

การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลโดยใช้แพลทินัม
และโลหะผสมแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า

นายวิทยา ไยพิมาย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

FABRICATION OF A SINGLE CELL OF DIRECT ETHANOL SOLID OXIDE FUEL CELL
USING Pt AND Pt ALLOYS AS ELECTRODES

Mr. Wittaya Yaipimai

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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ
ไดเรกต์เอทานอลโดยใช้แพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัม
เป็นขั้วไฟฟ้า

โดย

นายวิทยา ไยพิมาย

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริพันธ์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.สุจาริณี ศษวัฒน์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.เสมอแหะ จงธรรมานุรักษ์)

วิทยา ไยพิมาย : การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลโดยใช้แพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า. (FABRICATION OF A SINGLE CELL OF DIRECT ETHANOL SOLID OXIDE FUEL CELL USING Pt AND Pt ALLOYS AS ELECTRODES) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.รจนาพรประเสริฐสุข, 112 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเส้นใยนาโนแพลทินัม (Pt) เส้นใยนาโนแพลทินัมทองแดง (Pt-Cu) และเส้นใยนาโนแพลทินัมดีบุก (Pt-Sn) ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล (DE - SOFC) โดยทำการศึกษาสภาวะการขึ้นรูปที่ไม่ก่อให้เกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย จากการศึกษพบว่าสภาวะที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt และ Pt-Cu ได้แก่ (i) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นประมาณ 33 - 38 mg/ml (ii) ความเข้มข้นของ PVP (M_w 1,300,000 g/mol) = 35 - 38 mg/ml (iii) อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลในช่วง 0.25 - 0.3 และ (iv) ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 4.5 kV สำหรับเส้นใยนาโนของ Pt-Sn ตัวแปรที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปเส้นใย ได้แก่ (i) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น = 20 mg/ml (ii) ความเข้มข้นของ PVP (M_w 40,000 g/mol) = 240 mg/ml (iii) อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.08 และ (iv) ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 6.0 kV จากนั้นนำเส้นใยนาโน PVP-Pt PVP-Pt-Cu และ PVP-Pt-Sn ที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 350 และ 450 °C ตามลำดับ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงทำโดยการนำเส้นใยนาโน Pt และโลหะผสม Pt ซึ่งผสมใน ink vehicle ทาลงบนเมมเบรนอิเล็กโตรไลต์ $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3.8}$ และใช้ Pt paste เป็นขั้วแคโทด ผลจากการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบเส้นใยนาโนจะให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Pt paste ในช่วงอุณหภูมิ 400 - 550 °C และเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 550 °C คือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนด โดยให้กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.5763 mW/cm²

ภาควิชา...วัสดุศาสตร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา...เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา...2554.....

5272538823 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : ELECTROSPINNING / PLATINUM ALLOYS CATALYST / SOLID OXIDE
- DIRECT ETHANOL FUEL CELL

WITTAYA YAIPIMAI: FABRICATION OF A SINGLE CELL OF DIRECT ETHANOL SOLID OXIDE FUEL CELL USING Pt AND Pt ALLOYS AS ELECTRODES. ADVISOR: ASST. PROF. ROJANA PORNPRASERTSUK, Ph.D., 112 pp.

Platinum (Pt), platinum-copper (Pt-Cu), and platinum-tin (Pt-Sn) nanowires for anodes in direct ethanol solid oxide fuel cells (DE-SOFCs) were fabricated by the electrospinning technique. The effects of electrospinning conditions were investigated in order to obtain the nanowires without bead formation. The results showed that the optimum electrospinning conditions for fabrication of Pt and Pt-Cu nanowires were (i) the precursor concentration in a range of 33 – 38 mg/ml, (ii) the PVP (M_w 1,300,000 g/mol) concentration in a range of 35- 38 mg/ml, (iii) the water/ethanol ratios of 0.25 - 0.3 and (iv) the applied voltage of 4.5 kV. For Pt-Sn nanowires, the optimum electrospinning conditions were (i) the precursor concentration of 20 mg/ml, (ii) the PVP (M_w 40,000 g/mol) concentration of 240 mg/ml, (iii) the water/ethanol ratios of 0.08 and (iv) the applied voltage of 6 kV. The PVP-Pt, PVP-Pt-Cu, and PVP-Pt-Sn nanowires were later calcined at 300, 350 and 450 °C, respectively, for 5 h in air.

The DE-SOFC single cells were fabricated by attaching the Pt and Pt-alloy nanowires with ink vehicle on $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ pellets. Pt paste was subsequently applied on the other side of the pellets as the cathodes. The I-V measurement results showed that the DE-SOFC single cells using nanowires as anodes produced the higher power densities than those using Pt paste (in a temperature range of 400 – 550 °C). The Pt nanowire DE-SOFC showed the highest maximum power density of 0.5763 mW/cm^2 at 550 °C.

Department : Materials Science Student's Signature

Field of Study : Ceramic Technology Advisor's Signature

Academic Year : 2011

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้จะไม่สามารถประสบความสำเร็จจูล่วงไปได้ด้วยดี ถ้าไม่ได้รับความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ ส่งเสริม สั่งสอน ตักเตือน กระตุ้นและให้ความอิสระในการดำเนินงานอย่างดียิ่งตลอดระยะเวลาในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริพันธ์ เจียมศิริเลิศ หัวหน้าภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดน์ อาจารย์ ดร.วันทนีย์ พุกกะคุปต์ อาจารย์ ดร.สุจาริณี คชวัฒน์ และคณาจารย์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอน ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัยและอำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ เครื่องมือในการวิจัย

ขอขอบพระคุณ ดร.เสมอแหะ จงธรรมานุกฤษ นักวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่เป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และขอขอบคุณ คุณมานะ รอดโสม ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมืออัดขึ้นงาน “cold isostatic pressing, CIP”

ขอขอบคุณ คุณธนากร เทพามาตย์ และ คุณวุฒิชัย โภญจนาท เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ SEM คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ

ขอขอบคุณ คุณบุญเหลือ เกาถาวรชัย เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ TEM ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ

ขอขอบคุณ หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (ADB) สำหรับทุนการศึกษาและทุนวิจัย

ขอขอบคุณ พี่นิตติปริญญาโท ปริญญาเอก และเพื่อนสาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ให้ความรู้และคำแนะนำที่มีประโยชน์อย่างมากต่อการดำเนินงานวิจัย คอยให้กำลังใจและความช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่เป็นแบบอย่างที่ดี ให้ความหวังใจช่วยเหลือเป็นแรงบันดาลใจในการใช้ชีวิตและการศึกษาในครั้งนี้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงคืออะไร.....	5
2.1.1 คุณสมบัติของแต่ละส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิง	5
2.1.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและหลักการทำงาน.....	6
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล	12
2.2.1 วัสดุสำหรับขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด	13
2.2.2 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน	15
2.3 การขึ้นรูปเส้นใยนาโน	18
2.3.1 กระบวนการที่ใช้ขึ้นรูปเส้นใยนาโน	18
2.3.2 การขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง	19
2.3.3 อุปกรณ์และกระบวนการเกิดเส้นใยนาโนจากวิธีอิเล็กโตรสปินนิง	20
2.3.4 สภาวะที่มีผลต่อการขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง.....	22
2.4 การทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	25
2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน	31
2.5.1 หลักการทำงานของ TEM	31
2.5.2 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุจากภาพถ่าย TEM.....	33

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	35
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	35
3.2 วิธีดำเนินการวิจัย	38
3.2.1 การขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์	38
3.2.2 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด	39
3.2.3 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด	46
3.3 การวิเคราะห์สมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล	47
3.3.1 โครงสร้างจุลภาคและสัณฐานของเส้นใยนาโนและอิเล็กโทรไลต์	47
3.3.2 องค์ประกอบทางเคมีและเฟส	47
3.3.3 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง	48
3.4 แผนผังงานวิจัย	50
3.4.1 การขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์	50
3.4.2 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด	51
3.4.3 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด	52
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	53
4.1 สมบัติของเม็ดแบบเรียบเซอร์โคเนียอิเล็กโทรไลต์	53
4.1.1 เฟสของ $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์.....	53
4.1.2 ความหนาแน่นรวมของ $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์	55
4.1.3 โครงสร้างจุลภาคของ $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์.....	56
4.2 ผลของสภาวะการขึ้นรูปที่มีผลต่อสัณฐานของเส้นใยนาโนแพลทินัม	57
4.2.1 อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล.....	57
4.2.2 ความเข้มข้นของ PVP	59
4.2.3 การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$	60
4.2.4 ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง	62
4.2.5 สมบัติของเส้นใยนาโน Pt หลังจากการเผาแคลไซน์	63
4.3 ผลของสภาวะการขึ้นรูปที่มีผลต่อสัณฐานและสมบัติของเส้นใยนาโนแพลทินัม ทองแดง	68
4.3.1 อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล.....	68
4.3.2 สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาแคลไซน์	70

4.4	ผลของสภาวะการขึ้นรูปที่มีผลต่อสัญญาณและสมบัติของเส้นใยนาโนแพลทินัมดีบุก	77
4.4.1	น้ำหนักโมเลกุลของ PVP	77
4.4.2	อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล	79
4.4.3	ความเข้มข้นของ PVP	80
4.4.4	ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	80
4.4.5	ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง	82
4.4.6	สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากการเผาแคลไซน์	83
4.5	การทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี	89
4.5.1	การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 550 ± 10 °C	89
4.5.2	การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 400 ± 10 °C	92
4.5.3	การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 350 ± 10 °C	96
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	99
5.1	สรุปผลการวิจัย	99
5.2	ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต	100
	รายการอ้างอิง	101
	ภาคผนวก	105
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	112

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ผลของเฟสโครงสร้างของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้นของ Y แตกต่างกัน	16
ตารางที่ 2.2 ค่า $\Delta H_{(i)}^0$ และ $\Delta S_{(i)}^0$ ของ C_2H_5OH O_2 CO_2 และ H_2O ที่อุณหภูมิ 550 °C ในสถานะก๊าซ.....	28
ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนรัศมีกำลังสองของผลึกลูกบาศก์แบบ fcc bcc และ diamond.....	34
ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีสำหรับการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด.....	36
ตารางที่ 3.2 รายละเอียดสารเคมีสำหรับการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์	36
ตารางที่ 3.3 รายละเอียดสารเคมีสำหรับการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด.....	36
ตารางที่ 3.4 รายละเอียดอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปโดยการขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยไฟฟ้าสถิต.....	37
ตารางที่ 3.5 รายละเอียดอุปกรณ์สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง.....	37
ตารางที่ 3.6 น้ำหนักสารเคมีแต่ละชนิดสำหรับเตรียมผง $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์ หนัก 20 g	39
ตารางที่ 3.7 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลโดยปริมาตร ที่ใช้ศึกษาความสามารถในการละลายและการเกิดปมในเส้นใยนาโน Pt.....	40
ตารางที่ 3.8 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลโดยปริมาตร ที่ใช้ศึกษาความสามารถในการละลายและการเกิดปมในเส้นใยนาโน Pt-Cu	42
ตารางที่ 3.9 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลโดยปริมาตรที่ใช้ ในการศึกษาความสามารถในการละลายและการเกิดปมในเส้นใยนาโน Pt-Sn.....	44
ตารางที่ 3.10 การตั้งค่าตัวแปรสำหรับการขึ้นรูปโดยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงและการศึกษาค่า ความต่างศักย์สำหรับสารละลายแต่ละชนิด.....	45
ตารางที่ 3.11 อุณหภูมิ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเผาเส้นใยนาโน แต่ละชนิด	46
ตารางที่ 4.1 การศึกษาความสามารถในการละลายและความสามารถในการขึ้นรูปเส้นใย ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงของสารละลาย PVP-Pt	58
ตารางที่ 4.2 แสดงข้อมูลจากการคำนวณรัศมีของวงกลมเฉลี่ยเบนของเส้นใยนาโน Pt หลังเผา	66
ตารางที่ 4.3 การศึกษาความสามารถในการละลายและความสามารถในการขึ้นรูปเส้นใย ด้วยวิธี อิเล็กโทรสปินนิงของสารละลาย PVP-Pt-Cu	68

ตารางที่ 4.4 แสดงข้อมูลจากการคำนวณรัศมีของวงการเลี้ยวเบนของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังเผา	76
ตารางที่ 4.5 การศึกษาความสามารถในการละลายและความสามารถในการขึ้นรูปเส้นใย ด้วยวิธี อิเล็กโตรสปินนิงของสารละลาย PVP-Pt-Sn	78
ตารางที่ 4.6 ค่า OCV และ ความหนาแน่นกระแสสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด ณ อุณหภูมิการทำงานแตกต่างกัน	91

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลที่เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	2
ภาพที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	7
ภาพที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์	8
ภาพที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบโมลเทนคาร์บอเนต	10
ภาพที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง	10
ภาพที่ 2.5 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล	12
ภาพที่ 2.6 โครงสร้างผลึกแบบ perovskite ของแบเรียมเซอร์โคเนต	15
ภาพที่ 2.7 กลไกการเคลื่อนที่ของโปรตอนในโครงสร้างผลึกอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต	17
ภาพที่ 2.8 ภาพประกอบอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง	20
ภาพที่ 2.9 การเกิดเส้นใยนาโนโดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง	21
ภาพที่ 2.10 การเคลื่อนที่ของประจุในสารละลายขณะที่สารละลายเริ่มเปลี่ยนจากของเหลวเป็นของแข็ง	22
ภาพที่ 2.11 วัสดุพอลิเมอร์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงและการนำไปประยุกต์ใช้	23
ภาพที่ 2.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ ความหนาแน่นกระแสและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง	26
ภาพที่ 2.13 แรงดันไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงในอุดมคติและปัจจัยที่มีผลต่อการสูญเสียพลังงานของเซลล์เชื้อเพลิง	27
ภาพที่ 2.14 ภาพจำลองรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและการสร้างภาพบนฉากรับ	32
ภาพที่ 3.1 เม็ด $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์ (a) ก่อนเผาผนึก และ (b) หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,400 °C	38
ภาพที่ 3.2 เครื่องอิเล็กโตรสปินนิงที่พร้อมสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย	45
ภาพที่ 3.3 ตัวอย่างการทำเส้นใยลงบนเม็ดยูทิลิไทด์	46
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างจุลภาคของแพลทินัมสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดหลังอุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 12 นาที ในบรรยากาศปกติ	47
ภาพที่ 3.5 ภาพจำลองภายในชุดทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว	48
ภาพที่ 3.6 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง	49

ภาพที่ 3.7 อุปกรณ์ในการวัดความต่างศักย์และชุดตัวต้านทาน	49
ภาพที่ 3.8 แผนภาพขั้นตอนการขึ้นรูป BYZ อิเล็กโทรไลต์	50
ภาพที่ 3.9 แผนภาพขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนดจากเส้นใยนาโน	51
ภาพที่ 3.10 แผนภาพขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด	52
ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของผง $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 -1300 °C.....	54
ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของเม็ด $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์หลังจากเผาเน็ทที่ 1400 °C	54
ภาพที่ 4.3 โครงสร้างจุลภาคของเม็ด $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์ a) ผิวนอกของเม็ดอิเล็กโทรไลต์ และ b) ภาพตัดขวางของเม็ดอิเล็กโทรไลต์	56
ภาพที่ 4.4 สารละลาย PVP-Pt ที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.05 และ b) 0.15	57
ภาพที่ 4.5 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.1 b) 0.12 c) 0.16 และ d) 0.18	59
ภาพที่ 4.6 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่ความเข้มข้นของ PVP a) 30 mg/ml b) 35 mg/ml และ c) 40 mg/ml	60
ภาพที่ 4.7 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.25 และ b) 0.30.....	61
ภาพที่ 4.8 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่ความเข้มข้นของ PVP a) 35 mg/ml และ b) 38 mg/ml.....	62
ภาพที่ 4.9 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปจากการสลายตัวของ PVP ในสารละลายและเส้นใย PVP-Pt.....	64
ภาพที่ 4.10 การเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของการสลายตัวของ PVP ในสารละลายและ เส้นใย PVP-Pt ที่อุณหภูมิในช่วง 25 – 1000 °C.....	64
ภาพที่ 4.11 เส้นใยนาโน Pt หลังจากการเผาที่ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 18000 เท่า	65
ภาพที่ 4.12 กราฟ XRD ของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt หลังจากการเผา ที่ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง.....	65
ภาพที่ 4.13 การวิเคราะห์สมบัติของเส้นใยนาโน Pt หลังเผาด้วยเทคนิค TEM a) โครงสร้าง จุลภาค และ b) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนในเส้นใยนาโน Pt หลังเผา	66
ภาพที่ 4.14 กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt.....	67
ภาพที่ 4.15 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Cu ที่อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.25 b) 0.27 และ c) 0.28.....	70

ภาพที่ 4.16	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Cu.....	72
ภาพที่ 4.17	การเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Cu	72
ภาพที่ 4.18	กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C	73
ภาพที่ 4.19	กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 °C	73
ภาพที่ 4.20	เส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาที่ 350 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 20000 เท่า	74
ภาพที่ 4.21	กราฟ XRD ของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาที่ 350 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	75
ภาพที่ 4.22	การวิเคราะห์สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังเผาด้วยเทคนิค TEM a) โครงสร้างจุลภาค และ b) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนในเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังเผา	76
ภาพที่ 4.23	รูปสารละลายที่ใช้วัสดุ PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุล a) 1,300,000 g/mol และ b) 40,000 g/mol.....	78
ภาพที่ 4.24	สัดส่วนของเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.08 และ b) 0.15.....	79
ภาพที่ 4.25	สัดส่วนของเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ความเข้มข้นของ PVP a) 200 mg/ml และ b) 240 mg/ml.....	80
ภาพที่ 4.26	สัดส่วนของเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ความเข้มข้นของ H ₂ PtCl ₆ ผสม SnCl ₄ a) 20 mg/ml b) 22.9 mg/ml และ c) 30.0 mg/ml	81
ภาพที่ 4.27	สัดส่วนของเส้นใย PVP-Pt-Sn เมื่อใช้ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง a) 5.0 kV b) 5.5 kV และ c) 6.0 kV.....	83
ภาพที่ 4.28	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Sn	84
ภาพที่ 4.29	การเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Sn.....	85
ภาพที่ 4.30	เส้นใยนาโน Pt-Sn (ความเข้มข้นของสารตั้งต้น = 20 mg/ml) หลังจากการเผาที่ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 20000 เท่า	86

ภาพที่ 4.31 เส้นใยนาโน Pt-Sn (ความเข้มข้นของสารตั้งต้น = 22.9 mg/ml) หลังจากการ
เผาที่ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 20000 เท่า 86

ภาพที่ 4.32 กราฟ XRD ของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากการ
เผาที่ 300 °C และ 450 °C 86

ภาพที่ 4.33 การวิเคราะห์สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังเผาด้วยเทคนิค TEM a) โครงสร้าง
จุลภาค และ b) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังเผา ... 87

ภาพที่ 4.34 กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt-Sn..... 88

ภาพที่ 4.35 แสดงการเปรียบเทียบค่า OCV และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดในเซลล์เชื้อ
เพลิงแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 550 ± 10 °C 92

ภาพที่ 4.36 กราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่
อุณหภูมิ 550 ± 10 °C ในแต่ละชนิดของวัสดุแอโนด..... 92

ภาพที่ 4.37 แสดงการเปรียบเทียบค่า OCV และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดในเซลล์
เชื้อเพลิงแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 400 ± 10 °C 94

ภาพที่ 4.38 กราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่
อุณหภูมิ 400 ± 10 °C ในแต่ละชนิดของวัสดุแอโนด..... 95

ภาพที่ 4.39 ชั้นแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดหลังการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อ
เพลิง a) Pt paste b) เส้นใยนาโน Pt แอโนด c) เส้นใยนาโน Pt-Cu แอโนด และ
d) เส้นใยนาโน Pt-Sn แอโนด 95

ภาพที่ 4.40 แสดงการเปรียบเทียบค่า OCV และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดในเซลล์เชื้อ
เพลิงแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 350 ± 10 °C 97

ภาพที่ 4.41 กราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่
อุณหภูมิ 350 ± 10 °C ในแต่ละชนิดของวัสดุแอโนด..... 97

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในอดีตนักวิศวกรรมและนักสิ่งแวดล้อมมีความพยายามผลิตพลังงานสะอาดและปราศจากมลพิษจากเครื่องจักรกลหรือแบตเตอรี่ รวมถึงแหล่งเชื้อเพลิงจากฟอสซิล ได้แก่ น้ำมันดิบ ถ่านหินและก๊าซธรรมชาติมาใช้ ซึ่งแหล่งกำเนิดพลังงานเหล่านี้เป็นต้นเหตุของการเพิ่มขึ้นของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศและเป็นสาเหตุหลักของปัญหาโลกร้อนในปัจจุบัน จนได้มีการศึกษาและค้นคว้าแหล่งกำเนิดพลังงานที่มาจากธรรมชาติเพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าว เช่น การใช้เซลล์แสงอาทิตย์ที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้จากแสงอาทิตย์ และกังหันลมที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้จากแรงลม เป็นต้น แต่ก็ต้องเจอปัญหาใหญ่ตามมานั้นคือ แหล่งกำเนิดพลังงานเหล่านี้ไม่มีความเสถียร และยังมีประสิทธิภาพการทำงานต่ำ ยกตัวอย่างเช่น วันที่มีเมฆมาบดบังแสงอาทิตย์หรือในตอนกลางคืน วันที่มีลมน้อยหรือไม่มีลม เป็นต้น ซึ่งทำให้อุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องและใช้พลังงานจากเครื่องกำเนิดพลังงานเหล่านี้ถูกจำกัดลงไป อีกทั้งเครื่องกำเนิดพลังงานยังต้องมีขนาดใหญ่เพื่อให้สามารถผลิตพลังงานได้เพียงพอกับความต้องการ จึงยากต่อการเคลื่อนย้ายและพกพา

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นอีกหนึ่งอุปกรณ์ที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าจากอุปกรณ์ได้โดยตรง

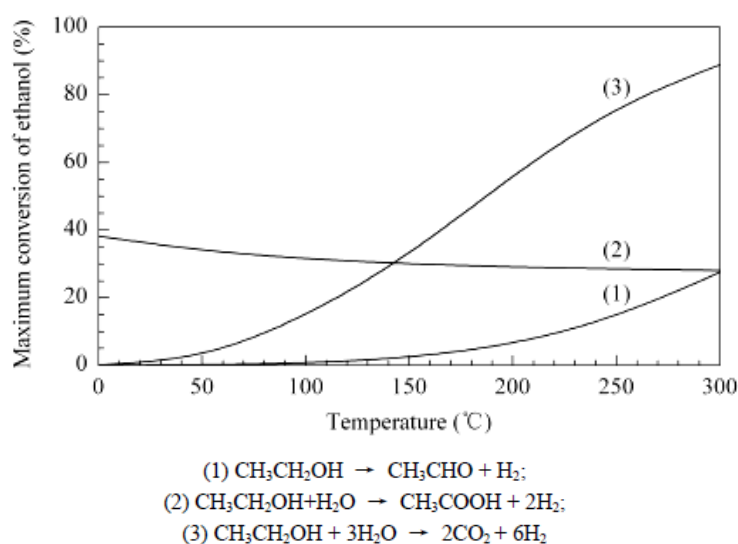
ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายมีอยู่หลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอล (direct ethanol fuel cell, DEFC) โดยเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดต่างก็มีทั้งข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันออกไป

ตัวอย่างข้อดีข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดเช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ที่สามารถพกพาได้ง่ายเช่น โทรศัพท์เคลื่อนที่ จักรยาน และคอมพิวเตอร์เนื่องจากใช้อุณหภูมิการทำงานต่ำ แต่ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงและใช้วัสดุที่มีราคาสูงเช่นแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งมีประสิทธิภาพค่อนข้างสูงและมีความเสถียรสูง แต่ไม่สามารถทนต่อกรดซัลฟิวริกได้ เริ่มต้นการ

ทำงานได้ช้าและมีราคาค่อนข้างสูง ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลมีข้อดีคือ การใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงซึ่งสามารถผลิต กักเก็บ และขนส่งได้ง่าย แต่มีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลมีส่วนประกอบคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยมีชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นวัสดุพอลิเมอร์ (Nafion[®] membrane) แต่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าแทนการใช้ไฮโดรเจน เหตุผลสำคัญในการเลือกใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงคือ เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงของเหลวที่สามารถผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตร มีต้นทุนต่ำ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสะดวกต่อการขนส่งและกักเก็บเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงที่เป็นก๊าซ

แต่ปัญหาที่ตามมาของเซลล์เชื้อเพลิงไดเรกต์เอทานอลที่ทำงานในอุณหภูมิต่ำ คือ ปัญหา น้ำท่วมเซลล์เชื้อเพลิง อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลที่ต่ำและการรั่วซึมของเอทานอลผ่านแผ่นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดต่ำลง ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงไดเรกต์เอทานอล งานวิจัยนี้จึงต้องการเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อแก้ปัญหาที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยมีงานวิจัยที่อาศัยการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ยืนยันว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 1.1⁽¹⁾



ภาพที่ 1.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลที่เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

แต่ขีดจำกัดที่ตามมาของแนวทางการแก้ปัญหาี้คือ ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ทำมาจากวัสดุพอลิเมอร์มีความจำเป็นต้องทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ฮีตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่มีสภาพนำโปรตอนสูง⁽²⁻⁶⁾ มาประกอบกับขั้วแอโนดและแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอล โดยมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจากระดับต่ำ (น้อยกว่า $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) เป็นระดับปานกลาง ($300 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลและลดความต้านทานโปรตอนของวัสดุเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ อีกทั้งยังช่วยลดปัญหาน้ำท่วมเซลล์และการรั่วซึมเอทานอลได้อีกด้วย

แพลทินัมเป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอล⁽⁷⁻¹⁷⁾ เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สูง แต่อย่างไรก็ตามด้วยราคาที่สูงของวัสดุ งานวิจัยจำนวนมากจึงพยายามที่จะเสาะหาวัสดุชนิดอื่นเช่น ดีบุก ทองแดง นิกเกิล มาทดแทนหรือเป็นส่วนผสมกับแพลทินัมเพื่อลดต้นทุนของวัสดุ และเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของแอโนด โดยจากงานวิจัยพบว่า การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการผสมระหว่างแพลทินัมและดีบุก สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้โลหะแพลทินัมเพียงอย่างเดียวเป็นขั้วแอโนด และยังพบอีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดทำมาจากโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและดีบุกในอัตราส่วน 2 : 1 มีประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงสุดเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นที่เติมลงไป⁽¹⁵⁾

นอกจากนี้พื้นฐานของวัสดุที่มีลักษณะเป็นเส้นใยนาโน ยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ เนื่องจากพื้นฐานที่เป็นเส้นใยนาโนมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้วแอโนดที่เพิ่มขึ้น ถึงแม้อัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของเส้นใยนาโนจะน้อยกว่าอนุภาคนาโน แต่เส้นใยนาโนมีข้อได้เปรียบในด้านการนำไฟฟ้า^(7-9, 13) โดยมีการศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลที่ใช้อนุภาคนาโนและเส้นใยนาโนของโลหะแพลทินัมเป็นขั้วแอโนดพบว่า โลหะแพลทินัมที่มีพื้นฐานเป็นเส้นใยนาโนให้ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าพื้นฐานที่เป็นอนุภาคนาโน และยังอธิบายอีกว่า พื้นฐานแบบเส้นใยนาโนนั้นทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น เนื่องจากจำนวนรอยต่อระหว่างอนุภาคที่น้อยลงเป็นการลดความต้านทานไฟฟ้า⁽⁸⁾ จึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของแอโนดได้ดียิ่งขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีอิเล็กโตรสปินนิ่งสำหรับขึ้นรูปเส้นใยนาโน เนื่องจากการใช้อุปกรณ์ที่มีราคาถูกลงและสามารถติดตั้งได้ง่าย การขึ้นรูปด้วยวิธีนี้มีปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อคุณภาพของเส้นใยคือ แรงตึงผิวของสารละลาย ความต่างศักย์ไฟฟ้า อัตราการไหลของสารละลาย อุณหภูมิของสารละลาย ชนิดของวัสดุรองรับ ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเข็มโลหะ⁽¹³⁾

ขั้นตอนของงานวิจัยนี้จะเริ่มจากการศึกษาการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt Pt-Sn และ Pt-Cu โดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิ่ง จากนั้นขึ้นรูปปัดเตรียมโคมแพะเรียบเซอร์โคเนียอิเล็กโตรไลต์ด้วยวิธีการอัดขึ้นรูปและใช้แพลทินัมเพสต์เป็นขั้วแคโทดเพื่อประกอบเป็นเซลล์เดี่ยวของเชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล และทดสอบประสิทธิภาพการทำงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (300 - 600 °C) โดยประสิทธิภาพและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แพลทินัมเพสต์เป็นทั้งขั้วแคโทดและแอโนด

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt และโลหะผสม Pt สำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิ่ง

1.2.2 เพื่อศึกษาชนิดของวัสดุแอโนดต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง (300 – 600 °C)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาผลของปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างในระดับจุลภาคของเส้นใยนาโน Pt Pt-Cu และ Pt-Sn ได้แก่ อัตราส่วนของตัวทำละลาย ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับระบบ

1.3.2 ศึกษาประสิทธิภาพการทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง เมื่อใช้ชนิดของวัสดุแอโนดต่างกัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (300 – 600 °C)

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด โดยเฉพาะเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยใช้วิธีอิเล็กโตรสปินนิง รวมถึงการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน

2.1 เซลล์เชื้อเพลิงคืออะไร

เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการเปลี่ยนพลังงานเคมีที่มากจากการเกิดปฏิกิริยาของเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนต์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะการทำงานคล้ายกับการผสมผสานระหว่างรูปแบบของเครื่องกลและแบตเตอรี่ โดยเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานได้ยาวนานต่อเนื่องตราบเท่าที่ยังมีการป้อนเชื้อเพลิงอยู่คล้ายกับเครื่องกล และสามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าได้ภายใต้การต่อความต้านทานหรือมีการต่อเข้ากับอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าคล้ายกับแบตเตอรี่

โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวประกอบไปด้วย ชั้นอิเล็กโตรไลต์ที่มีด้านหนึ่งประกบติดกับขั้วไฟฟ้าแอโนดและอีกด้านประกบติดกับขั้วไฟฟ้าแคโทด เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานได้โดยการป้อนเชื้อเพลิงเช่น ก๊าซไฮโดรเจน เอทานอล หรือเมทานอลทางขั้วแอโนด และป้อนตัวออกซิแดนต์เช่น ก๊าซออกซิเจนให้กับขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง ไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นอิเล็กโตรไลต์และเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วแคโทด กระแสไฟฟ้าที่ได้จึงมาจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) ของเซลล์เชื้อเพลิง

2.1.1 คุณสมบัติของแต่ละส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิง

เพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงสุด การสรรหาวัสดุของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงได้แก่ แอโนด อิเล็กโตรไลต์และแคโทดให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมจึงเป็นสิ่งสำคัญซึ่งสามารถใช้เป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงให้ดียิ่งขึ้น โดยแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงควรมีคุณสมบัติที่สำคัญดังต่อไปนี้

2.1.1.1 คุณสมบัติที่ดีของขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทด

1. สามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี
2. มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วแคโทดได้สูง

3. มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง
4. ไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับผลผลิตที่เกิดจากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่นของเซลล์
6. มีรูพรุนสูงเพื่อให้เชื้อเพลิงสามารถแพร่ผ่านชั้นแอโนดหรือแคโทดไปทำปฏิกิริยาได้

2.1.1.2 คุณสมบัติที่ดีของอิเล็กโทรไลต์

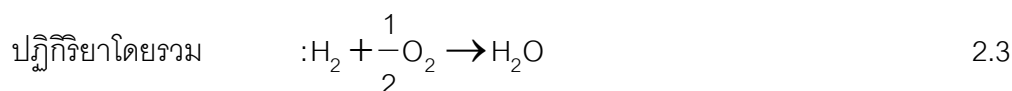
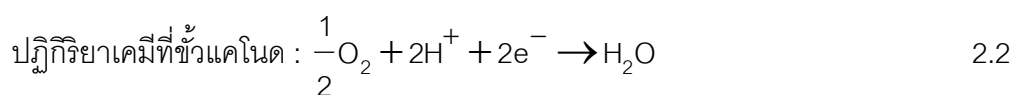
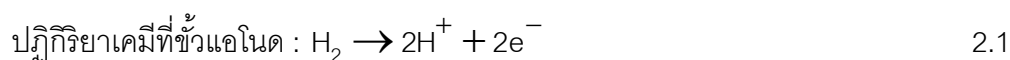
1. มีสภาพนำไอออนสูง
2. ไม่สามารถนำอิเล็กตรอนได้
3. มีความเสถียรทางเคมีสูงทั้งในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน
4. ไม่มีรูพรุนและมีความหนาแน่นสูง สามารถป้องกันการรั่วซึมของเชื้อเพลิงได้
5. มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่นของเซลล์

2.1.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและหลักการทำงาน

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งออกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์และเชื้อเพลิงได้เป็น 6 ชนิด ได้แก่

2.1.2.1 Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)

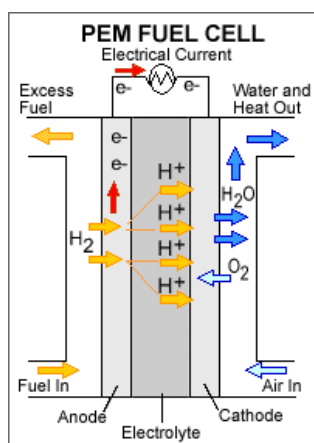
เซลล์เชื้อเพลิงจำพวกนี้ใช้เมมเบรนพอลิเมอร์ของแข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์ (เช่น Nafion[®]) ซึ่งวัสดุชนิดนี้มีสภาพนำโปรตอนที่สูงมาก มีความเป็นฉนวนที่ดีสำหรับอิเล็กตรอนและทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C ดังแสดงในภาพที่ 2.1⁽¹⁸⁾ โดยมีสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีแสดงไว้ดังสมการที่ 2.1 - 2.3



ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ มีความหนาแน่นกระแสที่สูงและสามารถเริ่มต้นทำงานได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากอุณหภูมิในการทำงานที่ต่ำจึงมีการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ที่สามารถพกพาได้อย่างเช่น คอมพิวเตอร์ จักรยาน และโทรศัพท์เคลื่อนที่ แต่ก็ยังมีข้อเสียคือ การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถให้ประสิทธิภาพเพียงแค่ 40 - 45 % ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความ

บริสุทธิ์และใช้วัสดุที่มีราคาสูงเช่น แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเสื่อมสภาพได้จากการทำปฏิกิริยาเคมีกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งจากการพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเซรามิก ซึ่งมีหลักการทำงานเหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 750 °C และสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยไม่ต้องทำการแปรรูปเนื่องจากวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเซรามิกจึงไม่มีการรั่วซึมของเชื้อเพลิงหรือเกิดปัญหาการจัดการน้ำเหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Phosphoric acid fuel cell, PAFC และ PEMFC แต่ปัญหาสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ มีความหนาแน่นกระแสต่ำเนื่องจากความต้านทานที่สูงขึ้นของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้โดยการลดความหนาของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ เพิ่มสภาพนำไฟฟ้าและการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรด

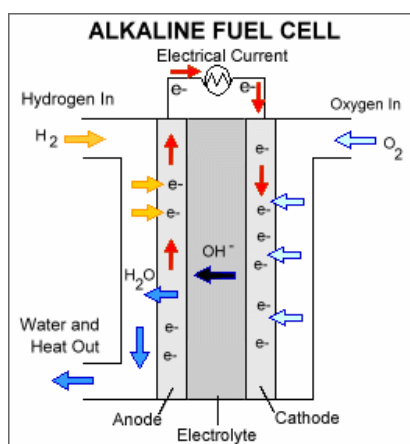
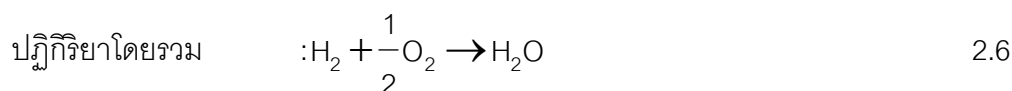
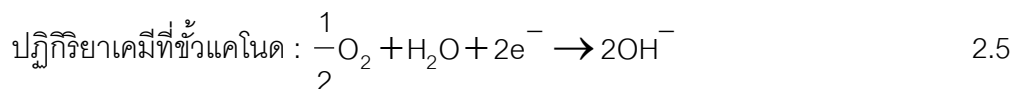
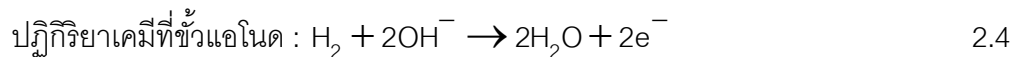


ภาพที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

2.1.2.2 Alkaline fuel cell (AFC)

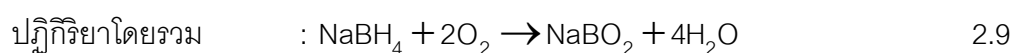
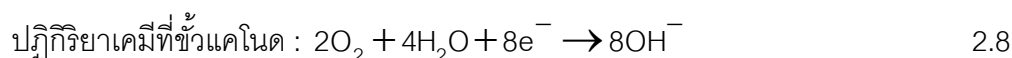
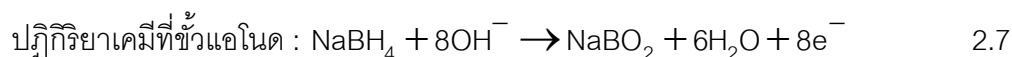
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 100 °C เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแต่สามารถให้ประสิทธิภาพได้สูงถึง 60 – 70 % อิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ผสมกับน้ำ หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ การเคลื่อนที่ของ OH^- จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าและได้น้ำเป็นผลผลิตออกมาทางขั้วแอโนดดังแสดงในภาพที่ 2.2⁽¹⁸⁾ สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและแคโทดแสดงในสมการที่ 2.4 - 2.6 ข้อได้เปรียบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือสามารถเริ่มต้นการทำงานได้อย่างรวดเร็ว แต่ข้อเสียสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ มีความไวในการทำปฏิกิริยาของ KOH กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และกลายเป็น K_2CO_3 เมื่อ KOH ถูกใช้จนหมดจะ

ส่งผลให้ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนไม่เพียงพอสำหรับการทำปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงไม่นิยมนำมาใช้ในชีวิตประจำวัน



ภาพที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์โบโรไฮไดรด์ (direct borohydride fuel cell, DBFC) จัดอยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ชนิดหนึ่งเนื่องจากใช้ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีสมบัตินำ OH^- โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) เป็นเชื้อเพลิง และมีการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในสมการ 2.7 – 2.9 ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 70°C เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีกำลังไฟฟ้าที่สูง มีค่าแรงดันวงจรเปิดสูง และไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาสูงอย่างแพลทินัม แต่ข้อเสียคือ สามารถดึงเอาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้ได้เพียงแค่ 35% เท่านั้น จึงมีความพยายามในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้โดยเน้นศึกษาไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เช่น ทองคำ นิกเกิลและพาลาเดียม เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังอยู่ในขั้นตอนการพัฒนาเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง⁽¹⁹⁾

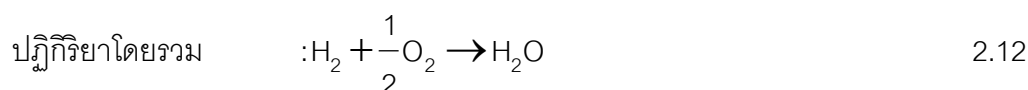
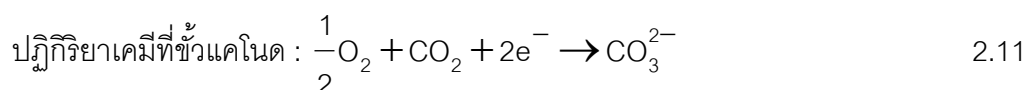
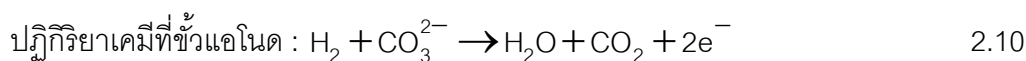


2.1.2.3 Phosphoric acid fuel cell (PAFC)

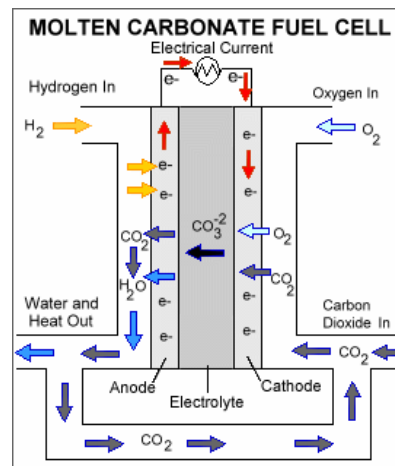
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 175 - 200 °C ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง มีข้อดี ข้อเสียและมีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาคัดค้านกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) ดังสมการที่ 2.1 -2.3 แต่มีความแตกต่างกันตรงวัสดุอิเล็กโทรดที่ทำจากแพลทินัมเคลือบลงบนกระดาษคาร์บอนและชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีลักษณะเป็นของเหลว จึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทำงานในช่วงอุณหภูมิสูงได้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้รับการพัฒนาเพื่อการค้าและอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายเพราะสามารถนำไปใช้ในครัวเรือนหรือโรงไฟฟ้าขนาดย่อมรวมถึงรถยนต์ขนาดใหญ่อย่างเช่น รถเมล์⁽¹⁹⁾

2.1.2.4 Molten carbonate fuel cell (MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีลักษณะพรุนและมีสภาพนำไฟฟ้าสูง ประกอบกับวัสดุอิเล็กโทรดที่มีส่วนผสมของเกลือ molten carbonate สองชนิด (ปัจจุบันมีใช้ส่วนผสมอยู่ 2 ชนิด: (i) lithium carbonate ผสม potassium carbonate และ (ii) lithium carbonate ผสม sodium carbonate) ผังอยู่ใน alumina matrix มีอุณหภูมิทำงานอยู่ในช่วง 600 – 700 °C ซึ่งจะทำให้ carbonate salt หลอมละลายและสามารถนำ CO_3^{2-} ผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ได้ดียิ่งขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2.3⁽¹⁸⁾ และมีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 2.10 – 2.12



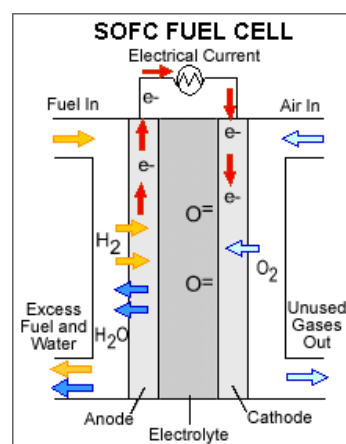
ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่สูงถึง 50 – 60 % และไม่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเนื่องจากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูงจึงสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่เกิดจากการสลายตัวของก๊าซที่มาจากถ่านหินได้โดยตรงเรียกกระบวนการนี้ว่า “internal reforming” ทำให้สามารถประหยัดค่าใช้จ่ายลงได้และยังสามารถทนต่อก๊าซ CO และ CO_2 ได้อีกด้วย แต่ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ ไม่สามารถทนต่อกรดซัลเฟอร์และใช้เวลานานในการเริ่มต้นทำงาน⁽¹⁹⁾



ภาพที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบโมลเทนคาร์บอเนต

2.1.2.5 Solid oxide fuel cell (SOFC)

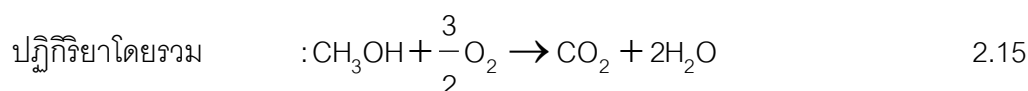
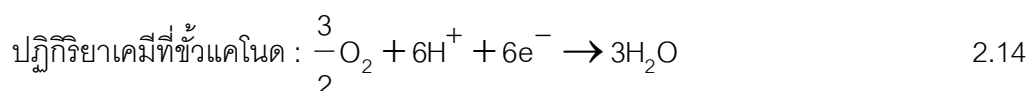
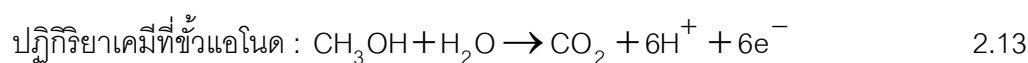
เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิการทำงานสูง ใช้วัสดุที่สามารถนำไอออน O^{2-} ได้ดีตัวอย่างเช่น yttria stabilized zirconia ที่มีความหนาแน่นสูง เป็นอิเล็กโทรไลต์ สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ที่อุณหภูมิประมาณ $1,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและมีสมการการเกิดปฏิกิริยาคู่กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังแสดงในสมการที่ 2.1 -2.3 แต่แตกต่างกันตรงที่ได้น้ำที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงและชนิดของไอออนที่แพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ดังแสดงในภาพที่ 2.4⁽¹⁸⁾ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพการทำงานสูงถึง 60% มีเสถียรภาพที่ดีและมีอายุการใช้งานนานกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น แต่มีข้อเสียคือ ไม่สามารถทนต่อกรดซัลฟิวริก เริ่มต้นการทำงานได้ช้าและมีราคาค่อนข้างสูง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถนำไปใช้กับระบบที่ต้องการกำลังไฟฟ้าสูง เช่น โรงงานอุตสาหกรรมและโรงผลิตไฟฟ้า เป็นต้น⁽¹⁹⁾



ภาพที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

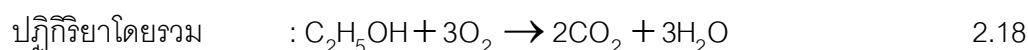
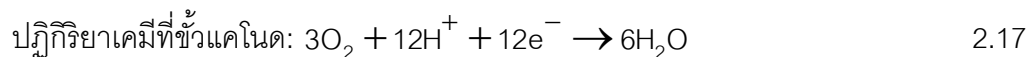
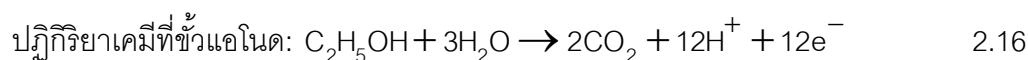
2.1.2.6 Direct methanol fuel cell (DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีลักษณะคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน นั่นคือการใช้วัสดุพอลิเมอร์ที่มีสภาพนำโปรตอนสูงเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่ใช้เชื้อเพลิงเป็นเมทานอล (CH_3OH) ผสมน้ำแทนก๊าซไฮโดรเจน มีอุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง $60 - 90\text{ }^\circ\text{C}$ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาขั้วแอโนดจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เมทานอลผสมน้ำแตกตัวเป็นโปรตอน อิเล็กตรอน และคาร์บอนไดออกไซด์ หลังจากนั้นอิเล็กตรอน โปรตอน และก๊าซออกซิเจนจะทำปฏิกิริยาเกิดเป็นน้ำออกมาที่ขั้วแคโทด โดยมีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 2.13 – 2.15



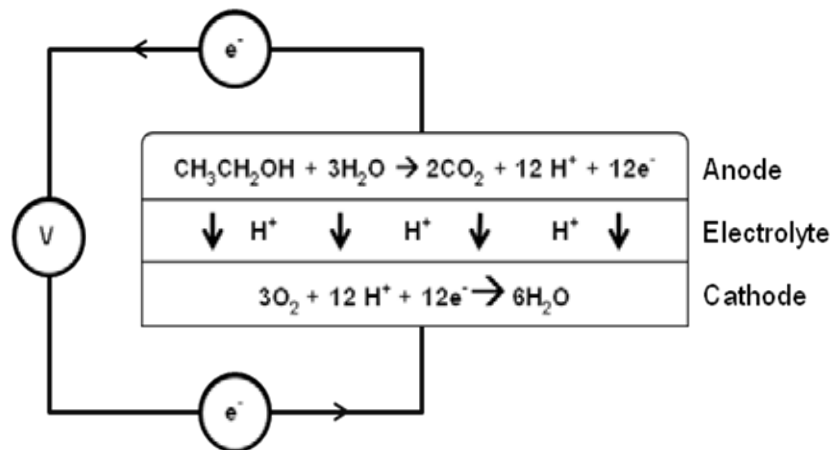
ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือขั้วแอโนดที่ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวแยกไฮโดรเจนจากเมทานอลได้พร้อมกันซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายสำหรับการแยกและกักเก็บไฮโดรเจน แต่อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องถูกจำกัดเอาไว้เนื่องจากปัญหาหลัก 2 ประการนั่นคือ เมทานอลสามารถซึมผ่านอิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์จากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดได้และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลที่ขั้วแอโนดค่อนข้างช้า^(9, 19)

มีเซลล์เชื้อเพลิงอีกหลายชนิดที่มีหลักการการทำงานคล้ายเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้อาทิเช่น direct formic acid fuel cell (DFAFC) ที่ใช้กรดฟอร์มิก (HCOOH) เป็นเชื้อเพลิง โดยมีอุณหภูมิการทำงานที่ประมาณ $60\text{ }^\circ\text{C}$ และ direct ethanol fuel cell (DEFC) ที่ใช้เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้กำลังเป็นที่นิยมศึกษากันอย่างแพร่หลายและมีการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีดังแสดงในสมการที่ 2.16 – 2.18^(10, 14, 19-21)



2.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล (direct ethanol solid oxide fuel cell) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เกิดจากการผสมผสานระหว่างเซลล์เชื้อเพลิง 2 ชนิดคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอล (direct ethanol fuel cell, DEFC) และเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิดนำโปรตอน (proton-conducting solid oxide fuel cell) โดยการทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิระดับกลาง (300 – 600 °C) เพื่อเพิ่มอัตราการแตกตัวของเอทานอลเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนให้มากยิ่งขึ้น⁽¹⁾ และใช้วัสดุเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถทนอุณหภูมิได้สูงและมีสภาพนำโปรตอนสูงในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวแทนวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เดิม และยังเป็นการช่วยลดปัญหาที่เกิดจากการจัดการน้ำ การรั่วซึมของเอทานอลผ่านแผ่นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลได้อีกด้วย เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลมีหลักการทำงานคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลดังภาพที่ 2.5 แต่แตกต่างกันตรงชนิดของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถนำโปรตอนได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำ



ภาพที่ 2.5 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล

2.2.1 วัสดุสำหรับชั้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด

แพลทินัม (Platinum, Pt) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอล เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สูงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีโครงสร้างผลึกแบบ face-centered cubic (FCC) และมีจุดหลอมเหลวสูงถึง 1,768.3 °C⁽²²⁾

แต่อย่างไรก็ตามด้วยราคาวัสดุที่สูง จึงมีงานวิจัยจำนวนมากพยายามที่จะเสาะหาวัสดุชนิดอื่นเช่น ดีบุก ทองแดง นิกเกิล มาทดแทนหรือเป็นส่วนผสมกับแพลทินัมเพื่อลดต้นทุนของวัสดุและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของแอโนด^(10-12, 15-17) นอกจากนี้พื้นฐานของวัสดุที่มีลักษณะเป็นเส้นใยนาโนยังถูกนำมาใช้ชั้นรูปเป็นขั้วแอโนดซึ่งเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ เนื่องจากพื้นฐานที่เป็นเส้นใยนาโนมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้วแอโนดที่เพิ่มขึ้น ถึงแม้อัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของเส้นใยนาโนจะน้อยกว่าอนุภาคนาโน แต่เส้นใยนาโนมีข้อได้เปรียบในด้านการนำไฟฟ้า เนื่องจากมีความต่อเนื่องจึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของแอโนดได้ดียิ่งขึ้น

ในปี 2002 Xiong และคณะ⁽¹⁶⁾ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับนาโนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยการผสมแพลทินัมและโลหะชนิดอื่นเข้าด้วยกัน ได้แก่ เหล็ก โคบอล นิกเกิล และทองแดง เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว พบว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะทุกตัวอย่างสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากแพลทินัมเพียงอย่างเดียว เนื่องจากโลหะชนิดอื่นที่ผสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดความเป็นพิษของก๊าซ CO บน Pt และทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น จากการศึกษายังพบอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมผสมโคบอลในอัตราส่วน 1:7 โดยอะตอมให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น

ในปี 2004 Lamy และคณะ⁽¹⁰⁾ ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและดีบุก โดยมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบด้วยวิธี "Bönneman" เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีขั้วแอโนดเป็นแพลทินัมผสมดีบุกในอัตราส่วน 4:1 โดยอะตอมมีกำลังไฟฟ้ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แพลทินัมเป็นขั้วแอโนดเพียงอย่างเดียวถึง 3 เท่าเนื่องจากดีบุกที่ผสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดความเป็นพิษของก๊าซ CO บน Pt ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น

ในปี 2007 Tsiakaras⁽¹⁵⁾ ได้ศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอล เมื่อทำการผสม ดีบุก รูทีเนียม แพลเลเดียม หรือทั้งสแตนลงในแพลทินัมในสัดส่วนที่แตกต่างกัน พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการผสมระหว่างแพลทินัมและดีบุก สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้โลหะแพลทินัมเพียงอย่างเดียวเป็นขั้วแอโนด และยังพบอีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดทำมาจากโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและดีบุกในอัตราส่วน 2 : 1 ให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุดเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นที่เติมลงไปโดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดประมาณ 62 mW/cm^2 ที่อุณหภูมิ $90 \text{ }^\circ\text{C}$

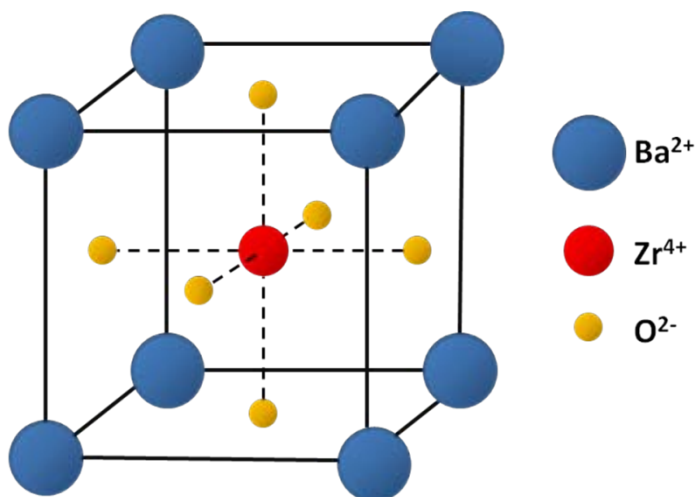
ในปี 2009 Kim และคณะ⁽⁸⁾ ได้ขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt โดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงกับอนุภาคนาโนของโลหะแพลทินัมพบว่า โลหะแพลทินัมที่มีพื้นฐานเป็นเส้นใยนาโนให้ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าพื้นฐานที่เป็นอนุภาคนาโน โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt ให้ความหนาแน่นกระแสสูงสุดประมาณ 16 mW/cm^2 ที่อุณหภูมิ $100 \text{ }^\circ\text{C}$ และยังอธิบายอีกว่า พื้นฐานแบบเส้นใยนาโนนั้นทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น เนื่องจากจำนวนรอยต่อระหว่างอนุภาคที่น้อยลงเป็นการลดความต้านทานไฟฟ้า

2.2.2 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน

ในบรรดาวัสดุเซรามิกที่สามารถนำโปรตอนได้ อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต (Y - doped BaZrO₃) เป็นหนึ่งในวัสดุที่เหมาะสมจะเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนำโปรตอน เนื่องจากมีสภาพนำโปรตอนสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 °C อีกทั้งยังมีความเสถียรภายใต้บรรยากาศ CO₂^(2, 3, 5) ซึ่งเป็นข้อเสียจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีในเซลล์เชื้อเพลิงและเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้

2.2.2.1 โครงสร้างอะตอมของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

แบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO₃) มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ perovskite และมีสูตรเคมีเป็น ABO₃ โดยตำแหน่งอะตอมของ Ba²⁺ และ O²⁻ เรียงตัวอยู่ในโครงสร้างแบบ FCC และอะตอมของ Zr⁴⁺ แทรกอยู่ในตำแหน่งตรงกลางของ FCC ดังแสดงในภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 โครงสร้างผลึกแบบ perovskite ของแบเรียมเซอร์โคเนต

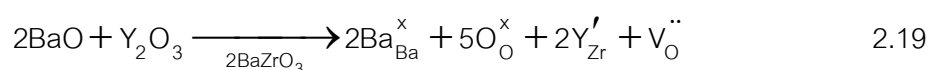
เมื่อทำการโดปอิตเทรียมลงไปแบเรียมเซอร์โคเนต อะตอมของ Y³⁺ จะเข้าไปแทนที่อะตอมของ Zr⁴⁺ นอกจากนี้จะส่งผลต่อการเกิดช่องว่างอะตอมของออกซิเจนแล้ว ปริมาณความเข้มข้นที่ใช้ในการโดปยังส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของโครงสร้างผลึกอีกด้วย โดย Kreuer และคณะ⁽⁵⁾ พบว่า ที่ความเข้มข้นของอิตเทรียม 2 – 5 mol% โครงสร้างของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตจะมีลักษณะเป็น cubic และหากความเข้มข้นของอิตเทรียมอยู่ในช่วง 10 – 20 mol% จะทำให้ลักษณะโครงสร้างของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตมีลักษณะเป็น tetragonal และโครงสร้างจะเปลี่ยนเป็น cubic อีกครั้งเมื่อความเข้มข้นของอิตเทรียมเพิ่มเป็น 25 mol% โดยมีรายละเอียดแสดงในตารางที่ 2.1⁽⁵⁾

ตารางที่ 2.1 ผลของเฟสโครงสร้างของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้นของ Y แตกต่างกัน

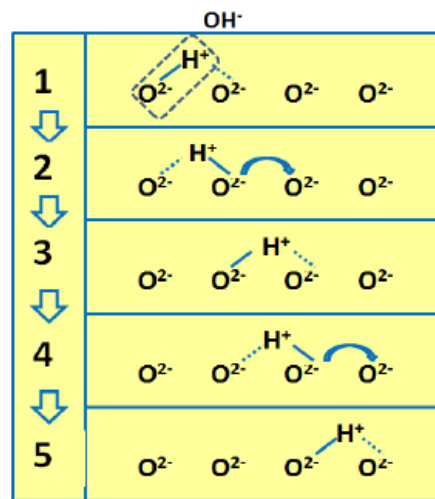
System	Symmetry	Lattice constants / Å	Volume / Å
2 Y:BZ	cubic	a = 4.1971	73.993
5 Y:BZ	cubic	a = 4.2058	74.398
10 Y:BZ	tetragonal	a = 4.2151 c = 4.2047	74.706
15 Y:BZ	tetragonal	a = 4.2317 c = 4.2131	75.446
20 Y:BZ	tetragonal	a = 4.2413 c = 4.2259	76.017
25 Y:BZ	cubic	a = 4.2163	74.955

2.2.2.2 การเกิดตำหนิและกลไกการนำโปรตอนในวัสดุอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

เมื่อทำการโดปอิตเทรียมลงในแบเรียมเซอร์โคเนต อะตอมของ Y^{3+} จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมของ Zr^{4+} ในโครงสร้างผลึก ส่งผลทำให้เกิดตำหนิแบบช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy, $V_{O}^{\bullet\bullet}$) ดังแสดงในสมการที่ 2.19



อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตจะสามารถนำโปรตอนได้ดีเมื่อมีไอน้ำ (H_2O) อยู่ในวัสดุ โดยโมเลกุลของน้ำจะแตกตัวเป็น hydroxide ion (OH^-) และโปรตอน (H^+) ดังสมการที่ 2.20⁽⁵⁾ อะตอมของออกซิเจนใน hydroxide ion จะเข้าไปเติมเต็มช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างของ BYZ ในขณะที่โปรตอนจะเกิดพันธะกับอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ใกล้ในโครงสร้างผลึก และสามารถเคลื่อนที่ในโครงสร้างผลึกของ BYZ ได้โดยอาศัยการกระโดดจากอะตอมของออกซิเจนหนึ่งไปสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ถัดไปดังแสดงในภาพที่ 2.7⁽⁴⁾ เรียกกระบวนการนี้ว่า “Hopping mechanism”⁽³⁾ และจากงานวิจัยที่ผ่านมายังพบอีกว่าความเข้มข้นของอิตเทรียม 20 mol% ที่โดปลงในแบเรียมเซอร์โคเนตมีสภาพนำโปรตอนสูงและมีความเสถียรมากที่สุด^(2, 4, 23) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3-\delta}$ เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์



ภาพที่ 2.7 กลไกการเคลื่อนที่ของโปรตอนในโครงสร้างผลึกอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

2.2.2.3 สมบัติการเผาผนึกของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

วัสดุอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่มีความหนาแน่นสูง สามารถเตรียมได้จากการเผาผนึกวัสดุที่อุณหภูมิสูงกว่า 1600 °C และยังใช้เวลาในการเผาผนึกนาน ซึ่งส่งผลต่อการระเหยของ BaO ที่อุณหภูมิสูง^(24, 25) ทำให้เกิดการแยกเฟสและไม่เป็นเนื้อเดียวกันเนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป

เพื่อเป็นการแก้ปัญหาข้างต้น การเติม ZnO ลงในวัสดุเป็นอีกหนึ่งวิธีในการลดอุณหภูมิในการเผาผนึก^(2, 6) โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่เติม ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีความหนาแน่นสูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์หลังจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิเพียง 1400 °C⁽²³⁾

2.3 การขึ้นรูปเส้นใยนาโน

2.3.1 กระบวนการที่ใช้ขึ้นรูปเส้นใยนาโน

ปัจจุบันมีอยู่หลายวิธี ขึ้นอยู่กับลักษณะการนำไปใช้ประโยชน์ ซึ่งสามารถแบ่งกระบวนการในการขึ้นรูปเส้นใยนาโนได้ดังนี้

- Drawing มีลักษณะคล้ายกับ Dry spinning ในโรงงานผลิตไฟเบอร์ ผลิตเส้นใยนาโนโดยใช้ไมโครปิเปต จุ่มลงไปในหยดของสารละลายพอลิเมอร์ และดึงปิเปตออกอย่างรวดเร็วทำให้ตัวทำละลายระเหยออกจนเกิดเป็นเส้นใยนาโนของพอลิเมอร์แบบเส้นเดี่ยวที่มีความยาว แต่อย่างไรก็ตามมีเพียงแค่วัสดุที่มีความเหนียวและสามารถทนต่อแรงดึงที่เพิ่มขึ้นเท่านั้นจึงจะสามารถผลิตเส้นใยนาโนภายใต้การเปลี่ยนแปลงสัณฐานอย่างฉับพลันด้วยวิธี Drawing ได้⁽²⁶⁾

- Template synthesis เป็นการขึ้นรูปเส้นใยนาโนโดยนำเอาสารละลายพอลิเมอร์ผ่านแม่พิมพ์เมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนในระดับนาโนเมตร โดยใช้แรงดันน้ำเป็นตัวอัดสารละลายพอลิเมอร์ วิธีนี้สามารถขึ้นรูปเส้นใยนาโนที่มีลักษณะเป็นเส้นฝอย (fibril) หรือเส้นใยนาโนที่มีลักษณะเป็นท่อกลวง (tubule) ได้ ซึ่งจุดเด่นของเทคนิคนี้คือ สามารถประยุกต์ใช้ได้กับวัสดุหลายชนิด ตัวอย่างเช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า โลหะ สารกึ่งตัวนำ และคาร์บอน แต่เทคนิคนี้มีข้อเสียคือ ไม่สามารถขึ้นรูปเส้นใยนาโนแบบเดี่ยวที่มีความต่อเนื่องและมีลักษณะยาวได้⁽²⁶⁾

- Phase separation วิธีนี้ประกอบด้วยกระบวนการย่อย 5 ขั้นตอนได้แก่ การละลายตัว โดยการละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่ดี (dissolution) เติมตัวทำละลายที่ไม่ดีลงไปเพื่อให้เกิดการแข็งตัว (gelation) การแยกสารโดยใช้ตัวทำละลายที่ต่างกัน (extraction) การทำให้แข็งตัว (freezing) และการทำให้ผลผลิตที่บรรจุในรูพรุนที่มีขนาดระดับนาโนเมตรแห้ง (drying) ซึ่งข้อเสียของวิธีนี้คือ ระยะเวลาที่ยาวนานในการนำของแข็งพอลิเมอร์เข้าไปในโฟมที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตร⁽²⁶⁾

- Self – assembly คือการประกอบตัวของโมเลกุลย่อยเป็นเส้นใยนาโนเมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสม โดยอาศัยโมเลกุลอื่นช่วยในการสังเคราะห์และจะหลุดออกไปเองเมื่อกระบวนการเสร็จสมบูรณ์ แต่วิธีนี้มีข้อเสียเช่นเดียวกับการขึ้นรูปเส้นใยนาโนแบบ Phase separation นั่นคือเวลาที่ยาวนานสำหรับกระบวนการประกอบตัวเป็นเส้นใยนาโนพอลิเมอร์ที่มีลักษณะยาว⁽²⁶⁾

- Electrospinning เป็นวิธีที่อาศัยแรงทางไฟฟ้าในการขึ้นรูปเส้นใยนาโนจากสารละลายพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นวิธีการขึ้นรูปที่มีข้อได้เปรียบกว่าวิธีการขึ้นรูปอื่นได้แก่⁽²⁶⁻²⁸⁾

1. เครื่องมือติดตั้งได้ง่ายและอุปกรณ์ที่ใช้ราคาไม่แพง
2. สามารถขึ้นรูปเส้นใยนาโนที่มีความต่อเนื่องและมีขนาดยาวได้ง่ายและมีประสิทธิภาพ
3. สามารถปรับความพรุนของเส้นใยนาโนได้
4. สามารถปรับเปลี่ยนขนาดและสัณฐานของเส้นใยนาโนได้กว้าง
5. สามารถควบคุมองค์ประกอบของเส้นใยนาโนเพื่อให้ได้สมบัติตามที่ต้องการและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้

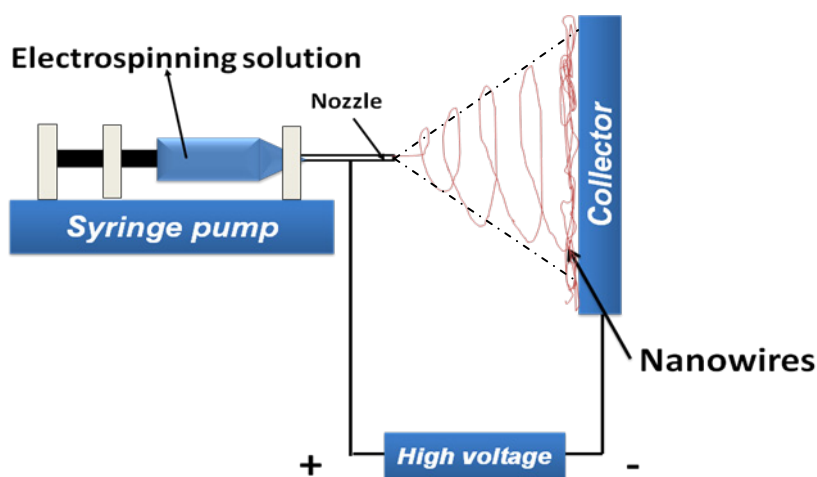
ประวัติความเป็นมาของวิธีอิเล็กโตรสปินนิง อุปกรณ์ที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใย การเกิดเส้นใยนาโนโดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงและปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปเส้นใยนาโน จะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

2.3.2 การขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

วิธีอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) มาจากคำว่า การปั่นแบบไฟฟ้าสถิต (electrostatic spinning) ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1897 โดย Lord Rayleigh และต่อมาได้รับการพัฒนาและจดสิทธิบัตรเกี่ยวกับกระบวนการและเครื่องมือที่ใช้โดย Anton Formhals ในปี ค.ศ. 1934 จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1969 Taylor ได้อธิบายถึงปรากฏการณ์ของลำพอลิเมอร์ที่ออกมาจากปลายเข็มโลหะเมื่ออยู่ภายใต้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง⁽²⁶⁻²⁸⁾ และเมื่อเทคโนโลยีในระดับนาโนเมตรได้รับความสนใจและมีงานวิจัยทางด้านเส้นใยนาโนมากขึ้น วิธีอิเล็กโตรสปินนิงจึงมีบทบาทมากขึ้นโดยวิธีนี้สามารถผลิตเส้นใยของวัสดุพอลิเมอร์ผสมทั้งจากธรรมชาติและสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้แรงทางไฟฟ้า และสามารถขึ้นรูปเส้นใยได้หลายขนาดตั้งแต่เส้นใยที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระดับไมโครเมตรจนถึงระดับต่ำกว่า 100 นาโนเมตร⁽²⁷⁾ และเนื่องจากเส้นใยนาโนที่ขึ้นรูปจากวิธีอิเล็กโตรสปินนิงเป็นเส้นใยที่มีความต่อเนื่อง มีรูพรุนขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ทำให้เส้นใยนาโนที่ขึ้นรูปจากวิธีนี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้กับงานหลายรูปแบบ อาทิเช่น nanocatalyst, tissue engineering scaffolds, protective clothing, filtration, biomedical, pharmaceutical, optical electronics, healthcare และ biotechnology เป็นต้น อีกทั้งยังได้นำมาวิจัยและพัฒนาเพื่อให้สามารถผลิตเส้นใยได้ในปริมาณมากเพื่อประยุกต์ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมยกตัวอย่างเช่น การเพิ่มระบบเข็มสำหรับฉีดสารละลายในรูปแบบเป็นแนวเส้นตรง วงกลม หรือเป็นเมทริกซ์ และการใช้วิธีที่เรียกว่า “new bottom-up gas-jet electrospinning” หรือ “bubble electrospinning”⁽²⁷⁾ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีอิเล็กโตรสปินนิงในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt และเส้นใยนาโนของโลหะผสม Pt

2.3.3 อุปกรณ์และกระบวนการเกิดเส้นใยนาโนจากวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

อุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงสามารถติดตั้งได้ง่ายและมีราคาถูก โดยอุปกรณ์ที่ใช้มีส่วนประกอบพื้นฐาน 3 ส่วนได้แก่ แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (high voltage power supply) เครื่องฉีดสารละลาย (syringe pump) พร้อมหลอดบรรจุสารละลายที่ติดเข็มโลหะ (syringe with needle) และวัสดุรองรับที่เป็นโลหะ (metal collector) ซึ่งการติดตั้งอุปกรณ์เหล่านี้แสดงไว้ในภาพที่ 2.8 โดยที่หัวบวทของเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงต่อเข้ากับปลายเข็มโลหะสำหรับฉีดสารละลาย และขั้วลบของเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าต่อเข้ากับวัสดุรองรับที่เป็นโลหะ เพื่อสร้างสนามไฟฟ้าระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ

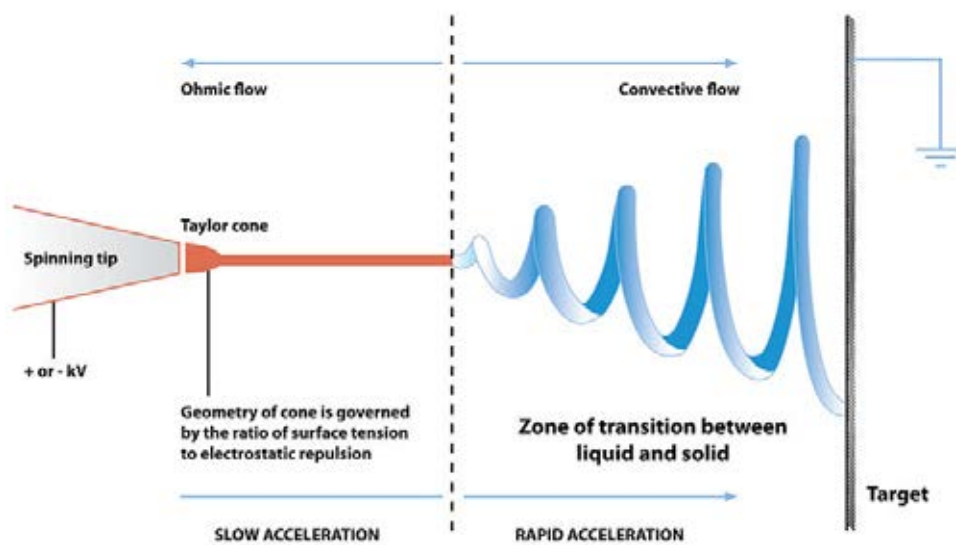


ภาพที่ 2.8 ภาพประกอบอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

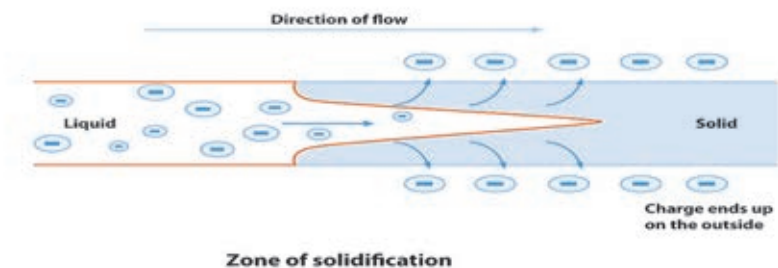
เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงกับระบบจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าระหว่างปลายเข็มโลหะและวัสดุรองรับขึ้น ทำให้ของเหลวมีความหนาแน่นประจุเพิ่มขึ้นและเมื่อแรงทางไฟฟ้ามีกำลังมากพอ แรงผลักระหว่างประจุที่พื้นผิวอิสระจะมีค่ามากกว่าแรงตึงผิวและความยืดหยุ่นของของเหลว ทำให้รูปร่างของของเหลวเปลี่ยนจากลักษณะหยดกลายเป็นลักษณะโคนที่เรียกว่า “Taylor cone”⁽²⁶⁻²⁸⁾ ซึ่งจะเกิดขึ้นได้เมื่อของเหลวมีแรงตึงผิวระหว่างโมเลกุลมากเพียงพอ (ถ้ามีแรงตึงผิวระหว่างโมเลกุลน้อยเกินไปจะทำให้เกิดเป็นลักษณะการพ่นฝอย (electrospray) แทน) เมื่อความหนาแน่นของประจุในโคนของเหลวถึงจุดวิกฤตจนไม่สามารถรักษาความเสถียรไว้ได้ ลำของของเหลวจะพุ่งออกมาจากปลายของโคนดังแสดงในภาพที่ 2.9⁽²⁹⁾

ลักษณะการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของเหลวจากปลายเข็มจนเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นใยตกลงที่วัสดุรองรับแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกลำของของเหลวจะมีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลค่อนข้างช้า มีลักษณะเป็นแนวเส้นตรงพุ่งออกจากยอดโคนและมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่เรียกช่วงนี้ว่า

“Ohmic flow” ช่วงที่สองเกิดขึ้นเมื่อตัวทำละลายระเหยออกมากพอจนทำให้ลำของของเหลวเริ่มเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง ในช่วงนี้ประจุที่บรรจุอยู่ในของเหลวจะเริ่มเคลื่อนที่ออกมาอยู่ที่พื้นผิวของลำเส้นใยดังภาพที่ 2.10⁽²⁹⁾ หลังจากนั้นลำของของเหลวจะเกิดการสับตัวอย่างรวดเร็ว (whipping process) ในลักษณะโค้งงอจากแรงผลักรวมของไฟฟ้าสถิตดังภาพที่ 2.9⁽²⁹⁾ และเนื่องจากความยืดหยุ่นของของเหลวทำให้ลำของของเหลวเกิดการยืดออกและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง ในขณะที่มีการสับตัวของลำของเหลว ตัวทำละลายจะเกิดการระเหยอย่างรวดเร็วไปพร้อมกัน จนเกิดเป็นเส้นใยตกลงบนวัสดุรองรับในที่สุดเรียกช่วงที่สองนี้ว่า “Convective flow” ซึ่งการเกิดเส้นใยในระดับนาโนด้วยวิธีนี้เกิดจากการควบคุมตัวแปรหลายอย่างเช่น ชนิดและน้ำหนักโมเลกุลของวัสดุพอลิเมอร์ สมบัติของสารละลาย (ความหนืด การนำไฟฟ้าและแรงตึงผิว) ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับระบบ อัตราการฉีดสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลายระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ สภาพแวดล้อมภายนอก(ความชื้น อุณหภูมิ ความเร็วลม) และการเคลื่อนที่ของวัสดุรองรับ



ภาพที่ 2.9 การเกิดเส้นใยนาโนโดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง



ภาพที่ 2.10 การเคลื่อนที่ของประจุในสารละลายขณะที่สารละลายเริ่มเปลี่ยนจากของเหลวเป็นของแข็ง

2.3.4 สภาวะที่มีผลต่อการขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

การขึ้นรูปเส้นใยในระดับนาโนด้วยวิธีนี้มีความจำเป็นจะต้องควบคุมตัวแปรหลายประเภท เช่น ชนิดและน้ำหนักโมเลกุลของวัสดุพอลิเมอร์ สมบัติของสารละลาย (ความหนืด การนำไฟฟ้า และแรงตึงผิว) ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับระบบ อัตราการฉีดสารละลาย ความเข้มข้นของสาร ระยะทางระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ สภาพแวดล้อมภายนอก (ความชื้น อุณหภูมิ ความเร็วลม) และการเคลื่อนที่ของวัสดุรองรับ ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะเป็นตัวควบคุมขนาดของเส้นใย ความพรุนตัว และการเกิดปม (bead) ที่มีลักษณะเป็นก้อนกลมหรือรีคล้ายลูกบิดประกอบอยู่ในโครงสร้างของเส้นใยนาโน

2.3.4.1 น้ำหนักโมเลกุลและความเข้มข้นของวัสดุพอลิเมอร์

จนถึงปัจจุบัน วัสดุพอลิเมอร์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงมีอยู่มากกว่า 200 ชนิด ทั้งที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นเองและสกัดจากวัสดุธรรมชาติ ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมและการนำไปประยุกต์ใช้ดังแสดงในภาพที่ 2.11⁽²⁷⁾ ตัวอย่างเช่น การนำเอาวัสดุพอลิเมอร์ที่สกัดจากธรรมชาติมาปั่นเส้นใยเพื่อประยุกต์ใช้กับงานทางชีววิทยาหรือเซลล์ของสิ่งมีชีวิต

ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในสารละลายนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการควบคุมสัญญาณและลักษณะของเส้นใย ซึ่งมีหลายงานวิจัยพบว่าเส้นใยนาโนที่มีปม เกิดจากการขึ้นรูปเส้นใยโดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่น้อยเกินไป และยังพบอีกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นของพอลิเมอร์มากเกินไปจะไม่สามารถปั่นเส้นใยได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากพอลิเมอร์ที่อยู่ในสารละลายเป็นตัวแปรในการควบคุมความหนืดและแรงตึงผิวของสารละลาย การที่จะได้เส้นใยนาโนที่มีลักษณะสม่ำเสมอและเกิดปมน้อยที่สุดจำเป็นต้องมีส่วนผสมของพอลิเมอร์บรรจุอยู่ใน

สารละลายในปริมาณที่เหมาะสม และจากงานวิจัยยังพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายนี้สามารถทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเพิ่มขึ้นได้อีกด้วย^(13, 26, 27)

น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) ของวัสดุพอลิเมอร์เป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญในการควบคุมสมบัติทางการไหลและสมบัติทางไฟฟ้าได้แก่ ความหนืด แรงตึงผิว การนำไฟฟ้าและความเป็นฉนวน โดยส่วนใหญ่แล้วพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะถูกนำมาใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงมากกว่าวัสดุพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของวัสดุพอลิเมอร์สามารถบ่งบอกถึงจำนวนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่พันกัน ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญในการกำหนดความหนืดของสารละลาย โดยที่น้ำหนักโมเลกุลมีค่าสูงมากเท่าไร การพันกันของสายโซ่พอลิเมอร์ก็มีมากขึ้นเท่านั้น ซึ่งการนำวัสดุพอลิเมอร์แต่ละชนิดไปใช้ต้องดูจากปัจจัยหลายประการ อาทิเช่น ความหนืด แรงตึงผิวและความสามารถในการละลาย เป็นต้น

Polymers	Applications
Poly(glycolide) (PGA)	Nonwoven TE ^a scaffolds
Poly(lactide-co-glycolide)(PLGA)	Biomedical applications, wound healing
Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)	Bone tissue engineering
Poly(L-lactide) (PLLA)	3D cell substrate
Polyurethane (PU)	Nonwoven tissue template wound healing
Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (PEVA)	Nonwoven tissue engineering scaffold
Polystyrene (PS)	Skin tissue engineering
Syndiotactic 1,2-polybutadiene	Tissue engineering applications
Fibrinogen	Wound healing
Poly (vinyl alcohol)/cellulose acetate (PVA/CA)	Biomaterials
Cellulose acetate	Adsorptive membranes/felts
Poly(vinyl alcohol)	Wound dressings
Silk fibroin, silk/PEO ^j	Nanofibrous TE scaffold
Silk	Biomedical Applications
Silk fibroin	Nanofibrous scaffolds for wound healing
Silk/chitosan	Wound dressings
Chitosan/PEO	TE scaffold, drug delivery, wound healing
Gelatin	Scaffold for wound healing
Hyaluronic acid, (HA)	Medical implant
Cellulose	Affinity membrane
Gelatin/polyaniline	Tissue engineering scaffolds

ภาพที่ 2.11 วัสดุพอลิเมอร์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงและการนำไปประยุกต์ใช้

2.3.4.2 ตัวทำละลาย

การเลือกตัวทำละลายที่ใช้ในสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เพราะนอกจากความเข้มข้นของพอลิเมอร์จะเป็นสาเหตุหลักของแรงตึงผิวในสารละลายแล้ว ตัวทำละลายเป็นอีกหนึ่งตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อแรงตึงผิวของสารละลาย ซึ่งการลดแรงตึงผิวในสารละลายสามารถหลีกเลี่ยงการเกิดปมในเส้นใยนาโนได้ โดยการเลือกตัวทำละลายที่ดีนอกจากจะพิจารณาในเรื่องของการลดแรงตึงผิวในสารละลายแล้ว ยังต้องพิจารณาในเรื่องของความสามารถในการละลายกับวัสดุพอลิเมอร์และวัสดุอื่นที่ต้องการขึ้นรูปเส้นใย ความสามารถในการระเหยของตัวทำละลาย ความดันไอสูงและจุดเดือด ซึ่งตัวทำละลายที่ดีจะต้องมีอัตราการระเหยของตัวทำละลายสูงเช่น คลอโรฟอร์ม เอทานอล ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ตัวทำละลายผสมระหว่างไตรฟลูออโรอะซิติกกับไดคลอโรมีเทน และน้ำ เป็นต้น^(26, 27)

2.3.4.3 ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับระบบ

ในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง เส้นใยนาโนจะสังเคราะห์ขึ้นได้เมื่อมีการให้ความต่างศักย์ที่เหมาะสม โดยทั่วไปแล้วเมื่อเพิ่มความศักย์ที่ให้กับระบบจะทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเล็กลงเนื่องจากแรงผลักของไฟฟ้าสถิตในลำสารละลายที่เพิ่มขึ้นและยังเป็นการเพิ่มอัตราการระเหยของสารละลายในเส้นใย แต่การเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้กับระบบมากเกินไปอาจเป็นสาเหตุให้เส้นใยที่ได้มีความขรุขระและเกิดปมขึ้นในโครงสร้างของเส้นใยได้ ดังนั้นเส้นใยนาโนที่มีความสมบูรณ์จะต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าที่มีความเหมาะสมและต้องพิจารณาตัวแปรอื่นอย่างเช่น ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในสารละลาย อัตราการฉีดสารละลาย และระยะทางจากปลายเข็มโลหะถึงวัสดุรองรับควบคู่กันไปด้วย^(13, 26, 27)

2.3.4.4 อัตราการฉีดสารละลาย

ความเร็วของของเหลวที่พุ่งออกมาและอัตราการส่งสารละลายขึ้นอยู่กับอัตราการฉีดสารละลาย ซึ่งอัตราการฉีดสารละลายต่ำนั้น นอกจากจะเพิ่มเวลาสำหรับการระเหยของตัวทำละลายแล้ว ยังสามารถลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย รูพรุน และปมที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของเส้นใยได้อีกด้วย^(13, 27)

2.3.4.5 ระยะเวลาจากปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ

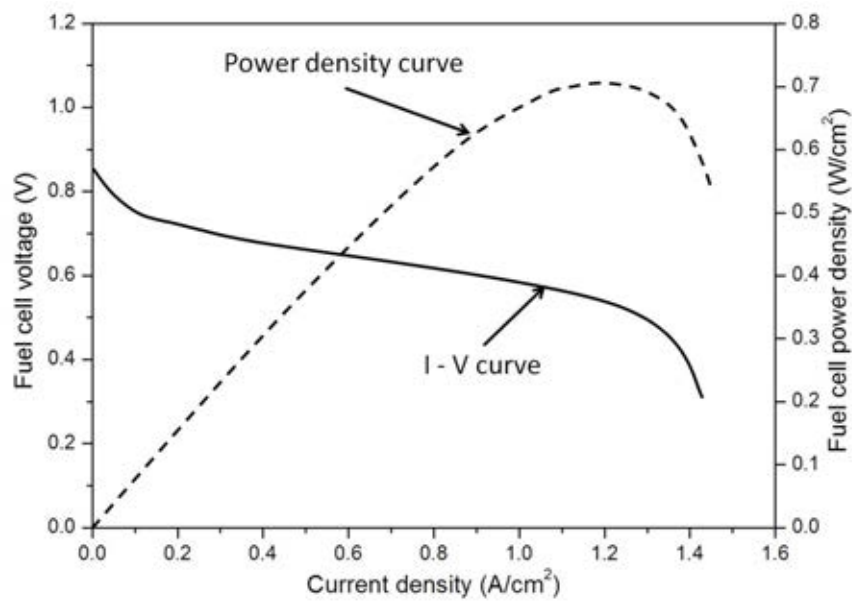
ระยะเวลาระหว่างปลายเข็มโลหะกับวัสดุรองรับเป็นอีกปัจจัยหนึ่งในการกำหนดสัดส่วน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย มีงานวิจัยรายงานว่าระยะทางที่น้อยเกินไปหรือมากเกินไปจะทำให้เกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยขึ้น ดังนั้นระยะเวลาระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับที่เหมาะสมเท่านั้นจึงจะเอื้อต่อการระเหยของตัวทำละลายในเส้นใยและลดการเกิดปมในเส้นใยได้^(13, 26, 27)

2.3.4.6 สภาพแวดล้อมขณะกำลังทำการขึ้นรูปเส้นใย

ปัจจัยจากสภาพแวดล้อมภายนอกอย่างเช่น ความชื้นและอุณหภูมิเป็นอีกตัวแปรที่มีส่วนสำคัญต่อสัดส่วนของเส้นใยนาโนโดยจากงานวิจัยพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบอิเล็กทรอนิกส์ป็นิ่ง เส้นใยนาโนที่ผลิตได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่น้อยลงเนื่องจากการเพิ่มของอุณหภูมิมีผลทำให้ความหนืดของสารละลายมีค่าน้อยลง ในขณะที่ความชื้นมีผลต่อความพรุนของเส้นใยและอัตราการระเหยของตัวทำละลาย โดยระบบที่มีความชื้นสูง เส้นใยที่ได้จะมีรูพรุนที่ผิวของเส้นใยและเป็นสาเหตุทำให้ตัวทำละลายระเหยออกได้ยากยิ่งขึ้น แต่ถ้าหากระบบมีความชื้นน้อยเกินไป ตัวทำละลายจะระเหยออกได้อย่างรวดเร็วจนบางครั้งตัวทำละลายที่ปลายเข็มระเหยเร็วเกินไปจนเป็นสาเหตุให้เกิดปัญหาเข็มอุดตันตามมาได้^(26, 27)

2.4 การทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ในการผลิตกระแสไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ซึ่งสามารถทดสอบประสิทธิภาพการทำงานได้โดยจำลองการดึงพลังงานไฟฟ้าไปใช้จากอุปกรณ์ภายนอก นั่นคือการต่อวงจรความต้านทานที่สามารถปรับค่าได้ โดยค่าที่วัดได้จากเซลล์เชื้อเพลิงขณะผลิตกระแสไฟฟ้าคือ แรงดันวงจรเปิดและแรงดันวงจรปิด (open circuit voltage, close circuit voltage) ซึ่งอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่าง ความต่างศักย์ของเซลล์ ความหนาแน่นกระแส และกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง ดังแสดงในภาพที่ 2.12⁽³⁰⁾ นอกจากนี้ลักษณะของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแส (I – V curve) ยังสามารถบอกถึงปัญหาหรือข้อบกพร่องในแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกด้วย⁽¹⁹⁾



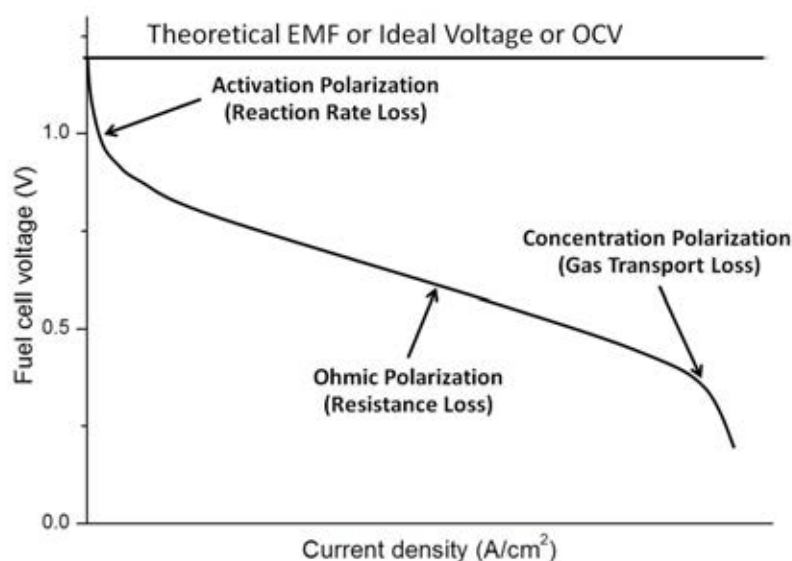
ภาพที่ 2.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ ความหนาแน่นกระแสและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

ในทางทฤษฎี เมื่อไม่มีการดิ่งกระแสไฟฟ้า แรงดันวงจรเปิดเริ่มต้นของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิเดนต์จะมีค่าประมาณ $1.2 \text{ V}^{(19)}$ และแรงดันไฟฟ้าจะมีค่าเท่าเดิมตลอดแม้จะดิ่งกระแสไฟฟ้าไปใช้มากเท่าใดก็ตามดังแสดงในภาพที่ 2.13⁽³⁰⁾ เรียกแรงดันไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงในอุดมคตินี้ว่า Theoretical Electromotive Force (EMF) หรือ Ideal Voltage หรือแรงดันผันกลับ (Reservible Voltage) แต่ในความเป็นจริงแล้วแรงดันไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้จะลดลง เมื่อมีการดิ่งกระแสไฟฟ้าไปใช้มากขึ้นเนื่องจากสาเหตุหลัก 3 ประการได้แก่

1. Activation Polarization หรือ Activation Overpotential เป็นการสูญเสียพลังงานจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไม่สมบูรณ์และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีของขั้วอิเล็กโทรดเกิดขึ้นในช่วงเริ่มต้นของการดิ่งกระแสไฟฟ้า

2. Ohmic Polarization หรือ Ohmic Overpotential เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานในช่วงกลางของกราฟ I – V curve เกิดจากความต้านทานในแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

3. Concentration Polarization เป็นการสูญเสียพลังงานที่เกิดจากความล่าช้าในการส่งเชื้อเพลิงและตัวออกซิเดนต์เข้าไปในเซลล์และการดึงเอาผลผลิตออกมาจากเซลล์ เกิดขึ้นเมื่อมีการดิ่งกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงในปริมาณมาก



ภาพที่ 2.13 แรงดันไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงในอุดมคติและปัจจัยที่มีผลต่อการสูญเสียพลังงานของเซลล์เชื้อเพลิง

การคำนวณแรงดันผันกลับของเซลล์เชื้อเพลิงไดเรกต์เอทานอลแบบเซลล์เดี่ยว (Reversible voltage) เริ่มต้นจากการคำนวณพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy, G) ของการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลในสมการที่ 2.16 – 2.18^(30, 31)

ยกตัวอย่างเช่น ถ้าให้เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิ 550 °C ที่ความดันและอุณหภูมิคงที่ ($\Delta P = 0$ และ $\Delta T = 0$) การคำนวณค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่สภาวะมาตรฐานสามารถคำนวณได้จากสมการ 2.21 - 2.23 โดยค่า $\Delta H_{(i)}^0$ และ $\Delta S_{(i)}^0$ ของสารแต่ละตัวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลแสดงไว้ในตารางที่ 2.2⁽³⁰⁾

หมายเหตุ : ที่สภาวะมาตรฐานนิยามของ $\Delta H_{(i)}^0$ คือการเปลี่ยนแปลง enthalpy ในการสร้างโมเลกุลชนิด i จำนวน 1 mol ที่ STP และ $\Delta S_{(i)}^0$ คือ การเปลี่ยนแปลง entropy จากการสร้างโมเลกุลชนิด i จำนวน 1 mol ที่ STP

ตารางที่ 2.2 ค่า $\Delta H_{(i)}^0$ และ $\Delta S_{(i)}^0$ ของ C_2H_5OH , O_2 , CO_2 และ H_2O ที่อุณหภูมิ 550 °C ในสถานะก๊าซ

Chemical Species	$\Delta H_{(i)}^0$ [KJ/mol]	$\Delta S_{(i)}^0$ [J/(mol·K)]
C_2H_5OH	-252.31	378.58
O_2	16.68	236.88
CO_2	-369.67	258.77
H_2O	-223.05	224.78

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } \Delta H_{\text{reaction}}^0 &= (2\Delta H_{CO_2}^0 + 3\Delta H_{H_2O}^0) - (\Delta H_{C_2H_5OH}^0 + \Delta H_{O_2}^0) & 2.21 \\ &= -1205.9193 \quad \text{KJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{และ } \Delta S_{\text{reaction}}^0 &= (2\Delta S_{CO_2}^0 + 3\Delta S_{H_2O}^0) - (\Delta S_{C_2H_5OH}^0 + \Delta S_{O_2}^0) & 2.22 \\ &= 0.1027 \quad \text{KJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reaction}}^{T=550^\circ\text{C}} &= \Delta H_{\text{reaction}}^0 - T\Delta S_{\text{reaction}}^0 & 2.23 \\ &= -1290.4414 \quad \text{KJ/mol} \end{aligned}$$

แรงดันผันกลับในอุดมคติสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\begin{aligned} E^0 &= -\frac{\Delta G_{\text{reaction}}^{550^\circ\text{C}}}{nF} & 2.24 \\ &= 1.1145 \quad \text{V} \end{aligned}$$

โดยที่ E^0 คือ แรงดันผันกลับในอุดมคติ (Reversible voltage, V)

$\Delta G_{\text{reaction}}^0$ คือ พลังงานอิสระของกิบส์ที่เปลี่ยนแปลงจากการทำปฏิกิริยาของเชื้อเพลิง

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant, 96,485.34 C/mol)

n คือ จำนวนโมลอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายเทในปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

แต่เนื่องจากแรงดันผันกลับของเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเชื้อเพลิง (ในงานวิจัยนี้ใช้เอทานอลผสมน้ำในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตรและอากาศเป็นเชื้อเพลิง) ดังนั้นจากความสัมพันธ์ระหว่างสมการ Nernst และแรงดันผันกลับในอุดมคติ แรงดันผันกลับทางเทอร์โมไดนามิกของการเกิดปฏิกิริยารวมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลจึงสามารถเขียนได้เป็น

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{CO}_2}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} a_{\text{O}_2}^3} \quad 2.25$$

โดยที่	E_{cell}	คือ แรงดันผันกลับทางเทอร์โมไดนามิกของเซลล์
	E°	คือ แรงดันผันกลับที่สถานะมาตรฐาน (standard state)
	R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซในอุดมคติ (Universal gas constant, 8.143 J/mol·K)
	T	คือ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (K)
	F	คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant, 96,485.34 C/mol)
	n	คือ จำนวนโมลอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายเทในปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน
	a_i	คือ activity of species i [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0.2358$, $\text{O}_2 = 0.21$, $\text{CO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O} =$

1]

จากการคำนวณสมการที่ 2.25 แรงดันผันกลับเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเรกต์เอทานอลในทางเทอร์โมไดนามิกมีค่าประมาณ 1.079 Volt แต่ในทางปฏิบัติ แรงดันผันกลับที่เกิดจากเซลล์เชื้อเพลิงยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้แก่ ความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง การเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ และอัตราการลดลงของเชื้อเพลิงเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น ดังนั้นการพิจารณาแรงดันผันกลับของเซลล์เชื้อเพลิงในทางปฏิบัติจึงได้จากการหักลบพลังงานที่สูญเสียไปในแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ โดยค่า OCV ของเซลล์ที่เกิดขึ้นจริงสามารถคำนวณได้จากสมการ 2.26

$$V = E_{\text{cell}} - X_{\text{act}} - X_{\text{ohmic}} - X_{\text{conc}} \quad 2.26$$

โดยที่	V	คือ แรงดันวงจรเปิดของเซลล์เชื้อเพลิง
	E_{cell}	คือ แรงดันผันกลับที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิก
	X_{act}	คือ Activation loss
	X_{ohmic}	คือ Ohmic loss
	X_{conc}	คือ Concentration loss

จากสมการจะเห็นว่า ถ้าแรงดันผันกลับของเซลล์ในทางปฏิบัติมีค่าใกล้เคียงกับแรงดันผันกลับที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกแสดงว่า พลังงานที่สูญเสียไปในแต่ละส่วนประกอบของเซลล์มีค่าน้อยมาก ซึ่งทำให้ทราบถึงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วนประกอบดังนี้

1. ขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้อย่างสมบูรณ์และพร้อมที่จะผลิตกระแสไฟฟ้า
2. ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นเพียงพอสำหรับการป้องกันการรั่วซึมของเชื้อเพลิงและมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ
3. ไม่เกิดการลัดวงจรภายในเซลล์เชื้อเพลิง

การคำนวณความหนาแน่นกระแสที่เกิดจากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถคำนวณได้จากสมการ 2.27

$$\text{Current density} = \frac{I}{A} \quad 2.27$$

โดยที่ I คือ กระแสไฟฟ้า (A)

A คือ พื้นที่สำหรับการทำปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง (active area, cm²)

และการคำนวณความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (power density) สามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$\text{Power density} = \frac{IV}{A} \quad 2.28$$

โดยที่ I คือ กระแสไฟฟ้า (A)

V คือ ความต่างศักย์ของเซลล์เชื้อเพลิง (Volt)

A คือ พื้นที่สำหรับการทำปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง (active area, cm²)

2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน

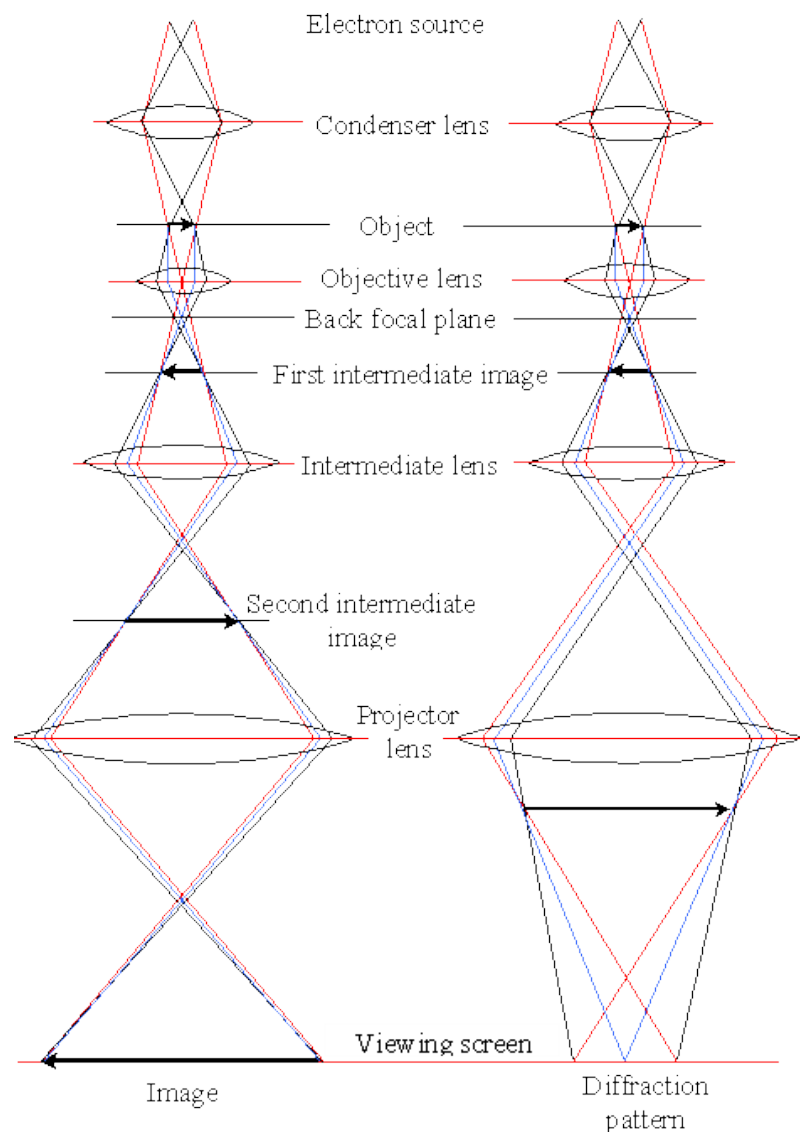
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) เป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของวัสดุ ซึ่งตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ต้องมีความหนาไม่เกิน 100 nm และแห้ง โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับลักษณะของชิ้นงาน ยกตัวอย่างเช่น การบดให้ละเอียดเป็นผงสำหรับตัวอย่างที่แตกหักง่าย เทคนิค Bollman Electropolishing สำหรับตัวอย่างที่เป็นโลหะ การย้อมตัวอย่างด้วยโลหะหนักเพื่อเพิ่มความเข้มให้กับตัวอย่างทางด้านชีวภาพหรือการตัด Section เป็นต้น

2.5.1 หลักการทำงานของ TEM

อุปกรณ์ชนิดนี้มีส่วนประกอบหลักอยู่ 3 ส่วน ได้แก่ Electron gun (ประกอบไปด้วย Filament Cathode และ Anode) Magnetic lens และ Fluorescence screen โดยเริ่มจากการปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปใน Filament (LaB_6) ที่อยู่ใน Electron gun เพื่อให้เกิดความร้อนขึ้นและปล่อยอิเล็กตรอนออกมา โดยที่บริเวณปลายแคโทดจะมีช่องเพื่อให้อิเล็กตรอนผ่านไปยังบริเวณที่มีความต่างศักย์กำลังสูง (ช่วงปฏิบัติงาน 160-200 kV สำหรับงานทางด้านวัสดุศาสตร์) ช่วยในการเพิ่มพลังงานของอิเล็กตรอนทำให้สามารถทะลุผ่านตัวอย่างไปได้ ภาพที่ 2.14⁽³²⁾ แสดงลักษณะการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนภายในกล้อง TEM⁽³²⁾ ซึ่งประกอบไปด้วยอุปกรณ์ในการโฟกัสลำอิเล็กตรอนโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้^(33, 34)

- Condenser lens ทำหน้าที่รวมอิเล็กตรอนเพื่อฉายลงบนชิ้นงานตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่เคลื่อนผ่านตัวอย่างไปสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกคือ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนผ่านตัวอย่างโดยไม่มีการเลี้ยวเบน (transmission beam) และกลุ่มที่สองคือ อิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากตัวอย่าง (diffraction beam)
- Objective lens ทำหน้าที่คล้ายตัวดำเนินการ (Fourier operator) คอยแยกแยะอิเล็กตรอนทั้งสองกลุ่มออกจากกัน และกำเนิดเป็นจุดตัดของอิเล็กตรอนหรือวัตถุหลัง objective lens เรียกว่า black focal plane บริเวณนี้มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งเนื่องจากเป็นบริเวณในการกำหนดชนิดของภาพที่จะปรากฏบน fluorescence screen ซึ่งขึ้นอยู่กับ objective aperture
- Objective aperture ทำหน้าที่ในการเลือก transmission beam หรือ diffraction beam ให้เกิดภาพบน image plane ของ objective lens
- Intermediate lens และ projector lens ถูกใช้งานเมื่อ objective aperture เลือกรูชนิดของอิเล็กตรอนเป็น transmission beam ทำหน้าที่ในการขยายภาพ โดยภาพที่ปรากฏขึ้น

- เป็นบริเวณสีดำเกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านบริเวณที่วัสดุมีความหนาแน่นสูง หรือมีค่า atomic number สูงกว่าบริเวณสีขาว เรียกภาพเหล่านี้ว่า “Bright-field image”
- หากเลือกกลุ่มอิเล็กตรอนที่เป็น diffraction beam ให้ผ่าน objective aperture ภาพที่ปรากฏขึ้นจะเรียกว่า “Dark-field image”
 - ถ้าหากปล่อยให้ลำอิเล็กตรอนทั้งสองกลุ่มผ่านลงมาโดยนำ aperture ออกและบังคับไม่ให้เกิดภาพที่ image plane สิ่งที่ปรากฏขึ้นเรียกว่า “Electron Diffraction Pattern”



ภาพที่ 2.14 ภาพจำลองรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและการสร้างภาพบนฉากรับ

2.5.2 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุจากภาพถ่าย TEM

2.5.2.1 Bright-field image

ภาพถ่ายชนิดนี้สามารถบ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุที่ต้องการศึกษารวมถึงการศึกษาลักษณะการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกจากการถ่ายภาพที่มีความละเอียดสูง (High resolution image, HRTEM) และยังสามารถแยกแยะลักษณะและชนิดของวัสดุได้จากภาพถ่าย เช่น ชนิดของตัวอย่างทางชีวภาพหรือออสตรอน ภาพที่ได้จะเป็น Amplitude contrast image ชนิดของตัวอย่างที่เป็นผลึกจะได้ภาพที่เป็น Diffraction contrast image

2.5.2.2 Dark-field image

ภาพถ่ายชนิดนี้สามารถบ่งบอกถึงการจัดเรียงของผลึกหรือระนาบที่ต้องการศึกษาโดยการเลือกระนาบของผลึกที่น่าสนใจจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน แล้วจึงกำหนดให้เกิด Dark field บนฉากรับภาพ ลักษณะของภาพที่ได้จะมีแค่สีขาวและสีดำซึ่งบริเวณที่มีสีขาวคือการจัดเรียงระนาบของผลึกที่ต้องการศึกษา

2.5.2.3 Electron Diffraction Pattern

ภาพถ่ายชนิดนี้สามารถบ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ ภาพที่เกิดจากการเลี้ยวเบนผ่านผลึกเดี่ยว โดยภาพที่ได้ประกอบด้วยกลุ่มของจุดซึ่งเกิดจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่านชุดระนาบผลึก (hkl) จุดเหล่านี้จะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบล้อมรอบจุดตรงกลาง (ระนาบ 000) สำหรับชุดระนาบที่อยู่ใน Zone เดียวกันจะเป็นไปตาม Selection rule ซึ่งทำให้เกิดการเลี้ยวเบนพร้อมกันเมื่ออิงลำอิเล็กตรอนให้กระทบตัวอย่างในทิศแกนโซน (Zone axis) ภาพชนิดที่สองเกิดจากการเลี้ยวเบนผ่านพหุผลึกที่จัดเรียงตัวกันแบบสุ่ม โดยภาพที่ได้จะมีลักษณะแบบวง แต่ลวดวงเกิดจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่านชุดของระนาบ (hkl) 1 ระนาบ^(33, 34)

การตรวจสอบโครงสร้างในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นพหุผลึก สามารถวิเคราะห์ได้จากกราฟวัตต์สันมี R ของวงการเลี้ยวเบนในแต่ละวง และคำนวณลงในสมการอัตราส่วนวัตต์สันกำลังสอง⁽³³⁾ ด้านล่าง

$$\text{สำหรับผลึกลูกบาศก์} \quad \frac{R_n^2}{R_1^2} = \frac{(h_n^2 + k_n^2 + l_n^2)}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)} \quad 2.29$$

ระนาบ (hkl) ที่ใช้ในการคำนวณมาจากการหาโครงสร้างของตัวอย่างเทียบกับ Allowed diffraction planes ของโครงสร้างนั้น โดยที่ค่าอัตราส่วนรัศมีกำลังสองจะเป็นชุดตัวเลขเฉพาะสำหรับโครงสร้างผลึกแต่ละประเภทดังแสดงในตารางที่ 2.3⁽³³⁾

ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนรัศมีกำลังสองของผลึกลูกบาศก์แบบ fcc bcc และ diamond

วงที่ N	ผลึก fcc				ผลึก bcc				ผลึก diamond			
	h	k	l	R_n^2/R_1^2	h	k	l	R_n^2/R_1^2	h	k	l	R_n^2/R_1^2
1	1	1	1	1.000	1	1	0	1.000	1	1	1	1.000
2	2	0	0	1.333	2	0	0	1.333	2	2	0	2.667
3	2	2	0	2.667	2	1	1	2.000	3	1	1	3.667
4	3	1	1	3.667	2	2	0	2.667	4	0	0	5.333
5	2	2	2	4.000	3	1	0	3.333	3	3	1	6.333
6	4	0	0	5.333	2	2	2	4.000				
7	3	3	1	6.333	3	2	1	4.667				
8	4	2	0	6.667	4	0	0	5.333				

สำหรับผลึกอื่นที่ไม่ใช่ลูกบาศก์ การคำนวณอัตราส่วนรัศมีกำลังสองของวงการเลี้ยวเบนจะแตกต่างออกไปตามชนิดของวัสดุ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ 2.30 ซึ่งต้องใช้ค่า d-spacing จากตารางมาตรฐานสำหรับสารแต่ละชนิดเท่านั้นในการเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

$$\frac{R_n^2}{R_1^2} = \frac{d_1^2}{d_n^2} \quad 2.30$$

นอกจากนี้เครื่อง TEM ยังทำการติดตั้งอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX or EDS) เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านตัวอย่างจะไปกระตุ้นอะตอมของชิ้นตัวอย่างและปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งสามารถตรวจจับโดยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ EDX และแสดงผลออกมาในรูปของคุณภาพและปริมาณ รวมถึงแสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุที่ต้องการศึกษาเรียกว่า “mapping”

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้กล่าวถึงการขึ้นรูปเส้นใยนาโนแพลทินัม เส้นใยนาโนแพลทินัมผสมทองแดง และเส้นใยนาโนแพลทินัมผสมดีบุก สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลโดยใช้วิธีอิเล็กโตรสปินนิง และทำการศึกษาลักษณะที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโนรวมถึงตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของเส้นใยนาโนได้แก่ ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ชนิด Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล และความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มและฐานรองที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน รวมถึงการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีการอัดเม็ดและการป้ายขั้วแคโทดลงบนอิเล็กโทรไลต์เพื่อประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลแบบเซลล์เดี่ยว แล้วนำไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 300 – 600 °C สำหรับงานวิจัยนี้ จะศึกษาสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบเคมีของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ด้วยเครื่อง scanning electron microscope (SEM) เครื่อง transmission electron microscope (TEM) เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) และเครื่อง energy dispersive X-ray analyzer (EDX) และสุดท้ายทำการศึกษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลแบบเซลล์เดี่ยว โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell test station) ซึ่งมีรายละเอียดเกี่ยวกับวิธีการดำเนินการดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

การประกอบเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลจะต้องขึ้นรูปองค์ประกอบหลัก 3 ส่วน ได้แก่ (i) การขึ้นรูปเส้นใยนาโนของวัสดุอิเล็กโทรดอะโนดเป็นขั้วแอโนด (ii) การขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีการอัดเม็ด และ (iii) การขึ้นรูปขั้วแคโทดลงบนอิเล็กโทรไลต์ โดยมีรายละเอียดสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในตารางที่ 3.1 – 3.5

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีสำหรับการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัทผู้ผลิต	รหัสอ้างอิง
Hydrogen hexachloroplatinate(IV) hydrate	$H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$	Acros organic	26023-84-7
Copper (II) Chloride Dihydrate	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Acros organic	10125-13-0
Tin(IV) chloride pentahydrate	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	Acros organic	10026-06-9
Poly(vinylpyrrolidone)(PVP), average Mw \sim 1,300,000 g/mol, K 85-95	$(C_6H_9NO)_n$	Acros organic	9003-39-8
Poly(vinylpyrrolidone) (PVP), average Mw \sim 40,000 g/mol, K 30	$(C_6H_9NO)_n$	Fluka Chemika	9003-39-8
Ethyl Alcohol(Ethanol)	C_2H_6O	Mallinckrodt	64-17-5
Deionized Water	H_2O	-	-

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดสารเคมีสำหรับการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัทผู้ผลิต	รหัสอ้างอิง
Barium Carbonate, nano-powders, 99.9%, < 50 nm	$BaCO_3$	MTI Corporation	-
8 mol% Yttria Stabilized Zirconia	8YSZ	Inframat	4039ON-8601
Yttrium Oxide, 99.99%, 20 – 40 nm	Y_2O_3	MTI Corporation	-
Iso-propanol	C_3H_8O	QReC TM	67-63-0
Zinc Oxide, 99.7+ %, \sim 30 nm	ZnO	Inframat	30N-0801

ตารางที่ 3.3 รายละเอียดสารเคมีสำหรับการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัทผู้ผลิต	รหัสอ้างอิง
Platinum paste	Pt	Heraeus	CL 11-6109

ตารางที่ 3.4 รายละเอียดอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปโดยการขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยไฟฟ้าสถิต

อุปกรณ์	รายละเอียด
Power supply high voltage	SPELLMAN, SL300
Syringe pump	NE-300 "Just infusion" TM Syringe pump
Syringe	TOP, 10 ml
Nozzle	NIPRO, 22G × 1", 0.7 × 25 mm
Aluminum foil	Heavy duty, DIAMOND
Silica gel	-

ตารางที่ 3.5 รายละเอียดอุปกรณ์สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง

อุปกรณ์	รายละเอียด
Silver mesh	40 mesh x .11, Fuelcellmaterials
Silver wire	0.2 mm diameter, Fuelcellmaterials
Colloidal silver liquid	Electron Microscopy Sciences
Ceramic seal	Aremco products, INC
Nitrogen gas	High purity Nitrogen, บริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ซ จำกัด
Air gas	Air zero grade, บริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ซ จำกัด
Resistor load	5Ω - 10 MΩ
Multimeter	Fluke 179
Tube furnace	-

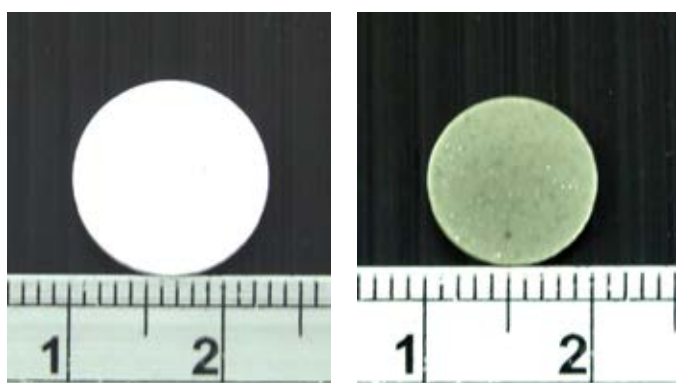
3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

3.2.1 การขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์

เม็ด $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ อิเล็กโทรไลต์ควรมีคุณสมบัติตามที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 2.1.1.2 ดังนั้นเม็ดอิเล็กโทรไลต์ที่ดีจึงควรมีความหนาแน่นที่สุดและมีความหนาแน่นสูง โดยสามารถเตรียมวัสดุอิเล็กโทรไลต์ได้จากวิธี solid state reaction ซึ่งมีส่วนประกอบดังตารางที่ 3.6 และมีวิธีดำเนินการดังต่อไปนี้

ซึ่งผง $\text{BaCO}_3 + 8\text{YSZ} + \text{Y}_2\text{O}_3$ ตามน้ำหนักในตารางที่ 3.6 บรรจุลงในขวด High density polyethylene (HDPE) บดผสมกับ Iso propanol ด้วยลูกบด 3 mol% YSZ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มม. เป็นเวลา 24 ชม. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C จากนั้นศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ทำให้เกิดเฟส perovskite ของแบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO_3) โดยเผาที่ 1250 °C และ 1300 °C เป็นเวลา 10 ชม.

เติม ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในผงที่เผาแคลไซน์แล้วเพื่อลดอุณหภูมิในการเผาผืนึก^(2, 4, 6) และบดผสมอีกครั้งเป็นเวลา 24 ชม. เพื่อให้สารผสมเข้ากัน อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C และกรองผงด้วยตะแกรงเบอร์ 100 mesh นำผงอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มาขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมแบน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 14 มม. ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกแบบทิศทางเดียว (Uniaxial pressing, NT-100H) ความดัน 20 เมกกะปาสคาล และอัดด้วยความเย็นแบบทุกทิศทาง (cold isostatic pressing) โดยใช้ความดัน 220 เมกกะปาสคาล สุดท้ายนำเม็ดอิเล็กโทรไลต์ที่ได้ไปเผาผืนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 10 ชม. ในบรรยากาศปกติ รูปร่างและขนาดของเม็ดอิเล็กโทรไลต์ก่อนและหลังเผาผืนึกแสดงไว้ในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 เม็ด $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ อิเล็กโทรไลต์ (a) ก่อนเผาผืนึก และ (b) หลังเผาผืนึกที่อุณหภูมิ 1,400 °C

ตารางที่ 3.6 น้ำหนักสารเคมีแต่ละชนิดสำหรับเตรียมผง $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์หนัก 20 g

สารเคมี	น้ำหนักสารเคมี (g)
BaCO_3	12.3916
8YSZ	7.2706
Y_2O_3	0.3376
ZnO (1 %wt)	0.2020

3.2.2 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด

สามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักได้แก่ การเตรียมสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโน การขึ้นรูปเส้นใยนาโน และการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนดจากเส้นใยนาโน โดยมีรายละเอียดการดำเนินการดังนี้

3.2.2.1 การเตรียมสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโน

สารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามชนิดของวัสดุที่นำไปขึ้นรูปเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด เพื่อศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในเซลล์เชื้อเพลิงของวัสดุแต่ละชนิดได้แก่ (i) สารละลายสำหรับเส้นใยนาโนแพลทินัม (Pt) (ii) สารละลายสำหรับเส้นใยนาโนแพลทินัมผสมทองแดง (Pt-Cu) และ (iii) สารละลายสำหรับเส้นใยนาโนแพลทินัมผสมดีบุก (Pt-Sn) และทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ PVP อัตราส่วนของตัวทำละลาย และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่มีผลต่อการเกิดปมในเส้นใยนาโนและปริมาณเส้นใยที่เหลืออยู่หลังเผา สารละลายแต่ละชนิดมีวิธีการเตรียมดังต่อไปนี้

1. สารละลายสำหรับเส้นใยนาโนแพลทินัม (Pt)

สารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt ประกอบด้วย PVP ($M_w = 1,300,000$ g/mol) และ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ละลายในตัวทำละลายที่ผสมขึ้นระหว่างน้ำปราศจากไอออน (deionized water) และเอทานอล โดยเริ่มจากการตวงเอทานอล 2 ml ลงในบีกเกอร์ขนาด 5 ml เติมน้ำปราศจากไอออนลงไปบีกเกอร์ จากนั้นชั่ง $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และ PVP ตามปริมาณที่กำหนดไว้ในตารางที่ 3.7 เทลงในบีกเกอร์ดังกล่าว ปิดบีกเกอร์ด้วยพาราฟินแวกซ์และกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อให้ได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน

สภาวะ 1.1 - 1.3 ดังแสดงในตารางที่ 3.7 คือการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของ PVP และอัตราส่วนของตัวทำละลาย เพื่อศึกษาความสามารถในการละลายของ สารตั้งต้น การเกิดปมในเส้นใยนาโนหลังจากการขึ้นรูปด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงและปริมาณเส้นใย ที่เหลือจากการเผาแคลไซน์

ตัวอย่าง 1 การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นและอัตราส่วนของตัวทำละลายในสารละลายสำหรับเส้น ใยนาโน Pt

สารละลายที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 30 \text{ mg/ml}$, PVP = 35 mg/ml

อัตราส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลาย: $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} = 0.20$

มีเอทานอล 2 ml จะต้องตวง Deionized Water = $0.20 \times 2 \text{ ml}$

$$= 0.4 \text{ ml}$$

$$\therefore \text{ปริมาตรรวมของตัวทำละลายทั้งหมด} = 2 + 0.4 = 2.4 \text{ ml}$$

$$\text{ดังนั้น ต้องชั่ง } \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 2.4 \times 30 = 72 \text{ mg} \quad 3.1$$

$$\text{และ } \text{PVP} = 2.4 \times 35 = 84 \text{ mg} \quad 3.2$$

ตารางที่ 3.7 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลโดยปริมาตรที่ใช้ศึกษา ความสามารถในการละลายและการเกิดปมในเส้นใยนาโน Pt

ตัวแปร	สภาวะ 1.1	สภาวะ 1.2	สภาวะ 1.3
ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (mg/ml)	30	30	38
ความเข้มข้นของ PVP(mg/ml)	35	30 - 40	35 - 38
$\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$	0 - 0.3	0.15	0.25 - 0.30

2. สารละลายสำหรับเส้นใยนาโนแพลทินัมผสมทองแดง (Pt-Cu)

สารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt-Cu สามารถเตรียมได้จากการผสม PVP ($M_w = 1,300,000 \text{ g/mol}$) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตามปริมาณความเข้มข้นที่กำหนดไว้ในตารางที่ 3.8 ลงในปิกเกอร์ที่มีตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำปราศจากไอออนกับเอทานอล อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อทองแดงเท่ากับ 2 : 1 ในทุกสภาวะของสารละลาย ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ทำให้ขั้วแอโนดมีประสิทธิภาพการทำงานที่สูงขึ้น⁽¹⁵⁾ จากนั้นปิดปิกเกอร์ด้วยพาราฟินแวกซ์และกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับการศึกษาค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลโดยปริมาตรที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.8

การกำหนดตัวแปรในสารละลายสภาวะ 2 มาจากการศึกษาและปรับปรุงจากตัวแปรของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt-Cu ที่เกิดปมในเส้นใยน้อยที่สุด

ตัวอย่าง 2 การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นและอัตราส่วนตัวของทำละลายในสารละลายสำหรับเส้นใยนาโน Pt-Cu

การคำนวณอัตราส่วนโดยอะตอม 2 : 1 ของแพลทินัมต่อทองแดง

มวลโมเลกุลของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 517.9 \text{ g/mol}$

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 170.48 \text{ g/mol}$

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} \quad 517.9 \text{ g} \quad \text{มี Pt} \quad 1 \text{ mol atom}$

และ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 170.48 \text{ g} \quad \text{มี Cu} \quad 1 \text{ mol atom}$

ดังนั้น

$2\text{Pt} : \text{Cu}$

$2 \times 517.9 : 170.48$

$6.0757 : 1$

สารละลายที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ผสม $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 33 \text{ mg/ml}$

$\text{PVP} = 35 \text{ mg/ml}$

อัตราส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลาย: $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} = 0.25$

มีเอทานอล 2 ml จะต้องตวง Deionized Water $= 0.25 \times 2 \text{ ml}$

$= 0.5 \text{ ml}$

\therefore ปริมาตรรวมของตัวทำละลายทั้งหมด $= 2 + 0.5 = 2.5 \text{ ml}$

จะมีปริมาณของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ผสม $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในสารละลาย $= 2.5 \times 33 = 82.5 \text{ mg}$

$$\text{ดังนั้น ต้องชั่ง } \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \frac{6.0757}{7.0757} \times 82.5 = 70.84 \text{ mg} \quad 3.3$$

$$\text{ต้องชั่ง } \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{7.0757} \times 82.5 = 11.66 \text{ mg} \quad 3.4$$

$$\text{และต้องชั่ง } \text{PVP} = 2.5 \times 35 = 87.5 \text{ mg} \quad 3.5$$

ตารางที่ 3.8 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลโดยปริมาตรที่ใช้ศึกษาความสามารถในการละลายและการเกิดปมในเส้นใยนาโน Pt-Cu

ตัวแปร	สภาวะ 2
ความเข้มข้นของสารประกอบโลหะคลอไรด์ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ผสม $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mg/ml)	30 – 38
ความเข้มข้นของ PVP (mg/ml) (M_w 1,300,000 g/mol)	35 – 38
H_2O /Ethanol	0.20 - 0.30

3. สารละลายสำหรับเส้นใยนาโนแพลทินัมผสมดีบุก (Pt-Sn)

ในการเตรียมสารละลายชนิดนี้สามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ ได้แก่ (i) สารละลายที่เตรียมขึ้นจาก PVP ($M_w = 1,300,000$ g/mol) และ (ii) สารละลายที่เตรียมขึ้นจาก PVP ($M_w = 40,000$ g/mol) เพื่อศึกษาความสามารถในการละลายของสารตั้งต้น $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยมีอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อดีบุกเท่ากับ 2 : 1 ในทุกสารละลาย⁽¹⁵⁾ มีวิธีการเตรียมสารละลายมีลักษณะคล้ายกับการเตรียมสารละลายสำหรับเส้นใยนาโน Pt-Cu แต่เปลี่ยนสารตั้งต้นจาก $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็น $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยมีรายละเอียดสำหรับการเตรียมสารละลายในแต่ละแบบดังต่อไปนี้

สารละลายแบบที่ 1 สามารถเตรียมได้โดยเริ่มจากการตวงเอทานอลขนาด 2 ml ลงในบีกเกอร์ขนาด 5 ml จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออน ชั่ง PVP ($M_w = 1,300,000$ g/mol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ตามสัดส่วนและปริมาณที่กำหนดไว้ในตารางที่ 3.9 แล้วเทลงในบีกเกอร์ดังกล่าว ปิดปากบีกเกอร์ด้วยพาราฟินแวกซ์และกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

สารละลายแบบที่ 2 มีวิธีการเตรียมคล้ายกับสารละลายแบบที่ 1 แต่เปลี่ยนวัสดุพอลิเมอร์จาก PVP ($M_w = 1,300,000$ g/mol) เป็น PVP ($M_w = 40,000$ g/mol)

สภาวะ 3.1 - 3.6 ดังแสดงในตารางที่ 3.9 คือการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วนของตัวทำละลาย ความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นและ PVP แต่ละชนิด รวมถึงการเกิดปมในเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากขึ้นรูปด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

ตัวอย่าง 3 การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นและอัตราส่วนของตัวทำละลายในสารละลายสำหรับเส้นใยนาโน Pt-Sn

การคำนวณอัตราส่วนโดยอะตอม 2 : 1 ของแพลทินัมต่อดีบุก

มวลโมเลกุลของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ = 517.9 g/mol

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ = 350.512 g/mol

$H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 517.9 g มี Pt 1 mol atom

และ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 350.512 g มี Sn 1 mol atom

ดังนั้น

2Pt : Sn

$2 \times 517.9 : 350.512$

2.9551 : 1

สารละลายที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น; $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ = 22 mg/ml

PVP (M_w 40,000 g/mol) = 240 mg/ml

อัตราส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลาย; $H_2O/Ethanol$ = 0.08

มีเอทานอล 2 ml จะต้องตวง Deionized Water = 0.08×2 ml

= 0.16 ml

∴ ปริมาตรรวมของตัวทำละลายทั้งหมด = $2 + 0.16 = 2.16$ ml

จะมีปริมาณของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ในสารละลาย = $2.16 \times 22 = 47.52$ mg

ดังนั้น ต้องชั่ง $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O = \frac{2.9551}{3.9551} \times 47.52 = 35.51$ mg 3.6

ต้องชั่ง $SnCl_4 \cdot 5H_2O = \frac{1}{3.9551} \times 47.52 = 12.01$ mg 3.7

และต้องชั่ง PVP = $2.16 \times 240 = 518.4$ mg 3.8

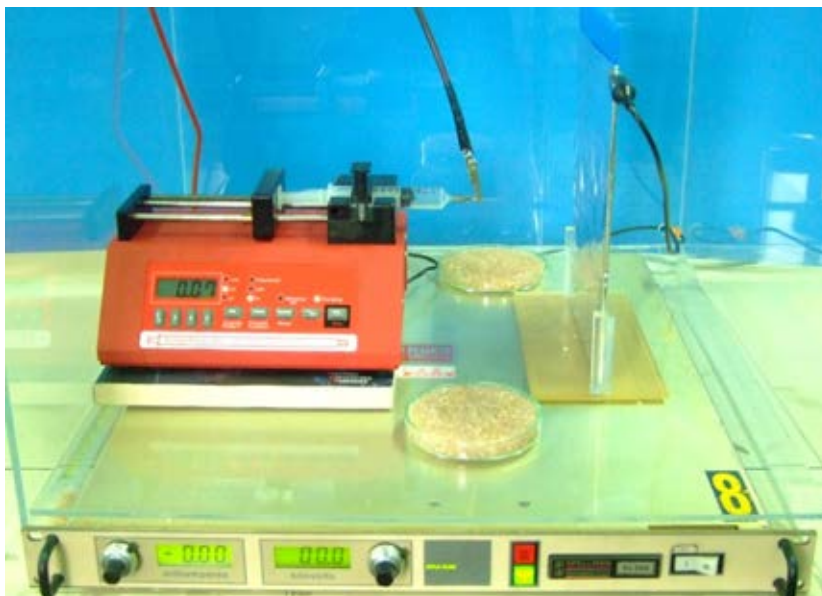
ตารางที่ 3.9 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลโดยปริมาตรที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการละลายและการเกิดปมในเส้นใยนาโน Pt-Sn

ตัวแปร		สารละลาย 3.1	สารละลาย 3.2	สารละลาย 3.3
PVP (M_w 1,300,000 g/mol)	ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (mg/ml)	20 – 33	33	-
	ความเข้มข้นของ PVP (mg/ml)	35	35	-
	H_2O /Ethanol	0.25	0.25 - 0.50	-
ตัวแปร		สารละลาย 3.4	สารละลาย 3.5	สารละลาย 3.6
PVP (M_w 40,000 g/mol)	ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (mg/ml)	20 – 33	20	20
	ความเข้มข้นของ PVP (mg/ml)	240	200 – 240	240
	H_2O /Ethanol	0.08	0.08	0 – 0.15

3.2.2.2 การขึ้นรูปเส้นใยนาโนโดยการขึ้นรูปด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

เมื่อได้สารละลายพร้อมสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย และติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโนดังหัวข้อ 2.3.3 แล้ว ให้นำแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์คลุมฐานรับเส้นใยนาโนที่จะได้จากการขึ้นรูปเส้นใย จากนั้นบรรจุสารละลายลงในหลอดฉีดยาที่มีเข็มฉีดยาประกอบอยู่และนำไปติดตั้งเข้ากับปั๊มแบบหลอดฉีดยา นำสายไฟขั้วบวกต่อเข้ากับโคนเข็มฉีดยา และนำสายไฟขั้วลบต่อเข้ากับแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ดังภาพที่ 3.2 หลังจากนั้นทำการปรับระยะห่างระหว่างปลายเข็มฉีดยากับฐานรองและปรับอัตราการไหลของสารละลายที่เครื่องปั๊มแบบหลอดฉีดยา เปิดแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากำลังสูง จากนั้นปรับค่าความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มฉีดยาและฐานรอง และสุดท้ายกดปุ่ม start ที่ปั๊มแบบหลอดฉีดยาและที่แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากำลังสูง ทำการศึกษาความต่างศักย์สำหรับการขึ้นรูปเส้นใยที่เกิดปมในเส้นใยน้อยที่สุดและเหมาะสมที่สุดสำหรับเส้นใยนาโน Pt เส้น

โยนาโน Pt-Cu และเส้นโยนาโน Pt-Sn รายละเอียดสำหรับการตั้งค่าตัวแปรและการศึกษาความต่างศักย์ได้กำหนดไว้ดังตารางที่ 3.10



ภาพที่ 3.2 เครื่องอิเล็กโทรสปีนนิ่งที่พร้อมสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย

ตารางที่ 3.10 การตั้งค่าตัวแปรสำหรับการขึ้นรูปโดยวิธีอิเล็กโทรสปีนนิ่งและการศึกษาค่าความต่างศักย์สำหรับสารละลายแต่ละชนิด

ตัวแปร	การตั้งค่า
ฐานรอง	อะลูมิเนียมฟอยล์
อัตราการฉีด (มล. / ชม.)	0.1
ระยะจากปลายเข็มถึงฐานรอง (ซม.)	6
ระยะเวลาการขึ้นรูปเส้นใย (นาที่)	60
ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มและฐานรอง (kV)	3 - 7

3.2.2.3 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนดจากเส้นโยนาโน

เส้นโยนาโนที่ขึ้นรูปได้จากหัวข้อ 3.2.2.2 จำเป็นจะต้องผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อสลายพอลิเมอร์และองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่จำเป็นออกไปจากโครงสร้างของเส้นโยนาโนเหลือแต่วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการขึ้นรูปขั้วแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง โดยอุณหภูมิ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเผาเส้นโยนาโนที่ผลิตได้ในแต่ละชนิดแสดงไว้ดังตารางที่ 3.11

ตารางที่ 3.11 อุณหภูมิ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเผาเส้นใยนาโนแต่ละชนิด

Composite Nanowires	Heat-treated temperature (°C)	Rate (°C/min)	Soaking time (h.)
PVP-Pt	300	3	5
PVP-Pt-Cu	350	3	5
PVP-Pt-Sn	300,450	3	5

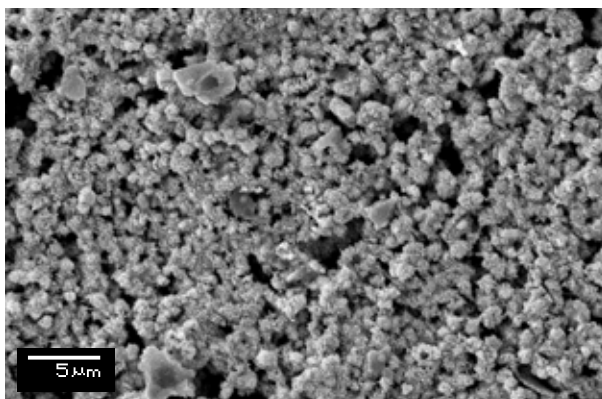
นำชิ้นเส้นใยที่ได้จากการเผาไปล้างด้วยเครื่อง Ultrasonic bath เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้เส้นใยแตกออกจากกันโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง จากนั้นระเหยเอทานอลออกให้เหลือแต่ผงของเส้นใย กวนผสมผงของเส้นใยใน ink vehicle โดยมีสัดส่วนของเส้นใยต่อ ink vehicle เท่ากับ 2:1 โดยปริมาตร ใช้ฟุ้งกันทาเส้นใยที่ได้ลงบนผิวหน้าของเม็ดยึดเล็กโทรไลต์เป็นรูปวงกลมโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร ด้านใดด้านหนึ่ง ทิ้งไว้ให้แห้งและใช้ฟุ้งกันทาเส้นใยซ้ำอีกครั้ง บริเวณเดิมจนมีน้ำหนักของเส้นใยบนอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อ 1 เม็ดยึดเล็กโทรไลต์ ในทุกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 ตัวอย่างการทำเส้นใยลงบนเม็ดยึดเล็กโทรไลต์

3.2.3 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด

การขึ้นรูปขั้วแคโทดควรทำก่อนที่จะขึ้นรูปแอโนด โดยการใช้ฟุ้งกันป้ายแพลทินัมเฟสต์ลงบนผิวเม็ดยึดเล็กโทรไลต์ด้านตรงข้ามกับขั้วแอโนดเป็นรูปวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 มิลลิเมตร อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 12 นาที ในบรรยากาศปกติ โครงสร้างจุลภาคของแพลทินัมเฟสต์แสดงในภาพที่ 3.4 โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคแพลทินัมประมาณ 1 μm



ภาพที่ 3.4 โครงสร้างจุลภาคของแพลทินัมสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดหลังอุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 12 นาที ในบรรยากาศปกติ

3.3 การวิเคราะห์สมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล

3.3.1 โครงสร้างจุลภาคและสัณฐานของเส้นใยนาโนและอิเล็กโทรไลต์

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานของเส้นใยนาโนและอิเล็กโทรไลต์จะทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 6400 ความต่างศักย์ 15 – 20 kV และเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM – 2100 ความต่างศักย์ 200 kV

3.3.2 องค์ประกอบทางเคมีและเฟส

การวิเคราะห์เฟสในแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล จะวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Advance โดยใช้ $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ความต่างศักย์ 40 kV กระแส 40 mA

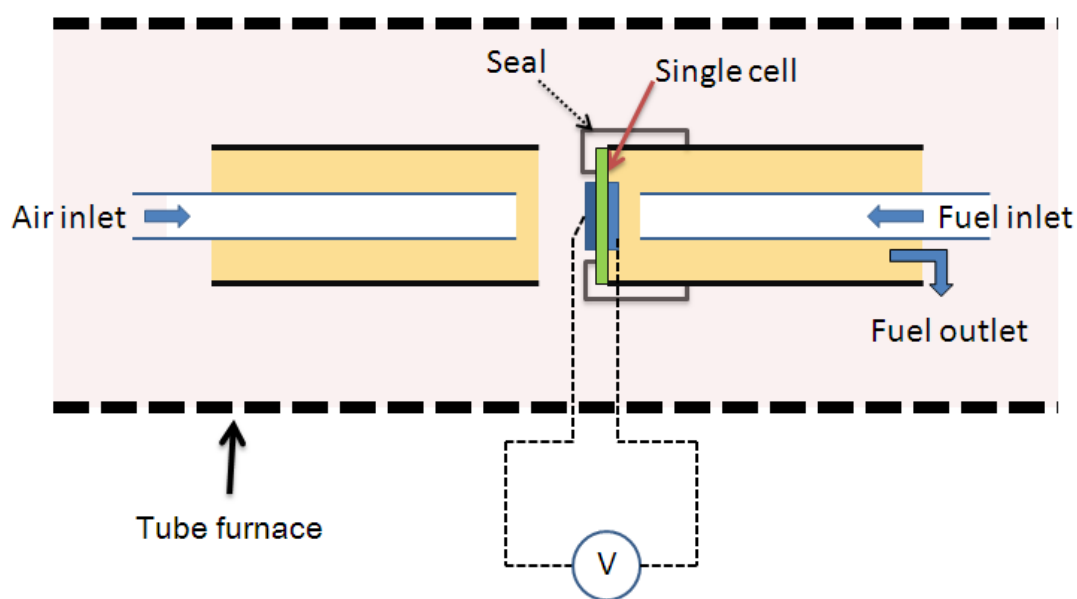
การศึกษาและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีจะทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Energy dispersive spectroscopy (EDS) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 6400 ความต่างศักย์ 20 kV

การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของ PVP ในเส้นใยนาโนจะวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน Simultaneous Thermal Analyzer (STA) ยี่ห้อ Netzsch รุ่น 409 จากอุณหภูมิ 25 °C - 1000 °C อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min และ 10 °C/min ในบรรยากาศปกติ

3.3.3 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง

การทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล เป็นอีกหนึ่งปัจจัยในการวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน ของเซลล์เชื้อเพลิง โดยใช้เครื่อง Fuel cell test station เพื่อหาค่าแรงดันหรือความต่างศักย์วงจรมืดและวงจรมืด (open circuit voltage, close circuit voltage) ความหนาแน่นกระแส (current density) และ ความหนาแน่นกำลัง (power density) ที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้ นอกจากนี้ลักษณะของกราฟที่ได้ยังสามารถนำไปวิเคราะห์เพื่อหาการสูญเสียความต่างศักย์ (voltage loss) ในแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงตามที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 2.4

สำหรับงานวิจัยนี้จะทำการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่อุณหภูมิปานกลาง (300 – 600 °) โดยใช้เอทานอลผสมน้ำในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตรเป็นเชื้อเพลิงขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพ เริ่มต้นจากการต้มน้ำผสมเอทานอลที่ 150 °C และปล่อยอากาศ (Air zero) โดยมีอัตราการไหล 1 ลิตร/นาที เข้าที่หัวแคโทดดังแสดงในภาพที่ 3.5 จากนั้นต่อหัวไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเข้ากับตัวต้านทาน โดยเปลี่ยนค่าความต้านทานตั้งแต่ 10 M Ω - 5 Ω และทำการวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นในแต่ละค่าความต้านทาน นำผลการทดลองที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และความต่างศักย์ (V) โดยชุดอุปกรณ์ในการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงแสดงไว้ดังภาพที่ 3.6 – 3.7 และรายละเอียดของอุปกรณ์แสดงไว้ในตารางที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 ภาพจำลองภายในชุดทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว



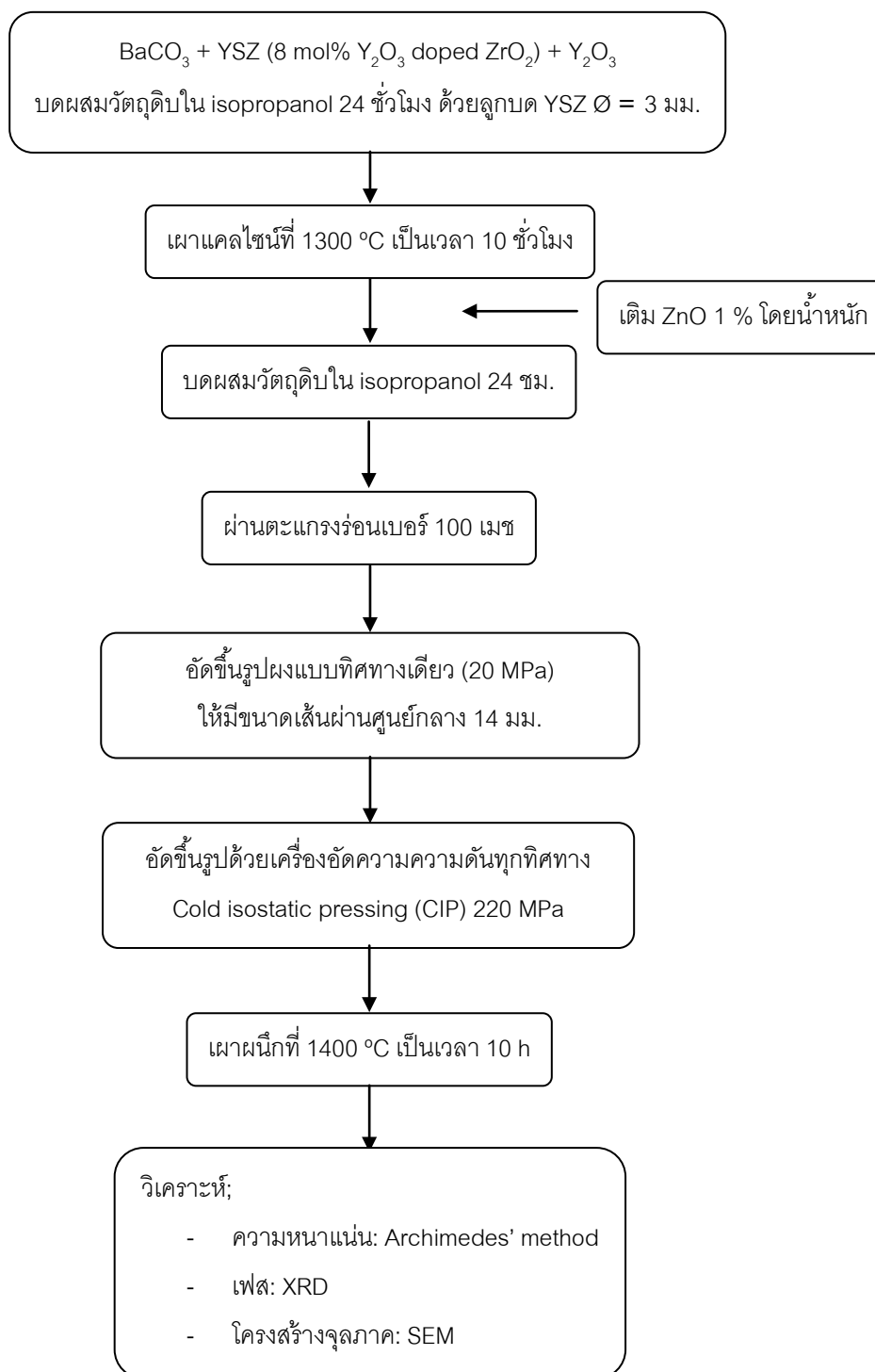
ภาพที่ 3.6 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง



ภาพที่ 3.7 อุปกรณ์ในการวัดความต่างศักย์และชุดตัวต้านทาน

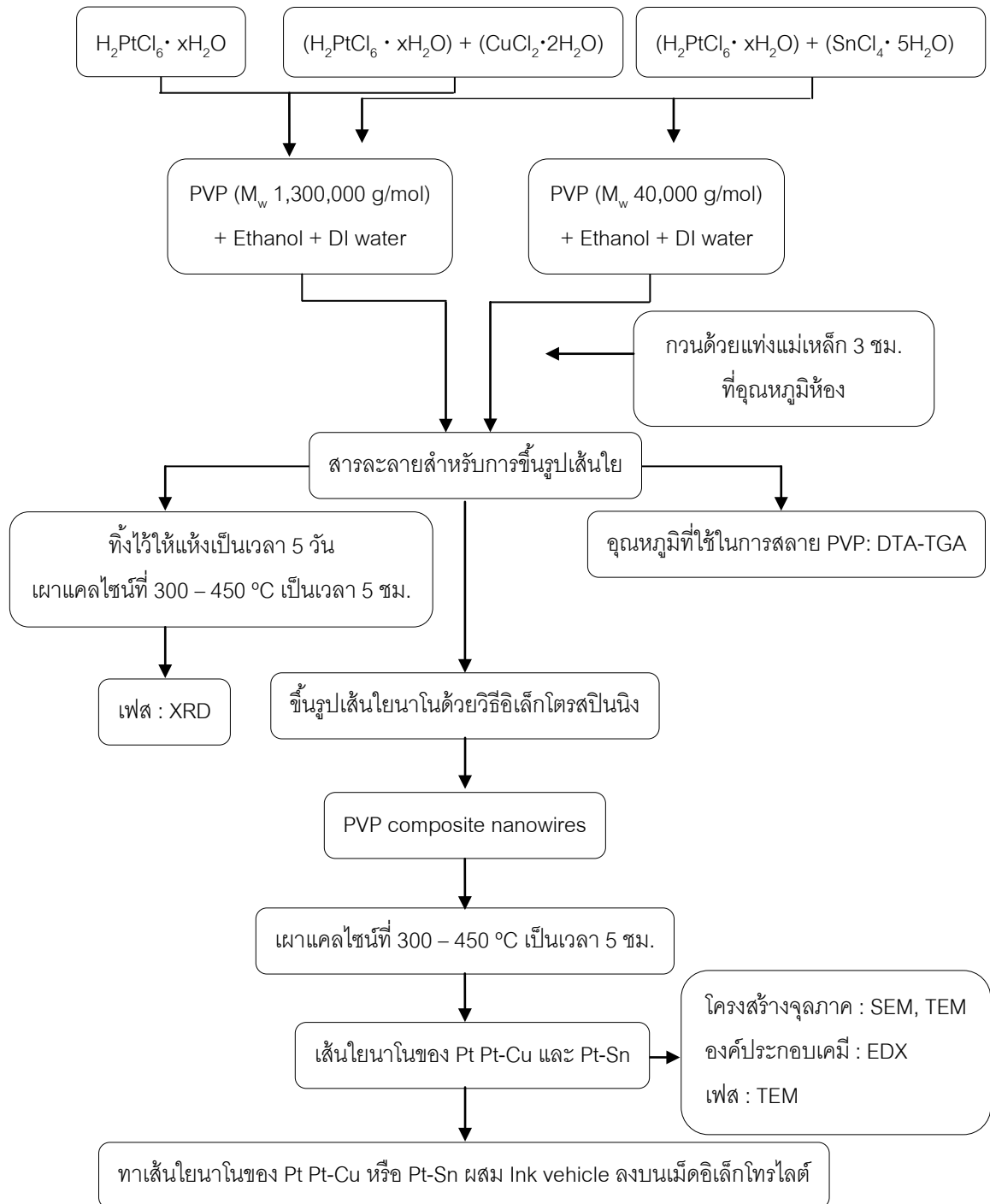
3.4 แผนผังงานวิจัย

3.4.1 การขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์



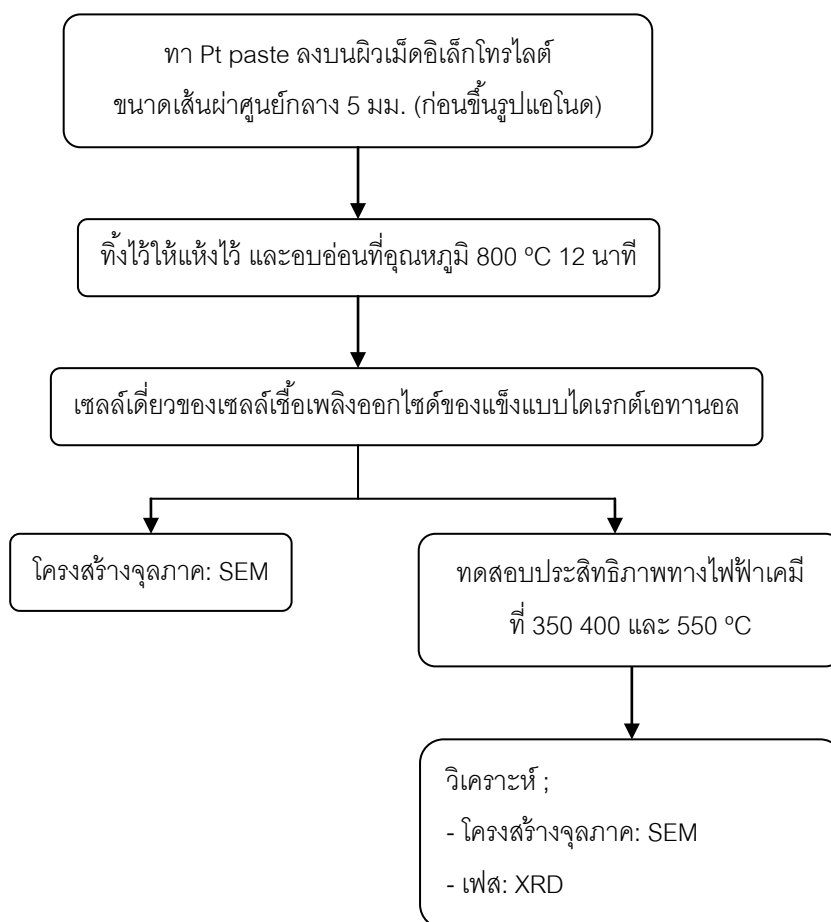
ภาพที่ 3.8 แผนภาพขั้นตอนการขึ้นรูป BYZ อิเล็กโทรไลต์

3.4.2 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนด



ภาพที่ 3.9 แผนภาพขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแอโนดจากเส้นใยนาโน

3.4.3 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด



ภาพที่ 3.10 แผนภาพขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทด

บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

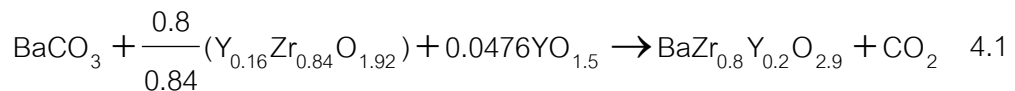
4.1 สมบัติของเมมเบรนแยิมเซอร์โคเนียอิเล็กโทรไลต์

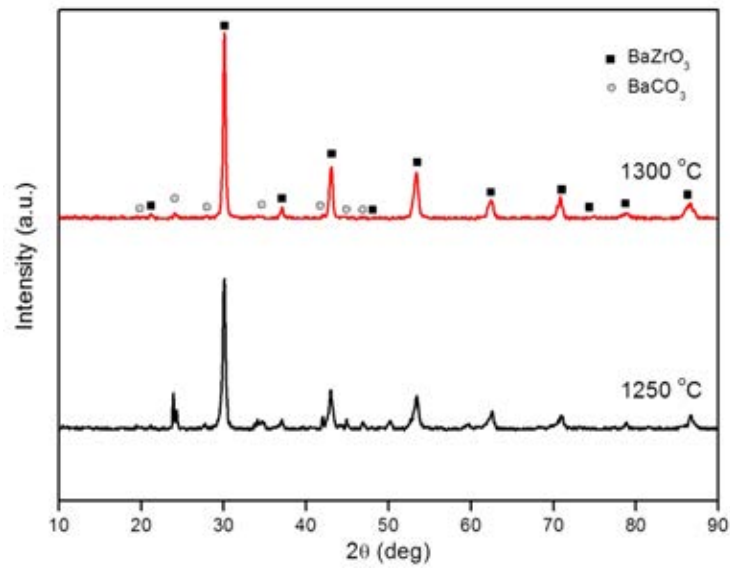
การขึ้นรูปอัดเตรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนีย ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$) ให้มีความหนาแน่นสูงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญในการลดความต้านทานภายในวัสดุอิเล็กโทรไลต์และยังสามารถป้องกันการรั่วซึมของเชื้อเพลิงจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดได้อีกด้วย จากงานวิจัยพบว่าเมมเบรน $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ ที่มีความหนาแน่นสูงถึง 97 เปอร์เซ็นต์ มีสภาพนำโปรตอนประมาณ $1.22 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ที่อุณหภูมิ $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁽⁴⁾ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ จึงมีสมบัติเหมาะสมสำหรับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอล

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงสมบัติทางกายภาพของเมมเบรนเตรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนียอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ เฟส ความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาคของเมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1.1 เฟสของ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ อิเล็กโทรไลต์

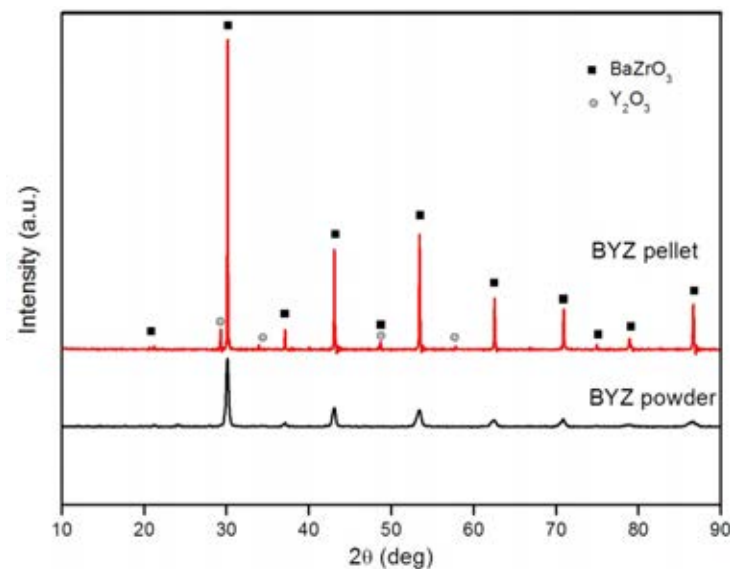
ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อเฟสผลึกของ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ อิเล็กโทรไลต์แสดงไว้ในภาพที่ 4.1 โดยการนำผงดังกล่าวไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า ที่อุณหภูมิ $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ผง $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ มีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite ของแบเรียมเซอร์โคเนีย (BaZrO_3) (JCPDS 01-089-2486) อย่างชัดเจนแต่ยังพบเฟสของ BaCO_3 (JCPDS 00-005-0378) ปะปนอยู่ดังแสดงในภาพที่ 4.1 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ผง $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ ยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite ของแบเรียมเซอร์โคเนีย แต่มีเฟสของ BaCO_3 ลดน้อยลง แสดงว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์มีผลต่อการทำปฏิกิริยาของผงด $\text{BaCO}_3 + 8\text{YSZ} + \text{Y}_2\text{O}_3$ เพื่อให้ได้ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ ซึ่งอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการสลายตัวของ BaCO_3 มากยิ่งขึ้นดังสมการที่ 4.1 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกผง $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ แคลไซน์ที่ $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นวัสดุในการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์





ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของผง $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 -1300 °C

เมื่อนำเม็ด $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์ไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ พบว่า เม็ดอิเล็กโทรไลต์ที่เผาผนึกแล้วมีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite ของแบเรียมเซอร์โคเนตชัดเจนขึ้นและไม่พบเฟสของ BaCO_3 ปะปนอยู่ในเม็ดอิเล็กโทรไลต์ แต่พบเฟสของ Y_2O_3 (JCPDS 01-074-1828) เกิดขึ้นเล็กน้อยดังภาพที่ 4.2 ซึ่งคาดว่าเกิดจากการกลายเป็นไอของแบเรียมออกไซด์ที่ผิวของเม็ดอิเล็กโทรไลต์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น^(4, 20, 21, 24, 25, 35)



ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของเม็ด $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ อิเล็กโทรไลต์หลังจากเผาผนึกที่ 1400 °C

4.1.2 ความหนาแน่นรวมของ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ อิเล็กโทรไลต์

ความหนาแน่นรวมของเม็ดอิเล็กโทรไลต์สามารถหาได้จากวิธี Archimedes โดยใช้ น้ำ เป็นตัวกลาง เริ่มต้นด้วยการอบเม็ดอิเล็กโทรไลต์ให้แห้งที่อุณหภูมิ $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ และทำการชั่งน้ำหนักแห้ง ($W_{\text{แห้ง}}$) ของเม็ดอิเล็กโทรไลต์ นำเม็ดอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวไปไว้ในตู้สุญญากาศเป็นเวลา 30 นาที เทน้ำจนท่วมเม็ดอิเล็กโทรไลต์และทิ้งไว้ในตู้สุญญากาศอีก 15 นาที หลังจากนั้นทำการชั่งน้ำหนักเม็ดอิเล็กโทรไลต์ในน้ำ ($W_{\text{ในน้ำ}}$) และวัดน้ำหนักเม็ดอิเล็กโทรไลต์แบบเปียก ($W_{\text{เปียก}}$) หลังจากซับน้ำออก ความหนาแน่นรวมของเม็ดอิเล็กโทรไลต์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.2

$$\text{ความหนาแน่นรวม} = \left(\frac{W_{\text{แห้ง}}}{W_{\text{เปียก}} - W_{\text{ในน้ำ}}} \right) \times \rho_{\text{น้ำ}} \quad 4.2$$

โดยที่ $W_{\text{แห้ง}}$ = น้ำหนักแห้ง

$W_{\text{เปียก}}$ = น้ำหนักเปียก

$W_{\text{ในน้ำ}}$ = น้ำหนักชั่งในน้ำ

$\rho_{\text{น้ำ}}$ = ความหนาแน่นของน้ำ (0.997 g/cm^3)

ความหนาแน่นทางทฤษฎี (Theoretical density, ρ) สามารถคำนวณได้จากเซลล์หน่วย (unit cell) ของ BaZrO_3 ดังสมการด้านล่าง

$$\rho = \frac{n(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C N_A} \quad 4.3$$

โดยที่ n = จำนวนของ formula unite ในหนึ่งเซลล์หน่วย

$\sum A_C$ = น้ำหนักรวมอะตอมไอออนบวกใน formula unite

$\sum A_A$ = น้ำหนักรวมอะตอมไอออนลบใน formula unite

V_C = ปริมาตรของเซลล์หน่วย (BaZrO_3 , lattice parameter = 4.1987 \AA)

N_A = เลขอาโวกาโดร (6.023×10^{23} formula units/mol)

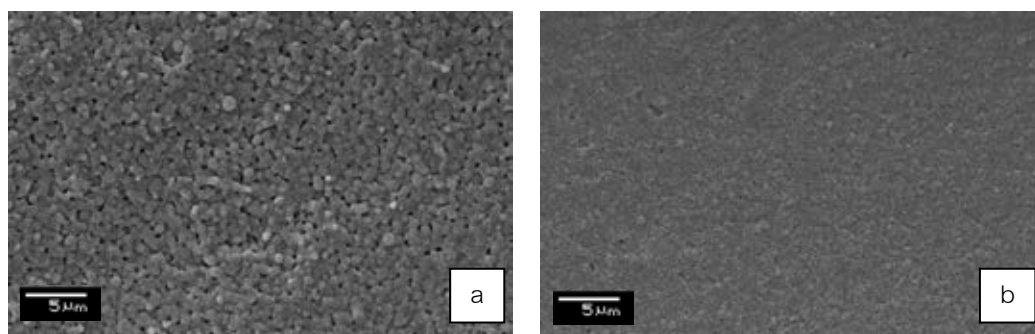
ความหนาแน่นสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นรวมของเม็ดอิเล็กโทรไลต์กับความหนาแน่นทางทฤษฎี สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.4

$$\text{ความหนาแน่นสัมพัทธ์} = \frac{\text{ความหนาแน่นรวม}}{\text{ความหนาแน่นทางทฤษฎี}} \times 100 \quad 4.4$$

จากการคำนวณพบว่าความหนาแน่นรวมของเม็ด $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ อิเล็กโทรไลต์มีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเม็ดอิเล็กโทรไลต์มีค่ามากกว่า 97 เปอร์เซ็นต์

4.1.3 โครงสร้างจุลภาคของ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ อิเล็กโทรไลต์

ภาพที่ 4.3 a แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเม็ดอิเล็กโทรไลต์หลังจากการเผาผืนที่ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากภาพจะเห็นว่าเม็ดอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มีความหนาแน่นค่อนข้างสูงแต่ยังมีรูพรุนกระจายอยู่ทั่วไปบนผิวหน้าของเม็ดอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเกิดจากการระเหยของ BaO ที่ผิวเมื่อได้รับอุณหภูมิสูง^(4, 20, 21, 24, 25) โดยขนาดของเกรนมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $0.8\text{ }\mu\text{m}$ ในขณะที่ภาพตัดขวางของเม็ดอิเล็กโทรไลต์แสดงให้เห็นว่าเม็ดอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูเข็มประกอบอยู่ในโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 4.3 b ดังนั้นเม็ด $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ อิเล็กโทรไลต์ที่ทำการเผาผืนที่ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จึงสามารถนำไปใช้เป็นชั้นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลได้



ภาพที่ 4.3 โครงสร้างจุลภาคของเม็ด $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ อิเล็กโทรไลต์ a) ผิวของเม็ดอิเล็กโทรไลต์ และ b) ภาพตัดขวางของเม็ดอิเล็กโทรไลต์

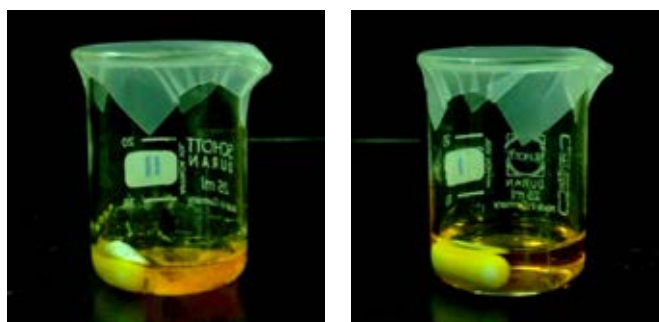
4.2 ผลของสภาวะการขึ้นรูปที่มีผลต่อสัณฐานของเส้นใยนาโนแพลทินัม

4.2.1 อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล

ตัวทำละลายเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมแรงตึงผิวของสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย การเลือกตัวทำละลายจึงต้องคำนึงถึงความสามารถในการละลายสารตั้งต้นและต้องเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้น้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย โดยผลของตัวทำละลายที่มีต่อความสามารถในการละลายสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ และ PVP สามารถศึกษาได้จากการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำต่อเอทานอลดังแสดงในตารางที่ 3.7

เมื่อทำการกวนผสมสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ และ PVP ในตัวทำละลายที่เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำต่อเอทานอลจาก 0 – 0.3 (สภาวะ 1.1) เป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องพบว่า เมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลมีค่าน้อยกว่า 0.1 สารละลายที่ได้จะมีลักษณะสีเหลืองขุ่นและเกิดการตกตะกอนเมื่อทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในขณะที่สารละลายที่ใช้อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลในช่วง 0.1 – 0.3 เริ่มเกิดการละลายเข้ากันเมื่อทำการกวนผสมหลังจากกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมงพบว่าสารละลายที่ได้มีสีเหลืองใสเป็นเนื้อเดียวกันและไม่เกิดการตกตะกอนเมื่อทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงดังแสดงในภาพที่ 4.4 และตารางที่ 4.1

การที่สารละลายที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลน้อยกว่า 0.1 ไม่สามารถละลายเข้ากันได้ เนื่องจากสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ สามารถละลายหรือแตกตัวเป็นไอออนได้ดีในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ⁽³⁶⁾ ในขณะที่ PVP สามารถละลายได้ดีในเอทานอล ซึ่งเห็นได้จากสารละลายที่ทำการเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเป็น 0.1 – 0.3 สารละลายที่ได้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันและไม่เกิดการตกตะกอน ดังนั้น สัดส่วนของน้ำและเอทานอลที่เหมาะสมจึงมีความจำเป็นอย่างมากต่อการผสมสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

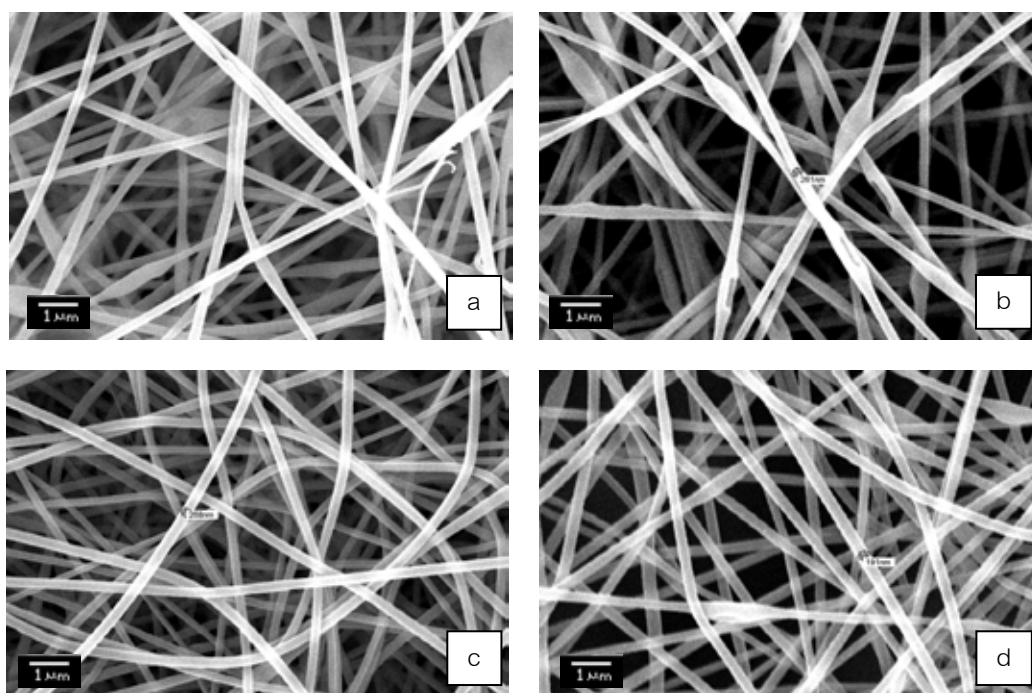


ภาพที่ 4.4 สารละลาย PVP-Pt ที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.05 และ b) 0.15

ตารางที่ 4.1 การศึกษาความสามารถในการละลายและความสามารถในการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงของสารละลาย PVP-Pt

ตัวแปรสำหรับสารละลาย				
ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (mg/ml)	ความเข้มข้นของ PVP (mg/ml)	Water/ethanol	สารละลายมีความเป็นเนื้อเดียวกัน	ความสามารถในการปั่น
30	35	0 – 0.1	×	×
30	35	0.1 – 0.3	/	/
30	30 – 40	0.15	/	/
38	35 – 38	0.25 – 0.30	/	/

จากภาพที่ 4.5 a - d แสดงผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อการเกิดปมในเส้นใย PVP-Pt เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 0.1 0.12 0.16 และ 0.18 โดยนำสารละลายในสภาวะ 1.1 (ตารางที่ 3.7) มาปั่นเส้นใย กำหนดความต่างศักย์ที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยที่ 4.5 kV และกำหนดตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปเส้นใยดังตารางที่ 3.10 ผลการทดลองพบว่าเส้นใย PVP-Pt มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 200 – 300 nm และเมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลมีค่าน้อย สามารถพบปมขนาดใหญ่ประกอบอยู่ในเส้นใย PVP-Pt (ภาพที่ 4.5 a – b) สาเหตุนี้อาจเกิดจากปริมาณน้ำที่อยู่ในตัวทำละลายมีน้อยเกินไป จึงไม่สามารถละลายสารตั้งต้นและ PVP ให้เป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเป็น 0.16 เส้นใย PVP-Pt ที่ได้มีลักษณะเรียบสม่ำเสมอและไม่เกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยดังแสดงในภาพที่ 4.5 c แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเป็น 0.18 พบปมที่มีลักษณะเรียวเกิดขึ้นในเส้นใย PVP-Pt อีกครั้ง (ภาพที่ 4.5 d) เนื่องจากน้ำมีแรงตึงผิวมากกว่าเอทานอล ปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้สารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยมีแรงตึงผิวมากขึ้น และเป็นสาเหตุของการเกิดปมในเส้นใย PVP-Pt^(13, 26, 27) ดังนั้น อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลจึงต้องมีความเหมาะสมเพื่อใช้ในการละลายสารตั้งต้นและช่วยลดการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยด้วย



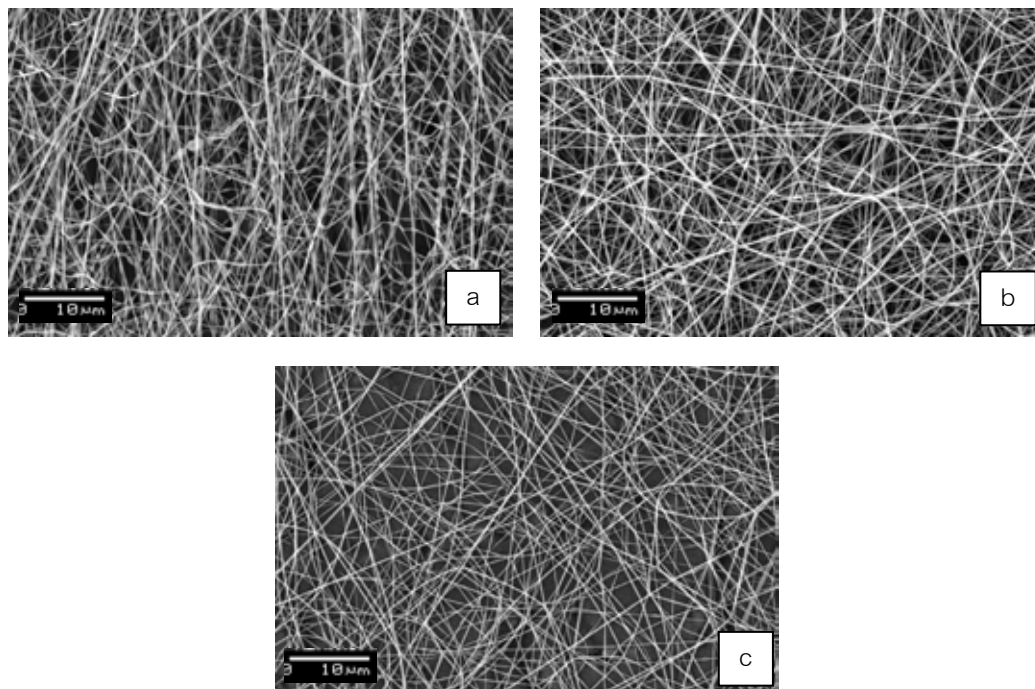
ภาพที่ 4.5 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่อัตราส่วนน้ำต่อเอทานอล a) 0.1 b) 0.12 c) 0.16 และ d) 0.18

4.2.2 ความเข้มข้นของ PVP

ปริมาณของ PVP ในสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยเป็นตัวแปรสำคัญในการกำหนดแรงตึงผิวของสารละลายและการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย เมื่อทำการศึกษาผลของความเข้มข้น PVP ที่มีต่อความสามารถในการละลายโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของ PVP ในสารละลายจาก 30 – 40 mg/ml และกำหนดความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลดังสภาวะที่ 1.2 ในตารางที่ 3.7 พบว่า หลังจากทำการกวนผสมสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง สารละลายที่ได้มีลักษณะสีเหลืองใสและผสมเข้ากันดี ไม่เกิดการตกตะกอนเมื่อทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ภาพที่ 4.6 a – c แสดงผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ PVP ต่อสัณฐานของเส้นใย PVP-Pt โดยการนำสารละลายที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้น PVP เท่ากับ 30 mg/ml 35 mg/ml และ 40 mg/ml มาทำการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ใช้ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเท่ากับ 4.5 kV สำหรับทุกสภาวะ และกำหนดตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปเส้นใยดังตารางที่ 3.10 จากการศึกษาพบว่า เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย PVP-Pt ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของ PVP แต่สามารถพบปมเกิดขึ้นในเส้นใย PVP-Pt เมื่อความเข้มข้นของ PVP เท่ากับ 30 mg/ml (ภาพที่ 4.6 a) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PVP เป็น 35

mg/ml และ 40 mg/ml เส้นใยที่ได้มีลักษณะเรียบและไม่เกิดปมขึ้นในโครงสร้างของเส้นใย PVP-Pt แต่อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นของเส้นใย PVP-Pt มีค่าน้อยลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PVP เป็น 40 mg/ml ดังภาพที่ 4.6 c แสดงว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ PVP สามารถเพิ่มความหนืดและช่วยลดแรงตึงผิวให้กับสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย^(13, 26, 27) และเป็นปัจจัยสำคัญในการลดการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PVP มากเกินไปก็จะส่งผลให้ความหนาแน่นของเส้นใยลดน้อยลง ดังนั้น สารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยควรมีปริมาณความเข้มข้นของ PVP ต่ำพอที่จะสามารถเริ่มเกิดการขึ้นรูปเส้นใยได้ และควรมีปริมาณความเข้มข้นของ PVP สูงพอที่จะเพิ่มความหนืดให้กับสารละลายและเป็นประโยชน์ต่ออัตราการระเหยของตัวทำละลายในขณะทำการขึ้นรูปเส้นใย



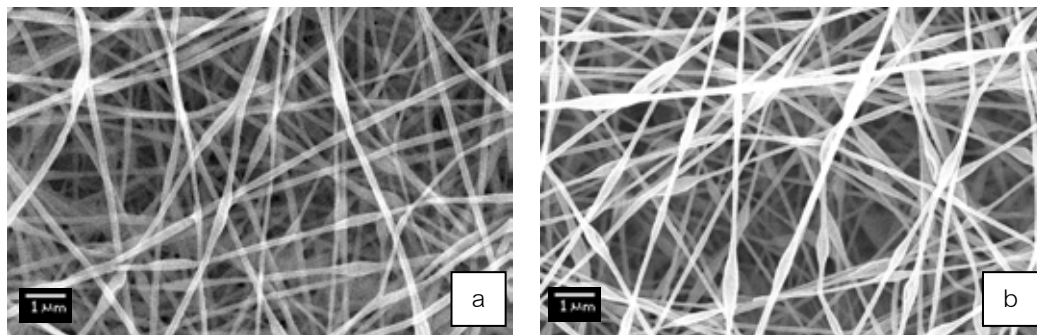
ภาพที่ 4.6 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่ความเข้มข้นของ PVP a) 30 mg/ml b) 35 mg/ml และ c) 40 mg/ml

4.2.3 การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$

ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ เป็นตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อปริมาณแพลทินัมที่หลงเหลือหลังจากการเผาผลาญพอลิเมอร์ที่อยู่ในโครงสร้างของเส้นใยออกไป งานวิจัยนี้จึงทำการขึ้นรูปเส้นใยตามสภาวะ 1.3 ในตารางที่ 3.7 ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ เป็น 38 mg/ml สำหรับสารละลายในการขึ้นรูปเส้นใยและปรับปัจจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง

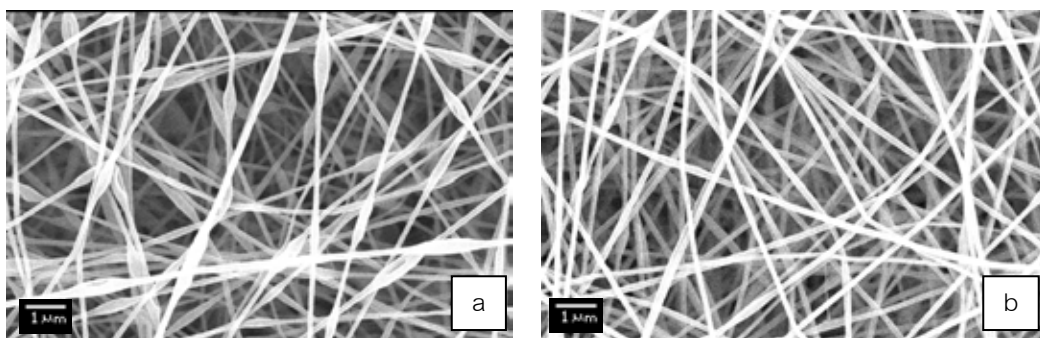
ได้แก่ ความเข้มข้นของ PVP และอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล เพื่อให้เหลือปริมาณเส้นใย หลังจากการเผามากที่สุดและเกิดปมในเส้นใยน้อยที่สุด

การศึกษาความสามารถในการละลายจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล จาก 0.25 – 0.30 ในสภาวะ 1.3 (กำหนด: ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O = 38 \text{ mg/ml}$ ความเข้มข้นของ PVP = 36 mg/ml) หลังการผสมพบว่า สารละลายมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน เช่นเดียวกับสารละลายข้างต้น (ตารางที่ 4.1) และเมื่อนำสารละลายดังกล่าวไปปั่นเส้นใยพบว่า เส้นใย PVP-Pt ที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 0.25 มีความหนาแน่นของปมน้อยกว่า เส้นใย PVP-Pt ที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 0.30 ดังแสดงในภาพที่ 4.7 a และ ภาพที่ 4.7 b ตามลำดับ



ภาพที่ 4.7 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.25 และ b) 0.30

ส่วนการศึกษาความสามารถในการละลายของสารละลายสภาวะ 1.3 จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ PVP ตั้งแต่ 35 – 38 mg/ml (กำหนด: ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O = 38 \text{ mg/ml}$ อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.3) พบว่า หลังจากการกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมงสารละลายทุกเงื่อนไขผสมเข้ากันดีและไม่เกิดการตกตะกอนหลังจากทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อนำสารละลายที่ได้ไปปั่นเส้นใยโดยกำหนดความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเท่ากับ 4.5 kV และกำหนดตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปเส้นใยดังตารางที่ 3.10 พบว่า เส้นใย PVP-Pt ที่มาจากการปั่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของ PVP เท่ากับ 35 mg/ml มีปมเกิดขึ้นในเส้นใยมากกว่าเส้นใย PVP-Pt ที่มีความเข้มข้นของ PVP เท่ากับ 38 mg/ml ดังแสดงในภาพที่ 4.8 a - b ความเข้มข้นของ PVP เท่ากับ 38 mg/ml จึงเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt



ภาพที่ 4.8 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt ที่ความเข้มข้นของ PVP a) 35 mg/ml และ b) 38 mg/ml

4.2.4 ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง

ผลของความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองที่มีต่อสัณฐานของเส้นใย PVP-Pt สามารถศึกษาได้โดยการนำสารละลายจากสภาวะ 1.3 (กำหนด: ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 38 \text{ mg/ml}$ ความเข้มข้นของ PVP = 36 mg/ml และ อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.25) มาปั่นเส้นใยและทำการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ตั้งแต่ 3 – 7 kV ตัวแปรเช่น อัตราการฉีด ระยะจากปลายเข็มถึงฐานรอง และเวลาในการขึ้นรูปเส้นใยได้กำหนดไว้ในตารางที่ 3.10

จากการศึกษาพบว่า ลำของสารละลายไม่สามารถพุ่งออกจากปลายเข็มโลหะได้เมื่อใช้ความต่างศักย์ต่ำกว่า 4 kV เนื่องจากแรงทางไฟฟ้ามีค่าน้อยกว่าแรงตึงผิวของสารละลาย เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองสูงกว่า 5 kV พบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย PVP-Pt มีขนาดน้อยลงและพบปมเกิดขึ้นในโครงสร้างของเส้นใยจำนวนมาก เนื่องจากแรงทางไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นทำให้การพุ่งและการสาดของลำสารละลายเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถระเหยตัวทำละลายออกได้ทัน จึงทำให้เส้นใยที่อยู่ในช่วง “Convective flow” ยืดออกมากขึ้นและส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดน้อยลงไปด้วย^(13, 26, 27) และเมื่อทำการขึ้นรูปเส้นใยโดยใช้ความต่างศักย์ในช่วง 4 – 5 kV พบว่า การขึ้นรูปเส้นใยมีความเสถียรและเกิดปมในโครงสร้างค่อนข้างน้อย ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความต่างศักย์เท่ากับ 4.5 kV ในการขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

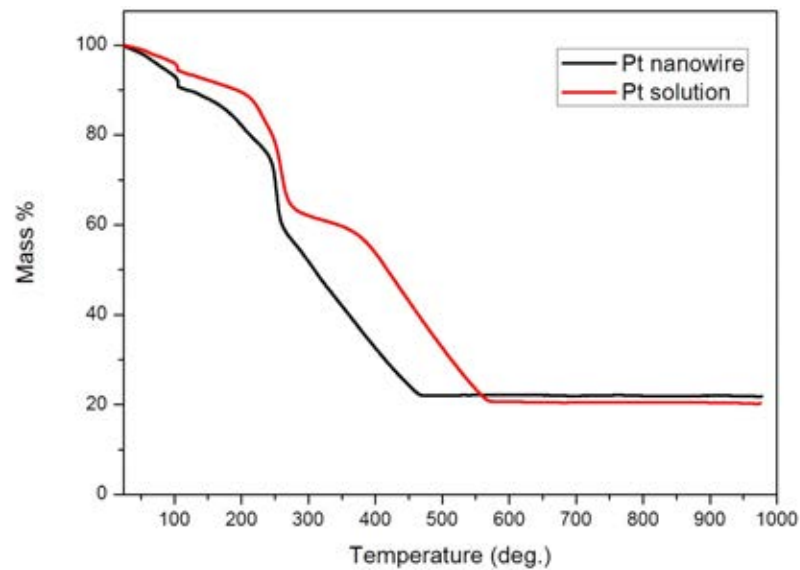
ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกเส้นใย PVP-Pt ที่มีความสม่ำเสมอของเส้นใยและเกิดปมน้อยที่สุด สำหรับการศึกษาศสมบัติหลังการเผาแคลไซน์และใช้ในการขึ้นรูปขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง โดยสารละลายที่ใช้มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O = 38 \text{ mg/ml}$
- ความเข้มข้นของ PVP = 38 mg/ml
- อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.3
- ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 4.5 kV

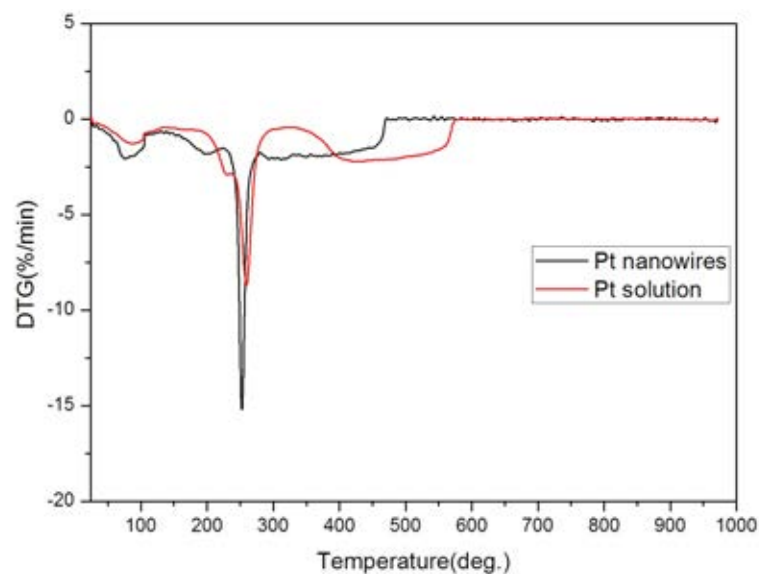
4.2.5 สมบัติของเส้นใยนาโน Pt หลังจากการเผาแคลไซน์

วัสดุที่จะนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงจะต้องมีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นการศึกษาคูณหภูมิจากการสลายวัสดุพอลิเมอร์และสมบัติของเส้นใย PVP-Pt หลังจากเผาแคลไซน์จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการสลาย PVP สามารถศึกษาได้จากการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermal gravimetric analysis (TGA) โดยการนำสารละลายในสภาวะที่ 1.3 ที่ปล่อยทิ้งไว้ให้แห้งไปเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 25 - 1000 °C โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อนที่ 10 °C/min ในบรรยากาศปกติ เปรียบเทียบกับการเผาเส้นใย PVP-Pt ที่ได้จากการขึ้นรูปเส้นใยของสารละลายสภาวะ 1.3 ภาพที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่า เปรอร์เซ็นต์น้ำหนักของทั้ง PVP - Pt แห้งและเส้นใย PVP-Pt เริ่มลดลง จากการสลายตัวขององค์ประกอบที่เป็นน้ำเช่น ความชื้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ประมาณ 250 °C เปรอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารตัวอย่างเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจาก เกิดการสลายตัวของ PVP ทั้งในตัวอย่างเป็นเส้นใยและตัวอย่างที่เป็นสารละลายแห้ง⁽⁹⁾ โดยที่เส้นใย PVP-Pt มีอัตราเร็วในการลดลงของน้ำหนักมากกว่าสารละลายแห้ง และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น น้ำหนักของของเส้นใย PVP-Pt และสารละลายแห้งลดลงจนมี เปรอร์เซ็นต์น้ำหนักคงที่ที่ประมาณ 23 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิประมาณ 465 °C และ 570 °C ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากเส้นใย PVP-Pt มีพื้นที่ผิวสูงกว่าสารละลายแห้ง จึงสามารถสลาย PVP ในโครงสร้างของเส้นใยเร็วกว่า อีกทั้งวัสดุแพลทินัมที่อยู่ในสารละลายแห้งและเส้นใย PVP-Pt ยังทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีซึ่งช่วยเร่งอัตราการสลาย PVP ได้รวดเร็วกว่าปกติ (อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของ PVP > 300 °C^(9, 37-39)) แต่เนื่องจากอัตราการสลายตัวของ PVP ช้ากว่าอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในการทดสอบ (10 °C/min) จึงทำให้ปฏิกิริยาของการสลายของ PVP เริ่มเกิดขึ้นที่ประมาณ 250 °C และเกิดต่อเนื่องไปยังอุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดการลดลงของน้ำหนักขึ้นงานอย่างต่อเนื่อง ภาพที่ 4.10 แสดงพีคของปฏิกิริยาการดูดความร้อนของเส้นใย PVP-Pt และสารละลาย PVP-Pt เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 250 °C และ 260 °C ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ PVP ในตัวอย่างและไม่พบปฏิกิริยาการคายความร้อนของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ กลายเป็น $PtCl_4$, $PtCl_2$ และ HCl ^(9, 38, 39) สาเหตุที่ไม่พบปฏิกิริยาคายความร้อนเหล่านี้เนื่องจากสารละลาย PVP-Pt ไม่ได้อยู่ในรูปของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ และ PVP เนื่องจากเกิดการแตก

ตัวโดยตัวทำละลายที่เป็นน้ำและเอทานอลจึงเป็นสาเหตุให้ไม่พบปฏิกิริยาการดูดความร้อนของสารดังกล่าว^(9, 38, 39) ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เส้นใย PVP-Pt ที่ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติและเนื่องจากผลที่ได้ระหว่างเส้นใย PVP-Pt และสารละลาย PVP-Pt มีความใกล้เคียงกัน ในการศึกษาการสลายตัวของ PVP-Pt alloy จะใช้เพียงสารละลายแห่งเท่านั้น



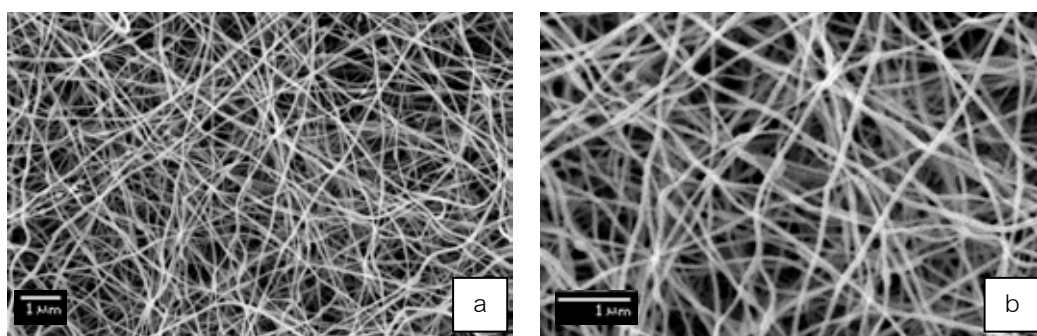
ภาพที่ 4.9 เปรอ์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปจากการสลายตัวของ PVP ในสารละลายและเส้นใย PVP-Pt



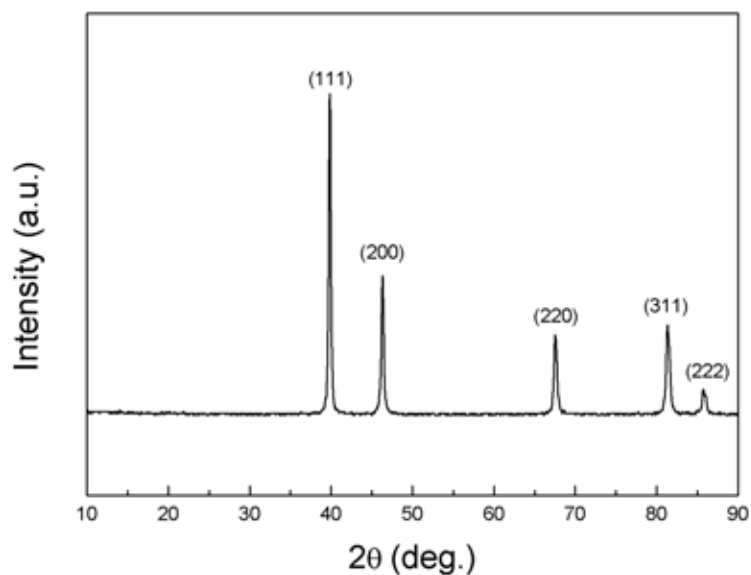
ภาพที่ 4.10 การเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของการสลายตัวของ PVP ในสารละลายและเส้นใย PVP-Pt ที่อุณหภูมิในช่วง 25 – 1000 °C

ภาพที่ 4.11 a – b แสดงเส้นใยนาโน Pt หลังจากการเผาแคลไซน์ที่ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 3 °C/min พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดลดลงเหลือ 50 – 120 nm ผิวของเส้นใยนาโนที่ได้มีลักษณะเรียบสม่ำเสมอและยังคงความต่อเนื่องระหว่างเส้นใยไว้ได้

จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า สารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt หลังจากการเผา มีลักษณะโครงสร้างสอดคล้องกับผลึก Pt ที่มีโครงสร้างแบบ face-centered cubic (FCC) มี lattice constant เท่ากับ 0.392 nm (JCPDS 01-087-0646) ดังภาพที่ 4.12

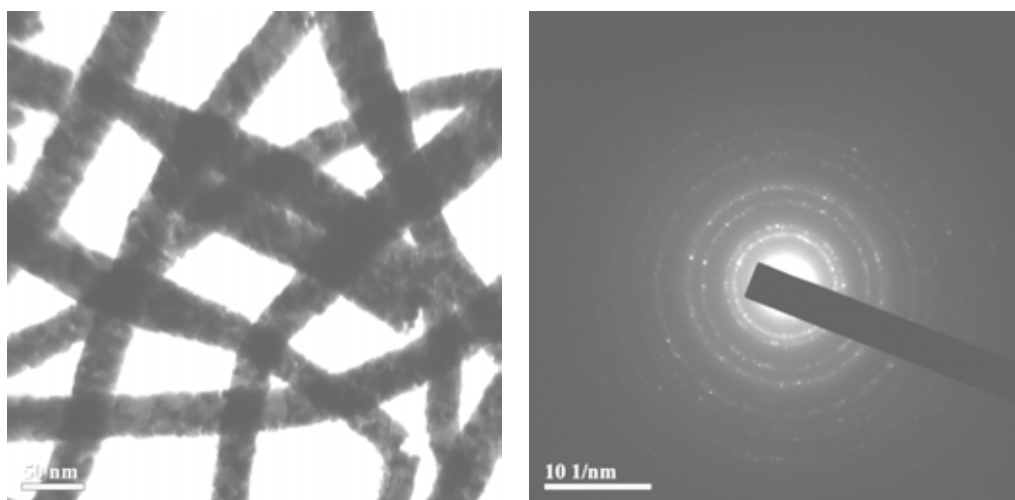


ภาพที่ 4.11 เส้นใยนาโน Pt หลังจากการเผาที่ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 18000 เท่า



ภาพที่ 4.12 กราฟ XRD ของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt หลังจากการเผาที่ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนโดยใช้เทคนิค TEM พบว่า เส้นใยนาโน Pt หลังเผาที่ได้ประกอบไปด้วยผลึกหลายผลึกประกอบเข้าด้วยกันเป็น เส้นใยนาโนพหุผลึก (polycrystalline nanowire) มีเยื่อบางของคาร์บอนล้อมรอบลำของเส้นใยไว้ในบางจุด ซึ่งเกิดจากการหลงเหลือของคาร์บอนหลังการเผาไหม้ของ PVP (ภาพที่ 4.13 a) ภาพที่ 4.13 b แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนของเส้นใยนาโน Pt ที่เกิดจากพหุผลึกและจากการคำนวณโครงสร้างดังหัวข้อ 2.5.2.3 พบว่า โครงสร้างของเส้นใยนาโนมีลักษณะเป็น FCC ของ Pt โดยมีระนาบเกิดขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งตรงกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ข้างต้น

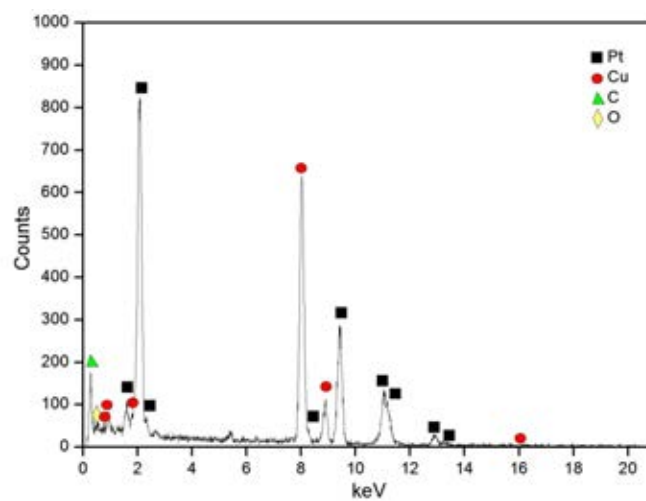


ภาพที่ 4.13 การวิเคราะห์สมบัติของเส้นใยนาโน Pt หลังเผาด้วยเทคนิค TEM a) โครงสร้างจุลภาค และ b) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนในเส้นใยนาโน Pt หลังเผา

ตารางที่ 4.2 แสดงข้อมูลจากการคำนวณรัศมีของวงการเลี้ยวเบนของเส้นใยนาโน Pt หลังเผา

FCC standard			Pt nanowires	d spacing
วงที่	(hkl)	R_n^2/R_1^2	R_n^2/R_1^2	(nm)
1	111	1.000	1.000	0.218
2	200	1.333	1.395	0.188
3	220	2.667	2.807	0.131
4	311	3.667	3.768	0.112
5	222	4.000	-	-
6	400	5.333	-	-
7	331	6.333	-	-
8	420	6.667	6.717	0.084

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDX ของเส้นใยนาโน Pt หลังการเผาแสดงไว้ดังภาพที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยนาโน Pt ประกอบไปด้วย Pt คาร์บอนที่หลงเหลือจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของ PVP และพอลิเมอร์ที่ใช้ในการเคลือบกริด (Cu grid) สำหรับวิเคราะห์ TEM ออกซิเจนจากพอลิเมอร์ที่ใช้ในการเคลือบกริดสำหรับวิเคราะห์ TEM และทองแดงจากกริดที่ใช้รองสารตัวอย่าง และไม่พบองค์ประกอบทางเคมีอื่นเช่น สารประกอบคลอไรด์จากสารตั้งต้นในโครงสร้างของเส้นใยนาโน ดังนั้นเส้นใยนาโน Pt ที่ได้หลังจากการเผาด้วยความร้อนจึงพร้อมที่จะนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแอโนดในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.14 กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt

4.3 ผลของสภาวะการขึ้นรูปที่มีผลต่อสัณฐานและสมบัติของเส้นใยนาโนแพลทินัมทองแดง

4.3.1 อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล

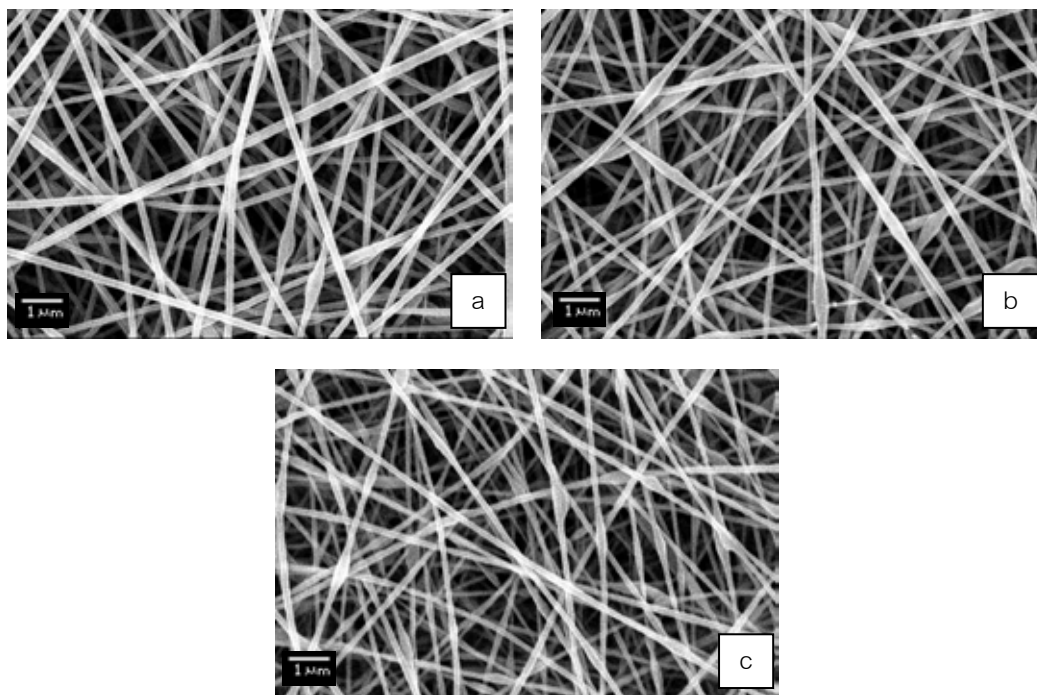
การศึกษาตัวแปรของสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt-Cu กำหนดขึ้นโดยอ้างอิงจากข้อมูลการศึกษาสารละลายสำหรับขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt แล้วเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยน้อยที่สุด (หัวข้อ 4.2) การศึกษาความสามารถในการละลายของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ และ PVP สามารถศึกษาได้จากสารละลายสภาวะ 2 (ตารางที่ 3.8) พบว่าสารละลายที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันและสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นเส้นใยได้ จะต้องมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของ PVP ที่เหมาะสมนั่นคือ ถ้ามีความเข้มข้นของสารละลายและความเข้มข้นของ PVP มากเกินไปจะเป็นการเพิ่มความหนืดให้กับสารละลายจนไม่สามารถทำการปั่นเป็นเส้นใยได้ และหากใช้อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลน้อยจนเกินไปจะไม่สามารถละลายสารตั้งต้นได้ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงลดปริมาณความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ลงเหลือ 33 mg/ml และลดความเข้มข้นของ PVP ลงเหลือ 35 mg/ml สำหรับใช้ในการศึกษาสัณฐานของเส้นใยจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล

ตารางที่ 4.3 การศึกษาความสามารถในการละลายและความสามารถในการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงของสารละลาย PVP-Pt-Cu

ตัวแปรสำหรับสารละลาย				
ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (mg/ml)	ความเข้มข้นของ PVP (mg/ml)	Water/ethanol	สารละลายมีความเป็นเนื้อเดียวกัน	ความสามารถในการปั่น
38	38	0.30	/	×
35	38	0.30	/	×
35	35	0.30	/	×
33	35	0.28	/	/
33	35	0.25	/	/
33	35	0.20	×	×
30	35	0.20	×	×

เมื่อทำการกวนผสมสารละลายสภาวะ 2 (ตารางที่ 3.8) ที่อุณหภูมิห้อง (กำหนด ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $CuCl_2 \cdot 2H_2O = 33 \text{ mg/ml}$ และความเข้มข้นของ PVP = 35 mg/ml) โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวทำละลายตั้งแต่ 0.20 – 0.30 โดยปริมาตรพบว่าเมื่อทำการกวนผสมสารละลายที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลน้อยกว่า 0.25 สารตั้งต้นและ PVP ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ และเกิดการตกตะกอนของสารละลายเมื่อทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แต่เมื่อทำการกวนผสมสารละลายที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวทำละลายจาก 0.25 – 0.30 สารละลายที่ได้มีลักษณะสีเหลืองใสและเป็นเนื้อเดียวกันหลังจากกวนผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และไม่เกิดการตกตะกอนเมื่อทิ้งสารละลายไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง การที่สารละลายที่มีอัตราส่วนของน้ำมากกว่า 0.25 สามารถละลายสารตั้งต้นได้เนื่องจากมีปริมาณของน้ำมากเพียงพอสำหรับใช้ในการแตกตัวเป็นไอออนของสาร $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ และ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ดังอธิบายในหัวข้อ 4.2.1

เมื่อนำสารละลายที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันข้างต้นมาศึกษาผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อสัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Cu จากการนำสารละลายที่มีอัตราส่วนของตัวทำละลายเท่ากับ 0.25 0.27 และ 0.28 มาปั่นเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง โดยกำหนดความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองไว้ที่ 4.5 kV และกำหนดตัวแปรอื่นดังแสดงในตารางที่ 3.10 พบว่าเส้นใย PVP-Pt-Cu ที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยประมาณ 200 - 300 nm โดยที่การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลไม่มีผลต่อขนาดของเส้นใย เส้นใยที่ได้จากสารละลายที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 0.25 เกิดปมในเส้นใยขึ้นเล็กน้อยดังแสดงในภาพที่ 4.15 a ในขณะที่สารละลายที่มีอัตราส่วนของตัวทำละลายเท่ากับ 0.27 และ 0.28 มีความหนาแน่นของปมในโครงสร้างของเส้นใย PVP-Pt-Cu ค่อนข้างสูง (ภาพที่ 4.15 b และ ภาพที่ 4.15 c) เนื่องจากปริมาณน้ำในตัวทำละลายที่สูงขึ้นเพิ่มแรงตึงผิวให้กับสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยและเป็นสาเหตุทำให้เกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย PVP-Pt-Cu ดังที่อธิบายในหัวข้อ 4.2.1 อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลที่ 0.25 จึงเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการผสมสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt-Cu



ภาพที่ 4.15 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Cu ที่อัตราส่วนน้ำต่อเอทานอล a) 0.25 b) 0.27 และ c) 0.28

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกเส้นใย PVP-Pt-Cu ที่ทำการขึ้นรูปเป็นเส้นใยแล้วเกิดปมในโครงสร้างน้อยที่สุด และทำการศึกษสมบัติหลังเผาแคลไซน์ของเส้นใยดังกล่าว โดยสารละลายที่ใช้มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ผสม $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 33 \text{ mg/ml}$
- ความเข้มข้นของ PVP = 35 mg/ml
- อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.25
- ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 4.5 kV

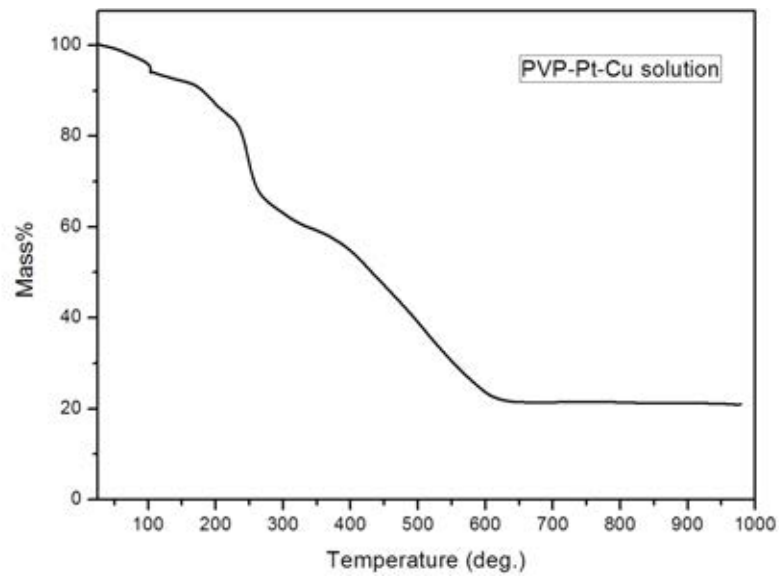
4.3.2 สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังการเผาแคลไซน์

ผลการศึกษารสลายตัวของ PVP จากความร้อนด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ทางความร้อน TGA แสดงไว้ในภาพที่ 4.16 โดยการนำสารละลายสภาวะ 2 ในตารางที่ 3.8 ที่ไว้ให้แล้วนำไปทดสอบตั้งแต่อุณหภูมิ 25 – 1000 °C และใช้อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C/min ในบรรยากาศปกติ

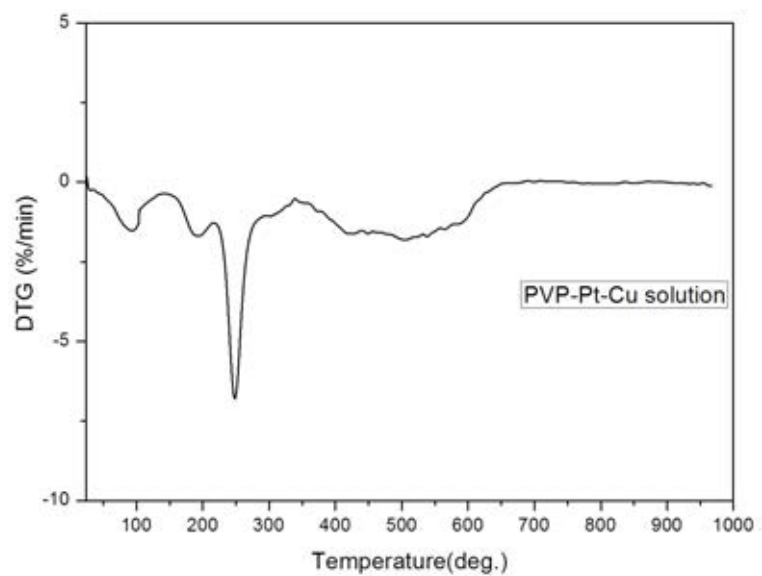
จากภาพที่ 4.16 จะเห็นว่า พฤติกรรมการลดลงของน้ำหนัก PVP-Pt-Cu แห่งมีลักษณะคล้ายกับการลดลงของน้ำหนัก PVP-Pt แห่ง โดยเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของ PVP-Pt-Cu เริ่มลดลงเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวอย่างจนถึง 200 °C โดยมีน้ำหนักหายไปประมาณ 15 เปอร์เซ็นต์

เนื่องจากเกิดการสลายตัวขององค์ประกอบที่เป็นน้ำ⁽⁴⁰⁾ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 250 °C เริ่มมีการลดลงของเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารละลาย PVP-Pt-Cu อย่างรวดเร็วจากการสลายตัวของ PVP และลดลงจนถึงที่อุณหภูมิประมาณ 620 °C โดยเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของ PVP-Pt-Cu เหลืออยู่ 21 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักเริ่มต้น ภาพที่ 4.17 แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของ PVP-Pt-Cu โดยพีคของปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 250 °C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ PVP และไม่พบปฏิกิริยาคายความร้อนอื่นเช่น CuCl_2 กลายเป็น CuCl และ Cl_2 หรือ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ กลายเป็น PtCl_4 , PtCl_2 และ HCl สาเหตุที่ไม่เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนเหล่านี้เนื่องจาก สารตั้งต้น $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ใน PVP-Pt-Cu เกิดการแตกตัวในตัวทำละลายที่เป็นน้ำและการที่สารละลาย PVP-Pt-Cu สามารถสลาย PVP ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C เนื่องจากวัสดุแพลทินัมและทองแดงใน PVP-Pt-Cu ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีและช่วยในการสลาย PVP ออกจากโครงสร้างของสารตัวอย่างเช่นเดียวกับใน PVP-Pt^(9, 38, 39)

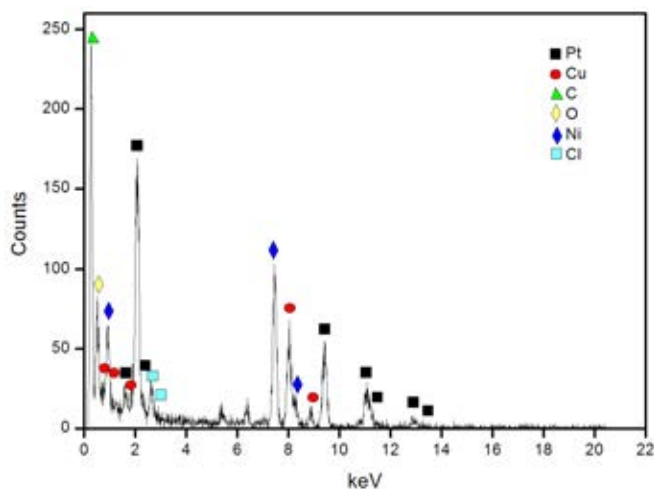
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX ของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 300 °C ยังพบองค์ประกอบของธาตุ Cl ในโครงสร้างของเส้นใยอยู่เล็กน้อยดังแสดงในภาพที่ 4.18 แสดงว่าอาจจะมี CuCl_2 หลงเหลืออยู่ในโครงสร้างซึ่งตรวจไม่พบในผลของ TGA และ DTA แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เส้นใยเป็น 350 °C (ภาพที่ 4.19) จะเห็นว่าธาตุที่อยู่ในเส้นใยประกอบไปด้วย แพลทินัม ทองแดงทั้งที่มาจากเส้นใยและกริด (Cu grid) คาร์บอนจากเส้นใยและฟิล์มพอลิเมอร์ที่ใช้เคลือบกริด และ ออกซิเจนจากฟิล์มพอลิเมอร์ที่ใช้เคลือบกริด โดยไม่พบองค์ประกอบทางเคมีอื่นอย่างเช่น สารประกอบคลอไรด์จากสารตั้งต้นในโครงสร้างของเส้นใย ดังนั้น เพื่อให้มั่นใจว่าความร้อนที่ใช้ในการเผาเส้นใย PVP-Pt-Cu จะสามารถสลาย PVP และสลายองค์ประกอบทางเคมีอื่นที่ไม่ต้องการเช่น คลอไรด์ ออกไปได้หมด งานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เส้นใย PVP-Pt-Cu ที่ 350 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ



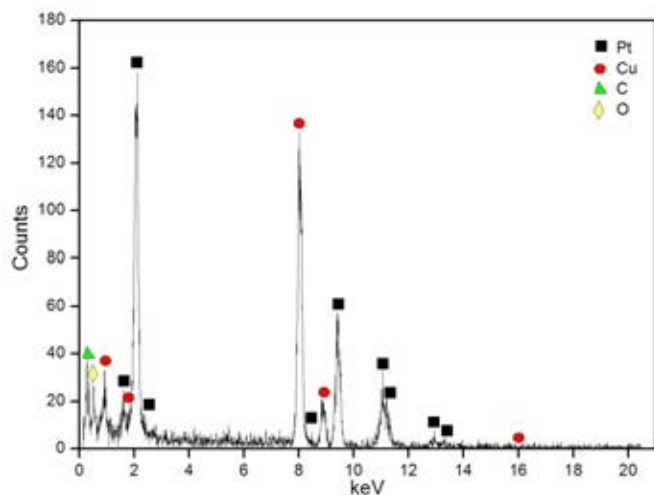
ภาพที่ 4.16 เปร็เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Cu



ภาพที่ 4.17 การเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Cu



ภาพที่ 4.18 กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C



ภาพที่ 4.19 กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 °C

ภาพที่ 4.20 a – b แสดงเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 °C/min หลังจากการเผาแคลไซน์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยขนาดลดลงเหลือ 50 – 120 nm รูปร่างของเส้นใยยังคงเหลือปมเกิดขึ้นในโครงสร้างแต่เส้นใยที่ไต่ยังมีความต่อเนื่องของโครงสร้างเช่นเดียวกับเส้นใยนาโน Pt

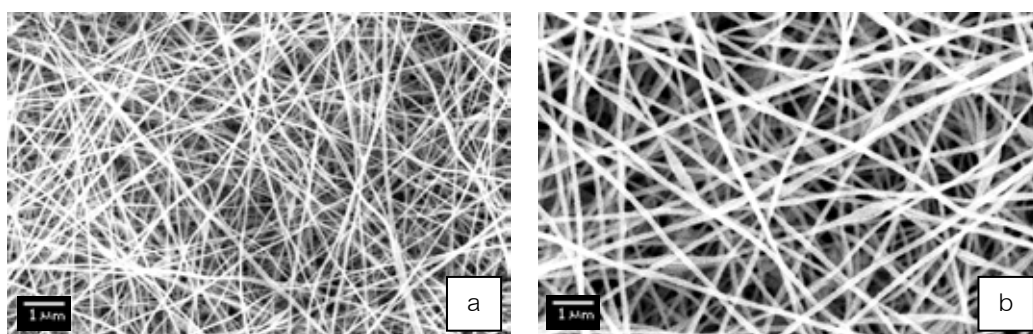
จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า สารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใย Pt-Cu หลังจากการเผาแคลไซน์มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับผลึก Pt ที่มีโครงสร้างแบบ face-centered cubic (FCC) และไม่พบโครงสร้างของทองแดงเกิดขึ้นในตัวอย่าง แต่มีการเลื่อนของมุมของการเลี้ยวเบนเล็กน้อยในแต่ละระนาบไปในทิศทางที่ 2θ สูงขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.21 โดย

ความแตกต่างของมุมการเลี้ยวเบนของระนาบ (111) มีค่าเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเท่ากับ 0.097 องศา ดังนั้นค่า lattice constant (a) ที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถคำนวณได้จากสมการของแบรกก์ (สมการ 4.5) และ สมการการหาค่า d-spacing ของผลึกลูกบาศก์ (สมการ 4.6) โดยที่ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ) มีค่าเท่ากับ 1.5406 Å

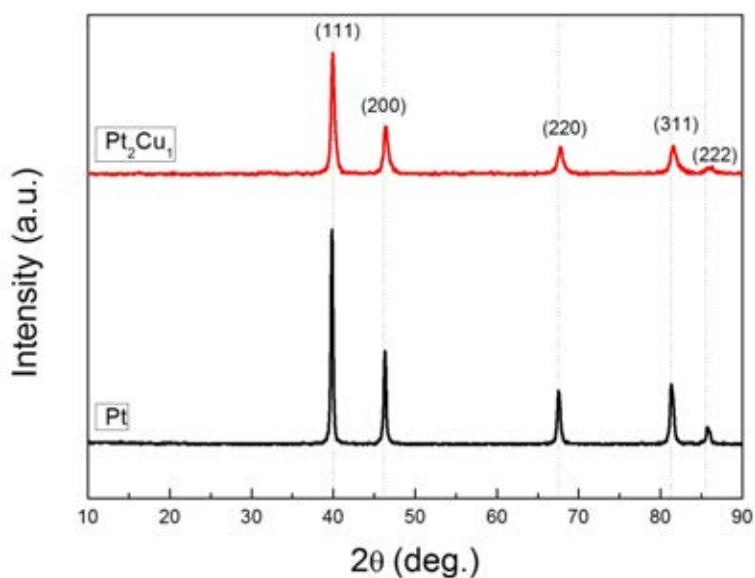
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad 4.5$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}} \quad 4.6$$

จากการคำนวณค่า lattice constant ของระนาบ (111) พบว่าค่า lattice constant มีค่าเท่ากับ 0.3917 nm ซึ่งมีค่าน้อยลงเมื่อเทียบกับค่า lattice constant ของโครงสร้าง Pt FCC ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.392 nm (JCPDS 01-087-0646) การที่ค่า lattice constant มีค่าน้อยลงสามารถอธิบายได้ว่า อะตอมของทองแดงที่เจือเข้าไปในอัตราส่วน 2:1 โดยอะตอมจะเข้าไปแทนที่อะตอมของ Pt ในโครงสร้างผลึกซึ่งขนาดรัศมีอะตอมของทองแดงมีค่าเท่ากับ 1.45 Å น้อยกว่าขนาดรัศมีอะตอมของ Pt ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.77 Å จึงทำให้ค่า lattice constant มีค่าน้อยลง

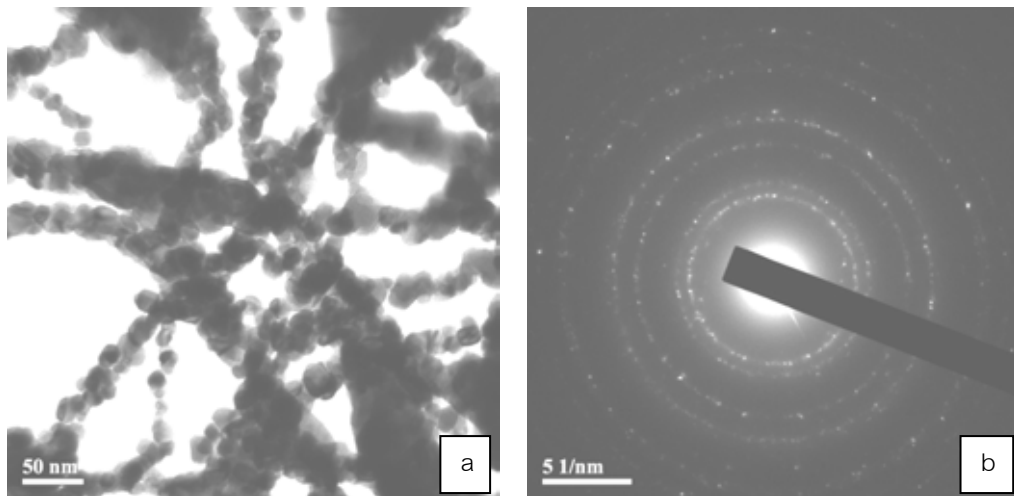


ภาพที่ 4.20 เส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาที่ 350 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 20000 เท่า



ภาพที่ 4.21 กราฟ XRD ของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาที่ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนด้วยเทคนิค TEM แสดงไว้ดังภาพที่ 4.22 จากรูปแสดงให้เห็นว่า เส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผาแคลไซน์มีลักษณะเป็นพหุผลึกที่เกิดจากเกรนขนาดใหญ่ (ขนาดประมาณ $10 - 20\text{ nm}$) เรียงตัวต่อกันเป็นเส้นซึ่งแตกต่างจากโครงสร้างจุลภาคของเส้นใยนาโน Pt ที่เกิดจากเกรนขนาดเล็กประกอบกันเป็นเส้นใย ในบางจุดของโครงสร้างเส้นใยนาโน Pt-Cu ยังคงเหลือเยื่อบางของคาร์บอนติดอยู่ ซึ่งคาดว่าเป็นคาร์บอนคงเหลือจากการเผาละลาย PVP (ภาพที่ 4.22 a) ภาพที่ 4.22 b แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังจากการเผา โดยวงการเลี้ยวเบนในภาพเกิดจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่านโครงสร้างที่เป็นพหุผลึกและเมื่อนำรัศมีวงการเลี้ยวเบนไปคำนวณโครงสร้างดังหัวข้อ 2.5.2.3 พบว่า โครงสร้างของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังเผามีลักษณะคล้ายกับโครงสร้าง FCC ของ Pt แต่มีค่า d-spacing ลดลงเมื่อเทียบกับค่า d-spacing ของเส้นใยนาโน Pt ในตารางที่ 4.4 แสดงว่าค่า lattice constant ของเส้นใยนาโน Pt-Cu มีค่าน้อยลงซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ข้างต้น



ภาพที่ 4.22 การวิเคราะห์สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังเผาด้วยเทคนิค TEM a) โครงสร้างจุลภาค และ b) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนในเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังเผา

ตารางที่ 4.4 แสดงข้อมูลจากการคำนวณรัศมีของวงการเลี้ยวเบนของเส้นใยนาโน Pt-Cu หลังเผา

FCC standard			Pt-Cu nanowires	d spacing
วงที่	(hkl)	R_n^2/R_1^2	R_n^2/R_1^2	(nm)
1	111	1.000	1.000	0.215
2	200	1.333	1.353	0.185
3	220	2.667	2.672	0.131
4	311	3.667	3.735	0.111
5	222	4.000	-	-
6	400	5.333	-	-
7	331	6.333	-	-
8	420	6.667	6.492	0.0845

4.4 ผลของสภาวะการขึ้นรูปที่มีผลต่อสัญญาณและสมบัติของเส้นใยนาโนแพลทินัมดิบ

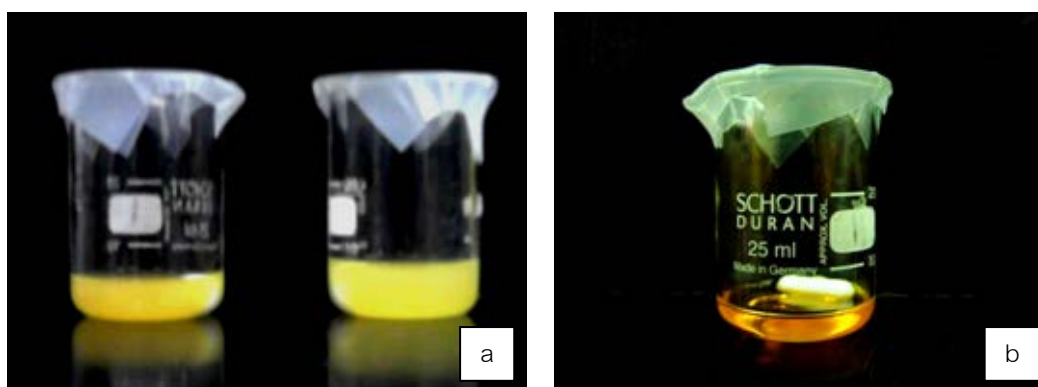
4.4.1 น้ำหนักโมเลกุลของ PVP

ขนาดของน้ำหนักโมเลกุลในวัสดุพอลิเมอร์มีผลโดยตรงต่อความหนืดของสารละลาย กล่าวคือ เมื่อต้องการให้สารละลายมีความหนืดเท่ากัน จะใช้ความเข้มข้นของ PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมากกว่า PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนี้ขนาดของน้ำหนักโมเลกุลยังส่งผลต่อปัจจัยอื่นอีกเช่น ความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นและปริมาณของแข็งที่อยู่ในสารละลาย งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลต่อความสามารถในการละลายสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ และ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ และสัญญาณของเส้นใย PVP-Pt-Sn โดยการผสมสารละลาย 3.1 - 3.3 ดังแสดงในตารางที่ 3.9

สำหรับสารละลายที่ใช้ PVP (M_w 1,300,000 g/mol) เมื่อทำการกวนผสมสารละลาย 3.1 โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ตั้งแต่ 20 – 33 mg/ml และกำหนดความเข้มข้นของ PVP และอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลดังแสดงในตารางที่ 3.9 พบว่า สารตั้งต้นไม่สามารถละลายได้เมื่อผ่านการกวนผสมไปแล้ว 3 ชั่วโมง โดยสารละลายที่ได้มีสีเหลืองขุ่นและตกตะกอนหลังจากทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงดังแสดงในภาพที่ 4.23 a และเมื่อทำการกวนผสมสารละลาย 3.2 โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลจาก 0.25 – 0.50 พบว่า สารละลายหลังจากกวนผสมยังคงมีลักษณะสีเหลืองขุ่นและเกิดการตกตะกอนหลังจากทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเช่นเดียวกัน แสดงว่า PVP (M_w 1,300,000 g/mol) ไม่สามารถละลายได้หากใช้สารตั้งต้นที่มี $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ เป็นส่วนผสมถึงแม้จะทำการลดความเข้มข้นของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ หรือเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลในสารละลายแล้วก็ตาม

สำหรับการศึกษาผลของสารละลายที่ใช้ PVP (M_w 40,000 g/mol) ต่อความสามารถในการละลายสามารถศึกษาได้จากสารละลาย 3.4 - 3.6 (ตารางที่ 3.9) แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 เมื่อทำการกวนสารละลาย 3.4 โดยทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ตั้งแต่ 20 – 33 mg/ml พบว่า สารละลายที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ มากกว่า 30 mg/ml ขึ้นไปไม่สามารถละลายได้ แต่เมื่อลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นในสารละลายลงเหลือ 20 – 30 mg/ml พบว่า สารละลายเริ่มเกิดการละลายเมื่อเริ่มทำการกวนผสม หลังจากกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง สารละลายที่ได้มีลักษณะสีเหลืองใสดังแสดงในภาพที่ 4.23 b และไม่เกิดการตกตะกอนเมื่อทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับ

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ PVP โดยทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ PVP ตั้งแต่ 200 – 240 mg/ml และกำหนดค่าตัวแปรอื่นดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.9 พบว่า ทุกสารละลายที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ PVP สามารถละลายได้ดีเมื่อทำการกวนผสมผ่านไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสารละลายที่ได้มีลักษณะสีเหลืองใสและไม่เกิดการตกตะกอนหลังจากทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงว่า PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถในการละลายได้ดีกว่า PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงใช้ PVP (M_w 40,000 g/mol) เป็นวัสดุเพิ่มความหนืดให้กับสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใย



ภาพที่ 4.23 รูปสารละลายที่ใช้วัสดุ PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุล a) 1,300,000 g/mol และ b) 40,000 g/mol

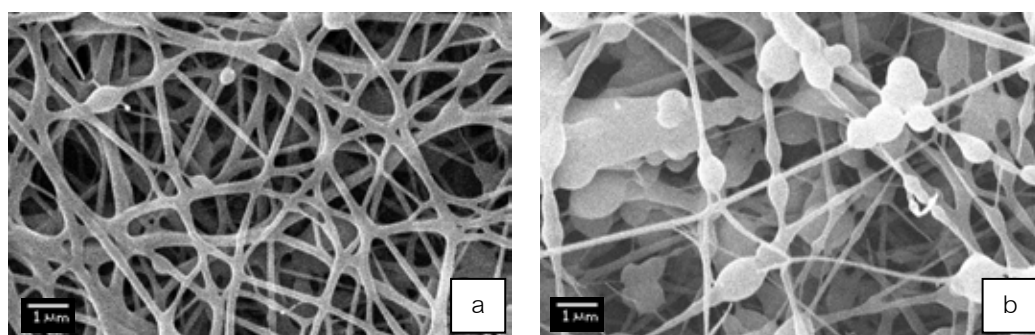
ตารางที่ 4.5 การศึกษาความสามารถในการละลายและความสามารถในการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงของสารละลาย PVP-Pt-Sn

ตัวแปรสำหรับสารละลาย (PVP M_w 40,000 g/mol)				
ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (mg/ml)	ความเข้มข้นของ PVP (mg/ml)	Water/ethanol	สารละลายมีความเป็นเนื้อเดียวกัน	ความสามารถในการปั่น
> 30	240	0.08	×	×
20 – 30	240	0.08	/	/
20	240	0 – 0.05	×	×
20	240	0.05 – 0.15	/	/
20	200 – 240	0.08	/	/

4.4.2 อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล

ผลของอัตราส่วนของตัวทำละลายต่อสัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Sn สามารถศึกษาได้จากสารละลาย 3.6 ในตารางที่ 3.9 โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลตั้งแต่ 0 – 0.15 พบว่า สารละลายที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลน้อยกว่า 0.05 ไม่สามารถละลายสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ได้ แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวทำละลายให้อยู่ในช่วง 0.05 – 0.15 พบว่า สารละลายเริ่มละลายเมื่อทำการกวนผสม โดยสารละลายที่ได้มีลักษณะสีเหลืองใสและไม่เกิดการตกตะกอนหลังจากทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เนื่องจากปริมาณน้ำที่ใช้ในสารละลายมีปริมาณมากเพียงพอสำหรับการละลายสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ และ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$

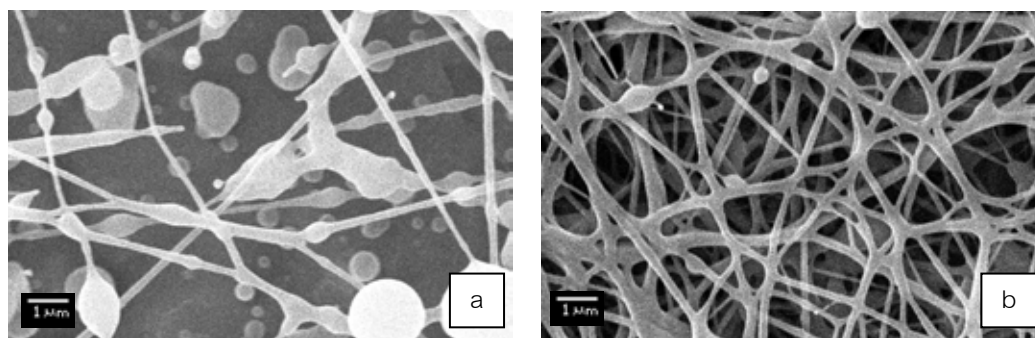
ภาพที่ 4.24 แสดงผลของอัตราส่วนของตัวทำละลายต่อการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย PVP-Pt-Cu โดยนำสารละลาย 3.6 ที่มีอัตราส่วนของตัวทำละลายเท่ากับ 0.08 และ 0.15 มาปั่นเส้นใยโดยกำหนดความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเท่ากับ 5.5 kV และกำหนดตัวแปรอื่นดังแสดงในตารางที่ 3.10 จากภาพจะเห็นว่า เส้นใย PVP-Pt-Sn ที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลในสารละลายเท่ากับ 0.08 มีขนาดของเส้นใยไม่ค่อยสมำเสมอโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 200 – 500 nm และเกิดการเชื่อมกันของลำเส้นใย (ภาพที่ 4.24 a) ในขณะที่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลในสารละลายเป็น 0.15 เกิดปมขนาดใหญ่จำนวนมากในโครงสร้างของเส้นใยและมีขนาดของเส้นใยลดลงเหลือ 100 – 200 nm ดังแสดงในภาพที่ 4.24 b แสดงว่าการเพิ่มปริมาณน้ำให้กับสารละลายสำหรับปั่นเส้นใยเป็นการเพิ่มแรงตึงผิวให้กับเส้นใยและเป็นสาเหตุสำคัญของการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยเช่นเดียวกับการศึกษาสัณฐานของเส้นใยจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนตัวทำละลายในเส้นใย PVP-Pt (หัวข้อ 4.2) และเส้นใย PVP-Pt-Cu (หัวข้อ 4.3) ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 0.08 สำหรับการขึ้นเส้นใย PVP-Pt-Sn



ภาพที่ 4.24 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล a) 0.08 และ b) 0.15

4.4.3 ความเข้มข้นของ PVP

ผลของความเข้มข้น PVP (M_w 40,000 g/mol) ต่อสัญญาณของเส้นใย PVP-Pt-Sn สามารถศึกษาได้จากสารละลาย 3.5 ในตารางที่ 3.9 โดยนำสารละลายที่มีความเข้มข้นของ PVP เท่ากับ 200 mg/ml และ 240 mg/ml มาปั่นเส้นใย ใช้ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเท่ากับ 5.5 kV และกำหนดตัวแปรอื่นดังแสดงในตารางที่ 3.10 สำหรับทุกสภาวะ จากการศึกษพบว่าเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่มีความเข้มข้นของ PVP ในสารละลาย 200 mg/ml ไม่มีความต่อเนื่องของเส้นใยและมีปมขนาดใหญ่เกิดขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.25 a แต่ในขณะที่เส้นใย PVP-Pt-Sn ที่มีความเข้มข้นของ PVP 240 mg/ml มีความต่อเนื่องของเส้นใยและเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยน้อยกว่าดังแสดงในภาพที่ 4.25 b โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยอยู่ในช่วง 200 – 500 nm แสดงว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ PVP (M_w 40,000 g/mol) สามารถเพิ่มความเหนียวให้กับสารละลายจนสามารถคงความต่อเนื่องให้กับลำของเส้นใยได้และยังสามารถลดการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยได้อีกด้วย⁽²⁶⁻²⁸⁾ แต่เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ของ PVP (M_w 40,000 g/mol) มีความพันกันน้อย จึงได้ความเหนียวของสารละลายน้อยกว่า PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เมื่อใช้ในปริมาณเท่ากัน ดังนั้น การขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt-Sn จึงต้องเพิ่มความเข้มข้นของ PVP (M_w 40,000 g/mol) เป็น 240 mg/ml ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการระเหยของตัวทำละลายขณะปั่นเส้นใย ได้เส้นใยที่มีความต่อเนื่องและเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใยน้อยที่สุด

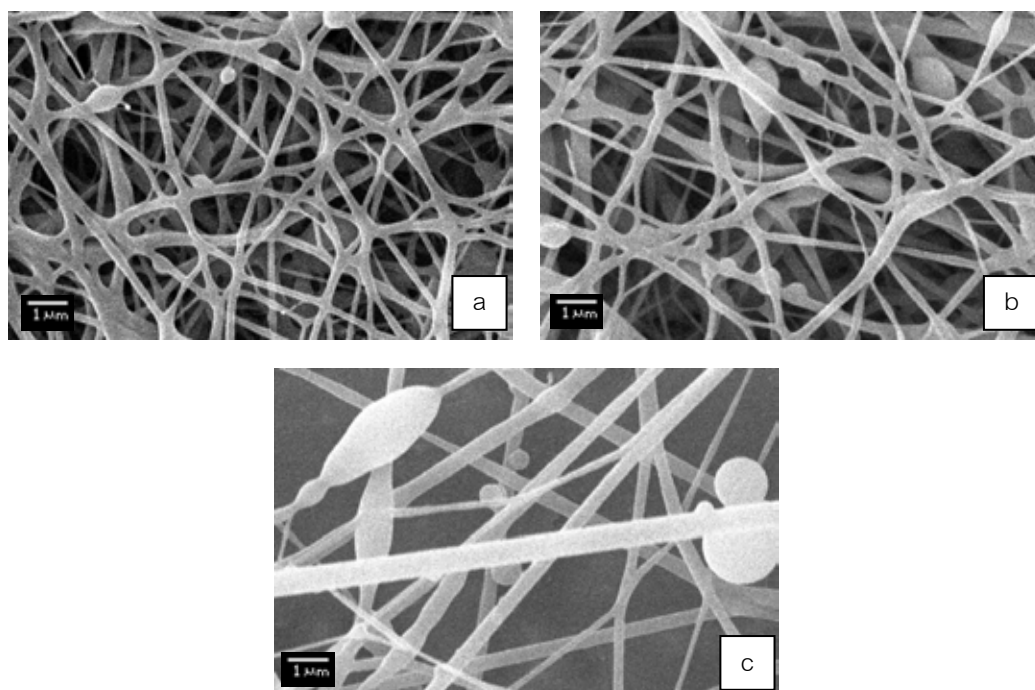


ภาพที่ 4.25 สัญญาณของเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ความเข้มข้นของ PVP a) 200 mg/ml และ b) 240 mg/ml

4.4.4 ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

การศึกษาผลของปริมาณความเข้มข้นของสารตั้งต้น สามารถศึกษาได้จากการนำสารละลาย 3.4 ที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ที่ 20.0 mg/ml 22.9 mg/ml และ 30.0 mg/ml ในตารางที่ 3.9 มาปั่นเส้นใยโดยใช้ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเท่ากับ 5.5 kV และกำหนดตัวแปรอื่นที่ใช้ใน

กระบวนการขึ้นรูปเส้นใยดังแสดงในตารางที่ 3.10 พบว่า เส้นใย PVP-Pt-Sn ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 20.0 mg/ml และ 22.9 mg/ml มีโครงสร้างของเส้นใยที่เกิดปมน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับเส้นใย PVP-Pt-Sn จากความเข้มข้นของสารตั้งต้นอื่นดังแสดงในภาพที่ 4.26 a - b เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 30.0 mg/ml ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยเพิ่มขึ้นจนมีขนาดอยู่ในช่วง 100 – 800 nm รวมถึงเกิดปมที่มีขนาดใหญ่ดังแสดงในภาพที่ 4.26 c สาเหตุของการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย PVP-Pt-Sn และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นนี้อาจเป็นเพราะสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกันอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากมีปริมาณของแข็งในสารละลายเพิ่มขึ้นขณะที่มีอัตราส่วนของตัวทำละลายเท่าเดิมจึงไม่สามารถละลายสารตั้งต้นและ PVP ได้หมดและทำให้มีปริมาณของแข็งไหลไปกับลำของสารละลายขณะทำการขึ้นรูปเส้นใยมากขึ้นจึงส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเพิ่มขึ้นตาม ดังนั้นเพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงการเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของ $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ผสม $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ที่ 20.0 – 22.9 mg/ml สำหรับการขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt-Sn

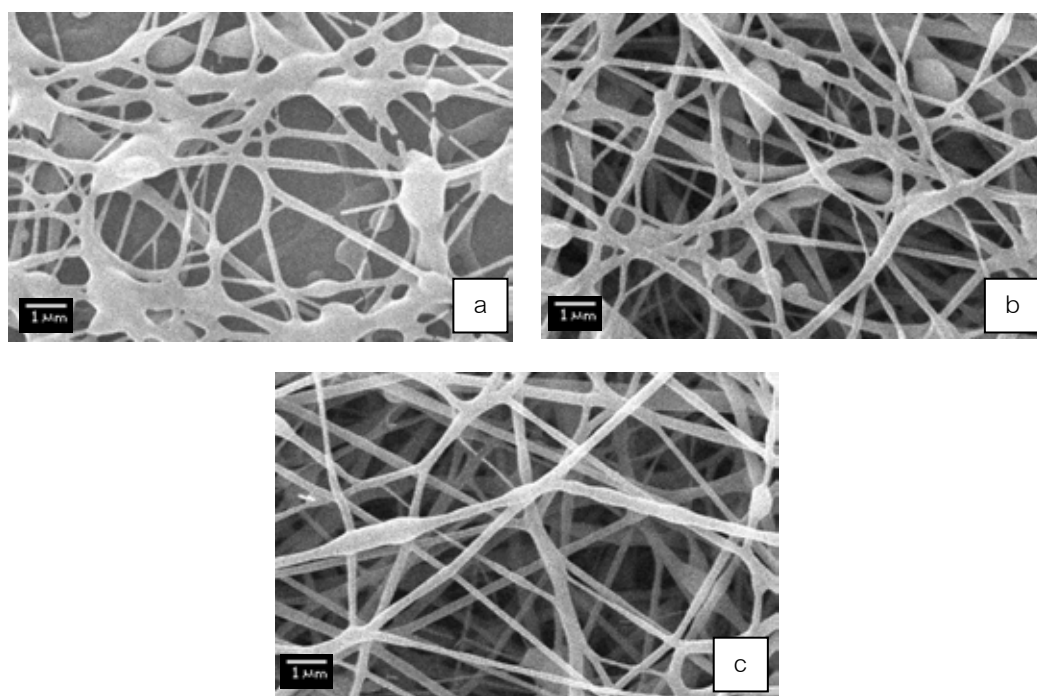


ภาพที่ 4.26 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ความเข้มข้นของ H_2PtCl_6 ผสม $SnCl_4$ a) 20 mg/ml b) 22.9 mg/ml และ c) 30.0 mg/ml

4.4.5 ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง

ผลของความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองที่มีต่อสัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Sn สามารถศึกษาได้โดยการผสมสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 22.9 mg/ml ความเข้มข้นของ PVP 240 mg/ml และ อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 0.08 แล้วนำไปปั่นเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปิน ทำการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง 3 – 7 kV และ กำหนดตัวแปรอื่นดังแสดงในตารางที่ 3.10

จากภาพที่ 4.27 a – c แสดงให้เห็นว่า เมื่อความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเท่ากับ 5.0 kV เส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ได้มีลักษณะคล้ายตาข่ายที่เกิดจากการหลอมรวมตัวกันของเส้นใยและปม เนื่องจากความต่างศักย์ที่น้อยเกินไปจึงทำให้แรงทางไฟฟ้าสามารถทำให้ลำของสารละลายพุ่งออกมาจากปลายเข็มโลหะและปั่นลงบนฐานรองได้ แต่ไม่เพียงพอสำหรับการเพิ่มความเร็วยของสารละลายในช่วง “Convective flow” ขณะกำลังทำการขึ้นรูปเส้นใย ส่งผลให้ตัวทำละลายที่มากับลำของเส้นใยไม่สามารถระเหยออกได้หมดก่อนที่เส้นใยจะตกถึงฐานรอง⁽²⁷⁾ จึงทำให้เส้นใยที่ฐานรองมีสมบัติกึ่งของเหลวและของแข็งและเกิดการหลอมรวมตัวกันในที่สุดดังแสดงในภาพที่ 4.27 a เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเป็น 5.5 kV จะเห็นว่าเส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ได้เริ่มมีลักษณะของเส้นใยมากขึ้นและเกิดปมในโครงสร้างของเส้นใย (ภาพที่ 4.27 b) และเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเป็น 6.0 kV เส้นใย PVP-Pt-Sn มีลักษณะเป็นเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 100 – 500 nm และเกิดปมในโครงสร้างน้อยลงดังแสดงในภาพที่ 4.27 c เนื่องจากแรงทางไฟฟ้าที่ให้กับระบบทำให้ลำของเส้นใยสะดุดด้วยความเร็วที่เหมาะสมกับอัตราการระเหยของตัวทำละลายในช่วง “Convective flow” จึงได้ลักษณะของเส้นใย PVP-Pt-Sn ตกลงบนฐานรอง แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองเป็น 7.0 kV เส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ได้ขณะกำลังปั่นเส้นใยจะเริ่มลอยขึ้นและไม่ตกลงบนฐานรอง เนื่องจากแรงทางไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นทำให้ลำของสารละลายในขณะปั่นเส้นใยสะดุดและระเหยตัวทำละลายออกจากเส้นใยอย่างรวดเร็ว จนเส้นใยกลายเป็นของแข็งก่อนที่จะตกลงถึงฐานรอง^(27, 28) ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรองที่ 6.0 kV จึงเหมาะสมในการขึ้นรูปเส้นใย PVP-Pt-Sn



ภาพที่ 4.27 สัณฐานของเส้นใย PVP-Pt-Sn เมื่อใช้ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง
a) 5.0 kV b) 5.5 kV และ c) 6.0 kV

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกสารละลาย PVP-Pt-Sn ที่นำมาขึ้นรูปเป็นเส้นใยแล้วเกิดปมในโครงสร้างน้อยที่สุดมาศึกษาสมบัติหลังการเผาแคลไซน์และนำไปใช้ในการขึ้นรูปขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง โดยกำหนดตัวแปรในสารละลายดังต่อไปนี้

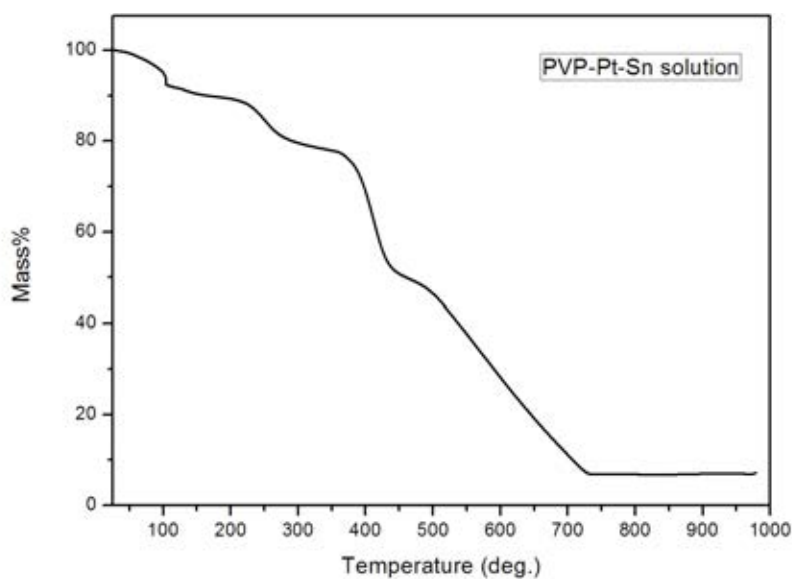
- ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ผสม $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 20 - 22.9 \text{ mg/ml}$
- ความเข้มข้นของ PVP ($M_w 40,000 \text{ g/mol}$) = 240 mg/ml
- อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.08
- ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 6.0 kV

4.4.6 สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากการเผาแคลไซน์

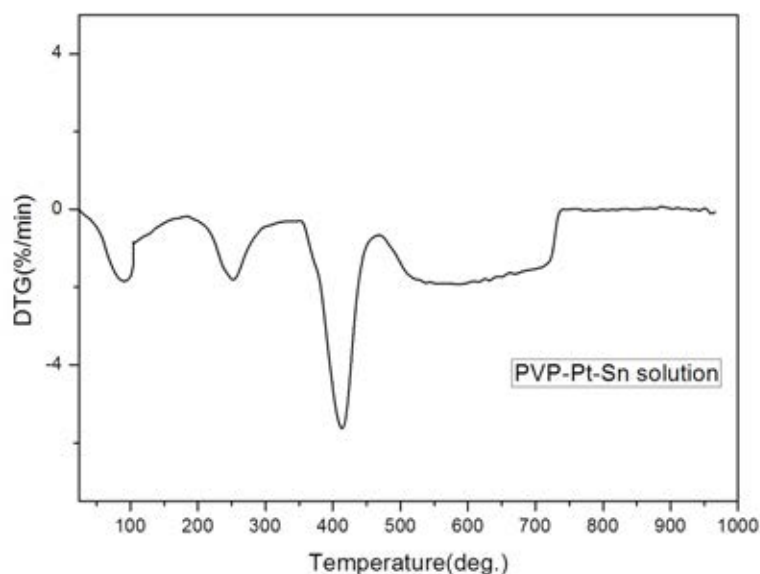
ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสลาย PVP ในโครงสร้างของ PVP-Pt-Sn สามารถศึกษาได้จากการระเหยตัวทำละลายของสารละลาย 3.5 ที่มีความเข้มข้นของ PVP ($M_w 40,000 \text{ g/mol}$) เท่ากับ 240 mg/ml ออกจนหมดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน แล้วนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA โดยใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 25 – 1000 °C และใช้อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min ในบรรยากาศปกติ

จากภาพที่ 4.28 แสดงให้เห็นว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารละลายแห้งเริ่มลดต่ำลง เนื่องจากการสลายตัวขององค์ประกอบที่เป็นน้ำในสารตัวอย่างจนถึงอุณหภูมิประมาณ 200 °C ที่อุณหภูมิ 200 – 320 °C เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารตัวอย่างลดลงไป 11 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเริ่มมีการสลายตัวของ PVP บางส่วนจากสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 4.2.5 และหัวข้อ 4.3.2 ซึ่งไม่ได้เกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวของ $PtCl_4$ กลายเป็น $PtCl_2$ ^(9, 38, 39) ที่อุณหภูมิ 340 – 450 °C เส้นกราฟเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารตัวอย่างเริ่มลดลงอย่างรวดเร็วอีกครั้งและลดลงจนมีน้ำหนักคงที่ที่อุณหภูมิ 730 °C โดยมีเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักสารตัวอย่างเหลืออยู่ประมาณ 7 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักเริ่มต้น ซึ่งลักษณะของกราฟ ในช่วงที่สองนี้มีลักษณะคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ PVP เพียงอย่างเดียว^(9, 38, 39) จากภาพที่ 4.29 แสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยาคูดความร้อนที่อุณหภูมิ 100 253 และ 415 °C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวขององค์ประกอบที่เป็นน้ำ การสลายตัวของ PVP จากตัวเร่งปฏิกิริยาและการสลายตัวของ PVP จากความร้อน ตามลำดับ

สาเหตุที่การสลายตัวของ PVP ถูกแบ่งออกเป็นสองช่วง เนื่องมาจากการลดปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารตัวอย่าง ในขณะที่ต้องเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ PVP (M_w 40,000 g/mol) เพื่อให้ได้สมบัติความหนืดที่เพียงพอสำหรับกระบวนการการขึ้นรูปเส้นใย จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสลาย PVP ได้แค่บางส่วน ปริมาณของ PVP ที่เหลือจึงต้องสลายออกเองเมื่อได้รับอุณหภูมิสูง^(9, 38, 39) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เส้นใย PVP-Pt-Sn ที่ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ



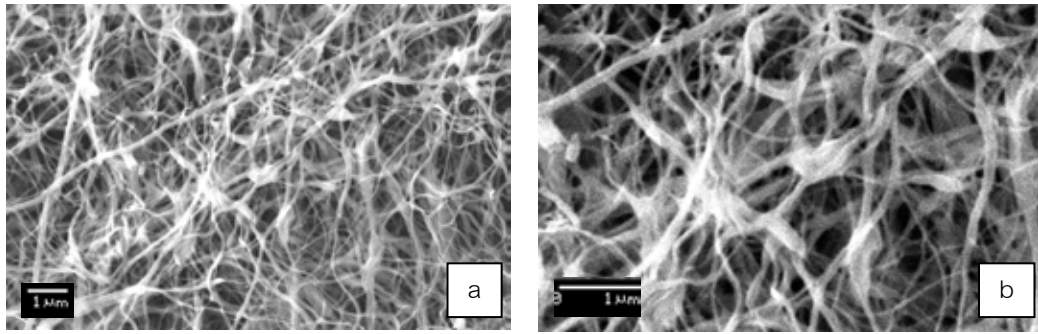
ภาพที่ 4.28 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Sn



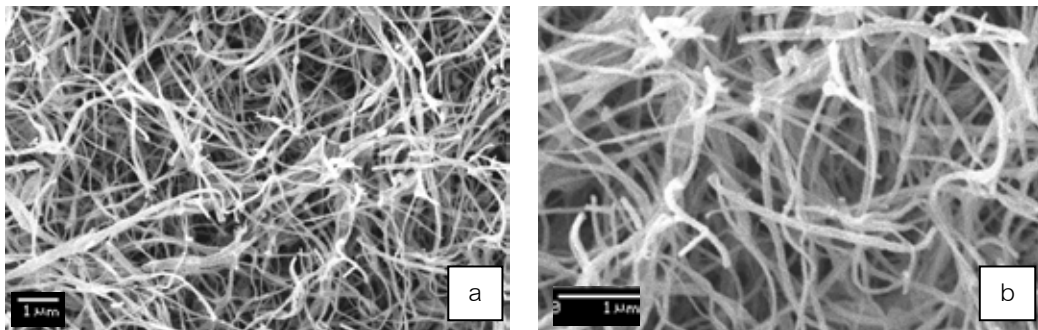
ภาพที่ 4.29 การเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของการสลายตัวของ PVP ในสารละลาย PVP-Pt-Sn

ภาพที่ 4.30 – 4.31 แสดงสัณฐานของเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากการเผาแคลไซน์ที่ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 3 °C/min จากภาพจะเห็นว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยประกอบไปด้วยขนาดตั้งแต่ 10 – 100 nm และยังคงหลงเหลือปมกระจายอยู่ในโครงสร้างของเส้นใยอยู่

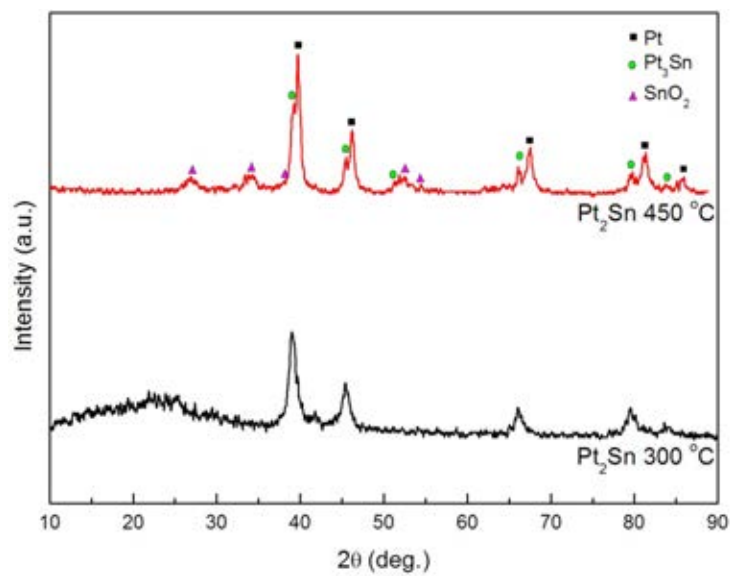
จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300 °C และ 450 °C พบว่า สารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่ 300 °C เริ่มเกิดโครงสร้างลูกบาศก์ (Cubic) ของแพลทินัมดีบุก (Pt_3Sn) ขึ้นโดยมีค่า lattice constant เท่ากับ 0.4004 nm (JCPDS 03-065-0958) และยังพบโครงสร้าง FCC ของ Pt เกิดขึ้นเล็กน้อยที่อุณหภูมิการเผาไหม้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาไปที่ 450 °C สารละลาย PVP-Pt-Sn ปรากฏเฟสโครงสร้าง FCC ของ Pt ได้ชัดเจนขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.32 และยังพบโครงสร้างอื่นเกิดขึ้นอีก ได้แก่ โครงสร้างลูกบาศก์ของ Pt_3Sn และ โครงสร้าง tetragonal ของดีบุกออกไซด์ (SnO_2) (JCPDS 01-088-0287) ดังนั้น เส้นใยนาโนที่ได้หลังจากการเผาแคลไซน์จึงประกอบไปด้วย Pt-Sn และ Pt-SnO_2



ภาพที่ 4.30 เส้นใยนาโน Pt-Sn (ความเข้มข้นของสารตั้งต้น = 20 mg/ml) หลังจากการเผาที่ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 20000 เท่า



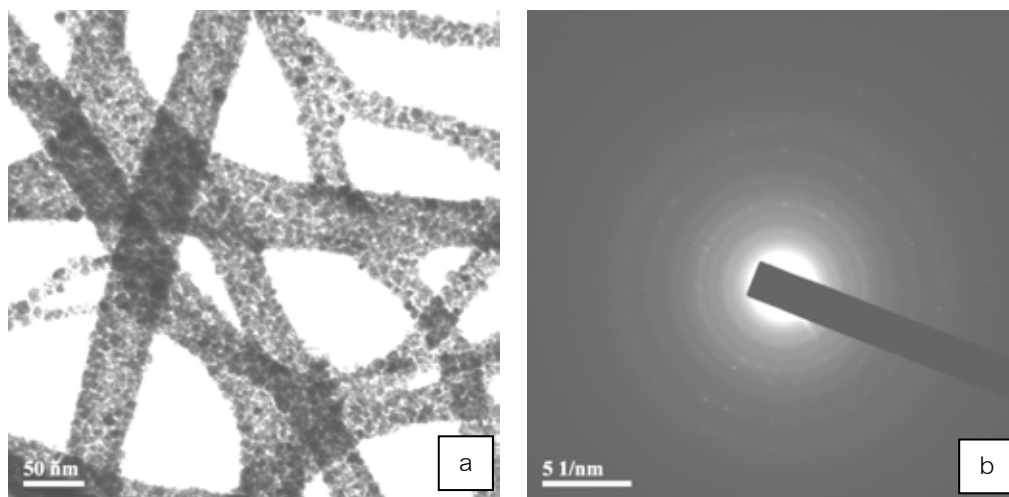
ภาพที่ 4.31 เส้นใยนาโน Pt-Sn (ความเข้มข้นของสารตั้งต้น = 22.9 mg/ml) หลังจากการเผาที่ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่กำลังขยาย a) 10000 เท่า และ b) 20000 เท่า



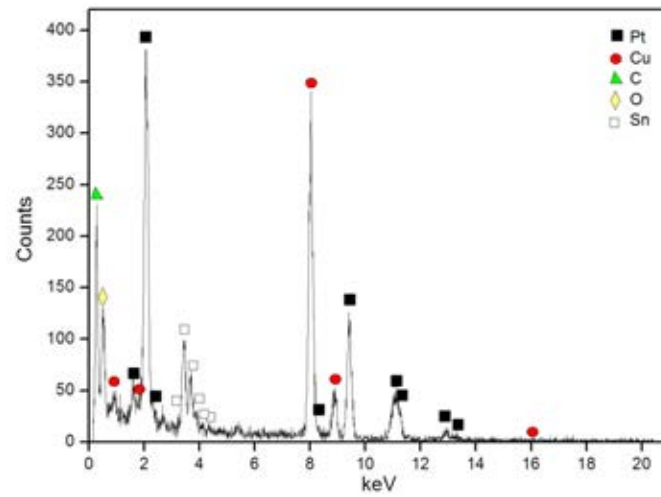
ภาพที่ 4.32 กราฟ XRD ของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากการเผาที่ 300 °C และ 450 °C

ภาพที่ 4.33 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนของเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังจากการเผาแคลไซน์ด้วยเทคนิค TEM ซึ่งจากภาพแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของเส้นใยเป็นพหุผลึก (polycrystalline) ที่ประกอบไปด้วยผลึกกลมเรียงต่อกันเป็นเส้นใย และไม่พบเยื่อของคาร์บอนปะปนอยู่ในโครงสร้างของเส้นใยดังแสดงในภาพที่ 4.33 a และจากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่านโครงสร้างของเส้นใยพบว่า วงที่เกิดขึ้นเป็นการเลี้ยวเบนผ่านพหุผลึกของโครงสร้างผลึกหลายชนิด ทั้งโครงสร้างผลึกแบบ FCC ของ Pt โครงสร้างผลึกลูกบาศก์ของ Pt_3Sn และโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal ของ SnO_2 ด้วยเหตุนี้การวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่านเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังเผาอาจจะสามารถวิเคราะห์หาคู่ไปกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD

ผลการวิเคราะห์ธาตุของเส้นใย PVP-Pt-Sn หลังจากการเผาด้วยเทคนิค EDX แสดงไว้ดังภาพที่ 4.34 จากกราฟจะเห็นว่า ธาตุที่อยู่ในโครงสร้างของเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังเผา ประกอบด้วยแพลทินัม ดีบุก ที่เป็นส่วนประกอบของเส้นใย คาร์บอนที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของ PVP และฟิล์มพอลิเมอร์ที่ใช้เคลือบกริด ทองแดงจากกริด (Cu grid) ที่ใช้รองตัวอย่าง และออกซิเจนจากฟิล์มที่ใช้เคลือบตัวอย่างและจาก SnO_2 ในโครงสร้างของเส้นใย โดยไม่พบองค์ประกอบทางเคมีอื่นที่ไม่ต้องการอย่างเช่น สารประกอบคลอไรด์ ดังนั้น เส้นใยที่ได้หลังจากการเผาจึงพร้อมที่จะนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป



ภาพที่ 4.33 การวิเคราะห์สมบัติของเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังเผาด้วยเทคนิค TEM a) โครงสร้างจุลภาค และ b) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในเส้นใยนาโน Pt-Sn หลังเผา



ภาพที่ 4.34 กราฟ EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในเส้นใยนาโน Pt-Sn

4.5 การทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี

เมื่อทำการขึ้นรูปขั้วแอโนดด้วยการใช้ฟูกันทาเส้นใยนาโนแต่ละชนิดของวัสดุลงบนผิวของอิเล็กโทรไลต์และใช้ Pt paste เป็นขั้วแคโทดตามที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.4.2 และ 3.4.3 แล้วจะได้เซลล์เดียวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลมา 4 ประเภท โดยแบ่งตามวัสดุที่ใช้ขึ้นรูปขั้วแอโนด ได้แก่

1. เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt paste เป็นขั้วแอโนด
2. เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนด
3. เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu เป็นขั้วแอโนด
4. เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Sn เป็นขั้วแอโนด

โดยนำเซลล์เชื้อเพลิงเหล่านี้มาทดสอบประสิทธิภาพไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิ $550 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $400 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $350 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วนการกำหนดตัวแปรอื่นที่ใช้ในการทดลองเช่น อุณหภูมิที่ใช้ในการระเหยเชื้อเพลิง อัตราส่วนของเชื้อเพลิง อัตราการไหลของก๊าซ Air zero กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 3.3.3 แต่เนื่องจากอัตราการระเหยของเอทานอลและน้ำที่อาจจะไม่สม่ำเสมอ ทำให้ข้อมูลความต่างศักย์มีความแปรปรวนที่ความหนาแน่นไฟฟ้าสูง งานวิจัยนี้จึงทำการปรับข้อมูลความต่างศักย์ที่ได้โดยใช้วิธีการ “Savitzky-Golay smoothing filters” (span = 5 - 7) ซึ่งเป็นวิธีแบบ “low-pass filter” ที่จะทำการปรับเปลี่ยนข้อมูลเพียงเล็กน้อยโดยไม่ทำให้แนวโน้มของข้อมูลเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม⁽⁴¹⁾ จากการทดลองพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้และมีประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่แตกต่างกัน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.5.1 การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ $550 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$

เมื่อพิจารณาค่าความต่างศักย์วงจรเปิด (OCV) ของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดที่ทำงาน ณ อุณหภูมิ $550 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ จะเห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ค่า OCV สูงที่สุดคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu เป็นขั้วแอโนดโดยมีค่า OCV เท่ากับ 0.712 V และเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ค่า OCV น้อยที่สุด ณ อุณหภูมินี้คือ เซลล์ที่ใช้ Pt paste เป็นขั้วแอโนด โดยมีค่า OCV เท่ากับ 0.663 V ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.35 ซึ่งค่า OCV ที่ได้นี้ต่ำกว่าค่าแรงดันผันกลับที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิก (1.079 V) แสดงว่า ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ซึ่งอาจเกิดได้จากหลายปัจจัยเช่น ไอระเหยของเอทานอลไม่สามารถเข้าถึงบริเวณรอยต่อระหว่างสามเฟสที่เกิดปฏิกิริยา (triple phase boundary, TPB)⁽³⁰⁾ ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทำให้เอทานอลแตกตัวได้สมบูรณ์หรืออาจเกิดการลัดวงจรภายในเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น

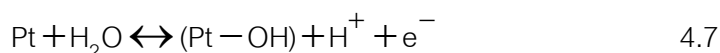
หากลองเปรียบเทียบค่า OCV กับงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ถ้าใช้วัสดุ Pt เป็นขั้วแอโนด เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิ 550 °C มีค่า OCV สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (ที่อุณหภูมิ 90 °C เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt/C เป็นขั้วแอโนด ใช้ H₂ เป็นเชื้อเพลิงและใช้ O₂ เป็นตัวออกซิแดนซ์มีค่า OCV ประมาณ 0.5 V^(15, 16)) ในขณะที่ ถ้าใช้โลหะผสมอย่าง Pt-Sn เป็นขั้วแอโนด เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิ 550 °C ให้ค่า OCV ต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (ที่อุณหภูมิ 90 °C เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt₂Sn₁/C เป็นขั้วแอโนดมีค่า OCV ประมาณ 0.82 V^(15, 16))

เมื่อเริ่มทำการดั่งกระแสไฟฟ้าพบว่า ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิดลดลงอย่างรวดเร็ว โดยกราฟ I - V curve มีลักษณะการลดลงของความต่างศักย์วงจรเปิดแบบ “activation loss” ในตอนเริ่มต้นซึ่งเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ของขั้วไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อทำการดั่งกระแสไฟฟ้า ตามด้วยการลดลงแบบ “ohmic loss” ในทุกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในภาพที่ 4.36 ซึ่งเกิดจากความต้านทานของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความต้านทานสูง รวมถึงความต้านทานที่เกิดจากขั้วแอโนดและแคโทดด้วย หากพิจารณาเปรียบเทียบเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt paste เป็นขั้วแอโนดกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโนเป็นขั้วแอโนดจะเห็นว่าเมื่อทำการดั่งกระแสไฟฟ้าออกมาปริมาณเท่ากัน เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโนเป็นขั้วแอโนดทุกชนิดมีความต่างศักย์สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt paste เป็นขั้วแอโนด ซึ่งอาจอธิบายได้จากโครงสร้างจุลภาคแบบเส้นใยนาโนที่เหมาะสมสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า เมื่อพิจารณาถึงพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา โดยรอยต่อที่มีความต่อเนื่องระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับผิวของอิเล็กโทรไลต์ทำให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (มีบริเวณ TPB เพิ่มขึ้น) อีกทั้งยังสามารถส่งผ่านประจุได้โดยไม่เกิดการสูญเสียพลังงานที่ใช้ในการข้ามรอยต่อระหว่างอนุภาค⁽⁸⁾

ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด ณ อุณหภูมิ 550 ± 10 °C รวบรวมไว้ในตารางที่ 4.6 จะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนดซึ่งให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.5763 mW/cm² และเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟารองลงมาคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu เส้นใยนาโน Pt-Sn และ Pt paste เป็นขั้วแอโนด ตามลำดับดังแสดงในภาพที่ 4.35 มีหลายงานวิจัย พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำ (<100 °C) โลหะทุติยภูมิ (Sn หรือ Cu) ที่ผสมลงไปโลหะปฐมภูมิ (Pt) นอกจากจะช่วยให้การแตกพันธะ C-C ของเอทานอลแล้วยังสามารถป้องกันการเกาะตัวของ CO ในตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ซึ่งสารตัวนี้อยู่ในกระบวนการเกิดเป็น CO₂ จากการทำปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง สาเหตุที่โลหะทุติยภูมิแสดงสมบัติดังกล่าวเนื่องมาจาก พื้นผิวที่เป็นส่วนของโลหะทุติยภูมิในตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ดูดซับกลุ่ม OH⁻ เอาไว้ (OH⁻_{ads}) กลุ่ม OH⁻_{ads} เหล่านี้จะช่วยให้ CO ออกซิไดซ์กลายเป็นก๊าซ CO₂ ซึ่งไม่ยึดเกาะกับผิวของ Pt นอกจากนี้ยังวิจัย

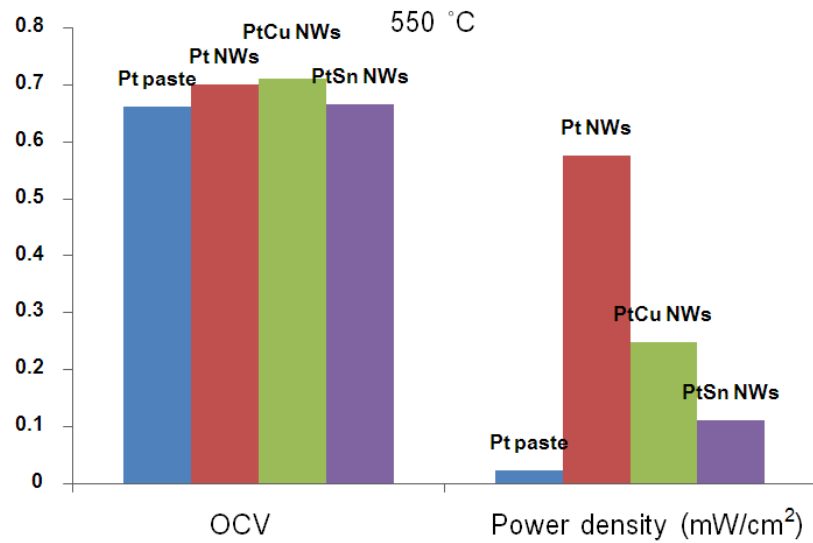
ยังคงคาดว่า กลุ่ม OH^- เลือกว่าจะยึดเกาะกับ Sn หรือ SnO_2 มากกว่าที่จะยึดเกาะกับ Pt จึงทำให้แพลทินัมแสดงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เต็มที่และเรียกกระบวนการข้างต้นนี้ว่า “bifunctional mechanism” (8, 10-12, 14-17, 42, 43)

แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่า 180°C กระบวนการเกาะตัวของ CO บนผิวของ Pt จะลดน้อยลง ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการที่ 4.7 – 4.8^(44, 45)

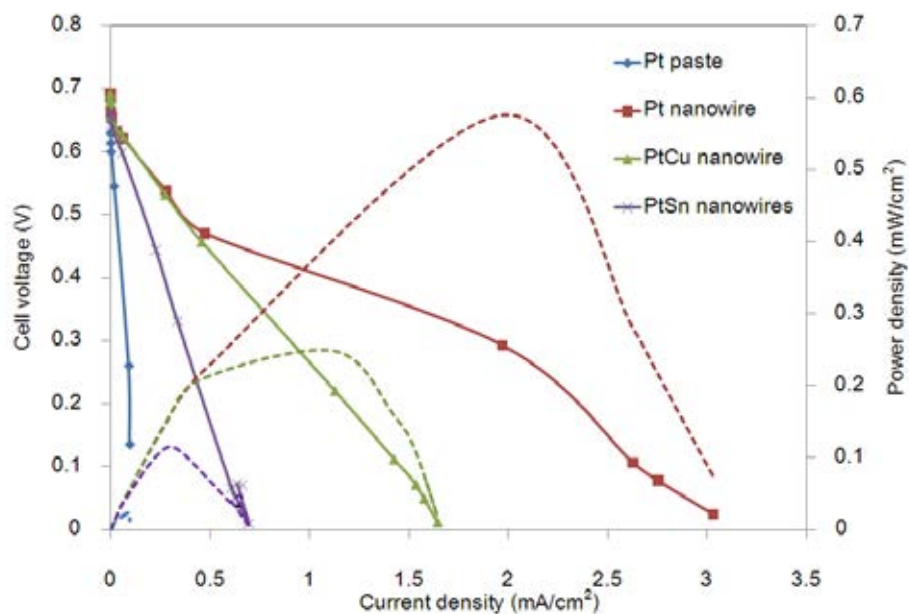


จากสมการจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น กลุ่ม OH^- สามารถแตกตัวจากน้ำและเข้าไปยึดเกาะที่ผิวของ Pt ซึ่งทำให้ผิวของของ Pt แสดงสมบัติคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่อุณหภูมิต่ำ นั่นคือกลุ่ม OH^-_{ads} ที่เกาะอยู่ที่ผิวของ Pt จะช่วยให้ CO ออกซิไดซ์กลายเป็นก๊าซ CO_2 ดังนั้น ขั้วแอโนดที่มีสัดส่วนของ Pt ในตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าจึงแสดงสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีและสามารถให้ประสิทธิภาพแก่เซลล์เชื้อเพลิงได้มากกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากโลหะผสมชนิดอื่น ตารางที่ 4.6 ค่า OCV และ ความหนาแน่นกระแสสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด ณ อุณหภูมิการทำงานแตกต่างกัน

Operating temperature ($\pm 10^\circ\text{C}$)	Anode types	OCV (V)	Power density (mW/cm^2)
550	Pt paste	0.663	0.023742432
	Pt nanowires	0.701	0.576349373
	Pt-Cu nanowires	0.712	0.248800574
	Pt-Sn nanowires	0.667	0.111254007
400	Pt paste	0.610	0.000797647
	Pt nanowires	0.270	0.002592592
	Pt-Cu nanowires	0.500	0.003991012
	Pt-Sn nanowires	0.512	0.002129862
350	Pt paste	0.540	0.000494368
	Pt nanowires	0.220	0.000998372
	Pt-Cu nanowires	0.294	0.000648876
	Pt-Sn nanowires	0.168	0.000043652



ภาพที่ 4.35 แสดงการเปรียบเทียบค่า OCV และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 550 ± 10 °C



ภาพที่ 4.36 กราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่อุณหภูมิ 550 ± 10 °C ในแต่ละชนิดของวัสดุแอโนด

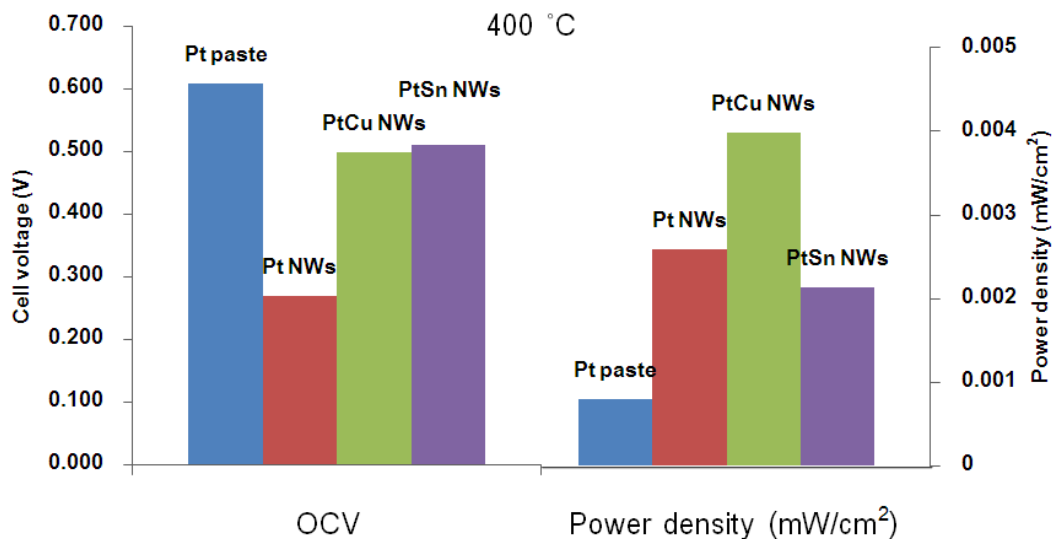
4.5.2 การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 400 ± 10 °C

ค่า OCV ของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิดที่ทำงาน ณ อุณหภูมิ 400 ± 10 °C แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.37 จะเห็นว่า ณ อุณหภูมิการทดสอบนี้ เซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ค่า OCV สูงสุดคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt paste เป็นขั้วแอโนดซึ่งให้ OCV เท่ากับ 0.610 V รองลงมาคือ

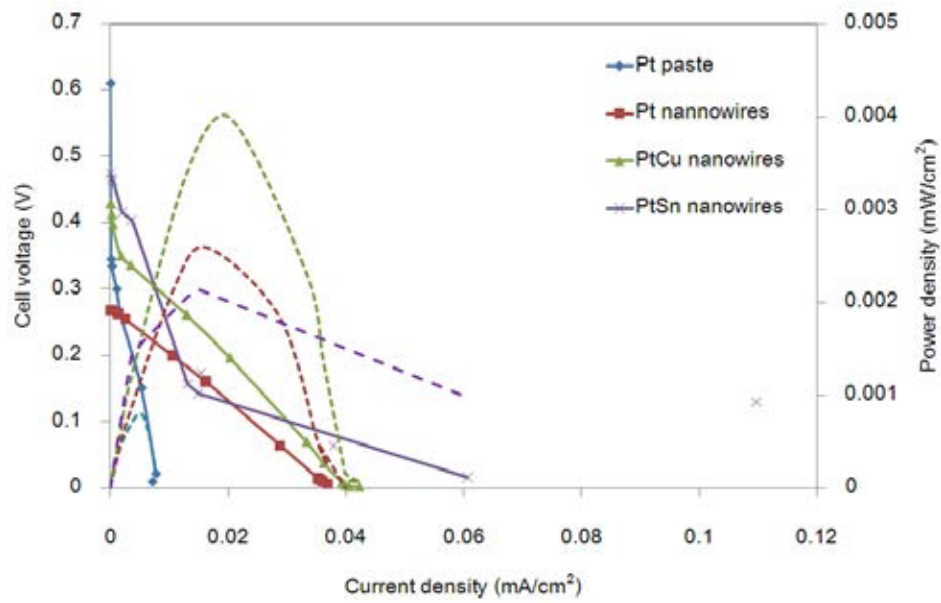
เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Sn เส้นใยนาโน Pt-Cu ตามลำดับและเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ค่า OCV น้อยที่สุดคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนด จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า การลดอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิง นอกจากจะทำให้อัตราการแตกตัวของเอทานอลมีค่าต่ำลงแล้ว⁽¹⁾ ยังบ่งบอกถึงการเสื่อมประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งสามารถเกิดได้จากหลายสาเหตุเช่น เกิดการรั่วซึมของเอทานอล เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคหรือเส้นใยนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ไอระเหยของเอทานอลไม่สามารถเข้าถึง TPB ได้ (ภาพที่ 4.39 a - d) การแยกชั้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและชั้นอิเล็กโทรไลต์ทำให้ TPB น้อยลง (ภาพที่ 4.39 a และ c) หรืออาจเกิดจากการเกาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารพิษบางตัวที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวของเอทานอล เช่น กลุ่ม acetaldehyde ($\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$) โดยสารประเภทนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ต่ำที่อุณหภูมิสูง⁽⁴⁴⁾ และในงานวิจัยนี้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีค่า OCV ต่ำสุดจากการลดอุณหภูมิการทำงานคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนดและการบ่งบอกถึงสาเหตุของการเสื่อมประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง จำเป็นต้องศึกษาถึงรายละเอียดให้ลึกซึ้งมากกว่านี้

กราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิดหลังจากทำการดึงกระแสไฟฟ้าออกจากเซลล์เชื้อเพลิงแสดงไว้ในภาพที่ 4.38 จากข้อมูลการทดลองมีข้อมูลบางจุดที่ไม่สามารถนำมาวิเคราะห์แนวโน้มของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ ซึ่งเกิดจากอัตราการระเหยของเอทานอลไม่สม่ำเสมอจึงทำให้ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงไม่คงที่ จากรูปจะเห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt paste และเส้นใยนาโน Pt-Cu เป็นขั้วแอโนดมีลักษณะการลดลงของกราฟแบบ “activation loss” ในช่วงแรกจากการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ของขั้วไฟฟ้า ตามด้วยการลดลงแบบ “ohmic loss” จากความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาจากความชันของกราฟทั้งสองเส้นจะสังเกตได้ว่า ความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt paste เป็นขั้วแอโนดสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนด หากพิจารณาว่าความต้านทานจากชั้นอิเล็กโทรไลต์มีค่าใกล้เคียงกันแล้ว (ความหนาใกล้เคียงกัน วัสดุชนิดเดียวกัน) แสดงว่าความต้านทานที่แตกต่างกันมาจากขั้วแอโนด ดังนั้น จากผลการทดลองความต้านทานจากขั้วไฟฟ้าที่เป็น Pt paste จึงมีค่าสูงกว่าเส้นใยนาโน Pt ลักษณะกราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนดมีลักษณะการลดลงแบบ “ohmic loss” แต่การวิเคราะห์ข้อมูลการลดลงของกราฟเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Sn เป็นขั้วแอโนดยังไม่ชัดเจนเพียงพอสำหรับการสรุปว่าลักษณะของกราฟเป็นแบบใด แต่คาดว่าจะเกิดจากการลดลงของความต่างศักย์วงจรมืดทั้งแบบ “activation loss” และ “ohmic loss”

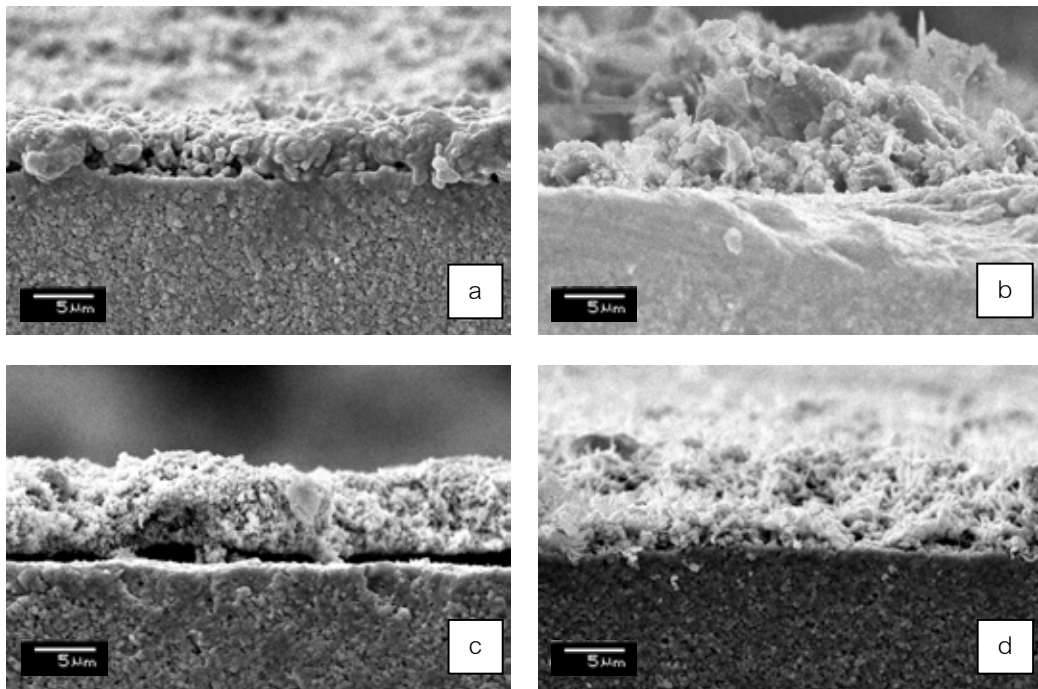
ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด ณ อุณหภูมิการทดลอง $400 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.37 จะเห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามากที่สุดคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu เป็นขั้วแอโนดโดยให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ 0.2488 mW/cm^2 รองลงมาคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เส้นใยนาโน Pt-Sn และ Pt paste เป็นขั้วไฟฟ้า แต่ถ้าหากพิจารณาอัตราการลดลงของความต่างศักย์ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนดเมื่อทำการดึงกระแสไฟฟ้าออกมากขึ้น (ภาพที่ 4.38) จะเห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอัตราการลดลงของความต่างศักย์ช้ากว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น แต่เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เสื่อมประสิทธิภาพลง ซึ่งสามารถเกิดได้จากหลายสาเหตุดังที่กล่าวไว้แล้วในข้างต้น จึงทำให้ค่า OCV ของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงและสามารถดึงกระแสไฟฟ้าออกมาได้ต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu เป็นขั้วแอโนด ดังนั้น ถ้าหากพิจารณาถึงอัตราการลดลงของความต่างศักย์วงจรเปิดเมื่อเทียบกับค่า OCV พบว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนดมีความชันต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu เส้นใยนาโน Pt-Sn และ Pt paste เป็นขั้วแอโนดตามลำดับ ซึ่งตรงกับการศึกษาพฤติกรรมของเซลล์เชื้อเพลิงขณะทำการดึงกระแสไฟฟ้า ณ อุณหภูมิ $550 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 4.37 แสดงการเปรียบเทียบค่า OCV และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ $400 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 4.38 กราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่อุณหภูมิ 400 ± 10 °C ในแต่ละชนิดของวัสดุแอโนด



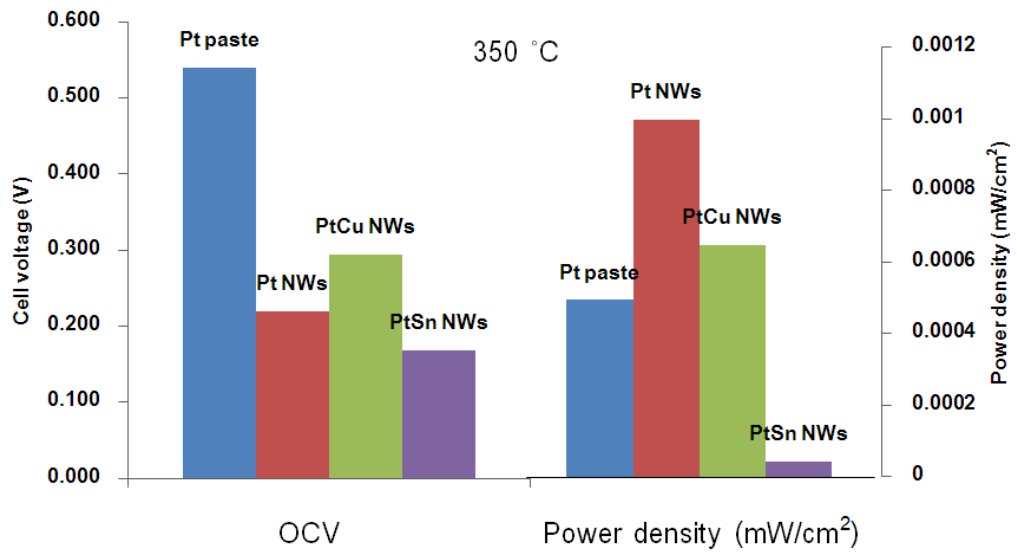
ภาพที่ 4.39 ชั้นแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดหลังการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง
a) Pt paste b) เส้นใยนาโน Pt แอโนด c) เส้นใยนาโน Pt-Cu แอโนด และ d) เส้นใยนาโน Pt-Sn
แอโนด

4.5.3 การทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ $350 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$

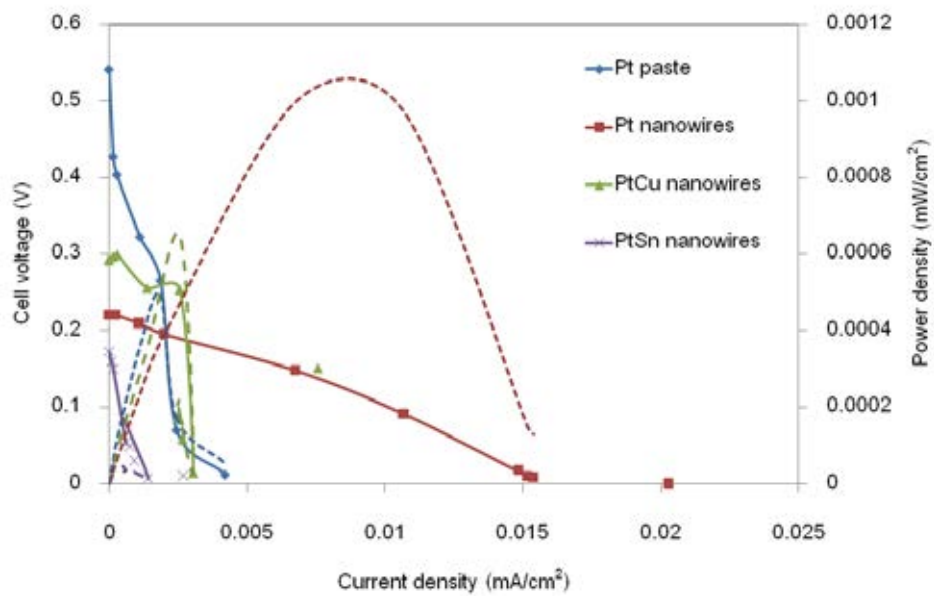
จากข้อมูลในตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.40 – 4.41 จะเห็นว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอย่างมากเมื่อทำการลดอุณหภูมิการทำงานลงเหลือ $350 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ค่า OCV มากที่สุดคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ Pt paste เป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งให้ค่า OCV เท่ากับ 0.540 V และรองลงมาคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu เส้นใยนาโน Pt และ Pt paste เป็นขั้วไฟฟ้าตามลำดับ ซึ่งสาเหตุของการลดลงของค่า OCV นี้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 4.5.2

สำหรับการวิเคราะห์กราฟ I-V curve เมื่อเริ่มทำการดึงกระแสไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิการทดลองนี้ทำได้ยากเนื่องจากข้อมูลที่ได้จากการทดลองไม่ชัดเจนเพียงพอ แต่เซลล์เชื้อเพลิงที่ยังคงให้แนวโน้มของประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงชัดเจนคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วไฟฟ้าที่ลดลงแบบ “ohmic loss” ส่วนกราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นน่าจะเป็นการลดลงแบบ “activation loss” กับ “ohmic loss” และยังพบการลดลงแบบ “concentration loss” ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu และ Pt paste เป็นขั้วแอโนด ซึ่งเกิดจากความล่าช้าในการทำปฏิกิริยาของเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์เข้าไปในเซลล์เมื่อมีการดึงกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงมากขึ้น เนื่องจากเริ่มการแยกชั้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับชั้นอิเล็กโทรไลต์ดังแสดงในภาพที่ 4.39 a และ c

สำหรับการวิเคราะห์ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดสามารถดูได้จากภาพที่ 4.40 และตารางที่ 4.6 ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงที่ยังคงให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามากที่สุดคือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนด รองลงมาคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu Pt paste และเส้นใยนาโน Pt-Sn เป็นขั้วไฟฟ้า แสดงว่าที่อุณหภูมิการทดลอง $350 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ นี้ยังคงสามารถป้องกันการเกาะตัวของ CO บนผิวของ Pt ได้อยู่ จึงทำให้เส้นใยนาโน Pt แสดงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เต็มที่เมื่อเทียบกับเส้นใยนาโนที่ชนิดอื่นดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 4.5.1



ภาพที่ 4.40 แสดงการเปรียบเทียบค่า OCV และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 350 ± 10 °C



ภาพที่ 4.41 กราฟ I-V curve ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลที่อุณหภูมิ 350 ± 10 °C ในแต่ละชนิดของวัสดุแอโนด

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีเหล่านี้ แสดงให้เห็นว่า หากเซลล์เชื้อเพลิงทำงานในช่วงอุณหภูมิ 400 – 550 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบเส้นใยนาโนสามารถทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้นได้จากการเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลและยังเป็นการลดความต้านทานที่เกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย หากพิจารณาในเรื่องของวัสดุที่ใช้ในการทำตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นว่าโลหะ Pt เพียงอย่างเดียวมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงตั้งแต่ 350 – 550 °C แต่การวิเคราะห์ถึงสาเหตุที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมชนิดอื่น ยังมีความจำเป็นต้องศึกษาเพิ่มเติมในรายละเอียด เช่น วิเคราะห์ชนิดของโมเลกุลที่มาเกาะตัวบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์อัตราการระเหยของเอทานอลและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล เป็นต้น

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบไดเรกต์เอทานอลโดยการใส่วัสดุแอโนด 4 ชนิดและใช้ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดเม็ดเป็นอิเล็กโทรไลต์ งานวิจัยนี้เริ่มต้นจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปเส้นใยของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีอิเล็กโทรสปินนิงและนำเส้นใยดังกล่าวไปขึ้นรูปเป็นขั้วแอโนด รายละเอียดผลของการศึกษาการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

เส้นใยนาโน Pt ได้จากการขึ้นรูปเส้นใยของสารละลาย PVP-Pt ที่มีการกำหนดตัวแปรดังต่อไปนี้ (i) ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 38 \text{ mg/ml}$ (ii) ความเข้มข้นของ PVP ($M_w = 1,300,000 \text{ g/mol}$) = 38 mg/ml (iii) อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.3 (iv) ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 4.5 kV จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

เส้นใยนาโน Pt-Cu ได้จากการขึ้นรูปเส้นใยของสารละลาย PVP-Pt-Cu ที่มีการกำหนดตัวแปรดังต่อไปนี้ (i) ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ผสม $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 33 \text{ mg/ml}$ (ii) ความเข้มข้นของ PVP ($M_w = 1,300,000 \text{ g/mol}$) = 35 mg/ml (iii) อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.25 (iv) ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 4.5 kV จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

เส้นใยนาโน Pt-Sn ได้จากการขึ้นรูปเส้นใยของสารละลาย PVP-Pt-Sn ที่มีการกำหนดตัวแปรดังต่อไปนี้ (i) ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ผสม $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 20 \text{ mg/ml}$ (ii) ความเข้มข้นของ PVP ($M_w = 40,000 \text{ g/mol}$) = 240 mg/ml (iii) อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล = 0.08 (iv) ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงฐานรอง = 6.0 kV จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวที่ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 350 - 550 °C คือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนด โดยให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 0.5763 mW/cm^2 ที่ 550 °C และในช่วงอุณหภูมิ 400 - 550 °C เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบเส้นใยนาโนจะให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Pt paste และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโนเหมือนกันพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt เป็นขั้วแอโนดมีแนวโน้มที่จะให้ความหนาแน่น

กำลังไฟฟ้าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโน Pt-Cu และเส้นใยนาโน Pt-Sn เป็นขั้วแอโนดตามลำดับเนื่องจากสัดส่วนของ Pt ในเส้นใยนาโนมีสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีและสามารถป้องกันการเกาะตัวของ CO บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของ Pt ในขั้วแอโนดเพียงอย่างเดียวมีประสิทธิภาพสูงที่สุด และการลดลงของความต่างศักย์ของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อทำการดึงกระแสไฟฟ้ามากขึ้นส่วนใหญ่เกิดจากความต้านทานของชั้นอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

1. การขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงไม่ควรทำในบรรยากาศที่มีความชื้นสูงหรือในวันที่มีฝนตกเนื่องจากโครงสร้างแบบเส้นใยนาโนมีสมบัติสามารถดูดความชื้นได้สูงและส่งผลให้เส้นใยเกิดการรวมตัวกันได้
2. ควรขึ้นรูปเมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ให้มีความหนาน้อยที่สุดเพื่อลดความต้านทานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง
3. เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เส้นใยนาโนเป็นขั้วไฟฟ้าไม่ควรใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของแพลทินัมและป้องกันการเสื่อมประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง
4. ไม่ควรใช้ก๊าซพาหะเช่น N₂ ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการต้มเอทานอลเนื่องจากจะทำให้เอทานอลเกิดการควบแน่นก่อนเคลื่อนที่ไปถึงเซลล์เชื้อเพลิง
5. ควรทำการศึกษาผลผลิตที่เกาะตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทดสอบ วิเคราะห์อัตราการระเหยของของเชื้อเพลิง ปริมาณของเอทานอลที่ระเหยมากับน้ำและอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอล เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เหตุผลของการเสื่อมประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

รายการอ้างอิง

- (1) Song, S., Wang, Y., and Shen, P. Thermodynamic and Kinetic Considerations for Ethanol Electrooxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. Chinese Journal of Catalysis 28 (2007): 752-754.
- (2) Cervera, R. B., Oyama, Y., Miyoshi, S., Kobayashi, K., Yagi, T., and Yamaguchi, S. Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped BaZrO₃ oxide protonics materials. Solid State Ionics 179 (2008): 236-242.
- (3) Iwahara, H., Yajima, T., Hibino, T., Ozaki, K., and Suzuki, H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. Solid State Ionics 61 (1993): 65-69.
- (4) Kosasang, O. Proton conductivity in Y-doped Barium Zirconate for intermediate temperature direct ethanol fuel cell. Master's Thesis, Department of Materials Science Faculty of sciences Chulalongkorn University, 2009.
- (5) Kreuer, K. D., et al. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. Solid State Ionics 145 (2001): 295-306.
- (6) Tao, S., and Irvine, J. T. S. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C. Journal of Solid State Chemistry 180 (2007): 3493-3503.
- (7) Kim, H. J., et al. Highly improved oxygen reduction performance over Pt/C-dispersed nanowire network catalysts. Electrochemistry Communications 12 (2010): 32-35.
- (8) Kim, H. J., Kim, Y. S., Seo, M. H., Choi, S. M., and Kim, W. B. Pt and PtRh nanowire electrocatalysts for cyclohexane-fueled polymer electrolyte membrane fuel cell. Electrochemistry Communications 11 (2009): 446-449.
- (9) Kim, J. M., et al. Preparation and characterization of Pt nanowire by electrospinning method for methanol oxidation. Electrochimica Acta 55 (2010): 4827-4835.
- (10) Lamy, C., Rousseau, S., Belgsir, E. M., Coutanceau, C., and Léger, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. Electrochimica Acta 49 (2004): 3901-3908.
- (11) Li, H., Sun, G., Cao, L., Jiang, L., and Xin, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. Electrochimica Acta 52 (2007): 6622-6629.

- (12) Ribadeneira, E., and Hoyos, B. A. Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. Journal of Power Sources 180 (2008): 238-242.
- (13) Shui, J., and Li, J. C. M. Platinum nanowires produced by electrospinning. Nano Letters 9 (2009): 1307–1314.
- (14) Song, S., and Tsiakaras, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006): 187-193.
- (15) Tsiakaras, P. E. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. Journal of Power Sources 171 (2007): 107-112.
- (16) Xiong, L., Kannan, A. M., and Manthiram, A. Pt-M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. Electrochemistry Communications 4 (2002): 898-903.
- (17) Zhou, W., et al. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003): 273-285.
- (18) Fuel cell[Online]. 2011. Available from: <http://en.wikipedia.org> [2011, June 30]
- (19) Kirubakaran, A., Jain, S., and Nema, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009): 2430-2440.
- (20) Somroop, K. Fabrication of protonic ceramic fuel cell by electrostatic spray deposition. Master's Thesis, Department of Materials Science Faculty of sciences, Chulalongkorn university, 2010.
- (21) Somroop, K., Pornprasertsuk, R., and Jinawath, S. Fabrication of Y₂O₃-doped BaZrO₃ thin films by electrostatic spray deposition. Thin Solid Films 519 (2011): 6408-6412.
- (22) Platinum[Online]. 2011. Available from: <http://en.wikipedia.org> [2011, July 4]
- (23) Pornprasertsuk, R., et al. Proton conductivity of Y-doped BaZrO₃: Pellets and thin films. Solid State Sciences 13 (2011): 1429-1437.

- (24) Shima, D., and Haile, S. M. The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate. Solid State Ionics 97 (1997): 443-455.
- (25) Snijkers, F. M. M., Buekenhoudt, A., Coymans, J., and Luyten, J. J. Proton conductivity and phase composition in BaZr_{0.9}Y_{0.1}O₃-[delta]. Scripta Materialia 50 (2004): 655-659.
- (26) Huang, Z.-M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., and Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Composites Science and Technology 63 (2003): 2223-2253.
- (27) Bhardwaj, N., and Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology Advances 28 (2010): 325-347.
- (28) Rutledge, G. C., and Fridrikh, S. V. Formation of fibers by electrospinning. Advanced Drug Delivery Reviews 59 (2007): 1384-1391.
- (29) Electrospinning[Online]. 2011. Available from: <http://en.wikipedia.org> [2011, June 20]
- (30) O'hayre, R. P., Cha, S.-w., Colella, W., Prinz, a. F. B. FUEL CELL FUNDAMENTALS. United States of America: John Wiley & Sons, 2006.
- (31) Demirci, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. Journal of Power Sources 169 (2007): 239-246.
- (32) transmission electron microscope[Online]. 2011. Available from: <http://www.mete.metu.edu.tr> [2011, August 4]
- (33) ธนุสิทธิ์ บูรินทร์ประโคน. ฟิสิกส์สถานะของแข็ง (Solid State Physics). เอกสารประกอบการสอนวิชา วิชา 315351 ภาควิชา ฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 2548.
- (34) บุญเหลือ เงามาวรรชัย. หลักการเบื้องต้นของจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านสำหรับงานวัสดุศาสตร์. เอกสารประกอบการเรียนการสอน 2550.
- (35) Babilo, P., Uda, T., Haile, a. S. M. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. Journal of Materials Research 22 (2007): 1322-1330.
- (36) Chloroplatinic acid[Online]. 2011. Available from: <http://en.wikipedia.org> [2011, July 30]

- (37) Polyvinylpyrrolidone Safety Data Sheet[Online]. 2011. Available from: <http://www.sigmaaldrich.com> [2011, July 31]
- (38) Azhari, S. J., and Diab, M. A. Thermal degradation and stability of poly(4-vinylpyridine) homopolymer and copolymers of 4-vinylpyridine with methyl acrylate. Polymer Degradation and Stability 60 (1998): 253-256.
- (39) Peniche, C., Zaldivar, D., Pazos, M., Paz, S., Bulay, A., and San Roman, J. Study of the thermal degradation of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry-FTIR. Journal of Applied Polymer Science 50 (1993): 485-493.
- (40) Zhong, L., Ruiyu, W., Huayan, Z., and Kechang, X. Preparation of CuIY catalyst using CuCl_2 as precursor for vapor phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. Fuel 89 (2010): 1339-1343.
- (41) THE ART OF SCIENTIFIC COMPUTING[Online]. 1988-1992. Available from: <http://www.nr.com> [2011,september 1]
- (42) Park, Y.-K., Ribeiro, F. H., and Somorjai, G. A. The Effect of Potassium and Tin on the Hydrogenation of Ethylene and Dehydrogenation of Cyclohexane over Pt(111). Journal of Catalysis 178 (1998): 66-75.
- (43) Choi, S. M., Kim, J. H., Jung, J. Y., Yoon, E. Y., and Kim, W. B. Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation. Electrochimica Acta 53 (2008): 5804-5811.
- (44) Otomo, J., Nishida, S., Takahashi, H., and Nagamoto, H. Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon-supported Pt catalyst at intermediate temperature. Journal of Electroanalytical Chemistry 615 (2008): 84-90.
- (45) Das, S. K., Reis, A., and Berry, K. J. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources 193 (2009): 691-698.

ภาคผนวก

ตารางที่ 1 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ Ba(ZrO₃) ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS – International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-089-2486

Pattern : 01-089-2486		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
Ba(ZrO ₃)		2 θ	I	h	k	l
Barium Zirconium Oxide		71.143	18	1	0	0
		70.074	999	1	1	0
		57.056	85	1	1	1
		43.050	281	1	0	0
		48.439	9	2	1	0
		53.809	316	2	1	1
		62.518	130	2	2	0
		66.787	4	2	2	1
		70.923	111	3	1	0
		74.958	32	3	1	1
		78.918	38	3	2	0
		82.826	2	3	2	1
		86.889	110	3	2	1
Lattice : Cubic		Mol. weight = 278.55				
S.G. : Pm-3m (221)		Volume [CJ] = 74.02				
a = 4.19870		Dx = 6.204				
Z = 1		Discor = 14.88				
<p>ICSD collection code: 043136 Remarks from ICSD/ICSD: REM M Cell of Ba Zr O3 (Pr 5%): 4.2201. Remarks from ICSD/ICSD: REM M PDF 6-399. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Additional pattern: See PDF 74-1299. Data collection flag: Ambient.</p>						
Hiratsu, Y., J. Solid State Chem., volume 122, page 384 (1996) Calculated from ICSD using POWD-12**						
Radiation : CuK α 1		Filer : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/POM : F(1)=100(0.0000,13)						

ตารางที่ 2 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ $BaCO_3$ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS – International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-005-0378

Pattern : 00-005-0378		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
BaCO₃		2θ	I	h	k	l
Barium Carbonate Witherite, syn		19.451	9	1	1	0
		19.436	4	0	1	1
		21.901	100	1	1	1
		24.299	53	0	0	2
		27.236	15	0	1	1
		29.502	4	0	1	2
		30.246	3	0	1	3
		33.719	11	0	0	0
		34.689	24	1	1	1
		34.695	23	1	1	2
		39.474	5	0	1	3
		40.491	5	0	1	4
		41.589	28	0	2	1
		42.962	13	0	2	1
		44.187	10	0	0	2
		44.866	21	1	1	2
		46.289	15	1	1	3
		48.868	3	2	2	2
		49.795	3	0	4	2
		50.650	2	0	4	0
		51.683	1	0	4	1
		54.688	6	1	1	1
		55.696	4	2	1	1
		56.290	4	2	1	3
		59.054	3	2	0	2
		59.897	1	0	4	2
		60.864	4	0	4	0
		61.436	2	0	4	2
		62.540	1	0	4	3
		68.142	6	1	1	4
		68.653	4	1	0	4
		69.701	4	1	0	3
		70.490	3	0	4	0
		70.907	4	0	4	0
		71.000	3	2	0	0
		76.298	1	2	0	1
		77.520	1	1	0	1
		78.090	1	1	0	2
		79.710	1	2	0	2
		79.710	1	2	0	2
		80.126	1	0	4	4
		85.621	5	0	3	1
		89.402	4	0	3	2
		89.402	2	0	4	3

Lattice : Orthorhombic	Mol. weight = 197.34
S.G. : Pnmc (62)	Volume [CD] = 304.24
a = 5.31400	Dx = 4.308
b = 8.90400	
c = 6.43000	
a/b = 0.59681	Z = 4
c/b = 0.72215	I/Cor = 4.20

Optical data: A=1.530, B=1.679, Q=1.680, Sign=, 2V=9°(calc.)
Color: Colorless
Sample source or locality: Sample from Mallinckrodt Chemical Works.
Analysis: Spectroscopic analysis showed <0.01% Al, Ca, Na, Sr; <0.001% Cu, Fe, Mg, Pb.
Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.
Additional pattern: To replace 1-506.
Data collection flag: Ambient.

Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume II, page 54 (1953)
CAS Number: 14941-39-0

Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54050 SS:FOM : F30= 35(0.0123,71)	Filter : Beta d-sp : Not given
--	---

ตารางที่ 3 แสดงค่า 2θ, intensity และ hkl ของ Y₂O₃ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS – International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-074-1828

Pattern : 01-074-1828		Radiation = 1.540598				Quality : Alternate
<p>Y₂O₃ Yttrium Oxide</p>		2θ	I	h	k	l
		16.794	4	0	0	0
		20.626	131	2	0	0
		23.836	1	0	0	1
		29.307	999	2	0	0
		31.778	4	0	0	1
		33.962	260	4	0	0
		36.091	48	4	0	1
		38.113	9	4	0	0
		40.054	49	4	0	1
		41.917	7	4	0	0
		43.745	69	4	0	1
		47.186	20	4	0	1
		48.791	373	4	0	0
		50.996	17	4	0	1
		61.964	3	6	0	0
		63.499	40	6	0	0
		65.934	8	6	0	1
		66.403	28	6	0	0
		67.936	278	6	0	1
		69.967	46	6	0	0
		69.777	36	6	0	1
		69.167	16	6	0	0
		63.680	4	6	0	1
		64.807	27	6	0	0
		66.239	10	6	0	1
		70.187	14	6	0	0
		71.483	12	6	0	1
		72.764	23	6	0	0
		74.039	11	6	0	1
		75.306	13	6	0	0
		76.466	8	6	0	1
		77.819	21	6	0	0
		79.956	49	6	0	1
		80.308	1	6	0	0
		81.646	30	6	0	1
		82.779	6	6	0	0
		84.008	6	6	0	1
		85.236	13	6	0	0
		86.463	1	6	0	1
		87.684	14	6	0	0
<p>Lattice : Body-centered cubic S.G. : Ia-3 (206) a = 10.55000 Z = 16</p>		<p>Mol. weight = 225.81 Volume [CD] = 1174.24 Dx = 5.109 Mcor = 8.98</p>				
<p>ICSD collection code: 027772 Remarks from ICSD/CSD: REM B Cell constant derived from coordinates. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Fert, A., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., volume 85, page 267 (1962) Calculated from ICSD using POWD-12++</p>						
<p>Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS:FOM : F30=1000(0.0001,30)</p>		<p>Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings</p>				

ตารางที่ 4 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ Pt ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS – International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-087-0646

Pattern : 01-087-0646		Radiation = 1.540598				Quality : Calculated
Pt		2 θ	I	h	k	l
Platinum		39.797	999	1	1	1
Platinum, syn		46.704	451	2	0	0
		67.632	230	2	2	0
		81.345	231	1	1	1
		85.798	64	2	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 195.09				
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 60.24				
a = 3.92000		Dx = 21.512				
Z = 4		Mcor = 24.55				
<p>ICSD collection code: 064923 Remarks from ICSD/CSD: REM M PDF 4-802. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Additional patterns: See PDF 87-636, PDF 87-640, PDF 87-642, PDF 87-647 and ICSD 76153 and ICSD 76414. Additional patterns: See PDF 89-7382. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Davey, W. P., Phys. Rev., volume 25, page 753 (1925) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</p>						
Radiation : CuK α 1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F5=1000(0.00005)						

ตารางที่ 5 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ Pt_3Sn ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003
 JCPDS – International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 03-065-0958

Pattern : 03-065-0958		Radiation = 1.540598				Quality : Calculated	
Pt ₃ Sn		2 θ	I	h	k	l	
Platinum Tin		22.184	32	1	0	0	0
		31.676	36	1	1	0	1
		38.928	999	1	1	1	0
		45.258	476	2	0	0	1
		50.968	12	2	1	0	1
		56.229	8	2	1	1	0
		65.952	242	5	0	0	1
		70.500	5	3	0	0	0
		74.945	3	3	1	0	1
		79.266	249	3	1	1	0
		83.684	69	2	2	0	1
		87.839	2	3	2	0	1
		92.061	3	3	3	0	1
		100.673	30	4	0	0	1
		104.973	2	4	1	0	1
		109.414	2	4	2	0	1
		113.940	94	4	1	1	0
		118.714	89	4	2	0	1
		123.673	2	4	3	0	1
		128.908	1	3	4	0	1
		140.944	77	4	2	0	1
		148.271	1	4	3	0	1
Lattice : Cubic S.G. : Pm-3m (221) a = 4.00400 Z = 1		Mol. weight = 703.96 Volume [CD] = 64.19 Dx = 18.210 Mcor = 22.79					
NIST M&A collection code: N 62965 39872 Temperature factor: No TF given for entry, B=1.0 assumed Data collection flag: Ambient							
Ph.Durussel, R.Massara & P.Feschotte, J. Alloys Compds., volume 215, page 175-1 (1994) Calculated from NIST using POWD-12++							
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS:FOM : F22=1000(0.0001,22)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings					

ตารางที่ 6 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ SnO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003
JCPDS – International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-088-0287

Pattern : 01-088-0287		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
SnO ₂		2 θ	I	h	k	l
Tin Oxide		26.589	999	1	1	0
		33.877	765	1	0	1
		37.964	207	1	0	1
		38.990	35	1	1	1
		47.441	12	1	1	0
		51.777	546	1	0	1
		54.762	178	1	0	2
		57.827	63	0	0	1
		61.887	111	1	1	0
		62.607	1	1	0	1
		64.741	118	1	1	0
		66.570	142	1	0	1
		69.247	2	1	1	1
		71.579	57	1	0	1
		74.490	2	1	0	2
		78.714	85	1	1	1
		81.444	72	1	2	1
		83.716	51	1	0	2
		84.199	1	1	1	1
		87.736	26	1	1	0
		89.789	68	1	1	2
Lattice : Tetragonal	Mol. weight = 150.69					
S.G. : P42/mnm (136)	Volume [C ³] = 71.51					
a = 4.73735	Dx = 6.998					
c = 3.18640	Z = 2					
	I cor = 9.85					
<p>ICSD collection code: 084576 Temperature factor: ATF Remarks from ICSD/ICSD: REM RVP Additional pattern: See PDF 71-0652, PDF 72-1147 and PDF 77-0447. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Bolzan, A.A., Fong, C., Kennedy, B.J., Howard, C.J., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 53, page 373 (1997) Calculated from ICSD using POWD-12**</p>						
Radiation : CuK α 1	Filter : Not specified					
Lambda : 1.54060	d-sp : Calculated spacings					
SS:FOM : F21=1000(0.000122)						

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย วิทยา ไยพิมาย เกิดเมื่อวันที่ 1 สิงหาคม พ.ศ. 2529 ที่จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ในปีการศึกษา 2551 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2552 และสำเร็จการศึกษาในปี 2554

การนำเสนอผลงานระดับนานาชาติ

W. Yaipimai and R. Pornprasertsuk, "Preparation of Platinum and Platinum-Copper alloy nanowires for direct ethanol fuel cell anode" The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PACRIM9), Cairns, North Queensland, Australia, July 10 – 14, 2011. (Poster)

W. Yaipimai and R. Pornprasertsuk, "Preparation of Pt and Pt-Cu Nanowires for Direct Ethanol Fuel Cell Anode", The 2nd Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 17th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand, April 26, 2011. (Poster)

W. Yaipimai and R. Pornprasertsuk, "Effects of Electrospinning Conditions on Platinum and Copper Nanowire Structures" Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2011), Miracle grand hotel, Bangkok, Thailand, January 5 – 7, 2011. (Oral)

W. Yaipimai and R. Pornprasertsuk, "Preparation of Pt and Cu nanowires by Electrospinning technique", the 36th Congress on Science and Technology of Thailand (STT36), Bangkok International Trade & Exhibition Centre (BITEC), Bangkok, Thailand, October 26 – 28, 2010. (Oral)