}x_{c}x_{D} - 0.0777x_{A}x_{B}x_{c}x_{D}$$
(4.8)

เมื่อทำการตรวจสอบความเหมาะสมของสมการที่ (4.8) โดยการสร้างความน่าจะเป็นแบบ ปกติดังรูปที่ 4.30 พบว่ามีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.9467 แสดงว่าค่าของเศษตกล้างจากสมการมีการกระจาย ตัวที่เป็นแบบปกติ ซึ่งตามสมมติฐานของการแจกแจงปกติแล้วพฤติกรรมดังกล่าวจะแสดงถึง ค่าเฉลี่ยของเศษตกล้างมีค่าเท่าศูนย์ และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.31 พบว่าการกระจายตัวของเศษตกล้าง มีค่าคงที่และ ไม่มีรูปแบบที่แน่นอน ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ได้ในสมการ ที่ (4.8) สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างเหมาะสม โดยมีค่า R<sup>2</sup>prediction เท่ากับ 0.882



รูปที่ 4.30 กราฟกวามน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกก้างในการวิเกราะห์กวามแปรปรวนของก่า ลอการิทึมของตัวเก็บประจุ



รูปที่ 4.31 กราฟของส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายของค่าลอการิทึมของตัวเก็บประจุ

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อตัวเก็บประจุ

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อตัวเก็บประจุแบบไม่ เป็นเชิงเส้นดังรูปที่ 4.32 จากกราฟจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าของตัวเก็บประจุจะลดลง เล็กน้อยจนคงที่ที่ค่าหนึ่ง ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้อิเล็กตรอน ได้รับพลังงานกระตุ้น ที่ขั้วแอโนดอิเล็กตรอนจึงสามารถเอาชนะแรงดึงดูดของโปรตอนได้ ทางด้านฝั่งแกโทดอิเล็กตรอนได้รับพลังงานกระตุ้นทำให้สามารถข้ามช่องว่างสามเฟสเข้าไปทำ ปฏิกิริยากับโปรตอนแล้ออกซิเจนได้จึงทำให้ค่าของตัวเก็บประจุลดลง [Geoffrey, 1990] แต่จะเห็น ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไประยะหนึ่งค่าตัวเก็บประจุจะเริ่มคงที่ อาจเป็นเนื่องจากค่าความด้านทานประจุ จะคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 55 องศาเซลเซียส ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน คงที่ ดังนั้นอัตราการค่ยประจุของตัวเก็บประจุก็จะคงที่ด้วย



รูปที่ 4.32 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อตัวเก็บประจุ

ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อตัวเก็บประจุ

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนทำให้ทราบว่าศักย์ไฟฟ้ามีผลต่อตัวเก็บประจุแบบเชิง เส้น โดยเมื่อศักย์ไฟฟ้าลดลงก่าของตัวเก็บประจุจะลดลงดังรูปที่ 4.33 เนื่องจากเมื่อศักย์ไฟฟ้าลดลง จะทำให้เกิดการกายประจุบริเวณชั้นประจุเชิงกู่ได้เร็วขึ้นซึ่งจะเห็นได้จากกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้น [Romero-Castanon และคณะ, 2003]



รูปที่ 4.32 ผลของศักย์ไฟฟ้าต่อตัวเก็บประจุ

ผลของอันตรกิริยาที่มีต่อตัวเก็บประจุ

รูปที่ 4.34 แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโดรเจนกับอุณหภูมิ จาก รูปสังเกตว่าไม่เห็นอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโดรเจนกับอุณหภูมิ แต่เมื่อดูจาก ตารางที่ 4.7 พบว่าอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโดรเจนกับอุณหภูมิมีผลต่อตัวเก็บ ประจุเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 4.34 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนกับอุณหภูมิที่มีต่อตัวเก็บ ประจุ

## 4.3 ภาวะที่ดีที่สุดในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

ภาวะการทำงานที่ดีที่สุดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้นคือภาวะ ที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานแล้วให้ก่าความต้านทานโอห์มมิก ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ และก่าตัวเก็บประจุมีก่าน้อยที่สุด โดยสามารถหาได้จากสมการที่ (4.3) (4.6) และ (4.8) ซึ่งการ กำนวณหาภาวะที่ทำให้ก่าความต้านทานทั้งสองและก่าตัวเก็บประจุมีก่าน้อยที่สุดจากสมการทั้ง สามนั้นมีความซับซ้อนมาก ดังนั้นจึงได้นำโปรแกรมสำเร็จรูปคือ Design – Expert 6.0.10 เข้ามา ช่วยในการกำนวณ (รูปที่ 4.35)



รูปที่ 4.35 โปรแกรม Design – Expert 6.0.10 ที่ใช้ในการคำนวณหาภาวะที่เหมาะสมในการทำงาน ของเซลล์เชื้อเพลิง

เนื่องจากผลตอบสนองมี 3 ค่าคือ ความด้านทานโอห์มมิก ความด้านทานเนื่องจากการถ่าย โอนประจุและตัวเก็บประจุ จึงต้องกำหนดความสำคัญให้กับผลตอบสนองแต่ละตัวคังรูปที่ 4.36 โดยระดับความสำคัญสูงสุดอยู่ที่ระดับ 5 และระดับความสำคัญต่ำสุดคือ 1 ในการหาภาวะที่ เหมาะสมจะให้ระดับความสำคัญที่ระดับ 5 สำหรับผลตอบสนองที่สนใจ และระดับ 3 สำหรับ ผลตอบสนองที่ให้ความสนใจรองลงมา คังตารางที่ 4.8 แสดงภาวะที่เหมาะสมในการทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงที่สัมพันธ์กับผลตอบสนองที่ถูกให้ความสำคัญในระดับ 5



รูปที่ 4.35 การให้ความสำคัญกับผลตอบสนองของโปรแกรม Design – Expert

ตารางที่ 4.8 แสดงภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่สัมพันธ์กับผลตอบสนองที่ถูกให้ ความสำคัญที่ระดับที่ 5 จะเห็นว่าภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งได้ 3 ภาวะ คือ ภาวะที่ 1 อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 200 sccm อุณหภูมิการทำงานของเซลล์ 70 องสาเซลเซียส ศักย์ไฟฟ้า 0.55 โวลต์ โดยที่ภาวะนี้จะให้ความสำคัญระดับที่ 5 กับ R<sub>Ω</sub>, R<sub>a</sub>, C<sub>4</sub> หรือ R<sub>Ω</sub>, C<sub>4</sub> หรือ R<sub>a</sub>, C<sub>4</sub> หรือ R<sub>Ω</sub> ภาวะที่ 2 เป็นภาวะที่ได้จากการให้ระดับความสำคัญกับ R<sub>a</sub> ใน ระดับที่ 5 โดยอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 118 และ 140 sccm ตามลำดับ อุณหภูมิเซลล์เท่ากับ 39 องศาเซลเซียส และศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.55 โวลต์ และภาวะที่ 3 เป็นภาวะที่ได้จากการให้ระดับความสำคัญกับ R<sub>a</sub> และ R<sub>Ω</sub> ในระดับที่ 5 โดยมีอัตราการไหลของ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 94 และ 140 sccm ตามลำดับ อุณหภูมิเซลล์เท่ากับ 39 องศาเซลเซียส และศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.55 โวลต์ นำภาวะที่ได้จากโปรแกรมมาทำการทดลองโดย การวัดอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้าเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลที่ได้จากสมการ ตารางที่ 4.8 แสดงภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่สัมพันธิกับผลตอบสนองที่ถูกให้ ความสำคัญระดับ 5

ภาวะที่	ผลตอบสนอง	ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง					
	ที่ถูกให้	อัตราการ	อัตราการ	อุณหภูมิ	ศักย์ไฟฟ้า		
	ความสำคัญ	ให <sub>ลของ</sub>	ใหลของ				
	ระดับ 5	แก๊สไฮโครเจน	แก๊สออกซิเจน				
		(sccm)	(sccm)	(องศาเซลเซียส)	(โวลต์)		
1	$R_{\Omega}, R_{ct}, C_d/$	200	200	70	0.55		
	$R_{\Omega}, C_d/R_{ct}, C_d/$		and a				
	$R_{\Omega} / C_{d}$						
2	R <sub>ct</sub>	118	140	39	0.55		
3	$R_{\Omega}, R_{ct}$	94	140	39	0.55		



รูปที่ 4.37 Nyquist plot ที่ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่างๆ โดยที่ภาวะที่ 1 (•) ภาวะที่ 2 (x) และภาวะที่ 3 (\*)

รูปที่ 4.37 แสดงผลการทดลองซึ่งจากรูปจะเห็นว่าที่ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ 3 คือให้ความสำคัญเฉพาะค่า R<sub>Ω</sub> และ R<sub>a</sub> จะเป็นภาวะการทำงานที่ดีที่สุดเนื่องจากกราฟอิมพิแดนซ์มี ขนาดเล็กและใกล้กับเส้นแกนตั้งที่สุด โดยมีค่าความต้านทานโอห์มมิกเท่ากับ 0.1743 โอห์ม ค่า ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุเท่ากับ 0.2454 โอห์ม และค่าตัวเก็บประจุเท่ากับ 31337 ใมโครฟารัด ซึ่งค่าความต้านทานและตัวเก็บประจุที่ได้จากการทดลองมีความคลาดคลื่อนจาก สมการไม่เกินร้อยละ 15 แสดงดังตารางที่ 4.9

เพื่อยืนยันผลที่ได้จากการวัดอิมพิแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า จึงทำการวัดโพลาไร เซชันของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 3 ภาวะดังแสดงในรูปที่ 4.38 พบว่าให้ผลสอดคล้องกันคือที่ภาวะที่ 3 จะให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีที่สุดในช่วงที่ทำการทดลอง ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าที่ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 94 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 140 sccm อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียสและศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.55 โวลต์ เป็นภาวะที่ดีที่สุดในการ ทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงที่ทำการทดลองเมื่อความชื้นสัมพัทธ์ที่ฝั่งแอโนดอิ่มตัวและแคโทด ร้อยละ 60 โดยกำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 0.4 วัตต์ ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.35 โวลต์และมีก่าความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 238.72 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.39



รูปที่ 4.38 โพลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงที่ภาวะต่างๆ โดยที่ (▲) คือภาวะที่ 1 (♦) คือภาวะที่ 2 และ(■) คือภาวะที่ 3

ภาวะที่	ผลตอบสนอง	ผลตอบสนอง								
	ที่ถูกให้	$R_{\Omega}$ (โอห์ม)			R <sub>ct</sub> (โอห์ม)		C <sub>d</sub> (ไมโครฟารัค)			
	ความสำคัญ	การ	สมการ	ุกถาดเค <mark>ลื่อน</mark>	การ	<mark>สมการ</mark>	<u> คลาคเคลื่อน</u>	การ	สมการ	กลาดเกลื่อน
	ระดับ 5	ทคลอง			ทดลอง			ทคลอง		
				(ร้อยละ)	1/ 5		( ້ວຍລະ)			(້ຳອຍລະ)
1	$R_{\Omega}, R_{ct}, C_{d}$	0.2409	0.2608	7.6	0.7789	0.8374	7	11523	12191	10
	$R_{\Omega}, C_d/R_{ct}, C_d/$	-	-	-	-		-	-	-	-
	$R_{\Omega} / C_d$	-	-	- /	0-56	139-772	-	-	-	-
2	R <sub>ct</sub>	0.1992	0.2127	9.7	0.3369	0.306	10.1	26640	28293	5.8
3	$R_{\Omega}, R_{ct}$	0.1743	0.1862	6.4	0.2454	0.2864	14.3	31337	31622	0.9

ตารางที่ 4.9 ผลของการหาภาวะที่ดีที่สุดในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง





ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร)

รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่อัตราการ ใหลของแก๊สไฮโครเจนเท่ากับ 94 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 140 sccm อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียส เมื่อให้ความชื้นฝั่งแคโทคร้อยละ 60 กำลังไฟฟ้า สูงสุดเท่ากับ 0.4 วัตต์

## 4.4 วงจรไฟฟ้าสมมูล

จากผลของการวัดอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานที่ดีที่สุดในช่วง การทดลองคือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 94 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน เท่ากับ 140 sccm หรือค่า Stoichiometry ratio เท่ากับ 1:3 อุณหภูมิเซลล์ 39 องศาเซลเซียส และ ศักย์ไฟฟ้า 0.55 โวลต์ สามารถหาวงจรไฟฟ้าสมมูลได้ โดยใช้โปรแกรม FRA ซึ่งวงจรไฟฟ้ามมูลที่ ได้เป็นไปดังรูปที่ 4.40 โดยจะประกอบไปด้วยความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุต่อขนาน กับตัวเก็บประจุทั้งด้านแอโนดและแคโทดและจะต่ออนุกรมกับค่าความด้านานโอห์มมิกซึ่งกั้นอยู่ กึ่งกลางระหว่างขั้วทั้งสอง ค่าขององค์ประกอบต่างๆ ของวงจรไฟฟ้าสมมูลที่ได้จากโปรแกรม แสดงดังตารางที่ 4.10 โดยจะเห็นว่าเมื่อรวมความด้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุและตัวเก็บ ประจุของทั้ง 2 ขั้วเข้าด้วยกันจะมีค่าไม่เท่ากับค่าความด้านทานและค่าตัวเก็บประจุรวมของระบบ ในตารางที่ 4.9 เนื่องจากว่าค่าที่ขั้วแอโนดหามาจากส่วนโด้งของครึ่งวงกลมที่บริเวณความถี่สูงซึ่งมี ขนาดเล็กมากทำให้การหาค่าดังกล่าวทำได้ยากค่าที่ได้จึงอาจจะมีความคลาดเคลื่อนไปจากความ เป็นจริง โดยสามารถดูได้จากค่า Chi – square ( $\chi^2$ ) ซึ่งมีก่าค่อนข้างมาก



รูปที่ 4.40 วงจรไฟฟ้า<mark>สมมูลของเซลล์เชื้อเพลิงที่ภาวะการทำงาน</mark>ที่ดีที่สุด

ตารางที่ 4.10 องค์ประกอบต่างๆ ของวงจรไฟฟ้าสมมูล

องค์ประก <mark>อบของ</mark> วง	$\chi^2$	
$R_{\Omega}$ (โอห์ม)	0.170	
R <sub>ct</sub> , <sub>Anode</sub> (โอห์ม)	0.023	
C <sub>d</sub> , <sub>Anode</sub> (ฟารัค)	0.021	1.546
R <sub>ct</sub> , <sub>Cathode</sub> (โอห์ม)	0.157	
C <sub>d</sub> , <sub>Cathode</sub> (ฟารัค)	0.165	

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5

## สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 5.1 ผลของตัวแปรต่างๆ

จากการศึกษาถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยใช้เทคนิกอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน อุณหภูมิภายในเซลล์ และศักย์ไฟฟ้า ซึ่งในการทดลองจะออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> โดยอัตราการไหล ของแก๊สทั้ง 2 ชนิดจะมีก่าต่ำสุดและสูงสุดอยู่ที่ 80 และ 200 sccm ตามลำดับ อุณหภูมิจะมีก่าต่ำสุด และสูงสุดอยู่ที่ 39 และ 70 องศาเซลเซียสตามลำดับ และศักย์ไฟฟ้าจะมีก่าต่ำสุดและสูงสุดอยู่ที่ 0.55 และ 0.8 โวลต์ตามลำดับ ทำการทำลองที่ภาวะการให้ความชื้นฝั่งแกโทดร้อยละ 60

จากผลการทดลองในการวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่าตัวแปรที่มีผลต่อสมรรถนะการ ทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้ในการทดลอง คือ อุณหภูมิภายใน เซลล์ ศักย์ไฟฟ้า และอันตรกิริยาของศักย์ไฟฟ้ากับแก๊สเซื้อเพลิงและแก๊สออกซิไดซ์ และอัตราการ ใหลของแก๊สออกซิเจนยังส่งผลต่อค่าความด้านทานโอห์มมิกและค่าความด้านทานเนื่องจากการ ถ่ายโอนประจุ สมการทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ทำนายค่าความด้านทานโอห์มมิก ความด้านทานเนื่องจากการ ถ่ายโอนประจุ สมการทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ทำนายค่าความด้านทานโอห์มมิก ความด้านทานเนื่อง จากการถ่ายโอนประจุและค่าตัวเก็บประจุ สามารถนำมาใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้เป็นอย่างดีและ จากสมการทั้งสามนี้จะทำให้สามารถหาภาวะที่ดีที่สุดในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยภาวะ ที่ดีที่สุดในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงที่ทำการทดลองคือ อัตราการไหลของแก๊ส ไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 94 และ 140 sccm ตามถำดับ อุณหภูมิเซลล์เท่ากับ 39 องศา เซลเซียส และสักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.55 โวลต์ โดยที่ภาวะการให้ความชื้นกับแก๊สขาเข้าที่ฝั่งแคโทดอยู่ ที่ร้อยละ 60 และก่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงที่ภาวะการกางานนี้เท่ากับ 0.4 วัตต์ ที่ศักย์ ใฟฟ้าเท่ากับ 0.35 โวลต์

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

 การทดลองควรทำซ้ำอย่างน้อย 1 ครั้ง เนื่องจากอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีมีการตอบ สนองเร็วต่อสิ่งที่เปลี่ยนแปลงไปในระบบ จึงควรทำการทดลองซ้ำเพื่อตรวจสอบความ ถูกต้อง

- ก่อนที่จะทำการวัดค่าอิมพีแดนซ์ควรปล่อยแก๊สเชื้อเพลิงให้ใหลผ่านระบบอย่างน้อย
   30 นาที เพื่อให้ระบบเข้าสู่ภาวะคงที่
- ควรที่จะทำการศึกษาผลของความชื้นที่มีต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยการติด ตั้งอุปกรณ์ที่สามารถวัดความชื้นได้โดยตรง



# สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### รายการอ้างอิง

#### <u>ภาษาไทย</u>

- ปารเมศ ชุติมา, <u>การออกแบบการทดลองทางวิศวกรรม</u> พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬา ลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- พัฒนพงษ์ สงวนรักษ์, <u>การออกแบบหน่วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน</u>, วิทยา นิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

#### <u>ภาษาอังกฤษ</u>

- Allen J. B. and Larry R. F., <u>Electrochemical methods fundamentals and applications</u>, New York : John Wiley & Sons., 2000
- Andreaus B., McEvoy A.J. and Scherer G.G., Analysis performance loss in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy, <u>Electrochimica Acta</u> 47 (2002) : 2223-2229
- Application notes: Electrochemical impedance spectroscopy (On-line). Available from http://www.ecochemie.nl/?pag=5
- Barbir F., PEM fuel cell theory and practice. California, Elsevier Academic Press, 2005
- Barsoukov E. and Macdonald J.R., <u>Impedance spectroscopy</u>, <u>Theory</u>, <u>Experiment and</u> <u>Applications</u>, New Jersey: John Wiley & Sons., 2005
- Brand D., Cornell researchers to kick-start fuel cell development with \$2.25 million federal award to find new materials for cheap, efficient technology (on-line). Available from <a href="http://www.news.cornell.edu/releases/Nov03/Fuelcell.institute.deb.html">http://www.news.cornell.edu/releases/Nov03/Fuelcell.institute.deb.html</a>
- Eikerling M. and Kornyshev A.A., Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells, journal of Electroanalytical Chemistry 475 (1999) : 107-123
- Freire T.J.P. and Gonzalez E.R., Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, Journal of <u>Electroanalytical Chemistry</u> 503 (2001) : 57-68
- Geoffrey P., Electrochemical Engineering Principles, Prentice Hall International Inc., 1990
- Larminie J. and Dicks A., Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons Ltd., 2003
- Litster, S., and McLean, G., PEM fuel cell electrode, <u>Journal of Power Sources</u> 130 (2004) : 61-76.

- Montgomery D.C., <u>Design and analysis of experiments</u>. 5<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2001
- O' Hayre R., Cha S. W. and Colella W., <u>Fuel cell fundamentals</u>. New York, John Wiley & Sons., 2006
- Prasanna M., Ha H.Y., Cho E.A., Hong S.-A. and Oh I.-H., Investigation of oxygen gain in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 137 (2004) : 1-8
- Romero-Castañón T. Arriaga L.G., and Cano-Castillo U., Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's, Journal of Power Sources 118 (2003) : 179-182
- Wolf V., Hubert A.G. and Arnold L., <u>Handbook of fuel cells Fundamentals, Technology and</u> <u>Applications</u>, Vol. 2: Electrocatalysis, New York : John Willey & Sons Ltd., 2003.
- Wood D. L., Yi J. S. and Nguyen T. V., Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells, <u>Electrochemica</u> <u>Acta</u> 43 (1998) : 3795-3809

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

#### ภาคผนวก ก



## การหาค่าความต้านทานโอห์มมิก ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุและตัวเก็บประจุ



จากกราฟ Nyquist plot รูปที่ ก1 ที่ได้จากการวัดอิมพีแดนซ์สเปกโทสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า สามารถหาก่าความต้านทานโอห์มมิกได้จากก่าตัดแกนนอนที่บริเวณความถี่สูงซึ่งจากกราฟรูปนี้จะ ได้ก่าเท่ากับ 0.167 โอห์ม และจากกราฟรูปเดียวกันยังสามารถหาก่าความต้านทานเนื่องจากการถ่าย โอนประจุได้ โดยในทางทฤษฎีสามารถหาได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางของสวนโค้งกรึ่งวงกลม แต่ใน กรณีนี้จะเห็นว่าที่บริเวณความถี่ต่ำ กราฟที่ได้ไม่โค้งลงมาตัดกับเส้นแกนนอน ดังนั้นจึงได้นำวิธี Karmers-Konig Transform เข้ามาใช้ในการหาก่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโดยก่า ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุสามารถกำนวณได้จากสมการ

$$R_{ct} = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty \left[\frac{Z''(x)}{x}\right] dx \approx \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \left[\frac{Z''(x)}{x}\right] dx$$

โดยที่ R<sub>et</sub> คือ ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ (โอห์ม) Z'' (x) คือ ค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพที่ความถี่ใดๆ (โอห์ม) x คือ ความถี่ (เฮิรตซ์)

จากการคำนวณโดยการหาพื้นที่ใต้กราฟที่พล๊อตระหว่าง [Z (x)/x] กับ x จะได้ค่า R<sub>a</sub> มีค่าเท่า กับ 4.187 โอห์ม หลังจากที่ได้ค่า R<sub>a</sub> มาแล้ว สามารถนำค่าที่ได้ไปหาก่าตัวเก็บประจุ (C<sub>a</sub>)ได้จากการ คำนวณในสมการ

$$\mathbf{\omega} = 1/(\mathbf{R}_{\rm ct}\mathbf{C}_{\rm d})$$

โดยที่ Φ คือ ค่าความถี่เชิงมุมที่จุดสูงสุดของกราฟ Nyquist plot C<sub>4</sub> คือ ตัวเก็บประจุ (ฟารัด)

ซึ่งในตัวอย่างกราฟที่แสดงนี้ มีค่าความถี่เชิงมุมที่จุดสูงสุดเท่ากับ 3.187 เรเดียส และจากสมการ ข้างต้น สามารถคำนวณก่าตัวเก็บประจุได้ดังนี้

> 3.187 = 1/(4.187\*C<sub>d</sub>) C<sub>d</sub> = 1/(4.187\*3.187) = 0.0655 ฟารัด

ดังนั้นตัวเก็บประจุจึงมีค่าเท่ากับ 0.0665 ฟารัด

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### ภาคผนวก ข

## การแปลงค่าตัวแปรจริงให้อยู่ในรูปตัวแปรเข้ารหัส

ในการออกแบบการทคลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>k</sup> จำเป็นต้องแปลงค่าตัวแปรจริงให้อยู่ ในรูปของตัวแปรเข้ารหัส (x) สมการที่ใช้ในแปลงคือ

$$x_{i} = \frac{\xi_{i} - (\xi_{i,low} + \xi_{i,high})/2}{(\xi_{i,high} - \xi_{i,low})/2}$$

โดยที่  $x_i$  คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของตัวแปร i  $\xi$  คือ ค่าตัวแปรจริงของตัวแปร i

ในทางกลับกันถ้าต้องการแปลงค่าจากตัวแปรเข้ารหัสเป็นตัวแปรจริงก็ทำการย้ายข้างของ สมการ

ตัวอย่างการแปลงก่าตัวแปรจริงให้เป็นตัวแปรเข้ารหัส

ต้องการแปลงค่าอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจน (A) ให้เป็นตัวแปรเข้ารหัส ค่าสูงสุดที่ทำการทคลอง ( $\xi_{A, high}$ ) คือ 200 sccm ค่าต่ำสุดที่ทำการทคลอง ( $\xi_{A, low}$ ) คือ 80 sccm ค่าอัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนที่ด้องการแปลง ( $\xi_{A}$ ) คือ 140 sccm

 $x_A = \frac{140 - (80 + 200)/2}{(200 - 80)/2}$ 

้ ตัวแปรเข้ารหัสของอัตราการใหลของแก๊สไฮโครเจนที่ 140 sccm มีค่าเท่ากับ 0
#### ภาคผนวก ค

# การคำนวณสมดุลน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ ค1 การทำสมดุลมวลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง

# ดุลน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง

ปริมาณน้ำสะสมในเซลล์เชื้อเพลิง = ปริมาณน้ำเข้า+ปริมาณจากปฏิกิริยา-ปริมาณน้ำออก

### ข้อมูลจากการทดลอง

ความคัน	1	บรรยากาศ
อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	70	องศาเซลเซียส
อัตราการใหลเข้าของแก๊สไฮโครเจน	0.0036	โมลต่อนาที
อัตราการใหลเข้าของแก๊สออกซิเจน	0.0036	โมลต่อนาที
ความชื <sup>ื</sup> ้นแก๊สไฮโดรเจนขาเข้า	100	ร้อยละ
อุณหภูมิแก๊สไฮโครเจนขาเข้า	70	องศาเซลเซียส
ความชื้นแก๊สออกซิเจนขาเข้า	60	ร้อยละ
อุณหภูมิแก๊สออกซิเจนขาเข้า	58	องศาเซลเซียส
ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง	0.8	โวลต์
ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้	0.013	แอมแปร์
ความชื้นแก๊สไฮโครเจนขาออก	100	ร้อยละ
อุณหภูมิแก๊ส ไฮ โครเจนขาออก	69	องศาเซลเซียส
ความชื้นแก๊สออกซิเจนขาออก	84	<b>້</b> ວຍດະ
อุณหภูมิแก๊สออกซิเจนขาออก	69	องศาเซลเซียส

# <u>ปริมาณน้ำในแก๊สขาเข้า</u> <u>ฝั่งแอโนค</u> ความคันไอของน้ำที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเท่ากับ 0.0246 บรรยากาศ

จากกฎความคันย่อยของคาลตัน

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

 $P_{H_2} = 1 - 0.0246 = 0.9754$  บรรยากาศ

จาก

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}}$$

น้ำที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สไฮโ<mark>ครเจน</mark>

$$n_{H_{2}O} = (0.0036)(0.0246)/(0.9754) = 9.04 \text{ x } 10^{-5}$$
 โมลต่อนาที

้ดังนั้นจำนวนโมลของน้ำที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สไฮโครเจนเท่ากับ 9.04 x 10<sup>-5</sup> โมลต่อนาที

<u>ฝั่งแคโทค</u>

ความดัน ไอของน้ำที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียสเท่ากับ 0.0162 บรรยากาศ จากกฎความดันย่อยของดาลตัน

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$
 $P_{O_2} = 1 - 0.0162 = 0.9838$  บรรยากาศ

น้ำที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สออกซิเจน

n<sub>H,0</sub> = (0.0036)(0.0162)/(0.9838) = 5.89 x 10<sup>-5</sup> โมลต่อนาที

ดังนั้นจำนวนโมลของน้ำที่เข้ามาพร้อมกับแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 5.89 x 10<sup>-5</sup> โมลต่อนาที

<u>ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา</u>

ปริมาณน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากค่ากระแสไฟฟ้าที่ไดเตามกฎของ ฟาราเดย์ คือ

$$n_{H_2O} = \frac{it}{n_e F}$$

เมื่อ *i* คือ ค่ากระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)

t คือ เวลา (วินาที)

n, คือ จำนวนอิเล็กตรอน (equivalent ต่อ โมล)

F คือ ค่าคงที่ฟาราเคย์มีค่า 96485 แอมแปร์.วินาทีต่อโมล

 $n_{H_2O} = (0.013)(60)/(2)(96485) = 4.04 \ge 10^{-6}$  โมลต่อนาที

ดังนั้นจำนวนโมลของน้ำที่เกิดขึ้นเท่ากับ 4.04 x 10<sup>-6</sup> โมลต่อนาที จากปฏิกิริยา

 $H_2 + 0.5O_2 \longrightarrow H_2O$ 

จะใช้ไฮโครเจนในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ	4.04 x 10 <sup>-6</sup> โมลต่อนาที
เหลือไฮโดรเจนขาออกเท่ากับ 0.0036-4.04 x $10^{-6}$	= 0.0036 โมลต่อนาที
จะใช้ออกซิเจนในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ	2.02 x 10 <sup>-6</sup> โมลต่อนาที
เหลือออกซิเจนขาออกเท่ากับ 0.0036-2.02 x 10 <sup>-6</sup>	= 0.0036 โมลต่อนาที

<u>ปริมาณน้ำในแก๊สขาออก</u>

<u>้ฝั่งแอโนค</u> อุณหภูมิแก๊สขาออกเท่ากับ 69 องศาเซลเซียส และอิ่มตัวด้วยไอน้ำ

 $P_{H_{2}O} = 0.0239$  บรรยากาศ

$$P_{H_2} = 1 - 0.0239 = 0.9761$$
 บรรยากาศ

คำนวณหาโมลน้ำในแก๊สไฮโครเจนขาออก

n<sub>H,0</sub> = (0.0036)(0.0239)/(0.9761) = 8.72 x 10<sup>-5</sup> โมลต่อนาที

<u>ฝั่งแคโทค</u> อุณหภูมิแก๊สขาออกเท่ากับ 69 องศาเซลเซียส และความชื้นร้อยละ 84

 $P_{H_{2}O} = 0.0200$  บรรยากาศ

 $P_{O_2} = 1 - 0.0200 = 0.9800$  บรรยากาศ

้ คำนวณหาโมลน้ำในแก๊สออกซิเจนขาออก

n<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = (0.0036)(0.0200)/(0.9800) = 7.30 x 10<sup>-5</sup> โมลต่อนาที

<u>คุลน้ำที่ฝั่งแอโนค</u> ปริมาณน้ำสะสมที่ฝั่งแอโนค = ปร<mark>ิมาณน้ำเข้าที่ฝั่งแอโนค - ป</mark>ริมาณน้ำออกที่ฝั่งแอโนค

ปริมาณน้ำสะสมที่ฝั่งแอโนค =  $9.04 \ge 10^{-5} - 8.72 \ge 10^{-5}$ =  $3.16 \ge 10^{-6}$  โมลต่อนาที

<u>คุลน้ำที่ฝั่งแคโทค</u> ปริมาณน้ำสะสมที่ฝั่งแคโทค = ปริมาณน้ำเข้าที่ฝั่งแคโทค + ปริมาณน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา – ปริมาณน้ำออกที่ฝั่งแคโทค

ปริมาณน้ำสะสมที่ฝั่งแคโทค = 5.89 x  $10^{-5}$  + 4.04 x  $10^{-6}$  - 7.30 x  $10^{-5}$ = -1.0 x  $10^{-5}$  โมลต่อนาที <u>คุลน้ำทั้งหมดในเซลล์เชื้อเพลิง</u> ปริมาณน้ำที่สะสม = (9.04 x 10<sup>-5</sup>) + (5.89 x 10<sup>-5</sup>) + (4.04 x 10<sup>-6</sup>) - (8.72 x 10<sup>-5</sup>) - (7.30 x 10<sup>-5</sup>) = -6.94 x 10<sup>-6</sup> โมลต่อนาที



# สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเก่งกาจ ปัทมารัตน์ เกิดวันที่ 20 มีนาคม 2525 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับ มัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนยานนาเวศวิทยาคม จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2546 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2547



สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย