

ผลของการปรับสภาพตัวรองรับคาร์บอนต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า  
แพลทินัม-แพลเลเดียมสำหรับรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์



นายสวภพ หาญพิทักษ์ญาติ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF CARBON SUPPORT TREATMENT ON ACTIVITY AND STABILITY OF Pt-  
Pd ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEMFCs

Mr. Sawapope Harnpitakyart



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 2014  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของการปรับสภาพตัวรองรับคาร์บอนต่อกัมมันตภาพ  
และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-  
แพลเลเดียมสำหรับรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิง  
ฟิวเอ็ลล์

โดย

นายสวภพ หาญพิทักษ์ญาติ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวลี พงกษาทร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม)

สวภพ หาญพิทักษ์ญาติ : ผลของการปรับสภาพตัวรองรับคาร์บอนต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-แพลเลเดียมสำหรับรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ (EFFECTS OF CARBON SUPPORT TREATMENT ON ACTIVITY AND STABILITY OF Pt-Pd ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEMFCs) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. มะลิ หุ่นสม, 92 หน้า.

งานวิจัยนี้พัฒนาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปรับสภาพผิวผงคาร์บอนเชิงพาณิชย์คือ Vulcan XC-72 ด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม-แพลเลเดียม (Pt-Pd) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ การทำงานแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของสารปรับสภาพผิวต่อชนิดและหมู่ฟังก์ชันที่เกิดบนพื้นผิวของตัวรองรับ พบว่าการปรับสภาพผิวด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้เกิดหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนเมื่อเทียบกับผงคาร์บอนที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพผิว การเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกจะทำให้พื้นผิวคาร์บอนมีปริมาณหมู่กรดเพิ่มขึ้นและปริมาณหมู่เบสลดลง ส่วนการเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้ทั้งปริมาณหมู่กรดและหมู่เบสบนพื้นผิวคาร์บอนลดลง ส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของการปรับสภาพผิวตัวรองรับต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ พบว่าการปรับสภาพผิวตัวรองรับด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้นแตกต่างกันจะไม่ส่งผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ส่วนการปรับสภาพผิวตัวรองรับด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์เท่ากับ 374.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ส่วนสุดท้ายคือการศึกษาผลของการปรับสภาพผิวตัวรองรับต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับทั้งที่ผ่านการปรับสภาพและไม่ผ่านการปรับสภาพมีวิถีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันแบบ 4 อิเล็กตรอน

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2557

# # 5472127723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: SUPPORT TREATMENT / PT-PD ELCTROCATALYST / IMPREGNATION AND SEEDING TECHNIQUE / PEM FUEL CELL / OXYGEN REDUCTION REACTION

SAWAPOPE HARNPITAKYART: EFFECTS OF CARBON SUPPORT TREATMENT ON ACTIVITY AND STABILITY OF Pt-Pd ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEMFCs. ADVISOR: ASSOC. PROF. MALI HUNSOM, Ph.D., 92 pp.

This research was carried out to study the effect of support treatment on activity and stability of Pt-Pd electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in PEM fuel cells. This work was separated into in three parts. The first part was to study the effect of type of chemicals and concentrations on oxygen-containing surface functional groups. The preliminary result shows that the support treated by either  $\text{HNO}_3$  or  $\text{H}_2\text{O}_2$  can enhance the generation of oxygen-containing surface functional group compared with those without treatment. Increasing concentration of  $\text{HNO}_3$  increased the amount of acid group but decreased the amount of acid group. While both acid- and basic functional groups decreased as the increase of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration. For the activity test in single fuel cell, using different concentrations of  $\text{HNO}_3$  for treating carbon support provided insignificant different activity in PEM fuel cell. Carbon support treated by high concentration  $\text{H}_2\text{O}_2$  can enhance the highest activity in PEM fuel cell compared with other treated supports. In summary, Pt-Pd/C- $\text{O}_{15}$  exhibited the highest current density  $374.8 \text{ mA/cm}^2$  at 0.6 V. For the stability test, treatment of carbon support can promote the stability of Pt-Pd electrocatalyst. The ORR activity of all supported Pt-Pd electrocatalysts followed the 4-electron pathway.

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

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

Academic Year: 2014

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำและความช่วยเหลือทำให้งานวิจัยนี้ลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤษชาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่สนับสนุน “ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต” จึงทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปตามเป้าหมาย

ขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและสมาชิกทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ .....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ .....	3
1.3 ขั้นตอนการวิจัย .....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	5
2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง .....	5
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง .....	5
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....	6
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก .....	6
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง .....	7
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอม .....	7
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง.....	8
2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	8
2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	9
2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน .....	10

2.3.1.1	เมมเบรน .....	10
2.3.1.2	ชั้นแพร่แก๊ส.....	12
2.3.1.3	ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.3.2	แผ่นช่องทางไหลของแก๊ส .....	13
2.3.3	วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น .....	14
2.4	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน .....	14
2.5	ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	19
2.5.1	ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง .....	19
2.5.2	การสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลและแนวทางแก้ไข.....	20
2.5.2.1	การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง .....	21
2.5.2.2	การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา .....	21
2.5.2.3	การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานโอห์มมิก .....	23
2.5.2.4	การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น .....	25
2.6	แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา .....	25
2.6.1	ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
2.6.2	ตัวรองรับ.....	27
2.6.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม .....	27
2.7	เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล .....	29
2.7.1	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	29
2.7.2	การเสื่อมสภาพของเมมเบรน.....	31
2.7.3	การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน.....	32
2.7.4	การเสื่อมสภาพของชั้นแพร่แก๊ส.....	32
2.7.5	การปนเปื้อน.....	33



2.7.6 การเสื่อมสภาพของปะเก็น.....	33
2.7.7 ปริมาณน้ำภายในตัวเซลล์.....	33
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	35
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง .....	38
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	38
3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย .....	38
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	39
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	39
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	39
3.5.1 การปรับสภาพเมมเบรน.....	39
3.5.2 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอน .....	40
3.5.3 การเตรียมชั้นการแพร่แก๊สโดยการทาผงคาร์บอน/เพปลอน .....	40
3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการล่อผลึก .....	41
3.5.5 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น .....	42
3.5.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวรองรับ .....	43
3.6 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	43
3.6.1 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยว .....	43
3.6.2 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในสารละลาย.....	45
3.7 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	45
3.7.1 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี .....	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	47
4.1 ผลของการชนิดและความเข้มข้นของสารปรับสภาพพื้นผิวต่อสมบัติของตัวรองรับ	
คาร์บอน .....	47

4.1.1 สมบัติทางพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว.....	47
4.1.2 ปริมาณหมู่ฟังก์ชันของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว.....	49
4.2 ผลของการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม- แพลเลเดียม.....	51
4.2.1 สัมฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน .....	51
4.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอนในเซลล์ เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม .....	59
4.2.3 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอนในสารละลายกรด.....	62
4.3 ผลของการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัว รองรับคาร์บอน .....	69
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	76
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	76
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	77
รายการอ้างอิง .....	78
ภาคผนวก ก .....	83
ภาคผนวก ข .....	87
ภาคผนวก ค .....	90
ภาคผนวก ง.....	91
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	92

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง .....	9
ตารางที่ 2.2 ศักดิ์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน .....	16
ตารางที่ 2.3 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดต่างๆสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน ของออกซิเจน .....	24
ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ในการใช้งาน .....	30
ตารางที่ 2.5 กลไกการเสื่อมสภาพ ผลกระทบ และภาวะที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเสื่อมสภาพของ องค์ประกอบภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ .....	34
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวของตัวรองรับและปริมาตรรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET....	49
ตารางที่ 4.2 ระยะเวลาห่างระหว่างผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม ขนาดอนุภาค ร้อยละการกระจายตัว สภาพนำไฟฟ้า และพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N <sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O <sub>x</sub> .....	53
ตารางที่ 4.3 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N <sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O <sub>x</sub> สำหรับปฏิกิริยารีดักชัน ของออกซิเจน .....	61
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N <sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O <sub>x</sub> .....	74
ตารางที่ 4.5 ร้อยละการสูญเสียของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Pd/C-N <sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O <sub>x</sub> .....	74

## สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	10
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane.....	11
ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	13
ภาพที่ 2.4 แผ่นช่องทางกรไหลชนิดต่างๆ (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบช่องระหว่างนิ้ว (ค) แบบขนาน (ง) แบบผสม.....	14
ภาพที่ 2.5 ลักษณะของปะเก็นที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	15
ภาพที่ 2.6 ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	15
ภาพที่ 2.7 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน .....	18
ภาพที่ 2.8 แบบจำลองของการดูดซับและวิถีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน.....	18
ภาพที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า.....	20
ภาพที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอม ของออกซิเจน .....	24
ภาพที่ 2.11 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน .....	30
ภาพที่ 2.12 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชั้นประกอบ .....	31
ภาพที่ 2.13 การเกิดน้ำท่วมและภาวะขาดแคลนน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	35
ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของตัวรองรับคาร์บอน (ก) C (ข) C-N <sub>5</sub> (ค) C-N <sub>10</sub> (ง) C-N <sub>15</sub> (จ) C-O <sub>5</sub> (ฉ) C-O <sub>10</sub> และ (ช) C-O <sub>15</sub> .....	48
ภาพที่ 4.2 ปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารเคมี ความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 (ก) กรดไนตริก (ข) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	50
ภาพที่ 4.3 กลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดไนตริก.....	51
ภาพที่ 4.4 กลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ .....	51
ภาพที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N <sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O <sub>x</sub> ด้วยเทคนิค XRD .....	52

ภาพที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคEDX (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/C-N <sub>5</sub> (ค) Pt-Pd/C-N <sub>10</sub> (ง) Pt-Pd/C-N <sub>15</sub> (จ) Pt-Pd/C-O <sub>5</sub> (ฉ) Pt-Pd/C-O <sub>10</sub> และ (ช) Pt-Pd/C-O <sub>15</sub> .....	55
ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/C-N <sub>5</sub> (ค) Pt-Pd/C-N <sub>10</sub> (ง ) Pt-Pd/C-N <sub>15</sub> (จ) Pt-Pd/C-O <sub>5</sub> (ฉ) Pt-Pd/C-O <sub>10</sub> และ (ช) Pt-Pd/C-O <sub>15</sub> .....	56
ภาพที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C .....	58
ภาพที่ 4.9 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (●) Pt-Pd/C (◆) Pt-Pd/C-N <sub>5</sub> (▲) Pt-Pd/C-N <sub>10</sub> (■) Pt-Pd/C-N <sub>15</sub> .....	60
ภาพที่ 4.10 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (●) Pt-Pd/C (◆) Pt-Pd/C-O <sub>5</sub> (▲) Pt-Pd/C-O <sub>10</sub> (■) Pt-Pd/C-O <sub>15</sub> .....	61
ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N <sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O <sub>x</sub> .....	64
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยวกับส่วนกลับ ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N <sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O <sub>x</sub> .....	66
ภาพที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C .....	70
ภาพที่ 4.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N <sub>5</sub> .....	71
ภาพที่ 4.15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N <sub>10</sub> .....	71
ภาพที่ 4.16 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N <sub>15</sub> .....	72
ภาพที่ 4.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O <sub>5</sub> .....	72
ภาพที่ 4.18 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O <sub>10</sub> .....	73
ภาพที่ 4.19 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O <sub>15</sub> .....	73
ภาพที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอน เทียบกับจำนวนรอบของการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบเป็นรอบ .....	75
ภาพที่ ข.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงพื้นที่ได้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซับแก๊สไฮโดรเจน...89	

ภาพที่ ง.1 เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe.....91



## บทที่ 1

### บทนำ

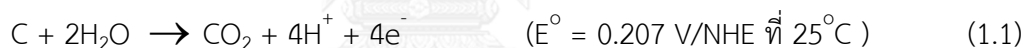
#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

พลังงานเป็นปัจจัยสำคัญในการตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของมนุษย์ อีกทั้งยังเป็นปัจจัยพื้นฐานการผลิตในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรม พลังงานที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ พลังงานสิ้นเปลืองและพลังงานหมุนเวียน โดยพลังงานสิ้นเปลืองคือพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป เช่น ถ่านหิน หินน้ำมัน ทราชน้ำมัน น้ำมันดิบ น้ำมันเชื้อเพลิง และแก๊สธรรมชาติ ส่วนพลังงานหมุนเวียน หมายถึง พลังงานที่ได้จากชีวมวล น้ำ แสงอาทิตย์ ลม และคลื่น จากการขยายตัวอย่างรวดเร็วของเศรษฐกิจในปัจจุบัน จึงทำให้อัตราการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้แหล่งกำเนิดของพลังงานนั้นลดลงตามไปด้วย ดังนั้นจึงต้องมีการหาแหล่งพลังงานที่มีปริมาณเพียงพอ มีราคาที่เหมาะสมและมีคุณภาพดี เพื่อให้สามารถตอบสนองความต้องการของมนุษย์ได้อย่างครบถ้วน และในปัจจุบันก็ได้มีการคิดค้นและพัฒนาเครื่องเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าชนิดหนึ่งขึ้นมา เรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงคืออุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ โดยผลิตแก๊สพลอยได้ที่เกิดขึ้นคือน้ำและความร้อน เซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากการสูญเสียในกระบวนการน้อย เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์เข้าสู่ระบบ เซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell) โดยพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงพื้อเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง มีขนาดเล็กจึงเหมาะสำหรับเป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก หรืออุปกรณ์ที่สามารถเคลื่อนที่หรือพกพาได้ เช่น โทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์แบบพกพา รถยนต์ เป็นต้น อุณหภูมิในการทำงานไม่สูงคือระหว่าง 50-100 องศาเซลเซียส จึงใช้เวลาในการเริ่มเดินเครื่องน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงประเภทอื่น และความดันที่ใช้ก็ไม่สูงมาก ประมาณ 1-2 บรรยากาศ ซึ่งง่ายต่อการควบคุมระบบความปลอดภัย

ปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลคือแพลทินัม (Platinum, Pt) เนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ และในระยะแรกของการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงจะใช้ปริมาณแพลทินัมสูงถึง 28 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ต่อมาในช่วง ค.ศ. 1990 ได้มีการใช้ตัวรองรับ (Support) เข้ามาช่วยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเหลือประมาณ 0.3-0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ตัวรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ ผงคาร์บอน เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง สภาพนำกระแสไฟฟ้าสูง ความพรุนสูง และทนทานต่อภาวะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง [2] โดยผงคาร์บอนในทางการค้าจะมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น Vulcan XC-72 Ketjen EC600JD หรือ Denka Black เป็นต้น

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



แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะมีกัมมันตภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีราคาสูงและจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ส่งผลให้การใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นแหล่งผลิตพลังงานในปัจจุบันยังไม่แพร่หลายมากนัก งานวิจัยส่วนใหญ่ในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นไปที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัม (Pt-based electrocatalyst) เพื่อลดต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง โดยพบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมนอกจากจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของแพลทินัม เช่น ขนาดอนุภาค ระยะห่างระหว่างอะตอมแพลทินัมและพื้นที่ผิว จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การปรับสภาพพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนจะทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวซึ่งช่วยให้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กลงและยังให้การจับตัวกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับดีขึ้น เนื่องจากการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับจะทำให้เกิดหมู่ของออกซิเจน (Oxygen-containing surface functional group) เช่น หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) และ คาร์บอนิล (Carbonyl group) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวจะมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ช่วยให้การเกาะกันระหว่างตัวรองรับกับตัวเร่งปฏิกิริยาคือขึ้น หรือทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น



งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาพัฒนาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์คือ Vulcan XC-72 ด้วยกรดไนตริกหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม-แพลเลเดียม (Pt-Pd) ตลอดจนศึกษาชนิดและปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นที่ก่อบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว และผลของหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียม

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของการปรับสภาพตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะแพลทินัม-แพลเลเดียม สำหรับรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์
2. ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแพลทินัม-แพลเลเดียม

## 1.3 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่จำเป็นในการดำเนินงานวิจัย
3. ศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวผงคาร์บอน Vulcan XC-72 ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่
  - ชนิดของสารเคมี คือ กรดไนตริก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
  - ความเข้มข้น ร้อยละ 5 10 และ 15 โดยน้ำหนัก
4. วิเคราะห์พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาดัวยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) สมบัติและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวและวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ องค์ประกอบและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX) ความเป็นโลหะผสมและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) ลักษณะและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM)
6. ทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน-ออกซิเจน

7. ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยการวิเคราะห์เสถียรภาพแบบเร่ง (Accelerated stability test) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในช่วง 0-500 รอบ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
8. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมบนตัวรองรับด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิก (Hydrodynamic technique) บนขั้วไฟฟ้าแผ่นแบบหมุน (Rotating disc electrode)
9. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับที่มีกัมมันตภาพและเสถียรภาพสูง



## บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

### 2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเป็นอุปกรณ์แปลงพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ทำให้มีประสิทธิภาพในการให้พลังงานสูงกว่าแหล่งพลังงานในปัจจุบันและยังเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด ไม่ก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลภาวะ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคือ กระแสไฟฟ้า น้ำและความร้อน เซลล์เชื้อเพลิงนั้นออกแบบมาให้มีการเติมสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบตลอดเวลา ดังนั้นการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจึงดำเนินต่อไปได้เรื่อยๆ トラブルเท่าที่มีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบ

เซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1802 โดย Humphry Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องได้โดยใช้กรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1842 Sir William Grove ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกหรือที่เรียกว่า “Gaseous Voltaic Battery” ซึ่งมีความสามารถในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาการรวมตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจนและในปี ค.ศ. 1921 Emil Baur ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนดและออกไซด์ของเหล็กเป็นขั้วแคโทดใช้คาร์บอนตของแอลคาไลน์หลอมเหลวเป็นอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นก็มีการวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมาอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งในปี ค.ศ. 1932-1952 วิศวกรชาวอังกฤษ Francis Thomas Bacon ได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 5 กิโลวัตต์ ซึ่งนำไปใช้ในยานอวกาศของสหรัฐอเมริกา ต่อมาในช่วงปี ค.ศ. 1960-1969 Grubb และ Niedrach ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตรอน เพื่อใช้ในยานอวกาศเจมินี (Gemini aerospace) จากนั้นจึงนำมาใช้ในยานอพอลโล (Apollo aerospace) [3] โดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในการดำรงชีวิต การนำทางและการติดต่อสื่อสาร [4] และการพัฒนาต่อไปในช่วงปี ค.ศ. 1980s และ 1990s โดย Geoffrey Ballard เจ้าของบริษัท Ballard Power Systems Inc. ซึ่งเป็นบริษัทผลิตเซลล์เชื้อเพลิงในแคนาดาได้ใช้ Nafion ซึ่งเป็นวัสดุที่ถูกลงและทนทานกว่าเป็นอิเล็กโทรไลต์ และการลดการใช้แพลทินัมทำให้อายุการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับผู้บริโภคมีความเป็นไปได้มากขึ้น

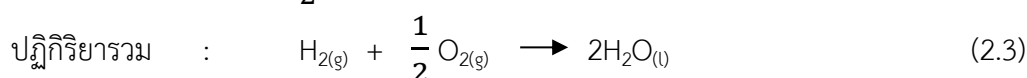
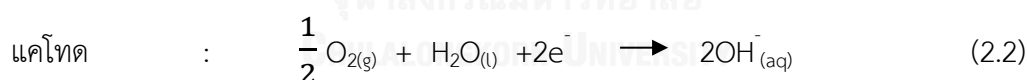
### 2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

การจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้ 3 ประเภท คือการจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ การจำแนกตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในเซลล์ และการจำแนกตามอุณหภูมิในการทำงาน กล่าวคือ

การจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ เช่น สารละลายกรด สารละลายเบสหรือแอลคาไลน์ และอิเล็กโทรไลต์ของแข็งและของเหลว การจำแนกตามชนิดของสารตั้งต้น เช่น เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) เป็นต้น และการจำแนกตามอุณหภูมิในการทำงาน คืออุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 150 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม อุณหภูมิปานกลาง (150-250 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก และอุณหภูมิสูง (มากกว่า 650 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง แต่เกณฑ์ที่นิยมใช้ในการจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงคือจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ [5]

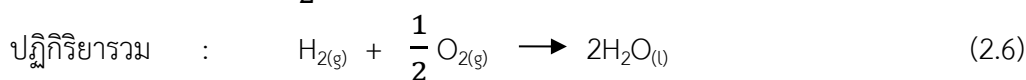
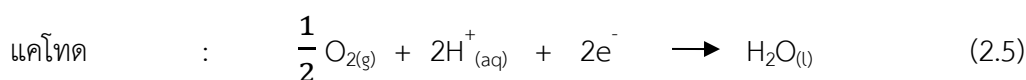
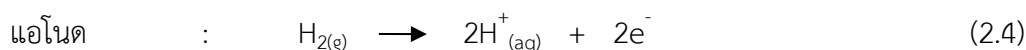
### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงถึงร้อยละ 70 องค์การนาซา (National Aeronautics and Space Administration, NASA) ใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศ เซลล์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง และใช้สารอิเล็กโทรไลต์ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{KOH}$ ) เป็นต้น ซึ่งมีราคาถูกแต่มีข้อเสีย คือ จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงค่อนข้างแพง ทำให้การใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำกัดอยู่เฉพาะงานในด้านอวกาศเท่านั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



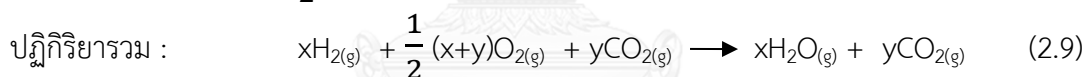
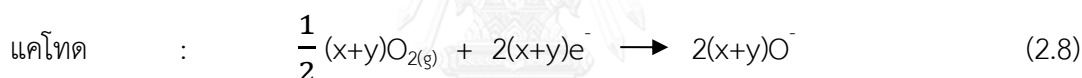
### 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกใช้กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ มีข้อดีคือสามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงได้หลายชนิดแม้แต่น้ำมันเชื้อเพลิงแต่ต้องกำจัดกำมะถันในน้ำมันออกให้เหลืออยู่น้อยที่สุดก่อน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องใช้โลหะแพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และตัวเซลล์ยังมีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์ชนิดอื่นและจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น มีดังนี้



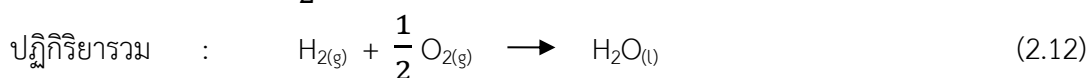
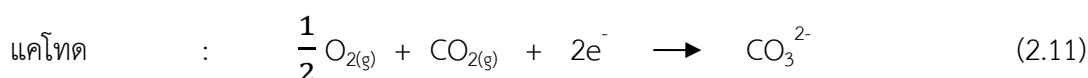
### 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิก เช่น เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) เป็นต้น มีข้อดีคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่ภาวะอุณหภูมิสูงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิดเพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ได้ดี แต่มีข้อด้อย คือ ต้องเสียเวลาในการอุ่นเครื่อง (Start-up time) นานและจำเป็นต้องสร้างผนังหนาเพื่อป้องกันความร้อนที่แผ่ออกมา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



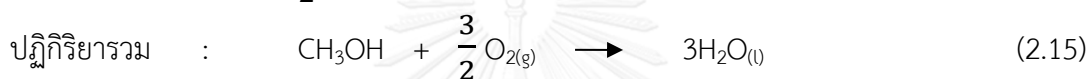
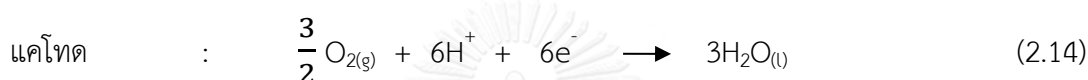
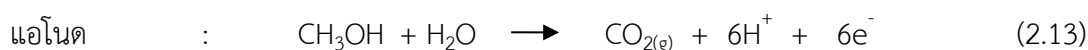
### 2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอม

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมใช้สารลิเทียมคาร์บอเนต ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) หรือโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) กับเกลือโปแตสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ที่หลอมเหลวเป็นอิเล็กโทรไลต์สามารถประยุกต์ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ แก๊สโพรเพน น้ำมันดีเซล เป็นต้น แต่มีข้อเสียคือทำงานที่อุณหภูมิสูงจะมีการกัดกร่อนค่อนข้างมากและไม่เหมาะกับการใช้งานขนาดเล็ก ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



### 2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง

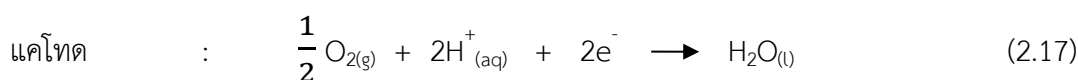
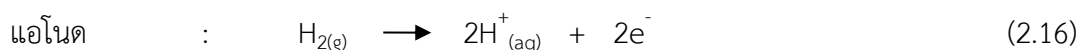
เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนสารเมทานอลโดยตรง เป็นเซลล์ที่เพิ่งถูกพัฒนาขึ้นมาจากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ได้โดยไม่ต้องผ่านสารเข้าระบบรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) ซึ่งแตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นที่จะทำงานโดยการป้อนไฮโดรเจนเข้าระบบโดยตรง เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่ภาวะอุณหภูมิค่อนข้างต่ำจึงเหมาะสมที่จะพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น คอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ หรือนำมาใช้กับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าแบบเติมเมทานอลด้วย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



### 2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลประกอบด้วยเมมเบรนพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์เพื่อเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนไอออนไฮโดรเจนหรือโปรตอน เมมเบรนดังกล่าวจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยากระจายอย่างสม่ำเสมอ น้ำที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไฟฟ้าเคมีจะถูกดึงออกจากเซลล์พร้อมกับแก๊สที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทางขั้วแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกระบายโดยระบบหล่อเย็น (Cooling system) เซลล์เชื้อเพลิงต้องอาศัยความชื้นเป็นตัวกลางในการพาไฮโดรเจนไอออนให้เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทด เมมเบรนมีสมบัติในการนำไอออนได้ดีเมื่อมีความชื้น ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องเป็นแก๊สที่มีความชื้น (humidified gases)

หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเริ่มต้นจากการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น  $\text{H}^+$  และ  $\text{e}^-$  โดย  $\text{H}^+$  จะวิ่งเข้าสู่อิเล็กโทรไลต์และอิเล็กตรอนจะถูกส่งออกมาที่แผ่นรองรับดังสมการ (2.16) สำหรับออกซิเจนจะดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ขั้วแคโทดและทำปฏิกิริยากับโปรตอนและอิเล็กตรอนที่มาจากขั้วแอโนด ได้ผลิตภัณฑ์คือน้ำและกระแสไฟฟ้า ดังปฏิกิริยา (2.17) โดยมีปฏิกิริยารวมคือปฏิกิริยา (2.18)



ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [6]

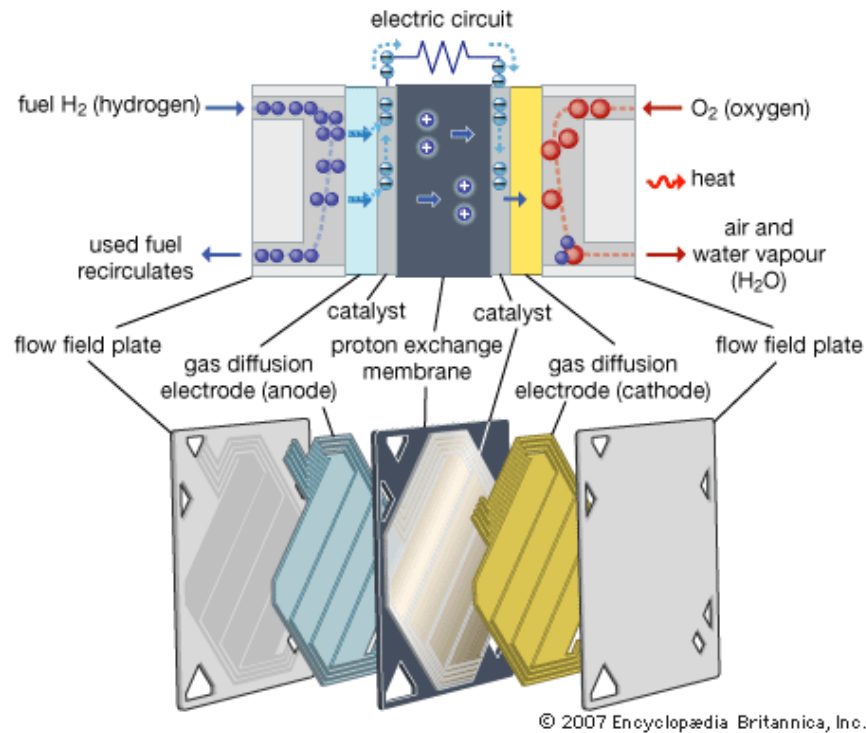
ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ประจุเคลื่อนที่	อุณหภูมิในการทำงาน (องศาเซลเซียส)	หมายเหตุ
เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์	$\text{OH}^-$	50-200	ใช้ในยานขนส่งอวกาศ
เซลล์เชื้อเพลิงกรดฟอสฟอริก	$\text{H}^+$	170-200	สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้สูงถึง 200 กิโลวัตต์
เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง	$\text{O}^{2-}$	500-1000	เหมาะสำหรับระบบทุกขนาด
เซลล์เชื้อเพลิงคาร์บอนดอลอม	$\text{CO}_3^{2-}$	500-700	เหมาะสำหรับระบบขนาดกลาง ไปจนถึงขนาดใหญ่
เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล	$\text{H}^+$	50-100	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะ และอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ
เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง	$\text{H}^+$	90	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะ และอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ ได้แก่ ชนิดไอออนที่เคลื่อนที่ ชนิดของเชื้อเพลิง อุณหภูมิในการใช้งาน ประสิทธิภาพทางไฟฟ้า ปริมาณพลังงานไฟฟ้าที่สามารถผลิตได้ และการใช้งาน

### 2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล

องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลแบ่งออกเป็น 3 ส่วนสำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA) ช่องทางไหลของแก๊ส (Flow

field plate) และวัสดุกันรั่วหรือปะเก็น (Gasket) โดยที่เอ็มอีจะประกอบไปด้วย 3 ส่วนใหญ่ ได้แก่ เมมเบรน ขั้วอิเล็กโทรด และตัวเร่งปฏิกิริยาตามรูปที่ 2.1 ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้องดังนี้



ภาพที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [7]

### 2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน

#### 2.3.1.1 เมมเบรน

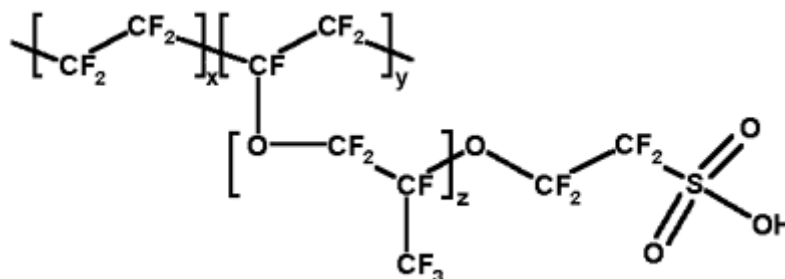
อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [3] มีลักษณะเป็นเมมเบรนพอลิเมอร์เหมือนพลาสติก อิเล็กโทรไลต์ควรมีสภาพนำโปรตอนสูง แต่มีสภาพนำอิเล็กตรอนต่ำ มีค่าการแพร่ของแก๊สต่ำ มีขนาดที่แน่นอน มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง มีการแพร่ของน้ำต่ำ มีความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำ มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและไฮโดรไลซิส และมีค่าการถ่ายเทประจุบวกสูง

เมมเบรนพอลิเมอร์มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากมีกลุ่มของซัลโฟนิก (Sulfonic group) ประกอบอยู่ที่ปลายสายโซ่ของโพลีเมอร์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นโพลีเมอร์ของกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) จึงมักเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน มีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่สามารถนำไอออนไฮโดรเจนได้ดี โดยเงื่อนไขการนำไอออนต้องอยู่ในภาวะที่มีความชื้นเข้าไปเกี่ยวข้อง เนื่องจากเมมเบรนมีสมบัติความเป็นกรดซึ่งจำเป็นต้องมีโพลีเมอร์ของ



น้ำต่อไฮโดรเจนไอออนที่ทำให้เกิดการนำไอออนได้ดีที่สุดคือประมาณ 3 : 1 ดังนั้นค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์จึงขึ้นอยู่กับค่าความดันน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงและอุณหภูมิเซลล์ด้วย

อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ เมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค (Perfluorosulfonic membrane) หรือมีชื่อเชิงพาณิชย์ว่าเนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทฟลอน (Tetrafluoroethylene, Teflon) กับ Perfluoro-3,6-dioxo-4-methyl-7-octene sulfonic acid โครงสร้างของเมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค ส่วนของเทฟลอนซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง จึงทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่าโมเลกุลของกรดซัลโฟนิคที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่ซัลโฟเนต ( $\text{SO}_3$ ) ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่เกิดการดูดซับน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ซัลโฟเนตกับโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) อ่อน จึงทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ แสดงดังรูปที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane

เนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) [6] มีขนาดและความหนาแตกต่างกันโดยระบุด้วยตัวเลข 3 หรือ 4 ตัว โดยตัวเลข 2 ตัวแรกแทนค่าของน้ำหนักสมมูล (Equivalent weight) คูณด้วย 100 และตัวเลขสุดท้ายหรือสองตัวสุดท้ายแทนค่าของความหนาของเนฟิออนเมมเบรนในหน่วยมิลล์ (mills) (1 มิลล์ =  $1/1000$  นิ้ว = 0.0254 มิลลิเมตร) โดยความหนาของเมมเบรนมีตั้งแต่ 2, 3.5, 5, 7 และ 10 มิลล์ (50 89 127 178 และ 254 ไมโครเมตร ตามลำดับ) เช่น Nafion 117 มีน้ำหนักสมมูลเท่ากับ 1100 และมีความหนา 7 มิลล์ (178 ไมโครเมตร) เป็นต้น

### 2.3.1.2 ชั้นแพร่แก๊ส

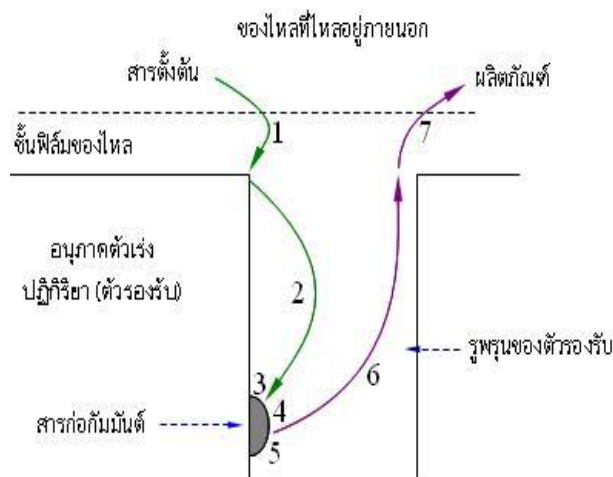
ชั้นแพร่แก๊ส (Diffusion layer) มีความสำคัญต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเพราะทำหน้าที่กระจายแก๊สเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนต์สามารถให้ทั่วขั้วไฟฟ้า ชั้นแพร่แก๊สส่วนมากมักทำจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) แต่ที่นิยมใช้คือการนำเส้นใยมาทอเป็นแผ่นเรียกว่าผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) ก่อนนำมาใช้จะต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพ (Wet proofed treatment) โดยการปรับสภาพทำโดยการนำกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนจุ่มในสารละลายเพปลอน เพื่อให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะผลัดน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมบริเวณขั้วอิเล็กโทรด ชั้นแพร่แก๊สมีหน้าที่คือ เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องการไหลของแก๊ส เป็นเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางไหลของแก๊ส เป็นตัวนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อจะได้ครบวงจรได้และเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง และเป็นตัวส่งผ่านความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไปยังช่องทางไหลของแก๊ส เพื่อกำจัดออกจากเซลล์

### 2.3.1.3 ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) เป็นชั้นที่มีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นต้น เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (Activation energy) ซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นี้จะประกอบไปด้วย 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. External diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สมาเกาะที่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยการถ่ายโอนมวล (Mass transport)
2. Internal diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นจากภายนอกเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. Adsorption คือ การดูดซับระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งที่ว่างไว้ในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้จะยังไม่เกิดปฏิกิริยา
4. Surface reaction คือ สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไว้ของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

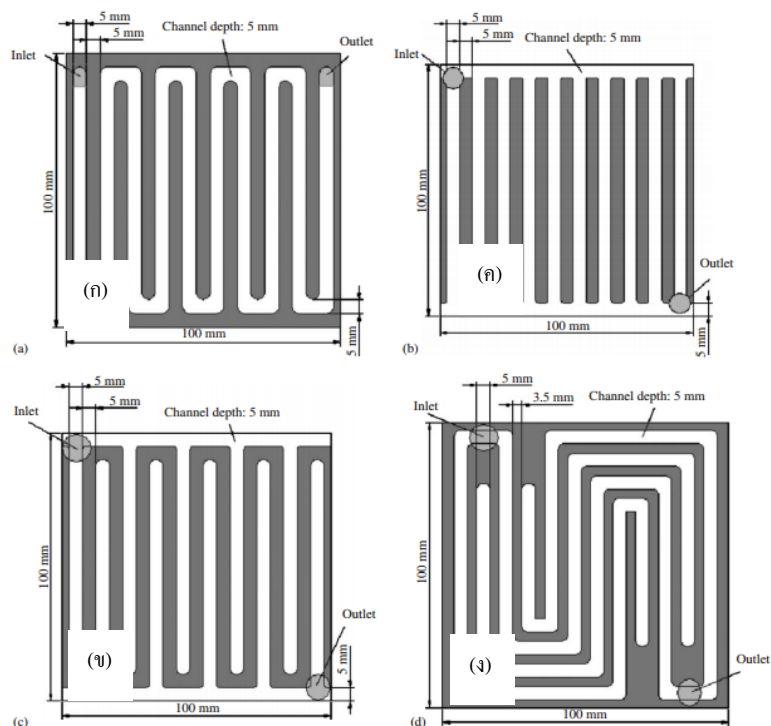
5. Desorption คือ การคายซับของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. Internal diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. External diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปด้านนอก



ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารูพรุน [8]

### 2.3.2 แผ่นช่องทางไหลของแก๊ส

แผ่นช่องทางไหลของแก๊สมีลักษณะเป็นร่องให้แก๊สไหลผ่านได้ ทำหน้าที่กระจายแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนให้กระจายเข้าสู่ขั้วไฟฟ้าอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอ รวมถึงยังทำหน้าที่นำน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาออกจากเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อป้องกันการอุดตันของน้ำที่อาจเกิดขึ้น แผ่นช่องทางไหลของแก๊สส่วนใหญ่ทำจากแกรไฟต์ (Graphite) เนื่องจากมีสภาพนำความร้อนและอิเล็กตรอนสูง รวมถึงแก๊สเชื้อเพลิงไม่สามารถซึมผ่านได้ อีกทั้งยังทนต่อการกัดกร่อนและภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี แผ่นช่องทางไหลของแก๊สมีหลายรูปแบบดังรูปที่ 2.4 ได้แก่ แผ่นช่องทางไหลแบบเซอร์เพนไทน์ (Serpentine flow structure) แผ่นช่องทางไหลแบบช่องระหว่างนิ้ว (Interdigitated flow structure) แผ่นช่องทางไหลแบบขนาน (Parallel flow structure) แผ่นช่องทางไหลแบบผสม (Serpentine- Interdigitated flow structure) เป็นต้น แผ่นช่องทางไหลสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่นิยมที่สุด คือ แผ่นช่องทางไหลแบบเซอร์เพนไทน์ เนื่องจากแผ่นช่องทางไหลชนิดนี้ช่วยระบายน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาได้ดีทำให้ไม่เกิดการอุดตันของช่องทางไหลของแก๊ส เนื่องจากมีความดันต่างระหว่างขาเข้ากับขาออกในช่องทางไหลของแก๊ส



ภาพที่ 2.4 แผ่นช่องทางการไหลชนิดต่างๆ (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบช่องระหว่างนิ้ว (ค) แบบขนาน (ง) แบบผสม [9]

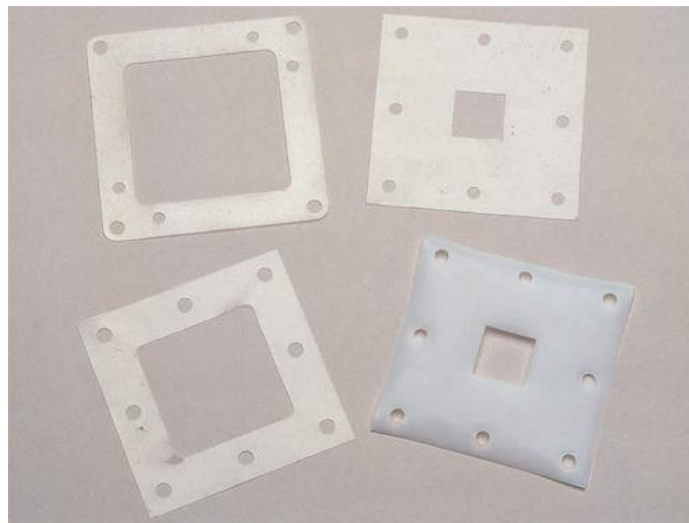
### 2.3.3 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น

ปะเก็นคือวัสดุที่ใช้กันระหว่างชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้ากับแผ่นช่องทางไหลของแก๊ส แสดงดังภาพที่ 2.5 มีหน้าที่ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ เนื่องจากการสูญเสียของแก๊สทั้งสองนั้นจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง การใส่ปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังภาพที่ 2.6 ปะเก็นจะต้องมีสมบัติทนต่อภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมี มีความยืดหยุ่นเป็นฉนวนไฟฟ้า และป้องกันการรั่วซึม ปะเก็นส่วนใหญ่ทำมาจากยางซิลิโคนเนื่องจากมีราคาถูก ตัดเป็นปะเก็นได้ง่าย และป้องกันการซึมผ่านได้ดี

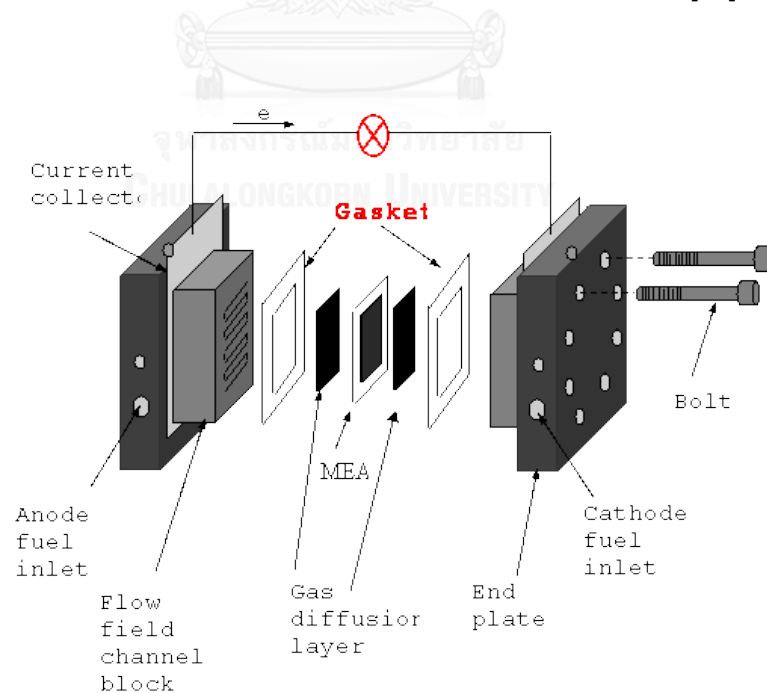
### 2.4 ปฏิกริยารีดักชันของออกซิเจน

ดังที่กล่าวไปแล้วว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงมี 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็นกลไกที่ซับซ้อน ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเกิดผ่าน 3 กลไก ได้แก่ การส่งผ่านโมเลกุลของออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิว

ของขั้วไฟฟ้า และการย้ายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกนอกพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้า และอิเล็กโทรไลต์ ตารางที่ 2.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในภาวะต่างๆ พบว่าวิถีการเกิดปฏิกิริยา (Reaction pathway) จะมีจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องเป็น 1 2 และ 4 อิเล็กตรอน สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนวิถี 4 อิเล็กตรอน ( $4e^-$  pathway) จะมีผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ( $H_2O$ )



ภาพที่ 2.5 ลักษณะของปะเก็นที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [10]



ภาพที่ 2.6 ตำแหน่งของปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [11]

ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนวิถี 2 อิเล็กตรอน ( $2e^-$  pathway) จะได้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) เป็นผลิตภัณฑ์ และปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนวิถี 1 อิเล็กตรอน ( $1e^-$  pathway) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอออนของซูเปอร์ออกไซด์ ( $O_2^-$ ) ซึ่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะใช้ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในระบบต่างๆ

ตารางที่ 2.2 ศักดิ์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน [12]

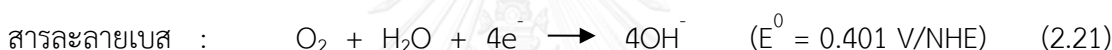
อิเล็กโทรไลต์	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (โวลต์)
กรด	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.230
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76
เบส	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$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

การส่งผ่านโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า กลไกนี้จะเกิดขึ้นก่อนการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยกลไกย่อย คือ การถ่ายโอนแก๊สออกซิเจนจากแหล่งจ่ายแก๊สภายนอกไปยังพื้นผิวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผ่านขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน การละลายของโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การแพร่ของแก๊สออกซิเจนที่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ผ่านพื้นผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ และการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้า ดังสมการที่ (2.19) โดย  $O_{2,dis}$  คือแก๊สออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ  $O_{2,ad}$  คือแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า

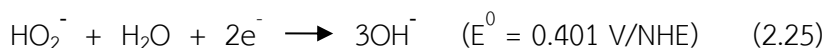
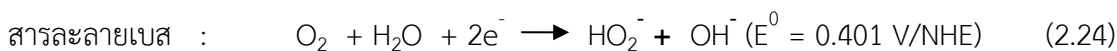
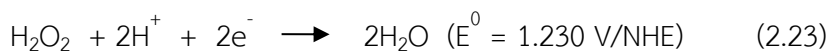
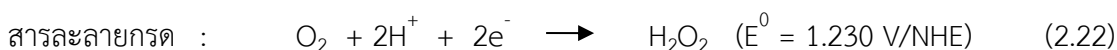


การเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าซึ่งบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาจะต้องเกิดการสัมผัสกันของตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กโทรไลต์ และแก๊ส ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงจะมี 2 วิธี คือ วิธี 4 อิเล็กตรอน และวิธี 2 อิเล็กตรอน

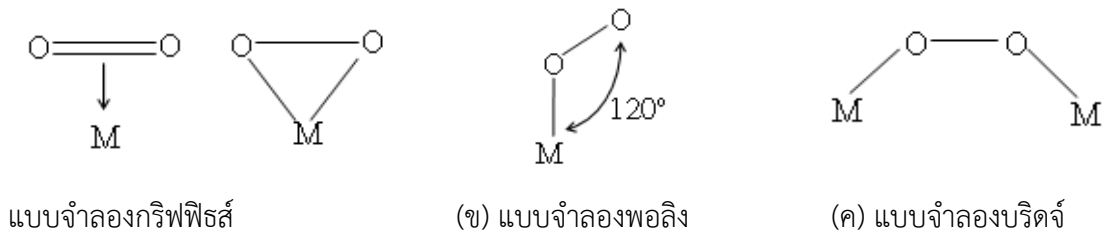
การเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันแบบวิธี 4 อิเล็กตรอนในภาวะกรดและเบส แสดงในปฏิกิริยาที่ (2.20) และ (2.21) ตามลำดับ โดยแก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์เป็นน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ตามค่าความเป็นกรดหรือเบสของระบบ ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันวิธีนี้ส่วนใหญ่จะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม และเงินออกไซด์ของโลหะ ตลอดจนกลุ่มวงแหวนขนาดใหญ่ของโลหะทรานซิชันบางชนิดด้วย



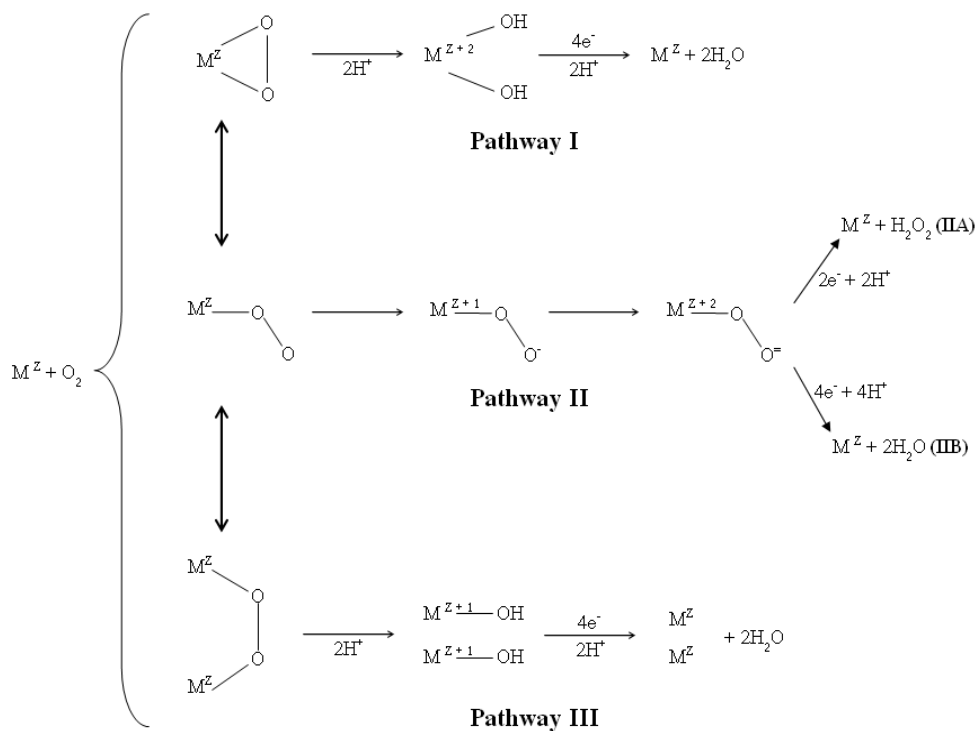
ส่วนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันแบบวิธี 2 อิเล็กตรอน จะมีสารไฮดรอกไซด์ไอออนออกไซด์ออกมาตามสมการ (2.22) และ (2.25) ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันวิธีนี้ส่วนใหญ่จะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอน แกรไฟต์ พรอท ทอง นิกเกิล หรือ โคบอลต์ที่ถูกเคลือบผิวด้วยออกไซด์ของโลหะทรานซิชันเช่น นิกเกิลออกไซด์ เป็นต้น



การเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันจะเริ่มจากการดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเรียกบริเวณนี้ว่าบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Active site) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าบริเวณอื่นโดย Yeager ได้เสนอแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ 3 แบบ คือ แบบจำลองกริฟฟิธส์ (Griffiths model) แบบจำลองพอลลิง (Pauling model) และแบบจำลองบริดจ์ (Bridge model)



ภาพที่ 2.7 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน [13]



ภาพที่ 2.8 แบบจำลองของการดูดซับและวิธีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน [13]

แบบจำลองกริฟฟิธส์ (Pathway I) แก๊สออกซิเจนจะสร้างพันธะกับโลหะแทรนซิชันหรือในบางครั้งอาจจะเป็นประจวบตมของโลหะ จากนั้นพันธะระหว่างแก๊สออกซิเจน (O-O) จะมีความแข็งแรงลดลงในขณะที่ความยาวพันธะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโลหะ สิ่งเหล่านี้จะทำให้ออกซิเจนแตกตัวและโปรตอนจะเข้ามาทำพันธะกับอะตอมของออกซิเจนจากนั้นโลหะแทรนซิชันจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.26) เพื่อที่จะทำให้โลหะตำแหน่งนั้นๆ พร้อมทั้งจะเริ่มกระบวนการใหม่อีกครั้งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดตามแบบจำลองนี้จะได้แก่ สารประกอบของโคบอลต์ (II) เหล็ก (II) เหล็ก (III) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ



พีระมิดทรงสี่เหลี่ยม (Square pyramidal complexes of CO(II) Fe(II) Fe(III)) ไทโอสปินเนล (Thiospinels) และนิกเกิลออกไซด์ที่มีการโดปลิเทียม (Li-doped NiO)



แบบจำลองพอลิง (Pathway II) แก๊สออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้าโดยหันปลายด้านหนึ่งเข้าไปชนกับขั้วไฟฟ้า จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทประจุบางส่วน ในขณะที่เดียวกันคาดว่าจะมีการสร้างสารตัวกลางที่เป็นซูเปอร์ออกไซด์ (Superoxide) และซูเปอร์ออกไซด์ขึ้นหลังเกิดการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าจะได้นำเป็นผลิตภัณฑ์ในกรณีที่เป็น วิถี 4 อิเล็กตรอน และได้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ในกรณีที่เป็น วิถี 2 อิเล็กตรอน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดตามแบบจำลองนี้จะได้แก่ สารประกอบของโคบอลต์ (II) เหล็ก (II) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดทรงสี่เหลี่ยม โลหะแทรนซิชันส่วนใหญ่ วัสดุจำพวกคาร์บอน และแกรไฟต์ เป็นต้น

แบบจำลองบริดจ์ (Pathway III) แก๊สออกซิเจนจะใช้อะตอมของโลหะ 2 อะตอมต่อการดูดซับแก๊สออกซิเจน 1 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดตามแบบจำลองนี้ได้แก่ แพลทินัมหรือโลหะแทรนซิชันในโลหะออกไซด์ เป็นต้น

## 2.5 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

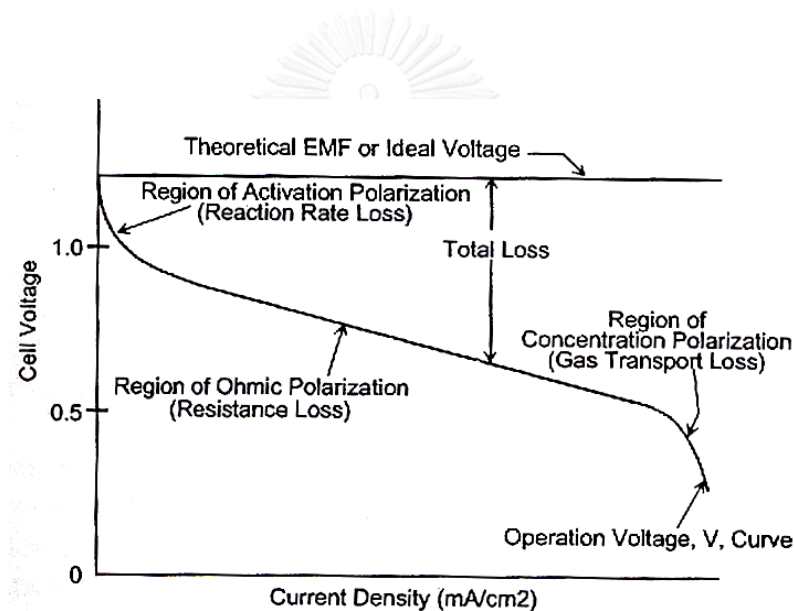
### 2.5.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อทำการต่อเซลล์เชื้อเพลิงกับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับ เซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะทำการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีซึ่งความต่างศักย์ตามทฤษฎีของกระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงจะมีค่าประมาณ 1.229 โวลต์ การลดลงของศักย์ไฟฟ้าจากค่าทางทฤษฎีเรียกว่าโพลาไรเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง ( $E_{cell}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.27)

$$E_{cell} = E^0_{cell} - |\epsilon_c| - |\epsilon_a| - IR \quad (2.27)$$

โดยที่	$E_{cell}^0$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน
	$\mathcal{E}_c$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (Cathode overpotential)
	$\mathcal{E}_a$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (Anode overpotential)
	$IR$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลสามารถวัดออกมาในค่าของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ในหน่วยของปริมาณกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถวิเคราะห์ได้จาก I-V characteristic curve ดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า [14]

## 2.5.2 การสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลและแนวทางแก้ไข

กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) มักใช้ในการแสดงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ ตามทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเท่ากับ 1.229 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน แต่ในทางปฏิบัติแล้วศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าต่ำกว่า 1.229 โวลต์ เนื่องจากการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในระบบจากหลายสาเหตุ ได้แก่ การสูญเสียจากการที่แก๊สเชื้อเพลิงแพร่ผ่านเมมเบรน (Fuel crossover) การสูญเสียจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา (Activation

polarization losses) การสูญเสียจากความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic losses) และการสูญเสียจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น (Concentration polarization losses) แสดงดังภาพที่ 2.9

### 2.5.2.1 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงเป็นการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากสมบัติของเมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นแผ่นกั้นระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด เมมเบรนที่ดีต้องนำโปรตอนได้ดี ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนและแก๊สเคลื่อนที่ผ่านแต่ในความเป็นจริงจะมีอิเล็กตรอนหรือแก๊สเชื้อเพลิงปริมาณหนึ่งที่สามารถแพร่ผ่านเมมเบรนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดได้ เนื่องจากสภาพของเมมเบรน ความหนาของเมมเบรน ความดัน หรือความเข้มข้นของแก๊สที่แพร่ผ่านเข้ามา เป็นต้น ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นภายในเซลล์โดยไม่ได้ป้อนออกสู่เครื่องดัดแปลงกระแสไฟฟ้าภายนอก การลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงทำได้โดยการใช้เมมเบรนประเภทไฮโดรคาร์บอนเพื่อช่วยลดการแพร่ผ่านของแก๊สแต่เมมเบรนประเภทนี้จะทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมีและออกซิเจนแรดิคัล (Oxygen radical) ได้น้อยกว่าการใช้เมมเบรนประเภทเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค [15]

### 2.5.2.2 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาเกิดจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำๆ กล่าวคือถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยามีค่าน้อยแสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้ช้าทำให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยามาก การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ( $\eta_{act,c}$ ) และแอโนด ( $\eta_{act,a}$ ) จะใช้สมการของ Butler-Volmer แสดงในสมการที่ (2.28) และ (2.29)

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

$$\eta_{act,a} = E_a - E_{r,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (2.29)$$

เมื่อ  $E_{r,c}$  และ  $E_{r,a}$  คือศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ  $E_c$  และ  $E_a$  คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ  $i_{0,c}$  และ  $i_{0,a}$  คือความ

หนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ และ  $\alpha_c$  และ  $\alpha_a$  คือสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ

ผลรวมของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของการเกิดปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนดและแคโทดเท่ากับการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการที่ (2.30) แต่โพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นผลมาจากปฏิกิริยาด้านแคโทดเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ฝั่งแอโนดเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแคโทดจึงไม่จำเป็นต้องคิดพจน์ที่เป็นการสูญเสียจากฝั่งแอโนด ดังนั้นสมการแสดงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันจึงแสดงได้ดังสมการ (2.31) หรือ (2.32)

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} + \eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \quad (2.30)$$

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \quad (2.31)$$

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln(i) - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln(i_{0,c}) \quad (2.32)$$

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาเป็นการสูญเสียที่พบมากและส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ แนวทางการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้คือ

ก. การเพิ่มอุณหภูมิ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อแก้ปัญหาคือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาทำได้ไม่มากนักเพราะมีข้อจำกัดจากสมบัติเฉพาะของเมมเบรนที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไปจะประเหยน้ำออกจากเมมเบรนทำให้เมมเบรนแห้งและเสื่อมสภาพ การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้น

ข. การเพิ่มความดัน เมื่อเพิ่มความดันให้กับระบบจะทำให้การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาลดลงเพราะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น แต่เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีขนาดเล็กที่สามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศได้ ดังนั้นการเพิ่มความดันให้ระบบจึงไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับตัวแปรอื่น และการเพิ่มความดันที่สูงเกินไปอาจทำให้เมมเบรนเกิดการฉีกขาดได้

ค. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เป็นแบบวิวิธพันธุ์ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความแข็งแรงของพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงที่แพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงแสดงในรูปของกราฟโวลคาโน (Volcano plots) ดังภาพที่ 2.10 [12] กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม รองลงมาคือแพลเลเดียม โดยจะพิจารณาจากพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน เนื่องจากโลหะที่อยู่ทางด้านซ้ายมือของกราฟโวลคาโนจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจนสูงจึงสามารถดึงดูดให้ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ดี ในขณะที่ทอง (Ag) และ เงิน (Au) จะจับกับอะตอมของออกซิเจนด้วยแรงยึดเหนี่ยวแบบอ่อนส่งผลให้อะตอมของออกซิเจนสามารถหลุดออกไปจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย นอกจากนี้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนแสดงดังตารางที่ 2.3

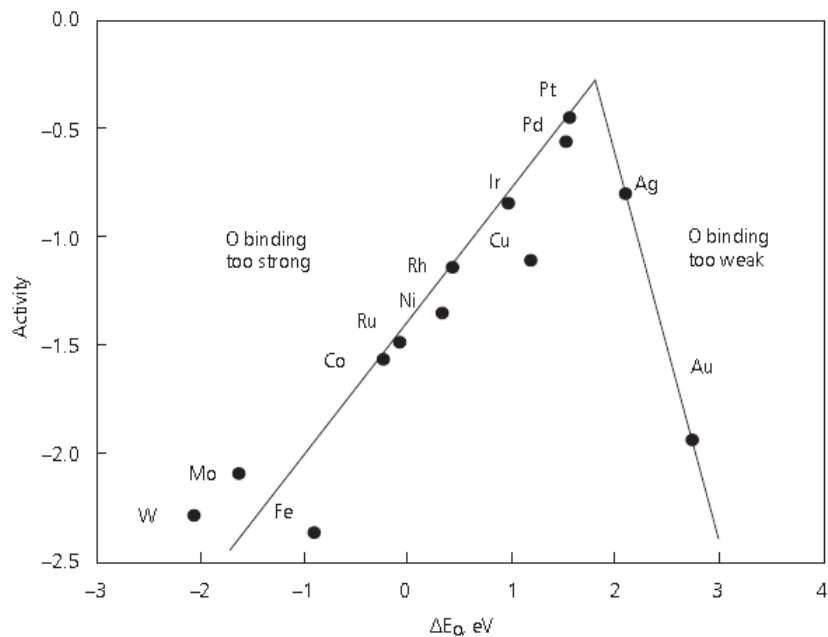
จากที่กล่าวมาข้างต้นจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์คือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงที่สุด แต่แพลทินัมมีราคาค่อนข้างสูงซึ่งหากนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้ในเชิงพาณิชย์จำเป็นที่จะต้องพิจารณาในเรื่องต้นทุนการผลิตควบคู่กันไปด้วย ดังนั้นวัตถุประสงค์หลักในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงคือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงและราคาถูก ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 2.6

### 2.5.2.3 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานโอห์มมิก

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานโอห์มมิกเกิดจากความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้า แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส แผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า สายไฟหรือส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้สามารถคำนวณได้จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ดังสมการที่ (2.33)

$$\eta_{ohm} = iR_i \quad (2.33)$$

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



ภาพที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน [12]

ตารางที่ 2.3 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดต่างๆสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [16]

โลหะ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
แพลทินัม (Pt)	$10^{-5.12}$
โคบอลต์ (Co)	$10^{-6.62}$
เหล็ก (Fe)	$10^{-9.68}$
นิกเกิล (Ni)	$10^{-7.45}$
อิริเดียม (Ir)	$10^{-2.82}$

การลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานโอห์มมิกคือการลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอนโดยใช้อิเล็กโทรไลต์หรือเมมเบรนที่บาง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงเพื่อช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ดี และใช้แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สที่ผลิตจากแกรไฟต์เนื่องจากแกรไฟต์มีสภาพนำกระแสไฟฟ้าและความร้อนสูง

### 2.5.2.4 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้น

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้นหรือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าสูงเนื่องจากสารตั้งต้นถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดเกรเดียนต์ของความเข้มข้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเพราะสารตั้งต้นหรือแก๊สเชื้อเพลิงซึ่งแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาไม่ทัน การลดการสูญเสียประเภทนี้คือ ต้องป้อนแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปในปริมาณที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา หากใช้อากาศเป็นตัวออกซิเดนต์จะต้องมีระบบการจัดการแก๊สที่ดีเพื่อป้องกันแก๊สไนโตรเจนมาปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และต้องมีระบบกำจัดน้ำออกจากเซลล์ที่ดี การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้นคำนวณได้จากสมการของเนิร์นสต์ แสดงดังสมการที่ (2.34) หรือ (2.35)

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_B}{C_S} \right) \quad (2.34)$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.35)$$

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

## 2.6 แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งที่มีความสำคัญมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม ซึ่งในอดีตจะใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่แพลทินัมเป็นโลหะที่มีราคาสูงและอาจเกิดการกัดกร่อนได้เมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลานานส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานที่สั้น ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นอีกทางเลือกที่สามารถช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีกัมมันตภาพและเสถียรภาพที่ดีขึ้น

### 2.6.1 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงส่วนหนึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงจะช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการทำงานดีขึ้น โดยปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ [17]

- ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงซึ่งจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

- การกระจายตัวของโลหะ เมื่อโลหะมีการกระจายตัวที่ดีบนตัวรองรับจะทำให้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ไม่บดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา

- ปริมาตรช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งที่มีปริมาตรรูพรุนสูงจะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงด้วย ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

- การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ การกระจายตัวของรูพรุนที่ดีก็เป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งขนาดของรูพรุนก็จะแตกต่างกันตามชนิดของตัวรองรับที่นำมาใช้ การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้ 2 วิธี คือ การคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) และ การแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ซึ่งสามารถจำแนกขนาดของรูพรุนตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนได้ ดังนี้ [18]

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

- ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity) ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะบอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่



สมดุลเคมีได้ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับกับธรรมชาติของสารเคมี พื้นผิว (Active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (Modifiers) โพรโมเตอร์ (Promoter) หรือตัวยับยั้ง (Inhibitors) ซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

## 2.6.2 ตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายอุตสาหกรรมประกอบด้วยโลหะหรือสารประกอบโลหะบนตัวรองรับที่เหมาะสม หน้าที่พื้นฐานของตัวรองรับคือการเพิ่มพื้นที่การทำปฏิกิริยาให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและกระจายไปทั่วบนตัวรองรับ อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยระบุว่าบทบาทของตัวรองรับไม่ได้เป็นเพียงแค่นั้น ผลของปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวรองรับหรือสารประกอบโลหะหรือการทำปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะกับตัวรองรับมีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาอุตสาหกรรมคือ องค์ประกอบทางเคมี พื้นผิว เสถียรภาพและสมบัติเชิงกล การช่วยกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา ตัวรองรับที่ดีจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นโดยตรง มีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย มีความเป็นรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวมาก และมีลักษณะทางเคมีที่เหมาะสม

ปัจจุบันตัวรองรับที่ได้รับความนิยมที่สุดเพื่อใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงคือตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากโครงสร้างผลึกคาร์บอนมีความยืดหยุ่นจึงเหมาะสำหรับการปรับเปลี่ยนสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อตอบสนองความต้องการที่เฉพาะเจาะจง และความยืดหยุ่นเหล่านี้เป็นผลมาจากโครงสร้างที่มีรูพรุนซึ่งเป็นตัวกำหนดการเกาะตัวของด้านที่ทำปฏิกิริยา โครงสร้างทางเคมีที่มีอิทธิพลต่อการมีปฏิสัมพันธ์กับโมเลกุลต่างๆ สมบัติที่สำคัญของพื้นผิวคาร์บอนคือโครงสร้างคาร์บอนสามารถทนต่อกรดหรือเบส โครงสร้างที่มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง (แม้มากกว่า 727 องศาเซลเซียส) โครงสร้างมีรูพรุนสูง แม้ว่าคาร์บอนจะไม่ชอบน้ำแต่ลักษณะทางเคมีของพื้นผิวที่สามารถปรับเปลี่ยนเพื่อเพิ่มความชอบน้ำและสมบัติแลกเปลี่ยนไอออนสามารถเตรียมขึ้นมาได้ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายมีราคาถูก แม้ว่าตัวรองรับคาร์บอนจะมีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ ผงคาร์บอน เส้นใยคาร์บอน แต่ตัวรองรับคาร์บอนที่นิยมใช้มากที่สุดคือผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) [19]

## 2.6.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะให้กัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูง แต่ปัญหาของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือต้องใช้ในปริมาณมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจึงมักถูกเตรียมลงบนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

และเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา เพราะตัวรองรับคาร์บอนมีสภาพนำไฟฟ้าที่ดี มีรูพรุน และพื้นที่ผิวสูง แต่เมื่อใช้งานเป็นเวลานานในภาวะที่เป็นกรดจะเกิดการกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอน (Carbon corrosion) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมกัน (Sintering) และการเกาะกลุ่มกัน (Agglomeration) จนมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลงตามไปด้วย ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาวิธีลดปัญหาดังกล่าวโดยการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมเพื่อเพิ่มกัมมันตภาพของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น แพลทินัม-แพลเลเดียม (Pt-Pd) แพลทินัม-โคบอลต์ (Pt-Co) แพลทินัม-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pt-TiO<sub>2</sub>) และโลหะผสมแพลทินัม-ซีเรียมออกไซด์ (Pt-CeO<sub>2</sub>) ซึ่งปฏิกิริยาโลหะผสมแต่ละชนิดจะมีจุดเด่นที่แตกต่างกัน ดังนี้

- โลหะผสมแพลทินัม-แพลเลเดียม ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-แพลเลเดียมคือโลหะตัวที่สองหรือแพลเลเดียมที่เติมลงไปมีสัดส่วนช่องว่างของแถบออร์บิทัลดี (*d*-band vacancy) ต่อ 1 อะตอมเท่ากับ 1 ซึ่งช่องว่างของแถบออร์บิทัลดีนั้นเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการดูดซับอะตอมของออกซิเจน ดังนั้นเมื่อโลหะที่มีสัดส่วนช่องว่างของแถบออร์บิทัลดีสูงก็จะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้ดี [20] นอกจากนี้แพลเลเดียมที่เติมลงไปยังช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและตัวรองรับคาร์บอนให้แข็งแรงขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมลดลงซึ่งช่วยให้การดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากออกซิเจนสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ 2 ตำแหน่ง และช่วยลดการหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น

- โลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์คือโคบอลต์ที่เติมลงไปจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ลดระยะห่างระหว่างแพลทินัม-แพลทินัม และช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลดการดูดซับหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้ดีขึ้น [21]

- โลหะผสมแพลทินัม-ไทเทเนียมไดออกไซด์ การเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะทำให้เกิดขอบเขตระหว่างแพลทินัมกับออกไซด์ของไทเทเนียมที่เติมลงไปซึ่งบริเวณขอบเขตนั้นจะเป็นจุดที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนผ่านกลไกการเกิด Spillover บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม [20]

- โลหะผสมแพลทินัม-ซีเรียมออกไซด์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-ซีเรียมออกไซด์คือให้กัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เนื่องจากซีเรียมออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนสูงดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมก็สามารถรับออกซิเจนจากซีเรียมออกไซด์ได้อีกทางปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจึงเกิดได้ดีขึ้น [20]

## 2.7 เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ข้อจำกัดในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงในเชิงพาณิชย์คือมีต้นทุนการผลิตสูง มีเสถียรภาพ (Stability) และความคงทน (Durability) ต่ำ จึงมีงานวิจัยจำนวนมากมุ่งเน้นที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีเสถียรภาพในการใช้งานมากขึ้น เช่น ในปี 2008 ประเทศญี่ปุ่นได้ทดลองผลิตเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการขนส่ง พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ผลิตขึ้นสามารถใช้งานได้เป็นเวลาประมาณ 1,000 ชั่วโมง และใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ประมาณ 20,000 ชั่วโมง ซึ่งยังไม่เพียงพอต่อความต้องการเมื่อเปรียบเทียบกับระยะเวลาในการใช้งานจริง กล่าวคือ The United State Department of Energy (DOE) ได้กำหนดเป้าหมายในด้านอายุการใช้งานและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มในปี 2010 ถึง 2015 สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆไว้ ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ใช้ในด้านการขนส่งต้องมีอายุการใช้งานอย่างน้อย 5,000 ชั่วโมง หรือเทียบเท่ากับการใช้งานของรถยนต์ 150,000 ไมล์ [15] และมีประสิทธิภาพในการทำงานร้อยละ 50 [22] เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ติดตั้งในอุปกรณ์แบบประจำที่ เช่น โรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าจะต้องมีอายุการใช้งานไม่ต่ำกว่า 60,000-80,000 ชั่วโมง หรือประมาณ 10 ปี [3] ดังนั้นเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้งาน ปัจจุบันได้มีการกำหนดแผนพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ครอบคลุมทั้งด้านงบประมาณ ภาวะการใช้งาน และระยะเวลาการทำงานให้เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ตารางที่ 2.4 แสดงข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ของการนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้งานของบริษัท Nedstack

เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มขึ้นอยู่กับชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเป็นหลัก ซึ่งการเสื่อมสภาพของชั้นประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้านั้นเกิดจากการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบภายใน เช่น การเสื่อมสภาพหรือการหลุดลอกของตัวเร่งปฏิกิริยา การหลอมรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของเมมเบรน การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน การเสื่อมสภาพของชั้นการแพร่ของแก๊ส การเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้าและปะเก็น เป็นต้น [23]

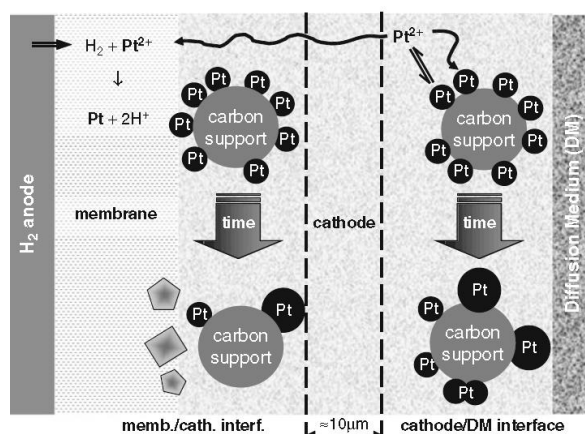
### 2.7.1 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เซลล์เชื้อเพลิงเมื่อถูกใช้เป็นระยะเวลาานจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัว (Coarsening) การหลอมรวม (Sintering) และการละลาย (Dissolution) [24] ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง จึงเป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียเนื่องจากโพลารไรเซชันของปฏิกิริยา กลไกการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบ (Potential cycling) สามารถเกิดขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือการละลายของแพลทินัมภายใต้ภาวะออกซิเดชัน การรวมตัวของอนุภาคแพลทินัม และการเกาะกลุ่มของอนุภาคแพลทินัม

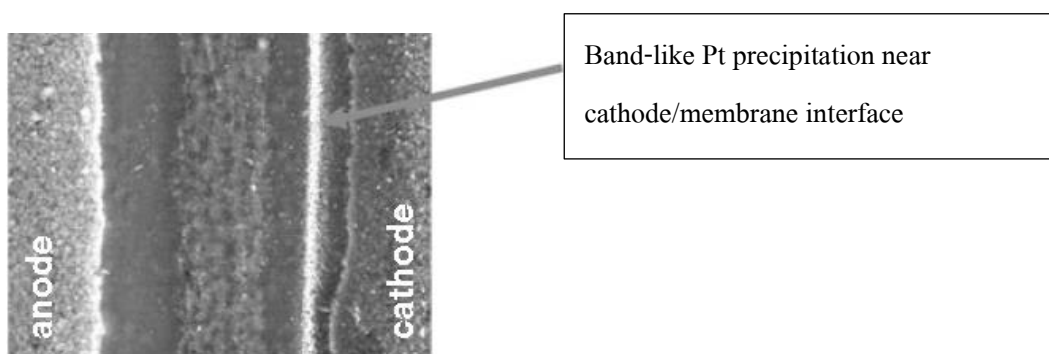
ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัสดุประสงค์ในการใช้งาน [24]

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

กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแสดงดังภาพที่ 2.11 กล่าวคือ เมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงจะเหนี่ยวนำให้เกิดการละลายของแพลทินัมกลายเป็นไอออนของแพลทินัมที่อยู่ในวัฏภาคไอออนอเมอร์และจะเกิดการพอกพูนย้อนกลับ (Redeposition) บนอนุภาคของแพลทินัมข้างเคียง ซึ่งการพอกพูนย้อนกลับหรือเกิดการตกตะกอนของแพลทินัมในวัฏภาคของไอออนอเมอร์จะเกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้าและเมมเบรนแสดงดังแถบสีขาวในรูปที่ 2.15 เรียกปรากฏการณ์การละลายและการพอกพูนย้อนกลับของแพลทินัมที่เกิดขึ้นว่า “Ostwald ripening”



ภาพที่ 2.11 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน [25]



ภาพที่ 2.12 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชั้นประกอบ  
เมมเบรนเมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลา 2,000 ชั่วโมง [25]

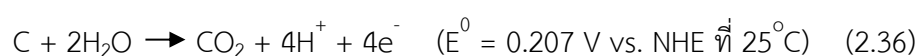
### 2.7.2 การเสื่อมสภาพของเมมเบรน

การเสื่อมสภาพของเมมเบรนเกิดขึ้นจากหลายกลไก เช่น กลไกทางความร้อน กลไกทางเคมี และการเกิดเป็นรูขนาดเล็ก (Pinhole) ซึ่งเกิดขึ้นจากความเค้นที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงาน โดยทั่วไปเมมเบรน ต้องอาศัยน้ำจำนวนหนึ่งในการถ่ายโอนโปรตอน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานเพื่อเร่งให้จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นจะทำให้น้ำส่วนหนึ่งระเหยออกไปจากเมมเบรนส่งผลให้เมมเบรนแห้งและเกิดการเสื่อมสภาพในภายหลัง นอกจากนี้เมมเบรนจะบางลงและอาจฉีกขาดเมื่อถูกใช้งานเป็นระยะเวลานาน [22] ดังนั้นเป้าหมายในการพัฒนาเมมเบรนสำหรับติดตั้งในรถยนต์ คือ เมมเบรนต้องทำงานได้ดีที่อุณหภูมิ 110 ถึง 120 องศาเซลเซียส [26] และต้องมีเสถียรภาพในการใช้งานมากกว่า 20,000 ชั่วโมง เมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลไปติดตั้งกับอุปกรณ์ประเภทอยู่กับที่

แนวทางในการพัฒนาให้เมมเบรนมีเสถียรภาพมากขึ้นคือการปรับปรุงสมบัติเฉพาะของเมมเบรนด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การปรับปรุงของเมมเบรนด้วยแก๊สฟลูออรีนจะช่วยให้เมมเบรนสามารถทนสารเคมีได้มากขึ้น นอกจากนี้บริษัท Asahi Glass ได้พัฒนาพอลิเมอร์เชิงประกอบชนิดใหม่ (New Polymer Composite, NPCs) ที่มีความทนทานสูงเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงและความชื้นต่ำ โดยเมมเบรนชนิดนี้มีเสถียรภาพสูงคือสามารถทำงานได้ถึง 1,000 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 18 และมีงานวิจัยบางฉบับกล่าวว่า การเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม และอิรีเดียม ลงไปภายในเมมเบรนจะช่วยให้เมมเบรนมีความทนทานสูงขึ้น [15]

### 2.7.3 การเสื่อมสภาพของตัวรองรับคาร์บอน

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ส่วนใหญ่จะใช้ตัวรองรับเป็นคาร์บอน เช่น วัลแคน (Vulcan XC-72) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีสภาพนำกระแสไฟฟ้าและมีความเป็นรูพรุนสูง แต่เมื่อใช้งานไปเป็นเวลานาน ในภาวะที่มีน้ำสะสมในปริมาณมาก และเมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดสูงขึ้นไปถึง 1.5 โวลต์ จะก่อให้เกิดการกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอนดังสมการ (2.36) [27] และโครงสร้างของตัวรองรับคาร์บอนก็จะเสียหายเมื่อเกิดการออกซิเดชันไปร้อยละ 5 ถึง 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับคาร์บอน [25]



การกัดกร่อนของตัวรองรับคาร์บอนจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดลอกออกจากตัวรองรับ ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มและหลอมรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง นอกจากนี้ตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกออกซิไดส์จะสะสมอยู่บนขั้วไฟฟ้าและทำให้ขั้วไฟฟ้าสูญเสียสภาพความชอบน้ำทำให้เกิดปัญหาน้ำท่วมภายในเซลล์ การแก้ปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวรองรับคือใช้ตัวรองรับชนิดอื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนเพื่อเพิ่มเสถียรภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ออกไซด์ของโลหะ หรือไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นเซรามิกชนิดหนึ่งจึงมีความทนทานต่อการกัดกร่อนในภาวะที่เป็นกรด สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ดี และยังสามารถเพิ่มกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนผ่านหลายกลไก เช่น การแพร่ของสารตั้งต้นผ่านบริเวณผิวหน้าและการกระจายตัวของออกซิเจน [28] นอกจากนี้การใช้ตัวรองรับแบบผสมระหว่างคาร์บอนและไทเทเนียมไดออกไซด์ก็สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันของตัวรองรับได้ ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างตัวออกไซด์ของโลหะและคาร์บอน [29]

### 2.7.4 การเสื่อมสภาพของชั้นแพร่แก๊ส

ชั้นแพร่แก๊สที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์คือผ้าคาร์บอนที่นำมาปรับปรุงความชอบน้ำด้วย PTFE ซึ่งเมื่อใช้งานไปเป็นเวลานานจะเกิดการกัดกร่อนของชั้น PTFE และผงคาร์บอน ทำให้สภาพนำกระแสไฟฟ้าลดลงและสูญเสียสภาพความชอบน้ำส่งผลให้เกิดปัญหาเรื่องการจัดการน้ำในภายในเซลล์

### 2.7.5 การปนเปื้อน

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นซึ่งแก๊สไฮโดรเจนที่จะนำมาใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องมีการควบคุมคุณภาพให้มีการปนเปื้อนของแก๊สชนิดอื่นน้อยที่สุด เนื่องจากในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่มักมีการปนเปื้อนด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) มีเทน (CH<sub>4</sub>) และแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) เป็นต้น การที่เซลล์เชื้อเพลิงมีแก๊สที่ไม่ใช่ไฮโดรเจนปนเปื้อนเข้ามาในระบบนั้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ดังนั้นจึงมีข้อกำหนดปริมาณของแก๊สที่สามารถปนเปื้อนบริเวณขั้วแอโนดและแคโทดได้ ดังนี้ ที่ขั้วโนด เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทนการปนเปื้อนของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และมีเทน ได้ประมาณ 10 พีพีบี 8 พีพีบี และ 1,000 พีพีเอ็ม ตามลำดับ ในขณะที่ขั้วแคโทดสามารถทนการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO<sub>2</sub>) และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ประมาณ 250 พีพีเอ็ม 3 พีพีเอ็ม และ 2 พีพีเอ็ม ตามลำดับ [29] การแก้ปัญหาการปนเปื้อนของแก๊สต่างๆ โดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เข้ามาในระบบพร้อมกับแก๊สเชื้อเพลิงคือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทนการปนเปื้อนของแก๊สมลพิษได้ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเดียม เพิ่มอุณหภูมิในการทำงานเพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี แต่ในความเป็นจริงไม่สามารถเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไปได้เพราะเมมเบรนที่ใช้จะเสื่อมสภาพเมื่อเจอภาวะอุณหภูมิสูง และควรใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์ แต่การใช้แก๊สเชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงจะทำให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นไปด้วย

### 2.7.6 การเสื่อมสภาพของปะเก็น

ปะเก็นมีหน้าที่ป้องกันการรั่วไหลของแก๊สทั้งภายในและภายนอก ซึ่งเมื่อใช้งานไปเป็นระยะเวลาอันยาวนานจะเกิดการหลอมละลายและเสื่อมสภาพ ดังนั้นการเลือกวัสดุในการผลิตจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อเสถียรภาพของปะเก็น

จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปเป็นภาพรวมของสาเหตุและผลกระทบที่เกิดจากการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบต่างๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ได้ดังตารางที่ 2.5

### 2.7.7 ปริมาณน้ำภายในตัวเซลล์

ปัญหาเรื่องการจัดการน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นปัญหาภายในระบบที่เกิดจากการที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้เมมเบรนเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งปัญหานี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ปัญหาน้ำท่วมภายในชั้นการแพร่และช่องทางเดินของแก๊ส และปัญหาการขาดน้ำของเมมเบรน (ภาพ

ที่ 2.13) กล่าวคือ กลไกการเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเกิดจากน้ำหรือไอน้ำถูกสร้างขึ้นที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งใช้ในการดึงกระแสและส่วนหนึ่งของไอจะถูกควมแน่นในชั้นการแพร่ของแก๊สและช่องทางเดินของแก๊ส เมื่อความดันไอมีค่ามากกว่าความดันไอในตัวจะเกิดการควมแน่นซึ่งทำให้เกิดน้ำท่วมเซลล์เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นจะไปขวางหรืออุดช่องทางเดินของแก๊ส ส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าภายในเซลล์ลดลงและหยุดการผลิตกระแสไฟฟ้า ส่วนกรณีการขาดน้ำในภายในเซลล์เกิดจากปรากฏการณ์กระแสไฟฟ้าออสโมติก โดยทั่วไปโมเลกุลของน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มจะเคลื่อนที่เพื่อช่วยในการนำโปรตอนจากด้านแอโนดไปยังด้านแคโทด ดังนั้นการที่ปริมาณน้ำลดลงโดยเฉพาะบริเวณขั้วแอโนดจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแห้งและเกิดความต้านทานไอออนิก (Ionic resistance) มากขึ้น ส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าภายในเซลล์ลดลงด้วยเช่นกัน

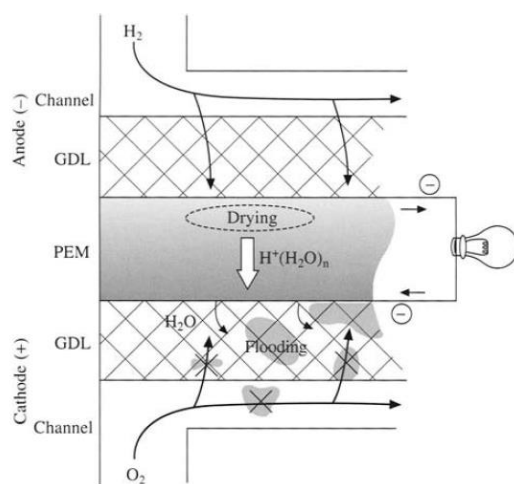
ตารางที่ 2.5 กลไกการเสื่อมสภาพ ผลกระทบ และภาวะที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [24]

องค์ประกอบภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม	กลไกการเสื่อมสภาพ	ผลกระทบโดยตรง	ภาวะเหนี่ยวนำที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ
ขั้วไฟฟ้า	การสูญเสียพื้นที่ผิว การกัดกร่อนของผงคาร์บอน	กระแสไฟฟ้าลดลง	ศักย์ไฟฟ้าสูง มีการปนเปื้อน แก๊สเชื้อเพลิงไม่เพียงพอ
ชั้นการแพร่ของแก๊ส	การสูญเสียสภาพ ความชอบน้ำ	เกิดภาวะน้ำท่วม	ศักย์ไฟฟ้าสูง แก๊สเชื้อเพลิงไม่เพียงพอ
เมมเบรน	การฉีกขาด (Rupture) การเกิดรูขนาดเล็ก (Pinholes)	การซึมผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง เกิดการรั่วไหลของแก๊ส	ความชื้นต่ำ อุณหภูมิสูง
ปะเก็น	การเสียหาย	เกิดการรั่วไหลของแก๊ส	สัมผัสกับบิเล็ก โทรไลต์โดยตรง

ปัญหาน้ำท่วมและการขาดแคลนน้ำจึงส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยเฉพาะในช่วงกระแสสูงๆ ดังนั้นหากต้องการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย จึงต้องหาแนวทางในการแก้ปัญหาเหล่านี้ซึ่งมี 3 แนวทางหลัก คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับที่มี



สภาพความชอบน้ำ/ไม่ชอบน้ำที่เหมาะสม วัดและสังเกตบริเวณแหล่งกำเนิดของปัญหาน้ำท่วมหรือน้ำแห้ง และสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ จากนั้นนำผลการทดลองที่ดีที่สุดมาพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิง [30]



ภาพที่ 2.13 การเกิดน้ำท่วมและภาวะขาดแคลนน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [30]

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ศรวลี ธนศิลป์ (2552) [31] พบว่าการเติมแพลเลเดียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะทำให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C แบบต่างๆ ได้แก่ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนแผ่นช่องทางไหลของแก๊สด้วยการพ่น (CCG) การเคลือบบนเมมเบรนด้วยการพ่น (CCM-DS) และการเคลือบบนเมมเบรนด้วยการลอก (CCM-DT) มีผลต่อค่าความต้านทานโอห์มมิกเล็กน้อยแต่จะมีผลมากต่อความต้านทานการถ่ายโอนประจุและศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด เซลล์เชื้อเพลิงที่มีหน่วยประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเตรียมโดยวิธี CCM-DS จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดสูงแต่ค่าความต้านทานโอห์มมิกและการถ่ายโอนประจุต่ำเมื่อเทียบกับการเตรียมวิธีอื่น เมื่อทดสอบประสิทธิภาพด้วยวิธีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี CCM-DT จะมีค่าสูงกว่าวิธี CCG และ CCM-DS ประมาณ 1.76 และ 1.05 เท่า ตามลำดับ โดยภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C คืออัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง Pt และ Pd ที่เท่ากับ 1:2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนร้อยละ 24.1 ซึ่งสามารถให้กระแสไฟฟ้าได้ 745 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ และจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนดำเนินตามวิถี 4 อิเล็กตรอน

Chen และคณะ [32] ศึกษาการปรับสภาพผิวของตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ Vulcan XC-72 ด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าการปรับสภาพผิวของตัวรองรับจะไม่ส่งผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่จะส่งผลต่อเสถียรภาพ โดยการปรับสภาพตัวรองรับจะทำให้เกิดหมู่ของออกซิเจนที่ผิวของตัวรองรับ โดยเฉพาะการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะทำให้ผิวของตัวรองรับเกิดหมู่ของกรดอ่อนซึ่งจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับยึดติดกันได้ดีขึ้นและลดการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Calvillo และคณะ [33] ศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดกลางด้วยกรดไนตริกเข้มข้นและความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร โดยใช้เวลา 0.5 และ 2 ชั่วโมง พบว่าการใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดกลางที่ถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีกัมมันตภาพสูงขึ้น โดยการใช้กรดไนตริกเข้มข้นจะทำให้เกิดหมู่กรดแก่ขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับมากกว่าการปรับสภาพตัวรองรับด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร แต่การปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร จะมีกัมมันตภาพสูงกว่า เนื่องจากหมู่กรดแก่ที่เกิดบนพื้นผิวของตัวรองรับส่งผลให้การยึดเกาะกันระหว่างตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น แต่หมู่ฟังก์ชันดังกล่าวจะทำให้เกิดการรวมตัวของโลหะแพลทินัมทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและยังทำให้การนำไฟฟ้าของตัวรองรับลดลง แต่อย่างไรก็ตามการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับทำให้กัมมันตภาพสูงกว่าการใช้ตัวรองรับเชิงพาณิชย์

Torres และคณะ [34] ศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ GA-160 (Carbonac) โดยการนำไปกำจัดสารอินทรีย์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนหรือฮีเลียมแล้วจึงนำมาปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร กรดไนตริกความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และโอโซนความเข้มข้นร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร พบว่าการกำจัดสารอินทรีย์ที่ไม่บริสุทธิ์ของตัวรองรับคาร์บอนจะช่วยให้กัมมันตภาพของตัวรองรับคาร์บอนดีขึ้น และการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับด้วยโอโซน กรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะช่วยให้ความสามารถในการดูดซับและคายไฮโดรเจนดีขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และโอโซน ซึ่งจะทำให้เกิดหมู่กรดอ่อนปริมาณมากแต่เกิดหมู่กรดแก่ปริมาณน้อย ส่วนกรดไนตริกจะทำให้เกิดทั้งหมู่กรดแก่และกรดอ่อนปริมาณมาก ส่วนการดูดซับของคลอโรแพลทินิกแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวที่มีกรดอ่อนจะช่วยให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและตัวรองรับคาร์บอนได้ดีกว่าพื้นผิวที่มีกรดแก่ ยิ่งไปกว่านั้นพื้นผิวที่ผ่านการปรับสภาพยังช่วยให้การกระจายตัวของแพลทินัมดียิ่งขึ้นอีกด้วย

Aksoylu และคณะ [27, 35] ศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์สองชนิดคือ Norit ROX (Norit) และ Hydrafin (Degussa) โดยล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 2 นอร์มอล และนำไปปรับสภาพด้วยการออกซิเดชันโดยใช้แก๊สออกซิเจนร้อยละ 5 แก๊สไนโตรเจนร้อยละ 95 หรือกรดไนตริกเข้มข้น 5 นอร์มอล จากนั้นนำตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ดังกล่าวไปใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม-ดีบุก โดยปรับความเข้มข้นของดีบุกเป็นร้อยละ 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนัก พบว่าสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้จะมีผลต่อลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา และการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนจะช่วยเปลี่ยนสมบัติทางเคมี โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปรับสภาพด้วยพื้นผิวตัวรองรับด้วยการออกซิเดชันโดยใช้กรดไนตริก จะทำให้เกิดหมู่คาร์บอกซิลิกขึ้นที่พื้นผิวของตัวรองรับ และทำให้พื้นผิวมีความเป็นกรดมากขึ้น ซึ่งจะช่วยป้องกันการเคลื่อนที่และรวมตัวกันของโลหะแพลทินัมระหว่างการทำปฏิกิริยา และช่วยให้การกระจายตัวของโลหะแพลทินัมดีขึ้นด้วย พื้นผิวของรูพรุนขนาดกลางบนตัวรองรับก็เป็นอีกตัวแปรหนึ่งซึ่งส่งผลต่อการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม และการเพิ่มอัตราส่วนดีบุกเข้าไปเป็นโลหะชนิดที่สองจะส่งผลให้การเคลื่อนที่และรวมตัวกันของโลหะแพลทินัมระหว่างการทำปฏิกิริยาลดลงด้วยเช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับจะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับ

Gomez de la Fuente และคณะ [36] ศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ Vulcan XC-72 โดยใช้กรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยปริมาตรและศึกษาผลของการใช้ตัวรีดิวซ์ที่แตกต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ ไฮดรารซินและโซเดียมโบโรไฮไดรด์ พบว่าการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นตัวรีดิวซ์จะทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากขนาดของอนุภาคของแพลทินัมบนตัวรองรับจะขึ้นอยู่กับความแรงของตัวรีดิวซ์ การปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับด้วยวิธีการทางเคมีจะส่งผลทำให้พื้นผิวของตัวรองรับเกิดหมู่ออกซิเจนขึ้นซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะส่งผลทำให้ ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน

### บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid hydrate, 98%) ของบริษัท Fluka
2. ไดคลอโรแพลเลเดียม (Dichloro palladium, 98%) ของบริษัท Fluka
3. เนฟิออน (Nafion 117, 5wt%) ของบริษัท Fluka
4. พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60wt%) ของบริษัท Aldrich
5. ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72) ของบริษัท Cabot
6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%) ของบริษัท Carlo Erba
7. 2-โพรพานอล (i-Propanol, 99.99%) ของบริษัท Fisher
8. กรดไนตริก (Nitric acid, 98%) ของบริษัท Lab-Scan
9. กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, 98%) ของบริษัท Lab-Scan
10. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%) ของบริษัท Carlo Erba
11. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride) ของบริษัท Alcan
12. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide) ของบริษัท Carlo Erba
13. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium hydrogen carbonate) ของบริษัท Labchem
14. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate) ของบริษัท Qrec
15. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 99.999%) ของบริษัท Praxair
16. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 99.999%) ของบริษัท Praxair
17. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.999%) ของบริษัท Praxair

#### 3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. เยื่อแผ่นเนฟิออน (Nafion 115) ของบริษัท ElectroChem Inc
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (Pt/C catalyst, 20wt% Pt) ของบริษัท ETEK
3. ผ้าคาร์บอน (Carbon Cloth) ของบริษัท ElectroChem Inc
4. เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell hardware, working area 5 cm<sup>2</sup>) ของบริษัท ElectroChem Inc

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

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

### 3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
2. Micrometer ของบริษัท INSIZE
3. X-rays diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover
4. Scanning electron microscope ของบริษัท Joel รุ่น JSM-6610LV
5. Surface area analyzer ของบริษัท Quantachrome รุ่น Autosorb-1

### 3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.5.1 การปรับสภาพเมมเบรน

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร
2. แช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
3. นำเมมเบรนที่ได้ มาแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ จากนั้นล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำกลั่น และแช่ในสารละลาย

กรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ

4. นำเมมเบรนที่ได้มาล้างสารละลายกรดซัลฟูริกด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเมมเบรนแช่ในน้ำกลั่น ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างคลอไรด์ไอออน
5. เก็บเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำกลั่น เมื่อจะนำมาใช้งานจึงนำเมมเบรนมาวางบนกระดาษฟิวส์และทิ้งเอาไว้ให้แห้งก่อนที่จะนำมาใช้งาน

### 3.5.2 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอน

1. บรรจุผงคาร์บอนวัลแคนน้ำหนัก 4.2 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 30 มิลลิลิตร
2. ปิดฝาขวดรูปชมพู่ด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ที่เจาะรูไว้
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า โดยใช้อัตราการเขย่า 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
4. นำขวดสารแขวนลอยที่เขย่าแล้วไปเก็บไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
5. เมื่อครบ 18 ชั่วโมงแล้วล้างสารแขวนลอยในขวดรูปชมพู่ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งสารแขวนลอยนั้นมีความเป็นกรด-เบสเท่ากับน้ำกลั่น
6. นำสารแขวนลอยที่ผ่านการปรับความเป็นกรด-เบสแล้วนำไปกรองเพื่อแยกผงวัลแคนออก และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 1 ถึง 6 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกเป็นร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนักตามลำดับ จากนั้นจึงเปลี่ยนสารละลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

### 3.5.3 การเตรียมชั้นการแพร่แก๊สโดยการทาผงคาร์บอน/เทฟลอน

1. ตัดผ้าคาร์บอนให้มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปชั่งน้ำหนักและบันทึกค่า
2. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดเปล่า และเติมสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนปริมาตร 1.334 ไมโครลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที

3. เติม 2-โพรพานอลปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพ ปริมาณ 18 มิลลิกรัม ลงในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
5. นำสารแขวนลอยที่ได้ ทาลงบนผ้าคาร์บอนที่เตรียมไว้ในข้อ 1 โดยทาทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ นำผ้าคาร์บอนที่ได้ ไปอบเพื่อไล่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที ชั่งน้ำหนักผ้าคาร์บอน บันทึกค่าและคำนวณหาน้ำหนักของชั้นแพร์แก๊ส
6. ทำซ้ำข้อ 1 ถึง 5 จนกระทั่งชั้นแพร์แก๊สมีน้ำหนักเพิ่มขึ้น 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
7. นำผ้าคาร์บอนที่ได้น้ำหนักตามที่ต้องการแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้เป็นชั้นการแพร์แก๊ส

#### 3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร์ซิมและการล่อผลึก

1. นำตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพ (ผงคาร์บอนวัลแคน) ปริมาณ 100 มิลลิกรัม มาผสมกับน้ำกลั่นปริมาตร 3 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ที่ 1 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. นำสารละลายในบีกเกอร์ที่ 1 มาปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก
3. นำสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 4.4 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายแพลเลเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 2.8 มิลลิลิตรใส่ลงในบีกเกอร์ที่ 2
4. แบ่งสารละลายในบีกเกอร์ที่ 2 ปริมาตรร้อยละ 10 โดยปริมาตร ใส่ในบีกเกอร์ที่ 1 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
5. ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่ 1 นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
6. นำสารละลายที่ได้ไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยา
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองมากระจายตัวในน้ำกลั่นลงในบีกเกอร์ที่ 3 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

8. นำสารละลายในบีกเกอร์ที่ 2 เติมลงในบีกเกอร์ที่ 3 แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
9. ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่ 3 นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
10. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งสารละลายนั้นมีความเป็นกรด-เบสเท่ากับน้ำกลั่น
11. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์หาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.5.5 การเตรียมชิ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบลงบนเมมเบรนด้วยเทคนิคการพ่น

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 12.5 มิลลิกรัม ใส่ลงในขวดเปล่า
2. เติมน้ำกลั่นปริมาณ 0.4 กรัม ลงไปในขวดข้างต้น นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที
3. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาณ 0.1 กรัม ลงไปในขวดข้างต้น นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที
4. เติม 2-โพรพานอลปริมาณ 1.2 กรัม ลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที
5. ทำการพ่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ในข้อ 4 ลงบนเมมเบรนที่ผ่านการปรับสภาพ โดยพ่นในกรอบที่เตรียมไว้ขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร เป็นฝั่งแอโนด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
6. ทำซ้ำข้อ 5 จนกระทั่งขั้วไฟฟ้ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
7. ทำซ้ำข้อ 5 และ 6 สำหรับฝั่งแคโทด
8. นำเมมเบรนที่ได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดตัวทำละลายที่หลงเหลือออก
9. หยดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.5 ไมโครลิตร บนผ้าคาร์บอนที่มีชั้นแพร่แก๊ส จำนวน 2 ชั้น



10. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทพลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด  $2.25 \times 2.25$  ตารางเซนติเมตร ลงบนแผ่นสแตนเลส แล้วนำผ้าคาร์บอนที่หยดเนฟฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางไว้บนแผ่นสแตนเลสโดยหงายด้านที่มีชั้นแพร์แก๊สไว้
11. วางเมมเบรนที่ได้จากข้อ 8 ลงบนผ้าคาร์บอนโดยให้ผ้าคาร์บอนอยู่ตรงตำแหน่งของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
12. ปิดด้วยแผ่นเทพลอนแล้วจึงนำผ้าคาร์บอนอีกข้างวางลงในช่องของแผ่นเทพลอนโดยให้ทับกับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
13. ประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่นก่อนนำไปกดทับด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยใช้อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส แรงอัด 65 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 150 วินาที
14. จะได้ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอออกมา นำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น เพื่อรอการใช้งาน

### 3.5.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวรองรับ

1. นำตัวอย่างน้ำหนัก 0.1 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีจุกปิด ทั้งหมด 4 ขวด
2. เติมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.05 และ 0.25 นอร์มัล สารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NaHCO}_3$  ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในแต่ละขวด
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่อัตราเร็ว 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
4. กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 44 แล้วดูดสารละลายที่ได้ปริมาตร 20 มิลลิลิตร บรรจุลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร
5. ทำการไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล บันทึกปริมาตรที่ใช้โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายแต่ละชนิดมีดังนี้ NaOH ใช้โบรโมไทมอลบลู (Bromothymol blue)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ใช้ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein) และ  $\text{NaHCO}_3$  ใช้เมทิลออเรนจ์ คำนวณหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนตามภาคผนวก ก.

## 3.6 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.6.1 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยว

1. ประกอบขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนที่ได้มาจากข้อ 3.5.5 เข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้งสองด้าน

2. นำปะเก็นยางซิลิโคนมาวางคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้าประกอบเบมเบรกับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้งสองด้านเพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส
3. ประกอบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยแผ่นให้ความร้อนก่อนใช้น้ำร้อนขุ่นยัดทุกส่วนเข้าด้วยกัน
4. ใช้ประแจปอนด์เพื่อยึดทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบ
6. ตรวจสอบวาล์วต่างๆให้เปิด-ปิดในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยให้ไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ปิดวาล์วขาออกให้เรียบร้อย (Relieve valve) ให้เรียบร้อย
7. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ
8. ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความชื้นให้มีระดับที่เหมาะสม
9. เชื่อมต่อสายไฟระหว่างเครื่องอิเล็กทรอนิกส์โหลด (Electronic Load) เข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้าง
10. ติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิง
11. เปิดเครื่องอิเล็กทรอนิกส์โหลด
12. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนโดยให้ความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
13. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
14. สังเกตค่าความต่างศักย์ที่แสดงอยู่ รอจนกระทั่งไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ โดยเรียกค่านี้อาความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด
15. ตั้งค่าความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ โดยส่วนนี้เซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
16. เมื่อครบเวลา บันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด
17. ทำการทดสอบซ้ำอีก 3 รอบ
18. คำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อนำไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปกราฟโพลาริเซชันของระบบ
19. ถอดเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

### 3.6.2 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในสารละลาย

1. เตรียมสายละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร นำไปทำให้ร้อนด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเป็นไส้ดินสอดขนาด 1 ตารางเซนติเมตร ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเคลือบไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงาน
4. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบไซคลิกโวลแทมเมตรีและตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ดังนี้
  - ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range): -0.25 ถึง 1.24 โวลต์
  - อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate): 20 มิลลิโวลต์ต่ออนาที
  - จำนวนรอบในการทดสอบ (Cycle number): 500 รอบต่อตัวอย่าง หรือทำการทดสอบจนพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาคงที่
5. เริ่มทำการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรม GPES โดยแบ่งจำนวนรอบของการทดสอบเป็น 1 5 10 20 50 100 150 200 250 300 350 400 450 และ 500 รอบ
6. เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ โดยคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาคผนวก ข
7. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

### 3.7 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.7.1 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

1. เตรียมสายละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร นำไปทำให้ร้อนด้วยแก๊สออกซิเจนที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2. ต่อขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ประกอบขั้วไฟฟ้าแบบหมุน (Rotating disc electrode, RDE) โดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงานพร้อมทั้งทำให้สารละลายอิมิตัวด้วยแก๊สออกซิเจนตลอดการทดลอง
4. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมทรีและตั้งค่าต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ดังนี้
  - ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range): -0.4 ถึง 1.0 โวลต์
  - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate): 20 มิลลิโวลต์ต่อนาที
5. เริ่มทำการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรม GPES และเปลี่ยนความเร็วรอบการหมุนของไฟฟ้าทำงานเป็น 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที จากนั้นเริ่มทำการทดสอบ
6. เมื่อสิ้นสุดการทดสอบในแต่ละรอบ บันทึกผลการทดลองที่ได้ จากนั้นนำข้อมูลมาคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
7. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

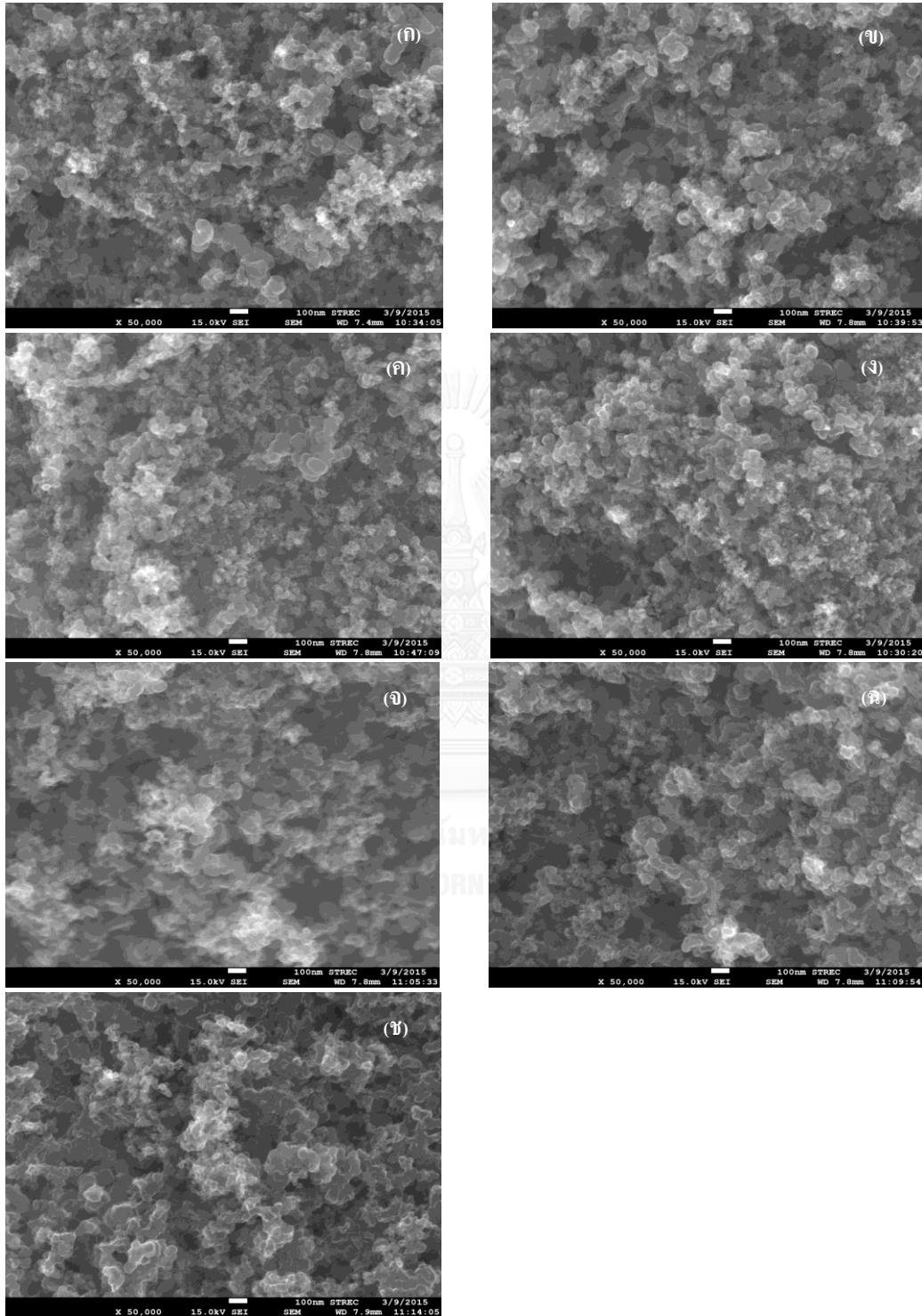
งานวิจัยนี้ศึกษาพัฒนาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปรับสภาพพื้นผิวผงคาร์บอนเชิงพาณิชย์คือ Vulcan XC-72 ด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม-แพลเลเดียม (Pt-Pd) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ การทำงานแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของสารปรับสภาพพื้นผิวต่อชนิดและหมู่ฟังก์ชันที่เกิดบนพื้นผิวของตัวรองรับ ส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงและในสารละลาย และส่วนสุดท้ายคือการศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ซึ่งผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลของการชนิดและความเข้มข้นของสารปรับสภาพพื้นผิวต่อสมบัติของตัวรองรับคาร์บอน

##### 4.1.1 สมบัติทางพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว

งานวิจัยส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวผงคาร์บอนเชิงพาณิชย์คือ Vulcan XC-72 ด้วยกรดไนตริกหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 โดยน้ำหนัก โดยกำหนดให้ตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนที่ไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวมีสัญลักษณ์เป็น C ตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 มีสัญลักษณ์เป็น C-N<sub>5</sub> C-N<sub>10</sub> และ C-N<sub>15</sub> ตามลำดับ และตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 มีสัญลักษณ์เป็น C-O<sub>5</sub> C-O<sub>10</sub> และ C-O<sub>15</sub> ตามลำดับ ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิวของและปริมาตรรูพรุนตัวรองรับที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET (Brunauer, Emmett and Teller method) พบว่าตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนก่อนการปรับสภาพพื้นผิวมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 301.3 ตารางเมตรต่อกรัม ตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 240 242.7 และ 257.8 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 233 234.2 และ 237.1 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แล้วจะทำให้พื้นที่ผิวมีค่าลดลง เนื่องจากการเติมสารปรับสภาพพื้นผิวจะไปทำลายรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลางของตัวรองรับทำให้ปริมาตร

รูปทรงขนาดเล็กและขนาดกลางลดลงและเมื่อเปรียบเทียบผลของชนิดของสารที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวรวมถึงความเข้มข้นในช่วงที่ศึกษาต่อสมบัติของพื้นผิวของตัวรองรับ



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของตัวรองรับคาร์บอน (ก) C (ข) C-N<sub>5</sub> (ค) C-N<sub>10</sub> (ง) C-N<sub>15</sub> (จ) C-O<sub>5</sub> (ฉ) C-O<sub>10</sub> และ (ช) C-O<sub>15</sub>

พบว่าชนิดและความเข้มข้นของสารปรับสภาพพื้นผิวมีผลต่อสมบัติทางพื้นผิวแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวของตัวรองรับและปริมาตรรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

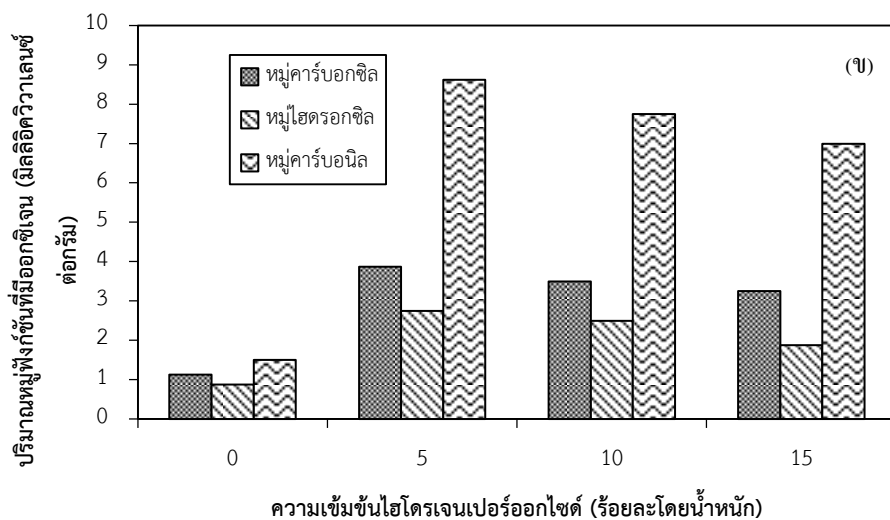
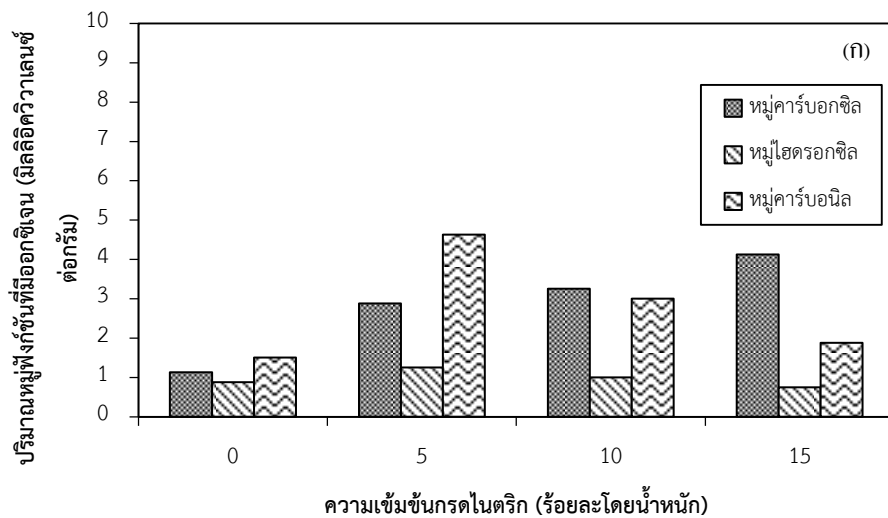
ตัวรองรับ	พื้นที่ผิวของ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
C	301.30	0.5051	0.2412
C-N <sub>5</sub>	240.00	0.3436	0.1794
C-N <sub>10</sub>	242.70	0.3591	0.1910
C-N <sub>15</sub>	257.80	0.3934	0.2006
C-O <sub>5</sub>	233.00	0.3382	0.1780
C-O <sub>10</sub>	234.20	0.3551	0.1795
C-O <sub>15</sub>	237.10	0.3922	0.1809

ภาพที่ 4.1 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนทั้งที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว พบว่าลักษณะทางกายภาพของตัวรองรับเมื่อผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารเคมีแตกต่างกันน้อยมาก

#### 4.1.2 ปริมาณหมู่ฟังก์ชันของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว

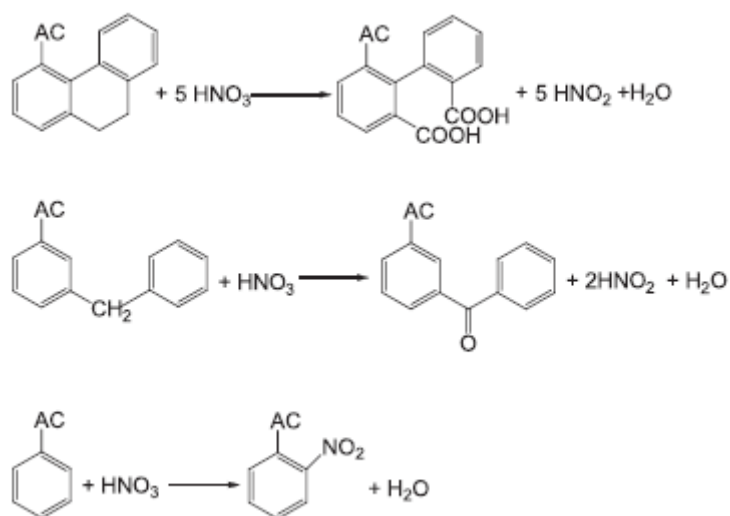
ภาพที่ 4.2 แสดงปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารเคมี พบว่าการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกจะทำให้มีปริมาณของหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับเพิ่มขึ้นทั้งหมู่กรดซึ่งได้แก่ หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) หมู่เบส คือ หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) และหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว (ภาพที่ 4.2(g)) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ 15 พบว่าปริมาณของหมู่กรดมีค่าเพิ่มขึ้นตามกลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดไนตริก (ภาพที่ 4.3) แต่ปริมาณของหมู่เบสมีน้อยลงเนื่องจากความเข้มข้นของกรดที่เพิ่มขึ้นจะไปทำลายปริมาณหมู่เบสที่อยู่บนพื้นผิวของตัว เมื่อพิจารณาการปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์

ออกไซด์ พบว่าการปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้มีปริมาณของหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับทั้งหมู่กรดและหมู่เบสเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว แต่การเพิ่มความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้ทั้งปริมาณหมู่กรดและหมู่เบสลดลงทั้งคู่เนื่องจากเมื่อมีปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากเกินไป ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อาจจะทำปฏิกิริยากันเองได้เป็นน้ำหรือไฮดรอกไซด์ ( $\text{OH}^-$ ) ซึ่งน้ำหรือไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจจะไปทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิล (ภาพที่ 4.4) ส่งผลให้ปริมาณหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิลลดลง

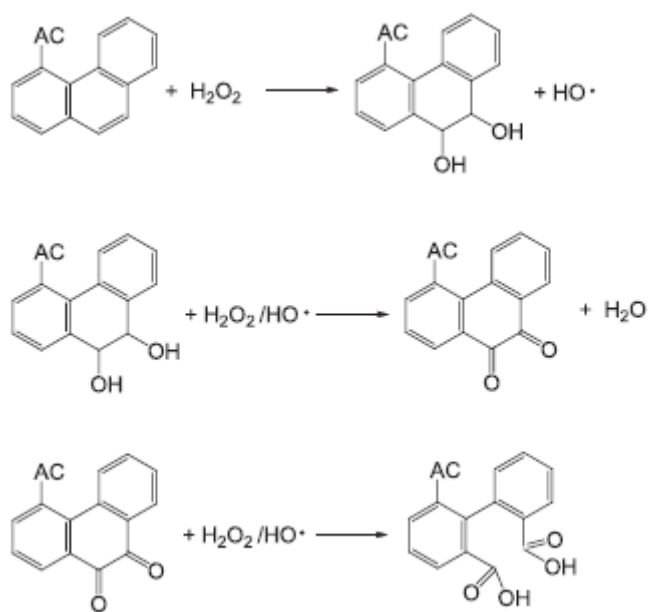


ภาพที่ 4.2 ปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารเคมีความเข้มข้นร้อยละ 5 10 และ 15 (ก) กรดไนตริก (ข) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์





ภาพที่ 4.3 กลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดไนตริก [37]



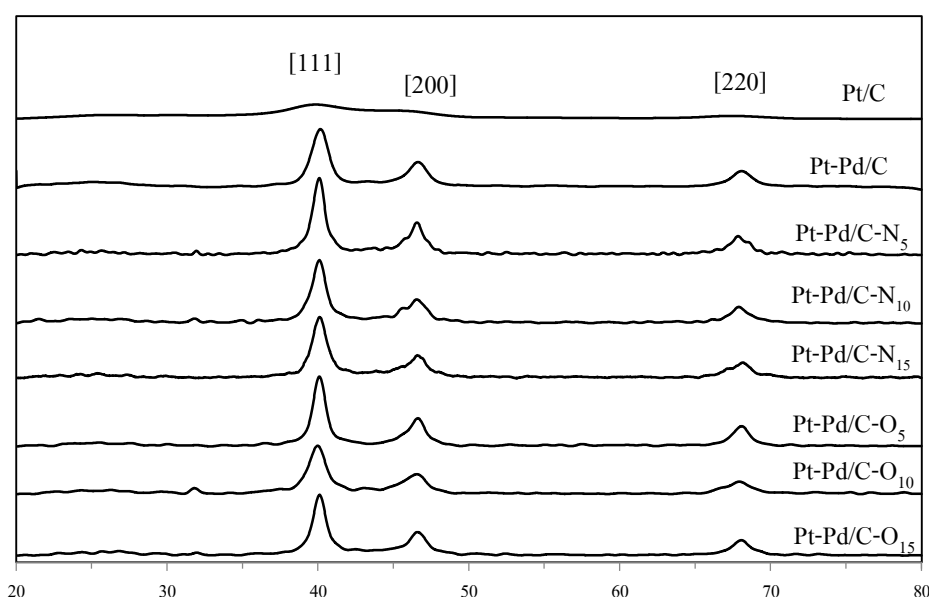
ภาพที่ 4.4 กลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [37]

## 4.2 ผลของการปรับสภาพพื้นผิวดั้วรองรับต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียม

### 4.2.1 สันฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน

ภาพที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> ด้วยเทคนิค XRD

เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 ชนิดจะแสดงพีคที่ชัดเจนอยู่ 3 ตำแหน่ง คือ ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $39^\circ$   $46^\circ$  และ  $67^\circ$  ซึ่งพีคทั้ง 3 ตำแหน่งแสดงถึงระนาบ [111] [200] และ [220] ของแพลทินัมที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $39.74^\circ$   $46.28^\circ$  และ  $67.45^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $40.16^\circ$   $46.62^\circ$  และ  $68.08^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $40.08^\circ$   $46.56^\circ$  และ  $67.84^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $40.1^\circ$   $46.54^\circ$  และ  $67.88^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $40.08^\circ$   $46.58^\circ$  และ  $68.16^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $40.1^\circ$   $46.62^\circ$  และ  $68.08^\circ$  ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $39.98^\circ$   $46.56^\circ$  และ  $67.92^\circ$  ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> จะเกิดระนาบหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $40.1^\circ$   $46.6^\circ$  และ  $68.06^\circ$  ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตว่ามุม  $2\theta$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนพื้นผิวของตัวรองรับทุกชนิดจะมีค่า  $2\theta$  สูงกว่า  $2\theta$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เล็กน้อย เนื่องจากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม ตัวโลหะตัวที่สองหรือแพลเลเดียมที่เติมลงไปจะเข้าไปแทรกในผลึกของแพลทินัมทำให้ระยะห่างระหว่างโลหะผสมแคบลง [38] นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งคำนวณโดยกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังแสดงในสมการที่ (4.1) และ (4.2) ก็มีค่าลดลงเช่นกันตามตารางที่ 4.2 แสดงว่าแพลเลเดียมนั้นแทรกสอดเข้าไปในผลึกของแพลทินัมจริง



ภาพที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> ด้วยเทคนิค XRD

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

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

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

ตารางที่ 4.2 ระยะห่างระหว่างผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม ขนาดอนุภาค ร้อยละการกระจายตัว สภาหน้าไฟฟ้า และพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระยะห่างระหว่างระนาบ (นาโนเมตร)		แลตทิซพารามิเตอร์ (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ร้อยละการกระจายตัว		ร้อยละโดยน้ำหนัก (Pt : Pd)		สภาพหน้าไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร)	พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)
	ระหว่างระนาบ	แลตทิซพารามิเตอร์			ร้อยละการกระจายตัว	ร้อยละโดยอะตอม (Pt : Pd)	ร้อยละโดยน้ำหนัก (Pt : Pd)	ตัวเร่งปฏิกิริยา		
Pt/C	0.2283	0.395	7.66	17.00	-	-	-	26.97	13.24	
Pt-Pd/C	0.2245	0.389	7.20	22.64	34	66	48.90	51.10	23.50	14.01
Pt-Pd/C-N <sub>5</sub>	0.2249	0.390	6.80	24.30	34	66	48.47	51.53	24.30	11.40
Pt-Pd/C-N <sub>10</sub>	0.2248	0.389	6.83	24.15	35	65	49.37	50.63	24.50	10.88
Pt-Pd/C-N <sub>15</sub>	0.2249	0.390	6.98	23.54	33	67	47.17	52.83	24.70	7.70
Pt-Pd/C-O <sub>5</sub>	0.2248	0.389	6.82	24.17	32	68	46.18	53.82	24.30	11.92
Pt-Pd/C-O <sub>10</sub>	0.2254	0.390	6.77	24.47	32	68	46.30	53.70	24.70	12.61
Pt-Pd/C-O <sub>15</sub>	0.2248	0.389	6.01	28.12	36	64	50.32	49.68	25.30	13.32

จากข้อมูลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (L) สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer [39] (ภาคผนวก ค) ซึ่งจะใช้

ข้อมูลจากระนาบ [220] ในการคำนวณเพื่อหลีกเลี่ยงการซ้อนทับของพีคอื่น และร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $N_S/N_T$ ) สามารถคำนวณจากสมการที่ (4.4) ถึง (4.7) [40]

$$L_{220} = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (4.3)$$

$$N_T = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{L}{a} \right)^3 \quad (4.4)$$

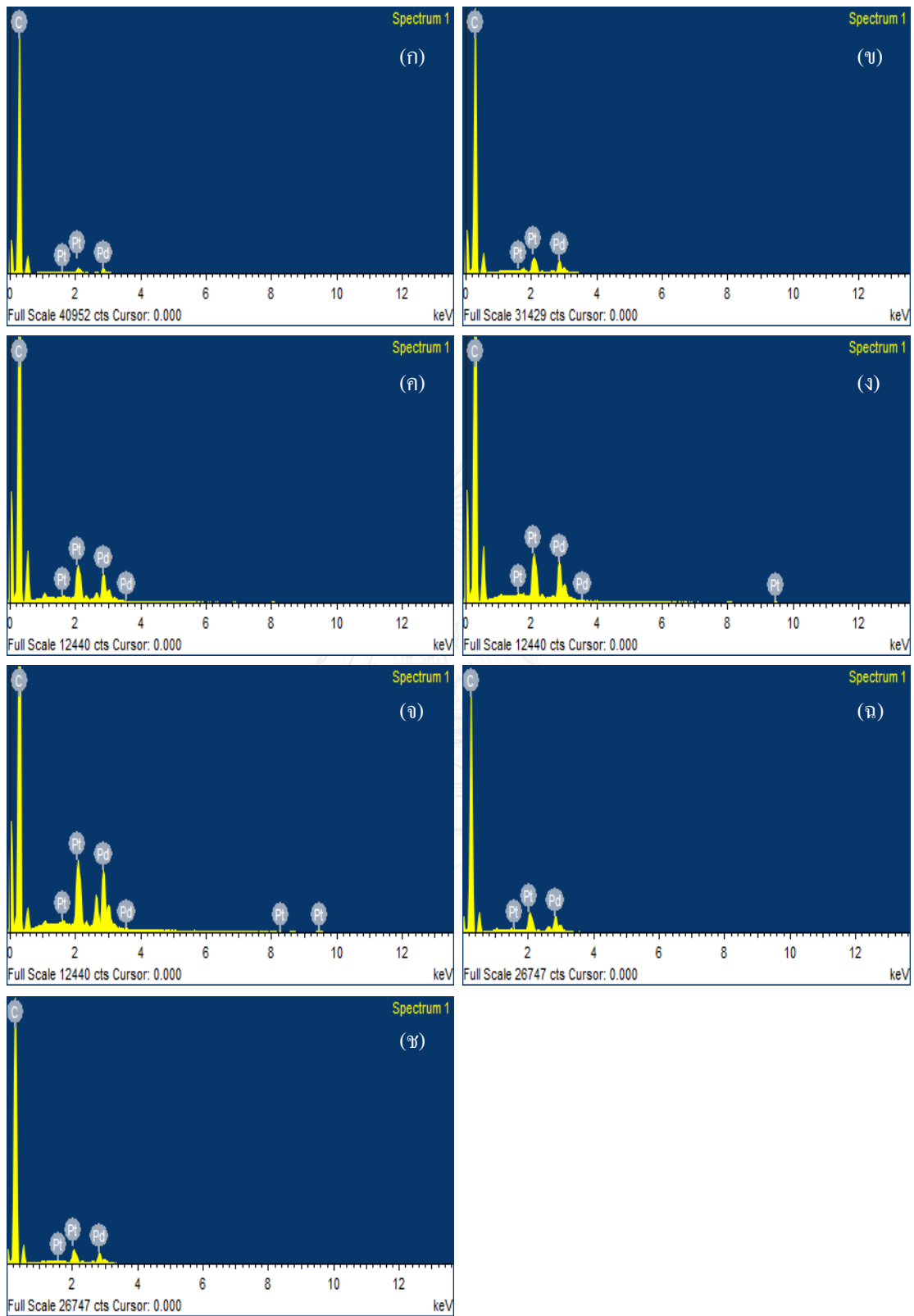
$$N_T = \left( \frac{10}{3} \right) l^3 - 5l^2 + \left( \frac{11}{3} \right) l - 1 \quad (4.5)$$

$$N_S = 10l^2 - 20l + 12 \quad (4.6)$$

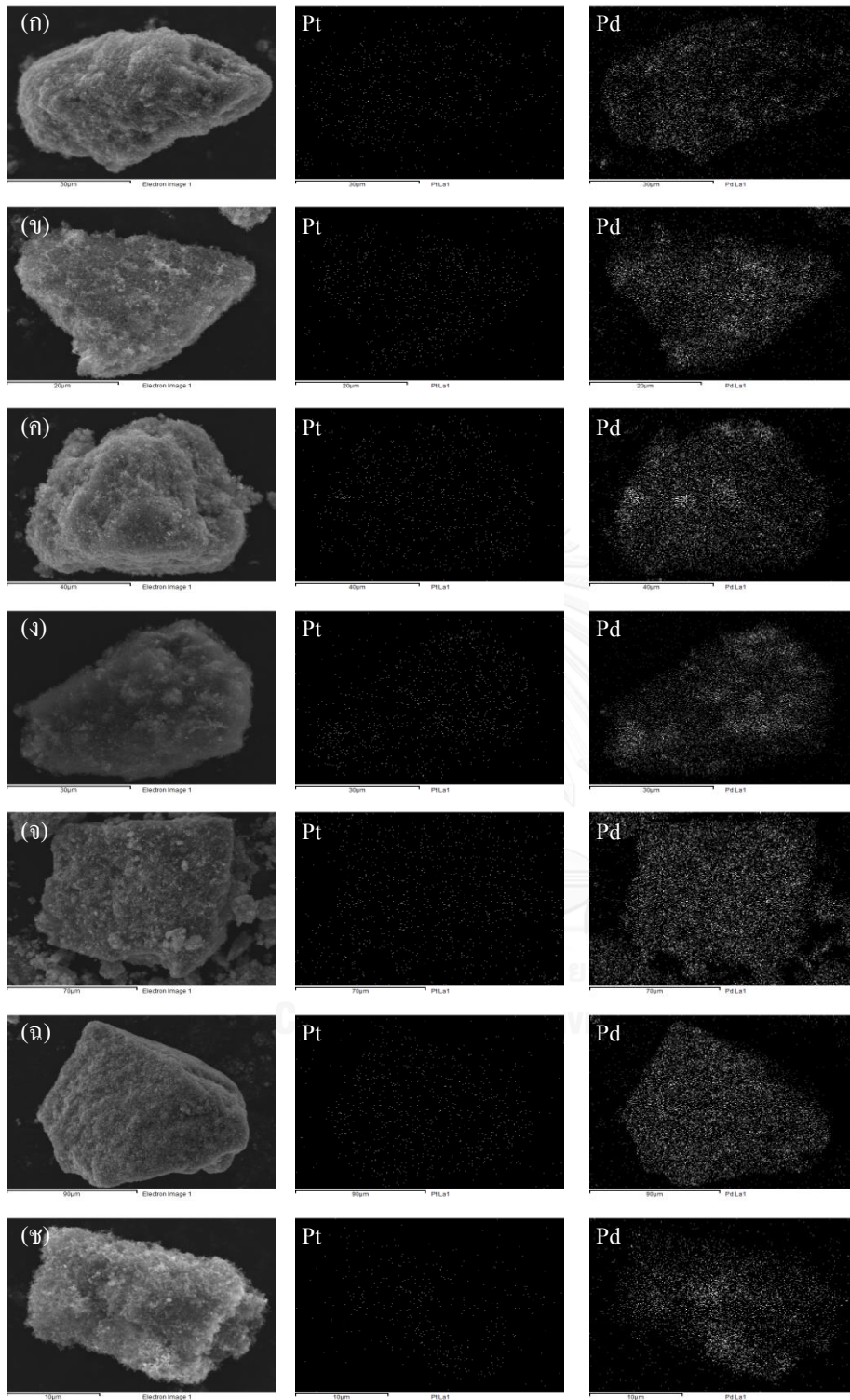
$$\% \text{Dispersion} = \frac{N_S}{N_T} \quad (4.7)$$

เมื่อ  $N_T$  คือจำนวนอะตอมของโลหะทั้งหมด  $N_S$  คือจำนวนอะตอมของโลหะที่อยู่บนพื้นผิว  $a$  คือ แลตทิซพารามิเตอร์  $l$  คือจำนวนชั้นของอะตอมบนพื้นผิว และ  $L$  คือขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer

เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคและร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> ดังตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> มีขนาดเท่ากับ 7.66 7.20 6.80 6.83 6.98 6.82 6.77 และ 6.01 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีค่าร้อยละการกระจายตัวเท่ากับ 21.46 22.64 24.30 24.15 23.54 24.17 24.47 และ 28.12 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ทุกชนิดจะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีค่าร้อยละการกระจายตัวที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C แสดงให้เห็นว่าการเตรียมโลหะผสมฐานแพลทินัมช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนที่ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C เล็กน้อยเนื่องจากปริมาณหมู่เบสที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวจะเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับจับตัวกันได้ดีขึ้น นอกจากนี้หมู่กรดยังช่วยให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับดียิ่งขึ้น [26, 41] ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเนื่องจากการลดลงของหมู่เบส แต่ในกรณีของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่ได้เป็นไปตามที่กล่าวไว้ข้างต้นเนื่องจากปริมาณของหมู่เบสที่มากเกินไปจะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวกันทำให้มีอนุภาคใหญ่ขึ้น [25]



ภาพที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคEDX (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> (ค) Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> (ง) Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> (ฉ) Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> (ฉ) Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ (ข) Pt-Pd/C-O<sub>15</sub>

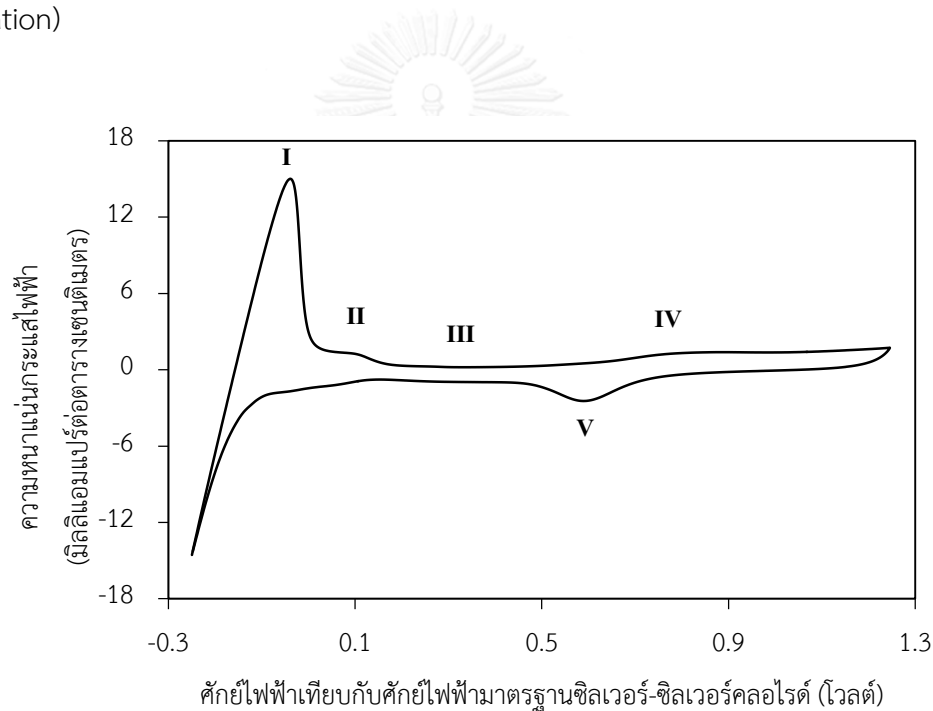


ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Metal mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt-Pd/C (ข) Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> (ค) Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> (ง) Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> (จ) Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> (ฉ) Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ (ช) Pt-Pd/C-O<sub>15</sub>

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมที่ด้วยเทคนิค XRD นั้นไม่สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีโลหะแพลเลเดียมอยู่จริง เพื่อเป็นการยืนยันว่ามีโลหะแพลเลเดียมเป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลทินัมจริง จึงทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะดังกล่าวด้วยเทคนิค EDX ภาพที่ 4.6 และ 4.7 แสดงตัวอย่างภาพถ่ายไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Metal Mapping โดยใช้เทคนิค EDX พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> ทุกตัวมีโลหะแพลทินัมและแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน เมื่อพิจารณาร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัมและแพลเลเดียมพบว่ามีความเข้มข้นเช่นเดียวกันในทุกๆ ตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือร้อยละโดยอะตอมของแพลเลเดียมจะสูงกว่าแพลทินัมเนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีขั้นตอนการรีดิวซ์แพลเลเดียมไอออนซึ่งมีประจุบวกสอง (Pd<sup>2+</sup>) เป็นโลหะประจุศูนย์ (Pd<sup>0</sup>) ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.83 โวลต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมไอออนมีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน 2 ขั้นตอน คือจาก Pt<sup>4+</sup> ไปเป็น Pt<sup>2+</sup> และเปลี่ยนจาก Pt<sup>2+</sup> ไปเป็น Pt<sup>0</sup> โดยทั้ง 2 ขั้นตอนมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ +0.726 และ +0.758 โวลต์ ตามลำดับ ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของแพลเลเดียมซึ่งสูงกว่าของแพลทินัมจะส่งผลให้การพอกพูนของแพลเลเดียมนั้นสูงกว่าแพลทินัมตามไปด้วย นอกจากนี้ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแพร์ซิมและล่อผลิตภัณฑ์ได้เตรียมในสารละลายกรด ซึ่งกรดจะทำให้เกิดการชะส่วนอสัณฐานของโลหะผสมดังกล่าวดังกล่าวออกจากตัวรองรับและสามารถละลายกลับสู่สารละลาย ส่งผลให้แพลทินัมไอออนและแพลเลเดียมไอออนที่อยู่ในสารละลายจะสามารถเกิดการพอกพูนใหม่ได้อีกครั้ง แต่แพลเลเดียมไอออนสามารถพอกพูนใหม่ได้ง่ายกว่าเนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่าแพลทินัมไอออน [42] ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมมีค่าสูงกว่าแพลทินัม เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.7 จะสังเกตเห็นว่าการกระจายตัวของแพลเลเดียมนั้นกระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอซึ่งน่าจะเกิดจากสาเหตุที่กล่าวมาข้างต้น

เมื่อพิจารณาสภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก (ง) แสดงดังในตารางที่ 4.2 พบว่าสภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> มีค่าเท่ากับ 23.5 24.3 24.5 24.7 24.3 24.7 และ 25.3 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวจะมีสภาพนำไฟฟ้าดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อตัวรองรับผ่านการปรับสภาพพื้นผิวจะมีปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนเพิ่มขึ้นตามภาพที่ 4.2 หมู่กรดที่มีอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับจะช่วยเพิ่มปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวโลหะและหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจะช่วยให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังอิเล็กโทรดเกิดได้ง่ายขึ้นทำให้มีสภาพนำไฟฟ้าดีขึ้น [33]

ภาพที่ 4.8 แสดงตัวอย่างไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C พบว่ารูปแบบของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาจะปรากฏพีคหลักจำนวน 4 พีค คือ พีค I และ II จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ แสดงถึงพีคการคายซับของไฮโดรเจน (Hydrogen desorption) บนแพลทินัมในระนาบ [110] และ [100] พีคที่ III ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 ถึง 0.4 โวลต์ จะเกิดเป็นชั้นประจุไฟฟ้าคู่ (Double layer region) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการสะสมของประจุอยู่ที่หน้าสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า โดยประจุส่วนนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยา พีคที่ IV ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.4 ถึง 0.6 โวลต์ แสดงถึงการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิวแพลทินัม เรียกพีคที่ปรากฏในตำแหน่งนี้ว่าพีคการรีดักชันของออกซิเจน (Pt-O reduction) และพีค V จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.6 ถึง 0.9 โวลต์ แสดงถึงพีคการดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิว (Pt-O formation)



ภาพที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C

การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะคำนวณจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของพีคการคายซับของไฮโดรเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ จากสมการที่ (4.8) - (4.9)

$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \quad (4.8)$$

$$Q = \frac{1}{v} \int_{-0.2}^{0.1} (I - I_{dl}) dE \quad (4.9)$$



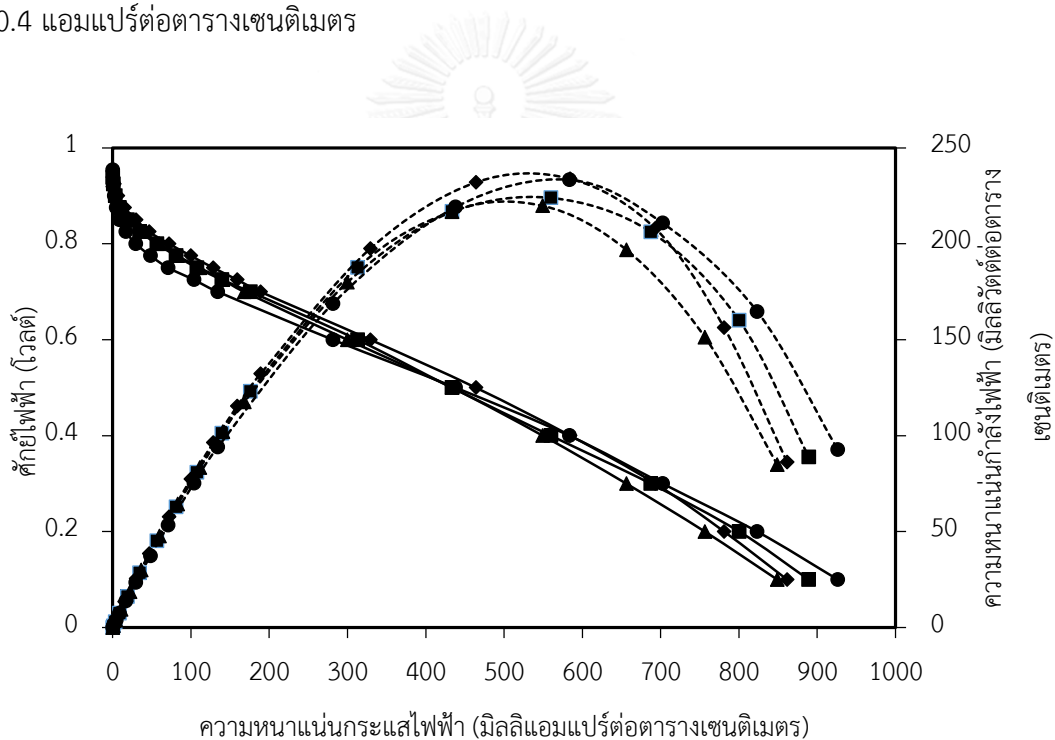
เมื่อ  $ECSA$  คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม)  $Q$  คือประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์) 210 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) และ  $C_L$  คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)  $v$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

ข้อมูลพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ทุกตัวแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 14.01 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ซึ่งมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 13.24 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีขนาดอนุภาคที่เล็กคือ 7.20 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวดีกว่า เมื่อพิจารณาความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวที่เพิ่มขึ้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวทุกตัวมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว เนื่องจากการที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนเกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวรองรับจะมีหมู่ฟังก์ชันบางส่วนไปบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาหรือยับยั้งการดูดซับไฮโดรเจน [29] และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวพบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงแต่ในทางตรงกันข้าม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นกล่าวคือถึงแม้ว่าหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนบางส่วนจะไปบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา แต่สมบัติของหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนช่วยในการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ทำให้มีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยามากขึ้น [34]

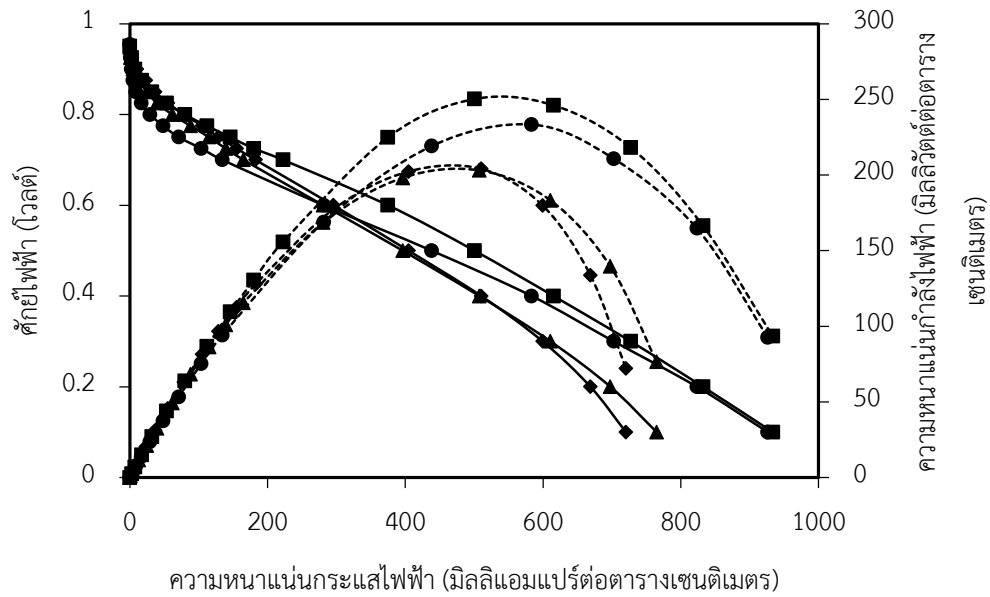
#### 4.2.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอนในเซลล์เชื้อเพลิงพีเอเอ็ม

ภาพที่ 4.9 และภาพที่ 4.10 แสดงกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแคโทด และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เป็นขั้วแอโนด ดำเนินการทดสอบภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด

เท่ากับ 0.954 0.948 0.943 0.949 0.952 0.948 และ 0.951 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างกันน้อยมาก แสดงว่าการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ส่งผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาหรือช่วงที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้เพียงเล็กน้อย โดย กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ ซึ่งจากกราฟโพลาริเซชันพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ใช้ปรับสภาพตัวรองรับตามร้อยละการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์สูงสุดเท่ากับ 10.4 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



ภาพที่ 4.9 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (●) Pt-Pd/C (◆) Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> (▲) Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> (■) Pt-Pd/C-N<sub>15</sub>



ภาพที่ 4.10 กราฟโพลารไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (●) Pt-Pd/C (◆) Pt-Pd/C-O<sub>5</sub>  
(▲) Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> (■) Pt-Pd/C-O<sub>15</sub>

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$i_{0.9}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{0.6}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\frac{1}{i_c}$	$i_k$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\frac{1}{B}$	$B$	$n$
Pt-Pd/C	2.2	281.4	224.67	0.00445	2562	3.94E-04	3.90
Pt-Pd/C-N <sub>5</sub>	3.2	329.2	212.16	0.00471	2604	3.92E-04	3.88
Pt-Pd/C-N <sub>10</sub>	4.2	299.8	203.76	0.00491	2549	4.02E-04	3.98
Pt-Pd/C-N <sub>15</sub>	6.8	312.8	195.43	0.00512	2531	4.00E-04	3.96
Pt-Pd/C-O <sub>5</sub>	7.6	295.4	229.92	0.00435	2555	4.00E-04	3.96
Pt-Pd/C-O <sub>10</sub>	8.8	280.8	205.47	0.00487	2574	3.92E-04	3.88
Pt-Pd/C-O <sub>15</sub>	10.4	374.8	184.30	0.00543	2562	3.97E-04	3.93

จากกราฟโพลาริเซชันแสดงให้เห็นว่าการสูญเสียที่ส่งผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C คือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากความต้านทานไฟฟ้าหรือการสูญเสียโอห์มมิกที่เกิดขึ้นในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าปานกลาง ตารางที่ 4.3 แสดงกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 281.4 329.2 และ 295.4 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บนตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวจะมีค่ากัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว เนื่องจากการปรับสภาพพื้นผิวดั้วรองรับจะทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนที่องค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับมากกว่าซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านั้นจะทำหน้าที่เพิ่มปฏิสัมพันธ์ระหว่างแพลทินัมและตัวรองรับคาร์บอนให้แข็งแรงขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมลดลงซึ่งช่วยให้การดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนเกิดได้ดีขึ้น [34] เมื่อสังเกตตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ในช่วงของการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้าความหนาแน่นกระแสของ Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> และ Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ จะมีค่า 329.2 299.8 และ 302.8 ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากหลายปัจจัย กล่าวคือ ผลจากหมู่กรดที่เพิ่มสภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ผลของหมู่เบสจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเพิ่มขึ้น แต่สำหรับการปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะสังเกตได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> แสดงค่าความหนาแน่นกระแสที่ 0.6 โวลต์ สูงที่สุด ซึ่งเกิดจากการที่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนที่องค์ประกอบที่มากเกินไปจะลดสภาพนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงอิเล็กโทรด ส่งผลให้การถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดได้ช้าบนพื้นผิวของอิเล็กโทรด [33]

#### 4.2.3 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอนในสารละลายกรด

การศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ในสารละลายกรดดำเนินโดยใช้เทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี โดยทำการทดลองในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วทำงานให้คงที่ในช่วง -0.4 ถึง 0.9 โวลต์ ใช้อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และป้อนแก๊สออกซิเจนตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองเป็นระบบ 3 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานคือขั้วที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> ส่วนขั้วไฟฟ้าร่วมคือลวดแพลทินัม และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวและไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวที่ความเร็วรอบของการหมุน 500 1000 1500 และ 2000 รอบ พบว่าโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีรูปแบบคล้ายกัน

โดยมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า 3 ช่วง ช่วงแรกคือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.65 ถึง 0.70 โวลต์ เป็นช่วงควบคุมปฏิกิริยาคือการแพร่จะไม่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจึงไม่ขึ้นกับความเร็วยวรอบในการหมุน เรียกช่วงนี้ว่าจลนพลศาสตร์ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Kinetic-controlled region) ช่วงที่สองคือช่วงการควบคุมแบบผสม (Mixed-controlled region) ระหว่างผลของจลนศาสตร์และการแพร่ คือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.50 ถึง 0.65 โวลต์ ดังนั้นเมื่อความเร็วยวรอบของการหมุนเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น และช่วงที่สามคือช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.20 ถึง 0.50 โวลต์ เป็นช่วงของการควบคุมโดยการแพร่ (Mass-transfer controlled region) โดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วิเคราะห์ได้จะแตกต่างกันตามความเร็วยวรอบของการหมุนจากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Koutecky-Levich [2] ดังสมการที่ (4.10) และ (4.11)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\sqrt{\omega}} \quad (4.10)$$

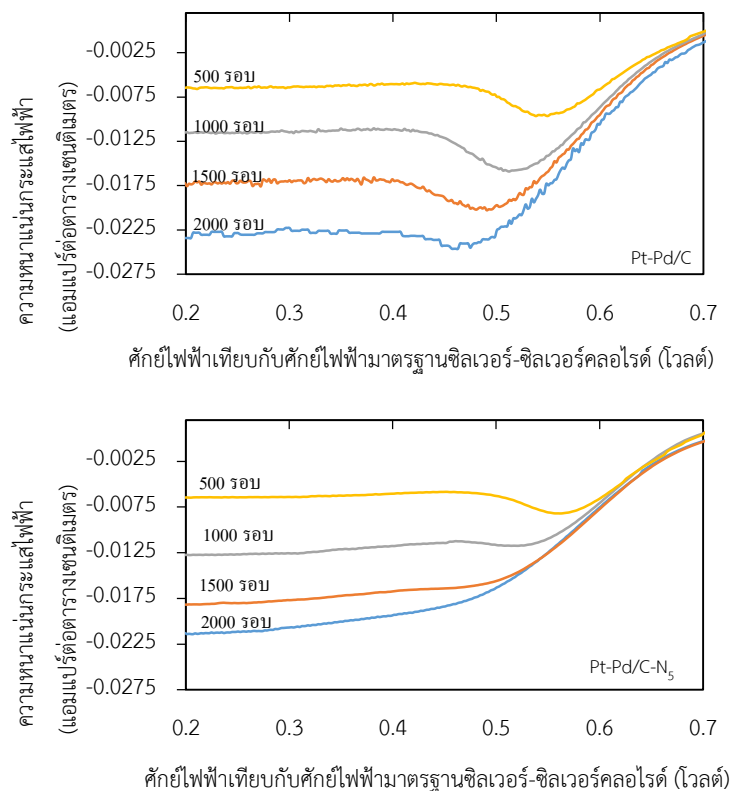
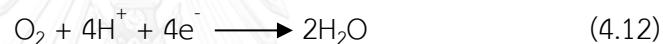
เมื่อ  $i$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากกราฟ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)  $i_k$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และ  $\omega$  คือความเร็วยวรอบของการหมุนชั่วไฟฟ้า (รอบต่อนาที)

$$B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_{O_2} \quad (4.11)$$

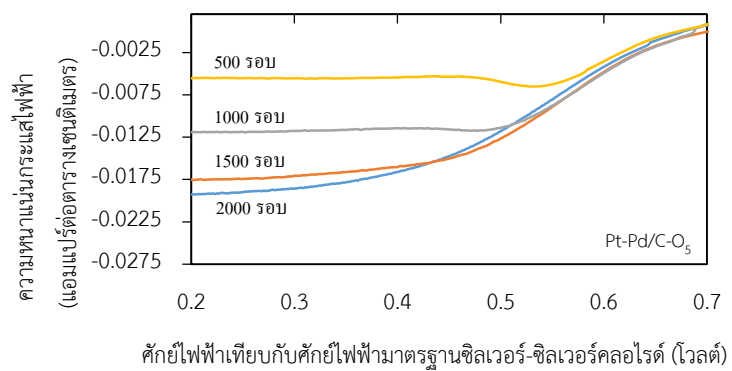
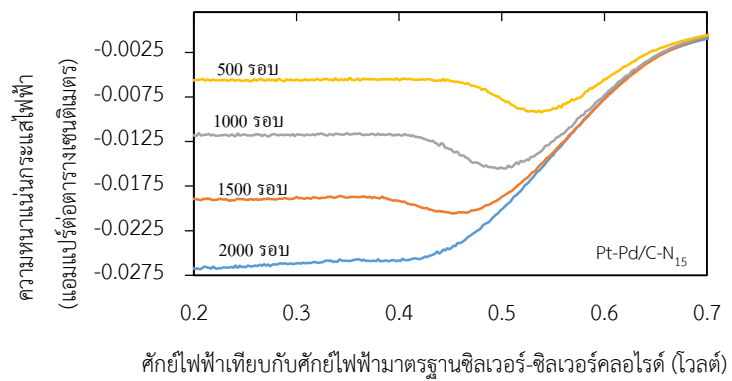
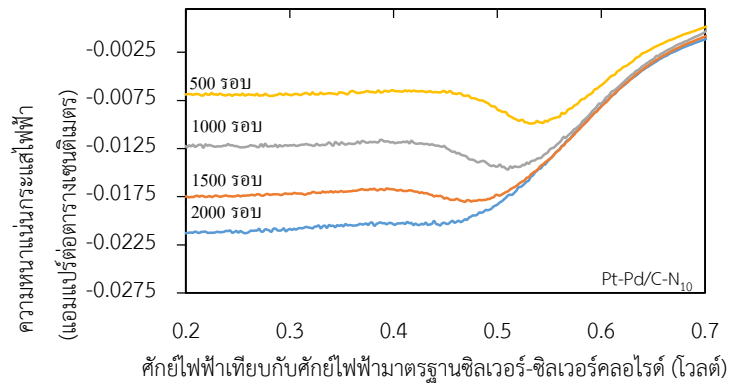
เมื่อ  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา  $F$  คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ (มีค่าเท่ากับ 96,485 คูลอมบ์ต่อวินาที)  $D$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจน (มีค่าเท่ากับ  $1.9 \times 10^{-5}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)  $\nu$  คือความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ (มีค่าเท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และ  $C_{O_2}$  คือความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟูริก (มีค่า  $1.1 \times 10^{-4}$  โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

จากสมการที่ (4.10) เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  และ  $\frac{1}{i}$  ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.51 - 0.53 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงการควบคุมแบบผสมระหว่างผลของจลนศาสตร์และการแพร่ดังภาพที่ 4.13 จะได้จุดตัดแกน  $y$  มีค่าเท่ากับ  $\frac{1}{i_k}$  และได้ความชันเท่ากับ  $\frac{1}{B}$  โดยค่า  $i_k$  หรือค่า

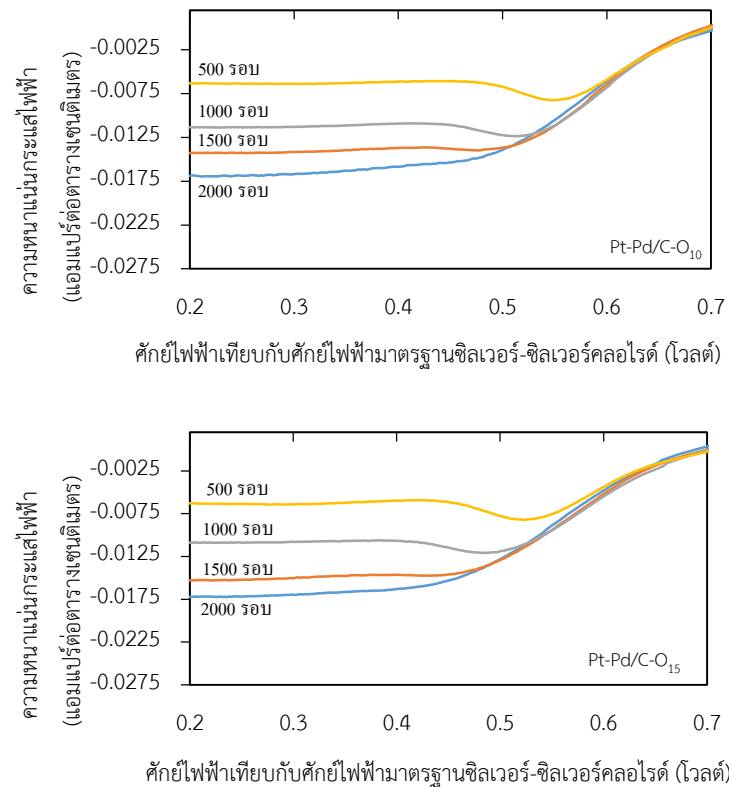
ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์เป็นค่าที่สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ 4 ทางทฤษฎี ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคือน้ำ แสดงดังสมการ (4.12) นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> มีค่าเท่ากับ 0.00445 0.00471 0.00491 0.00512 0.00435 0.00487 และ 0.00543 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์สูงที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง [20] มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด และมีร้อยละการกระจายตัวสูงที่สุดจึงช่วยให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดได้ดี แสดงว่า Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> มีกัมมันตภาพสูงทั้งในสารละลายกรดและในภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง



ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>

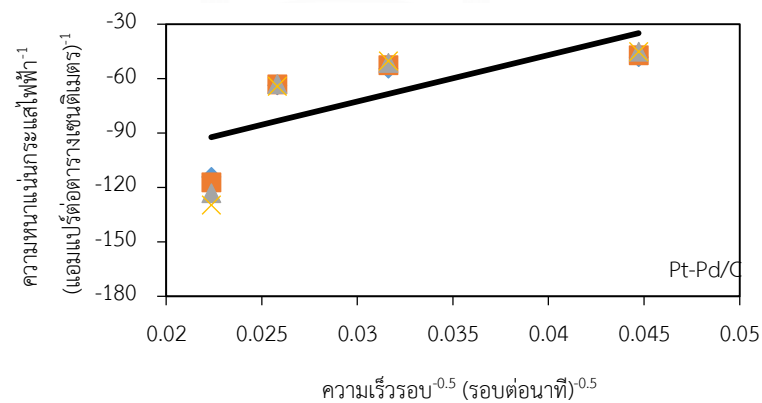


ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>  
(ต่อ)



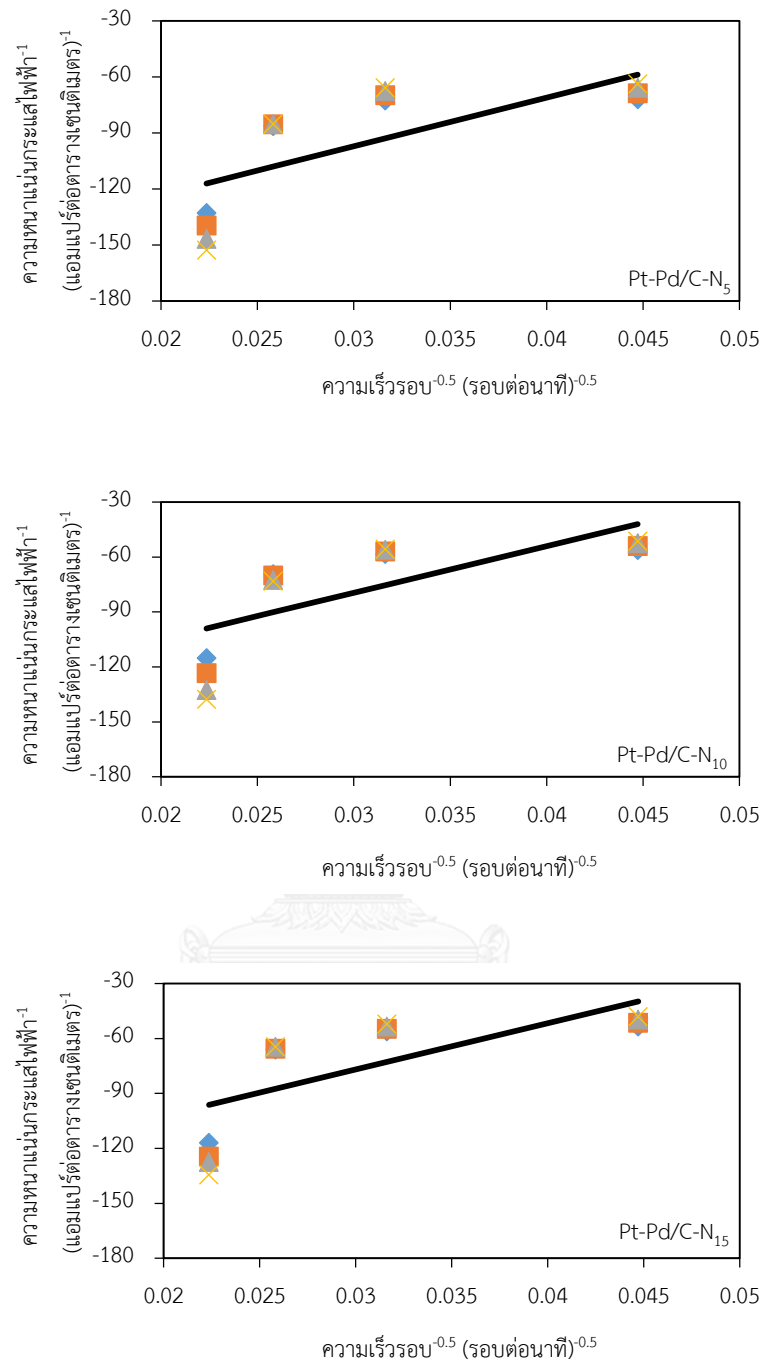
ภาพที่ 4.11 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>

(ต่อ)

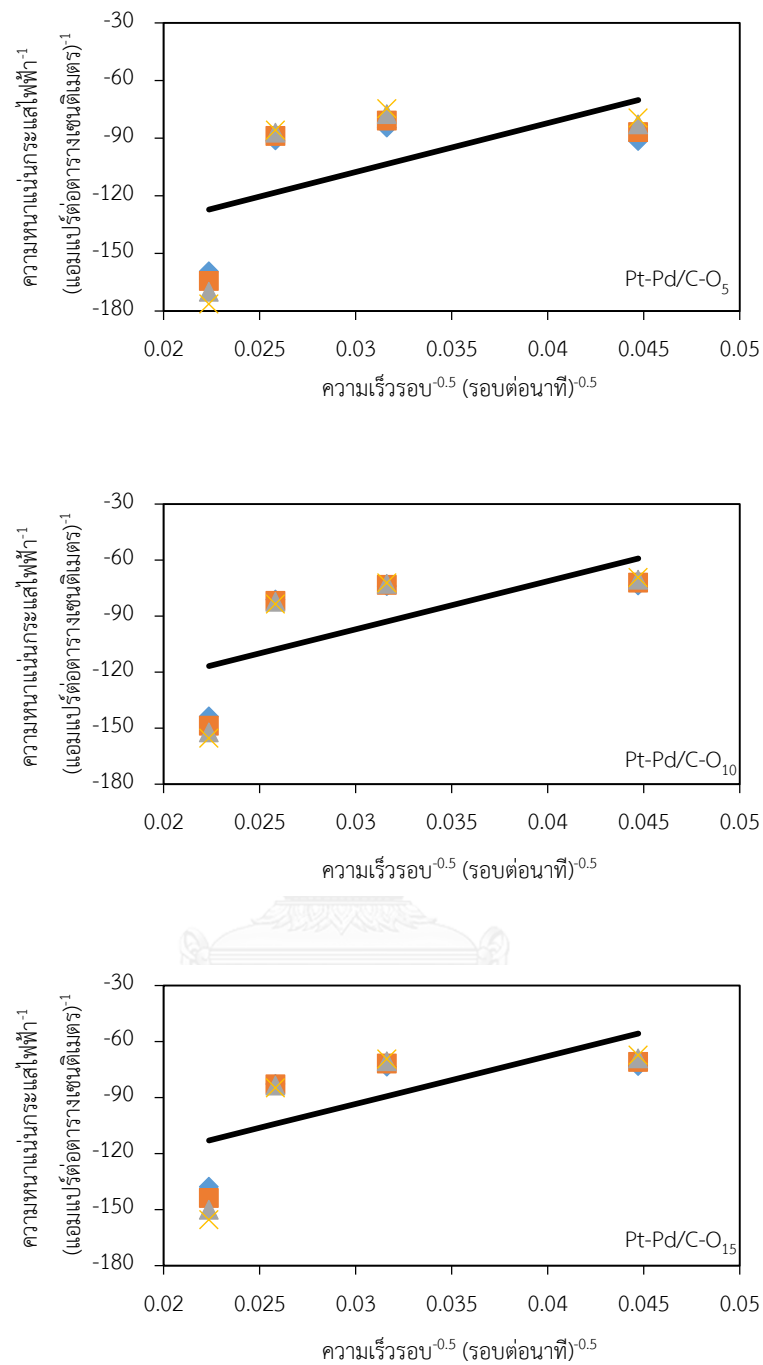


ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>





ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> (ต่อ)



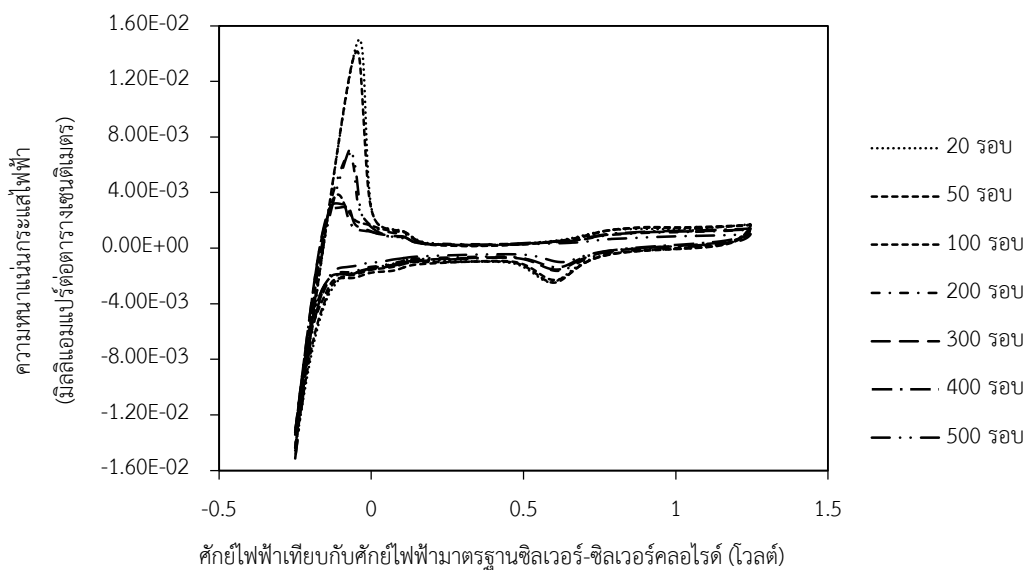
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยวกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> (ต่อ)

### 4.3 ผลของการปรับสภาพพื้นผิวดำรงรับต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอน

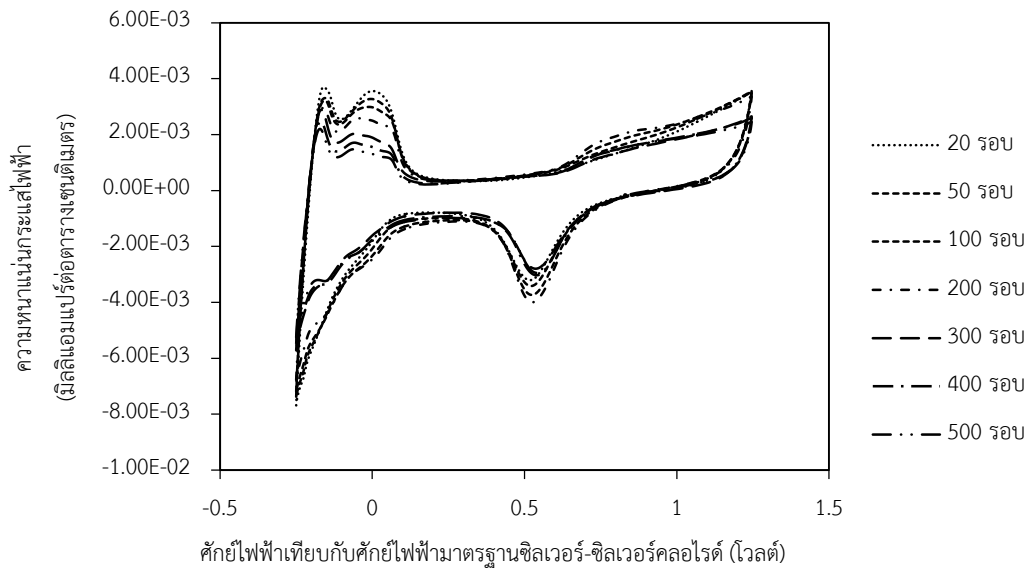
การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มดำเนินการโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง +1.24 โวลต์ และใช้อัตราการไหลไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยข้อไฟฟ้าทำงานคือข้อที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>

ภาพที่ 4.13 ถึง 4.19 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> ที่การทดลอง 20 ถึง 500 รอบ พบว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดจะมีรูปแบบคล้ายกัน โดยจะแสดง 4 พีกหลัก คือ พีก I และ II ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ แสดงถึงการคายซับของไฮโดรเจน (Hydrogen desorption) ในระนาบ [110] และ [100] ของแพลทินัม พีกที่ III ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 ถึง 0.6 โวลต์ จะเกิดเป็นชั้นประจุไฟฟ้าคู่ (Double layer region) พีกที่ IV ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.4 ถึง 0.6 โวลต์ แสดงถึงพีกการดูดซับของออกซิเจนบนพื้นผิว เรียกพีกที่ปรากฏในตำแหน่งนี้ว่าพีกการรีดักชันของออกซิเจน (Pt-O reduction) และพีก V จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.6 ถึง 0.9 โวลต์ แสดงถึงพีก การดูดซับอะตอมของออกซิเจนบนพื้นผิว (Pt-O formation) การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดจากการคายซับของไฮโดรเจนถึงชั้นประจุไฟฟ้าคู่โดยใช้สมการที่ (4.9) และ (4.10) พบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงรอบที่ 20 แล้วลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.4 เนื่องจากในช่วงแรกชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ชุ่มชื้นพอที่จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ [30] เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการทดสอบพบว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวลดลง กล่าวคือร้อยละการลดลงของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> จะมีค่าเท่ากับ 74.36 59.03 77.16 74.02 79.39 76.15 และ 64.55 ตามลำดับดังแสดงในตาราง 4.5 เนื่องจากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะกรดทำให้ตัวรองรับคาร์บอนเกิดการกัดกร่อน ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเกิดการละลายในสารละลายกรด (Dissolution) โดยไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการพอกพูนย้อนกลับ (Redeposition) และการรวมตัว (Agglomeration) บนพื้นผิวของตัวรองรับได้อีกครั้ง จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาลดลง ปรากฏการณ์ดังกล่าวที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า Ostward ripening [38] ซึ่งจะสังเกตได้จากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสูงของพีก I ลดลงและความสูงของพีก II เพิ่มขึ้นในบางตัวตัวเร่งปฏิกิริยา

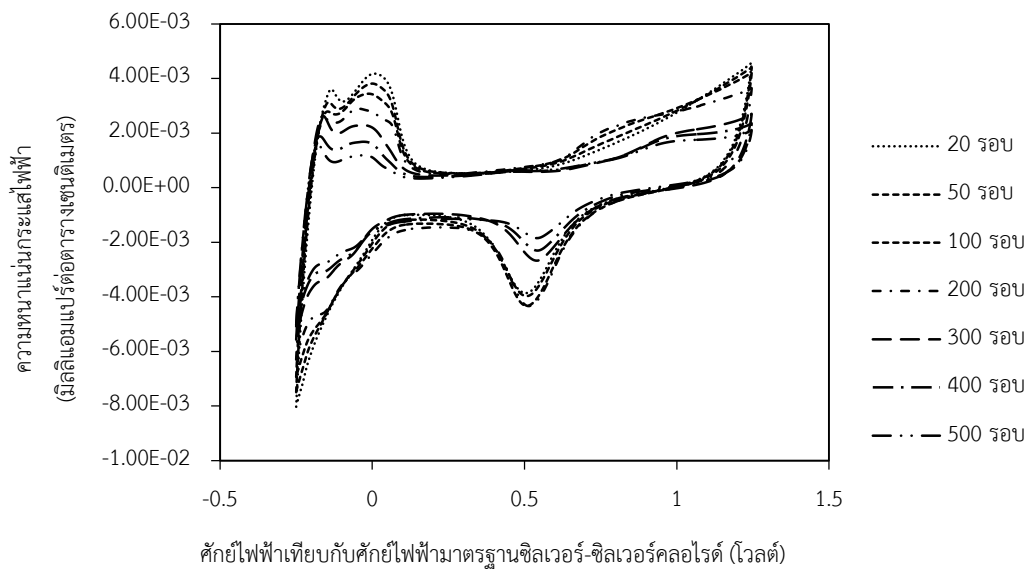
เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับสภาพและผ่านการปรับสภาพ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพจะมีเสถียรภาพดีกว่า เนื่องจากหมู่เบสที่เกิดบนพื้นผิวของตัวรองรับมีส่วนช่วยเพิ่มปฏิสัมพันธ์ระหว่างแพลทินัมและตัวรองรับคาร์บอน ส่วนปริมาณของหมู่กรดจะช่วยให้มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น จึงเป็นการป้องกันการเกาะกลุ่มกันของตัวเร่งปฏิกิริยาจนมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุของการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา [27] แต่เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของสารที่ใช้ในการปรับสภาพตัวรองรับ การเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ใช้ปรับสภาพจะส่งผลต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างไม่มีนัยสำคัญ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับจะมีทั้งส่วนที่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ช่วยให้มีการกระจายตัวที่ดี ป้องกันการเกาะกลุ่มกันของตัวเร่งปฏิกิริยาจนมีขนาดใหญ่ขึ้น [27] และส่วนที่ลดเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ หมู่ฟังก์ชันเป็นตัวเร่งการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้าของตัวรองรับส่งผลให้เสถียรภาพลดลงด้วย [33]



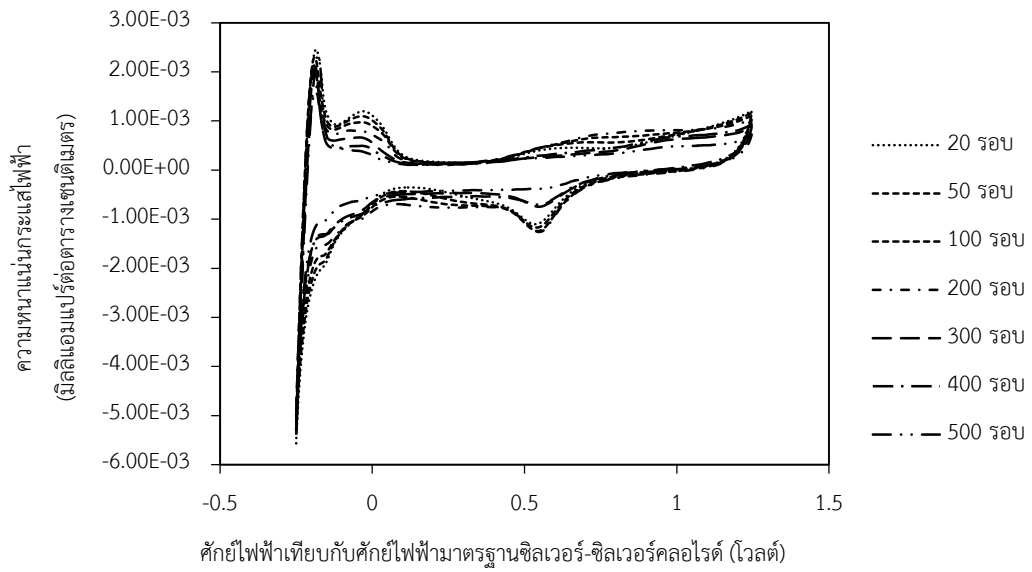
ภาพที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C



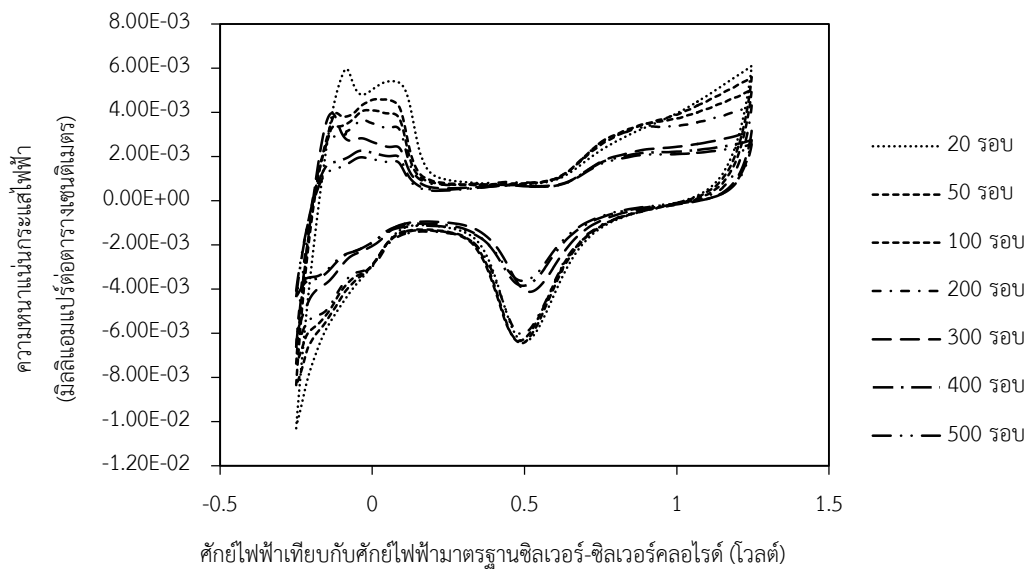
ภาพที่ 4.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>5</sub>



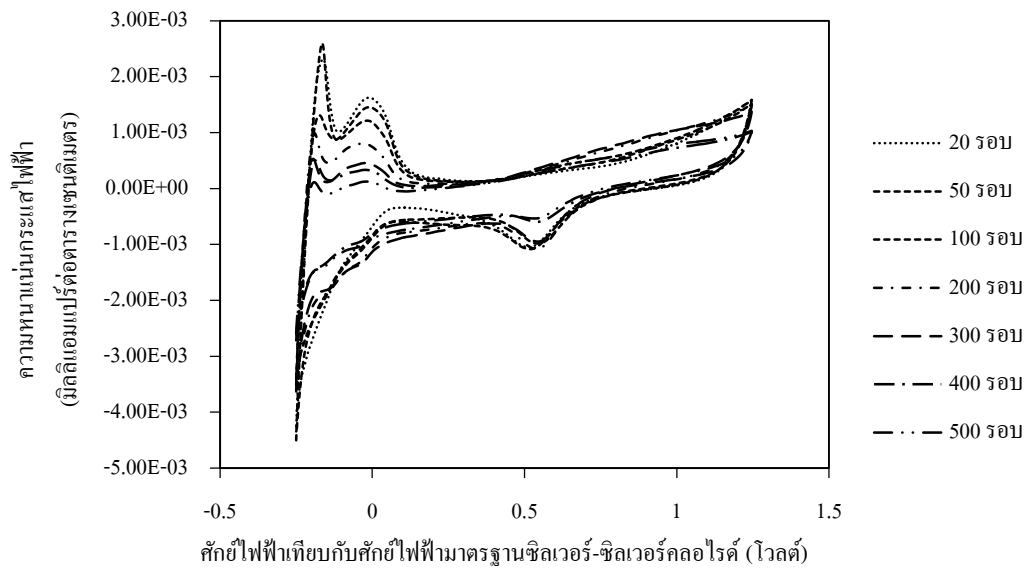
ภาพที่ 4.15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>10</sub>



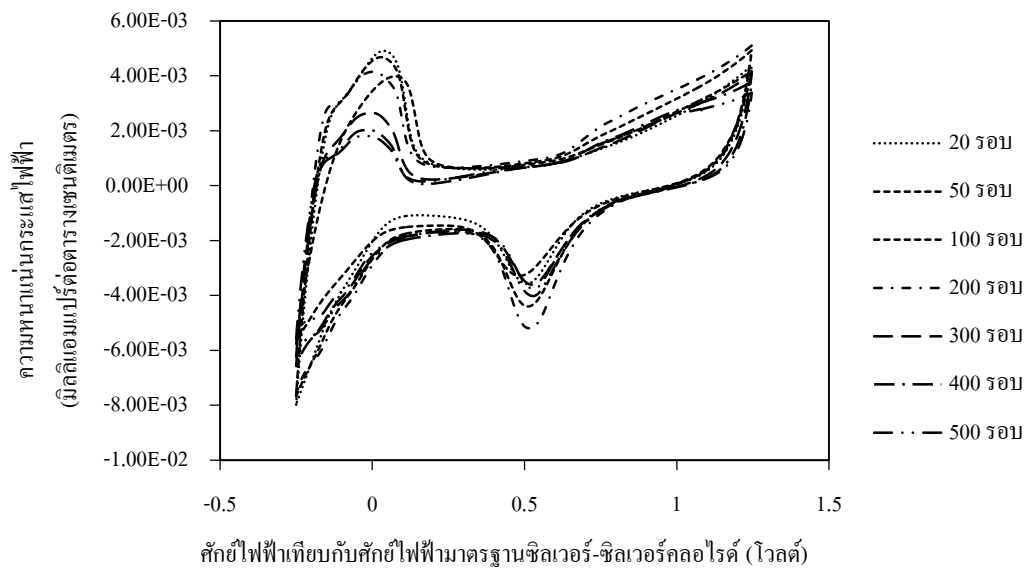
ภาพที่ 4.16 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-N<sub>15</sub>



ภาพที่ 4.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>5</sub>



ภาพที่ 4.18 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>10</sub>



ภาพที่ 4.19 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub>

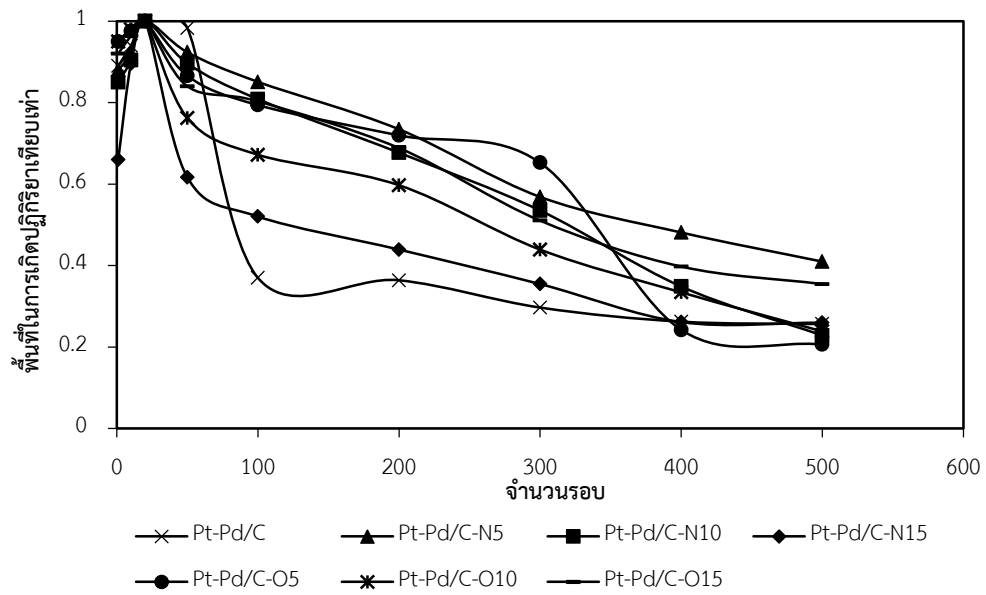
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>

จำนวน รอบ	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)						
	Pt- Pd/C	Pt-Pd/C- N <sub>5</sub>	Pt-Pd/C- N <sub>10</sub>	Pt-Pd/C- N <sub>15</sub>	Pt-Pd/C- O <sub>5</sub>	Pt-Pd/C- O <sub>10</sub>	Pt-Pd/C- O <sub>15</sub>
10	132.10	96.22	95.71	68.93	133.69	120.32	114.83
20	140.60	109.13	105.86	76.98	137.01	126.10	119.17
50	138.19	100.79	94.87	47.46	118.63	96.12	100.12
100	52.01	92.86	85.59	40.06	108.77	84.74	95.73
200	51.17	80.16	71.67	33.81	98.58	75.31	82.05
300	41.74	62.04	56.65	27.30	89.39	55.38	60.81
400	36.88	52.51	36.90	20.11	33.17	42.15	47.37
500	36.04	44.71	24.18	20.00	28.24	30.07	42.25

ตารางที่ 4.5 ร้อยละการสูญเสียของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C และ Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub>

จำนวน รอบ	ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา						
	Pt- Pd/C	Pt-Pd/C- N <sub>5</sub>	Pt-Pd/C- N <sub>10</sub>	Pt-Pd/C- N <sub>15</sub>	Pt-Pd/C- O <sub>5</sub>	Pt-Pd/C- O <sub>10</sub>	Pt-Pd/C- O <sub>15</sub>
20	0	0	0	0	0	0	0
50	1.72	7.64	10.38	17.73	13.41	23.78	15.98
100	63.01	14.91	19.15	27.34	20.61	32.80	19.67
200	63.61	26.55	32.30	35.46	28.05	40.28	31.15
300	70.32	43.15	46.48	48.04	34.76	56.08	48.98
400	73.77	51.88	65.14	63.57	75.79	66.57	60.25
500	74.37	59.03	77.16	74.02	79.39	76.15	64.55





ภาพที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอน เทียบกับจำนวนรอบของการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบเป็นรอบ

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาพัฒนาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปรับสภาพพื้นผิวผงคาร์บอนเชิงพาณิชย์คือ Vulcan XC-72 ด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม-แพลเลเดียม (Pt-Pd) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิง การทำงานแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับ พบว่าการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับด้วยกรดไนตริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนักจะสามารถทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับ แต่จะไม่มีผลต่อสัณฐานวิทยาของตัวรองรับคาร์บอน

ส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของการปรับสภาพตัวรองรับกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงและในสารละลาย โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้วิธีแพร่ซึมและล่อผลึก สำหรับการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวจะดำเนินการภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> ให้กัมมันตภาพสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 374.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>5</sub> Pt-Pd/C-N<sub>10</sub> Pt-Pd/C-N<sub>15</sub> Pt-Pd/C-O<sub>5</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>10</sub> จะมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน จะไม่ส่งผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับที่เกิดขึ้นมีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ทุกตัวในเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินการภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน สำหรับการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายกรด โดยใช้เทคนิคไฮโดรโดนามิกโวลแทมเมทรีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> จะให้กัมมันตภาพสูงที่สุด เนื่องจากปริมาณของหมู่ฟังก์ชันมีผลต่อขนาดอนุภาคและร้อยละการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C-O<sub>15</sub> เกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในเซลล์

เชื้อเพลิงเกิดได้ดี และกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ทั้ง 7 ชนิด เป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน

ส่วนสุดท้ายคือการศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C Pt-Pd/C-N<sub>x</sub> และ Pt-Pd/C-O<sub>x</sub> ซึ่งดำเนินการโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรด จำนวน 500 รอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวจะมีเสถียรภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวรองรับที่เกิดขึ้นมีส่วนช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและตัวรองรับคาร์บอน มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น จึงเป็นการป้องกันการเกาะกลุ่มกันของตัวเร่งปฏิกิริยาจนมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุของการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- การเตรียมขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควรค่อยๆ ขยับขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบนขั้วไฟฟ้าโดยให้แต่ละชั้นบางที่สุดและแห้งสนิทก่อนที่จะทำขั้นต่อไป เพื่อให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบติดกับขั้วไฟฟ้าโดยไม่เกิดการหลุดลอก
- ในงานวิจัยต่อไปควรศึกษาการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับด้วยวิธีใช้ความร้อน (Heat treatment) เพื่อศึกษาถึงผลของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของตัวรองรับ

## รายการอ้างอิง

1. Carrette, L., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel cells: principles, types, fuels, and applications*. ChemPhysChem, 2000. 1(4): p. 162-193.
2. หุ่นสม, ร.ด.ม., เซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์และการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. 2555, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
3. Barbir, F., *PEM fuel cells: theory and practice*. 2012: Academic Press.
4. Khoperia, T., *Electroless deposition in nanotechnology and ULSI*. Microelectronic Engineering, 2003. 69(2): p. 384-390.
5. Vielstich, W., et al., *Handbook of Fuel Cells–Fundamentals, Technology and Applications”, Edited by*. 2003.
6. Sun, L., et al., *Fabrication and performance test of a catalyst-coated membrane from direct spray deposition*. Solid State Ionics, 2008. 179(21): p. 960-965.
7. Encyclopædia Britannica, I. *fuel cell: proton exchange membrane fuel cell*. 2015; Available from: <http://kids.britannica.com/comptons/art-106689/the-proton-exchange-membrane-fuel-cell-is-one-of-the>.
8. Memoir, M. กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 2014; Available from: <http://tamagozilla.blogspot.com/2012/02/mo-memoir-monday-13-february-2555.html>.
9. Feser, J., A. Prasad, and S. Advani, *Particle image velocimetry measurements in a model proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2007. 4(3): p. 328-335.
10. ElectroChem, I. *Thin seal / silicone / fuel cell*. Available from: <http://www.directindustry.com/prod/electrochem/product-22780-686359.html>.
11. Lopes, T., E. Antolini, and E. Gonzalez, *Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells*. international journal of hydrogen energy, 2008. 33(20): p. 5563-5570.

12. Holton, O.T. and J.W. Stevenson, *The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells*. *Platinum Metals Review*, 2013. 57(4): p. 259-271.
13. Yeager, E., *Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction*. *Electrochimica Acta*, 1984. 29(11): p. 1527-1537.
14. ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง. 2007 17 01 2009; Available from: <http://www.bloggang.com/viewdiary.php?id=wing41&month=08-2007&date=11&group=1&blog=3>.
15. Büchi, F.N., M. Inaba, and T.J. Schmidt, *Polymer electrolyte fuel cell durability*. 2009: Springer.
16. Savagado, O., *Theory Technique and application*. 1999: p. 915-936.
17. กาญจนรัชตะ, ณ., การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทีเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล, in *ภาควิชาเคมีเทคนิค*. 2011, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
18. Sing, K.S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. *Pure and applied chemistry*, 1985. 57(4): p. 603-619.
19. Rodríguez-Reinoso, F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. *Carbon*, 1998. 36(3): p. 159-175.
20. Fugane, K., et al., *Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeO<sub>x</sub> promoted Pt cathode for fuel cell application*. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(11): p. 3874-3883.
21. Antolini, E., et al., *Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005. 30(11): p. 1213-1220.
22. Wang, Y., et al., *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research*. *Applied Energy*, 2011. 88(4): p. 981-1007.
23. Huang, S.-Y., P. Ganesan, and B.N. Popov, *Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer*

- electrolyte membrane fuel cells*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 96(1): p. 224-231.
24. Cells, N.P.F. *PEMFC Lifetime and Durability an overview*. 2011.
  25. Paddison, S.J. and H.A. Gasteiger, *PEM Fuel Cells, Materials and Design Development Challenges*, in *Fuel Cells*. 2013, Springer. p. 341-367.
  26. Schmittinger, W. and A. Vahidi, *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. 180(1): p. 1-14.
  27. Aksoylu, A.E., M.M.A. Freitas, and J.L. Figueiredo, *Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon: I. The effects of support modification and impregnation strategy*. Applied Catalysis A: General, 2000. 192(1): p. 29-42.
  28. Huang, S.-Y., P. Ganesan, and B.N. Popov, *Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 102(1): p. 71-77.
  29. Ruiz-Camacho, B., et al., *Electrochemical and XAS investigation of oxygen reduction reaction on Pt-TiO<sub>2</sub>-C catalysts*. international journal of hydrogen energy, 2013. 38(28): p. 12648-12656.
  30. Basu, S., *Fuel Cell Science and Technology*. 2007: Springer.
  31. วนศิริปป์, ศ., การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม, in ภาควิชาเคมีเทคนิค. 2011, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
  32. Chen, W., et al., *The effect of carbon support treatment on the stability of Pt/C electrocatalysts*. Journal of Power Sources, 2008. 180(1): p. 199-204.
  33. Calvillo, L., et al., *Synthesis and performance of platinum supported on ordered mesoporous carbons as catalyst for PEM fuel cells: effect of the surface chemistry of the support*. international journal of hydrogen energy, 2011. 36(16): p. 9805-9814.
  34. Torres, G., et al., *Effect of the carbon pre-treatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1997. 161(1): p. 213-226.

35. Aksoylu, A.E., et al., *The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts*. Carbon, 2001. 39(2): p. 175-185.
36. de la Fuente, J.G., et al., *Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H<sub>2</sub> and CO electrooxidation*. Carbon, 2006. 44(10): p. 1919-1929.
37. Gu, L., et al., *Effect of surface modification of activated carbon on its adsorption capacity for bromate*. Desalination and Water Treatment, 2013. 51(13-15): p. 2592-2601.
38. ลิ้มพัชยานนท์, ส., ผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์, in ภาควิชาเคมีเทคนิค. 2012, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
39. Cho, Y.-H., et al., *Performance of membrane electrode assemblies using PdPt alloy as anode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cell*. international journal of hydrogen energy, 2012. 37(7): p. 5884-5890.
40. Lu, Y., et al. *Fabrication and thermoelectric properties of magneli phases by adding Ti into TiO<sub>2</sub>*. in *Advanced Materials Research*. 2012. Trans Tech Publ.
41. Bauer, A., et al., *Application of a composite structure of carbon nanoparticles and Nb-TiO<sub>2</sub> nanofibers as electrocatalyst support for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2012. 210: p. 15-20.
42. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. 1980: Wiley New York.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



## ภาคผนวก ก

### การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวดั้วรองรับ

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของออกซิเจนบนพื้นผิวดั้วรองรับ ตามวิธี Boehm titration ต้องใช้สารละลายทั้งหมด 4 ชนิด (Chen และคณะ, 2002) คือ

1. NaOH ความเข้มข้น 0.05 และ 0.25 นอร์มัล
2. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล
3. NaHCO<sub>3</sub> ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล
4. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล

โดยวิธีการเตรียมสารละลาย และวิธีวิเคราะห์มีดังต่อไปนี้

#### ก.1 วิธีเตรียมสารละลาย

##### ก.1.1 ตัวอย่างการเตรียมสารละลายที่เป็นของแข็ง

เตรียมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล (จำนวนกรัมสมมูลต่อลิตร) ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร โดยใช้ NaOH มวลโมเลกุล 40 กรัมต่อโมล

คำนวณหาเลขออกซิเดชันของอะตอมที่เปลี่ยน (n)

$$\text{จะได้ } \text{Na ใน NaOH มีเลขออกซิเดชัน} = (\text{Na} \times 1) + (-1 \times 1)$$

$$\text{Na} = 1$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } n = 1 \times 1 = 1$$

คำนวณหาน้ำหนักสมมูล

$$\text{จาก } \text{น้ำหนักสมมูล} = \frac{\text{น้ำหนักสูตร}}{n}$$

$$\text{จะได้ } \text{น้ำหนักสมมูล} = \frac{40}{1} = 40$$

คำนวณหาจำนวนกรัมสมมูล

$$\begin{array}{l}
 \text{จาก} \quad \text{จำนวนกรัมสมมูล} = \text{น้ำหนักสาร} \times \text{ปริมาตรที่ต้องการ} \\
 \text{จะได้} \quad \text{จำนวนกรัมสมมูล} = 0.05 \times 1 = 0.05 \\
 \text{คำนวณหาน้ำหนักสารที่ใช้} \\
 \text{จาก} \quad \text{น้ำหนักสารที่ใช้} = \text{จำนวนกรัมสมมูล} \times \text{น้ำหนักสมมูล} \\
 \text{จะได้} \quad \text{น้ำหนักสารที่ใช้} = 0.05 \times 40 = 2 \text{ กรัม}
 \end{array}$$

ดังนั้น ต้องนำ NaOH 2 กรัม ไปละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรรวมเป็น 1,000 มิลลิลิตร ด้วยขวดปรับปริมาตร

### ก.1.2 ตัวอย่างการเตรียมสารละลายที่เป็นของเหลว

เตรียมสารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล (จำนวนกรัมสมมูลต่อลิตร) ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร โดยใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้นร้อยละ 96 ความหนาแน่น 1.84

คำนวณหาเลขออกซิเดชันของอะตอมที่เปลี่ยน (n)

$$\begin{array}{l}
 \text{จะได้} \quad \text{H ใน } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ มีเลขออกซิเดชัน} = (\text{H} \times 1) + (-2 \times 1) \\
 \text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{H} = 2 \\
 \text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{n} = 1 \times 2 = 2
 \end{array}$$

คำนวณหาน้ำหนักสมมูล

$$\begin{array}{l}
 \text{จาก} \quad \text{น้ำหนักสมมูล} = \text{น้ำหนักสูตร} / \text{n} \\
 \text{จะได้} \quad \text{น้ำหนักสมมูล} = \frac{98}{2} = 49
 \end{array}$$

คำนวณหาจำนวนกรัมสมมูล

$$\begin{array}{l}
 \text{จาก} \quad \text{จำนวนกรัมสมมูล} = \text{น้ำหนักสาร} \times \text{ปริมาตรที่ต้องการ} \\
 \text{จะได้} \quad \text{จำนวนกรัมสมมูล} = 0.1 \times 1 = 0.1
 \end{array}$$

คำนวณหาน้ำหนักสารที่ใช้

$$\text{จาก} \quad \text{น้ำหนักสารที่ใช้} = \text{จำนวนกรัมสมมูล} \times \text{น้ำหนักสมมูล}$$

$$\text{จะได้ น้ำหนักสารที่ใช้} = 0.1 \times 49 = 4.9 \text{ กรัม}$$

$$\text{จาก ปริมาตรสารที่ใช้} = \frac{\text{น้ำหนักสารที่ใช้}}{\text{ความหนาแน่น} \times \text{ความเข้มข้น}}$$

$$\text{จะได้ ปริมาตรสารที่ใช้} = \frac{4.9}{1.84 \times 0.98} = 2.72 \text{ มิลลิลิตร}$$

ดังนั้น ต้องนำ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.72 มิลลิลิตร ไปละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตรรวมเป็น 1,000 มิลลิลิตร ด้วยขวดปรับปริมาตร

## ก.2 วิธีวิเคราะห์

1. ชั่งผงคาร์บอนน้ำหนัก 0.1 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ทั้งหมด 4 ขวด
2. เติมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.05 และ 0.25 นอร์มัล สารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NaHCO}_3$  ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในแต่ละขวด
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่อัตราเร็ว 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
4. กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วดูดสารละลายที่ได้ปริมาตร 20 มิลลิลิตร บรรจุลงในขวดรูปชมพู่
5. ทำการไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล บันทึบปริมาตรที่ใช้โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายแต่ละชนิดมีดังนี้ NaOH ใช้โบรโมไทมอลบลู (Bromothymol blue)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ใช้ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein) และ  $\text{NaHCO}_3$  ใช้เมทิลออเรนจ์

## ก.3 วิธีคำนวณปริมาณหมู่ฟังก์ชัน

1. ปริมาณหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) คำนวณจากปริมาณการใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ของ  $\text{NaHCO}_3$  ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล
2. ปริมาณหมู่แลกโตน (Lactone group) คำนวณจากผลต่างของปริมาณการใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล และ  $\text{NaHCO}_3$  ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล

3. ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) คำนวณจากผลต่างของปริมาณการใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ของ NaOH ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ความเข้มข้น 0.05 นอร์มัล
4. ปริมาณหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) คำนวณจากผลต่างของปริมาณการใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ของ NaOH ความเข้มข้น นอร์มัล 0.25 และ 0.05 นอร์มัล

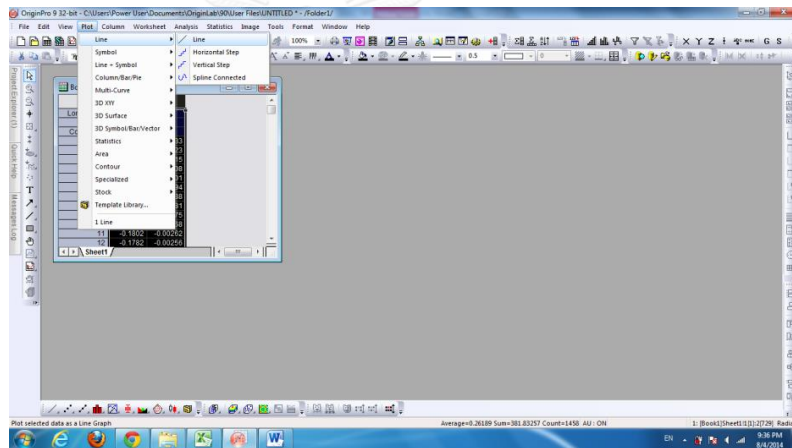


## ภาคผนวก ข

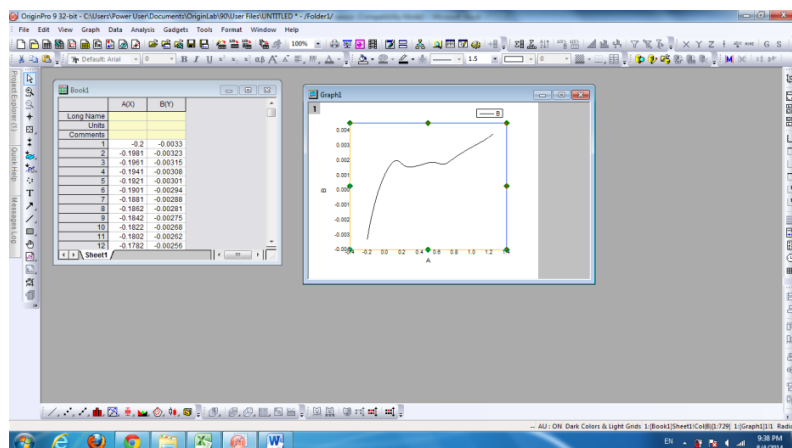
### การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม OriginPro 9

ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี จำเป็นต้องมีการหาพื้นที่ใต้กราฟจากโวลแทมโมแกรมในส่วนที่เป็นพีกของการคายซับไฮโดรเจน ดังภาพที่ ข.1 โดยวิธีการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟในช่วงของการคายซับไฮโดรเจนนั้นจะอาศัยซอฟต์แวร์ช่วยในการคำนวณผ่านโปรแกรม OriginPro 9 โดยมีขั้นตอน ดังนี้

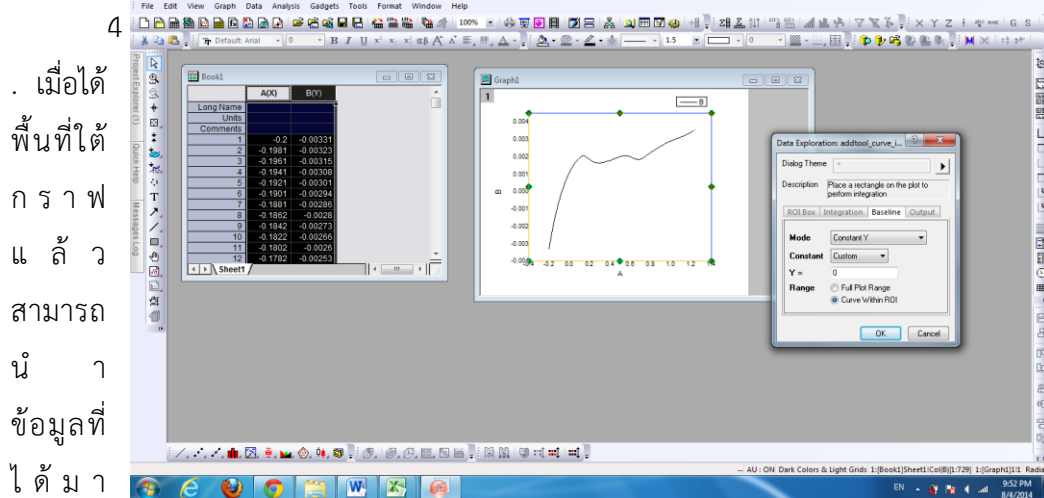
1. เข้าสู่โปรแกรม OriginPro 9 แล้วนำข้อมูลจากไฟล์ Excel มาใส่ในตารางแกน X และแกน Y จากนั้นไฮไลท์ข้อมูลทั้ง 2 แกน แล้วเลือกที่แถบเครื่องมือ Line เพื่อสร้างกราฟ



2. คลิกตรงบริเวณพื้นที่กราฟให้เกิดเป็นรูปสี่เหลี่ยมล้อมรอบกราฟ จากนั้นเลือกที่แถบเครื่องมือ Gadgets → Integrate เพื่อคำนวณหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ



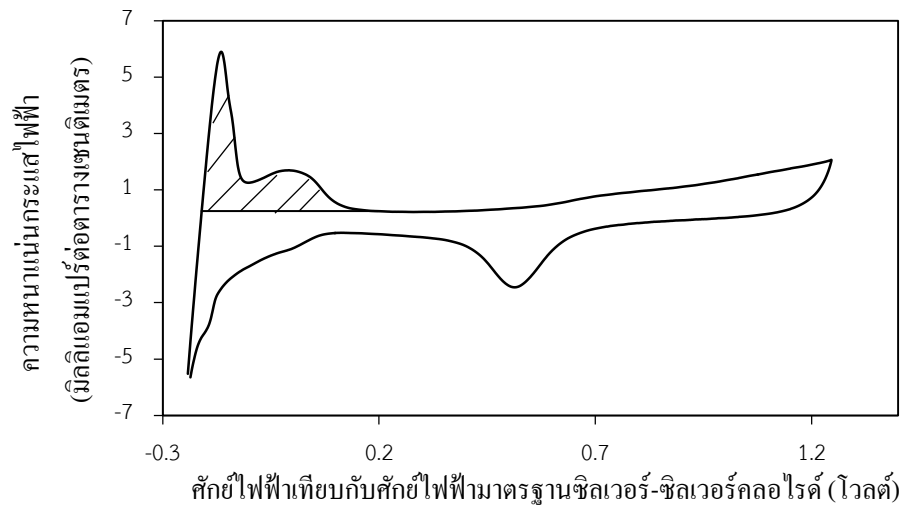
3. หลังจากเลือกแถบเครื่องมือ Integrate แล้วจะปรากฏหน้าต่างที่สามารถกำหนดขอบเขตในการอินทิเกรตได้ จากนั้นไปที่แถบเครื่องมือย่อย Baseline เลือก Constant Y จากนั้นปรับค่าแกน Y ให้ตรงกับเส้น double layer charging current แล้วกำหนดขอบเขตพื้นที่ที่ต้องการจะคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ



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

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

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



ภาพที่ ข.1 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงพื้นที่ได้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซับแก๊สไฮโดรเจน



## ภาคผนวก ค

### การหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย X-rays diffraction (XRD)

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

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

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

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

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

เมื่อ	$Rad$	คือ ค่ามุมในหน่วยเรเดียน
	$Deg$	คือ ค่ามุมในหน่วยองศา



## ภาคผนวก ง

### การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe

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

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

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

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



ภาพที่ ง.1 เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสวภพ หาญพิทักษ์ญาติ เกิดวันที่ 31 พฤษภาคม 2532 ที่จังหวัดกรุงเทพฯ สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนบดินทรเดชา (สิงห์ สิงหเสนี) จังหวัดกรุงเทพฯ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ในปีการศึกษา 2553 และเข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2554

