การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

นางสาววิภาวี ลอยพิพันธ์

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 2558
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF CARBON MONOXIDE-TOLERANT CATALYSTS USING HETEROPOLY ACID SALTS FOR PEM FUEL CELL

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Miss Wipawee Loypipun

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 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
โดย	นางสาววิภาวี ลอยพิพันธ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คุณากร ภู่จินดา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คุณากร ภู่จินดา)

....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.ปวีนา ประไพนัยนา)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

วิภาวี ลอยพิพันธ์ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทนคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (PREPARATION OF CARBON MONOXIDE-TOLERANT CATALYSTS USING HETEROPOLY ACID SALTS FOR PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.มะลิ หุ่นสม, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.คุณากร ภู่จินดา, 98 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติม $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ (x = 1, 2, 2.5 หรือ 3) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 พีพีเอ็มในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม และออกซิเดชันของเมทานอลในสารละลายกรดซัลฟูริก-เมทานอล ซึ่งแบ่งขอบเขตของการทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของร้อยละโดยน้ำหนักของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ร้อยละ 200-400) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ต่อความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ได้ดำเนินการภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 พีพีเอ็ม และออกซิเจน พบว่า $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก ($H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C) มีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึง 1.65 เท่า เนื่องจากการมีอยู่ของโลหะโมลิบดีนัมในโครงสร้างของเฮเทอโรพอลิแอซิดส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี และส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของการเติมซีเซียมไอออน (Cs^+) แทนที่ไฮโดรเจนไอออนในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C มีสภาพละลายน้ำได้ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C มีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ทั้งในสารละลายกรด-เมทานอลและในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มในภาวะที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

5672093123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORDS: CARBON MONOXIDE TOLERANCE, HETEROPOLY ACID, PEM FUEL CELL, HETEROPOLY ACID SALT / ANODE CATALYST

WIPAWEE LOYPIPUN: PREPARATION OF CARBON MONOXIDE-TOLERANT CATALYSTS USING HETEROPOLY ACID SALTS FOR PEM FUEL CELL. ADVISOR: PROF. MALI HUNSOM, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. KUNAKORN POOCHINDA, Ph.D., 98 pp.

This work was carried out to study the CO tolerance of Pt/C catalyst by the addition of $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ (x = 1, 2, 2.5 or 3) for hydrogen oxidation reaction in the presence of 100 ppm CO in PEM fuel cell and for methanol oxidation in H_2SO_4-CH_3OH solution. The work was separated into 2 parts. For the first part, the effect of $H_3PMo_{12}O_{40}$ loading (200-400 wt%) on CO tolerance under 100 ppm CO:H_2 and O_2 was studied. The results showed that 300 wt% $H_3PMo_{12}O_{40}$ on Pt/C ($H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C) exhibited the CO tolerance greater than Pt/C catalyst by 1.65-fold because the existence of molybdenum in heteropoly acid structure enhanced CO oxidation. For the second part, the replacement of H^+ by the Cs^+ in the $H_3PMo_{12}O_{40}$ structure was studied. It was found that the $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C catalysts had a lower water solubility than the $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C catalysts. The $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C showed the CO tolerance greater than Pt/C catalyst both in the solution of H_2SO_4-CH_3OH and in PEM fuel cell in the presence of CO.

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

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คุณากร ภู่จินดา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำตลอดจนความรู้ต่างๆ ทำให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.ปวีนา ประไพนัยนา และรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร กรรมการคุมสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ ที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านในการอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและเพื่อนๆ ในจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

Chulalongkorn University

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .... ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .... จ
กิตติกรรมประกาศ .... ฉ
สารบัญ .... ช
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ที่มาและความสำคัญ 1
1.2 วัตถุประสงค์ 2
1.3 ขั้นตอนการวิจัย 2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 3
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์ 4
2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง 4
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง 6
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ 6
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก 7
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม 8
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง 10
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง 11
2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม 12
2.3 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม 14
2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน 15
2.3.1.1 เมมเบรน 15
2.3.1.2 ชั้นแพร่แก๊ส 16

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้า

2.3.1.3 ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 17
2.3.1.4 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส 18
2.3.1.5 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น 19
2.3.1.6 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าและแผ่นประกบ 20
2.4 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง 21
2.4.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 21
2.4.2 การสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มและแนวทางแก้ไข 22
2.4.2.1 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิง 22
2.4.2.2 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยา 23
2.4.2.3 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานโอห์มมิก 25
2.4.2.4 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้น 26
2.5 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี 27
2.5.1 การหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา 28
2.5.1.1 เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน 28
2.5.1.2 เทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ 29
2.5.2 การวิเคราะห์การทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 30
2.6 แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา 32
2.7 เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม 33
2.7.1 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 34
2.8 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน 35
2.8.1 การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ 36
2.8.2 การออกซิเดชันแบบบางส่วน 38
2.8.3 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า 39

หน้า

2.8.4 กระบวนการเชิงแสง 40

2.9 ความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO poisoning) 40

2.10 เฮเทอโรพอลิแอซิด 45

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 48

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง 50

3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทำวิจัย 50

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย 50

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัย 51

3.4 วิธีการดำเนินงาน 51

3.4.1 การปรับสภาพเมมเบรน 51

3.4.2 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน 52

3.4.3 การเตรียม $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ 52

3.4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยวิธีอิมแพรกเนชัน 53

3.4.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C 53

3.4.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C 53

3.4.5 การพอกพูนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนไส้ดินสอ 54

3.4.6 การศึกษาพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยา 54

3.4.7 การศึกษาการละลายน้ำของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ 54

3.4.8 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 55

3.4.9 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบบนเมมเบรน และขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน 55

3.4.10 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยว 56

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 58

หน้า

4.1 ผลของร้อยละโดยน้ำหนักของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C..........................58

4.1.1 โครงสร้าง อัตตราส่วน และสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C และพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา..58

4.1.2 ความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทานอล/กรดซัลฟูริก 66

4.1.3 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....................................68

4.2 ผลของการเติมซีเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C.....................................71

4.2.1 การทดสอบการละลายน้ำของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$..71

4.2.2 โครงสร้าง อัตตราส่วน และสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C..72

4.2.3 ความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 80

4.2.4 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....................................82

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 86

5.1 สรุปผลการทดลอง...86

5.2 ข้อเสนอแนะ..88

รายการอ้างอิง 89

ภาคผนวก ก การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม OriginPro 9..........................94

ภาคผนวก ข การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe 97

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 98

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1.ชนิดและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิง 14

ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดต่างๆสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน 25

ตารางที่ 2.3 ข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ในการใช้งาน 34

ตารางที่ 2.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฐานแพลทินัมที่สามาถทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 43

ตารางที่ 2.5 ชนิดและสมบัติของแคตไอออนในสารประกอบเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิด 47

ตารางที่ 4.1 ร้อยละโดยอะตอมของธาตุ และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C 61

ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C และ $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C......................65

ตารางที่ 4.3 การละลายน้ำของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ 72

ตารางที่ 4.4 ร้อยละโดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ และขนาดอนุภาคของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ 74

ตารางที่ 4.5 ร้อยละโดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C 78

ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C เมื่อ x = 1 ถึง 3 82

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่าง (ก) แบตเตอรี่ และ (ข) เซลล์เชื้อเพลิง....................................4

ภาพที่ 2.2 รถแทรกเตอร์เซลล์เชื้อเพลิง ผลิตโดยบริษัท Allis-Chalmers..................................5

ภาพที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์...7

ภาพที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริส 8

ภาพที่ 2.5 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม...................................9

ภาพที่ 2.6 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง...11

ภาพที่ 2.7 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง 12

ภาพที่ 2.8 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม 13

ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane..........16

ภาพที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์...18

ภาพที่ 2.11 แผ่นช่องทางการไหลชนิดต่างๆ (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบช่องระหว่างนิ้ว (ค) แบบขนาน (ง) แบบผสม...19

ภาพที่ 2.12 ลักษณะของปะเก็นที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม 20

ภาพที่ 2.13 ตำแหน่งของแผ่นสะสมไฟฟ้าและแผ่นประกบในแซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.................20

ภาพที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 22

ภาพที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน...25

ภาพที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนเข้าสู่ระบบหรือไซคลิกโวลแทมเมทรี...27

ภาพที่ 2.17 พื้นที่การดูดซับไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในสารละลายกรดซัลฟูริกเจือจาง..29

ภาพที่ 2.18 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (-) และแพลทินัม-รูทิเนียมที่ไม่มีตัวรองรับ (.......)...............................30

ภาพที่ 2.19 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลออกซิเดชันและคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ในสารละลายเมทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส........31

ภาพที่ 2.20 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน 35

ภาพที่ 2.21 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชั้นประกอบเมมเบรนเมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลา 2,000 ชั่วโมง........35

ภาพที่ 2.22 กระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนโดยใช้สารตั้งต้นและแหล่งให้พลังงานจากธรรมชาติ........36

ภาพที่ 2.23 กระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ........37

ภาพที่ 2.24 กระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน........38

ภาพที่ 2.25 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า........39

ภาพที่ 2.26 กระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง........40

ภาพที่ 2.27 การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน.........41

ภาพที่ 2.28 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บน (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn/C........42

ภาพที่ 2.29 การเปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสฝั่งแอโนด........44

ภาพที่ 2.30 โครงสร้างแบบเค้กกินส์ของฟอสโฟทังสติกแอซิด........46

ภาพที่ 2.31 โครงสร้างแบบเค้กกินส์ เวลล์-ดอว์สัน หรือ เวลล์-ดอว์สัน แซนวิช........46

ภาพที่ 4.1 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C, $H_3PMo_{12}O_{40}$ เชิงพาณิชย์ และ $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่สังเคราะห์ขึ้น 59

ภาพที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$(200)-Pt/C (ข) $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ค) $H_3PMo_{12}O_{40}$(400)-Pt/C ด้วยเทคนิค EDX........60

ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (ก) Pt/C, (ข) $H_3PMo_{12}O_{40}$(200)-Pt/C, (ค) $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ง) $H_3PMo_{12}O_{40}$(400)-Pt/C......61

ภาพที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C (ต่อ)........62

ภาพที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C....63

ภาพที่ 4.6 ไซคลิกโวแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ในสารละลายผสมระหว่างเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร 67

ภาพที่ 4.7 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ภายในภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน....69

ภาพที่ 4.8 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ภายในบรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน....70

ภาพที่ 4.9 เปรียบเทียบการละลายน้ำของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ 71

ภาพที่ 4.10 โครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ เชิงพาณิชย์ Cs_2CO_3 เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่สังเคราะห์ขึ้น....73

ภาพที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ (ก) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$ (ข) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$ (ค) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ และ (ง) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$ ด้วยเทคนิค EDX 74

ภาพที่ 4.12 ภาพถ่ายของ $H_3PMo_{12}O_{40}$, เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ข) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$ (ค) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$ (ง) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$, และ (จ) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$ (ต่อ)....75

ภาพที่ 4.13 ภาพถ่ายของ $H_3PMo_{12}O_{40}$, เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ข) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$ (ค) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$ (ง) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$, และ(จ) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$....76

ภาพที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ข) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ค) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ง) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (จ) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C....77

ภาพที่ 4.15ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (ก) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ข) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ค) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ง) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ต่อ)....78

ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (ก) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ข) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ค) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ง) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C....79

ภาพที่ 4.17 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ $H_3PMo_{12}O_{40}$ เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C ที่สังเคราะห์ขึ้น....79

ภาพที่ 4.18 ไซคลิกโวแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C ที่มี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 300 ในสารละลายเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร81

ภาพที่ 4.19 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน....83

ภาพที่ 4.20 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 300 ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน....85

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

การเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรและการขยายตัวทางเศรษฐกิจส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้น แหล่งพลังงานหลักที่ใช้ในปัจจุบันมาจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ (Fossil) ซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและใช้แล้วหมดไปจึงจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานทดแทนเพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการของการใช้พลังงานที่เพิ่มสูงขึ้น พลังงานทดแทนมีหลายชนิด เช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานชีวมวล เป็นต้น แต่พลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจในปัจจุบันคือไฮโดรเจน

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นอุปกรณ์ที่ผลิตกระแสไฟฟ้าตรงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเพื่อเปลี่ยนพลังงานเคมีของไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้จึงมีประสิทธิภาพสูง ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้คือน้ำและความร้อนจึงไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

เซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่ด้วยกันหลายชนิดแต่เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell) หรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความสนใจในการผลิตพลังงาน เนื่องจากมีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการนำโปรตอนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ที่ขั้วแอโนดและแคโทดคือแพลทินัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คืออายุการใช้งานนาน ใช้เวลาเริ่มต้นในการทำงานสั้น ประสิทธิภาพสูง แต่มีข้อเสียคือราคาสูงเนื่องจากต้องใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และต้องใช้สารตั้งต้นและตัวออกซิแดนต์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ การใช้สารตั้งต้นและตัวออกซิแดนต์ที่มีการปนเปื้อนของสารมลพิษ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำให้ประสิทธิภาพต่ำลง

ปัญหาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO poisoning) ที่ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจนที่เป็นสารตั้งต้น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจนที่มาจากกระบวนการเปลี่ยนรูป (Reforming process) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่น เอทานอล เมทานอล หรือแก๊สธรรมชาติ

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถจับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 2 แบบ คือ แบบด้านบน (Linearly bonded adsorption) และแบบบริดจ์ (Bridge bonded adsorption) [1] ทำให้พื้นที่ผิวที่ใช้ในเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนลดลง สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลง

การเพิ่มความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของแพลทินัมมีหลายวิธี ได้แก่ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมที่มีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ การป้อนอากาศปริมาณน้อยในฝั่งแอโนดเพื่อออกซิไดซ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ การพัฒนาเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนให้ทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อลดการปกคลุมพื้นที่ที่มีความว่องไวของแพลทินัมด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และการเพิ่มตัวออกซิไดซ์ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการใช้เป็นชั้นกรองแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [1]

ในช่วงที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยประยุกต์เฮเทอโรพอลิแอซิดหรือพอลิออกโซเมทาเลต เช่น กรดฟอสโฟโมลิบดิก หรือกรดฟอสโฟวาเนดิกผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน (Pt/C) เพื่อออกซิไดซ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [2] ดังปฏิกิริยา (1.1) - (1.2) แต่ข้อเสียของเฮเทอโรพอลิแอซิด คือ มีฤทธิ์กัดกร่อนสูง สภาพละลายน้ำสูง และมีพื้นที่ผิวน้อย จึงมีเสถียรภาพและกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ

$$HPA + CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2HPA \quad (1.1)$$

$$H_2HPA + 1/2O_2 \rightarrow HPA + H_2O \quad (1.2)$$

งานวิจัยนี้สนใจพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวโดยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของสารละลายกรดเฮเทอโรพอลิแอซิดกับสารละลายซีเซียมคาร์บอเนตในภาวะที่เป็นกรด โดยใช้อุณหภูมิต่ำ ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนไอออนต่อซีเซียมไอออนต่างๆ เพื่อศึกษาความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [3]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิด ($Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$) และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดบนแพลทินัมบนคาร์บอน ($Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C)
2. เพื่อศึกษาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

1.3 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่จำเป็นในการดำเนินงานวิจัย
3. สังเคราะห์ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมระหว่างกรด $H_3PMo_{12}O_{40}$ กับสารละลาย $CsCO_3$ ที่อัตราส่วนระหว่าง 1 ถึง 3

4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน ($H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C) โดยวิธีอิมแพรกเนชัน ที่ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ($Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C) ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก
6. วิเคราะห์สมบัติของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ได้แก่
    - โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD)
    - ร้อยละของธาตุด้วยเครื่อง Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)
    - ขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM)
7. วัดพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ในช่วง 0 – 50 รอบ อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
8. ศึกษาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใน
    - สารละลายเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี
    - เซลล์เชื้อเพลิง ในแก๊สไฮโดรเจนที่ไม่มีและมีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (100 ส่วนต่อล้านส่วน)
9. วิเคราะห์ข้อมูล ผลการทดลอง สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

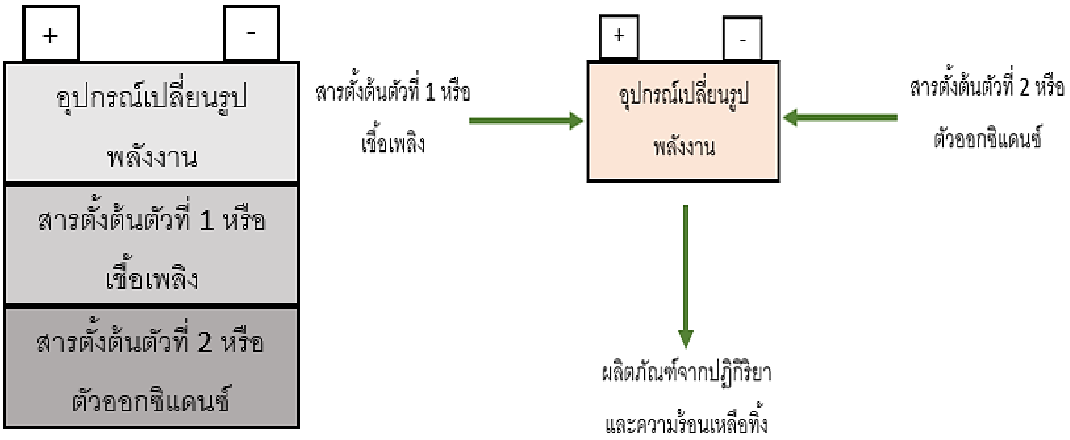
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเสถียรภาพสูงเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

บทที่ 2
วารสารปริทัศน์

2.1 ประวัติความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมีจากเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งให้เป็นกระแสไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ ทำให้ได้ประสิทธิภาพที่สูงอีกทั้งผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้คือน้ำและความร้อน จึงไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิงแตกต่างจากแบตเตอรี่คือเซลล์เชื้อเพลิงต้องการการป้อนเชื้อเพลิงและออกซิเจนหรืออากาศอย่างต่อเนื่องเพื่อความยั่งยืนของกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้า ในขณะที่ในแบตเตอรี่จะมีการทำปฏิกิริยาของสารเคมีภายในเพื่อผลิตแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงและออกซิเจนหรืออากาศเข้าสู่ระบบ ในขณะที่แบตเตอรี่จะหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าถ้าสารเคมีหมดหรือสิ้นอายุการใช้งาน ดังภาพที่ 2.1



(ก) (ข)

ภาพที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่าง (ก) แบตเตอรี่ และ (ข) เซลล์เชื้อเพลิง [4]

เซลล์เชื้อเพลิงถูกคิดค้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1838 และถูกใช้เชิงพาณิชย์ครั้งแรกในหนึ่งศตวรรษต่อมาในโครงการอวกาศขององค์การนาซ่า เพื่อผลิตพลังงานให้กับดาวเทียมและแคปซูลอวกาศ ตั้งแต่นั้นเป็นต้นมาเซลล์เชื้อเพลิงถูกนำมาใช้ในงานที่หลากหลาย เช่น ใช้ผลิตพลังงานหลักและพลังงานสำรองเพื่อการพาณิชย์ อุตสาหกรรมและอาคารที่อยู่อาศัยในพื้นที่ห่างไกลและเข้าถึงได้

ยาก และยังถูกใช้เพื่อผลิตพลังงานกับยานพาหนะเซลล์เชื้อเพลิง รวมทั้งรถยก รถยนต์ รถโดยสาร เรือ รถจักรยานยนต์และเรือดำน้ำ [5]

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวสวิสเซอแลนต์ชื่อ Christian Friedrich Schönbein ในปี ค.ศ. 1838 และตีพิมพ์ในวารสาร "Philosophical Magazine" ในเดือนมกราคมปีถัดมา จากหลักการที่แสดงในบทความชิ้นนี้ เซลล์เชื้อเพลิงได้ถูกสร้างขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชาว Welsh ชื่อ Sir William Grove โดยต้นแบบของเขาได้ถูกเผยแพร่ในปี ค.ศ. 1843 จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1959 วิศวกรชาวอังกฤษชื่อ Francis Thomas Bacon ได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 5 กิโลวัตต์ได้สำเร็จ ในปีเดียวกันนี้เองกลุ่มวิจัยที่นำโดย Harry Ihrig ได้ผลิตแทรกเตอร์ขนาด 15 กิโลวัตต์ (ภาพที่ 2.2) ให้กับบริษัท Allis-Chalmers ซึ่งได้นำไปแสดงทั่วประเทศสหรัฐอเมริกา เซลล์เชื้อเพลิงนี้ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ใช้ไฮโดรเจนอัดและแก๊สออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น ในปีเดียวกันนี้เองที่ Bacon และทีมงานได้สร้างเครื่องผลิตไฟฟ้าขนาด 5 กิโลวัตต์ที่ใช้งานได้จริงสำหรับเครื่องเชื่อม ซึ่งนำไปสู่การจดสิทธิบัตรของ Bacon ในช่วง ค.ศ. 1960 - 1970 หลักการเดียวกันนี้ก็ถูกนำไปใช้ในโครงการอวกาศของสหรัฐเพื่อผลิตน้ำดื่มและพลังงานในยานอวกาศ ต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงต้นนี้ค่อนข้างสูงมากเพราะค่าวัสดุที่แพง นอกจากนี้ยังทำงานในอุณหภูมิที่สูงมากจนเป็นปัญหาในการประยุกต์ อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงยังเป็นตัวเลือกที่ดีเนื่องจากเชื้อเพลิงที่หาง่ายและการทำงานที่สะอาด [6]

ภาพที่ 2.2 รถแทรกเตอร์เซลล์เชื้อเพลิง ผลิตโดยบริษัท Allis-Chalmers [7]

ในช่วงปี ค.ศ. 1980 - 1990 Geoffrey Ballard เจ้าของบริษัท Ballard Power Systems Inc. ผู้ผลิตเซลล์เชื้อเพลิงในแคนาดาศึกษาการใช้เนฟิออน (Nafion) ซึ่งเป็นวัสดุจำพวกพอลิเมอร์ (Polymer) ที่มีราคาถูกและทนทานเป็นสารพาประจุในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม และศึกษาการลด

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีค่า (Precious metal) ซึ่งมีราคาแพง เช่น แพลทินัม ทำให้อนาคตการใช้เซลล์เชื้อเพลิงสำหรับผู้บริโภคมีความเป็นไปได้มากขึ้น เนื่องจากราคาที่ลดลงนั่นเอง

2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่ในทางปฏิบัติยังคงมีปัญหาเรื่องประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าทางทฤษฎี เพราะมีการสูญเสียในกระบวนการปรับปรุงและเนื่องจากสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกของไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับไฮโดรคาร์บอน

การจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้ 3 ประเภท คือการจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ การจำแนกตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในเซลล์ และการจำแนกตามอุณหภูมิในการทำงาน กล่าวคือ การจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ เช่น สารละลายกรด สารละลายเบสหรือแอลคาไลน์ และอิเล็กโทรไลต์ของแข็งและของเหลว การจำแนกตามชนิดของสารตั้งต้น เช่น เมทานอล (CH_3OH) แก๊สไฮโดรเจน (H_2) เป็นต้น และการจำแนกตามอุณหภูมิในการทำงาน คืออุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 150 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม อุณหภูมิปานกลาง (150 - 250 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก และอุณหภูมิสูง (มากกว่า 650 องศาเซลเซียส) เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง แต่เกณฑ์ที่นิยมใช้ในการจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงคือการจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ [8] ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงแบบด่างหรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkali fuel cell; AFC) เป็นหนึ่งในเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนาในรุ่นแรก ๆ และเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่ใช้กันมากในโครงการอวกาศของประเทศสหรัฐอเมริกา เพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้าและน้ำบนยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ สามารถใช้โลหะราคาถูกหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วบวกและขั้วลบ เซลล์เชื้อเพลิงแบบด่างทำงานที่อุณหภูมิสูงระหว่าง 100 - 250 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามได้มีการออกแบบและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบด่างรุ่นใหม่ให้สามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำลงมาที่ประมาณ 23 - 70 องศาเซลเซียส

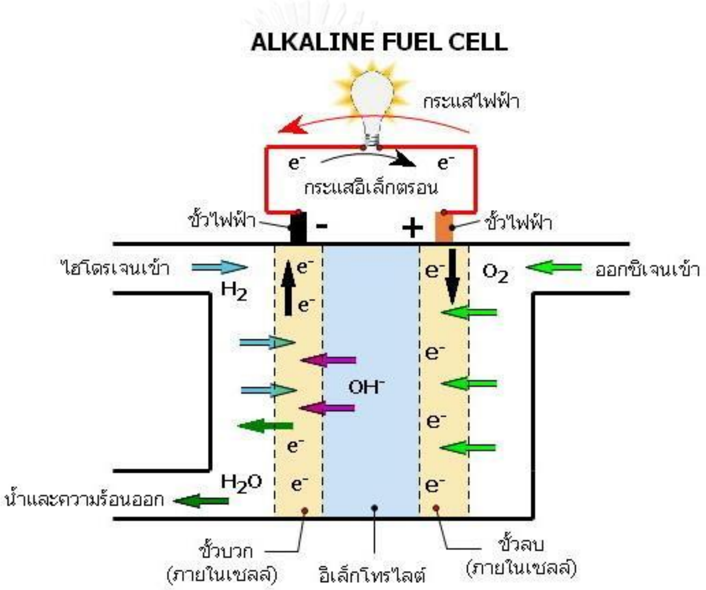
ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบด่างค่อนข้างสูงประมาณร้อยละ 60 ขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในเซลล์ ข้อด้อยของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คืออายุการใช้งานสั้นเนื่องจากการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเชื้อเพลิงจะทำให้อายุการใช้งานของตังเร่งปฏิกิริยาสั้นลง ทำให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง กระบวนการที่ทำให้แก๊สบริสุทธิ์นี้มีราคาแพง ส่งผลให้ราคาของเซลล์เชื้อเพลิงสูงตามไปด้วย

การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบด่าง แสดงดังภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นโดยไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จะเคลื่อนที่จากขั้วลบไปยังขั้วบวก และทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้น้ำและอิเล็กตรอนเป็นผลิตภัณฑ์ อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่ขั้วบวกนี้ใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าให้กับวงจรไฟฟ้าภายนอกเซลล์และกลับไปที่ขั้วลบภายในเซลล์ ที่ขั้วลบนี้อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำเพื่อผลิตไฮดรอกไซด์ไอออน ดังปฏิกิริยาที่ (2.1) - (2.3)

ด้านแอโนด : $H_2(g) + 2OH^- \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$ (2.1)

ด้านแคโทด : $1/2O_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^-(aq)$ (2.2)

ปฏิกิริยารวม : $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ (2.3)



ภาพที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ [8]

2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก

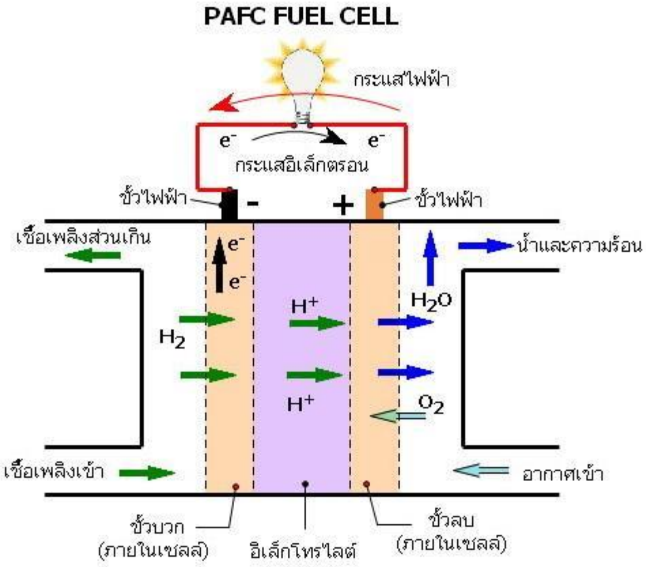
เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cells; PAFC) ใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้นเป็นอิเล็กโทรไลต์ กรดจะถูกบรรจุอยู่ในเมตริกซ์ของซิลิกอนคาร์ไบด์ และใช้คาร์บอนพรุนเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งบรรจุแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 150 - 220 องศาเซลเซียส กรดฟอสฟอริกเข้มข้นมีความเสถียรเมื่อทำงานที่อุณหภูมิในช่วงนี้ เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเข้าทำลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วบวก (ปกติคือแพลทินัม) และการนำไอออนในอิเล็กโทรไลต์ไม่ดีพอ เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกที่ใช้ในปัจจุบันเป็นเทคโนโลยีที่ได้พัฒนาเต็มที่แล้ว ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้อยู่ที่ร้อยละ 85 เมื่อใช้เพื่อ

การผลิตพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนร่วมกัน แต่จะมีประสิทธิภาพลดลงเมื่อใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว (ร้อยละ 37 - 42) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้แสดงได้ดังปฏิกิริยาที่ (2.4) – (2.6) และภาพที่ 2.4

ด้านแอโนด : $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ (2.4)

ด้านแคโทด : $1/2O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$ (2.5)

ปฏิกิริยารวม : $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ (2.6)



ภาพที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริส [8]

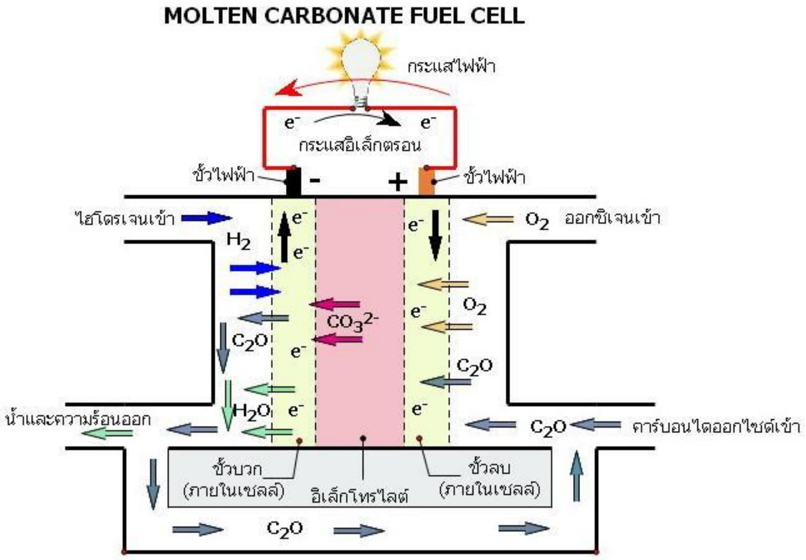
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell; MCFC) กำลังถูกพัฒนาเพื่อใช้กับแก๊สธรรมชาติและถ่านหินสำหรับโรงไฟฟ้า เพื่อจ่ายพลังงานไฟฟ้าให้กับบ้านเรือน โรงงานอุตสาหกรรมและการใช้งานในกิจการทหาร เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือเกลือคาร์บอเนตละลายบรรจุในเมทริกซ์เซรามิกลิเธียมอะลูมิเนียมออกไซด์ ($LiAlO_2$) ซึ่งเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ดังนั้นจึงสามารถใช้โลหะที่มีราคาถูกมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วบวกและขั้วลบได้ ทำให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมไม่ต้องใช้อุปกรณ์ปรับปรุงเชื้อเพลิงจากภายนอก เพื่อเปลี่ยนเชื้อเพลิงให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมทำงานที่อุณหภูมิ

สูงโดยเชื้อเพลิงจะถูกเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนภายในตัวเซลล์เชื้อเพลิงเองด้วยกระบวนการเปลี่ยนรูปภายใน (Internal reforming) ทำให้ราคาลดลง การปรับปรุงประสิทธิภาพเป็นเหตุผลอีกอย่างหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมที่ทำให้มีข้อได้เปรียบเหนือเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมสามารถทำให้มีประสิทธิภาพประมาณร้อยละ 60 และเมื่อนำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์ ประสิทธิภาพรวมของเชื้อเพลิงอาจสูงถึงร้อยละ 85 ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมในปัจจุบันคืออายุการใช้งานสั้น เนื่องจากเซลล์ทำงานที่อุณหภูมิสูงและใช้อิเล็กโทรไลต์ที่กัดกร่อน ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์กำลังคิดค้นวัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนสำหรับทำส่วนประกอบและออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงให้มีอายุการใช้งานที่นานขึ้นโดยประสิทธิภาพไม่ลดลง เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวใช้เกลือลิเธียมโพแทสเซียมคาร์บอเนต หรือลิเธียมโซเดียมคาร์บอเนตหลอมละลายเป็นอิเล็กโทรไลต์ เมื่อให้ความร้อนจนอุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส เกลือเหล่านี้จะหลอมละลายและผลิตไอออนคาร์บอเนตซึ่งไหลจากขั้วลบไปยังขั้วบวกและรวมกับไฮโดรเจนได้น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และอิเล็กตรอน (ภาพที่ 2.5) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะเคลื่อนที่ผ่านไปตามวงจรไฟฟ้าภายนอกและกลับไปที่ขั้วลบสร้างพลังงานไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าที่ผ่าน ดังปฏิกิริยาที่ (2.7) – (2.9)

ด้านแอโนด	:	$H_2(g) + CO_3^{2-} \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + 2e^-$	(2.7)
ด้านแคโทด	:	$1/2O_2(g) + CO_2(g) + 2e^- \longrightarrow CO_3^{2-}$	(2.8)
ปฏิกิริยารวม	:	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$	(2.9)



ภาพที่ 2.5 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม [8]

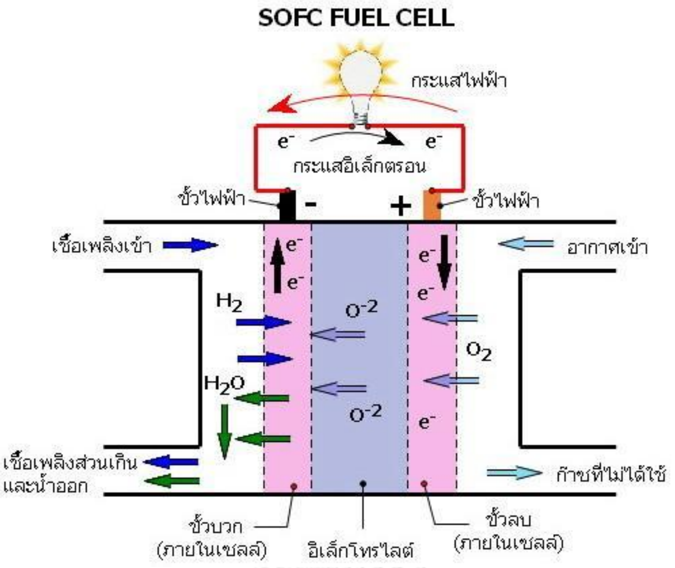
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell; SOFC) ใช้เซรามิกซึ่งทำจากออกไซด์ของโลหะ เช่น เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium Oxide) ที่เจือด้วยยิตเตรียม (Yttrium) จำนวนเล็กน้อยเป็นอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้มีคู่ออกไซด์อื่นที่ใช้ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ได้อีก เช่น เซอร์โคเนียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ อิเล็กโทรไลต์แข็งเคลือบด้วยวัสดุพรุนชนิดพิเศษทั้งสองข้างทำเป็นขั้วไฟฟ้า เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพการผลิตกำลังไฟฟ้าสามารถทำได้ถึงร้อยละ 60 และถ้านำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ร่วมด้วยประสิทธิภาพจะเพิ่มเป็นร้อยละ 85 เนื่องจากเซลล์ทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และการเปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ทำให้สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายโดยไม่ต้องเพิ่มตัวปรับปรุงเชื้อเพลิงภายนอกเข้ากับระบบ ทำให้ราคาของระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งลดลง นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งยังเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทนต่อกำมะถันมากที่สุดและไม่ถูกทำลายด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นแก๊สจากถ่านหินสามารถใช้ได้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ แต่การทำงานที่อุณหภูมิสูงของเซลล์ทำให้เกิดข้อเสียคือเริ่มต้นจ่ายพลังงานได้ช้า ต้องการฉนวนป้องกันการสูญเสียความร้อนจึงเหมาะสำหรับเป็นโรงงานไฟฟ้าที่อยู่กับที่ (Stationary power plant) ไม่เหมาะสำหรับการขนส่งหรืออุปกรณ์ไฟฟ้าที่ต้องมีการเคลื่อนย้าย นอกจากนั้นยังทำให้วัสดุที่ใช้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานสั้นลง ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์กำลังค้นคว้าและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส เพื่อลดปัญหาเกี่ยวกับอายุการใช้งานและราคาของเซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ดีกำลังไฟฟ้าที่ได้จะลดลงด้วย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้แสดงได้ดังปฏิกิริยาที่ (2.10) – (2.12) และภาพที่ 2.6

ด้านแอโนด : $$2H_2(g) + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O(l) + 4e^- \quad (2.10)$$

ด้านแคโทด : $$O_2(g) + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad (2.11)$$

ปฏิกิริยารวม : $$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \quad (2.12)$$



ภาพที่ 2.6 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง [8]

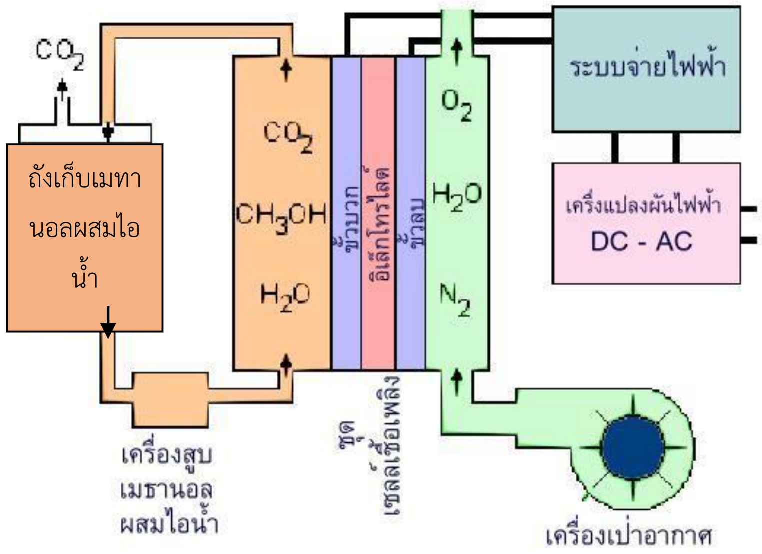
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง

เซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถป้อนเข้าสู่ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยตรงหรือสามารถผลิตขึ้นภายในระบบเซลล์เชื้อเพลิงโดยการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเข้มข้น เช่น เมทิลแอลกอฮอล์ เอทิลแอลกอฮอล์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell; DMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลบริสุทธิ์ผสมกับไอน้ำเป็นเชื้อเพลิงโดยจะป้อนเข้าสู่ขั้วบวกภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับถังเก็บเชื้อเพลิงที่พบในเชื้อเพลิงบางชนิด เมทานอลมีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าไฮโดรเจนแต่น้อยกว่าแก๊สโซลีนหรือน้ำมันดีเซล การขนส่งทำได้ง่ายสามารถจัดหาให้กับประชาชนด้วยการใช้ระบบการขนส่งที่มีอยู่ในปัจจุบันเพราะเป็นของเหลวเหมือนน้ำมัน เทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรงยังใหม่เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ การวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรงยังล้าหลังกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นประมาณ 3 - 4 ปี ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงคือ เมทานอลแปรผันเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนที่ขั้วบวกภายในเซลล์ (ภาพที่ 2.7) จากนั้นไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ดังปฏิกิริยาที่ (2.13) – (2.15)

ด้านแอโนด : $CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2(g) + 6H^+ + 6e^-$ (2.13)

ด้านแคโทด : $3/2O_2(g) + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 3H_2O(l)$ (2.14)

ปฏิกิริยารวม : $CH_3OH + 3/2O_2(g) \rightarrow 3H_2O(l)$ (2.15)



ภาพที่ 2.7 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง [8]

2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ความหนาแน่นพลังงานสูงและมีน้ำหนักเบาและปริมาตรน้อยเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มใช้พอลิเมอร์แข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์ และใช้แท่งคาร์บอนพรุนเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งบรรจุแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกอิเล็กตรอนและโปรตอนของไฮโดรเจน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องการไฮโดรเจน ออกซิเจนจากอากาศ และน้ำเท่านั้นในการทำงาน ไม่ต้องใช้กรดหรือด่างเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มทำงานที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเริ่มต้นทำงานได้เร็ว ไฮโดรเจนไหลเข้าสู่เซลล์ทางขั้วบวกหรือแอโนดและถูกแยกออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน โปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ข้ามไปยังขั้วลบในเซลล์หรือแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนไหลผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกป้อนกำลังให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้า ออกซิเจนในรูปแบบของอากาศถูกป้อนเข้าทางด้านขั้วลบในเซลล์รวมเข้ากับอิเล็กตรอนและไฮโดรเจนไอออนกลายเป็นน้ำ ดังภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสดงดังปฏิกิริยาที่ (2.16) – (2.18)

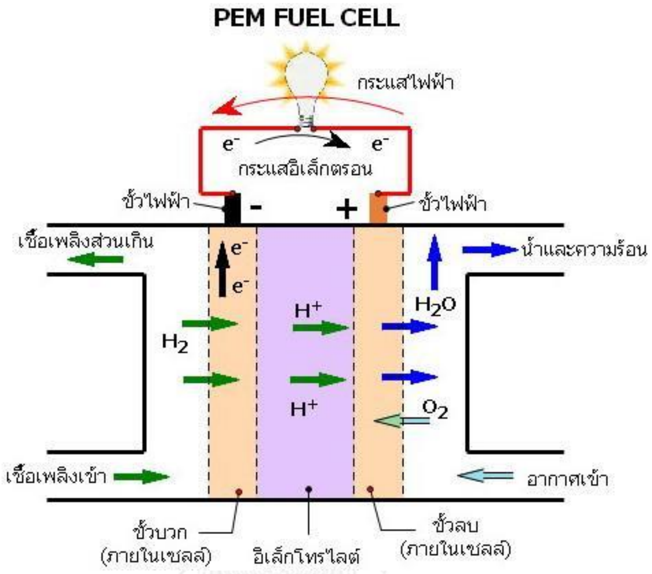
ด้านแอโนด : $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ (2.16)

ด้านแคโทด : $1/2O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$ (2.17)

ปฏิกิริยารวม : $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) +$ ความร้อน

\+ กระแสไฟฟ้า (2.18)

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ มีการสึกหรอของส่วนประกอบภายในเซลล์น้อยเนื่องจากทำงานที่อุณภูมิต่ำ อายุการใช้งานสูง แต่การใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีราคาแพง และมีความไวต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงต้องมีกระบวนการเสริมเพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจนก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงทำให้ราคาเพิ่มขึ้น ปัจจุบันนักวิจัยกำลังคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C



ภาพที่ 2.8 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [8]

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ ได้แก่ ชนิดประจุที่เคลื่อนที่ อุณหภูมิในการใช้งาน และการใช้งาน [9, 10]

ตารางที่ 2.1.ชนิดและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิง

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ประจุเคลื่อนที่	อุณหภูมิในการทำงาน (องศาเซลเซียส)	การประยุกต์
เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์	OH^-	50 - 200	ใช้ในยานขนส่งอวกาศ
เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก	H^+	170 - 200	สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้สูงถึง 200 กิโลวัตต์
เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง	O^{2-}	500 - 1000	เหมาะสำหรับระบบทุกขนาด
เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม	CO_3^{2-}	500 - 700	เหมาะสำหรับระบบขนาดกลางไปจนถึงขนาดใหญ่
เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม	H^+	50 - 100	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ
เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง	H^+	90	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ซึ่งขั้วแอโนดทำหน้าที่เป็นขั้วลบและจะส่งอิเล็กตรอนไปยังขั้วแคโทดที่ทำหน้าที่เป็นขั้วบวกโดยผ่านวงจรภายนอก ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม แบ่งออกเป็น 3 ส่วนสำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA) แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (Flow field plate) และวัสดุกันรั่วหรือปะเก็น (Gasket) โดยที่เอ็มอีเอประกอบไปด้วย 3 ส่วนใหญ่ ได้แก่ เมมเบรน ชั้นแพร่แก๊ส และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.3.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน

2.3.1.1 เมมเบรน

เมมเบรน (Membrane) เป็นองค์ประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มในการขับเคลื่อนให้เซลล์ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในเซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนจะยึดติดกับขั้วไฟฟ้า โดยทั่วไปแล้วสารอิเล็กโทรไลต์ คือสารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ไอออนบวกและไอออนลบ แต่สำหรับอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนแล้วเมื่อมีการดูดซับน้ำขึ้นก็จะเกิดการแตกตัวเช่นกัน เพียงแต่ไอออนลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บนเมทริกซ์ของเมมเบรน ดังนั้นถ้าเป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนก็มักจะหมายถึงเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange membrane) นั่นเอง

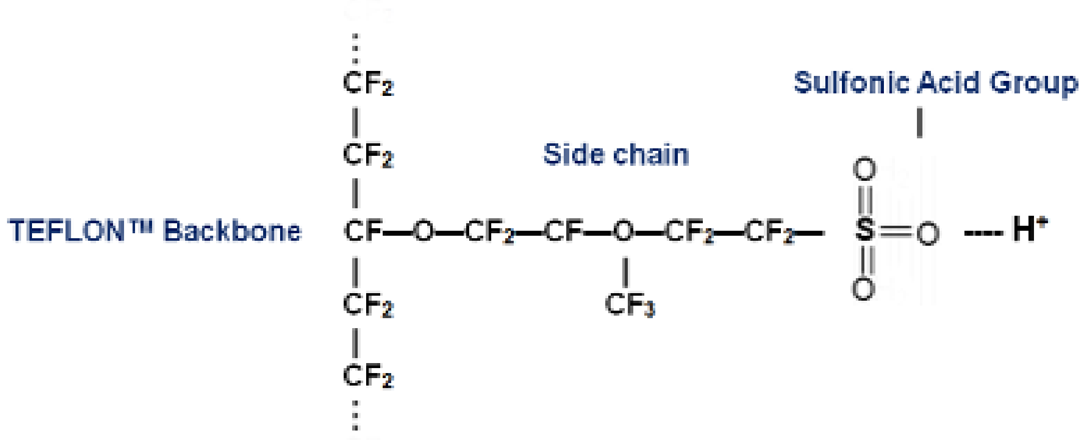
พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนสัมผัสกับแก๊สออกซิเจนและเกิดปฏิกิริยาขึ้นโดยตรง พอลิเมอร์เมมเบรนจะยอมให้ประจุบวก (โปรตอน) เคลื่อนที่ผ่านจากฝั่งแอโนดไปยังฝั่งแคโทดเท่านั้น นอกจากนี้พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนจะแสดงสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์อินทรีย์ ดังนั้นอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านเส้นลวดโลหะไปยังอีกด้านหนึ่งของเซลล์เพื่อให้ครบวงจรนั่นเอง สิ่งเจือปนโดยเฉพาะพวกไอออนของโลหะมักจะมีผลต่อสภาพนำโปรตอนของเมมเบรน ถ้าไอออนของโลหะเคลื่อนที่ไปยังเมมเบรนมันจะทำหน้าที่เป็นประจุที่เคลื่อนที่แทนโปรตอนมีผลทำให้สภาพนำโปรตอนของเมมเบรนลดลง

เมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มต้องมีสภาพนำโปรตอนสูง มีสมบัติขวางกั้น (Barrier property) ที่ดี มีความแข็งแรงเชิงกลสูง มีความทนทานต่อความร้อนและสารเคมี และเป็นฉนวนไฟฟ้า เมมเบรนจะต้องมีอันตรกิริยากับน้ำ และมีสภาพนำไอออนดีในภาวะที่มีความชื้นและต้องยอมให้มีการส่งผ่านน้ำที่เพียงพอเพื่อป้องกันการเกิดโพลาไรเซชัน ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะมีผลต่อประสิทธิภาพของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

การส่งผ่านของโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยโมเลกุลของน้ำที่ขับเคลื่อนไปในระหว่างสายโซ่ในเมมเบรน ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโมเลกุลของไฮโดรเจนจะถูกทำให้แตกตัวออกที่ขั้วแอโนดเกิดเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน) เมื่อโปรตอนไหลผ่านเมมเบรน และอิเล็กตรอนไหลไปตามวงจรทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าและนำไปสู่กระแสไฟฟ้าในที่สุด ดังนั้นในเมมเบรนจึงต้องมีน้ำเพื่อให้เกิดการทำงานของไฮโดรเจนไอออนผ่านเมมเบรนไปได้ ข้อจำกัดนี้ทำให้เมมเบรนชนิดนี้ไม่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำได้ เนื่องจากน้ำจะระเหยออกไปทำให้สภาพนำโปรตอนของเมมเบรนลดลง ในทางตรงกันข้ามถ้ามีน้ำมากเกินไปก็จะทำให้น้ำท่วมเซลล์

เมมเบรนที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ เมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic membrane) หรือมีชื่อเชิงพาณิชย์ว่าเนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทฟลอน (Tetrafluoroethylene, Teflon) กับ Perfluoro-3,-6-dioxa-4-

methyl-7-octene sulfonic acid โครงสร้างของเมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิกในส่วนของเทฟลอนซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) จะมีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง (ภาพที่ 2.9) จึงทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่าโมเลกุลของกรดซัลโฟนิกที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่ซัลโฟเนต (SO_3^-) ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่เกิดการดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ซัลโฟเนตกับโปรตอน (H^+) อ่อน ทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ [11]



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane [12]

เนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) มีขนาดและความหนาแตกต่างกันโดยระบุด้วยตัวเลข 3 หรือ 4 ตัว โดยตัวเลข 2 ตัวแรกแทนค่าของน้ำหนักสมมูล (Equivalent weight) คูณด้วย 100 และตัวเลขสุดท้ายหรือสองตัวสุดท้ายแทนค่าของความหนาของเนฟิออนเมมเบรนในหน่วยมิลส์ (mills) (1 มิลส์ = 1/1,000 นิ้ว = 0.0254 มิลลิเมตร) โดยความหนาของเมมเบรนมีตั้งแต่ 2 3.5 5 7 และ 10 มิลส์ (50 89 127 178 และ 254 ไมโครเมตร ตามลำดับ) เช่น Nafion 117 มีน้ำหนักสมมูลเท่ากับ 1,100 และมีความหนา 7 มิลส์ (178 ไมโครเมตร) เป็นต้น [13]

2.3.1.2 ชั้นแพร่แก๊ส

ชั้นแพร่แก๊สเป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) แม้ว่าชั้นแพร่แก๊สจะไม่ได้มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยตรง แต่ชั้นแพร่ผ่านแก๊สมีหน้าที่ในการเป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องทางการไหลของแก๊ส (Flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกทั้งเป็นเส้นทางผ่านของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าให้ระบายออกไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส ในขณะเดียวกันยังเป็นส่วนที่นำ

อิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมถึงการช่วยในการถ่ายโอนความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างต้นออกจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เพื่อระบายความร้อนออกจากเซลล์ นอกจากนี้ยังทำหน้าที่เป็นตัวรองรับเชิงกล (Mechanical support) เพื่อป้องกันการซ้อนทับกันระหว่างขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนกับช่องการไหลของแก๊สด้วย

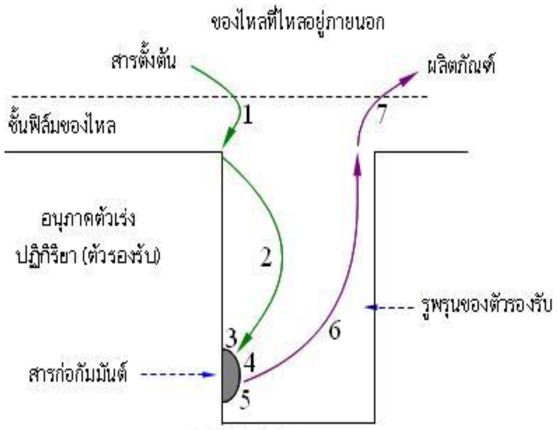
สมบัติที่ดีของชั้นแพร่แก๊ส คือ นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความพรุนสูง แต่ไม่ควรใช้ชั้นแพร่แก๊สที่มีขนาดรูพรุนใหญ่เกินไปเมื่อเทียบกับขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และต้องมีความแข็งแรงพอที่จะสามารถช่วยให้ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนใช้งานได้ดีและมีความยืดหยุ่นเพียงพอ มีสภาพนำไฟฟ้าที่ดี ส่วนใหญ่ชั้นแพร่แก๊สจะทำมาจากวัสดุจำพวกคาร์บอนไม่ว่าจะเป็นผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) หรือกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) ซึ่งมีหลายบริษัทผู้ผลิต เช่น SGL Carbon, E-TEK, Toray เป็นต้น

2.3.1.3 ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) เป็นชั้นที่มีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นต้น เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (Activation energy) ซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นี้แสดงดังภาพที่ 2.10 ซึ่งประกอบไปด้วย 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. External diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สมาเกาะที่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยการถ่ายโอนมวล (Mass transport)
2. Internal diffusion คือ การแพร่ของสารตั้งต้นจากภายนอกเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. Adsorption คือ การดูดซับระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้จะยังไม่เกิดปฏิกิริยา
4. Surface reaction คือ สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์
5. Desorption คือ การคายซับของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. Internal diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

7. External diffusion คือ การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปด้านนอก



ภาพที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [14]

2.3.1.4 แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส

แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) มีลักษณะเป็นร่องให้แก๊สไหลผ่านได้ ทำหน้าที่กระจายแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนให้เข้าสู่ขั้วไฟฟ้าอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอ ร่วมถึงยังทำหน้าที่นำน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาออกจากเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อป้องกันการอุดตันของน้ำที่อาจจะเกิดขึ้น แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สส่วนใหญ่มักทำจากแกรไฟต์ (Graphite) เนื่องจากมีสภาพนำความร้อนและอิเล็กตรอนสูง ร่วมถึงแก๊สเชื้อเพลิงไม่สามารถซึมผ่านได้ อีกทั้งยังทนทานต่อการกัดกร่อนและภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี

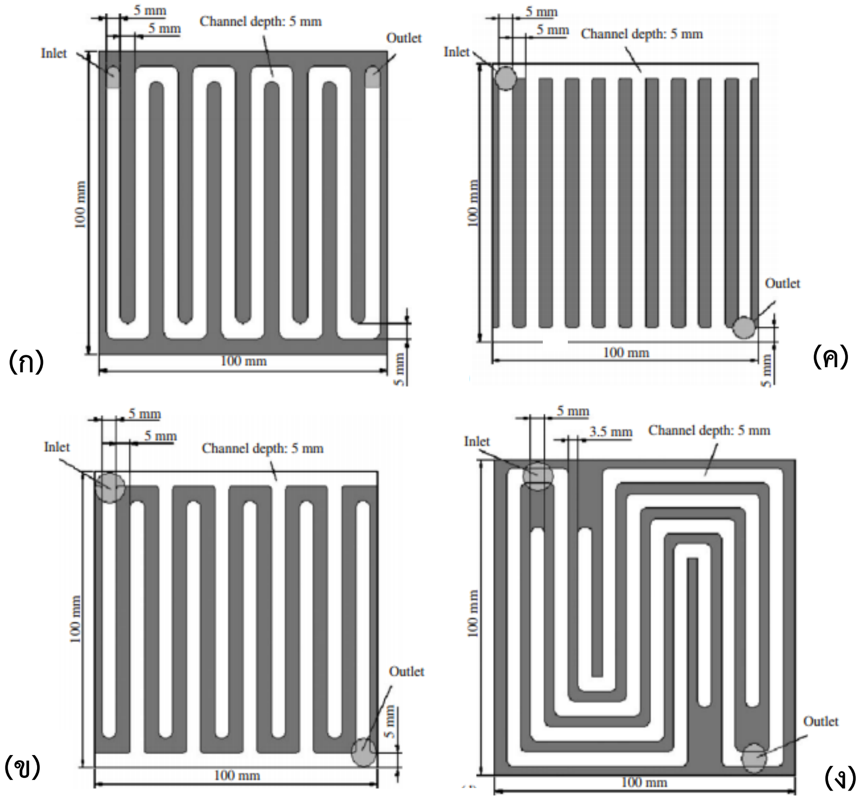
แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สมีหลายรูปแบบดังภาพที่ 2.11 ได้แก่ แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนไทน์ (Serpentine flow structure) แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องระหว่างนิ้ว (Interdigitated flow structure) แผ่นช่องทางการไหลแบบขนาน (Parallel flow structure) แผ่นช่องทางการไหลแบบผสม (Serpentine - interdigitated flow structure) เป็นต้น แผ่นช่องทางการไหลสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่นิยมใช้ที่สุด คือ แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนไทน์ เนื่องจากแผ่นช่องทางการไหลชนิดนี้ช่วยระบายน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาได้ดีทำให้ไม่เกิดการอุดตันของช่องทางไหลของแก๊ส เนื่องจากมีความดันต่างระหว่างขาเข้ากับขาออกในช่องทางไหลของแก๊ส

แผ่นช่องทางการไหลแบบสองขั้ว (Bipolar plate) เป็นส่วนประกอบหนึ่งที่มีความสำคัญมากในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์ตั้ง (Stack fuel cell) โดยมีหน้าที่ที่สำคัญ คือ

- กระจายแก๊สและอากาศให้ทั่วถึงตลอดพื้นที่ใช้งาน
- ระบายความร้อนออกจากพื้นที่ใช้งาน
- นำกระแสไฟฟ้าจากเซลล์หนึ่งไปยังอีกเซลล์หนึ่ง

- ป้องกันการรั่วของแก๊สและสารหล่อเย็น

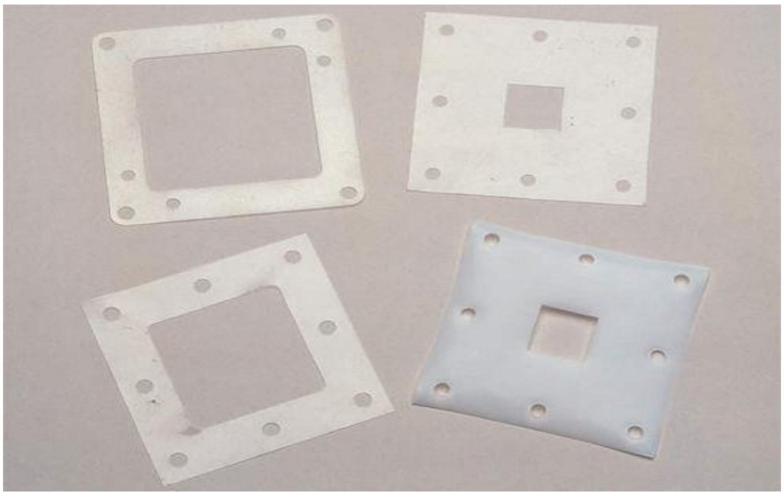
โดยทั่วไปวัสดุที่ถูกนิยมนำมาผลิตเป็นแผ่นช่องทางการไหลแบบสองขั้วมากที่สุดก็ คือ แกรไฟต์รองลงมาคือ โลหะ เนื่องจากแกรไฟต์มีสมบัติที่โดดเด่นในด้านการนำไฟฟ้า และทนทานการกัด กร่อนได้ดีมาก [15]



ภาพที่ 2.11 แผ่นช่องทางการไหลชนิดต่างๆ (ก) แบบเซอร์เพนไทน์ (ข) แบบช่องระหว่างนิ้ว (ค) แบบขนาน (ง) แบบผสม [16]

2.3.1.5 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น

ปะเก็น (Gasgets) คือวัสดุที่ใช้กั้นระหว่างชั้นขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนกับแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส มีหน้าที่ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ เนื่องจากการสูญเสียของแก๊สทั้งสองนั้นจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เป็นตัวรองรับเชิงกลสำหรับขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนและป้องกันการรั่วของสารตั้งต้น ส่วนใหญ่ทำจากวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง เช่น ซิลิโคน เป็นต้น ดังภาพที่ 2.12

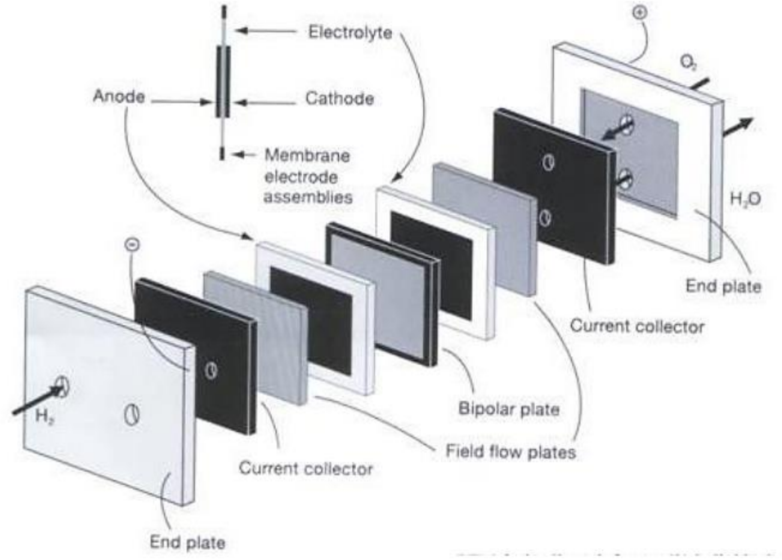


ภาพที่ 2.12 ลักษณะของปะเก็นที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [17]

2.3.1.6 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าและแผ่นประกบ

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเป็นส่วนที่ส่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าไปยังวงจรไฟฟ้าด้านนอก แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าโดยทั่วไปมักทำจากโลหะที่นำไฟฟ้าได้ดีและมีสมบัติเชิงกลสูง

ส่วนแผ่นประกบ (End plates) เป็นส่วนที่มีความสำคัญอีกส่วนหนึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงทำหน้าที่เป็นแผ่นยึดเซลล์เชื้อเพลิง สมบัติโดยทั่วไปของแผ่นประกบนี้คือ ต้องมีสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ดี มีสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) สูง และช่วยนำความร้อน (Heat removal) ที่เกิดจากปฏิกิริยาได้ดี ส่วนใหญ่ขึ้นรูปจากโลหะ เช่น สแตนเลส ตำแหน่งของส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม แสดงดังภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 ตำแหน่งของแผ่นสะสมไฟฟ้าและแผ่นประกบในแซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [18]

2.4 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

2.4.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อทำการต่อเซลล์เชื้อเพลิงกับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะทำการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีซึ่งศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีของกระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงจะมีค่าประมาณ 1.229 โวลต์ การลดลงของศักย์ไฟฟ้าจากค่าทางทฤษฎีเรียกว่า โพลาไรเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาไรเซชันในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.18)

$$E_{cell} = E^0{}_{cell} - |\varepsilon_c| - |\varepsilon_a| - IR \tag{2.18}$$

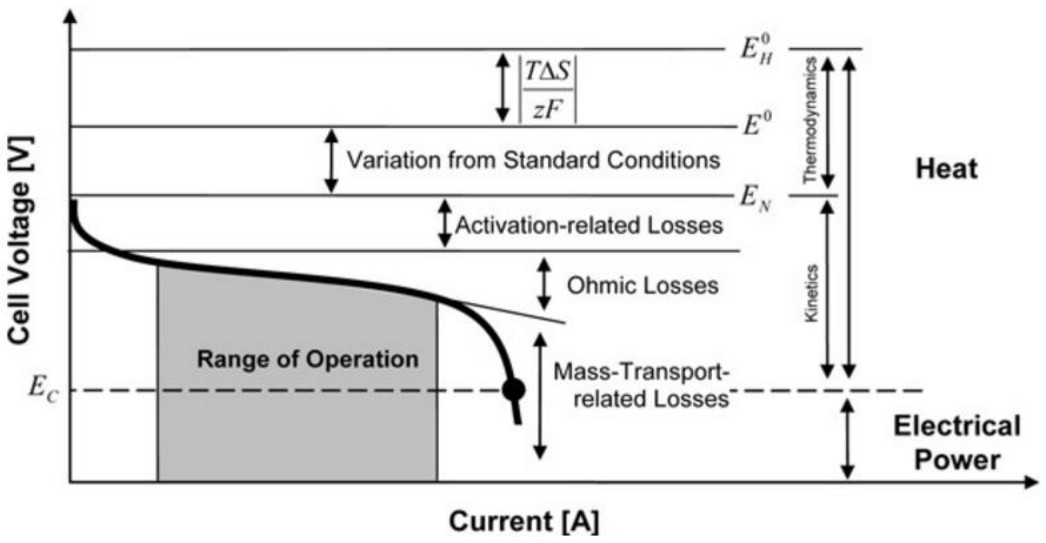
โดยที่ $E^0{}_{cell}$ คือ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน

ε_c คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (Cathode overpotential)

ε_a คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (Anode overpotential)

IR คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มสามารถวัดออกมาในค่าของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ในหน่วยของปริมาณกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถวิเคราะห์ได้จาก I-V characteristic curve ดังภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า [19]

2.4.2 การสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มและแนวทางแก้ไข

กราฟโพลาไรเซชัน (Polarization curve) มักใช้ในการแสดงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ ตามทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเท่ากับ 1.229 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน แต่ในทางปฏิบัติแล้วศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าต่ำกว่า 1.229 โวลต์ เนื่องจากมีการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในระบบจากหลายสาเหตุ ได้แก่ การสูญเสียจากการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel crossover) การสูญเสียจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization losses) การสูญเสียจากความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic losses) และการสูญเสียจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้น (Concentration polarization losses) แสดงดังภาพที่ 2.14

2.4.2.1 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิง

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงเป็นการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากสมบัติของเมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นแผ่นกั้นระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด เมมเบรนที่ดีต้องนำโปรตอนได้ดี ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนและแก๊สเคลื่อนที่ผ่าน แต่ในความเป็นจริงจะมีอิเล็กตรอนหรือแก๊สเชื้อเพลิงปริมาณหนึ่งที่สามารถแพร่ผ่านเมมเบรนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดได้ เนื่องจากสภาพของเมมเบรน ความหนาของเมมเบรน ความดัน หรือความเข้มข้นของแก๊สที่ป้อนเข้ามา เป็นต้น ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นภายในเซลล์โดยไม่ได้ป้อนออกสู่เครื่องดึงกระแสไฟฟ้าภายนอก การลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงทำได้โดยการใช้เมมเบรนประเภทไฮโดรคาร์บอน

เพื่อช่วยลดการแพร่ผ่านของแก๊ส แต่เมมเบรนประเภทนี้จะทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมีและออกซิเจนแรดิคอล (Oxygen radical) ได้น้อยกว่าการใช้เมมเบรนประเภทเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก

2.4.2.2 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยา

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยาเกิดจากความล้าช้าในการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำๆ กล่าวคือถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยามีค่าน้อยแสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้ช้า ทำให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยามาก การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าโพลาไรเซชันของปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ($\eta_{act,c}$) และแอโนด ($\eta_{act,a}$) จะใช้สมการของ Butler-Volmer แสดงในสมการที่ (2.19) และ (2.20)

$$\eta_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F}\ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \tag{2.19}$$

$$\eta_{act,a} = E_a - E_{r,a} = \frac{RT}{\alpha_a F}\ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) \tag{2.20}$$

เมื่อ $E_{r,c}$ และ $E_{r,a}$ คือศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ E_c และ E_a คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ $i_{0,c}$ และ $i_{0,a}$ คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ และ α_c และ α_a คือสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ

ผลรวมของศักย์ไฟฟ้าโพลาไรเซชันของการเกิดปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนดและแคโทดเท่ากับการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการที่ (2.21) แต่โพลาไรเซชันของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะเป็นผลมาจากปฏิกิริยาด้านแคโทด เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ฝั่งแอโนดเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแคโทดจึงไม่จำเป็นต้องคิดพจน์ที่เป็นการสูญเสียจากฝั่งแอโนด ดังนั้นสมการแสดงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันจึงแสดงได้ดังสมการ (2.22) หรือ (2.23)

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} + \eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a F}\ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) + \frac{RT}{\alpha_c F}\ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \tag{2.21}$$

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F}\ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \tag{2.22}$$

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_c F}\ln(i) - \frac{RT}{\alpha_c F}\ln(i_{0,c}) \tag{2.23}$$

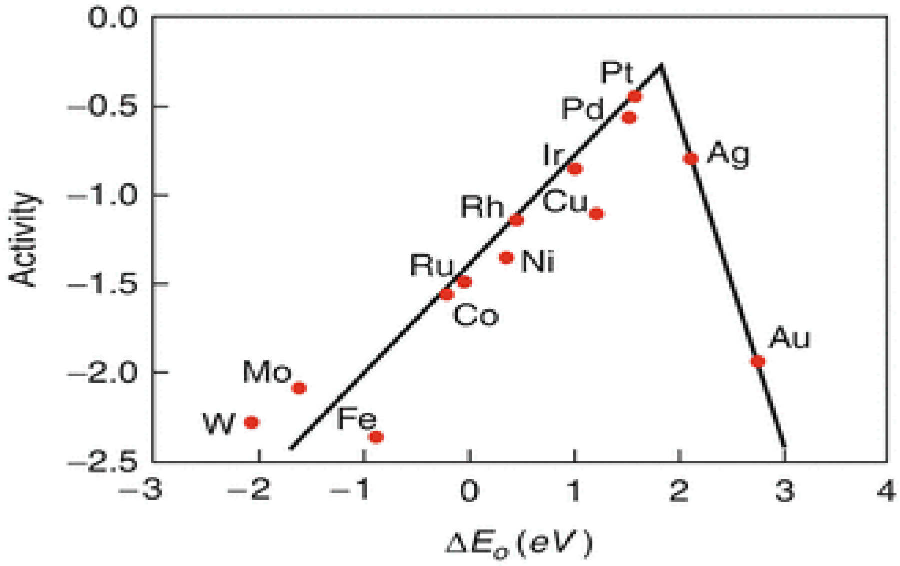
การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยาเป็นการสูญเสียที่พบมากและส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม แนวทางในการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้คือ

ก. การเพิ่มอุณหภูมิ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อแก้ปัญหาการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยาทำได้ไม่มากนักเพราะมีข้อจำกัดจากสมบัติเฉพาะของเมมเบรนที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไปจะไประเหยน้ำออกจากเมมเบรนทำให้เมมเบรนแห้งและเสื่อมสภาพ การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้น

ข. การเพิ่มความดัน เมื่อเพิ่มความดันให้กับระบบจะทำให้การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยาลดลงเพราะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น แต่เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีขนาดเล็กที่สามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศได้ ดังนั้นการเพิ่มความดันให้ระบบจึงไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมากนัก และการเพิ่มความดันที่สูงเกินไปอาจทำให้เมมเบรนเกิดการฉีกขาดได้

ค. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นแบบวิวิธพันธุ์ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความแข็งแรงของพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงที่แพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงแสดงในรูปของกราฟโวลคาโน (Volcano plots) ดังภาพที่ 2.15 กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม รองลงมาคือแพลเลเดียม โดยจะพิจารณาจากพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน เนื่องจากโลหะที่อยู่ทางด้านซ้ายมือของกราฟโวลคาโนจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจนสูงจึงสามารถดึงดูดให้ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ดี ในขณะที่ทอง (Au) และ เงิน (Ag) จะจับกับอะตอมของออกซิเจนด้วยแรงยึดเหนี่ยวแบบอ่อนส่งผลให้อะตอมของออกซิเจนสามารถหลุดออกไปจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย นอกจากนี้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนแสดงดังตารางที่ 2.2

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงที่สุด แต่แพลทินัมมีราคาค่อนข้างสูง ซึ่งหากนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้ในเชิงพาณิชย์จำเป็นที่จะต้องพิจารณาเรื่องต้นทุนการผลิตควบคู่กันไปด้วย ดังนั้นวัตถุประสงค์หลักในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงคือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงและราคาถูก



ภาพที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน [20]

ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดต่างๆสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [21]

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)	$10^{-2.82}$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.4.2.3 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานโอห์มมิก

ความต้านทานโอห์มมิกเกิดจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรนและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้า แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า สายไฟหรือส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้สามารถคำนวณได้จากกฎของโอห์ม (Ohm’s law) ดังสมการที่ (2.24)

$$\eta_{ohm} = iR_i \tag{2.24}$$

เมื่อ η_{ohm} คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินโอห์มมิก และ R_i คือ ผลรวมของความต้านทานของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ารวมกับค่าความต้านทานของการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน

การลดความต้านทานโอห์มมิก คือการลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอนโดยใช้อิเล็กโทรไลต์หรือเมมเบรนที่บาง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงเพื่อช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ดี และใช้แผ่นช่องทางการไหลของแก๊สที่ผลิตจากแกรไฟต์ เนื่องจากแกรไฟต์มีสภาพนำกระแสไฟฟ้าและความร้อนสูง

2.4.2.4 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้น

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้นหรือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าสูงเนื่องจากสารตั้งต้นถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วส่งผลให้เกิดเกรเดียนต์ของความเข้มข้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเพราะสารตั้งต้นหรือแก๊สเชื้อเพลิงซึ่งแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาไม่ทัน การลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้คือ ต้องป้อนแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปในปริมาณที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา หากใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์จะต้องมีระบบการจัดการแก๊สที่ดีเพื่อป้องกันแก๊สไนโตรเจนมาปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และต้องมีระบบกำจัดน้ำออกจากเซลล์ที่ดี การสูญศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้นสามารถคำนวณได้จากสมการของเนินสต์ แสดงดังสมการที่ (2.25) หรือ (2.26)

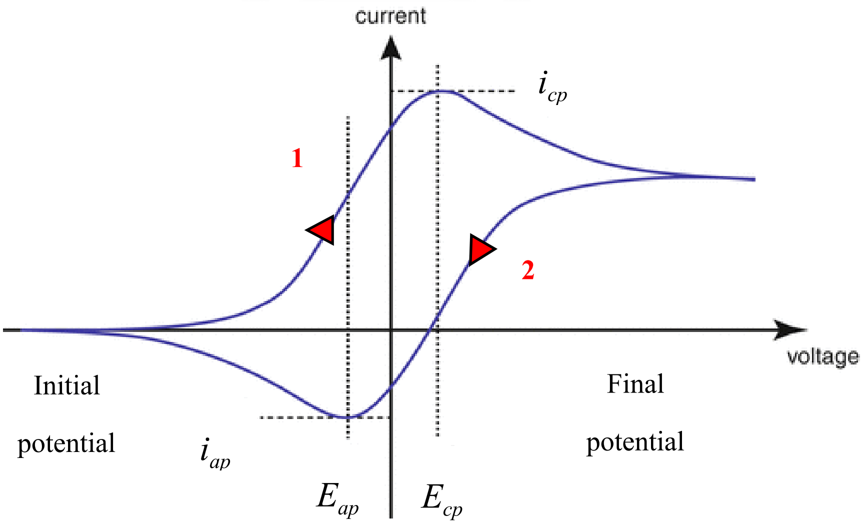
$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{C_B}{C_S}\right) \tag{2.25}$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \tag{2.26}$$

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

2.5 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า นิยมใช้ในการศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของสาร เพื่อศึกษาการเกิดสารมัธยันตร์รวมถึงความเสถียรของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในระบบ เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคที่มีการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ ให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ระหว่างศักย์ไฟฟ้า 2 ค่า คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential, E_i) และศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด (Final poteantial, E_f) และตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าร่วมที่เวลาต่างๆ การป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงานประกอบด้วยการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบไปข้างหน้า (Forward direction หรือ Cathodic direction) และแบบย้อนกลับ (Reverse direction หรือ Anodic direction) ที่อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) เท่ากัน ภาพที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าตอบสนองและศักย์ไฟฟ้าที่ป้อน เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (เส้นที่1) จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารที่ขั้วไฟฟ้าทำงานทำให้เกิดพีกของกระแสไฟฟ้าขึ้น (พีกบน) โดยกระแสไฟฟ้าจะสูงขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับระบบมีค่าเข้าใกล้ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของสารนั้นและจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารที่ขั้วไฟฟ้าลดลง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้กระแสสูงสุดรีดักชัน (i_{pc}) เรียกว่า E_{pc} และเมื่อป้อนกระแสย้อนกลับ (เส้นที่ 2) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันส่งผลให้เกิดพีกของกระแสไฟฟ้าขึ้น (พีกล่าง) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดกระแสสูงสุดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (i_{pa}) เรียกว่า E_{pa}



ภาพที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนเข้าสู่ระบบหรือไซคลิกโวลแทมเมทรี [22]

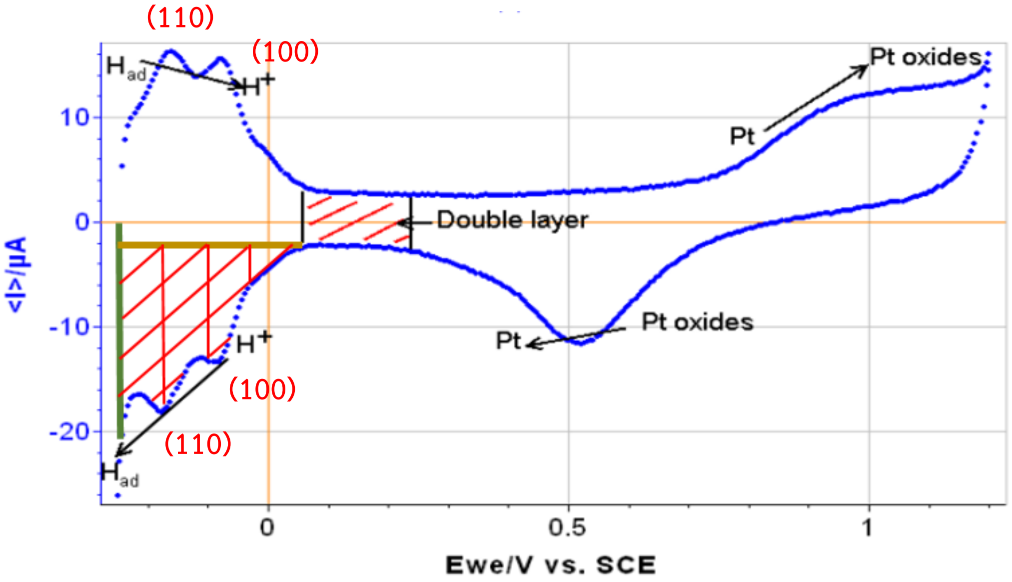
เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์การทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

2.5.1 การหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา

พื้นที่ผิวจริง (Real surface area) ในทางเคมีไฟฟ้า หมายถึง พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ภายใต้ภาวะการทำงาน สำหรับขั้วไฟฟ้าพรุน (Porous electrode) พื้นที่ผิวจริงคือพื้นที่ผิวของอนุภาคโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สามารถทำนายกัมมันตภาพ เสถียรภาพ และความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวัดได้ด้วย 2 เทคนิค คือ เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน (H_2 adsorption method) และเทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO adsorption method)

2.5.1.1 เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน

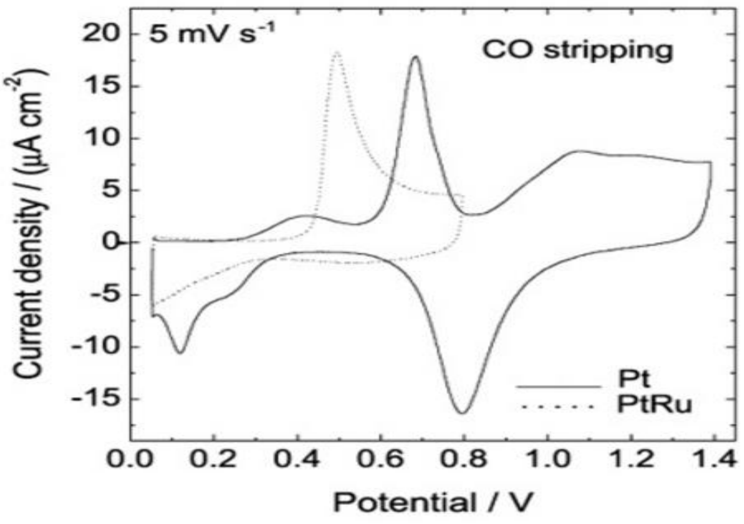
การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน (H_2 adsorption method) คือการหาปริมาณประจุที่ใช้แยกหรือดึงอะตอมไฮโดรเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้สามารถคำนวณได้โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟ ดังภาพที่ 2.17 ซึ่งแสดงพีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันบนแพลทินัม 2 พีก คือพีกของการเกิดปฏิกิริยาแพลทินัมระนาบ (110) และ (100) สิ่งที่พึงระวังในการใช้เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจนเพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือเทคนิคนี้สามารถใช้ในการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดูดซับไฮโดรเจนที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำนายโดยการใช้สมการเนินสต์เรียกว่า Underpotential hydrogen adsorption ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าสำหรับเกิดปฏิกิริยาที่มีการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$) หรือปฏิกิริยาที่มีการดูดซับอะตอมของไฮโดรเจน ($H^+ + e^- \leftrightarrow H_{ads}$) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติดังกล่าว คือแทรนซิชันกลุ่มแพลทินัม เช่น รูทีเนียม แพลเลเดียม โรเดียม เป็นต้น



ภาพที่ 2.17 พื้นที่การดูดซับไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในสารละลายกรดซัลฟูริกเจือจาง [23]

2.5.1.2 เทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์

การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO adsorption method) จะคล้ายกับการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน แต่แก๊สที่ใช้ต่างกันคือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในการทำงานจะป้อนแก๊สดังกล่าวผสมกับแก๊สเฉื่อยที่มีความชื้นเข้าที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน และป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีความชื้นเข้าที่ขั้วไฟฟ้าร่วม และทำการทดลองไซคลิกโวลแทมเมทรีเพื่อให้เกิดการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพที่ 2.18 จากนั้นคำนวณประจุไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการออกซิไดส์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และคำนวณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีของเทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์คือสามารถใช้ในการคำนวณพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทุกชนิดทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสม เนื่องจากการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเสถียรภาพสูง



ภาพที่ 2.18 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (-) และแพลทินัม-รูทิเนียมที่ไม่มีตัวรองรับ (.....) [24]

2.5.2 การวิเคราะห์การทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์การทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดำเนินการในสารละลายเมทานอลด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี เนื่องจากเมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สารประกอบที่มีธาตุคาร์บอนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ กรดฟอร์มิก (HCOOH) และฟอร์มาลดีไฮด์ (HCHO) เป็นต้น สารประกอบที่เกิดขึ้นโดยเฉพาะคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีความสามารถในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ดังปฏิกิริยาที่ (2.27) - (2.31) [25]

$$Pt + CH_3OH \longrightarrow Pt - (CH_3OH)_{ads} \quad (2.27)$$

$$Pt - (CH_3OH)_{ads} \longrightarrow Pt - (CH_2OH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (2.28)$$

$$Pt - (CH_2OH)_{ads} \longrightarrow Pt - (CHOH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (2.29)$$

$$Pt - (CHOH)_{ads} \longrightarrow Pt - (COH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (2.30)$$

$$Pt - (COH)_{ads} \longrightarrow Pt - (CO)_{ads} + H^+ + e^- \quad (2.31)$$

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล (Methanol oxidation) จะพิจารณาจากพีกที่ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า เรียกว่า Peak current in forward scan (I_f) และเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับพีกที่สูงที่สุดจะแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO oxidation) เรียกกระแสไฟฟ้าที่สูงที่สุดว่า Peak current in backward

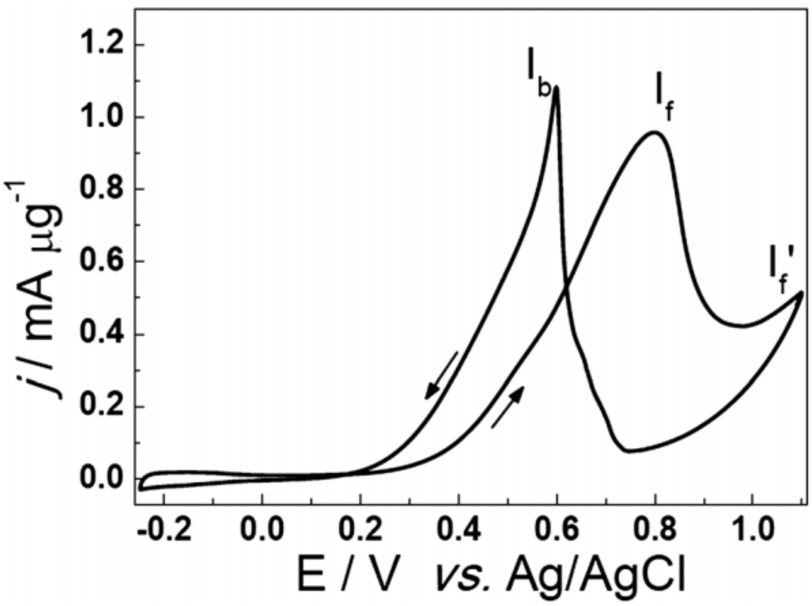
scan (I_b) (ภาพที่ 2.19) คาร์บอนมอนอกไซด์ถูกออกซิไดซ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังปฏิกิริยาที่ (2.32) - (2.35)

$$Pt + H_2O \rightarrow Pt - (H_2O)_{ads} \quad (2.32)$$

$$Pt - (H_2O)_{ads} \rightarrow Pt - (OH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (2.33)$$

$$Pt - CO_{ads} + Pt - (H_2O)_{ads} \rightarrow Pt + Pt + CO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (2.34)$$

$$Pt - CO_{ads} + Pt - (OH)_{ads} \rightarrow Pt + Pt + CO_2 + H^+ + e^- \quad (2.35)$$



CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 2.19 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลออกซิเดชันและคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ในสารละลายเมทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส [26]

จากรูปที่ 2.19 สามารถคำนวณหาการทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากอัตราส่วนระหว่างกระแสไฟฟ้าสูงสุดของการกราดไปข้างหน้าและกระแสไฟฟ้าของการกราดย้อนกลับ (I_f/I_b) ถ้าค่าที่คำนวณได้มีค่ามากแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หรือสารประกอบที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้มากกว่า

2.6 แนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งที่มีความสำคัญมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มซึ่งในอดีตจะใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่แพลทินัมเป็นโลหะที่มีราคาสูงและอาจเกิดการกัดกร่อนได้เมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลานานส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานที่สั้น ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นอีกทางเลือกที่สามารถช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีกัมมันตภาพและเสถียรภาพที่ดีขึ้น

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงจะช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการทำงานดีขึ้น ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

- ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงซึ่งจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

- การกระจายตัวของโลหะ เมื่อโลหะมีการกระจายตัวที่ดีบนตัวรองรับจะทำให้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ไม่บดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา

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

- การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ การกระจายตัวของรูพรุนที่ดีก็เป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งขนาดของรูพรุนก็จะแตกต่างกันตามชนิดของตัวรองรับที่นำมาใช้ การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้ 2 วิธี คือ การคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) และการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ซึ่งสามารถจำแนกขนาดของรูพรุนตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนได้ [27] ดังนี้

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 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารเคมี พื้นที่ผิว (Active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (Modifiers) โปรโมเตอร์ (Promoter) หรือตัวยับยั้ง (Inhibitors) ซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

2.7 เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ข้อจำกัดในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงในเชิงพาณิชย์คือมีต้นทุนการผลิตสูง มีเสถียรภาพ และความคงทน (Durability) ต่ำ จึงมีงานวิจัยจำนวนมากมุ่งเน้นที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีเสถียรภาพในการใช้งานมากขึ้น เช่น ในปี ค.ศ. 2008 ประเทศญี่ปุ่นได้ทดลองผลิตเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการขนส่ง พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ผลิตขึ้นสามารถใช้งานได้เป็นเวลาประมาณ 1,000 ชั่วโมง และใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ประมาณ 20,000 ชั่วโมง ซึ่งยังไม่เพียงพอต่อความต้องการเมื่อเปรียบเทียบกับระยะเวลาในการใช้งานจริง กล่าวคือ The United State Department of Energy (DOE) ได้กำหนดเป้าหมายในด้านอายุการใช้งานและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มในปี ค.ศ. 2010 - 2015 สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆไว้ ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ใช้ในด้านการขนส่งต้องมีอายุการใช้งานอย่างน้อย 5,000 ชั่วโมง หรือเทียบเท่ากับการใช้งานของรถยนต์ 150,000 ไมล์ และมีประสิทธิภาพในการทำงานร้อยละ 50 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ติดตั้งในอุปกรณ์แบบประจำที่ เช่น โรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าจะต้องมีอายุการใช้งานไม่ต่ำกว่า 60,000 - 80,000 ชั่วโมง หรือประมาณ 10 ปี ดังนั้นเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้งาน ปัจจุบันได้มีการกำหนดแผนพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ครอบคลุมทั้งด้านงบประมาณ ภาวะการใช้งาน และระยะเวลาการทำงานให้เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ตารางที่ 2.3 แสดงข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ของการนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้งานของบริษัท Nedstack

เสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มขึ้นอยู่กับชั้นขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าเป็นหลัก การเสื่อมสภาพของชั้นขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนเกิดจากการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบภายใน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา เมมเบรน ตัวรองรับคาร์บอน ชั้นแพร่แก๊ส ขั้วไฟฟ้า และปะเก็น เป็นต้น [28]

ตารางที่ 2.3 ข้อกำหนดทางเทคนิคที่แตกต่างกันตามวัตถุประสงค์ในการใช้งาน [29]

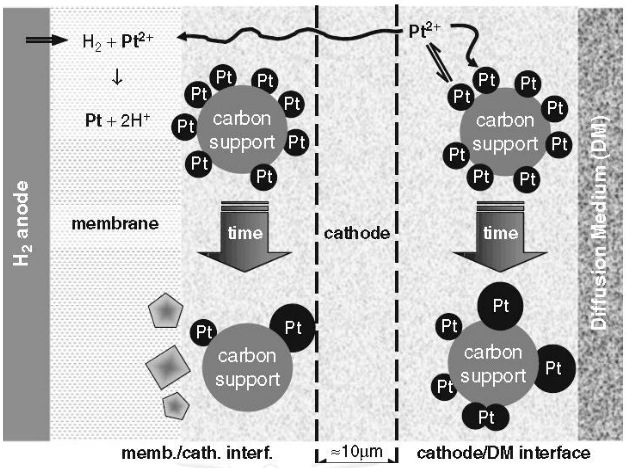
การประยุกต์ใช้	รถยนต์	รถบัส	พลังงานสำรอง	ผลิต กระแสไฟฟ้า
ค่าใช้จ่ายของ ระบบ ต่อ 1 กิโลวัตต์	30 เหรียญสหรัฐ	50 - 70 เหรียญสหรัฐ	1000 – 2000 เหรียญสหรัฐ	1000 – 2000 เหรียญ สหรัฐ
ระยะเวลาใน การเริ่มทำงาน	5 วินาที ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และ 30 วินาที ที่ อุณหภูมิ -20 องศา เซลเซียส	300 วินาที ที่ อุณหภูมิ 20 องศา เซลเซียส และ -20 องศาเซลเซียส	ทันที	น้อยกว่า 30 นาที
ระยะเวลาใน การดำเนินงาน (ชั่วโมง)	5,000 ชั่วโมง (ช่วงเวลาเปิด - ปิด)	18,000 ชั่วโมง (ช่วงเวลาเปิด - ปิด)	1,500 - 4,000 ชั่วโมง (ช่วงเวลาเปิด - ปิด)	40,000 - 90,000 ชั่วโมง

2.7.1 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

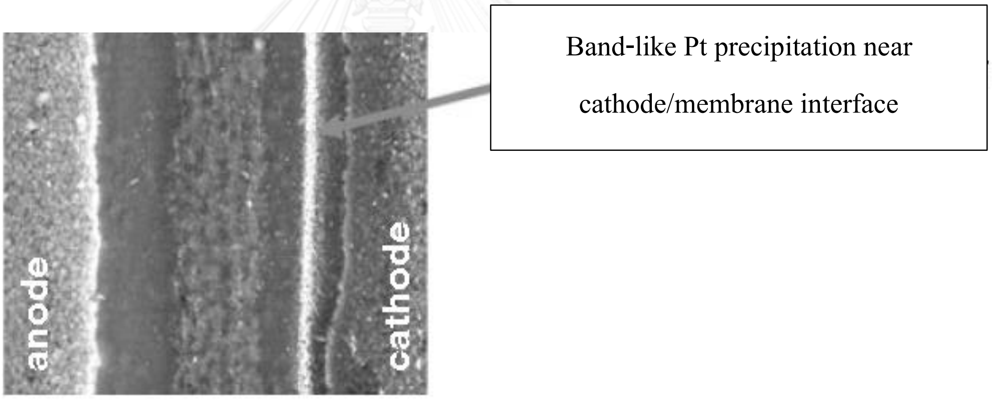
เซลล์เชื้อเพลิงเมื่อถูกใช้เป็นระยะเวลานาน ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการรวมตัว (Coarsening) การหลอมรวม (Sintering) หรือการละลาย (Dissolution) และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยา กลไกการสูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบ (Potential cycling) สามารถเกิดขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือการละลายของแพลทินัมภายใต้ภาวะออกซิเดชัน (Pt dissolution) การเชื่อมติดหรือการรวมตัวของอนุภาคแพลทินัม (Particle coalescence) และการเกาะกลุ่มของอนุภาคแพลทินัม (Pt agglomeration)

กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแสดงดังภาพที่ 2.20 กล่าวคือเมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบเป็นรอบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงจะเหนี่ยวนำให้เกิดการละลายของแพลทินัมกลายเป็นไอออนของแพลทินัมที่อยู่ในวัฏภาคไอโอนอเมอร์และจะเกิดการพอกพูนย้อนกลับ (Redeposition) บนอนุภาคของแพลทินัมข้างเคียง ซึ่งการพอกพูนย้อนกลับหรือเกิดการตกตะกอนของแพลทินัมในวัฏภาคของไอโอนอเมอร์จะเกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้าและ

เมมเบรนแสดงดังแถบสีขาวในภาพที่ 2.21 เรียกปรากฏการณ์การละลายและการพอกพูนย้อนกลับของแพลทินัมที่เกิดขึ้นว่า “Ostwald ripening” [30]



ภาพที่ 2.20 กลไกการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน [30]

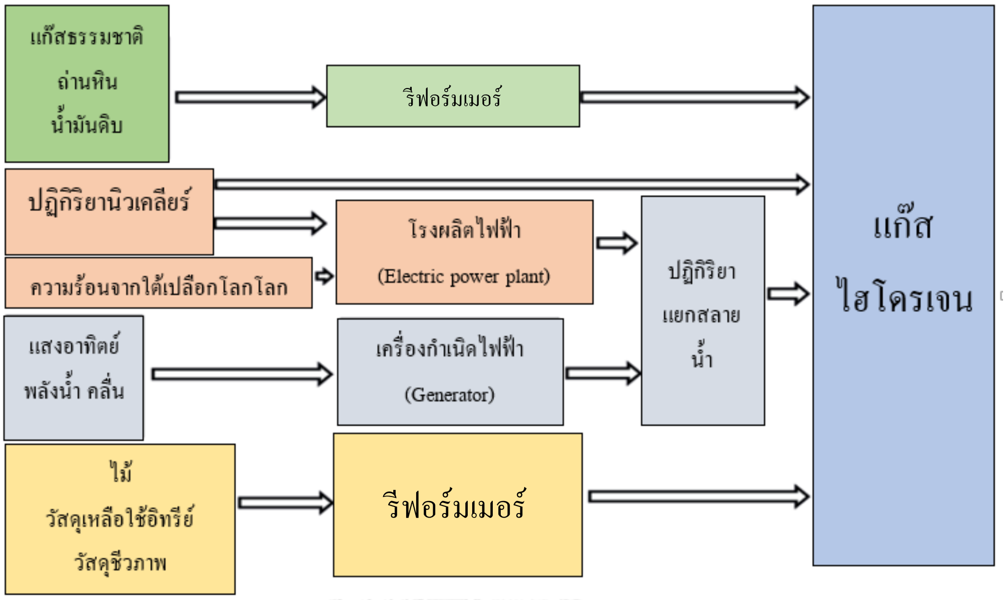


ภาพที่ 2.21 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชั้นประกอบเมมเบรนเมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลา 2,000 ชั่วโมง [30]

2.8 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

แก๊สไฮโดรเจนมักถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม แต่แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่ไม่ได้เกิดขึ้นเองหรือพบอิสระในธรรมชาติ ปัจจุบันมีการนำแก๊สธรรมชาติมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ส่วนประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติคือ แก๊สมีเทน (CH_4) ซึ่งสามารถให้แก๊สไฮโดรเจนได้สูง นอกจากนั้นยังมีการนำสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในธรรมชาติ เช่น ถ่านหิน วัสดุเหลือใช้จากการเกษตร แอลกอฮอล์ที่ได้จากการหมักเศษวัสดุทางชีวภาพ และสารชีวมวลมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน รวมถึงแหล่งพลังงานอื่นๆ ที่มาจากธรรมชาติ เช่น แรงลม แรงดันน้ำ พลังงาน

นิวเคลียร์ ก็สามารถใช้เป็นแหล่งให้พลังงานเพื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนได้เช่นกัน จากภาพที่ 2.22 จะเห็นว่าวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนนั้นหลากหลาย

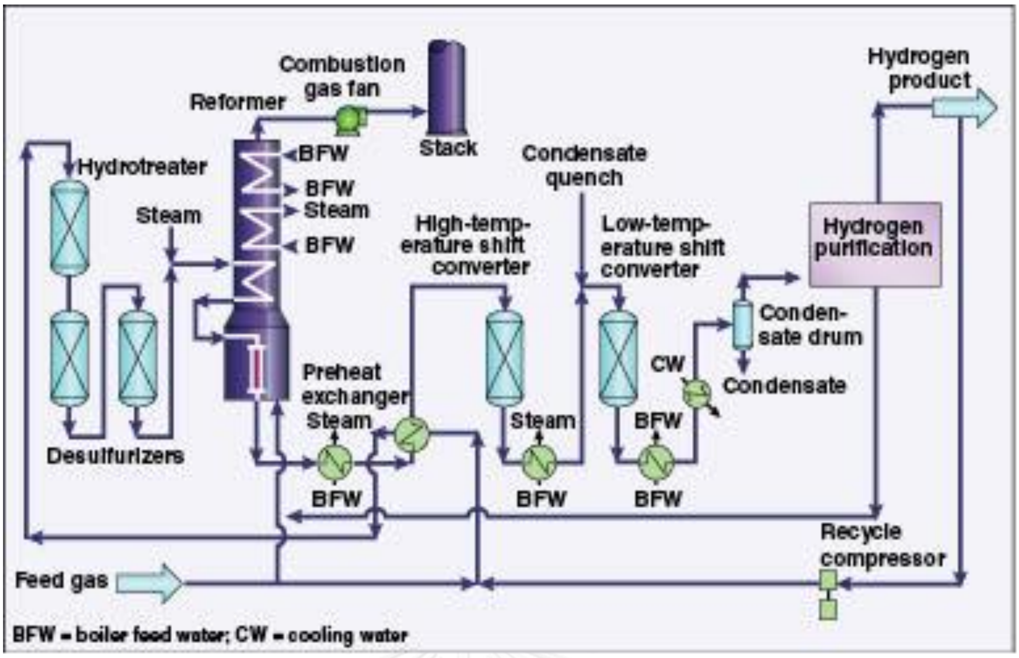


ภาพที่ 2.22 กระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนโดยใช้สารตั้งต้นและแหล่งให้พลังงานจากธรรมชาติ [31]

แนวคิดหลักที่ใช้ในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน คือการแยกไฮโดรเจนอะตอมออกจากสารตั้งต้นโดยแหล่งให้แก๊สไฮโดรเจนจะเป็นตัวกำหนดกระบวนการที่ใช้ในการผลิต ปัจจุบันกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนแยกออกได้เป็น 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการทางเคมี และกระบวนการเชิงความร้อน โดยกระบวนการที่ดีนั้นต้องให้ผลคุ้มค่ากับการลงทุนและไม่ยุ่งยากหรือซับซ้อนจนเกินไป เพื่อลดต้นทุนกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีใช้แล้วในเชิงพาณิชย์ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.8.1 การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์ที่นิยม คือ การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming) โดยมีสารตั้งต้นเป็นแก๊สธรรมชาติหรือเอทานอล ปัจจุบันร้อยละ 95 ของแก๊สไฮโดรเจนหรือประมาณ 9,000,000 ตัน ที่ผลิตในประเทศสหรัฐอเมริกาจะใช้แก๊สธรรมชาติเป็นวัตถุดิบเรียกกระบวนการนี้เรียกว่า การเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ (Steam methane reformation) ดังภาพที่ 2.23



ภาพที่ 2.23 กระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ [32]

กระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญคือ การทำปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปแก๊สธรรมชาติด้วยไอน้ำจะดำเนินการที่อุณหภูมิสูงโดยอาจจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งร่วมด้วย ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ (2.36) และ (2.37) จากขั้นตอนที่ 1 จะเห็นว่ามีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นร่วมด้วย ดังนั้นจึงมีการนำไอน้ำเข้ามาทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อีกครั้งเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในขั้นที่ 2 ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Water-gas shift reaction (WGS) ดังปฏิกิริยาที่ (2.38)

ขั้นที่ 1 : $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$; $\Delta H_{298\,K} = 206$ กิโลจูนต่อโมล (2.36)

$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO + 4H_2$; $\Delta H_{298\,K} = 165$ กิโลจูนต่อโมล (2.37)

ขั้นที่ 2 : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$; $\Delta H_{298\,K} = -41$ กิโลจูนต่อโมล (2.38)

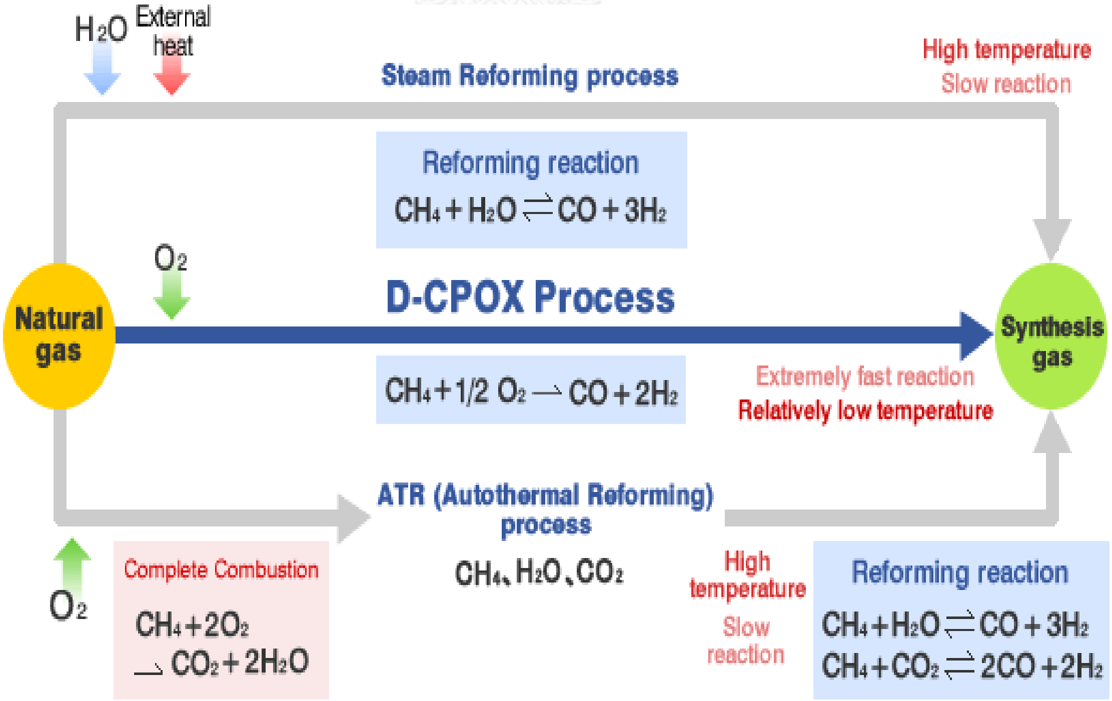
ปฏิกิริยาทั้งหมดเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากปฏิกิริยาเคมีแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยอิทธิพลทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนในปริมาณสูงจำเป็นต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง จากเหตุผลข้อนี้ทำให้ต้นทุนในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงตามไปด้วย และเพื่อเป็นการเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้ สามารถทำได้

โดยการคัดแยกแก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไปเพื่อเป็นการรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา และ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้แอลกอฮอล์ชนิดอื่น เช่น เอทานอลหรือเมทานอล เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ก็ได้รับความสนใจจากนักวิจัยเนื่องจากสารดังกล่าวมาจากการหมักวัสดุจากธรรมชาติหรือวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร อย่างไรก็ดีการใช้แอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นมีข้อด้อยกว่าแก๊สมีเทน คือเกิดผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นปะปนมากับแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ทำให้ต้องเพิ่มขั้นตอนการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ส่งผลให้ค่าใช้จ่ายสูงตามไปด้วย และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มักเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ได้ง่าย ดังนั้นการใช้สารตั้งต้นแอลกอฮอล์ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจึงยังอยู่ในขั้นตอนการวิจัย [33]

2.8.2 การออกซิเดชันแบบบางส่วน

ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน (Partial oxidation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า บางครั้งเรียกว่า แกซิฟิเคชัน (Gasification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อนในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน สารตั้งต้นที่นิยมใช้มักเป็นสารประกอบอินทรีย์ เช่น แก๊สมีเทน หรือเอทานอล เป็นต้น โดยทั่วไปปฏิกิริยานี้มักดำเนินการที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 2.24



ภาพที่ 2.24 กระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน [34]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วนของแก๊สมีเทน ทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนปานกลาง และให้อัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 2 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยา Fischer -Tropsch synthesis หรือซินแก๊ส (Synthesis gas) แต่เมื่อพิจารณาในกรณีการให้แก๊สไฮโดรเจนนั้นยังไม่มีประสิทธิภาพเท่ากับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วนทำให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน แสดงดังปฏิกิริยาที่ (2.39) และสมการแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบสมบูรณ์ (Complete combustion) ทำให้ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังปฏิกิริยาที่ (2.40)

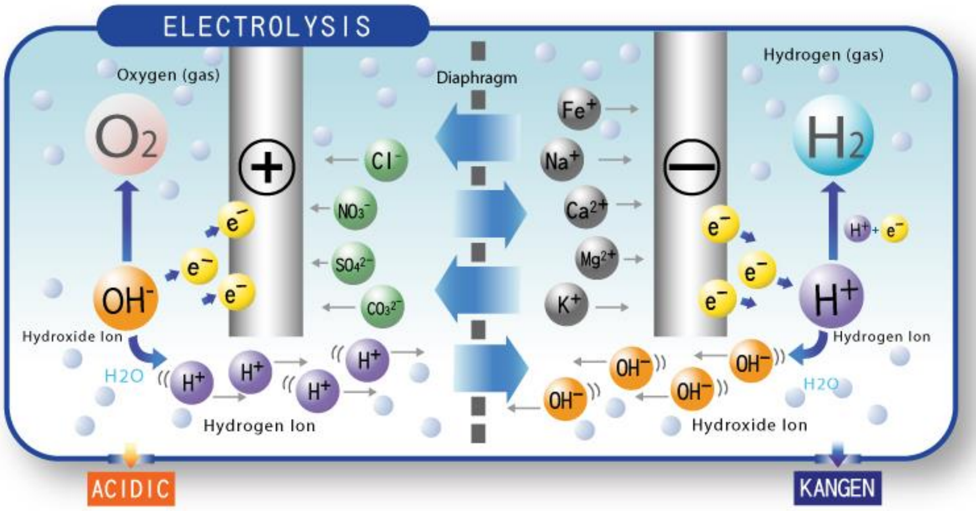
$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 3H_2 \quad ; \Delta H_{298\,K} = -36 \text{ กิโลจูนต่อโมล} \qquad (2.39)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad ; \Delta H_{298\,K} = -890 \text{ กิโลจูนต่อโมล} \qquad (2.40)$$

2.8.3 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า

กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrolysis process) เป็นการผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำ ทำให้เกิดการแตกตัวของน้ำ เช่น ไฮโดรเจนอะตอมและออกซิเจนอะตอม อะตอมชนิดที่เหมือนกันจะเกิดการรวมตัวกันให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน แสดงดังปฏิกิริยาที่ (2.41) และภาพที่ 2.25

$$H_2O\,(l) + \text{Electricity} \rightarrow H_2(g) + 1/2O_2(g) \qquad (2.41)$$

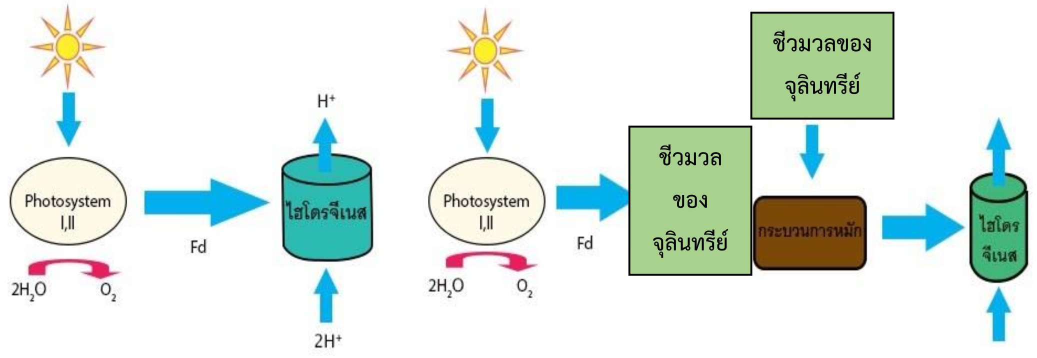


ภาพที่ 2.25 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า [35]

2.8.4 กระบวนการเชิงแสง

กระบวนการแยกสลายน้ำโดยใช้แสงเป็นกระบวนการที่มีนักวิจัยจำนวนมากให้ความสนใจ โดยผู้ริเริ่มต้นงานวิจัยด้านนี้คือ Fujishima และ Honda ในปี ค.ศ. 1972 [36] เทคโนโลยีของกระบวนการเชิงแสงที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสามารถแยกออกเป็น 4 ชนิด คือ

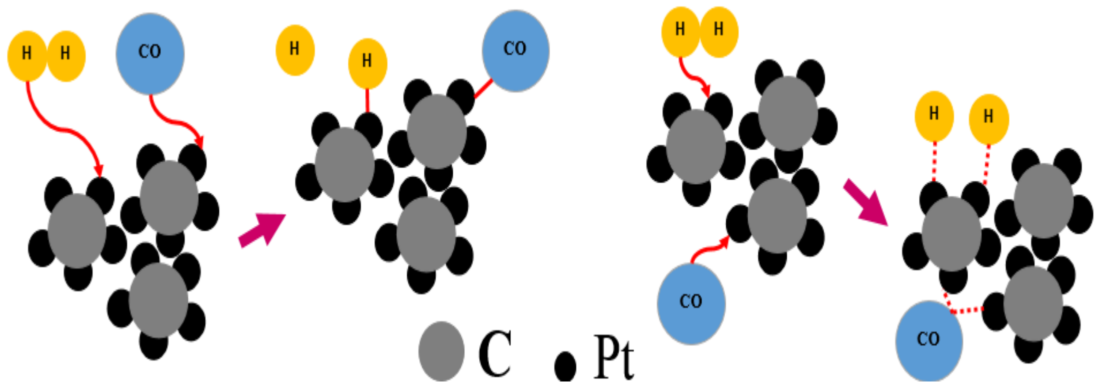
1. เซลล์ไฟฟ้าแสงอาทิตย์ (Photovoltaic cells) ที่ต่อกับเครื่องแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrolyzer)
2. เซลล์เคมีไฟฟ้าแสงอาทิตย์ (Photoelectrochemical cells) พร้อมขั้วไฟฟ้ากึ่งตัวนำ 1-2 ขั้ว
3. กระบวนการเชิงชีวภาพของจุลินทรีย์โดยใช้แสง (Photobiological systems)
4. ระบบการย่อยสลายโดยใช้แสง (Photodegradation systems)



ภาพที่ 2.26 กระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง [37]

2.9 ความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO poisoning)

เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตจากกระบวนการเปลี่ยนรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักมีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้ป้อนเข้าสู่ระบบแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมานั้นสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2.27 ส่งผลทำให้บริเวณพื้นที่ผิวเร่งปฏิกิริยา (Active site) ลดลงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงตามไปด้วย ทำให้สมรรถณะและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้ลดลง



ภาพที่ 2.27 การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน [38]

การดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสามารถเกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะ คือแบบด้านบนและแบบบริดจ์ ดังปฏิกิริยาที่ (2.42) – (2.43)

แบบด้านบน : $Pt\text{-}CO + H_2O \longrightarrow Pt + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ (2.42)

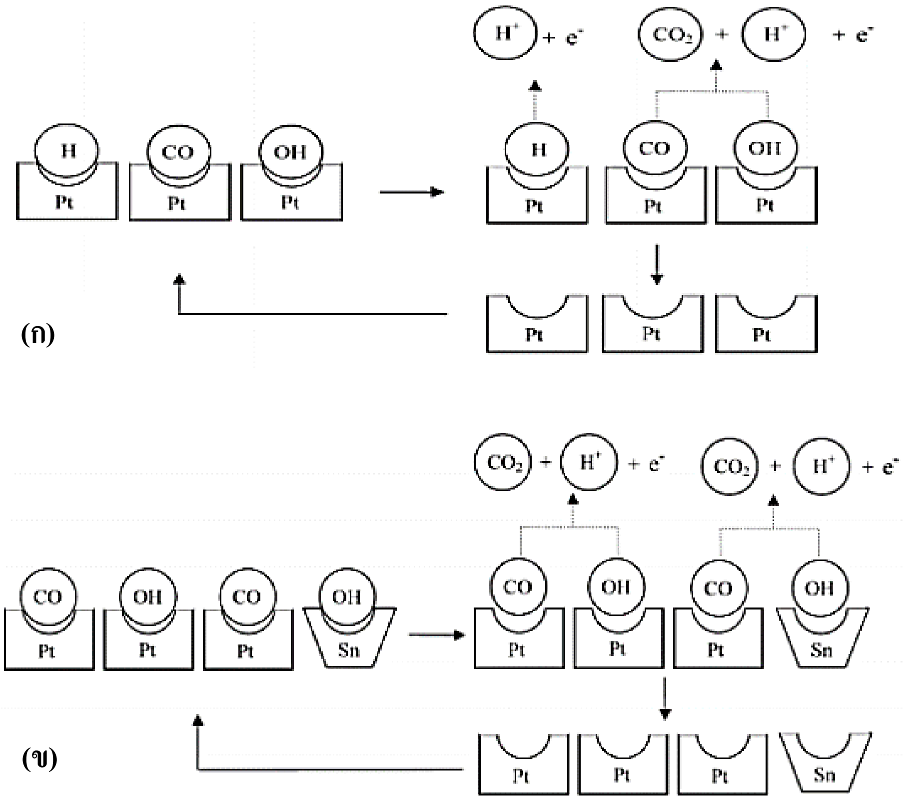
แบบบริดจ์ : $[Pt]_2\text{-}CO + H_2O \longrightarrow 2Pt + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ (2.43)

ทำให้โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนไม่สามารถเข้าไปดูดซับบนพื้นผิวของแพลทินัมเพื่อเกิดการแตกตัวได้ ทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าลดลง นอกจากนี้ยังทำให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนอยู่ในแก๊สไฮโดรเจน มีปริมาณน้อยที่สุดก่อนที่จะส่งเข้าสู่ระบบเซลล์เชื้อเพลิง การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถดำเนินการได้ดังนี้

ก. พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดที่ทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น PtRu/C PtMo/C PtSn/C PtNi/C โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังปฏิกิริยาที่ (2.44) – (2.45) และตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtSn/C แสดงดังภาพที่ 2.28 ซึ่งการออกซิเดชันดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ดีในภาวะที่มีความชื้นในระบบ

$M_e + H_2O \longrightarrow M_e\text{-}OH + e^- + H^+$ (2.44)

$M_e\text{-}OH + Pt\text{-}CO \longrightarrow Pt + M_e + CO_2 + e^- + H^+$ (2.45)



ภาพที่ 2.28 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บน (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn/C [39]

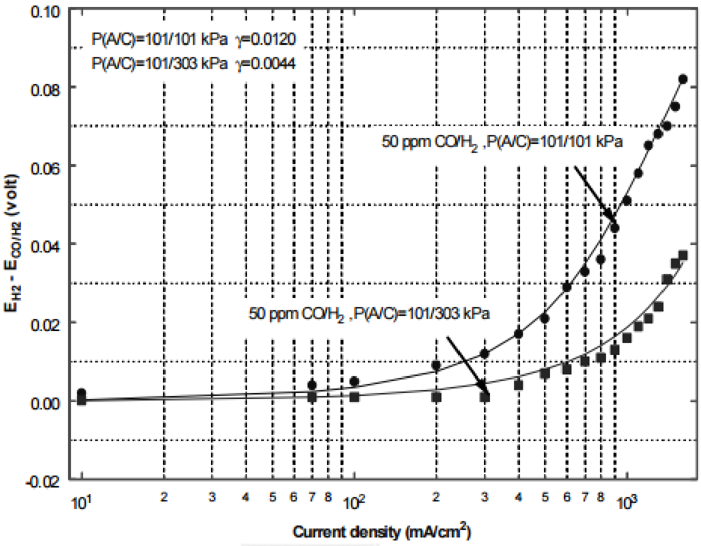
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฐานแพลทินัมที่สามาถทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [40]

Catalyst architecture	Catalyst formula	Electrochemical tests performed	Results and mechanisms
Binary alloys (Pt–M/C)	Pt–Ru/C	PEM fuel cell operation at 85 °C with H_2/x ppm CO Test in 1 M H_2SO_4 in a stream of H_2/x ppm CO	Pt–Ru/C exhibits significant CO and CO_2 tolerance compared to Pt/C due to both electronic and bifunctional mechanisms
	Pt–Mo/C	–PEM fuel cell operation at 85 °C with H_2/x ppm CO –Test in 1 M H_2SO_4 in a stream of H_2/x ppm CO	Pt–Mo/C performs much better (3–4 folds) than Pt–Ru/C. The dominating mechanism is the bifunctional mechanism. Stability is an issue
	Pt–Sn/C	–PEM fuel cell operation at 85 °C with H_2/x ppm CO –Test in 0.5 M H_2SO_4 in a stream of H_2/x ppm CO	Pt–Sn/C exhibits enhanced CO tolerance compared to Pt–Ru/C due to the electronic and bifunctional mechanisms. Stability is an issue
	Pt–Fe/C	–PEM fuel cell operation at 85 °C with H_2/x ppm CO –Test in 0.5 M H_2SO_4 in a stream of H_2/x ppm CO	Superior CO tolerance is observed due to formation of Pt-skin and electronic effect
	Pt–Ni/C	–Test in 0.5 M $HClO_4$ –PEM fuel cell operation at 85 °C with H_2/100 ppm CO	Superior CO tolerance is observed compared to Pt/C
	Pt–W/C	–PEM fuel cell operation at 85 °C with H_2/x ppm CO –Test in 0.5 M H_2SO_4 in a stream of H_2/x ppm CO	Tungsten exhibits a co-catalytic activity for hydrogen oxidation in the presence of CO, although the effect is not as effective as that of Ru
	Pt–Co/C	–Tests under PEMFC operating conditions –Test in 0.05 M H_2SO_4/0.1 M $HClO_4$ in a stream of H_2/x ppm CO	Cobalt shifts the CO oxidation onset potential negatively. Stability is an issue
	Pt–Ce/C	Both fuel cell (80 °C) and electrochemical cell (0.5 M H_2SO_4) were used	Pt–CeO_2/C with 20% Ce content exhibited a very higher CO tolerant activity
	Pt–Pb/C	–Test in 0.1 M sulfuric acid solution	Pt–Pb exhibits lower oxidation onset potential and a higher CO tolerance compared to Pt
Core–shell architecture	PtSn@Pt	–Test in 0.5 M sulfuric acid solution saturated with CO	The core–shell structure presents much higher CO tolerance compared to that of commercial E-TEK PtRu
	Pt_3Fe@Pt	–Test in 0.5 M H_2SO_4 in a stream of H_2/x ppm CO	Superior CO tolerance is observed due to formation of Pt-skin and electronic effect
	Pt@Fe_xO_y		
	Ru@Pt	–Test in at room temperature in 0.5 M $HClO_4$	The CO oxidation onset potential is shifted negatively due to ligand effect
	MoO_x@Pt	–Test in 0.5 M H_2SO_4 at 298 K	MoO_x@Pt core–shell nanoparticles exhibit significantly higher CO tolerance than that of PtRu alloy

ข. การป้อนอากาศปริมาณน้อยเข้าในฝั่งแอโนด (Internal air bleeding method) เพื่อให้แก๊สออกซิเจนข้ามผ่านเมมเบรนจากฝั่งแคโทดมายังแอโนด และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น แต่การทำแบบนี้ต้องเพิ่มความดันฝั่งแคโทดและเมมเบรนต้องบางมาก เพื่อให้แก๊สออกซิเจนเคลื่อนที่ไปที่ฝั่งแอโนดได้ดี โดย Wang และคณะ [41] ศึกษาการออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยแก๊สออกซิเจนที่ฝั่งแอโนด โดยใช้โลหะผสมฐานแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนของแก๊ส

คาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 50 ส่วนต่อล้านส่วน เมมเบรนหนา 5 ไมโครเมตร โดยควบคุมอุณหภูมิภายในของเซลล์เชื้อเพลิงที่ 70 องศาเซลเซียส อุณหภูมิแก๊สไฮโดรเจนฝั่งแอโนด 75 องศาเซลเซียส และฝั่งแคโทดที่ 65 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยให้ความดันที่ต่างกันระหว่างฝั่งแคโทดและฝั่งแอโนดคือ 101/101 กิโลปาสคัล และ 101/303 กิโลปาสคัล ตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มความดันขึ้นแก๊สออกซิเจนจะเคลื่อนซึ่งจากฝั่งแคโทดไปยังฝั่งแอโนดได้เพิ่มขึ้นที่จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นดังภาพที่ 2.29



ภาพที่ 2.29 การเปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสฝั่งแอโนด [41]

ค. การพัฒนาเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงโดย Roswitha Zeis [42] ศึกษาการเตรียมเมมเบรนที่สามารถใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่อุณหภูมิสูง (High-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells; HT-PEMFC) โดยมีการเติมหมู่ฟังก์ชันจำพวกพอลิเบนซิไมด์ดาโซล (Polybenzimidazole; PBI) ทำให้เมมเบรนมีลักษณะพื้นที่ผิวต่างกัน เสถียรที่อุณภูมิสูง นำโปรตอนได้ดีในภาวะที่มีความชื้นต่ำ และช่วยให้กรดฟอสฟอริกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมส่งผลในจลนพลศาสตร์ทางเคมีดีขึ้น

ง. การใช้ปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (CO methanation) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถทำให้แก๊สไฮโดรเจนที่อยู่ในแก๊สผสมมีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังปฏิกิริยาที่ (2.46) – (2.47)

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad (2.46)$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (2.47)$$

จากปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่าการเกิดปฏิกิริยามีเทนสามารถเกิดขึ้นได้เองโดยไม่ต้องมีการเติมแก๊สอื่นเข้าสู่ระบบ และใช้ปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถลดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณมาก แต่ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น ทำให้สูญเสียแก๊สไฮโดรเจนเป็นจำนวนมาก จึงทำให้วิธีการนี้จึงยังไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยานี้เป็นกลุ่มแพลทินัม ซึ่งมีราคาแพงและทำงานที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย

จ. การใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Selective CO oxidation) เป็นวิธีกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้รับความนิยม เนื่องจากให้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีการสูญเสียแก๊สไฮโดรเจนเพียงเล็กน้อย วิธีการนี้จะเติมแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดการเผาไหม้กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่การที่เติมแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ระบบ มีโอกาสที่แก๊สออกซิเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนตามปฏิกิริยาที่ (2.48) – (2.49) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต้องมีความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ปฏิกิริยาที่ 2.48) ได้ดีกว่าปฏิกิริยาการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน (ปฏิกิริยาที่ 2.49) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความสามารถในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำและให้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \quad (2.48)$$

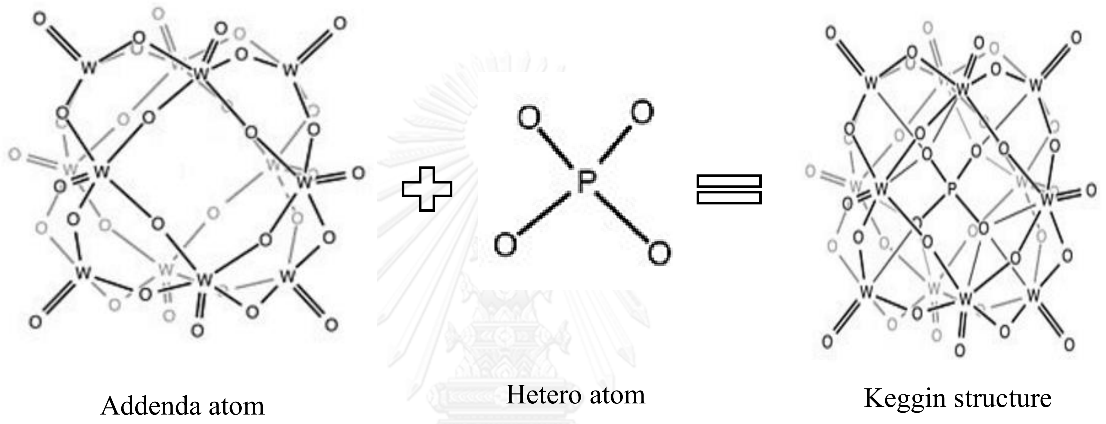
$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \quad (2.49)$$

2.10 เฮเทอโรพอลิแอซิด

เฮเทอโรพอลิแอซิด (Heteropoly acid) สามารถประยุกต์ได้กับงานหลายประเภท เช่น งานทางการแพทย์ การวิเคราะห์เชิงเคมี เทคโนโลยีทางของแข็ง และการเร่งปฏิกิริยา เฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของออกโซแอนไอออน (Oxoanions) ได้เป็นกลุ่มสารประกอบของโลหะ-ออกซิเจน (Metal–oxygen cluster) โลหะส่วนใหญ่ที่ใช้ ได้แก่ วาเนเดียม (V) ไนโอเบียม (Nb) แทนทาลัม (Ta) โมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) เป็นต้น พอลิแอนไอออนเหล่านี้ถูกสร้างโดยเริ่มจากขอบและมุม โดยทั่วไปออกซิเจนในโครงสร้างจะจัดเรียงแบบออกตะฮีดรอน (MO_6) โครงสร้างของเฮเทอโรพอลิแอซิดโดยทั่วไปสามารถอธิบายได้ด้วยสูตรทางเคมีอย่างง่าย คือ $[X_nM_pO_q]^-$ โดยที่ M เป็นโมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) X คือกลุ่มของโลหะแทรนซิชันที่เกิดพันธะกับออกซิเจนด้วยโครงสร้างเตตระฮีดรอน

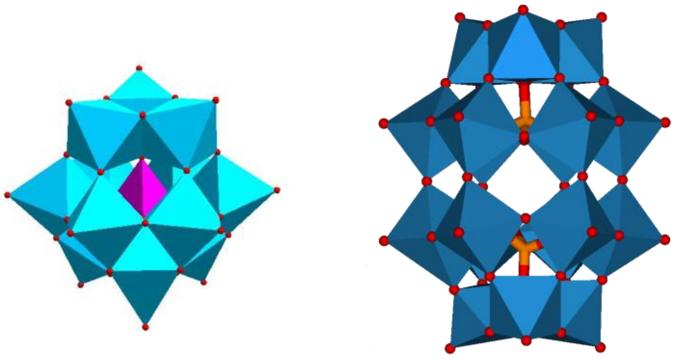
เฮเทอโรพอลิแอซิดชนิดแรกถูกค้นพบโดย Berzelius ในปี ค.ศ. 1826 คือฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$) ต่อมาในปี ค.ศ. 1864 Marignac ได้ค้นพบไอโซเมอร์แบบแอลฟา ($\propto$) และเบต้า (β) ของซิลิโคโมลิบดิกแอซิด ($SiMo_{12}O_{40}^{4-}$) ซึ่งเป็นไอโซเมอร์ของฟอสโฟโมลิบดิกแอซิด ส่วนไอโซเมอร์แบบแอลฟาของฟอสโฟทังสติกแอซิด ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) ถูกค้นพบโดยเค้กกินส์ (Keggin) ซึ่งในปัจจุบันโครงสร้างดังกล่าวถูกรู้จักในชื่อโครงสร้างแบบเค้กกินส์ (Keggin structure)

โครงสร้างแบบเค้กกินส์ประกอบด้วยเฮเทอโรอะตอมเป็นอะตอมที่ล้อมรอบด้วยออกซิเจน 4 ตัว (XO_4) อยู่ตรงกลางและถูกล้อมรอบด้วย Addenda atom หรือมีออกตะฮีดรอนของ MO_6 จำนวน 12 ตัว ดังแสดงในภาพที่ 2.30



ภาพที่ 2.30 โครงสร้างแบบเค้กกินส์ของฟอสโฟทังสติกแอซิด [43]

นอกจากโครงสร้างแบบเค้กกินส์แล้วยังมีโครงสร้างแบบเวลล์-ดอว์สัน (Well-Downson) หรือเวลล์-ดอว์สัน แซนวิช (Well-Downson sandwish) ดังภาพที่ 2.31 เป็นต้น



ภาพที่ 2.31 โครงสร้างแบบเค้กกินส์ เวลล์-ดอว์สัน หรือ เวลล์-ดอว์สัน แซนวิช [44]

เฮเทอโรพอลิแอซิดหรือพอลิออกโซเมทาเลตมีข้อดี คือ สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์ มีเสถียรที่อุณหภูมิสูง และนำโปรตอนได้ดี จึงมีงานวิจัยประยุกต์เฮเทอโรพอลิแอซิดหรือพอลิออกโซเมทาเลต เช่น กรดฟอสโฟโมลิบดิก หรือกรดฟอสโฟวาเนดิกผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนเพื่อออกซิไดซ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ข้อเสียของเฮเทอโรพอลิแอซิด คือ มีสภาพการละลายน้ำสูง และมีพื้นที่ผิวน้อย จึงมีเสถียรภาพและกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ การลดปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการแทนที่ไฮโดรเจนในโครงสร้างเฮเทอโรพอลิแอซิดด้วยแคทไอออน โดยแคทไอออนที่สามารถเติมลงไปมีหลายชนิดแสดงดังตารางที่ 2.5 พบว่าโพแทสเซียมไอออน รูบิเดียมไอออน ซีเซียมไอออน และแอมโมเนียมไอออน มีสมบัติไม่ละลายน้ำ และมีพื้นที่ผิวมาก เหมาะนำมาใช้แทนที่ในโครงสร้างเฮเทอโรพอลิแอซิด เพื่อลดปัญหาการละลายน้ำและเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น [45]

ตารางที่ 2.5 ชนิดและสมบัติของแคตไอออนในสารประกอบเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิด [45]

ชนิดแคทไอออน (Cation)	รัศมีไอออน (Ionic radius, A°)	ความสามารถในการละลาย (Solubility)	พื้นที่ผิว (Surface area, m^2g^{-1})
Li^+	0.68	ละลาย	<10
Na^+	0.97	ละลาย	<10
Ag^+	1.26	ละลาย	<10
Mg^{2+}	0.66	ละลาย	<10
Ca^{2+}	0.99	ละลาย	<10
Cu^{2+}	0.72	ละลาย	<10
Zn^{2+}	0.74	ละลาย	<10
Al^{3+}	0.51	ละลาย	<10
Fe^{3+}	0.64	ละลาย	<10
La^{3+}	1.02	ละลาย	<10
Ce^{3+}	1.03	ละลาย	<10
K^+	1.33	ไม่ละลาย	>100
Rb^+	1.47	ไม่ละลาย	>100
Cs^+	1.67	ไม่ละลาย	>100
NH_4^+	1.43	ไม่ละลาย	>100

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Stanis และคณะ [2] ศึกษาเฮเทอโรพอลิแอซิดโดยใช้ทังสเตน โมลิบดีนัม และวาเนเดียม เข้าแทนที่ลงในโครงสร้าง ซึ่งโครงสร้างของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ใช้ทดสอบ คือ แบบเค้กกิ้นส์ (Keggins Structure) แบบเวล-ดอว์สัน (Wells-Dawson) และแบบเวล-ดอว์สันแซนวิส (Wells-Dawson Sandwich) เตรียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่มีผลต่อความสามารถในการออกซิไดซ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในกระแสป้อนเชื้อเพลิงในปริมาณ 100 ส่วนต่อล้านส่วน พบว่าการใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้านแอโนดในภาวะที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเฉพาะเฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีโครงสร้างแบบเค้กกิ้นส์ การใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีโมลิบดีนัมแทนที่ในโครงสร้างให้ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ เท่ากับ 350 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และที่มีวาเนเดียมแทนที่ลงในโครงสร้างที่มีโมลิบดีนัม 3 อะตอม และ 2 อะตอม ให้ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ เท่ากับ 525 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 410 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ จึงมีความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดี

Choi และคณะ [46] ศึกษาผลของปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีโมลิบดีนัมซึ่งพอกพูนบนแพลทินัม/คาร์บอนระหว่างความเข้มข้นร้อยละ 2-16.7 โดยน้ำหนักที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อนไฮโดรเจน 10-100 ส่วนต่อล้านส่วน พบว่าเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลง เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์แย่งพื้นที่ผิวที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัม นอกจากนี้แพลทินัมบนคาร์บอนที่ผ่านการพอกพูนของเฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเมื่อปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิดมากขึ้น ความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น

Mizuno และ Misono [3] ศึกษาพื้นที่ผิว โครงสร้างรูพรุน และการทำงานของเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิด พบว่าการควบคุมอัตราส่วนระหว่างแคตไอออนต่อเฮเทอโรพอลิแอซิดส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา และการกระจายตัวของแคตไอออนบนโครงสร้างเฮเทอโรพอลิแอซิดดีขึ้น นอกจากนั้นขั้นตอนในการเตรียม เช่น การตกตะกอน การล้าง การทำให้แห้ง ยังส่งผลต่อพื้นที่ผิว ความเป็นผลึก การเกิดรูพรุน และขนาดของอนุภาคในภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันต่ำ ต่อมา Misono [47] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮเทอโรพอลิแอซิดและเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิด พบว่าสารประกอบพวกเฮเทอโรพอลิแอซิดสามารถเกิดปฏิกิริยาที่เฉพาะเจาะจงได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ และยังมีเสถียรภาพที่ดีเมื่อใช้เป็นเวลานาน

Maiyalagan และคณะ [48] ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทิเนียมบนพอลิอะมิโดเอมีน (PtRu-PAMAM) โดยการสังเคราะห์บนเส้นใยคาร์บอนนาโน (Carbon nanofibers) แล้ววิเคราะห์ผลการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลออกซิเดชัน (Methanol oxidation) พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

ได้เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C ซึ่งพิจารณาจากกราฟไซคลิกโวแทมโมแกรม ที่ทดสอบในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายเมทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu-PAMAM/C มีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เท่ากับ 1.36 และ 0.87 ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 3
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทำวิจัย

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (20%wt Pt/C) จากบริษัท ETEK
2. ฟอสโฟโมลิบดิกแอซิดไฮเดรต ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, Phosphotungatic acid hydrate) จากบริษัท Sigma
3. ซีเซียสคาร์บอเนต (Cs_2CO_3, Cesium carbonate) จากบริษัท Aldrich
4. สารละลายเนฟิออน 117 (Nafion117, 5%wt) จากบริษัท Aldrich
5. พอลิเตตระฟลูออโรเอทธิลลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt) จากบริษัท Aldrich
6. ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72) จากบริษัท Cabot
7. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%) จากบริษัท Carlo Erba
8. กรดไนตริก (Nitric acid, 98%) จากบริษัท Lab-Scan
9. กรดซัลฟูริก (H_2SO_4, Sulfuric acid, 98%) จากบริษัท Lab-Scan
10. เมทานอล (CH_3OH, Methanol) จากบริษัท Lab-Scan
11. แก๊สไฮโดรเจน (H_2, Hydrogen, 99.999%) จากบริษัท Praxair
12. แก๊สไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO, Hydrogen/Carbon monoxide, 100 ppm) จากบริษัท Praxair
13. แก๊สออกซิเจน (O_2, Oxygen, 99.999%) จากบริษัท Praxair
14. แก๊สไนโตรเจน (N_2, Nitrogen, 99.99%) จากบริษัท Praxair
15. ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) จากบริษัท Electrochem
16. เมมเบรนเนฟิออน 115 (Nafion 115) จากบริษัท Electrochem
17. น้ำปราศจากประจุ

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath) จากบริษัท CREST
2. ไมโครปิเปต
3. เครื่องชั่งน้ำหนักความละเอียด 4 ตำแหน่ง
4. ตู้อบ

5. โถดูดความชื้น
6. ตู้ดูดความชื้น
7. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression machine) รุ่น LP 20 จากบริษัท LABTECH
8. กระดาษวัดความเป็นกรด-เบส (pH paper) จากบริษัท MACHEREY-NAGEL
9. เตาเผา (Furnace) รุ่น ELF 11/14/201 จากบริษัท CARBOLITE
10. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ
11. ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt ; Counter electrode)
12. ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl ; Reference electrode)
13. เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell ; working area 25 cm^2) จากบริษัท Electrochem
14. เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัย

1. Potentiostst/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 จากบริษัท AUTOLAB
2. Scanning electron microscope (SEM) รุ่น JEM 1230 จากบริษัท Jeol
3. X-rays diffractometer AXS รุ่น D8 Discover จากบริษัท Bruker
4. Transmission electron microscopy (TEM) รุ่น JEM 2010 จากบริษัท Jeol
5. Four point probe รุ่น RM3-AR จากบริษัท Jandel

3.4 วิธีการดำเนินงาน

3.4.1 การปรับสภาพเมมเบรน

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร
2. แช่เมมเบรนในน้ำปราศจากประจุปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
3. นำเมมเบรนที่ได้มาแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ จากนั้นล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำปราศจากประจุ และแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ

4. นำเมมเบรนที่ได้มาล้างสารละลายกรดซัลฟูริกด้วยน้ำปราศจากประจุ จากนั้นนำเมมเบรนแช่ในน้ำปราศจากประจุปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างคลอไรด์ไอออน
5. เก็บเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำปราศจากประจุ เมื่อจะนำมาใช้งานจึงนำเมมเบรนมาวางบนกระจกนาฬิกาและทิ้งเอาไว้ให้แห้งก่อนที่จะนำมาใช้งาน

3.4.2 การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน

1. ผสมผงคาร์บอนวัลแคนกับสารละลายผสมระหว่างกรดไนตริก-กรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรที่ความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร โดยให้สัดส่วนระหว่างสารละลายผสมและคาร์บอนวัลแคนเป็น 70 ต่อ 30 โดยปริมาตรในขวดรูปชมพู่ แล้วใช้อะลูมิเนียมฟอยล์ปิดปากขวดพร้อมทั้งเจาะรู
2. หลังจากนั้นนำของผสมที่ได้จากข้อ 1 ไปทำการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 6 ชั่วโมงแล้วนำของผสมที่ผ่านการเขย่าแล้วทำการปล่อยแก๊สที่เกิดขึ้นใน ตู้ดูดควัน โดยตั้งทิ้งไว้ข้ามคืน
4. นำของผสมระหว่างผงคาร์บอนกับกรดที่ได้ไปล้างด้วยน้ำปราศจากประจุหลายๆครั้ง พร้อม ทั้งวัดสภาพความเป็นกรด-เบสของน้ำล้างด้วยกระดาษลิตมัส จนสภาพความเป็นกรด-เบสที่ได้ใกล้เคียงกับน้ำปราศจากประจุ
5. นำของผสมที่เหลือไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากประจุด้วยกรวยบุชเนอร์
6. นำผงคาร์บอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.4.3 การเตรียม $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

1. ชั่ง HPA ($H_3PMo_{12}O_{40} \bullet nH_2O$) น้ำหนัก 5 กรัม ใส่บีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
2. ชั่ง Cs_2CO_3 สำหรับละลายในน้ำปราศจากประจุ
3. นำน้ำปราศจากประจุปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมลงในข้อ 1 ปั่นกวนให้เข้ากัน ปิดฝาบีกเกอร์ด้วยอะลูมิเนียม ฟลอยด์ที่เจาะรูไว้
4. หลังจากนั้นเติมข้อ 2 ลงในข้อ 3 ปั่นกวนจนสารละลายเข้ากัน
5. ปั่นทิ้งไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
6. อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. นำข้อ 6 ไปบดด้วยครกบดสารให้ละเอียด ใส่ถ้วยเผา

8. นำข้อ 7 ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
9. จะได้ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่อัตราส่วนระหว่าง 1 ถึง 3 เก็บผงไว้ในขวดสีชาเพื่อรอการใช้งาน

3.4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยวิธีอิมแพรกเนชัน

3.4.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C น้ำหนัก 0.5 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
2. ละลาย HPA ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$) ในน้ำปราศจากประจุให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ที่ปริมาตร 5 มิลลิลิตร
3. เทสารในข้อ 1 ผสมลงในสารละลายในข้อ 2 พร้อมทั้งโซนิเคตในอ่างอัลตราโซนิกจนสารละลายรวมเข้ากัน
4. โซนิเคตต่ออีกเป็นเวลา 30 นาที
5. จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกวนเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
6. เมื่อครบ 16 ชั่วโมง นำสารละลายข้อ 5 ไปล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุ จนน้ำล้างตะกอนจนมีความเป็นกรด-เบส ประมาณ 7
7. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. นำตะกอนที่อบแห้งแล้วไปบดให้ละเอียด เก็บในขวดสีชาเพื่อรอการใช้งาน

3.4.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C น้ำหนัก 0.5 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
2. ละลาย $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่อัตราส่วนต่างๆ ในน้ำปราศจากประจุให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก ที่ปริมาตร 5 มิลลิลิตร
3. เทสารในข้อ 1 ผสมลงในสารละลายในข้อ 2 พร้อมทั้งโซนิเคตในอ่างอัลตราโซนิกจนสารละลายรวมเข้ากัน
4. โซนิเคตต่ออีกเป็นเวลา 30 นาที
5. จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกวนเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
6. เมื่อครบ 16 ชั่วโมง นำสารละลายข้อ 5 ไปล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุ จนน้ำล้างตะกอนจนมีความเป็นกรด-เบสเป็นกลาง ประมาณ 7
7. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. นำตะกอนที่อบแห้งแล้วไปบดให้ละเอียด เก็บในขวดสีชาเพื่อรอการใช้งาน

3.4.5 การพอกพูนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนไส้ดินสอ

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 250 มิลลิกรัม ลงในขวดสีชา
2. เติมน้ำปราศจากประจุปริมาตร 440 ไมโครลิตร โซนิเคตเป็นเวลา 5 นาที
3. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 280 ไมโครลิตร โซนิเคตเป็นเวลา 5 นาที
4. เติมสารละลายไอโซโพรพานอลปริมาตร 480 ไมโครลิตร โซนิเคตเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. ชั่งไส้ดินสอ 2B แล้วจดบันทึกค่าที่อ่านได้
6. นำน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทาลงบนไส้ดินสอ 2B โดยวัดจากปลายดินสอขึ้นมา 1.6 เซนติเมตร ทาจนกระทั่งไส้ดินสอมีน้ำหนักเพิ่มขึ้น 15 มิลลิกรัม (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่โหลดลงบนไส้ดินสอ)
7. เป่าให้น้ำหมึกแห้ง เก็บในกล่องดูดความชื้น เพื่อรอการใช้งาน

3.4.6 การศึกษาพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยา

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร
2. นำสารละลายที่ได้ป้อนแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. นำไส้ดินสอที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามาต่อกับวงจรให้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วมาตรฐาน ทั้งหมดจุ่มในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
4. เปิดโปรแกรม GPES พร้อมทั้งกำหนดค่าสำหรับการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยกำหนดช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.2 ถึง 1.23 โวลต์ อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
5. ทำการสแกน 50 รอบแล้วเก็บผลเพื่อคำนวณปริมาณพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

3.4.7 การศึกษาการละลายน้ำของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ น้ำหนัก 0.25 กรัม ตามลำดับ ลงในขวดสีชา
2. ละลายตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ในน้ำปราศจากประจุ 10 มิลลิลิตร
3. สังเกตการละลายของตัวอย่าง ว่าเป็นเนื้อเดียวกันหรือไม่ เก็บผลที่ 3 ชั่วโมง
4. จดบันทึก

3.4.8 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
2. นำสารละลายที่ได้ป้อนแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากป้อนแก๊สให้ผสมสารละลายเมทานอลให้มีความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ใช้แท่งแก้วคนให้เข้ากัน
3. นำไส้ดินสอที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามาต่อกับวงจรให้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วมาตรฐาน ทั้งหมดจุ่มในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร
4. เปิดโปรแกรม GPES พร้อมทั้งกำหนดค่าสำหรับการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยกำหนดช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.2 ถึง 1.23 โวลต์ อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
5. ทำการสแกน 50 รอบแล้วเก็บผลเพื่อคำนวณหาความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.9 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบบนเมมเบรน และขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 250 มิลลิกรัม ลงในขวดสีชา
2. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 440 ไมโครลิตร ลงไปในขวดข้างต้น นำไปโซนิเคตที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 นาที
3. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 280 ไมโครลิตร ลงไปในขวดข้างต้น นำไปโซนิเคตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที
4. เติมสารละลายไอโซโพรพานอลปริมาตร 480 ไมโครลิตร ลงไปในขวดข้างต้น นำไปผ่านโซนิเคตที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. พ่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ในข้อ 4 ลงบนเมมเบรนที่ผ่านการปรับสภาพ โดยพ่นในกรอบที่เตรียมไว้ขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร ในฝั่งแอโนด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
6. ทำซ้ำข้อ 5 จนกระทั่งขั้วไฟฟ้ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 15 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
7. ทำซ้ำข้อ 5 และ 6 ในฝั่งแคโทด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแพทินัมบนคาร์บอนเชิงพาณิชย์

8. นำเมมเบรนที่ได้ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดตัวทำละลายที่หลงเหลือออก
9. หยดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.5 ไมโครลิตร บนผ้าคาร์บอนที่มีชั้นการแพร่แก๊สจำนวน 2 ชิ้น
10. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร ลงบนแผ่นสแตนเลส แล้วนำผ้าคาร์บอนที่หยดเนฟฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางไว้บนแผ่นสแตนเลสโดยหงายด้านที่มีชั้นแพร่แก๊สไว้
11. วางเมมเบรนที่ได้จากข้อ 8 ลงบนผ้าคาร์บอนโดยให้ผ้าคาร์บอนอยู่ตรงตำแหน่งของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
12. ปิดด้วยแผ่นเทฟลอนแล้วจึงนำผ้าคาร์บอนอีกข้างวางลงในช่องของแผ่นเทฟลอนโดยให้ทับกับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
13. ประกบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่นก่อนนำไปกดทับด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยใช้อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส แรงอัด 65 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 150 วินาที
14. จะได้ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนออกมาให้นำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น เพื่อรอการใช้งาน

3.4.10 การทดสอบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยว

1. ประกอบขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนที่ได้มาจากข้อ 3.4.9 เข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้งสองด้าน
2. นำปะเก็นยางซิลิโคนมาวางคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนกับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้งสองด้านเพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส
3. ประกบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยแผ่นให้ความร้อนก่อนใช้น็อตขันยึดทุกส่วนเข้าด้วยกัน
4. ใช้ประแจปอนด์เพื่อยึดทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบ
6. ตรวจสอบวาล์วต่างๆ ให้เปิด-ปิดในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยให้ไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ปิดวาล์วขาออกให้เรียบร้อย (Relieve valve) ให้เรียบร้อย
7. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ

8. ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความชื้นให้มีระดับที่เหมาะสม
9. เชื่อมต่อสายไฟระหว่างเครื่องอิเล็กโทรนิกส์โหลด (Electronic load) เข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้าง
10. ติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิง
11. เปิดเครื่องอิเล็กโทรนิกส์โหลด
12. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนโดยให้ความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
13. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมีอัตราการไหล อยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
14. สังเกตค่าความต่างศักย์ที่แสดงอยู่ รอจนกระทั่งไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ เรียกค่าที่ได้ว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด
15. ตั้งค่าความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ โดยส่วนนี้เซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
16. เมื่อครบเวลา บันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า วงจรเปิด
17. ทำการทดสอบซ้ำอีก 3 รอบ
18. คำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อนำไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปกราฟโพลาไรเซชันของระบบ
19. ถอดการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง
20. ทำการทดลองซ้ำโดยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนคาร์บอนมอนอกไซด์มีอัตราการไหล อยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน แทนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนเก็บข้อมูล

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติม $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ความเข้มข้น 100 พีพีเอ็ม ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ซึ่งแบ่งขอบเขตของการทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของร้อยละโดยน้ำหนักของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ต่อการทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของการเติมซีเซียมไอออน (Cs^+) แทนที่ไฮโดรเจนไอออนในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ซึ่งผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

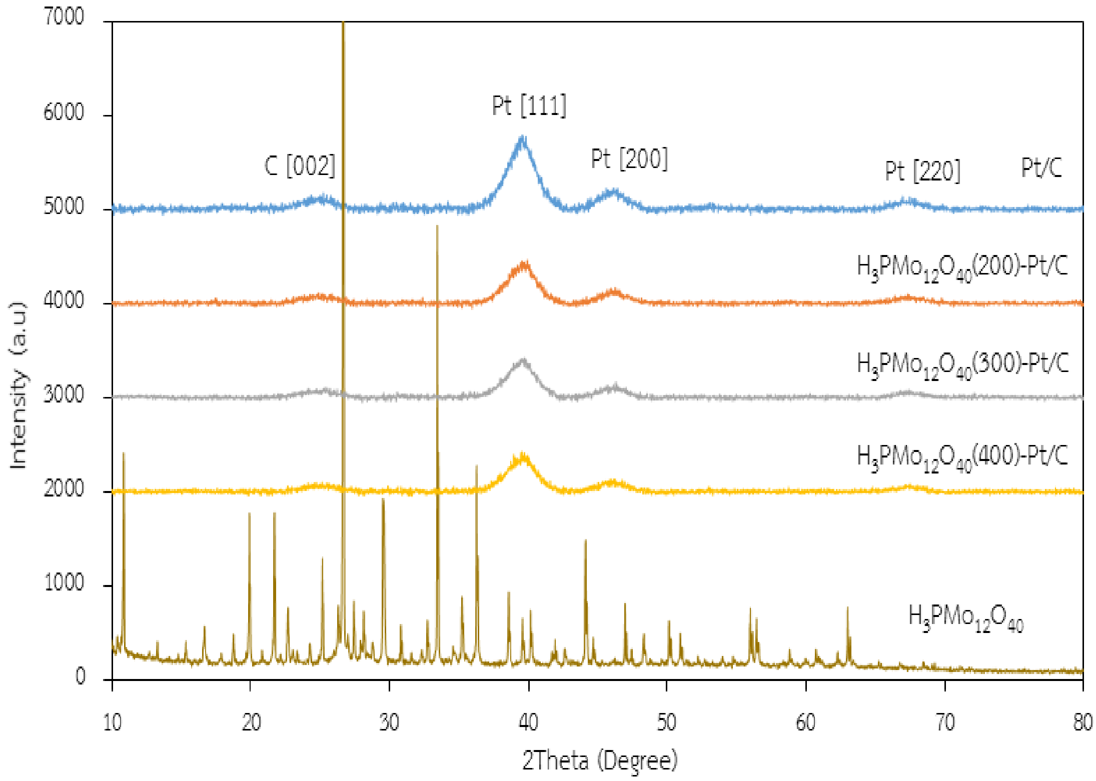
4.1 ผลของร้อยละโดยน้ำหนักของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

4.1.1 โครงสร้าง อัตตราส่วน และสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C และพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา

ภาพที่ 4.1 แสดงผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์จะแสดงพีกหลักที่มุม 2θ เท่ากับ 39.74° 46.28° และ 67.45° ตามลำดับ ซึ่งพีกทั้งสามจะแสดงถึงระนาบ [111] [200] และ[220] ของแพลทินัมที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC)

ส่วนผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C จะแสดงพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเช่นกัน เนื่องจาก $H_3PMo_{12}O_{40}$ มีการละลายน้ำสูง กระจายตัวได้ดี ใช้ในปริมาณเพียงเล็กน้อย และมีขนาดเล็กมากบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จึงไม่สามารถเห็นพีกของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

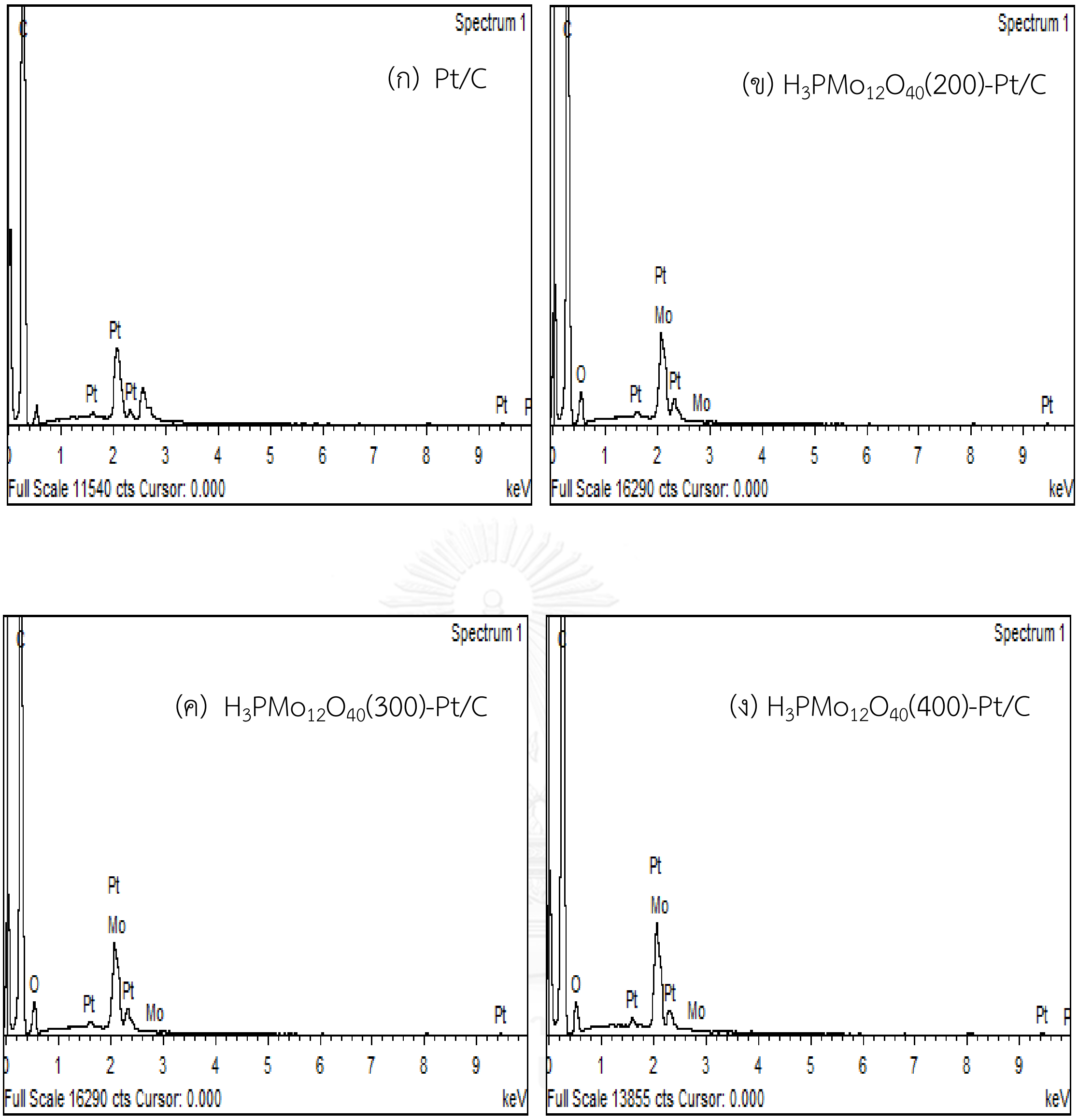
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C, $H_3PMo_{12}O_{40}$ เชิงพาณิชย์ และ $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่สังเคราะห์ขึ้น

อย่างไรก็ดีการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ อยู่จริง เนื่องจากไม่ปรากฏพีกของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ เพื่อยืนยันว่ามี $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จริง จึงทำการวิเคราะห์ร้อยละของธาตุที่มีอยู่ในองค์ประกอบ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิค EDX

จากภาพที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ทุกตัวมีโมลิบดีนัมซึ่งเป็นโลหะแทรนซิชันที่มีอยู่ในโครงสร้างของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ และแพลทินัมอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน จึงเป็นการช่วยยืนยันได้ว่ามี $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จริง และจากภาพที่ 4.3 ซึ่งแสดงภาพถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคแพลทินัมมีการกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนสูง เนื่องจากอนุภาคของแพลทินัมมีขนาดอนุภาคเล็กมาก เมื่อเติม $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบการเกาะกลุ่มกันมากขึ้นของอนุภาคสีดำซึ่งอาจเป็นไปได้ทั้ง Pt และ $H_3PMo_{12}O_{40}$ เนื่องจากมีธาตุน้ำหนักสูงทั้งคู่ขนาดของอนุภาคจึงดูใหญ่ขึ้น แต่ยังคงมีการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับคาร์บอน

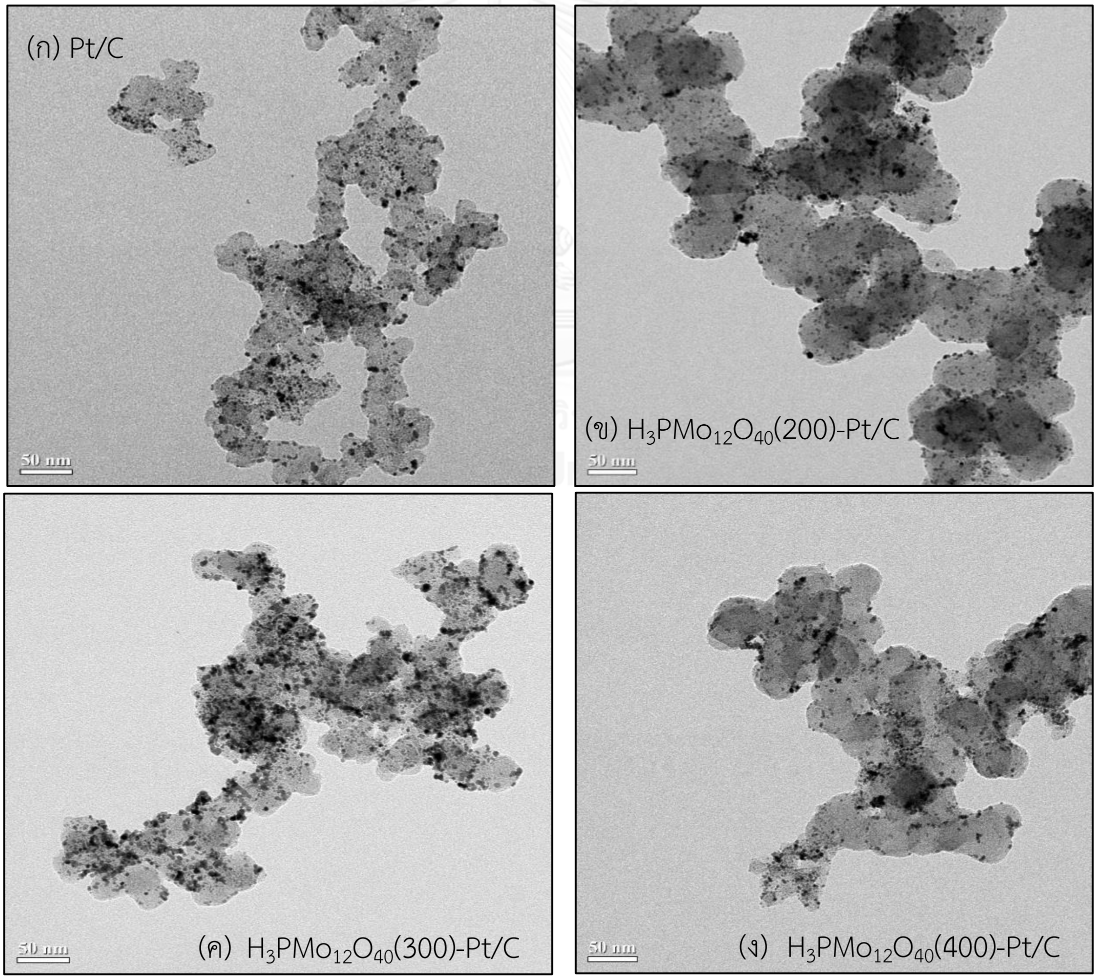


ภาพที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$(200)-Pt/C (ข) $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ค) $H_3PMo_{12}O_{40}$(400)-Pt/C ด้วยเทคนิค EDX

ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพื่อให้ทราบปริมาณที่แท้จริงของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ นั้นกระทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากพีกของ Pt และ Mo ซึ่งซ้อนทับกันบางส่วน ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ที่ใช้เพิ่มขึ้น แนวโน้มของโลหะที่อยู่ในโครงสร้างของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ซึ่งในที่นี่คือโมลิบดีนัมมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน

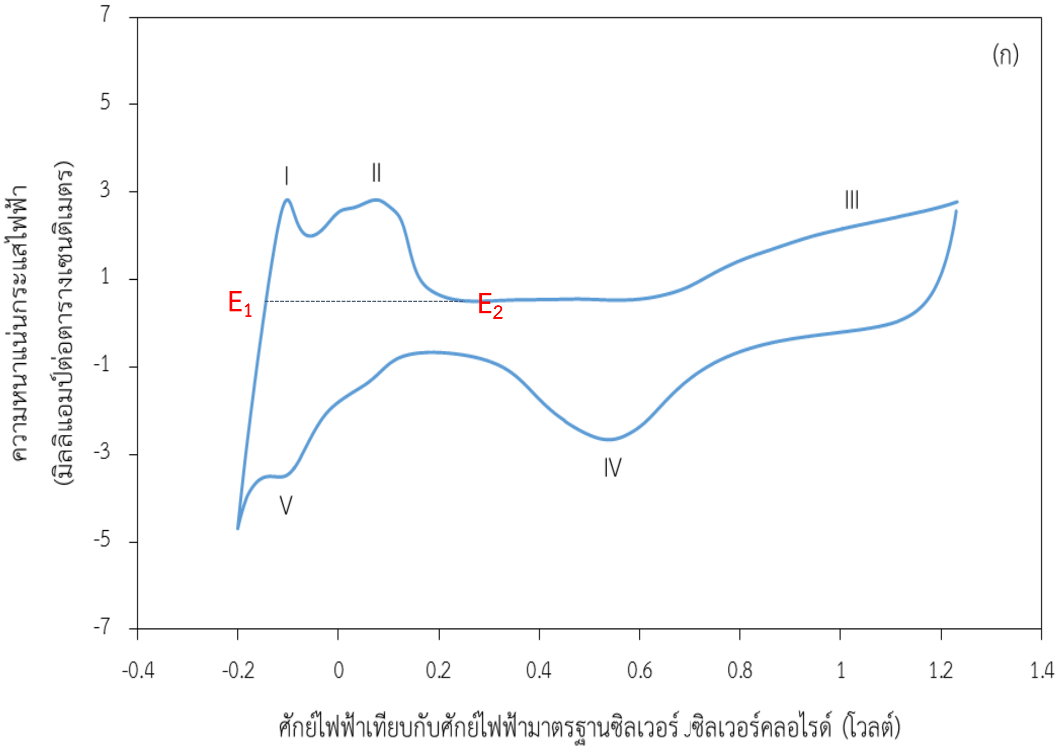
ตารางที่ 4.1 ปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอมของธาตุ ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C

ปริมาณความเข้มข้นของเฮเทอโรพอลิแอซิดในสารละลาย (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอม				อัตราส่วน Mo : Pt ร้อยละโดยอะตอม	ขนาดอนุภาคของ Pt (นาโนเมตร)
	Pt	Mo	O	C		
200	0.96	0.31	5.55	93.18	0.32	3.63
300	1.00	0.37	6.69	91.94	0.37	3.53
400	1.05	0.46	5.17	93.32	0.44	3.68

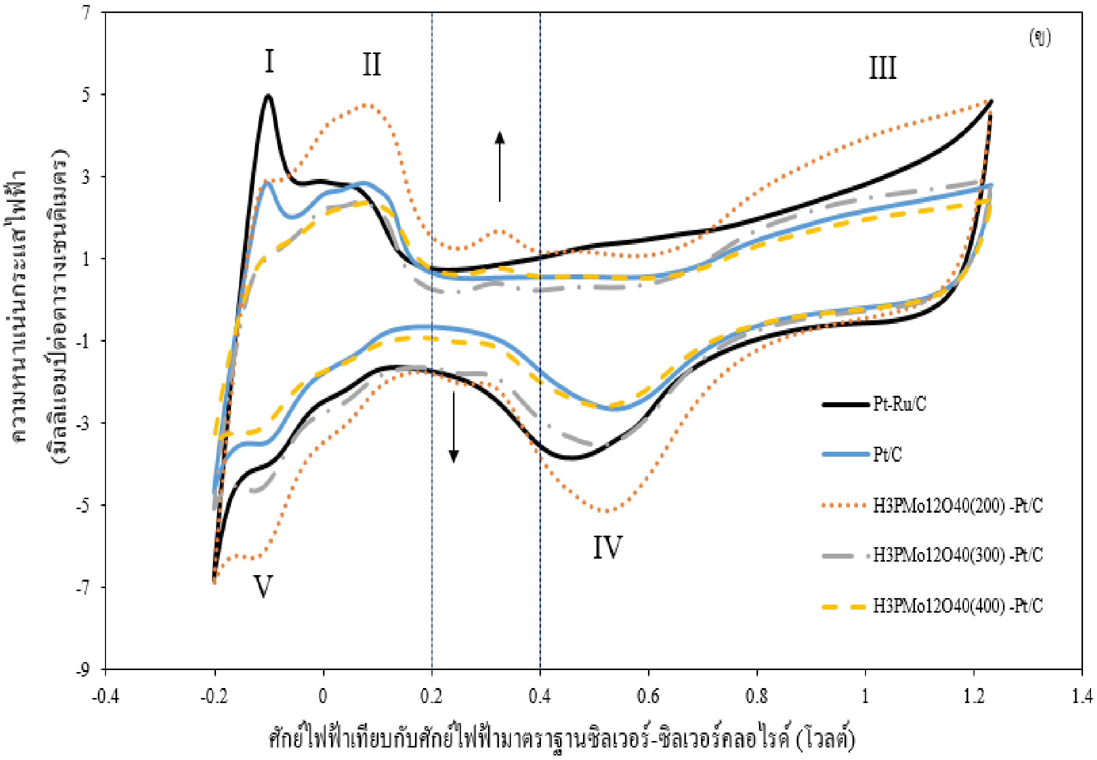


ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (ก) Pt/C, (ข) $H_3PMo_{12}O_{40}$(200)-Pt/C, (ค) $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ง) $H_3PMo_{12}O_{40}$(400)-Pt/C

ภาพที่ 4.4 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก พบว่ารูปแบบของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีลักษณะต่างกัน กล่าวคือไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์จะปรากฏพีกหลักจำนวน 4 พีก (ภาพที่ 4.4 (ก)) คือ พีก I และ II ทีศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ แสดงถึงพีกการคายซับของไฮโดรเจนบนแพลทินัมในระนาบ [110] และ [100] ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 ถึง 0.4 โวลต์ จะเกิดเป็นชั้นประจุไฟฟ้าคู่ (Double layer region) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการสะสมของประจุอยู่ที่ผิวหน้าสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า โดยประจุส่วนนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยา พีกที่ III ปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.6 ถึง 0.9 โวลต์ แสดงถึงการดูดซับออกซิเจนบนพื้นผิวของแพลทินัม (Pt-O formation) ส่วนพีกที่ IV ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.4 ถึง 0.6 โวลต์ แสดงถึงการดูดซับออกซิเจนบนพื้นผิวของแพลทินัม หรือเรียกว่าการรีดักชันของออกซิเจน (Pt-O reduction) ส่วนพีก V ซึ่งปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 ถึง -0.1 โวลต์ แสดงการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C (ต่อ)



ภาพที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C

ส่วนไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 แสดงพีกที่สำคัญในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ ซึ่งเป็นการคายซับของไฮโดรเจนและที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.2 ถึง 0.4 โวลต์ แสดงถึงเอกลักษณ์ของเฮเทอโรพอลิแอซิด คือโปรตอน เนื่องจากสมบัติของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่มีความเป็นกรดแบบเบรินสเตด (Bronsted acid) ที่ให้โปรตอน เมื่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เพิ่มมากขึ้นทำให้พีกดังกล่าวขยายขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.5 (ข)

พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของพีกการคายซับของไฮโดรเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.1 โวลต์ ดังสมการที่ (4.1) - (4.2)

$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \tag{4.1}$$

$$Q = \frac{1}{v}\int_{E1}^{E2}(I - I_{dl})dE \tag{4.2}$$

เมื่อ *ECSA* คือพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม) *Q* คือประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์) 210 คือค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) และ C_L คือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) v คืออัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (โวลต์ต่อวินาที) I คือกระแสไฟฟ้า(แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) I_{dl} คือกระแสไฟฟ้าที่ชั้นประจุคู่ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 123.9 74.5 และ 58.1 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัมตามลำดับ (ตารางที่ 4.2) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(200) - Pt/C จะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt-Ru/C เชิงพาณิชย์ประมาณ 1.37 และ 1.23 เท่าตามลำดับ เนื่องจากการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ร้อยละ 200 โดยน้ำหนัก จะช่วยในการเพิ่มค่าการนำอิเล็กตรอนได้จึงทำให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นสูง แต่เมื่อการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ร้อยละโดยน้ำหนักมากเกินไปจะบดบังการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทำให้พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาลดลง (ตารางที่ 4.2)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C และ $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)	สภาพการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร)	I_f/I_b	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์		ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์	
				บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (100 ส่วนในล้านส่วน และออกซิเจน) (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (100 ส่วนในล้านส่วน และออกซิเจน) (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
Pt/C	90.3	2.824	0.821	389	26.67	11	3.6
PtRu/C	100.2	9.331	1.638	392	64.67	11.90	2
$H_3PMo_{12}O_{40}$ (200)-Pt/C	123.9	11.669	0.884	327	32.67	7.5	2
$H_3PMo_{12}O_{40}$ (300)-Pt/C	74.5	8.503	1.588	277	44.00	6.5	0
$H_3PMo_{12}O_{40}$ (400)-Pt/C	58.1	8.031	0.854	214	32.00	4	0

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.1.2 ความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทานอล/กรดซัลฟูริก

การศึกษาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดำเนินการทดสอบในสารละลายผสมระหว่างเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ด้วยเทคนิคไซคลิกโวแทมเมทรี เนื่องจากเมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สารประกอบต่างๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ กรดฟอร์มิก และฟอร์มอลดีไฮด์ [25]

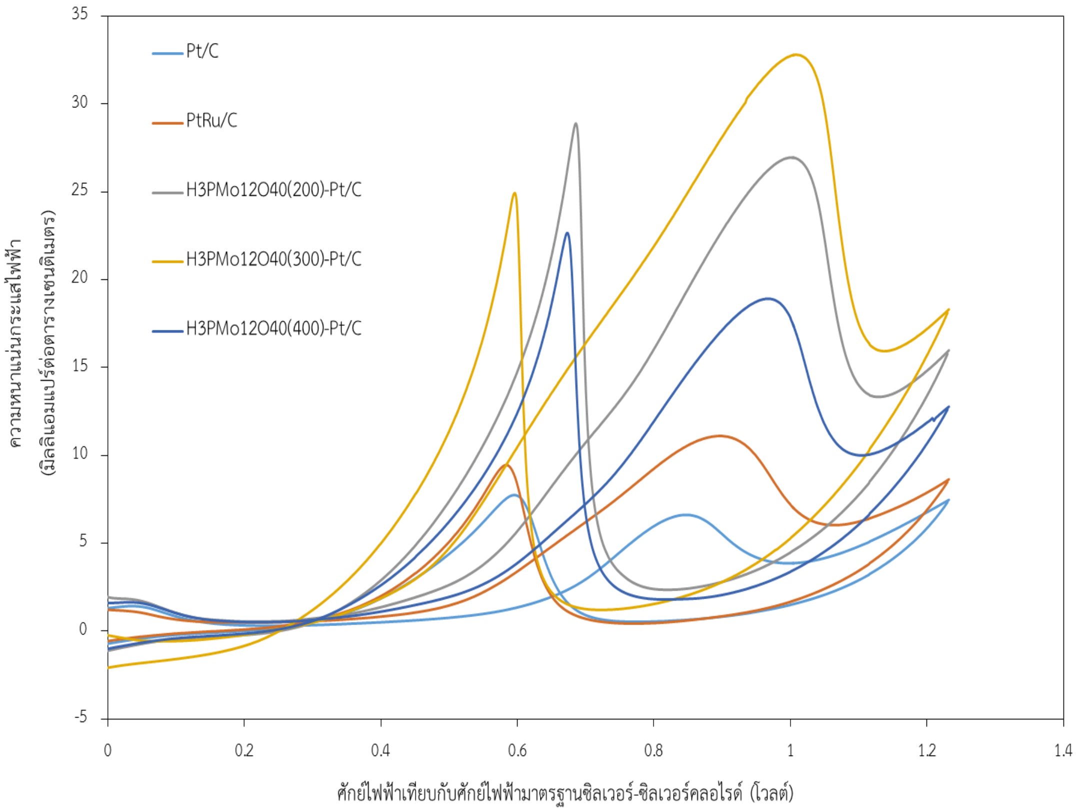
ภาพที่ 4.6 แสดงกราฟไซคลิกโวแทมเมทรีของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลและปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ในสารละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดซัลฟูริก โดยการทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากอัตราส่วนระหว่างกระแสไฟฟ้าสูงสุดของการกราดไปข้างหน้าและกระแสไฟฟ้าของการกราดย้อนกลับ (I_f/I_b) จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์มีค่า I_f/I_b ต่ำสุด แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยที่สุด เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะปกคลุมผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทำให้พื้นที่เกิดปฏิกิริยาลดลง และทำให้โอกาสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้น เช่น เมทานอล หรือไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงได้ลดลง แต่เมื่อพิจารณาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C สามารถทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากการมีอยู่ของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ในโครงสร้างโลหะแพลทินัมมีผลในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C แสดงดังสมการที่ (4.3) – (4.4) [46]

$$CO + H_2O + 2[PMo_{12}O_{40}]^{3-} \longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2[PMo_{12}O_{40}]^{4-} \quad (4.3)$$

$$[PMo_{12}O_{40}]^{4-} \longrightarrow [PMo_{12}O_{40}]^{3-} + e^- \quad (4.4)$$

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ต่อความทนคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(200)-Pt/C จะทำเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อย เนื่องจากปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยามีจำนวนมาก เพราะฉะนั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลือจากปฏิกิริยาออกซิเดชันกับเฮเทอโรพอลิแอซิดจึงเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมปกคลุมพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ทำให้ความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C จะมีความทนแก๊ส

คาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดโดยให้ค่า I_f/I_b เท่ากับ 1.588 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีสัดส่วน $H_3PMo_{12}O_{40}$ และพื้นที่ผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงมีค่าสูงสุด แต่เมื่อพิจารณาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(400)- Pt/C พบว่าปริมาณที่มากเกินและขนาดของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ทำให้เกิดการบดบังบริเวณการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จึงลดลง ส่งผลให้ความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง จากการศึกษาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C พบว่าปริมาณ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ที่เหมาะสมคือร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก ($H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C) ซึ่งให้ค่า I_f/I_b เท่ากับ 1.588 ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ประมาณ 1.93 เท่า และมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์

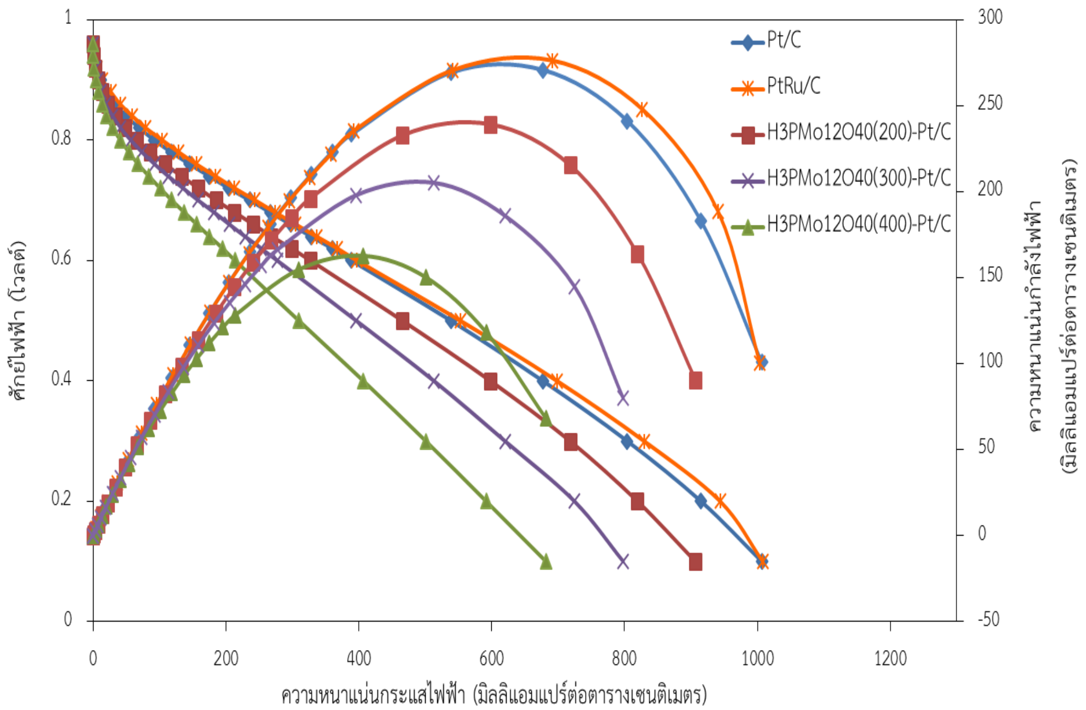


ภาพที่ 4.6 ไซคลิกโวแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ในสารละลายผสมระหว่างเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

4.1.3 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

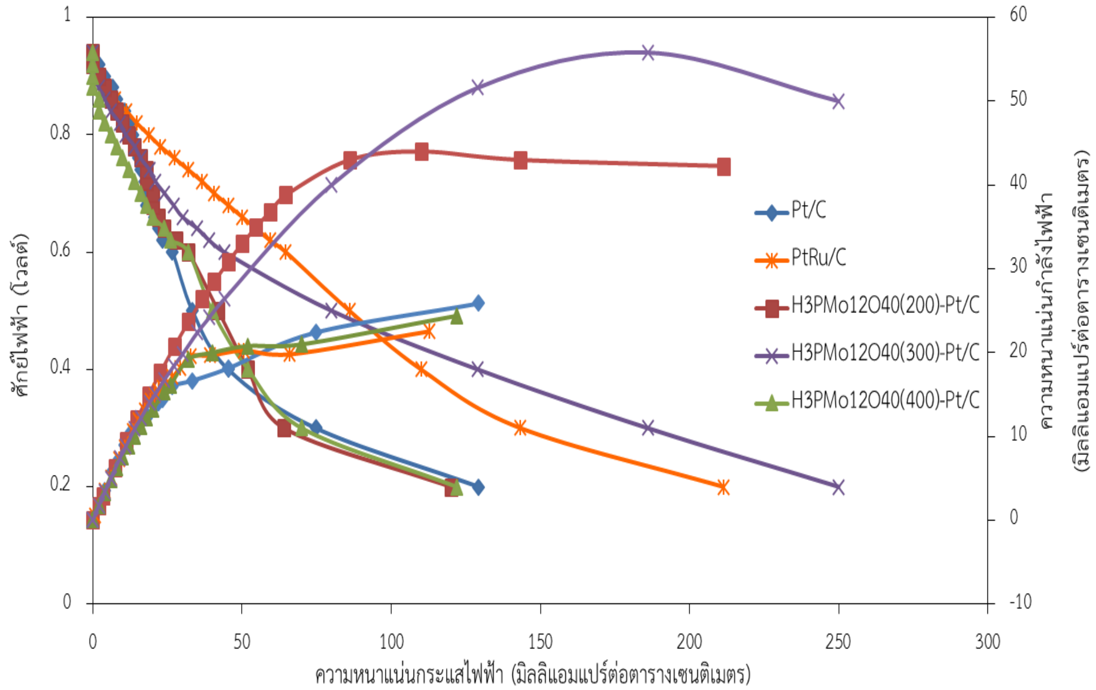
กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ สามารถแสดงผลออกมาในรูปของกราฟโพลาไรเซชัน ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า งานวิจัยนี้ทำการทดสอบภายในบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน และภายในบรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน

ภาพที่ 4.7 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแอโนด และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เป็นขั้วแคโทด ทดสอบในแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.959 0.960 0.958 0.965 และ 0.961 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจึงไม่ส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 389 392 327 277 และ 214 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะมีค่ากัมมันตภาพสูงที่สุด เนื่องจากผลของการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดไม่ได้ช่วยเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ จะมีค่ากัมมันตภาพสูงสุด เนื่องจากสมบัติความเป็นโลหะผสมและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C



ภาพที่ 4.7 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ภายในภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน

ภาพที่ 4.8 แสดงสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบภายในบรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.955 0.954 0.957 และ 0.948 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิงไม่ได้ส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 26.67 64.67 32.67 44 และ 32 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2) ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก มีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังปฏิกิริยาที่ (4.3) – (4.4)



ภาพที่ 4.8 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก ภายในบรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2 ผลของการเติมซีเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C

4.2.1 การทดสอบการละลายน้ำของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

เนื่องจาก $H_3PMo_{12}O_{40}$ มีข้อเสียคือมีสภาพการละลายน้ำสูงและมีพื้นที่ผิวน้อยจึงมีเสถียรภาพและกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ การลดปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการแทนที่ไฮโดรเจนในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ ด้วยแคทไอออน เช่น โพแทสเซียมไอออน (K^+) รูบิเดียมไอออน (Rb^+) ซีเซียมไอออน (Cs^+) และแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ซึ่งมีสมบัติไม่ละลายน้ำและการมีพื้นที่ผิวมากจึงเหมาะในการนำมาใช้แทนที่ในโครงสร้างเฮเทอโรพอลิแอซิดเพื่อลดปัญหาการละลายน้ำและเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น [53] งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการแทนที่ของ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$

จากภาพที่ 4.9 พบว่า $H_3PMo_{12}O_{40}$ จะละลายน้ำได้ดีกว่า $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ เนื่องจากการแทนที่ของ Cs^+ ส่งผลต่อสมบัติเดิมของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ยิ่งมีการแทนที่ไฮโดรเจนไอออนในโครงสร้างเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการละลายน้ำจะลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ภาพที่ 4.9 เปรียบเทียบการละลายน้ำของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

ตารางที่ 4.3 การละลายน้ำของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

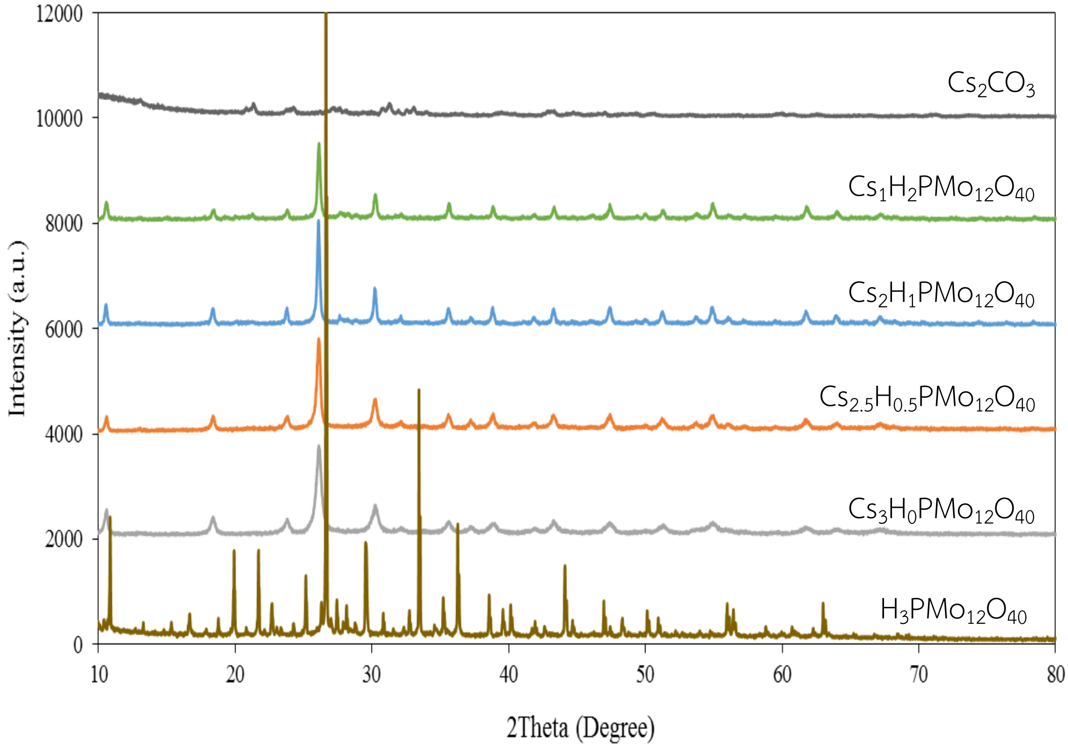
ตัวเร่งปฏิกิริยา	การละลาย (มิลลิกรัมต่อชั่วโมง)
$H_3PMo_{12}O_{40}$	27.78 ± 6.24
$Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$	12.97 ± 1.15
$Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$	12.61 ± 1.33
$Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$	11.59 ± 1.84
$Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$	11.30 ± 1.94

4.2.2 โครงสร้าง อัตตราส่วน และสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C

ภาพที่ 4.10 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ Cs_2CO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ พบว่า $H_3PMo_{12}O_{40}$ เชิงพาณิชย์จะแสดงพีกหลักที่มุม 2θ เท่ากับ 26.59^o 33.39^o และ 36.21^o ตามลำดับ ในขณะที่ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ จะแสดงพีกที่มุม 2θ ลดลง แสดงว่ามีการแทนที่ของ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ จริง เนื่องจากที่มุม 2θ ลดลง ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (*d*-spacing) มีค่าห่างมากขึ้น ตามสมการของแบรก (Bragg equation) (สมการที่ 4.5) ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของ Cs^+ ที่มีขนาดอะตอมใหญ่กว่าไฮโดรเจนไอออนในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$

$$2D\sin\theta = n\lambda \tag{4.5}$$

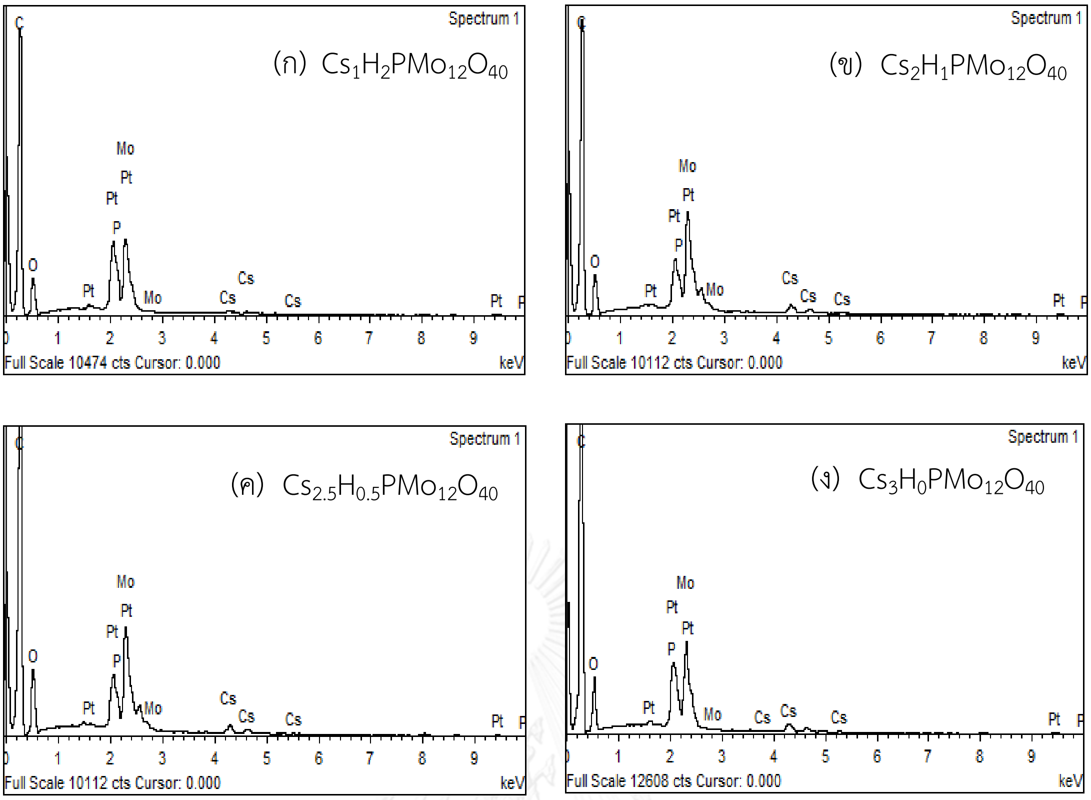
เมื่อ D คือระยะห่างระหว่างระนาบในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice) 2θ คือผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ n คือจำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกันมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3...



ภาพที่ 4.10 โครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ เชิงพาณิชย์ Cs_2CO_3 เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่สังเคราะห์ขึ้น

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่สามารถบอกได้ว่ามี Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ อยู่จริง เพราะไม่มีแบบรูปการเลี้ยวเบนมาตรฐานบนฐานข้อมูลใดใด จึงทำการวิเคราะห์ร้อยละของธาตุที่มีอยู่ในองค์ประกอบ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ด้วยเทคนิค EDX

จากภาพที่ 4.11 พบว่า $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ทุกตัวมีซีเซียม ฟอสฟอรัส โมลิบดีนัม และออกซิเจนกระจายตัวอยู่จึงเป็นการช่วยยืนยันได้ว่ามีการแทนที่ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ จริง จากตารางที่ 4.4 พบว่าปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอมของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่สังเคราะห์ขึ้นมีค่าตรงตามอัตราส่วนที่ต้องการโดยสามารถคำนวณได้จากร้อยละโดยอะตอมของฟอสฟอรัสในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ เป็นหลัก เนื่องจากมีฟอสฟอรัสในโครงสร้างเพียงตัวเดียว จึงยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่เตรียมขึ้นนั้นมีอัตราส่วนระหว่าง $Cs^+ : H^+$ ดังนี้ 1:2 2:1 2.5:0.5 และ 3:0 โดยอะตอมเท่ากับที่ต้องการจริง



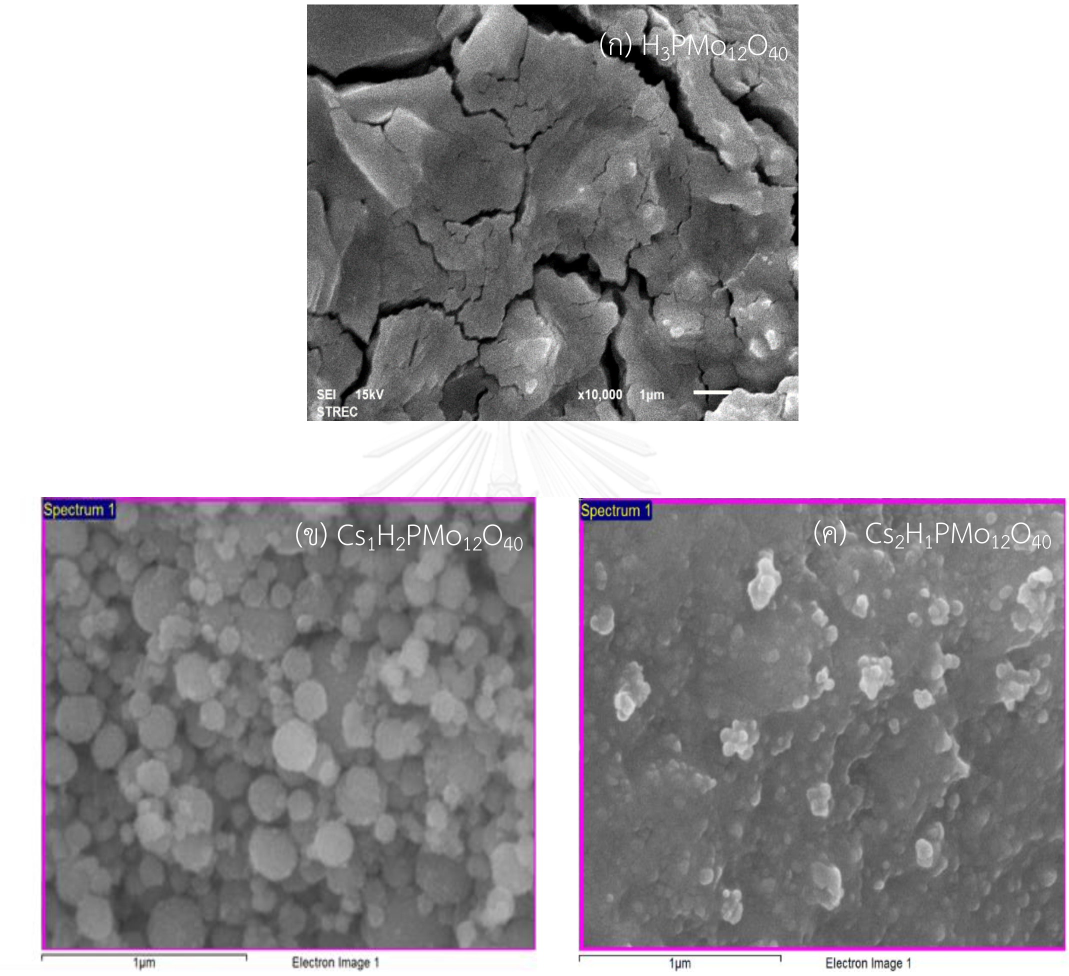
ภาพที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ (ก) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$ (ข) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$ (ค) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ และ (ง) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$ ด้วยเทคนิค EDX

ตารางที่ 4.4 ปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

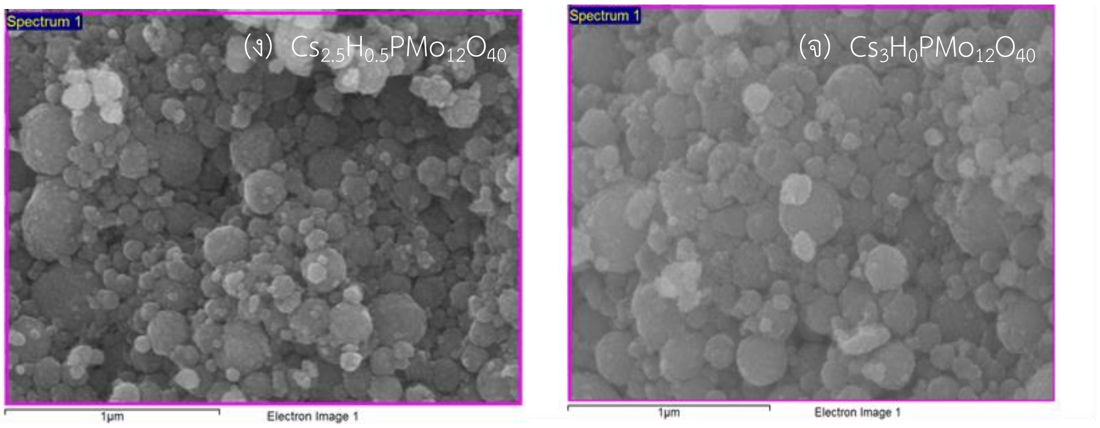
CHULALONGKORN UNIVERSITY

เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิด	ปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอม				ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
	Cs	P	Mo	O	
$H_3PMo_{12}O_{40}$	-	1	12	40	83.51
$Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$	1.21	1	11.29	60.03	34.76
$Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$	2.07	1	13.83	35.45	37.95
$Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$	2.49	1	12.26	40.12	27.49
$Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$	3.38	1	15.56	52.41	19.29

ภาพที่ 4.12 แสดงภาพถ่ายของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าลักษณะของอนุภาคของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ จะมีพื้นผิวเรียบ และเมื่อเติม Cs^+ ลงในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ อนุภาคที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นทรงกลม

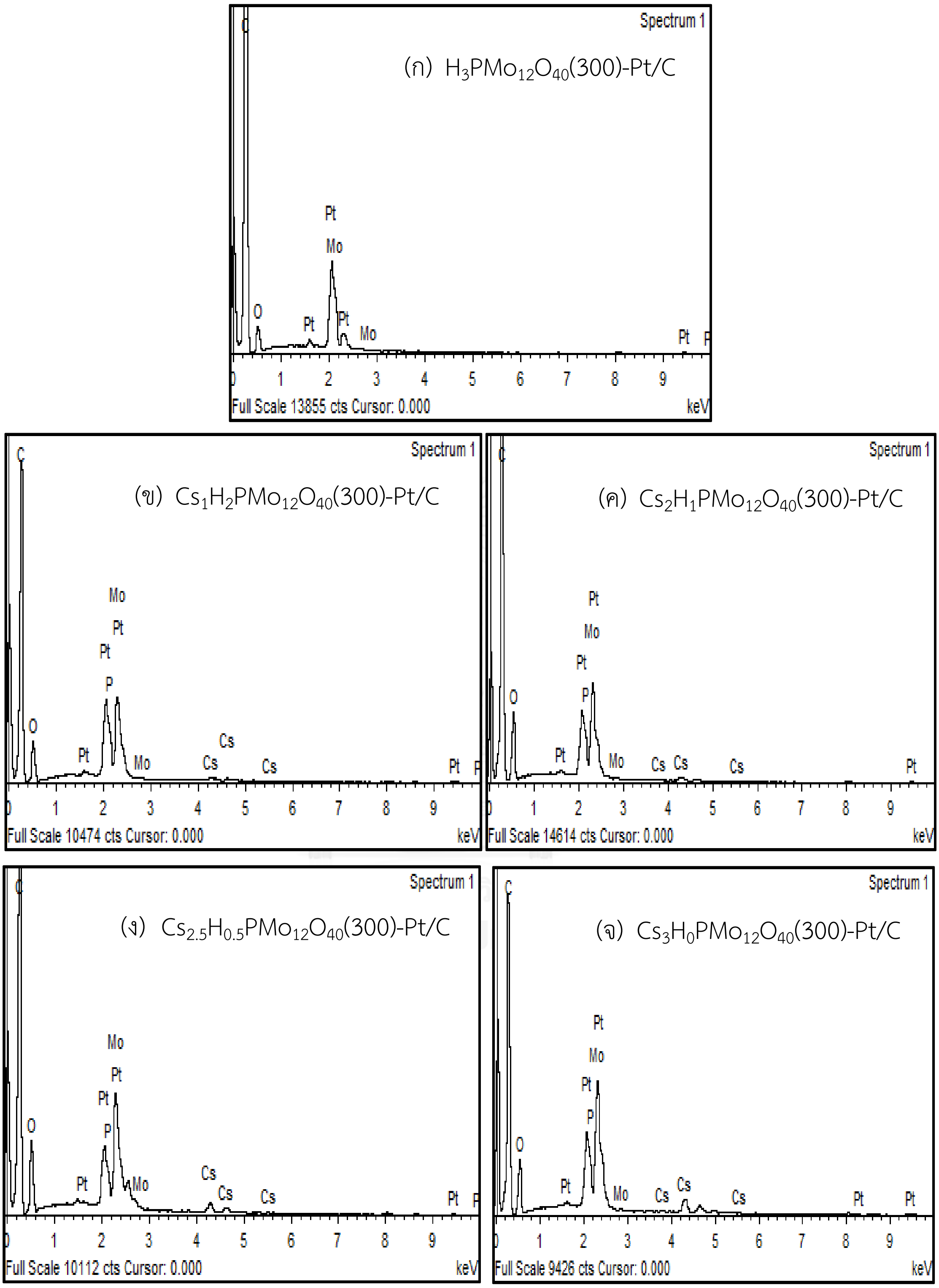


ภาพที่ 4.12 ภาพถ่ายของ $H_3PMo_{12}O_{40}$, เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ข) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$ (ค) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$ (ง) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$, และ (จ) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$ (ต่อ)



ภาพที่ 4.13 ภาพถ่ายของ $H_3PMo_{12}O_{40}$, เกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ข) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$ (ค) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$ (ง) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$, และ(จ) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$

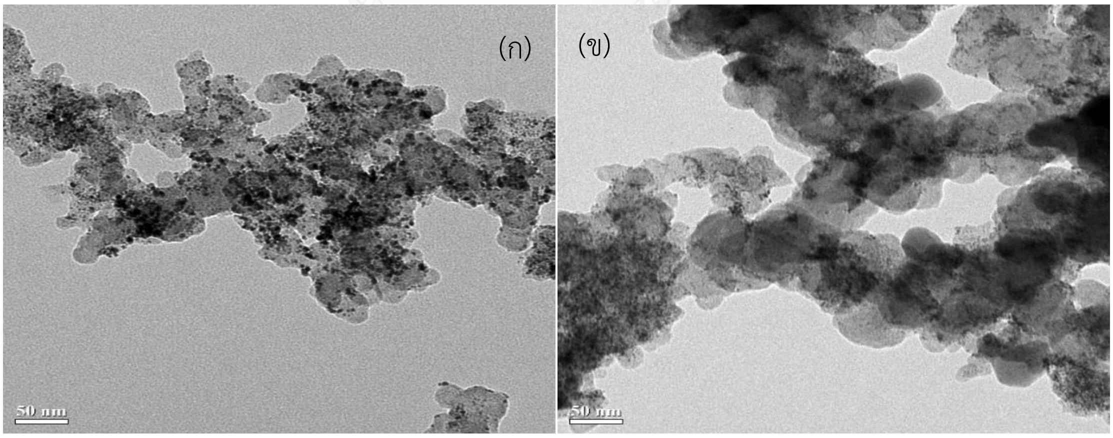
ภาพที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิค EDX พบว่ามี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จริง และมีปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอมของธาตุต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.5 โดยการกระจายตัวของ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีลักษณะเป็นกลุ่มที่มีขนาดใหญ่ กระจายตัวเต็มพื้นที่ ดังภาพที่ 4.15 เมื่อนำ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ไปวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าพีกที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นพีกของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ และพีก Cs_2CO_3 ปรากฏร่วมอยู่ด้วย โดยพีกจะเลื่อนไปทางซ้ายที่ 2θ มีค่าน้อยลง แสดงว่าระยะห่างระหว่างผลึกมีค่ามากขึ้น เนื่องจากการแทนที่ของ Cs^+ ที่มีขนาดใหญ่กว่าไฮโดรเจนไอออนในโครงสร้างของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ทำให้ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่ได้มีขนาดใหญ่และบดบังพีกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ดังภาพที่ 4.17



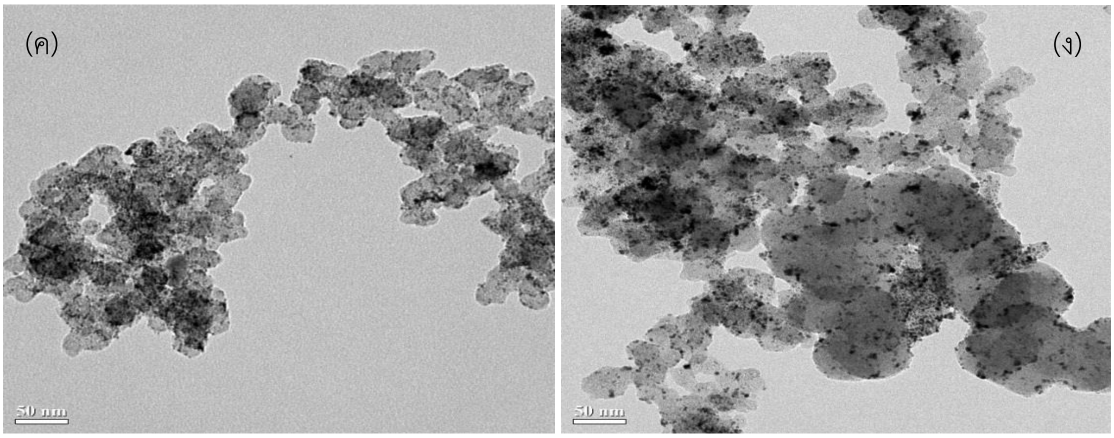
ภาพที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ข) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ค) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ง) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (จ) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C

ตารางที่ 4.5 ปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอมในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ และขนาดผลึกของเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ - Pt/C

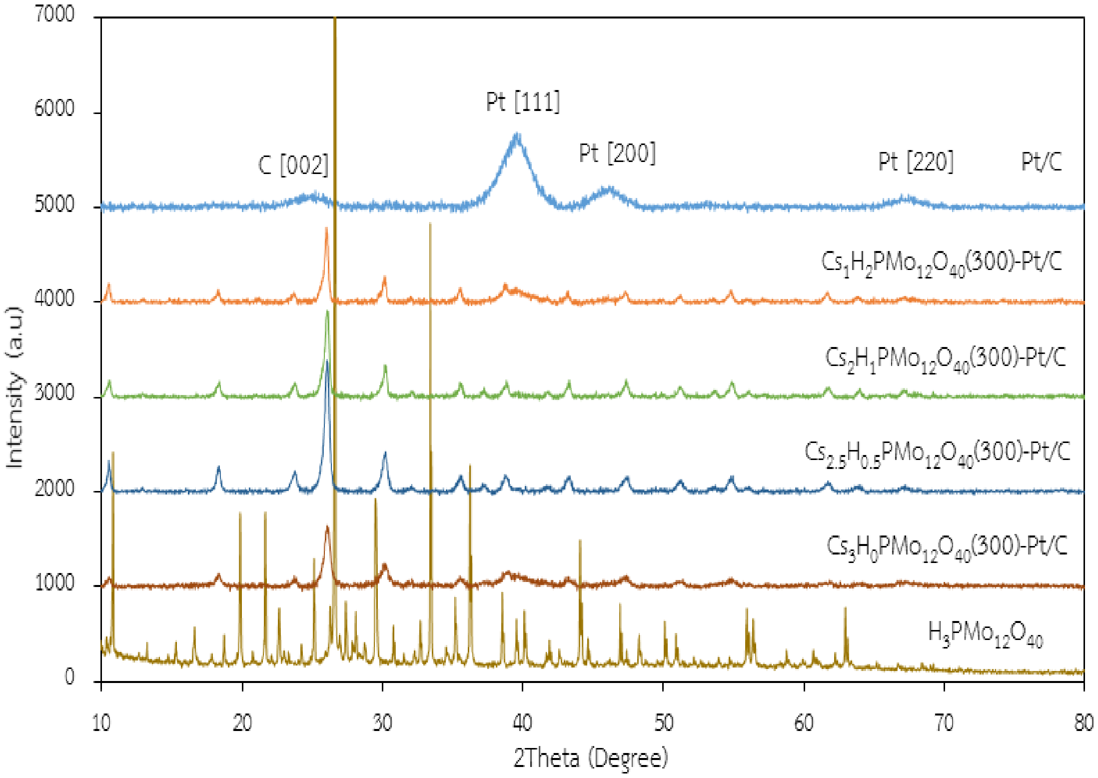
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณสัมพัทธ์โดยอะตอม						ขนาดผลึกของเกลือ (นาโนเมตร)
	Cs	P	Mo	O	Pt	C	
$H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	-	-	0.45	6.69	1	91.86	
$Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	1.40	1	21.10	100.09	9.70	865.8	27.19
$Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	1.88	1	23.75	165.25	4.47	559.87	22.56
$Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	2.55	1	17.45	110.91	4.63	772.45	21.60
$Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	3.33	1	15.50	63.00	4.56	468.17	17.60



ภาพที่ 4.15ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (ก) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ข) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ค) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ง) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ต่อ)



ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (ก) $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ข) $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C (ค) $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ (ง) $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C

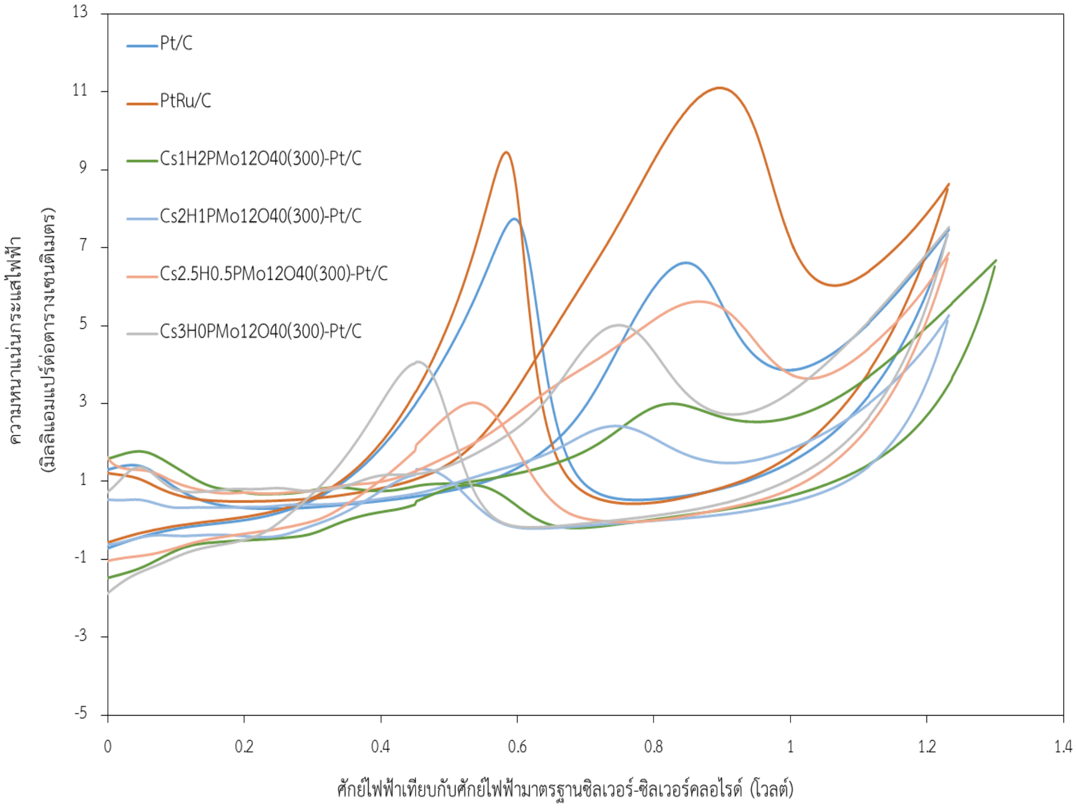


ภาพที่ 4.17 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ $H_3PMo_{12}O_{40}$ เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C ที่สังเคราะห์ขึ้น

4.2.3 ความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 4.18 แสดงกราฟไซคลิกโวแทมเมทรีของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล และปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C ที่อัตราส่วนต่างๆ ในสารละลายเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยการทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากอัตราส่วนระหว่างกระแสไฟฟ้าสูงสุดของการกราดไปข้างหน้าและกระแสไฟฟ้าของการกราดย้อนกลับ (I_f/I_b)

เมื่อพิจารณาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C พบว่าปริมาณ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ที่มีการแทนที่ H อะตอมด้วย Cs เท่ากับ 1 อะตอม จะทำให้ความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C เพิ่มขึ้น โดยพิจารณาจากค่า I_f/I_b ที่เพิ่มขึ้นจาก 1.588 เป็น 2.449 (ตารางที่ 4.4) เนื่องจากปริมาณ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ ลดการละลายน้ำของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ทำให้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี แต่เมื่อเพิ่มจำนวน Cs จาก 1 ถึง 3 อะตอม พบว่าความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง เนื่องจาก Cs^+ มีขนาดใหญ่ เมื่อจำนวนอะตอมเข้าแทนที่ H^+ เพิ่มขึ้น เกิดการบดบังปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเฮเทอโรพอลิแอซิดไอออน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ส่งผลให้การทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง อย่างไรก็ดีตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี x = 1 ถึง 2.5 จะมีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และเมื่อพิจารณาความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ทุกตัว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$-Pt/C จะมีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ตัวอื่น โดยจะให้ค่า I_f/I_b เท่ากับ 2.449 ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtRu/C ประมาณ 2.98 และ 1.49 เท่า ตามลำดับ



ภาพที่ 4.18 ไซคลิกโวแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C ที่มี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 300 ในสารละลายเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

CHULALONGKORN UNIVERSITY

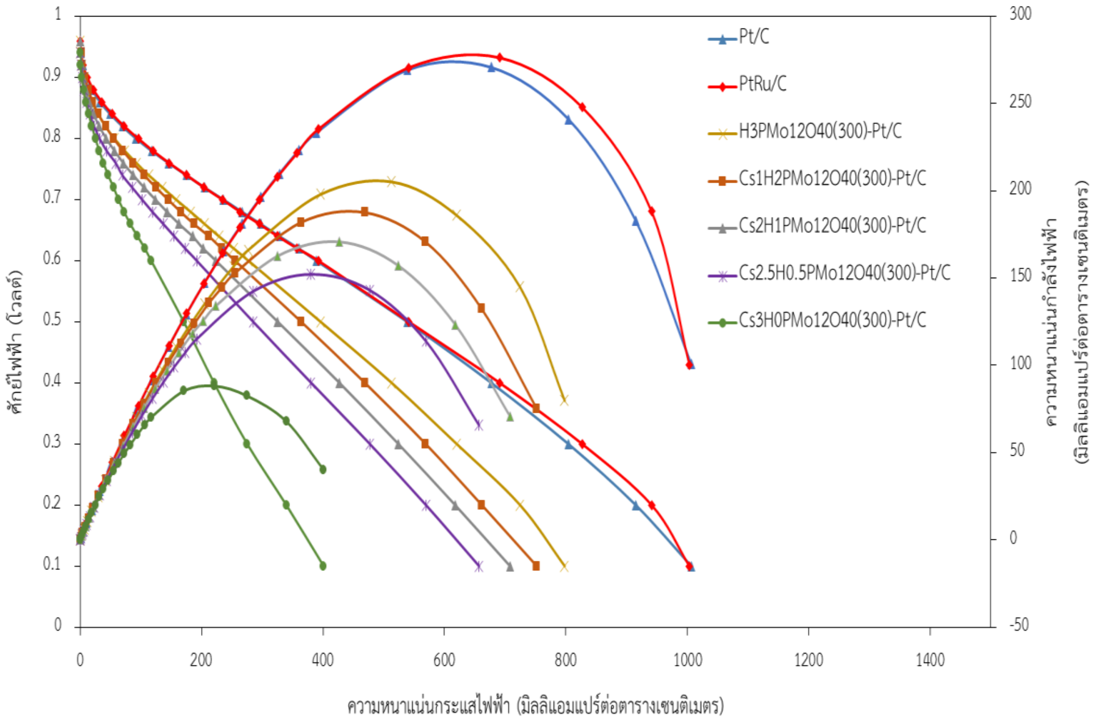
ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C เมื่อ x = 1 ถึง 3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	I_f/I_b	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์		ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์	
		บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน) (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน) (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
Pt/C	0.821	389	26.67	11	3.6
PtRu/C	1.638	392	64.67	11.90	2
$H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	1.588	277	44.00	7.5	2
$Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	2.449	255	145.00	8	4
$Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	2.060	223	48.00	5	1
$Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	1.938	192	44.00	3.5	0
$Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C	1.445	117	43.00	2.5	2

4.2.4 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ภาพที่ 4.19 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นขั้วแอโนด และใช้ตัวเร่งปฏิกิกิริยา Pt/C เป็นขั้วแคโทด ทดสอบภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เมื่อ

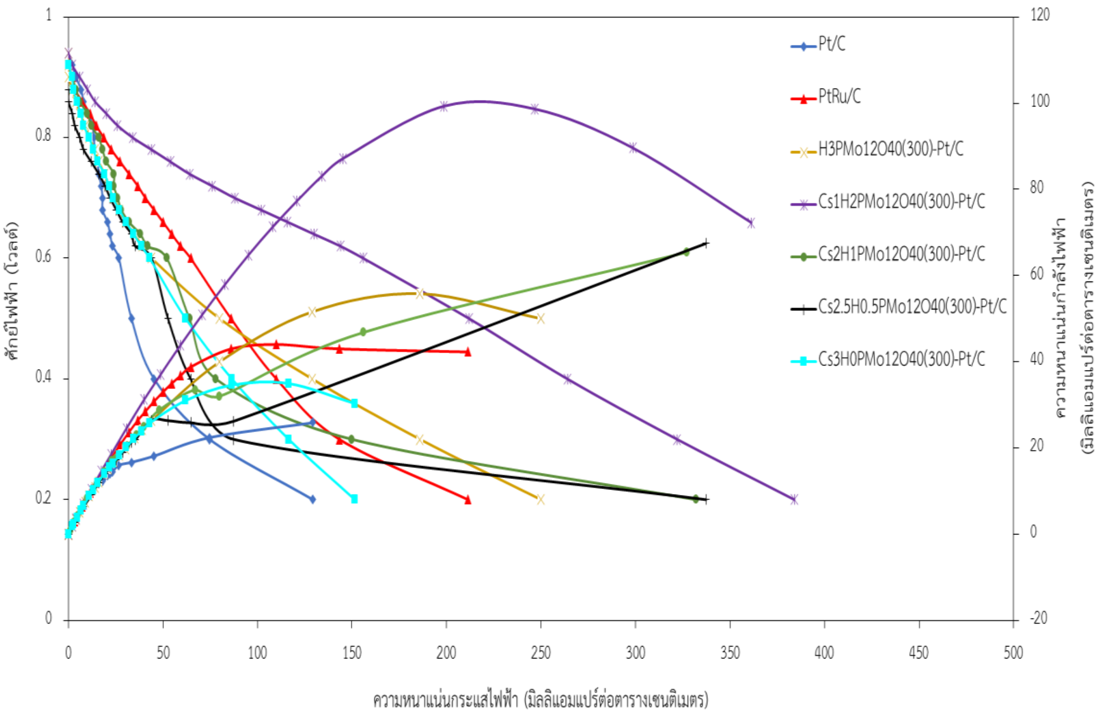
พิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.959 0.960 0.965 0.961 0.970 0.970 และ 0.943 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงไม่ได้ส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 389 392 277 255 223 192 และ 117 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.6) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะมีค่ากัมมันตภาพสูงที่สุด เนื่องจากการมี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ไม่ได้ช่วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรเจน



ภาพที่ 4.19 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก และ ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน

ในขณะที่สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.20 พบว่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.955 0.954 0.957 0.948 0.950 0.937 และ 0.949 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นการแพร่ผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงไม่ได้ส่งผลต่อสมรรถนะโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C และ $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 26.67 64.67 44 145.30 48 44 และ 43 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.6) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C มีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C การเพิ่มจำนวน Cs จาก 1 ถึง 3 อะตอม ส่งผลต่อความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจาก Cs^+ มีขนาดใหญ่ เข้าแทนที่ H^+ เพิ่มขึ้นเกิดการบดบังปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์กับเฮเทอโรพอลิแอซิดไอออนในเซลล์เชื้อเพลิง แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ส่งผลให้การทนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 4.20 โพลาไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C เชิงพาณิชย์ ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 300 ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติม $H_3PMo_{12}O_{40}$ และ $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ซึ่งแบ่งขอบเขตของการทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาผลของร้อยละโดยน้ำหนักของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ต่อการทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทดสอบในสารละลายเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ใช้เทคนิคไซคลิกโวแทมเมทรี พบว่า $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนักมีค่า I_f/I_b สูงสุด แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงที่สุด ผลมาจากปริมาณของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถ้าปริมาณ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีปริมาณน้อย (ร้อยละ 200 โดยน้ำหนัก) จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นน้อย เมื่อเทียบกับปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา เพราะฉะนั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากเกินพอจึงเข้าทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมปกคลุมพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ทำให้ค่าการทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แต่เมื่อมีปริมาณ $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มากเกินไป (ร้อยละ 400 โดยน้ำหนัก) ส่งผลให้เกิดการบดบัง บริเวณการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จึงส่งผลให้ค่าทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าถึง 1.93 เท่า

เมื่อพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวจะดำเนินการภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจนอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตราฐาน เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.6 โวลต์ พบว่า $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 327 277 214 และ 389 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะมีค่ากัมมันตภาพสูงที่สุด เนื่องจากผลของการมีอยู่ของเฮเทอโรพอลิแอซิดไม่ได้ช่วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรเจน ในขณะที่สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$-Pt/C ที่มี $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 200 300 และ 400 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 32.67 44 และ 32 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ มีความทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึง 1.22 1.65 และ 1.20 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากการมีอยู่ของโลหะโมลิบดีนัมในโครงสร้างของเฮเทอโรพอลิแอซิดมีผลในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และให้กัมมันตภาพสูงที่สุด คือตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C

ส่วนที่สองเป็นศึกษาผลของการเติมซีเซียมไอออน (Cs^+) แทนที่ไฮโดรเจนไอออนในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก เนื่องจาก $H_3PMo_{12}O_{40}$ มีข้อเสีย คือ สภาพการละลายน้ำสูง และมีพื้นที่ผิวน้อย จึงมีเสถียรภาพและกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ การแทนที่ของ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$สามารถลดการละลายของ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ถึง 2.14 เท่า นำตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C ที่ร้อยละ 300 โดยน้ำหนัก ทดสอบการทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดำเนินการทดสอบในสารละลายเมทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ใช้เทคนิคไซคลิกโวแทมเมทรี พบว่าปริมาณ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากขนาดของ Cs^+ มีขนาดใหญ่ไอออนมากเมื่อเทียบกับไฮโดรเจนไอออน เมื่อปริมาณของ Cs^+ เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้ค่าการทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ การละลายน้ำและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ผลมาจากสมบัติความเป็น $H_3PMo_{12}O_{40}$ ลดลง ทำให้ผลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C มีค่า I_f/I_b สูงสุด แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดที่อัตราส่วนอื่นๆ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ พบว่าสามารถทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่า และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ถึง 2.98 เท่า และสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C ถึง 1.57 เท่า

ผลกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_xH_{x-3}PMo_{12}O_{40}$- Pt/C ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวจะดำเนินการภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจนอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C $Cs_2H_1PMo_{12}O_{40}$(300)-Pt/C $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C และ $Cs_3H_0PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 255 223 192 และ 117 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 389 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะมีค่ากัมมันตภาพสูงที่สุด เนื่องจากผลของเกลือเฮเทอโรพอลิแอซิดไม่ได้ช่วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรเจน ในขณะที่สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C มีความทนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C ถึง 5.43 และ 3.29 เท่า เนื่องจากการมีอยู่ของโลหะโมลิบดีนัมในโครงสร้างของเฮเทอโรพอลิแอซิดมีผลในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงกว่า และปริมาณของ Cs^+ ในโครงสร้าง $H_3PMo_{12}O_{40}$ ช่วยลดการละลายน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และให้กัมมันตภาพสูงที่สุด คือตัวเร่งปฏิกิริยา $Cs_1H_2PMo_{12}O_{40}$(300)- Pt/C

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรทำการทดลองในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวดำเนินการภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนที่มีการปนเปื้อนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้น เพื่อดูการออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น
- อาจจะทำการทดลองปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่คล้ายกับสารละลายเมทานอล เช่น สารละลายเอทานอล เนื่องจากสารละลายเมทานอลค่อนข้างอันตราย
- ควรทำการทดลองในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิต่ำ และเพิ่มปริมาณโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เพื่อดูประสิทธิภาพ

รายการอ้างอิง

1. มะลิ หุ่นสม, เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มและการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. 1 ed. 2012.
2. Stanis, R.J., et al., *Use of W, Mo, and V substituted heteropolyacids for CO mitigation in PEMFCs.* Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(2): p. B155-B162.
3. Mizuno, N. and M. Misono, *Heterogeneous catalysis.* Chemical Reviews, 1998. 98(1): p. 199-218.
4. Li, X., ed. *Principle of fuel cells*. 1 ed. 2005, Taylor & Francis. 592.
5. *History of the technology*. 2014-2015; Available from: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/history.php.
6. สารานุกรมเสรี, ว. เซลล์เชื้อเพลิง. 2016 15 Feb 2016; Available from: https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%80%E0%B8%8B%E0%B8%A5%E0%B8%A5%E0%B9%8C%E0%B9%80%E0%B8%8A%E0%B8%B7%E0%B9%89%E0%B8%AD%E0%B9%80%E0%B8%9E%E0%B8%A5%E0%B8%B4%E0%B8%87.
7. Kantola, H.K., *Allis-Chalmers Farm Tractor Was First Fuel Cell Vehicle.* 2008.
8. สมนึก บุญพาไสว, เซลล์เชื้อเพลิง สาขาออกแบบและพัฒนาอุปกรณ์. 2005.
9. Gross, D.D. *Fuel Cell Special*. 2010 September 2010 5]; Available from: http://www.cleantechinvestor.com/portal/2010-issue-5.html.
10. *Hydrogen Fuel Cell Technologies*. Available from: http://greenecon.net/page/2 3-11-2014.
11. ดร. อภิรัตน์ เลาห์บุตรี, ร.ด.ส.จ., *Fuel Cell and Polymer Electrolyte Membrane.*
12. *What is Nafion™?* 2016; Available from: http://www.nafionstore.com/store/pg/19-Nafion-_US.aspx.
13. 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.
14. Memoir, M. การดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ตอนที่ ๑ ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ 2012 13 February 2012; Available from:

http://tamagozzilla.blogspot.com/2012/02/mo-memoir-monday-13-february-2555.html.

15. ดร.ปานจันทร์ ศรีจรูญ, ร.ด.ส.เ., รศ.ดร. อนวัช สังข์เพ็ชร, นางสาวปรียานุช ธรรมเจริญ, *Bipolar plate made from polymer-graphite composites for PEMFC*, in *Chemical engineering*. 2008, King Mongkut's Institue of Technology.
16. Prasad, D.A. and D.S. Advani. *Particle Image Velocimetry Measurements in a Model PEMFC*. Available from: http://www.me.udel.edu/research_groups/prasad/proj/piv.html.
17. ElectroChem. *Flat seal / rope / silicone / for fuel cells*. Available from: http://www.directindustry.com/prod/electrochem/product-2 2 7 8 0 -686359.html.
18. Wales., H.S.i.N.S. *Current status of the PEM fuel cell (PEMFC)*. 2003; Available from: http://www.fuelcells.org.au/Fuel-Cell-Education-NSW-Australia.htm.
19. Stolten. *III.2 Fuel Cell Technology*. 2 0 0 6 ; Available from: https://hub.globalccsinstitute.com/publications/reduction-residential-carbon-dioxide-emissions-through-use-small-cogeneration-fuel-ce-7.
20. Svetlana B. Strbac, R.R.A., *Electrocatalysis, Fundamentals - Electron Transfer Process; Current-Potential Relationship; Volcano Plots*, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. p. 417-423.
21. Savagado, *Theory Technique and application.* 1999: p. 915-936.
22. Bilal, S., *Cyclic Voltammetry*, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. 2014, Springer. p. 285-289.
23. Instruments, G. *Measuring Surface Related Currents using Digital Staircase Voltammetry*. 2 0 1 6 ; Available from: http://www.gamry.com/application-notes/physechem/cyclic-voltammetry-measuring-surface-related-currents/.
24. Silva, M.F., et al., *Electrooxidation of ethanol on Pt and PtRu surfaces investigated by ATR surface-enhanced infrared absorption spectroscopy.* Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012. 23(5): p. 831-837.
25. Gharibi, H., et al., *Investigation of carbon monoxide tolerance of platinum nanoparticles in the presence of optimum ratio of doped polyaniline with para*

toluene sulfonic acid and their utilization in a real passive direct methanol fuel cell. Electrochimica Acta, 2013. 97: p. 216-225.

26. Hofstead-Duffy, A.M., et al., *Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: a revisit to the current ratio criterion.* Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(11): p. 5205-5208.

27. Sing, K.S.W., et al. , *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.* Pure and Applied Chemical, 1985. 57(4): p. 603-619.

28. 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(1–2): p. 224-231.

29. Thessaloniki. *PEMFC Lifetime and Durability an overview*. 2011 September 21 2011; Available from: https://www.google.co.th/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1 &cad=rja&uact=8 &ved=0 ahUKEwiT-_X6 -7jNAhXKql8KHTTjAKgQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fiet.jrc.ec.europa.eu%2Ffuel-cells%2 Fsites%2 Ffuel-cells%2Ffiles%2Ffiles%2Fdocuments%2Fevents%2Fpemfc_lifetime_and_durability-an_overview_-_f.debruijn.pdf&usg=AFQjCNFuiK82qFNNfc1FXs9mqlWQRjrFew&sig2=kBwclwAIG7FvSQX4pAlnug&bvm=bv.124817099,d.c2I.

30. Stephen J., H.A.G., *PEM Fuel Cells, Materials and Design Development Challenges*, in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. p. 7756-7777.

31. Wanchanthuek, R., *Hydrogen Gas: The Expectation to Be a Promising Sustainable Energy Source.* Burapha Sci. J. , 2011. 16(1): p. 131-140.

32. Gumilar, A. *Hydrogen Production By Steam Reforming*. 2010; Available from: http://chemeng-processing.blogspot.com/2010/05/hydrogen-production-by-steam-reforming.html.

33. Mattos, L.V.N., F.B., *Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism.* Journal of Catalysis 2005. 233: p. 453-463.
34. *Direct Catalytic Partial Oxidation (D-CPOX).* Available from: https://www.chiyoda-corp.com/technology/en/future/d-cpox.html.
35. *Electrolysis*. Available from: http://kangenforyou.com/Technology.html.
36. Fujishima, A., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.* nature, 1972. 238: p. 37-38.
37. การผลิตไฮโดรเจน (*Hydrogen Production).* 2014; Available from: http://ienergyguru.com/2015/07/hydrogen-production/.
38. Vielstich, W., H. Yokokawa, and H.A. Gasteiger, *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. 2009: John Wiley & Sons.
39. Wang, X. and I.M. Hsing, *Kinetics investigation of H2/CO electro-oxidation on carbon supported Pt and its alloys using impedance based models.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. 556: p. 117-126.
40. Ehteshami, S.M.M. and S.H. Chan, *A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membarane fuel cells.* Electrochimica Acta, 2013. 93: p. 334-345.
41. Wang, W., *The effect of internal air bleed on CO poisoning in a proton exchange membrane fuel cell.* Journal of Power Sources, 2009. 191(2): p. 400-406.
42. Zeis, R., *Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells.* Beilstein journal of nanotechnology, 2015. 6(1): p. 68-83.
43. Wikipedia, t.f.e. *Keggin structure*. 2016; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Keggin_structure.
44. Wikipedia, t.f.e. *Heteropoly acid*. 2015; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Heteropoly_acid.
45. Katsoulis, D.E., *A survey of applications of polyoxometalates.* Chemical Reviews, 1998. 98(1): p. 359-388.

46. Choi, S.M., et al., *Effect of polyoxometalate amount deposited on Pt/C electrocatalysts for CO tolerant electrooxidation of H2 in polymer electrolyte fuel cells.* International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(13): p. 6853-6862.

47. Misono, M., *Catalysis of Heteropoly Compounds (Polyoxometalates).* 2013. 176: p. 97-155.

48. Maiyalagan, T., *Pt–Ru nanoparticles supported PAMAM dendrimer functionalized carbon nanofiber composite catalysts and their application to methanol oxidation.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. 13(10): p. 1561-1566.

49. Technology, B.a.B. *Multi Height Probe with RM3000 Test Unit*. 2013; Available from: http://four-point-probes.com/multi-height-probe-with-rm3000-test-unit/.

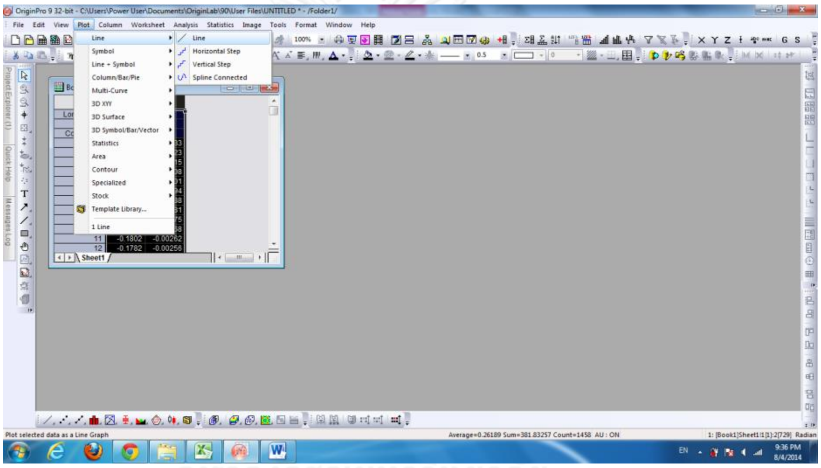
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก

การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม OriginPro 9

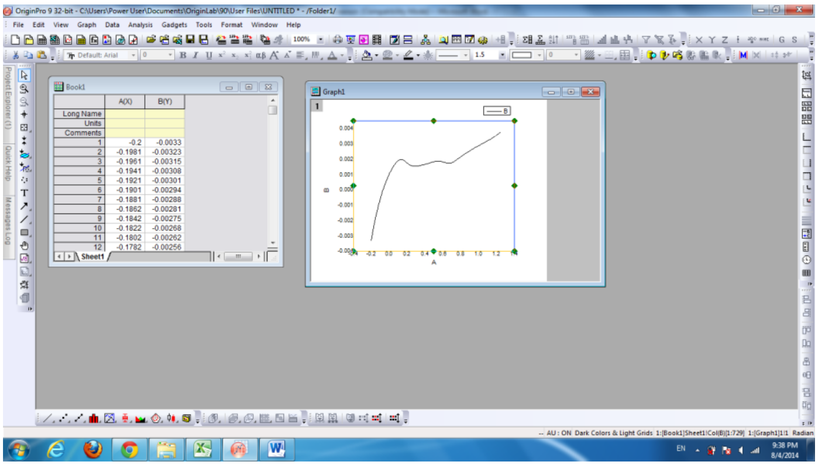
ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี จำเป็นต้องมีการหาพื้นที่ใต้กราฟจากโวลแทมโมแกรมในส่วนที่เป็นพีกของการคายซับไฮโดรเจน ดังภาพที่ ข.1 โดยวิธีการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟในช่วงของการคายซับไฮโดรเจนนั้นจะอาศัยซอฟต์แวร์ช่วยในการคำนวณผ่านโปรแกรม OriginPro 9 โดยมีขั้นตอน ดังนี้

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

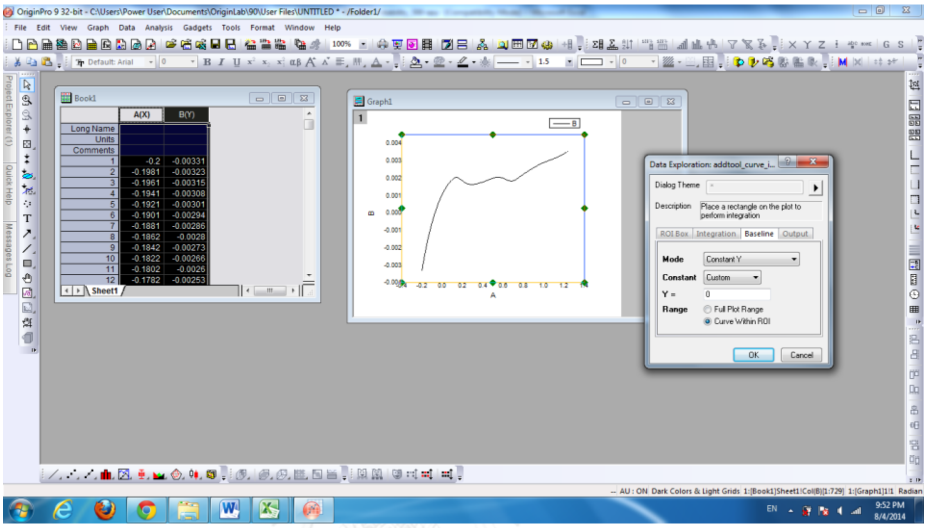


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2. คลิกตรงบริเวณพื้นที่กราฟให้เกิดเป็นรูปสี่เหลี่ยมล้อมรอบกราฟ จากนั้นเลือกที่แถบเครื่องมือ Gadgets ⟶ Integrate เพื่อคำนวณหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ



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



4. เมื่อได้พื้นที่ใต้กราฟแล้วสามารถนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (Electrochemical surface area, ECSA) ได้ ดังสมการที่ (ก.1)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

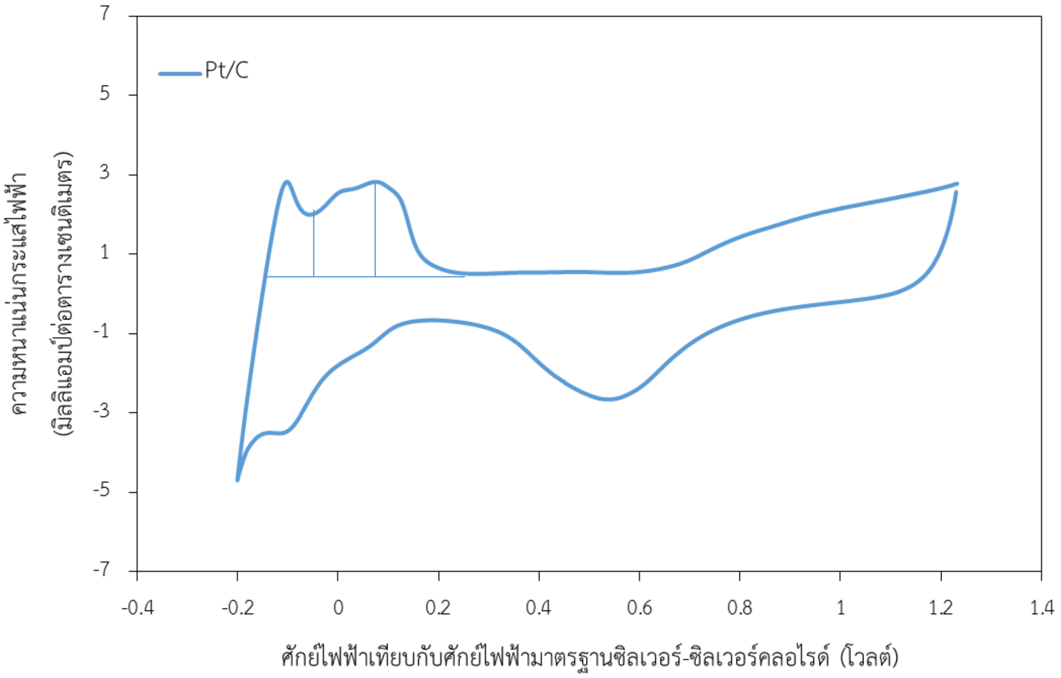
$$ECSA = \frac{Q}{210 \times C_L} \qquad \text{(ก.1)}$$

เมื่อ *ECSA* คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)

Q คือ ประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์)

เลข 210 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัม มีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรแพลทินัม)

C_L คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)



ภาพที่ ก.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซับแก๊สไฮโดรเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ข

การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe

เทคนิค Four-Point Probe คือวิธีที่นิยมใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำในแนวแกน (In-plane conductivity) แสดงดังภาพที่ ข.1 ซึ่งจะใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง “ความต้านทานแผ่น” (sheet resistance : R_S) กับความหนาของชิ้นตัวอย่าง โดยอาศัยการทำงานของขั้วปลายแหลม 4 ขั้วที่วางเรียงกันอยู่ในแนวเส้นตรงมาสัมผัสกับชิ้นตัวอย่าง และให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ไหลผ่านบริเวณขั้วด้านนอก จากนั้นวัดค่าความต้านทานต่อพื้นที่ของตัวอย่าง จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ดังสมการที่ (ข.1) และ (ข.2)

$$\rho = R_s \times t \qquad (ข.1)$$

$$\sigma = 1/\rho \qquad (ข.2)$$

เมื่อ ρ คือ สภาพต้านการนำไฟฟ้า (โอห์มต่อเซนติเมตร) R_s คือความต้านทานต่อพื้นที่ (โอห์มต่อตารางเซนติเมตร) t คือความหนาของตัวอย่าง (เซนติเมตร) และ σ คือสภาพนำไฟฟ้า (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)

ภาพที่ ข.1 เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าในแนวแกนด้วยเทคนิค Four point probe [49]

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว วิภาวี ลอยพิพันธ์ เกิดวันพฤหัสบดี ที่ 7 มีนาคม 2534 ที่จังหวัดยะลา สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนคณะราษฎรบำรุง จังหวัดยะลา สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556 เข้าร่วมประชุมวิชาการในงานประชุมวิชาการ “Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON 2016)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University