การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

นางสาวณัฐศรา กาญจนรชตะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
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.

PREPARATION OF CARBON-SUPPORTED PLATINUM/RUTHENIUM CATALYSTS BY ELECTROLESS DEPOSITION FOR PEM FUEL CELL

Miss Natsara Kanchanarachata

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
โดย	นางสาวณัฐศรา กาญจนรชตะ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล)

ณัฐศรา กาญจนรชตะ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. (PREPARATION OF CARBON-SUPPORTED PLATINUM/RUTHENIUM CATALYSTS BY ELECTROLESS DEPOSITION FOR PEM FUEL CELL) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. เก็จวลี พฤกษาทร, 120 หน้า.

ในระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มจะใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่แพลทินัมมีราคาแพงและไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ทำให้เกิดความสูญเสียต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมากเมื่อแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของแพลทินัมมาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง โดยงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า สำหรับใช้งานทางด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม ซึ่งตัวแปรที่ศึกษามีดังนี้ อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียม การปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ ชนิดของสารรีดิวซ์ และความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ จากนั้นทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เอกซ์เรย์สเปคโทรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDX) โพราไรเซชัน ไซคลิกโวลแทมเมทรี และอิมพีแดนซ์สเปคโทรสโคปี พบว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม คือ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรด ความเข้มข้นของกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิคและรูทิเนียมคลอไรด์ 10 และ 10 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้นเท่ากับ 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากภาวะที่ดีที่สุดนี้มาทดสอบประสิทธิภาพความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของเซลล์เชื้อเพลิง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมสามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

ปีการศึกษา 2554

52723059: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: PLATINUM/RUTHENIUM CATALYST / ELECTROLESS DEPOSITION / HYDROGEN OXIDATION / PEM FUEL CELL

NATSARA KANCHANARACHATA: PREPARATION OF CARBON-SUPPORTED PLATINUM/RUTHENIUM CATALYSTS BY ELECTROLESS DEPOSITION FOR PEM FUEL CELL. ADVISOR: ASSOC. PROF. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D., 120 pp.

Platinum was employed as catalyst in fuel cell system but it was expensive and could not tolerate high carbon monoxide (CO) levels. If hydrogen gas containing with carbon monoxide is used, the fuel cell performance will be drastically reduced. Thus, platinum alloy catalyst was used as an anode in fuel cell application instead of pure platinum catalyst. In this research, the preparation of carbon-supported platinum/ruthenium catalysts (PtRu/C) by electroless deposition was studied for using as an anode in PEM fuel cell. The studied parameters were atomic ratio of Pt:Ru, carbon-supported improvement, concentrations of metal precursor, types and concentrations of reducing agents. Physical and electrochemical characterization of prepared PtRu/C catalysts were determined by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), polarization, cyclic voltammetry (CV) and impedance spectroscopy. The results showed that the optimum condition for PtRu/C catalyst preparation was 1:0.5 of Pt:Ru atomic ratio on carbon-supported that improved by acid solution, 10 and 10 g/l of hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6) and ruthenium chloride ($RuCl_3$) solution, respectively, 0.15 M of formic acid as reducing agent. PtRu/C catalyst prepared from the optimum condition was examined the performance of CO tolerance in PEM fuel cell. It was found that PtRu/C catalyst was tolerant to CO better than Pt/C catalyst.

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

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

Academic Year : 2011

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม และ ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มอบทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิตในการทำวิทยานิพนธ์

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก โครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษาและการพัฒนามหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ ของสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (EN 276B)

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย…….. ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ……..…. จ

กิตติกรรมประกาศ……..... ฉ

สารบัญ…… ช

สารบัญตาราง…….. ฎ

สารบัญภาพ…… ฐ

บทที่

1 บทนำ……..... 1

1.1 ที่มาและความสำคัญ…… 1

1.2 วัตถุประสงค์……..... 2

1.3 ขอบเขตของการวิจัย……..…….. 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ……..…. 3

1.5 ขั้นตอนการวิจัย……..…. 3

2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง……..…. 5

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง…… 5

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม……..…….. 7

2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม……..…….... 8

2.3.1 ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ…… 8

2.3.1.1 ขั้วอิเล็กโทรด…….. 9

2.3.1.2 เมมเบรน……..…….. 10

2.3.2 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า…… 12

2.3.3 ปะเก็น…….. 12

2.4 เชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม……..…….... 13

2.4.1 สมบัติของไฮโดรเจน……...…….... 13

2.4.2 การผลิตไฮโดรเจน……..…….... 13

2.4.3 การจัดเก็บไฮโดรเจน……..…….... 16

บทที่		หน้า
	2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	17
	2.5.1 ปริมาณน้ำ.....	17
	2.5.2 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	18
	2.5.3 ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ.....	19
	2.5.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
	2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
	2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
	2.8 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
	2.9 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	31
	2.10 ผลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
	2.11 การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากแก๊สเชื้อเพลิง.....	33
	2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
3	วิธีการดำเนินการวิจัย.....	39
	3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	39
	3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	40
	3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	40
	3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	41
	3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	41
	3.4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	41
	3.4.2.1 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียม.....	42
	3.4.2.2 ศึกษาผลของการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอน.....	42
	3.4.2.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ.....	42
	3.4.2.4 ศึกษาผลของชนิดของสารรีดิวซ์.....	43
	3.4.2.5 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์.....	43

บทที่ หน้า

3.4.2.6 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียม เมื่อใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด..... 43
3.4.2.7 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ เมื่อใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด..... 44
3.4.3 ศึกษาผลของความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอน..... 44
3.4.4 การเตรียมชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) โดยการทาผงคาร์บอน... 44
3.4.5 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพ่นละออง (Spray) ลงบนขั้วอิเล็กโทรด..... 45
3.4.6 การเตรียมขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane electrode assembles: MEAs)..... 46
3.4.7 การทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยว... 46
3.4.7.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง..... 46
3.4.7.2 การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจากกราฟโพลาไรเซชัน (Polarization)..... 49
3.4.7.2.1 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง..... 49
3.4.7.2.2 ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง... 52
3.4.7.2.3 ขั้นตอนหลังการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง..... 52
3.4.7.3 การทดสอบอิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า (Impedance spectroscopy)..... 53
3.4.7.4 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลาย (Cyclic voltammetry)..... 54

บทที่		หน้า
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง……	56
	4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียม.....	56
	4.2 ผลของการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอน.....	61
	4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ.....	66
	4.4 ผลของชนิดของสารรีดิวซ์.....	73
	4.5 ผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์.....	82
	4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์.....	85
	4.7 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์.....	88
	4.8 การศึกษาความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม.....	93
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ……....	101
	5.1 สรุปผลการทดลอง……..….	101
	5.2 ข้อเสนอแนะ……..…..	102
รายการอ้างอิง……..		103
ภาคผนวก……		112
	ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-rays diffraction (XRD).	113
	ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry: CV)……	115
	ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscopy, SEM /Energy dispersive X-ray diffraction, EDX)……	118
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์……....		120

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ขนาดและความหนาของเมมเบรนชนิดต่างๆ	11
4.1	ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมต่างๆ	59
4.2	ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงและไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด.....	65
4.3	ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นโลหะที่ความเข้มข้นต่างๆ	69
4.4	ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ชนิดต่างๆ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และร้อยละ 300.....	76
4.5	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของการตรวจกราดไปข้างหน้า (i_f) และความหนาแน่นกระแสของการตรวจกราดย้อนกลับ (i_b) และอัตราส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของการตรวจกราดไปข้างหน้าและย้อนกลับ (i_f /i_b) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ชนิดต่างๆ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และร้อยละ 300.....	81
4.6	ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	83

ตาราง หน้า

4.7 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ..... 88

4.8 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ต่างๆ..... 91

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม……	8
2.2	โครงสร้างของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา…..….....	10
2.3	โครงสร้างของเนฟิออนเมมเบรน……..……..……	11
2.4	วิธีการเตรียมเอ็มอีเอ…….…….…….…….....….	12
2.5	องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม…….…….…….….	13
2.6	ปริมาณการผลิตไฮโดรเจนจากการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีต่างๆ…..…….	15
2.7	ขั้นตอนการผลิต การเก็บรักษา และการนำไปใช้ประโยชน์ของแก๊สไฮโดรเจน…….	16
2.8	การเคลื่อนที่ของน้ำที่เกิดขึ้นจากทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ……..	17
2.9	ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า…..…….	19
2.10	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา……..	21
2.11	กลไกการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์……	35
3.1	เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแบบเซลล์เดี่ยว (Single cell)……..…..….	47
3.2	ลักษณะแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (ช่องทางการไหลของแก๊สแบบ Serpentine)…..	47
3.3	หน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test station)…….……....	48
3.4	แผนภาพระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม……	48
3.5	อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง……..	51
3.6	อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิของหน่วยให้ความชื้นทางด้านแคโทด (ซ้าย) และแอโนด (ขวา)……	51
3.7	ชุดวาล์วของระบบท่อนำส่งแก๊สของเซลล์เชื้อเพลิง……..	52
4.1	สมรรถนะและกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ….....	57
4.2	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ……..	58
4.3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ…….	61

ภาพที่ หน้า

4.4 สมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด..... 63

4.5 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม อัตราส่วนโดยอะตอม 1:0.5 ที่เตรียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด..... 63

4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงและไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด..... 65

4.7 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด..... 66

4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 67

4.9 ภาพถ่าย SEM/EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 70

4.10 สมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 72

4.11 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 72

4.12 สมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ..... 77

4.13 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ..... 77

ภาพที่ หน้า

4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ..... 78
4.15 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ..... 80
4.16 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 84
4.17 สมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 84
4.18 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 85
4.19 สมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ..... 87
4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ..... 87
4.21 สมรรถนะและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ต่างๆ..... 90
4.22 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ต่างๆ..... 91
4.23 ภาพถ่าย SEM/EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 92

ภาพที่ หน้า

4.24 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม ที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ที่ปริมาณต่างๆ..... 94
4.25 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม ที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ที่ปริมาณต่างๆ... 96
4.26 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 ที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ที่ปริมาณ 0 และ 50 พีพีเอ็ม..... 98
4.27 สมรรถนะและเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์..... 100
ก.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบระนาบของผลึก..... 113
ข.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี.. 116
ค.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 119

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

จากการเติบโตและการพัฒนาทางอุตสาหกรรม ทำให้ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างมาก แต่แหล่งพลังงานส่วนใหญ่ที่นำมาใช้ คือ ปิโตรเลียมและถ่านหินนั้นมีอยู่อย่างจำกัด และก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการค้นคว้า วิจัยและพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนหรือเทคโนโลยีในการแปรรูปพลังงานที่ใช้ทดแทนปิโตรเลียมและถ่านหินได้ โดยเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ถือเป็นทางเลือกหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในการแปรรูปพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าและความร้อนได้โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ ทำให้มีประสิทธิภาพสูง อีกทั้งยังมีความปลอดภัย สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้หลายชนิด โดยเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มได้รับความสนใจในการพัฒนาอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากเหมาะสมต่อการใช้งานในอุปกรณ์และเครื่องใช้ไฟฟ้าขนาดเล็ก เริ่มทำงานได้รวดเร็วที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ไม่เกิดปัญหาการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง และมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ [1, 2] แต่ปัญหาที่สำคัญประการหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ ความว่องไวต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนอยู่ในแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งผลิตจากการแปรรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงหรือออกซิเดชันบางส่วน

โดยทั่วไปในระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่ใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น แต่แพลทินัมมีราคาแพงและไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เมื่อทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงทางด้านแอโนด แม้ว่ามีปริมาณเล็กน้อยก็สามารถทำให้เกิดความสูญเสียต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมาก เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง โดยคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเข้าไปดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ดี ซึ่งทำให้ไปขัดขวางการดูดซับของไฮโดรเจนหรือมีพื้นผิวที่ว่างสำหรับการเข้าดูดซับของไฮโดรเจนน้อยลง ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้ลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเสื่อมสภาพ

ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบ ซึ่งวิธีการแก้ปัญหาความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี ดังต่อไปนี้ ปรับปรุงรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น การเพิ่มอากาศเข้าไปภายในเชื้อเพลิงที่ทำการป้อน การปรับปรุงโครงสร้างทางด้านแอโนดให้เป็นสองชั้น การทำงานที่อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือการใช้เมมเบรนในการแยกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น [3] ซึ่งวิธีที่กำลังได้รับการพัฒนา คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากวิธีนี้ให้ประสิทธิภาพที่ดีและเกิดปัญหาต่อเซลล์เชื้อเพลิงน้อย โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม อัลลอยด์ ซึ่งโลหะชนิดที่สองที่นำมาใช้มีส่วนช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่ำกว่าแพลทินัม เนื่องจากหมู่ไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำนั้นสามารถเกิดการดูดซับอยู่บนผิวของโลหะชนิดที่สองนี้ได้ดี จึงช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี

ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาและค้นคว้าวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์กันอย่างมาก และนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์มาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง โดยโลหะชนิดที่สองที่นำมาใช้มีหลายชนิด ซึ่งโลหะที่ได้รับความสนใจในการศึกษาอย่างมาก คือ โลหะรูทิเนียม (Ru) งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า สำหรับใช้งานทางด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เจือปนอยู่ในแก๊สเชื้อเพลิง ข้อดีของวิธีการเตรียมวิธีนี้ คือ ได้อนุภาคที่พอกพูนมีขนาดเล็กและเป็นเนื้อเดียวกัน แต่สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการเตรียม เช่น ชนิดและความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ ค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิ [1] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้

1.2 วัตถุประสงค์

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
2. หาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนทางด้านแอโนดที่ทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษารวบรวมข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมรูทิเนียมที่ภาวะต่างๆ ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จากนั้นวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ทำการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane and electrode assembly: MEAs) ขนาด 5 ตารางเซนติเมตร ที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมในเซลล์เชื้อเพลิง และศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากภาวะที่แตกต่างกันต่อประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางด้านแอโนดที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมในเซลล์เชื้อเพลิง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่ให้ประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

1.5 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
2. ทำการเลือกชนิดของโลหะที่เหมาะสมต่อการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน
3. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
4. จัดเตรียมสารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้สำหรับทำงานวิจัย และวางแผนการทำวิจัย
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอน ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
6. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาตัวแปรดังต่อไปนี้
   - อัตราส่วนโดยโมลอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม โดยอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมที่ศึกษา คือ 1: 0.5 ถึง 1: 2

- ความเข้มข้นของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก, รูทิเนียมคลอไรด์ และสารรีดิวซ์ โดยความเข้มข้นที่ศึกษา คือ 5-20 กรัมต่อลิตร
- ชนิดของสารรีดิวซ์ และตัวรองรับคาร์บอน

7. ทำการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ดังนี้
   - ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา
   - ลักษณะและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา
   - องค์ประกอบและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา
   - โครงสร้างและระดับความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา
   - พื้นที่ผิวที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา
8. เตรียมขั้วไฟฟ้าจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยวิธีการพ่น และเตรียมเยื่อแผ่นประกอบขั้วไฟฟ้า สำหรับศึกษาในหน่วยทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
9. ทดสอบและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางด้านแอโนดที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมในเซลล์เชื้อเพลิงด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจากกราฟโพลาไรเซชัน อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า
10. วิเคราะห์สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากปัญหาความต้องการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมและถ่านหินที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดการขาดแคลนและการเพิ่มสูงขึ้นของราคาเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและถ่านหินตามความต้องการ อีกทั้งเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและถ่านหินยังก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมอย่างมาก เพื่อแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นจึงได้มีการศึกษาเกี่ยวกับพลังงานในรูปแบบอื่นๆ ที่สามารถนำมาใช้ทดแทนพลังงานจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและถ่านหิน เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์แปลงพลังงานชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากให้พลังงานที่สะอาด มีประสิทธิภาพสูงและไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยรายละเอียดของเซลล์เชื้อเพลิงได้กล่าวในหัวข้อต่อไปดังนี้

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง [3]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) เป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ในการเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ ทำให้ไม่เกิดมลพิษทางอากาศ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาคือ น้ำและความร้อนเท่านั้น เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นเซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) เช่นเดียวกับแบตเตอรี่ โดยเซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ แต่มีความแตกต่างจากแบตเตอรี่ตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ อีกทั้งยังสามารถนำเซลล์เชื้อเพลิงที่ผลิตเป็นหน่วยเล็กๆ มาต่อเข้าด้วยกันในกรณีที่ต้องการเพิ่มกำลังการผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย ส่วนแบตเตอรี่นั้นเป็นตัวกักเก็บพลังงานในตัวเองและไม่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง

ระบบการทำงานโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยองค์ประกอบต่างๆ ที่ทำร่วมกัน ซึ่งต้องทำการออกแบบให้องค์ประกอบต่างๆ นี้สามารถทำงานร่วมกันได้อย่างเหมาะสม การออกแบบระบบการทำงานโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงนั้นค่อนข้างซับซ้อน และสามารถปรับเปลี่ยนไปตามชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและการประยุกต์ใช้งาน โดยระบบการทำงานโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยองค์ประกอบพื้นฐาน 4 ชนิด ดังต่อไปนี้ [4]

- ตัวแปรรูปเชื้อเพลิง (Fuel processor)

ทำหน้าที่แปลงเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำไปใช้งานได้ ยกเว้นกรณีที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ไม่ต้องใช้ตัวแปรรูปเชื้อเพลิง แต่ต้องติดตั้งตัวกรองเพื่อกรองสิ่งเจือปนออกจากแก๊สไฮโดรเจน ส่วนกรณีที่ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตจาก เมทานอล แกโซลีน ดีเซล และชีวมวล ต้องใช้รีฟอร์มเมอร์ (Reformer) เพื่อแปลงเชื้อเพลิงเหล่านี้ให้เป็นแก๊สผสมของไฮโดรเจนและสารประกอบคาร์บอน จากนั้นส่งแก๊สผสมจากตัวปรับปรุงไปแยกสิ่งเจือปน เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือซัลเฟอร์ ที่เตาปฏิกรณ์อีกเตาหนึ่งก่อนส่งไปยังชุดเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อป้องกันสิ่งเจือปนในแก๊สไปรวมตัวกับตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

- อุปกรณ์แปลงผันพลังงาน – ชุดเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell stack)

ชุดเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์แปลงพลังงาน โดยผลิตพลังงานไฟฟ้าในรูปของไฟฟ้ากระแสตรง (DC) จากปฏิกิริยาเคมีซึ่งเกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์โดยปกติให้แรงดันไฟฟ้าน้อยกว่า 1 โวลต์ เพื่อให้ได้กระแสและแรงดันไฟฟ้าสูงเพียงพอต่อการใช้งานต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์มาต่อกันอย่างอนุกรมเป็นชุดเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากชุดเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับจำนวนเซลล์ และกระแสไฟฟ้าขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวทั้งหมดของแต่ละเซลล์

- ตัวแปลงและปรับแต่งกระแสไฟฟ้า (Current inverters and conditioners)

ทำหน้าที่ปรับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งอยู่ในรูปไฟฟ้ากระแสตรง (DC) ให้เป็นไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) ที่สามารถใช้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าโดยทั่วไปได้

- ระบบนำความร้อนกลับมาใช้ใหม่ (Heat recovery system)

ระบบเซลล์เชื้อเพลิงในเบื้องต้นไม่ได้ใช้เพื่อผลิตความร้อน แต่เซลล์เชื้อเพลิงบางระบบผลิตความร้อนออกมาจำนวนมาก โดยเฉพาะเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง พลังงานความร้อนส่วนเกินนี้สามารถนำไปใช้ผลิตไอน้ำหรือน้ำร้อนหรือกระแสไฟฟ้าโดยผ่านกังหันแก๊สหรือเทคโนโลยีอื่นๆ ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมทั้งหมดของระบบอีกด้วย

เซลล์เชื้อเพลิงแบ่งออกเป็นหลายชนิดตามสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ชนิดของเชื้อเพลิง และอุณหภูมิในการทำงาน โดยการแบ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงตามสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นที่นิยมมากที่สุด ซึ่งแบ่งได้ดังต่อไปนี้ [5]

- เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอม

- เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง

โดยเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดนั้นมีทั้งข้อดี-ข้อเสียที่แตกต่างกัน จึงทำให้มีการคิดค้นเซลล์เชื้อเพลิงออกมาหลายชนิด โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มนั้นเป็นที่นิยมและได้รับความสนใจในการศึกษาอย่างมาก งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มในการศึกษา โดยกล่าวถึงรายละเอียดของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มในหัวข้อต่อไป

2.2 **เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม** (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มหรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากใช้งานง่าย ให้ความหนาแน่นพลังงานสูง น้ำหนักเบาและปริมาตรน้อยเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น โดยต้องการไฮโดรเจน ออกซิเจนจากอากาศ และน้ำเท่านั้นในการทำงาน ไม่ต้องใช้กรดหรือด่างเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 80 องศาเซลเซียส ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเริ่มต้นได้อย่างรวดเร็ว อุปกรณ์ในระบบสึกหรอน้อย ช่วงอายุการใช้งานนาน [6] แต่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูลทำให้มีราคาแพง และมีความว่องไวต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ดังนั้นจึงต้องใช้เตาปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นเพื่อลดคาร์บอนมอนนอกไซด์ในกรณีที่ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตจากแอลกอฮอล์ หรือเชื้อเพลิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ทำให้ราคาเพิ่มขึ้นอีก ปัจจุบันนักพัฒนากำลังคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่มีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์

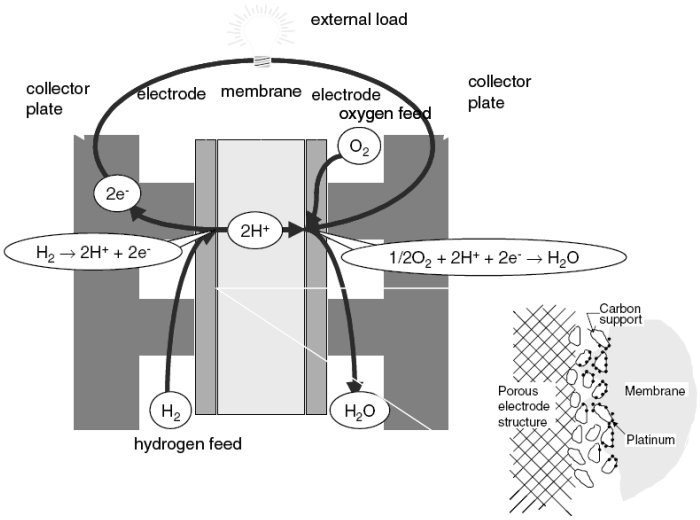
หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [7, 8] ซึ่งแสดงในภาพที่ 2.1 สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ ภายในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว คือ แอโนด (Anode) และ แคโทด (Cathode) ประกบติดกับเมมเบรน โดยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นเชื้อเพลิงเข้าทางขั้วแอโนดและป้อนแก๊สออกซิเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นสารออกซิแดนซ์เข้าทางขั้วแคโทด ที่ขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ของไฮโดรเจนได้เป็นอิเล็กตรอนและโปรตอน ดังสมการที่ 2.1 อิเล็กตรอนที่ได้วิ่งผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอกมายังขั้วแคโทดทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า ในขณะเดียวกันโปรตอนที่ได้แพร่ผ่านเมมเบรนไปยังขั้วแคโทด ที่ขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ระหว่างโปรตอนและอิเล็กตรอนที่ได้รับมาจาก

ขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและความร้อน ดังสมการที่ 2.2 โดยมีปฏิกิริยารวม แสดงดังสมการที่ 2.3

ปฏิกิริยาด้านแอโนด : $2H_2(g) \rightarrow 4H^+(aq) + 4e^-$ (2.1)

ปฏิกิริยาด้านแคโทด : $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$ (2.2)

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



ภาพที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [5]

2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ ที่สำคัญ คือ ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane electrode assembly, MEA) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Flow field plate) และตัวประสาน (Seal)

2.3.1 ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA) [9, 10]

ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนประกอบด้วย 2 ส่วนหลักๆ คือ ขั้วอิเล็กโทรดและเมมเบรน ซึ่งขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนเตรียมได้โดยการประกบขั้วอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนจำนวน 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด เข้ากับเมมเบรน แล้วทำการกดอัดด้วยเครื่องกดอัดที่อุณหภูมิและความ

ดันค่าหนึ่งเพื่อให้ส่วนประกอบทั้งหมดยึดติดกัน โดยรายละเอียดขององค์ประกอบหลักของขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน มีดังต่อไปนี้

2.3.1.1 **ขั้วอิเล็กโทรด** (Electrode)

ขั้วอิเล็กโทรดเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Reaction zone) ซึ่งบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาต้องประกอบด้วย 3 เฟส (Three-phase boundary) คือ แก๊ส อิเล็กโทรไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยา จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ ขั้วอิเล็กโทรดมีหลายประเภทด้วยกัน แต่ที่นิยมนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ ขั้วอิเล็กโทรดแบบพรุน (Porous electrode) โดยขั้วอิเล็กโทรดแบ่งออกเป็น 2 ส่วนดังนี้

- ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) [10, 11]

เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ทำหน้าที่เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องการไหลของแก๊ส (Flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ติดกันและเป็นเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ออกไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เป็นตัวนำไฟฟ้าเพื่อนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า อีกทั้งยังช่วยส่งผ่านความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เพื่อระบายความร้อนออกจากเซลล์ นอกจากนี้ยังเป็นตัวรองรับเชิงกล (Mechanical support) เพื่อป้องกันการซ้อนทับกันระหว่างขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนกับช่องการไหลของแก๊ส

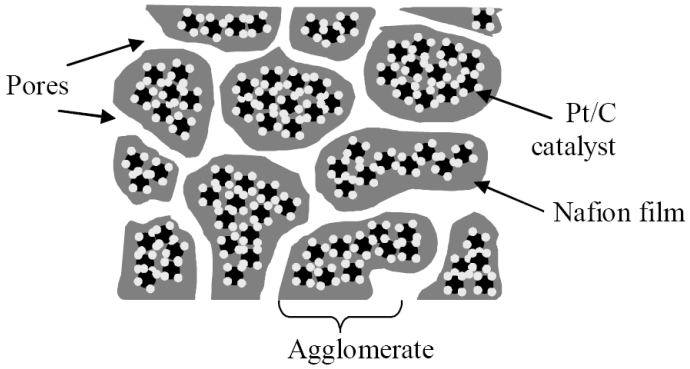
ชั้นแพร่ของแก๊สที่ดีต้องมีสมบัติดังนี้ คือ สามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความเป็นรูพรุนสูง แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีขนาดอนุภาคเล็กจึงไม่ควรใช้ชั้นแพร่แก๊สที่มีขนาดของรูพรุนสูงเกินไป และต้องมีความแข็งแรงพอที่สามารถช่วยให้เอ็มอีเอใช้งานได้ดีและมีความยืดหยุ่นเพียงพอในการรักษาสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีไว้ได้

- ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) [12]

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์โดยตรง จึงเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยโครงสร้างของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 2.2 ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีความหนาน้อย เพื่อให้มีการใช้ประโยชน์จากแพลทินัมได้มากที่สุดและเป็นการลดระยะทางของแก๊สเชื้อเพลิง อิเล็กตรอนและโปรตอน ที่เคลื่อนที่เข้าไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา มีความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารต่ำ เพื่อให้แก๊สเชื้อเพลิงเคลื่อนที่เข้าไปทำ

ปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้เพียงพอ นำไฟฟ้าและไอออนได้ดี มีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัมสูง โดยมีปริมาณแพลทินัมน้อยที่สุดเท่าที่สามารถใช้งานได้เพื่อเป็นการลดต้นทุน

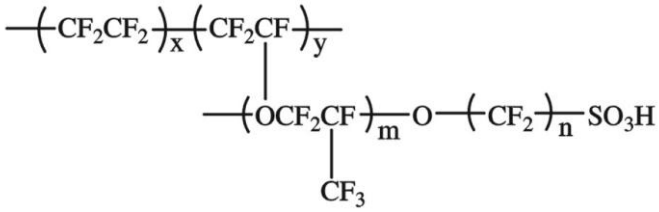
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือ นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มมากที่สุด คือ แพลทินัม (Pt) เนื่องจากแพลทินัมมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น แต่แพลทินัมนั้นมีราคาแพง และไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้แม้ว่ามีปริมาณที่น้อยมากในระดับพีพีเอ็ม ทำให้การศึกษาและพัฒนาการใช้แพลทินัมอัลลอยด์ได้ความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากช่วยลดต้นทุน และเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยกล่าวรายละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยาในหัวข้อ 2.6



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

2.3.1.2 เมมเบรน

เมมเบรนที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ เมมเบรนเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic membrane) หรือชื่อทางการค้าคือ เนฟิออนเมมเบรน (Nafion membrane) ซึ่งโครงสร้างของเมมเบรนชนิดนี้แสดงดังภาพที่ 2.3 โดยเมมเบรนที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีการนำประจุได้ดี แต่ทำหน้าที่เป็นฉนวนไฟฟ้า มีความยืดหยุ่นแม้อยู่ในภาวะที่แห้ง แข็งแรงสามารถรับแรงได้พอสมควร ยอมให้น้ำแพร่ผ่านข้ามเมมเบรนได้ดี แต่ไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่าน ทนทานต่อสารเคมี และมีความเสถียรต่อความร้อนและการควบคุมน้ำให้มีปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งเนฟิออนเมมเบรนแต่ละชนิดมีขนาดและความหนาที่แตกต่างกัน ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.1

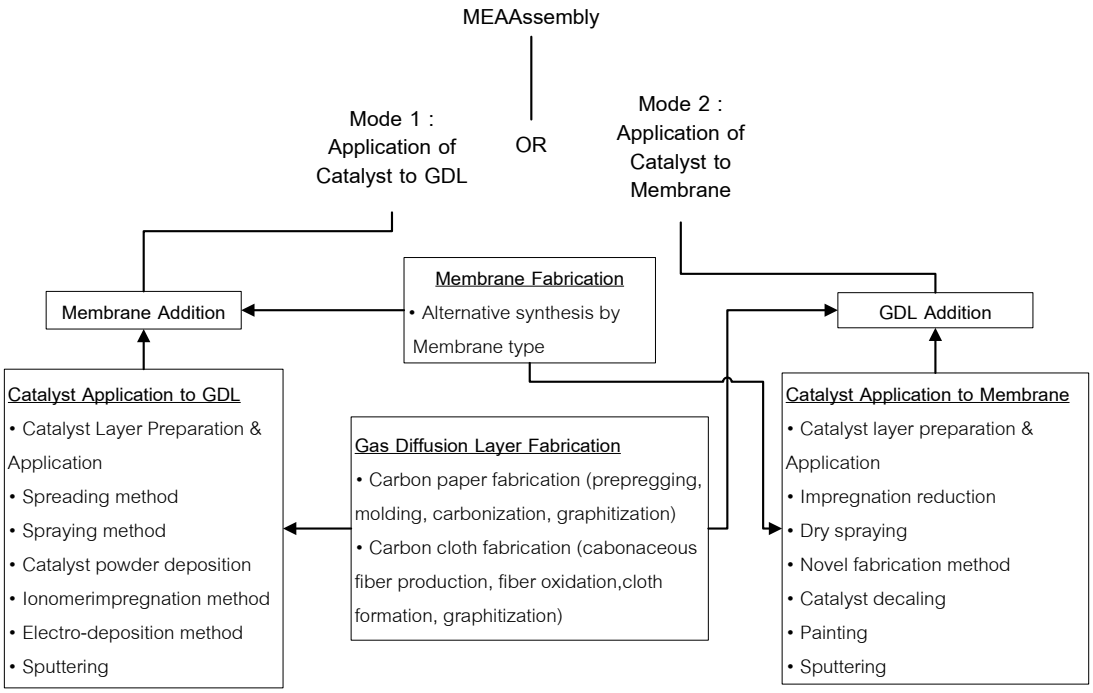


ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของเนฟิออนเมมเบรน [8]

ตารางที่ 2.1 ขนาดและความหนาของเมมเบรนชนิดต่างๆ [8]

ตัวแปรในโครงสร้าง	ชื่อทางการค้า	น้ำหนักสมมูล	ความหนา (ไมโครเมตร)
m=1, x=5-13.5, n=2, y=1	DuPont		
	Nafion 120	1200	260
	Nafion 117	1100	175
	Nafion 115	1100	125
	Nafion 112	1100	80
m=0, n=2-5, x=1.5-14	Asashi Chemicals Aciplex-S	1000~1200	25~100
m=0, n=2, x=3.6-10	Dow Chemical Dow	800	125

การเตรียมเอ็มอีเอสามารถเตรียมได้หลายวิธี [14] ซึ่งแต่ละวิธีมีองค์ประกอบและขั้นตอนการเตรียมที่แตกต่างกัน ทำให้เอ็มอีเอที่เตรียมได้มีสมบัติแตกต่างกัน ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง วิธีการเตรียมเอ็มอีเอ โดยแบ่งการเตรียมเป็น 2 วิธี คือ การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนชั้นแพร่แก๊สของขั้วอิเล็กโทรดแล้วจึงนำไปประกบกับเมมเบรน และการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนแล้วจึงประกบกับขั้วอิเล็กโทรด โดยข้อดีของการเตรียมวิธีแรกคือสามารถปกป้องเมมเบรนจากสารเคมีจำพวกตัวทำละลายในหมึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนวิธีที่สองนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับเมมเบรนโดยตรง ทำให้พื้นที่การสัมผัสของทั้ง 3 เฟส เพิ่มขึ้นและมีค่าความต้านทานของการถ่ายโอนประจุต่ำกว่า ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น วิธีการเตรียมเอ็มอีเอสามารถสรุปได้ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 วิธีการเตรียมเอ็มอีเอ [12]

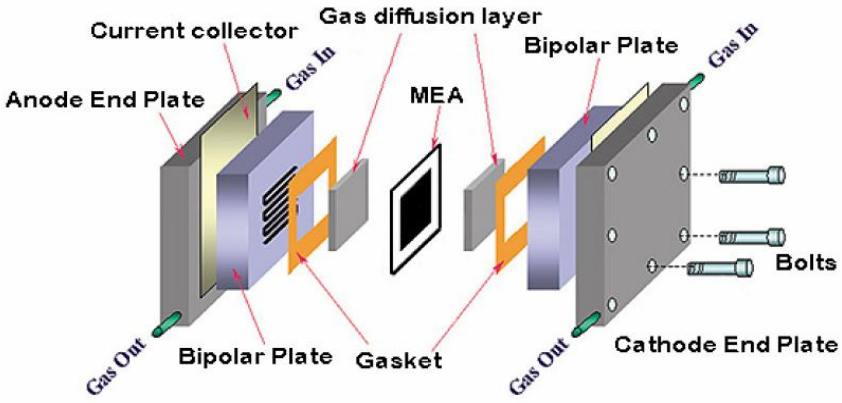
2.3.2 **แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า** (Current Collector Plate) [15]

เป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับหน่วยชั้นเซลล์เชื้อเพลิง (Stack cell) โดยทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ เป็นช่องทางการไหลและป้องกันการรั่วของแก๊ส ช่วยระบายความร้อนและจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา วัสดุที่นิยมนำมาผลิตเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสม โลหะ เป็นต้น

2.3.3 **ปะเก็น** (Seal)

ทำจากยางซิลิโคน มีหน้าที่เป็นตัวประสานให้บริเวณแผ่นช่องทางการไหลยึดติดกับเอ็มอีเอ

โดยองค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มจากที่กล่าวมาข้างต้น แสดงได้ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [16]

2.4 **เชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม** [17-20]

ไฮโดรเจนถือเป็นแหล่งพลังงานสำคัญที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด โดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนหรืออากาศนั้นได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและพลังงานความร้อน ซึ่งสามารถผลิตเป็นกระแสไฟฟ้าได้ อีกทั้งไฮโดรเจนยังเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่ใช้แล้วได้กลับคืนมา ทำให้ไม่เกิดภาวะการขาดแคลนเชื้อเพลิง

2.4.1 **สมบัติของไฮโดรเจน**

ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุด ซึ่งไฮโดรเจนในรูปของอะตอมเป็นองค์ประกอบในสารต่างๆ มากมายโดยเฉพาะในน้ำที่เป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่สุดของสิ่งมีชีวิต ที่พบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ แต่ไฮโดรเจนในรูปของโมเลกุล (แก๊สไฮโดรเจน) นั้นมีปริมาณจำกัด ดังนั้นเมื่อนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิง ต้องมีการใช้พลังงานรูปแบบอื่นๆ ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้มีปริมาณมากเพียงพอ ซึ่งพลังงานไฮโดรเจนที่ได้นี้ต้องก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดให้คุ้มค่าต่อการนำพลังงานมาใช้

2.4.2 **การผลิตไฮโดรเจน** (Hydrogen Production) [21]

การผลิตไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากแหล่งพลังงานหลายแหล่ง เช่น จากแก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน พลังงานนิวเคลียร์ หรือแหล่งทรัพยากรทดแทน โดยพลังงานที่ใช้ในการผลิตมากกว่า

พลังงานที่ได้รับจากการใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ดังนั้นจึงเลือกใช้พลังงานหมุนเวียนในการผลิตไฮโดรเจน เพื่อให้มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ โดยกระบวนการผลิตไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธีทั้งจากกระบวนการทางความร้อน (Thermal process) กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process) และกระบวนการทางชีวภาพที่ใช้แสง (Photobiological process) ซึ่งการผลิตไฮโดรเจนแต่ละวิธีสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในปริมาณต่างกัน สรุปได้ดังภาพที่ 2.6 โดยวิธีที่นิยมใช้ในการผลิตไฮโดรเจนอย่างแพร่หลาย มีดังต่อไปนี้

- กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

เป็นการผลิตไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากเนื่องจากให้ประสิทธิภาพสูง แต่มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูงเช่นเดียวกัน โดยกระบวนการผลิตเริ่มจากการที่มีเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ ถูกผสมกับไอน้ำที่อุณหภูมิสูงภายใต้ความดัน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น นิกเกิล โคบอลต์ และแอลคาไลน์ ช่วยในการทำให้เกิดปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่า Synthesis gas โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 2.4 ส่วนปฏิกิริยาในขั้นที่สองถัดจากกระบวนการรีฟอร์มมิง แสดงดังสมการที่ 2.5 คือ ปฏิกิริยา water gas shift ซึ่งปฏิกิริยานี้ช่วยเพิ่มไฮโดรเจนในระบบให้มากขึ้นและยังนำความร้อนที่เกิดขึ้นมาใช้ในปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.4 ได้อีกด้วย

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H_{298} = 206.2\ kJ/mol \qquad (2.4)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_{298} = -41.1\ kJ/mol \qquad (2.5)$$

- ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากสารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งใช้มีเทนเป็นส่วนใหญ่ โดยทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ 2.6 และสมการทั่วไปในการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ 2.7 โดยปฏิกิริยานี้เกิดเร็วกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิง

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H_{298} = -36\ kJ/mol \qquad (2.6)$$

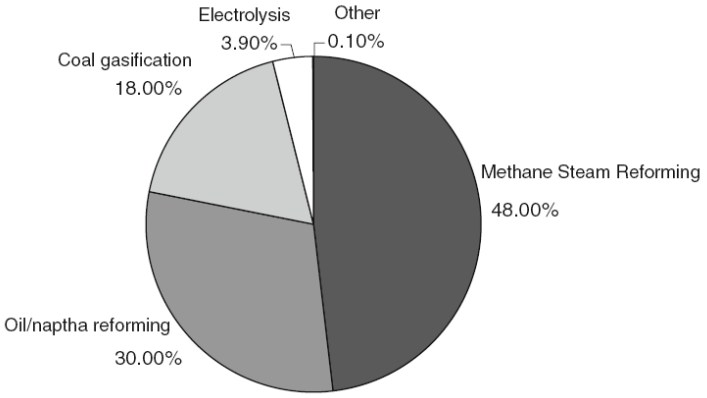
$$C_nH_m + \frac{1}{2}nO_2 \leftrightarrow nCO + \frac{1}{2}m\,H_2 \qquad (2.7)$$

- กระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification)

เป็นปฏิกิริยาการเผาไหม้ถ่านหินหรือชีวมวล ภายใต้ภาวะที่ใช้ออกซิเจนในปริมาณต่ำกว่าปริมาณสัมพันธ์ ที่อุณหภูมิและความดันสูง ทำให้โมเลกุลของคาร์บอนที่อยู่ในถ่านหินและชีวมวลเกิดการแตกตัว และเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ได้เป็นแก๊สผสมที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งในปัจจุบันได้ใช้ถ่านหินและชีวมวลสัมผัสกับไอน้ำโดยควบคุมปริมาณออกซิเจนหรืออากาศให้เหมาะสม ซึ่งแสดงได้ดังสมการที่ 2.8 [22]

$$Biomass + O_2(or H_2O) \rightarrow CO, H_2O, H_2, CH_4 \rightarrow tar + char + ash \quad (2.8)$$

การผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการผลิตทั้ง 3 วิธีที่กล่าวไปนั้นก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุของปัญหาสิ่งแวดล้อมและภาวะเรือนกระจก อีกทั้งเมื่อนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากการผลิตด้วยกระบวนการเหล่านี้มาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตไฮโดรเจนนั้นเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง จึงเป็นเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงและเกิดการเสื่อมสภาพไปได้ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการศึกษาถึงวิธีการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนอยู่ในแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงกันอย่างมาก โดยวิธีการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนอยู่ในแก๊สไฮโดรเจนได้อธิบายในหัวข้อต่อไป และนอกจากนี้ยังมีการศึกษาพัฒนาวิธีการผลิตไฮโดรเจนที่ไม่ก่อให้เกิดแก๊สทั้งสองชนิดนี้ แต่ยังพบว่ามีต้นทุนการผลิตที่สูงจึงยังมีการศึกษากันต่อไป



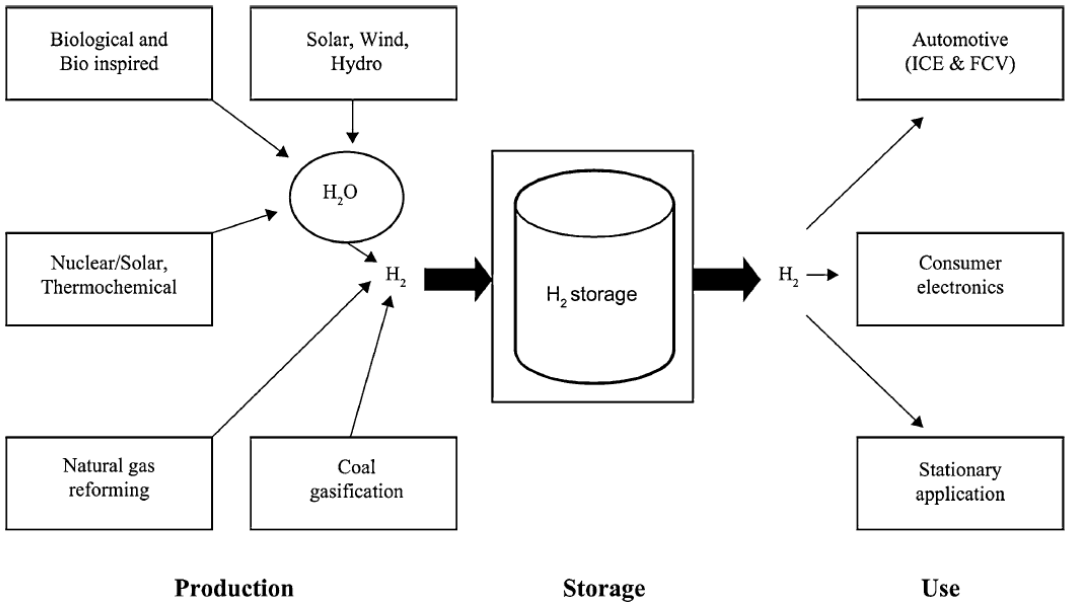
ภาพที่ 2.6 ปริมาณการผลิตไฮโดรเจนจากการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีต่างๆ [23]

2.4.3 **การจัดเก็บไฮโดรเจน** (Hydrogen Storage)

การจัดเก็บไฮโดรเจนสามารถเก็บได้ทั้งในรูปแบบของแก๊สไฮโดรเจน โดยเก็บในถังอัดความดันขนาดใหญ่บนดินและขนาดเล็กที่ทำจากวัสดุชนิดพิเศษที่เบาและทนแรงดันได้มากกว่า 200 บาร์ ส่วนการเก็บไฮโดรเจนเหลวนั้นต้องใช้พลังงานสูงจึงเหมาะกับการใช้งานที่ต้องการปริมาณไฮโดรเจนมาก ที่ปริมาตรจำกัด และการเก็บไฮโดรเจนในรูปของแข็งซึ่งสามารถใช้ตัวดูดซับเพื่อเก็บแก๊สไฮโดรเจนได้ ดังนี้

- Metal Hydrides เป็นตัวดูดซับและเก็บรักษาแก๊สไฮโดรเจนที่แตกตัวเป็นอะตอม และแพร่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของโลหะ ซึ่งสามารถปลดปล่อยออกมาได้เมื่อต้องการนำแก๊สไฮโดรเจนไปใช้ประโยชน์ โดยให้ความร้อนสู่ถังเก็บเพื่อให้ไฮโดรเจนหลุดออกจากโครงสร้างโลหะ วิธีนี้เป็นวิธีที่มีความปลอดภัยสูง ไม่ก่อให้เกิดอัคคีภัยได้ง่ายเมื่อถังเกิดความเสียหาย
- Carbon Nanostructures เป็นตัวดูดซับที่มีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนขนาดเล็กมาก สามารถกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนไว้ได้ที่อุณหภูมิห้อง

จากรายละเอียดที่กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปขั้นตอนการผลิต การเก็บรักษา และการนำไปใช้ประโยชน์ของแก๊สไฮโดรเจน ได้ดังภาพที่ 2.7



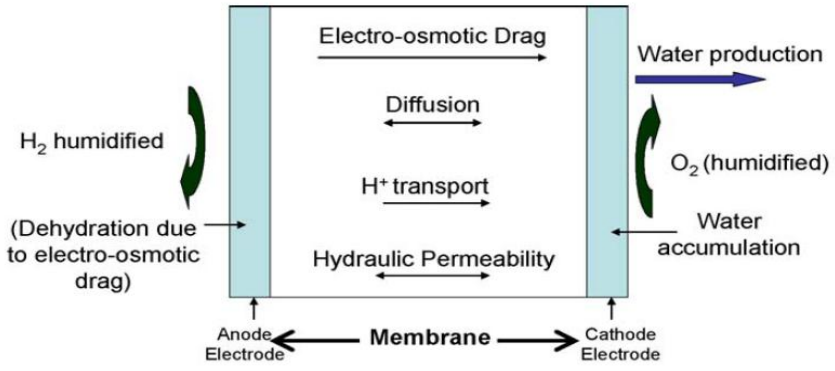
ภาพที่ 2.7 ขั้นตอนการผลิต การเก็บรักษา และการนำไปใช้ประโยชน์ของแก๊สไฮโดรเจน [23]

2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.5.1 ปริมาณน้ำ [11, 14]

ประสิทธิภาพในการนำโปรตอนของเมมเบรนขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในเมมเบรน ซึ่งโดยปกตินั้นเมมเบรนต้องชุ่มน้ำตลอดเวลาเพื่อให้น้ำเป็นตัวพาโปรตอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด การนำโปรตอนนั้นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น แต่ถ้ามีปริมาณของน้ำมากเกินไปที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับเมมเบรนส่งผลให้ขั้วอิเล็กโทรดถูกน้ำท่วม (Flooding) โดยน้ำเข้าไปอุดตันรูพรุนบนขั้วอิเล็กโทรด ทำให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง แต่ถ้ามีปริมาณของน้ำน้อยเกินไป ทำให้เมมเบรนแห้ง เกิดความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและอาจเกิดการแตกออกของเมมเบรน ทำให้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากันโดยตรง ทำให้เกิดความร้อนสูง ส่งผลให้เซลล์ถูกทำลายได้ ดังนั้นจึงต้องมีการจัดการน้ำในระบบให้เหมาะสมเพื่อให้มีความสามารถในการนำโปรตอนได้ดี โดยทิศทางการเคลื่อนที่ของน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 การเคลื่อนที่ของน้ำที่เกิดขึ้นจากทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [24]

จากภาพเห็นว่ามีน้ำอยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงในหลายๆ ส่วนด้วยกัน ซึ่งปริมาณน้ำที่มีอยู่นั้นเกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด กระบวนการให้ความชื้น (Humidification) ของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่เซลล์ อีกทั้งยังเกิดจากปรากฏการณ์ที่น้ำถูกพาจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดหรือที่เรียกว่า Electro-osmotic drag ซึ่งเมื่อทำงานไปสักระยะหนึ่งทำให้ปริมาณน้ำที่ขั้วแคโทดสูงมากขึ้น ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองมีปริมาณน้ำแตกต่างกัน ทำให้เกิดการแพร่ย้อนกลับของน้ำจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด หรือที่เรียกว่า Back diffusion แต่การแพร่ของน้ำภายในเซลล์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้ง

สองขึ้นอยู่กับความหนาของเมมเบรน โดยเมมเบรนที่บางต้องการน้ำหรือความชื้นน้อยกว่าเมมเบรนที่หนา และความสมดุลของปริมาณความชื้นที่ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง น้ำส่วนเกินภายในเซลล์เชื้อเพลิงถูกกำจัดออกจากเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยการระเหยและออกไปพร้อมกับสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

2.5.2 **อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง** [25, 26]

อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิสูง ทำให้ค่าโพลาไรเซชันทางเคมีลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับค่าคงที่ค่าหนึ่งของปฏิกิริยานั้นๆ ตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ 2.9

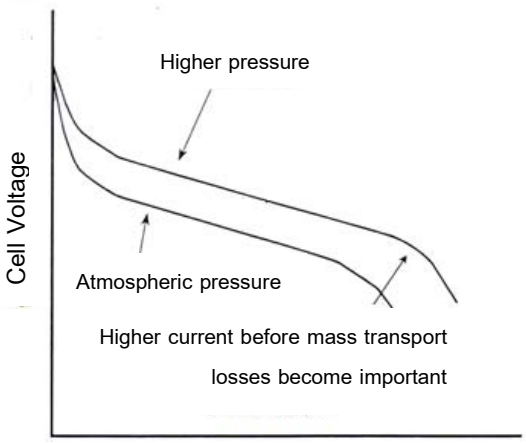
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (2.9)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตรา
A คือ ค่าคงที่ของการชนกันของโมเลกุล (แฟกเตอร์ของอาร์เรเนียส)
E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (จูลต่อโมล)
R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน)
T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

จากสมการที่ 2.9 พบว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตามอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นเช่นกัน ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูง ทำให้แก๊สเชื้อเพลิงมีพลังงานจลน์ (Kinetic energy) สูง เกิดการชนกันของโมเลกุลทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ดีขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิการทำงานสูงมากเกินไปส่งผลให้เกิดการสูญเสียน้ำที่บริเวณเมมเบรนภายในเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้ขาดความสมดุลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง และค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นจึงควรใช้อุณหภูมิให้เหมาะสมกับความสามารถในการทำงานสูงสุดที่เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มสามารถทำได้

2.5.3 **ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ** [2, 27]

จากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มขนาดเล็กสามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศจึงมีผลต่อประสิทธิภาพน้อย แต่ในเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 10 กิโลวัตต์ หรือใหญ่กว่าอาจต้องใช้ความดันสูงในการทำงาน เนื่องจากการใช้ความดันสูงทำให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินในการก่อกัมมันต์ (Activation over voltage) ที่ขั้วแคโทด ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และทำให้ค่าแรงดันวงจรเปิดสูงขึ้น เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอิสระกิบบ์ นอกจากนี้ยังทำให้ค่าโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นลดลงดังแสดงในภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า [25]

การเพิ่มความดันแก๊สโดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สที่เป็นสารออกซิแดนซ์มีผลทำให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่ามากขึ้น ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 2.10

$$\Delta E_{cell} = \left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left(\frac{P''}{P'}\right) \qquad (2.10)$$

เมื่อ ΔE_{cell} คือ ค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น (โวลต์)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่า 8.314 (จูลต่อโมล-เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่า 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)

P'' คือ ค่าความดันสุดท้าย (บาร์)

P' คือ ค่าความดันเริ่มต้น (บาร์)

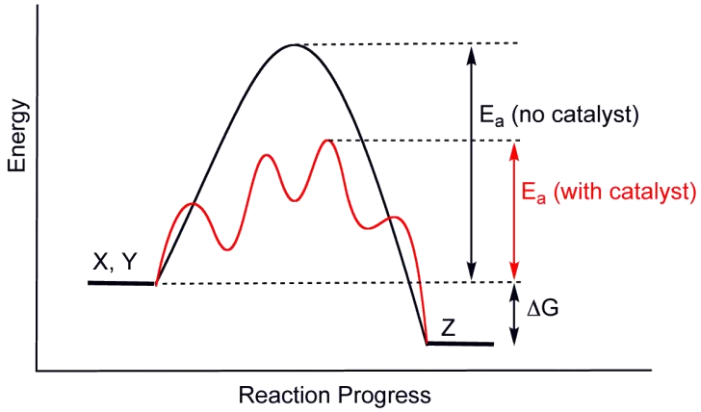
จากสมการที่ 2.10 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มควรทำงานที่ค่าความดันสูง (มีค่าอยู่ในช่วง 300-500 กิโลปาสคาล) ทั้งแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน แต่ในกรณีที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิแดนซ์ การใช้ความดันสูงสามารถช่วยลดปัญหาในการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้เนื่องจากเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิแดนซ์ทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนบริเวณขั้วอิเล็กโทรดลดลงเร็วกว่าการใช้ออกซิเจน ทำให้เกิดความแตกต่างของความดันระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทดมากกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

2.5.4 **ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา** [28]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเช่นเดียวกัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงนั้นไม่เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนเป็นไอออนที่อุณหภูมิปกติ จึงต้องมีตัวกระตุ้นเพื่อให้เกิดการแตกตัว เช่น การเพิ่มอุณหภูมิหรือการเติมสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดพลังงานกระตุ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ต้องเลือกให้มีความว่องไวและเหมาะสมต่อระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมากที่สุด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วย โดยรายละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อธิบายในหัวข้อต่อไป

2.6 **ตัวเร่งปฏิกิริยา** (catalysts) [29-32]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แต่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนไป ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั่นคือ ถ้าปฏิกิริยาใดมีระดับพลังงานกระตุ้นต่ำ ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ง่ายและเร็ว แต่ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นสูง ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ยากและช้า เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบทำให้ระดับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ แสดงดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [30]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ได้เป็น 3 ประเภท [32, 33] คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous catalysts) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) และเอนไซม์ (Enzyme) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก คือ สารเร่งปฏิกิริยา (Active component) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่ใช้สารจำพวกโลหะ เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม รูทิเนียม โคบอลต์และทังสเตน นอกจากนี้ยังประกอบด้วยตัวรองรับ (Support) [34] ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อย ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวต่ำและราคาแพง เพิ่มความแข็งแรงและความเสถียรให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยต้านทานการเกิดการรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน โดยทั่วไปตัวรองรับมีสมบัติดังนี้ เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด มีความแข็งแรงเชิงกล มีเสถียรภาพ มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน ซึ่งขึ้นกับการใช้งาน โดยการมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสูง และต้องมีราคาถูก เพื่อลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปในระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [35, 36] เนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น จึงยังเป็นโลหะที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันแม้ว่าแพลทินัมมีราคาแพง เพื่อใช้ประโยชน์จากตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากที่สุดและลดปริมาณการใช้แพลทินัมแต่ยังคงมีประสิทธิภาพที่ดีอยู่ จึงได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยากันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

กลไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง [4, 37] สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

1. การถ่ายเทมวลของสารตั้งต้น คือ แก๊สเชื้อเพลิง ซึ่งประกอบด้วยแก๊สผสมของไฮโดรเจนและไอน้ำ หรืออาจมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ด้วย และสารออกซิแดนซ์ ซึ่งประกอบด้วยแก๊สออกซิเจน แก๊สไนโตรเจน ไอน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น ผ่านไปยังพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนโดยอาศัยกระบวนการพาของแก๊ส (Convection)

2. จากนั้นสารตั้งต้นนี้เคลื่อนที่ผ่านขั้วอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนโดยอาศัยกระบวนการแพร่ (Diffusion) เข้าไปยังบริเวณพื้นผิวสัมผัสระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดและเมมเบรน

3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active site) เมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปถึงในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โมเลกุลของสารตั้งต้นถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) การดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ทำให้เกิดสารชนิดใหม่ขึ้น ในการเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับการดูดซับเชิงเคมี (Chemical adsorption) ซึ่งเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ในที่นี้เรียกโมเลกุลของสารตั้งต้นว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent)

4. การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้นั้นต้องประกอบด้วย 3 เฟส คือ โมเลกุลของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และสารอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาได้สารผลิตภัณฑ์ คือ น้ำ และประจุไฟฟ้า คือ โปรตอนและอิเล็กตรอน ที่ยังคงดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

5. การคายออก (Desorption) ของผลิตภัณฑ์และประจุไฟฟ้าจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลุดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย

6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังบริเวณพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดภายนอก ส่วนอิเล็กตรอนนั้นถูกส่งผ่านไปยังขั้วอิเล็กโทรดและโปรตอนถูกส่งไปยังเมมเบรน เพื่อให้โปรตอนแพร่ผ่านเมมเบรนไปยังอีกด้านหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิง

7. การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดภายนอกไปยังของไหล (Bulk fluid) โดยผลิตภัณฑ์แพร่ออกสู่เฟสของแก๊ส

เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ โดยขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นแพร่เข้าไปถึงแกนกลางลดลง ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไวที่อยู่บริเวณตอนกลางไม่ถูกใช้งาน ทำให้เกิดความสิ้นเปลือง การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ส่วนขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาจำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด เกิดการแข่งขันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยและมีค่าต่ำที่ภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

2.7 **การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา** [38]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงถือเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอีกปัจจัยหนึ่ง โดยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดอนุภาค การกระจายตัว ปริมาณโลหะ เป็นต้น ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น วิธีฝัง/การฝังแบบเปียก (Impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) วิธีคลุกเคล้า (Kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) วิธีการพอกพูนโดยใช้ไฟฟ้า (Electro deposition) และวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) เป็นต้น โดยแต่ละวิธีในการเตรียมนั้นมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติแตกต่างกัน จึงควรเลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับระบบที่ต้องการใช้งาน โดยในที่นี้ขอกล่าวถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) เท่านั้น หลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้ว ต้องทำการล้างเพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ซึ่งโดยปกติแล้วใช้น้ำ จากนั้นทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 องศาเซลเซียส และอาจทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป ถ้าทำ

การเผาภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ และเมื่อโลหะออกไซด์ถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น

- วิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) [39]

การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า การพอกพูนทางเคมี (Chemical deposition) เป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการพอกพูนโลหะลงบนพื้นผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับ การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าหมายถึงเทคนิคต่างๆ ในการเคลือบโลหะในสารละลายโดยไม่มีการให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอก โดยในกระการบวนการพอกพูนนั้นต้องนำชิ้นงานหรือตัวรองรับที่ต้องการพอกพูนจุ่มหรือใส่เข้าไปในภาชนะที่บรรจุสารละลายที่ใช้ในการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า สารละลายที่ใช้ในการพอกพูนประกอบด้วยสารละลายของไอออนของโลหะและสารรีดิวซ์ นอกจากนี้อาจมีการเติมสารเติมแต่ง (Additive) ทางเคมีชนิดอื่นๆ ลงไปด้วย เช่น สารเชิงซ้อน (Complexing agents) สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) สารเพิ่มความเสถียร (Stabilizer) และสารส่งเสริมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate promoter) เป็นต้น [40, 41] กระบวนการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานเป็นกระบวนการที่สามารถเกิดขึ้นได้เองโดยอัตโนมัติ (Autocatalytic) โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าระหว่างสารรีดิวซ์ (Reducing agent) และไอออนของโลหะ (Metal ion) ในสารละลาย เกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหรือปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยสารรีดิวซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้มีเลขออกซิเดชันของสารรีดิวซ์เพิ่มขึ้นและเกิดเป็นอิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา ส่วนไอออนของโลหะสามารถรับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากการออกซิไดซ์ของสารรีดิวซ์และเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้เลขออกซิเดชันของโลหะลดลงและเกิดเป็นโลหะที่การพอกพูนบนผิวชิ้นงานในลักษณะของฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน โดยฟิล์มที่เกิดขึ้นต้องมีสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ดี ทนต่อการกัดกร่อน และยึดติดได้ดี [42] ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 2.11 ถึง 2.13 โดยปฏิกิริยาทั้งสองเกิดขึ้นพร้อมกันและมีความสัมพันธ์กันทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งอิเล็กตรอนถือเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาที่มีความว่องไว (Active intermediate product) และการที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic reaction) มากเพียงใดขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย และชิ้นงานที่นำมาพอกพูนโลหะควรมีผิวหน้าที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic surface)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์

$$Red \longrightarrow Ox + ne^{-} \quad (2.11)$$

ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน

$$M^{n+} + ne^{-} \longrightarrow M \quad (2.12)$$

ปฏิกิริยารวม

$$Red + M^{n+} \longrightarrow Ox + M \quad (2.13)$$

การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้านั้นอาจไม่เป็นไปตามขั้นตอน เนื่องจากอาจมีผลิตภัณฑ์ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเจนหรือสารประกอบกับน้ำเกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา ทำให้เกิดการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ก่อนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน อีกทั้งวิธีนี้ยังมีข้อจำกัดของชิ้นงานที่ไม่ใช่โลหะหรือมีสมบัติเป็นฉนวน เช่น พลาสติก เซรามิก เป็นต้น จึงได้มีการศึกษาพัฒนาเพื่อปรับปรุงพื้นผิวชิ้นงานเหล่านี้ด้วยวิธีต่างๆ ให้ผิวหน้ามีความเหมาะสมต่อการพอกพูนของโลหะ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เทคนิคนี้มีการนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง โดยสามารถใช้งานได้ทั้งชิ้นงานที่เป็นฉนวน (Non-conductive material) กึ่งตัวนำ (Semiconductor) และโลหะ (Metal)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นจึงมีปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้ [43-45]

- **องค์ประกอบของสารละลาย**

ในสารละลายที่ใช้ในการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีองค์ประกอบสำคัญ คือ โลหะที่ต้องการพอกพูน และสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ใช้ควรเป็นโลหะที่สามารถเตรียมในรูปสารละลายได้ดี มีความเสถียรและสามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่าย ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเกลือของโลหะหรือสารประกอบเชิงซ้อน เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายสูงทำให้ขนาดอนุภาคสูงขึ้น นอกจากนี้อาจมีการเติมสารอื่นๆ เพื่อช่วยยับยั้งการตกตะกอนและเพิ่มความเสถียรให้กับระบบหรือเติมสารที่มีสมบัติเฉพาะอื่นๆ ที่ช่วยให้ระบบดีขึ้นได้

- **อัตราการพอกพูนโลหะ** (Deposition rate)

อัตราการพอกพูนโลหะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ในการพอกพูนโลหะจึงต้องทำการควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นให้มีค่าคงที่ตลอดการทดลอง เพื่อไม่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปอัตราการพอกพูนของโลหะที่ภาวะเหมาะสมมีค่าประมาณ 2-5 ไมโครเมตรต่อชั่วโมง

- **ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา**

ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาบอกถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุดบนผิวหน้าชิ้นงานที่ช่วยให้ปฏิกิริยาเริ่มเกิดขึ้น โดยมีความสัมพันธ์กับความเสถียรของสารละลายคือ ถ้าความเสถียรของสารละลายต่ำ การเกิดปฏิกิริยาเริ่มขึ้นได้ง่ายแม้ผิวหน้าชิ้นงานไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการพอกพูนโลหะเกิดได้ง่าย

- **ความเสถียรของสารละลาย** (Stability of plating solution)

ความเสถียรของสารละลายสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการพอกพูน โดยความเสถียรของสารละลายลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เกิดเป็นสารประกอบหรือตะกอนของโลหะได้ง่าย ทำให้อัตราการพอกพูนของโลหะลดลง ซึ่งการเพิ่มความเสถียรของสารละลายนั้นควรใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นไม่สูงมากนักและอาจเติมสารเคมีอื่นๆ เช่น สารเพิ่มความเสถียร เพื่อช่วยขัดขวางการเกิดตะกอนของโลหะ

- **สารรีดิวซ์** (Reducing agent)

สารรีดิวซ์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของโลหะในสารละลาย ต้องมีความรุนแรงและจำเพาะเจาะจงต่อปฏิกิริยานั้นๆ สามารถแตกตัวเพื่อให้อิเล็กตรอนได้ดี โดยปริมาณของสารรีดิวซ์ที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นอกจากนี้การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องการพอกพูนและสารรีดิวซ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.14

$$\Delta E = E_M - E_{Red} > 0 \qquad (2.14)$$

เมื่อ E_M คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย

E_{Red} คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

การใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปแบบอัตโนมัติและประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์นั้นส่วนหนึ่งเป็นผลจากค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ซึ่งช่วยให้สารรีดิวซ์แตกตัวได้ดี

- **อุณหภูมิและระยะเวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา**

อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอุณหภูมิและระยะเวลาในการเตรียมตัวเร่งนั้นส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่ง ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำ การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้อย่างช้าๆ ทำให้ได้ตัวเร่งที่มีขนาดใหญ่ ส่วนระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูนนั้น ถ้าระยะเวลาในการพอกพูนน้อย ทำให้มีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไม่เพียงพอ ส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อย แต่ถ้าใช้เวลาในการพอกพูนมากเกินไป ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาควรเลือกใช้อุณหภูมิและเวลาในการพอกพูนให้เหมาะสมกับระบบที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- **อายุการใช้งานของสารละลาย** (Solution life)

อายุการใช้งานของสารละลายแสดงถึงระยะเวลาสูงสุดที่สารละลายสามารถใช้งานได้ดี โดยอายุการใช้งานขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้งานและความรุนแรงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งพิจารณาจากปริมาณการพอกพูนของโลหะสูงสุดต่อปริมาณสารละลายที่ใช้หรือพิจารณาจากส่วนกลับของปริมาณโลหะในสารละลายที่เวลาเริ่มต้นจนสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งสิ่งที่สะสมพอกพูนในสารละลายที่เกิดจากปฏิกิริยา เช่น สารปนเปื้อนหรือตะกอนต่างๆ นั้นมีผลต่ออายุการใช้งานเช่นกัน ซึ่งถ้ากำจัดสิ่งเจือปนนี้ออกสามารถนำสารละลายกลับมาใช้งานได้อีก

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูนจึงควรใช้สารละลายเพียงครั้งเดียว เนื่องจากอาจมีองค์ประกอบหลักในสารละลายที่แตกต่างไปจากเดิม ซึ่งอาจต้องเติมองค์ประกอบเหล่านั้นในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องหรือใช้เครื่องมือวัดและควบคุมปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย ซึ่งวิธีนี้ใช้ในกระบวนการผลิตขนาดใหญ่มากกว่า ข้อดีของการใช้สารละลายเพียงครั้งเดียว คือ สามารถปรับปรุงองค์ประกอบและอัตราส่วนได้ แต่มีข้อเสียในเรื่องมูลค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์ โดยสารละลายที่ดีควรมีองค์ประกอบที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้านั้นมีทั้งข้อดีและข้อเสียหลายประการ ดังต่อไปนี้

ข้อดีของการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

- ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้า
- ชั้นโลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน
- การยึดเกาะของชั้นโลหะกับพื้นผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง
- กระบวนการไม่ซับซ้อน สามารถเคลือบโลหะได้โดยตรงบนผิวชิ้นงาน
- สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวน และสารกึ่งตัวนำได้
- ให้ชิ้นงานที่มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางเคมีเฉพาะตัว เมื่อมีการควบคุมองค์ประกอบของสารละลายและสภาวะที่แตกต่างกัน

ข้อเสียของการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

- ต้องเลือกใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าและควบคุมได้ยากกว่าการพอกพูนโดยใช้ไฟฟ้า

2.8 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [46-48]

เพื่อที่ให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพที่ดี การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีและมีความเหมาะสมเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก โดยต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

- **ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา**

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยพื้นฐานที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาสูง นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีขนาดอนุภาคเล็กเพียงพอที่สามารถเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี โดยพื้นผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักเรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ การหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถหาได้ 2 วิธี คือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) หรือ BET (Brunauer Emmett Teller method) และ วิธีการส่งผ่าน (Transmission method)

- **ระดับการกระจายตัวของโลหะ**

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะบนตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะจึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญไม่ต่างจากปัจจัยอื่นๆ โดยการที่โลหะมีการกระจายตัวที่ดีบนตัวรองรับนั้นทำให้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ไม่บดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา

- **ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง**

ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งที่มีปริมาตรรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น การหาปริมาตรรูพรุน (Pore volume) หาได้หลายวิธีแต่ที่ถูกต้องแม่นยำคือ วิธีฮีเลียม-ปรอท (Helium-mercury method) โดยทำการวัดปริมาตรของฮีเลียมซึ่งถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำฮีเลียมออกจากระบบและวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอีกครั้ง เนื่องจากปรอทไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ความดันบรรยากาศได้ แต่ฮีเลียมสามารถแพร่เข้าไปได้ ดังนั้นปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้นั้นมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรในส่วนที่เป็นของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างระหว่างปริมาตรทั้งสองเท่ากับปริมาตรของช่องว่างหรือรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.15

$$\varepsilon_P = \frac{V_P}{V_T} \tag{2.15}$$

เมื่อ ε_P คือ สัดส่วนช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาค

V_P คือ ปริมาตรของรูพรุนในอนุภาค

V_T คือ ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค

- **การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ**

นอกจากปริมาตรของรูพรุนแล้ว รัศมีของรูพรุนก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน โดยส่วนใหญ่ช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและมีเชื่อมต่อกันของรูพรุน ทำให้ยากต่อการหาการ

กระจายตัวของขนาดรูพรุน แต่สามารถวัดการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนได้ 2 วิธี คือ การคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) และ การแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ขนาดของรูพรุนสามารถแบ่งได้ดังนี้ [49]

1. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร เรียกว่า Macropores โดยโมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านจากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว
2. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร เรียกว่า Mesopores
3. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร เรียกว่า Micropores
4. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร เรียกว่า Sub-micropores

- **ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา** (Catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการวัดเชิงปริมาณที่บอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ โดยความว่องไวขึ้นกับธรรมชาติของสารเคมีนั้นๆ พื้นที่ผิว (ctive surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (Modifiers) ตัวส่งเสริม (Promoter) หรือตัวยับยั้ง (Inhibitors) ซึ่งสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยตัวปรับแต่งเหล่านี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

- **สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา** (Catalyst Selectivity)

คือ ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบทำให้เกิดปฏิกิริยาในเส้นทางหนึ่ง (Reaction pathway) มากกว่าเส้นทางอื่นๆ ทั้งหมด โดยเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการและทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) น้อยที่สุด การที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างมากสำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

- **ความเสถียร** (Stability) **หรือ อายุการใช้งาน** (Lifetime)

ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนเสื่อมสภาพเนื่องจากการสูญเสียความว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยที่ไม่เสื่อมสภาพ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรคำนึงถึงความเสถียรด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและ

ปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก

2.9 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [3]

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม แพลเลเดียมนั้นสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย ส่วนโลหะชนิดอื่นนั้นมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเช่นเดียวกัน แต่ในภาวะที่เป็นกรดนั้น โลหะมีตระกูลมีความเสถียรและทนต่อการกัดกร่อนได้ดีที่สุดและโลหะแพลทินัมยังมีค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (Exchange current density, i_o) สูงประมาณ 10^{-3} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร [3] จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า ด้วยเหตุนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล นั่นคือ แพลทินัมมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Hydrogen oxidation reaction : HOR) ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เกิดขึ้นทางด้านแอโนดบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนนี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนอย่างมาก ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนทางด้านแอโนด แสดงดังสมการที่ 2.16 และ 2.17

ในสารละลายกรด

$$\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H^+ + e^- \qquad (2.16)$$

ในสารละลายด่าง

$$\frac{1}{2}H_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + e^- \qquad (2.17)$$

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเกิดขึ้น 3 ขั้นตอนดังนี้

1. Adsorption step ในขั้นนี้เกิดการดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. Hydration/ionization step ขั้นตอนที่สองนี้เป็นขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ดูดซับอยู่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

3. Desorption step ในขั้นสุดท้ายนี้เป็นขั้นตอนการคายซับ โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคายซับออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและส่งผ่านไปยังอิเล็กโทรไลต์

การเกิดปฏิกิริยาของทั้งสามขั้นตอนนี้ต้องมีความสมดุลกัน เนื่องจากถ้าเกิดความไม่สมดุลกันขทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เช่น ถ้าเกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี แต่ขั้นตอนการคายซับออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ดี ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่หลุดออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาและมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพของระบบลดลง

กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในสารละลายกรดเริ่มจากขั้นตอนการแตกตัวและดูดซับของไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.18 ซึ่งเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา จากนั้นเกิดปฏิกิริยาและถ่ายโอนประจุ ดังสมการที่ 2.19

$$H_2 + 2Pt \longrightarrow 2Pt - H_{ads} \tag{2.18}$$

$$2Pt - H_{ads} \longrightarrow 2Pt + 2H^+ + 2e^- \tag{2.19}$$

2.10 ผลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ส่วนใหญ่ได้มาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีนี้มักมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่ ทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ไม่สูงมากนัก ถ้านำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้นี้มาเข้าสู่ระบบของเซลล์เชื้อเพลิง มีผลต่อประสิทธิภาพของระบบของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก เนื่องจากโลหะแพลทินัมไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีปริมาณมากกว่า 10 พีพีเอ็ม แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง [50-52] แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงนั้นดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ที่ภาวะมาตรฐานไฮโดรเจน (V/SHE) ในทางทฤษฎีคาร์บอนมอนอกไซด์จึงควรถูกกำจัดออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาตามการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ศักย์ไฟฟ้านี้ แต่เนื่องจากการดูดซับอย่างแข็งแรงของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะแพลทินัม ทำให้กำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก [53] ส่งผลให้ปริมาณแพลทินัมที่เร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากมีคาร์บอนมอนอกไซด์ยึดเกาะแพลทินัมไปขัดขวางการดูดซับของไฮโดรเจน

การดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ [54] คือ

- การดูดซับแบบ Linearly bonded เกิดการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 โมเลกุลบนบริเวณพื้นผิวของโลหะแพลทินัม 1 ตำแหน่ง แสดงดังสมการที่ 2.20
- การดูดซับแบบ Bridge-bonded คาร์บอนมอนอกไซด์ 1 โมเลกุลต้องการพื้นผิวของโลหะแพลทินัมในการดูดซับ 2 ตำแหน่ง ดังสมการที่ 2.21

$$Pt + CO \longrightarrow \overset{CO}{\underset{|}{Pt}} \tag{2.20}$$

$$2Pt + CO \longrightarrow \overset{CO}{\overset{\wedge}{Pt}}Pt \qquad (2.21)$$

นอกจากนี้ยังมีผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปนอยู่ในแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง ซึ่งโดยปกติการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 25 นั้นไม่ส่งผลกระทบต่อเซลล์เชื้อเพลิง แต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปนอยู่นี้สามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ ดังสมการที่ 2.22 และ 2.23 ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยไปลดปฏิกิริยาการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในด้านขั้วแอโนดเช่นกัน

$$Pt + H_2 \longrightarrow 2Pt - H_{ads} \qquad (2.22)$$

$$CO_2 + 2Pt - H_{ads} \longrightarrow Pt - CO_{ads} + H_2O + Pt \qquad (2.23)$$

2.11 การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากแก๊สเชื้อเพลิง [55-57]

เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นมีส่วนทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเป็นอย่างมาก จึงมีความจำเป็นที่ต้องหาทางกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งวิธีการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถทำได้หลายวิธีดังต่อไปนี้

- **ปรับปรุงรีฟอร์มเมอร์ (reformer) ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น**

โดยทั่วไปรีฟอร์มเมอร์ส่วนใหญ่ผลิตไฮโดรเจนโดยมีคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่ปริมาณ 50 พีพีเอ็มหรือน้อยกว่า จึงได้มีการออกแบบรีฟอร์มเมอร์ชนิดใหม่ให้มีส่วนประกอบภายในกระบวนการ เช่น ชิฟท์ คอนเวอร์เตอร์ (Shift convertor), ซีเล็กทีฟออกซิไดเซอร์ (Selective oxidizer) ที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอนการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งวิธีนี้มีความยุ่งยากซับซ้อนและทำให้ราคาสูงขึ้น อีกทั้งถึงแม้ทำการปรับปรุงรีฟอร์มเมอร์แล้วนั้นยังคงยากสำหรับการควบคุมให้มีคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณน้อยได้ในขณะเริ่มต้นทำงาน

- **การเพิ่มอากาศเข้าไปภายในเชื้อเพลิงที่ทำการป้อน**

วิธีการนี้ใช้สำหรับระบบที่มีอากาศเข้าไปเชื้อเพลิงน้อยกว่าร้อยละ 2 โดยแก๊สออกซิเจนที่อยู่ในอากาศที่เพิ่มเข้าไปนั้นช่วยลดระดับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยปริมาณ

คาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากกระบวนการรีฟอร์มมิงลดลงได้โดยการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาเปลี่ยนแก๊สเป็นน้ำ (Water gas shift reaction)

- **การปรับปรุงโครงสร้างทางด้านแอโนดให้เป็นสองชั้น**

เพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มมีความทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากขึ้นนั้นสามารถทำได้โดยการปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การทำเป็นคอมพอสิต (Composite) หรือการทำชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาสองชั้น (Double-layer) โดยออกแบบให้คาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีในชั้นแรกซึ่งแยกออกจากชั้นของการเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจนกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ทำให้คาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เข้าไปบดบังการดูดซับของไฮโดรเจน

- **ให้เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิสูง**

การเพิ่มอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มให้สูงกว่า 100 องศาเซลเซียส ทำให้มีประสิทธิภาพของระบบดีขึ้นและช่วยปรับปรุงความทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยทำให้การปกคลุมของคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แต่วิธีนี้มีผลเสียต่อเมมเบรนโดยตรง โดยทำให้ระยะเวลาการใช้งานของเมมเบรนลดลง

- **การใช้เมมเบรนในการแยกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์**

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิสูงนั้นทำให้อายุการใช้งานของเมมเบรนลดลงและการควบคุมให้เมมเบรนชุ่มชื้นทำได้ยาก จึงได้มีการพัฒนาให้เมมเบรนสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ โดยการโดปเมมเบรนด้วยพอลิเบนซิมิดาโซ (Polybenzimidazole) ช่วยให้เมมเบรนมีความเสถียรทางเคมีและเชิงกลที่อุณหภูมิสูง แต่ยังคงมีปัญหาเกี่ยวกับอายุการใช้งานและการจัดการน้ำ นอกจากนี้ยังมีการใช้เมมเบรนในการแยกไฮโดรเจนออกจากแก๊สผสม เช่น แพลเลเดียมเมมเบรน (Palladium membrane) แต่ยังมีราคาแพงสำหรับการนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

- **การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์**

วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้และทำการศึกษากันอย่างมาก เนื่องจากวิธีนี้ให้ประสิทธิภาพที่ดีและก่อให้เกิดปัญหาต่อเซลล์เชื้อเพลิงน้อย โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์ ซึ่งโลหะชนิดที่สองที่นำมาใช้มีส่วนช่วยให้เกิดการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่ำกว่าแพลทินัม เนื่องจากหมู่ไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำที่อยู่ในเมมเบรนหรือไอน้ำในหม้อ

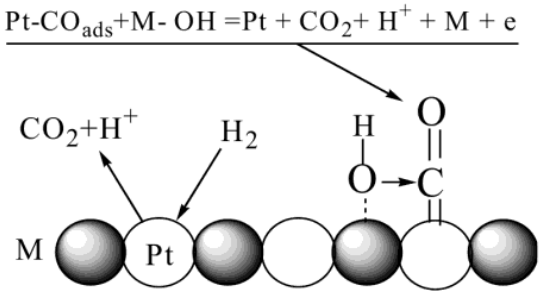
ความชื้น ดูดซับอยู่บนผิวของโลหะชนิดที่สองนี้เกิดเป็น M-OH ซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดของออกซิเจนที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม จึงช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า Bifunctional effect โดยการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.24-2.26 และภาพที่ 2.11

$$M + H_2O \longrightarrow M - OH + H^+ + e^- \quad (2.24)$$

$$Pt + CO \longrightarrow Pt - CO \quad (2.25)$$

$$Pt - CO + M - OH \longrightarrow Pt + M + CO_2 + H^+ + e^- \quad (2.26)$$

โดย M คือ โลหะชนิดที่สอง เช่น รูทิเนียม (Ru) แพลเลเดียม (Pd) ดีบุก (Sn) เหล็ก (Fe) เป็นต้น



ภาพที่ 2.11 กลไกการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ [3]

นอกจากนี้โลหะชนิดที่สองที่นำมาใช้ ยังมีส่วนช่วยให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าของแพลทินัมจากการเหนี่ยวนำของอะตอมของรูทิเนียมและโลหะอื่นๆ เพื่อช่วยปรับปรุงกระบวนการดูดซับของแพลทินัม ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเรียกการเกิดปรากฏการณ์นี้ว่า Electronic effect การเกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าส่งผลต่ออันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่งที่ว่าง 5d (5d band vacancies) ของแพลทินัม ทำให้ไม่มีอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง 5d ของแพลทินัม ส่งผลให้พันธะระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับแพลทินัมอ่อนลง พลังงานในการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง การปกคลุมของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจึงน้อยลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของไฮโดรเจนดีขึ้น

โลหะชนิดที่สองที่นำมาใช้ควบคู่กับโลหะแพลทินัมในรูปแบบของอัลลอยด์หรือการพอกพูนร่วมมีหลายชนิด เช่น รูทิเนียม (Ru) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) แพลเลเดียม (Pd) เป็นต้น ซึ่งโลหะที่ได้รับความสนใจในการศึกษาอย่างมาก คือ โลหะรูทิเนียม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้โลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ในการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มทางด้านแอโนดต่อไป

2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Luis และคณะ [58] ศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C PtFe/C PtMo/C และ PtW/C ที่ด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนโดยมีคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่ โดยใช้เทคนิคโพลาไรเซชันในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ไซคลิกโวลแทมเมทรี และเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่าประสิทธิภาพของระบบลดลงเมื่อป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่เข้าสู่ระบบทางด้านแอโนด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมสามารถทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุด

Wang และคณะ [59] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมด้วยวิธีการรีดักชันทางเคมี และผลของภาวะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการกำจัดด้วยความร้อนต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะของแก๊สเฉื่อยมีประสิทธิภาพดีกว่าในภาวะของอากาศ และลำดับในการเติมสารรีดิวซ์มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาทางความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด

Hui และคณะ [60] ศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางด้านแอโนด ที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์แตกต่างกัน (0–1000 พีพีเอ็ม) พบว่าเมื่อทำการป้อนไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้าสู่ระบบทางด้านแอโนด ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open-circuit voltage, OCV) สูงและมีค่าความหนาแน่นพลังงานสูงที่สุด แต่เมื่อแก๊สที่ป้อนมีคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่ ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เนื่องจากไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน โดยประสิทธิภาพนั้นยิ่งลดลง เมื่อมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ

Park และคณะ [61] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม (Pt/Ru) ด้วยวิธีการเตรียมที่ต่างกัน คือ สังเคราะห์โดยวิธีการรีดักชันร่วมและวิธีการพอกพูนตามลำดับ และทำการวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Ru พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Ru ทุกชนิดที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นอัลลอยด์และมีการกระจายตัวที่ดีบนตัวรองรับคาร์บอน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการรีดักชันร่วมมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนตามลำดับ สำหรับปฏิกิริยาการออกซิเดชันของเมทานอล แต่ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Ru ที่เตรียมทั้งสองวิธีนั้นใกล้เคียงกัน

Lizcano-Valbuena และคณะ [62] อธิบายผลของการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอลที่ได้จากการประเมินผลในกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ โดยได้เสนอว่า ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบเท่านั้น แต่ยังขึ้นกับวิธีการเตรียม การบำบัดตัวเร่งหลังจากการเตรียม และชนิดของเกลือของโลหะที่ใช้ จากผลที่ได้พบว่าขนาดอนุภาคไม่สำคัญเท่ากับการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคบนตัวรองรับ

Ermete และคณะ [63] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมบนตัวรองรับคาร์บอน (PtRu/C) โดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (BET) และการทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม จากผลการทดสอบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt/C) และรูทิเนียม (Ru/C) และมีระยะห่างระหว่างผลึกลดลงตามปริมาณโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมบริสุทธิ์ ส่วนการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นเชื้อเพลิง พบว่าประสิทธิภาพลดลงเมื่อปริมาณคาร์บอนในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่ 100 พีพีเอ็ม และอากาศเป็นเชื้อเพลิง พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพดีที่สุดที่อัตราส่วนโดยอะตอมของรูทิเนียมเท่ากับ 0.63

Garcia และคณะ [64] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ของ $Pt_{80}Ru_{20}$ $Pt_{80}Os_{20}$ และ $Pt_{85}Co_{15}$ บนตัวรองรับคาร์บอน ในสารละลายเปอร์คลอริก 0.1 โมลต่อลิตร ที่ใช้ในการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแบบฟูเรียร์ (FTIR) โดยทำการเปรียบเทียบผลที่ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า พบว่าผลที่ได้จาก FTIR สามารถยืนยันการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้ทราบถึงค่าความว่องไวของปฏิกิริยา จึงสามารถทำนายพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มได้ โดยการดูดซับของ

คาร์บอนมอนอกไซด์เกิดแบบเชิงเส้นตรง (Linear adsorbed CO) เป็นส่วนใหญ่ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_{80}Os_{20}$ และ $Pt_{85}Co_{15}$ มีหมู่ COH เกิดขึ้นด้วย โดยศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นในการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอัลลอยด์มีค่าต่ำกว่าแพลทินัมบริสุทธิ์

Garcia และคณะ [65] ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/แพลทินัมบนคาร์บอน (PdPt/C) และแพลเลเดียม/แพลทินัม/รูทิเนียมบนคาร์บอน (PdPtRu/C) ที่ใช้งานด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ปน 100 ppm เป็นเชื้อเพลิง ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.4 มิลลิกรัมของโลหะ/ตารางเซนติเมตร โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูญเสียไปน้อยกว่า 200 มิลลิโวลต์ ที่ 1 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเทียบกับการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง

Leng และคณะ [66] ศึกษาความทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน (Pt/C PtRu/C และ PtSn/C) ที่ใช้งานด้านแอโนด ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C ที่อุณหภูมิการทำงานต่างกันในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ พบว่าสำหรับการออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมร้อยละ 4 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtRu/C และ PtSn/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นแตกต่างกัน และอุณหภูมิในการทำงานมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นอย่างมาก จึงได้เสนอว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสามารถใช้ประเมินความทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ต่างกัน

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

วัสดุและสารเคมี	บริษัท
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนทางการค้า (Pt/C catalyst, 20%wt Pt on Vulcan XC-72)	E-tek
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมรูทิเนียมบนตัวรองรับคาร์บอนทางการค้า (PtRu/C catalyst, 20%wt PtRu alloy 1:1 atomic ratio on Vulcan XC-72)	Fuel cell store
3. กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก (Hexachloroplatinic acid hydrate: H_2PtCl_6, 98%)	Fluka
4. รูทิเนียมคลอไรด์ (Ruthenium chloride hydrate: $RuCl_3$, 98%)	Aldrich
5. พอลิเตตระฟลูออโรเอทธิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%)	Aldrich
6. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodiumborohydride: $NaBH_4$)	Alcan
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH)	Ajax
8. 2-โพรพานอล (2-propanol: C_3H_7OH)	Fluka
9. 1,2-ไดเมทอกซีอีเทน (1,2-dimethoxy ethane)	Aldrich
10. สารละลายเนฟิออน (Nafion 117 solution, 5%)	Fluka
11. ฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde: HCHO, 40%)	Carlo Erba
12. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide: H_2O_2, 30%)	Carlo Erba
13. กรดฟอร์มิก (Formic acid: HCOOH, 98%)	Lab-scan
14. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid: H_2SO_4, 98%)	Lab-scan
15. กรดไนตริก (Nitric acid: HNO_3, 98%)	Lab-scan
16. เมมเบรน (Nafion 115 membrane)	Dupont
17. เมทานอล (Methanol: CH_3OH, 98%)	Lab-scan
18. ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth)	E-tek
19. ผงคาร์บอนวัลแคน (Vulcan XC-72 carbon powder)	Carbot
20. อะเซทธิลีนแบล็ก (Acethylene black, HICON BLACK 50P)	TPI

วัสดุและสารเคมี (ต่อ)	บริษัท
21. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen: H_2, 99.999%)	Praxair
22. แก๊สออกซิเจน (Oxygen: O_2, 99.999%)	Praxair
23. แก๊สไนโตรเจน (Nytrogen: N_2, 99.99%)	Praxair
24. แก๊สไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ppm (Hydrogen/ 100 ppm Carbonmonoxide)	Praxair
25. อุปกรณ์ประกอบเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell hardware, working area 5 cm^2)	Electrochem
26. กระดาษกรอง เบอร์ 42	Whatman
27. น้ำปราศจากไอออน (DI water)	
28. แผ่นเทฟลอน	

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ตู้อบ (Oven)
2. โถดูดความชื้น
3. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
4. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath)
5. ไมโครปิเปต (Micro pipette)
6. เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ
7. เครื่อง Spray gun รุ่น 175 ของบริษัท Crescendo ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
8. เครื่อง Compression Mold รุ่น LP 20 ของบริษัท Labtech ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น JSM 5800 LV ของบริษัท Jeol ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 ของบริษัท AUTOLAB ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น D8 Discover ของบริษัท Bruker AXS คณะธรณีวิทยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า [45]

1. นำผงคาร์บอนวัลแคนที่ใช้เป็นตัวรองรับ ปริมาณ 0.1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ เติมน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร และ 2-โพรพานอล ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ทำการกวนผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 20 นาที
2. เติมสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก (H_2PtCl_6) และรูทิเนียมคลอไรด์ ($RuCl_3$) ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร โดยใช้ปริมาณตามอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมที่ใช้ศึกษาและกวนผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที
3. ปรับค่าความเป็นกรด-เบส ของสารละลายให้ได้ประมาณ 9 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
4. จากนั้นเติมฟอร์มัลดีไฮด์ซึ่งใช้เป็นสารรีดิวซ์ ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร ภายใต้ภาวะที่มีการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. ทำการกรองและล้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน
6. นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาบด และนำไปศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดอนุภาค การกระจายตัว ปริมาณของโลหะแต่ละชนิดบนตัวรองรับคาร์บอนโดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) และ Scanning Electron Microscope (SEM)

3.4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

โดยทำการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งปัจจัยที่ทำการศึกษามีดังต่อไปนี้

3.4.2.1 **ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียม**

ในการทดลองจะทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.1 โดยศึกษาผลของอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 4 อัตราส่วน ดังนี้ คือ ที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียม (Pt:Ru) เท่ากับ 1:0.5 1:1 1:1.5 และ 1:2 โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกและรูทิเนียมคลอไรด์เท่ากันที่ 10 กรัมต่อลิตร ในทุกอัตราส่วน และใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.4.2.2 **ศึกษาผลของการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอน**

ในการศึกษาผลของการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนนั้นจะทำการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.1 โดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.1 และใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดผสมของกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริก ก่อนที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับคาร์บอนโดยไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด โดยวิธีการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนนั้นทำตามขั้นตอนในงานวิจัยของศราวลี ธนศิลป์ [46] จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.4.2.3 **ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ**

ในการศึกษาจะทำการทดลองโดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.1 โดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.1 และตัวรองรับคาร์บอนที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.2 โดยจะใช้สารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นที่ศึกษาดังนี้ 5 10 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตร ซึ่งแต่ละความเข้มข้นจะมีปริมาณโลหะรูทิเนียมเท่ากัน แต่มีปริมาณน้ำที่ใช้เป็นตัวทำละลายแตกต่างกัน โดยใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.4.2.4 **ศึกษาผลของชนิดของสารรีดิวซ์**

การศึกษาผลของชนิดของสารรีดิวซ์จะทำการทดลองโดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.1 โดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.1 ตัวรองรับคาร์บอนที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.2 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.3 โดยจะศึกษาถึงผลของชนิดของสารรีดิวซ์ทั้ง 3 ชนิดดังนี้ ฟอร์มัลดีไฮด์ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ และกรดฟอร์มิก ซึ่งสารรีดิวซ์แต่ละชนิดจะใช้ในปริมาณมากเกินพอร้อยละ 100 และ 300 จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.4.2.5 **ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์**

การศึกษาผลของชนิดของสารรีดิวซ์จะทำการทดลองโดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.1 โดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.1 ตัวรองรับคาร์บอนที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.3 และใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.4 มาทำการศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่ศึกษา คือ 0.075 0.15 0.225 และ 0.3 กรัมต่อลิตร จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.4.2.6 **ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมเมื่อใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด**

การศึกษาผลของชนิดของสารรีดิวซ์จะทำการทดลองโดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.1 โดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.3 และใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.4 และ 3.4.2.5 มาทำการศึกษาหาอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอัตราส่วนที่ศึกษามีดังนี้ คือ ที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียม (Pt:Ru) เท่ากับ 1:0.25 1:0.5 และ 1:1 จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.4.2.7 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ เมื่อใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด

การศึกษาผลของชนิดของสารรีดิวซ์จะทำการทดลองโดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.1 โดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.3 และใช้ชนิด ความเข้มข้นและอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมของสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.4 3.4.2.5 และ 3.4.2.6 มาทำการศึกษาหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกคงที่ที่ 10 กรัมต่อลิตร และทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์เป็น 5 10 และ 15 กรัมต่อลิตร จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3.4.3 ศึกษาผลของความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอน

ในการศึกษาความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้นั้น จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากภาวะที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง มาทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ จากนั้นทำการเปรียบเทียบผลการทดสอบที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมในภาวะที่ดีที่สุดกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์

3.4.4 การเตรียมชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) โดยการทาผงคาร์บอน [14]

1. ตัดผ้าคาร์บอนให้มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการชั่งน้ำหนักและบันทึกค่า
2. เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวด
3. เติมสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทธิลีนปริมาตร 1.334 ไมโครลิตร ลงในขวด นำไปผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที
4. เติม 2-โพรพานอล ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในขวด นำไปผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที

5. เติมอะเซทธิลีนแบล็ก ปริมาณ 18 มิลลิกรัม ลงในขวด นำไปผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. นำสารละลายที่ได้ไปทาลงบนผ้าคาร์บอนที่เตรียมไว้ โดยทาให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ
7. นำผ้าคาร์บอนที่ได้จากข้อที่ 6. ไปอบเพื่อไล่ตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
8. ชั่งน้ำหนักผ้าคาร์บอนที่แห้งแล้ว บันทึกค่าและคำนวณหาน้ำหนักของชั้นแพร่แก๊ส
9. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 6. จนกระทั่งชั้นแพร่แก๊สมีน้ำหนักเพิ่มขึ้น 2.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
10. นำผ้าคาร์บอนที่มีน้ำหนักตามต้องการไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำใช้งานต่อไป

3.4.5 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพ่นละออง (Spray) ลงบนขั้วอิเล็กโทรด [46]

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการใช้ศึกษา ปริมาณ 7.5 มิลลิกรัม ใส่ลงในขวด
2. เติม 1,2-ไดเมทอกซีอีเทน ปริมาณ 4.0 มิลลิลิตร ลงในขวด นำไปผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที
3. เติมสารละลายเนฟิออน ปริมาตร .0085 มิลลิลิตร ลงในขวด นำไปผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยควรเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา จากข้อ 1-3 จำนวนอย่างน้อย 2 ขวด
4. ทำการพ่นละอองสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้อ 1-3. ลงบนผ้าคาร์บอนที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.4.4 ให้ทั่วทั้งแผ่น โดยใช้เครื่อง spray gun จากนั้นนำผ้าคาร์บอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
5. ชั่งน้ำหนักของผ้าคาร์บอนที่เตรียมได้ บันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด
6. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 4. จนกระทั่งขั้วอิเล็กโทรดมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนขั้วอิเล็กโทรดเท่ากับ 0.3 มิลลิกรัมของโลหะแพลทินัม/รูทิเนียมต่อตารางเซนติเมตร
7. นำผ้าคาร์บอนที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้ขั้วอิเล็กโทรดที่สามารถนำไปใช้งานต่อไป

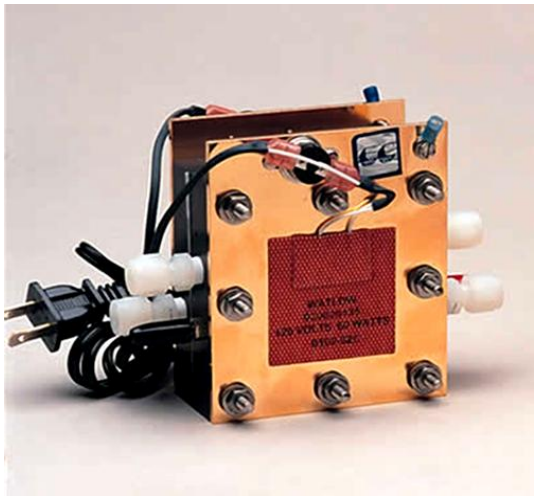
3.4.6 **การเตรียมขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน** (Membrane electrode assembles: MEAs) [28]

1. นำขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.4.5 ที่ใช้เป็นขั้วแอโนดและขั้วแคโทดมาทำการหยดสารละลายเนฟิออนลงบนด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาของขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ขั้ว โดยแต่ละขั้วอิเล็กโทรดจะหยดสารละลายเนฟิออนปริมาณ 5 ไมโครลิตร
2. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากแผ่นเทฟลอนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสแล้วบนแผ่นสแตนเลส
3. นำขั้วอิเล็กโทรดที่ทาเนฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องของแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นด้านบน
4. นำเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพตามขั้นตอนในงานวิจัยของศศิกานต์ เอ็นดู [28] มาวางลงบนขั้วอิเล็กโทรด โดยให้ขั้วอิเล็กโทรดอยู่ตรงกลางเมมเบรนพอดี
5. ปิดด้วยแบบหล่อเทฟลอนและวางขั้วอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นเทฟลอนในข้อ 2. โดยให้ด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาติดอยู่กับเมมเบรน และประกบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่นหนึ่ง
6. จากนั้นนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น โดยทำการกดอัดที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส ที่แรงกดอัด 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 150 วินาที สำหรับการอัดร้อน และทำการอัดเย็นอีกครั้งเป็นเวลา 150 วินาที
7. นำเอ็มอีเอที่ได้ไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบสมรรถนะต่อไป

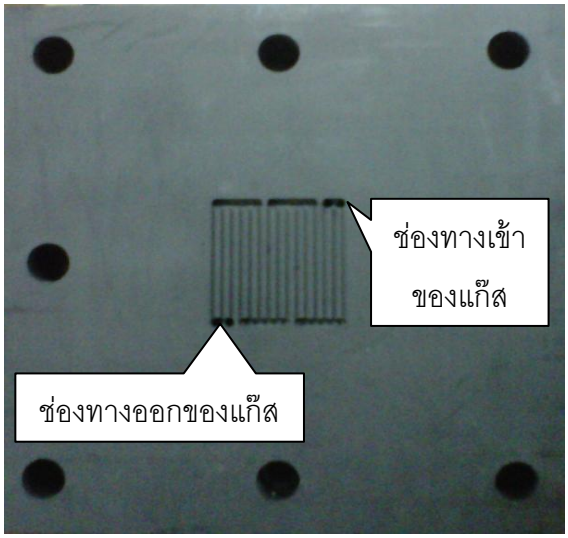
3.4.7 **การทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยว** [36]

3.4.7.1 **การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง**

1. เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดสอบเป็นอุปกรณ์เซลล์เชื้อเพลิงของบริษัท Electrochem จากประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น FC05-01SP-REF ดังภาพที่ 3.1 และลักษณะของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (ช่องทางการไหลของแก๊สแบบ Serpentine) แสดงดังภาพที่ 3.2



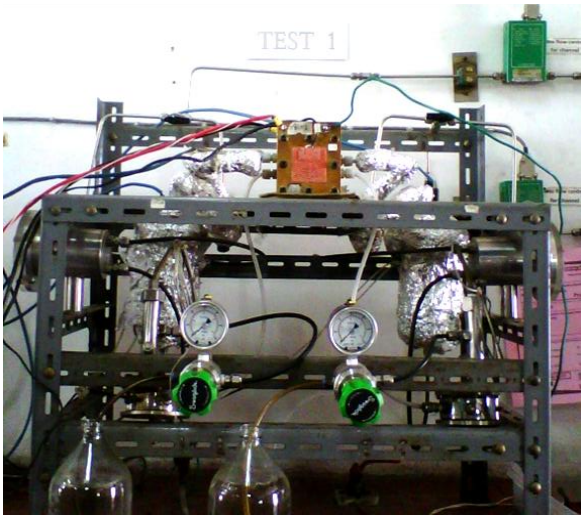
ภาพที่ 3.1 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแบบเซลล์เดี่ยว (Single cell)



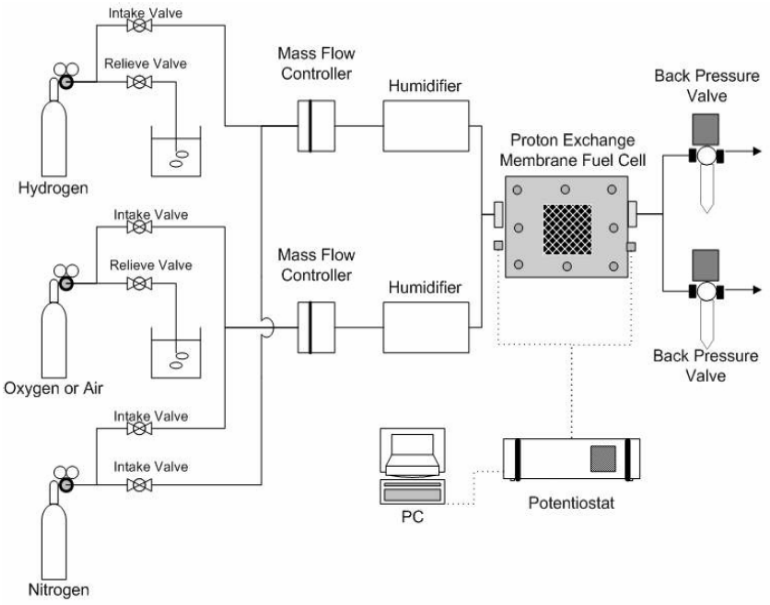
ภาพที่ 3.2 ลักษณะแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า
(ช่องทางการไหลของแก๊สแบบ Serpentine)

2. ประกอบเอ็มอีเอที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.4.6 ขนาด 5 ตาราง เซนติเมตร เข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน
3. นำแผ่นยางซิลิโคนบางที่ตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 5 ตาราง เซนติเมตร มาวางคั่นระหว่างเอ็มอีเอกับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน เพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
4. ประกบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยหน่วยให้ความร้อน อีกชั้นหนึ่ง ก่อนใช้น็อตขันยึดทุกส่วนเข้าด้วยกัน

5. ใช้ประแจปอนด์ขันเพื่อยึดทุกส่วนเข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรงนิ้ว
6. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test station) ดังภาพที่ 3.3 และแผนภาพระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม แสดงดังภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.3 หน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test station)



ภาพที่ 3.4 แผนภาพระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [67]

3.4.7.2 การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจากกราฟโพลาไรเซชัน (Polarization)

3.4.7.2.1 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ตรวจสอบสภาพความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ ให้อยู่ในสภาพที่พร้อมใช้งาน
2. ตรวจสอบระดับน้ำของระบบให้ความชื้นในหน่วยทดสอบให้มีระดับน้ำที่เหมาะสม ถ้าระดับน้ำต่ำกว่าขีดบอกระดับให้ทำการเติมน้ำลงไปก่อนทำการทดสอบ
3. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วอิเล็กโทรดที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองขั้วมายังเครื่อง Electronic load ให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
4. ติดตั้งเทอร์โมคัปเปิล ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้วัดอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิง
5. เปิดอุปกรณ์ให้ความร้อนทั้งหมดที่ติดตั้งอยู่ที่แผงไฟฟ้าด้านข้างหน่วยทดสอบ เพื่อเพิ่มอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงและหน่วยให้ความชื้นทางด้านแอโนดและแคโทด ให้มีอุณหภูมิเท่ากับ 60 65 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 3.5 และ 3.6 โดยวิธีการตั้งค่าอุณหภูมิ ให้กด ↻ 1 ครั้ง แล้วจึงกด ▲/▼ เพื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ ตามค่าที่ต้องการ จากนั้น กด ↻ อีก 2 ครั้ง เพื่อให้โปรแกรมรับค่าที่ป้อนเข้า จากนั้นรอจนกระทั่งเซลล์เชื้อเพลิงมีอุณหภูมิตามที่ตั้งไว้
6. เมื่ออุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเท่ากับค่าที่กำหนดไว้ให้ทำการตรวจสอบการรั่วของแก๊ส (Check leak) ที่บริเวณรอยต่อของท่อนำแก๊สเข้าเซลล์ โดยใช้แก๊สไนโตรเจน ซึ่งวิธีการเปิดแก๊สไนโตรเจนมีดังต่อไปนี้
   - ตรวจสอบว่า วาล์วหมายเลข ① ② ⑥ และ ⑦ อยู่ในลักษณะที่ปิดอยู่ (ลักษณะวาล์วจะตั้งฉากกับท่อ)

- เปิดวาล์วหมายเลข ④ และ ⑤ (ลักษณะวาล์วจะขนานกับท่อ) โดยชุดวาล์วของระบบท่อนำส่งแก๊สของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังภาพที่ 3.7
- ตรวจสอบว่าที่ถังแก๊สไนโตรเจนนั้นได้ทำการคลาย regulator ออกจนสุด จากนั้นเปิดหัวถังแก๊สไนโตรเจน แล้วปรับความดันหัวถังให้มีความดันประมาณ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
- จากนั้นเปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไนโตรเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
- เมื่อไม่พบการรั่วของแก๊ส ให้ทำการปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส จากนั้นปิดถังแก๊สไนโตรเจน และปิดวาล์วควบคุมการไหลของแก๊สไนโตรเจน

7. ตรวจสอบวาล์วขาเข้า (Intake valve) ของแก๊สแต่ละชนิดให้เปิด-ปิดในทิศทางที่ถูกต้อง เพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สชนิดต่างๆ โดยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนด และแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ปิดวาล์วขาออก (Relieve valve) ให้เรียบร้อย ซึ่งวิธีการเปิดแก๊สมีดังต่อไปนี้
   - ตรวจสอบว่า วาล์วหมายเลข ④ ⑤ ⑥ และ ⑦ อยู่ในลักษณะที่ปิดอยู่ (ลักษณะวาล์วจะตั้งฉากกับท่อ)
   - จากนั้นเปิดวาล์วหมายเลข ① และ ② (ลักษณะวาล์วจะขนานกับท่อ)
   - เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนโดยให้มีความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
   - เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100

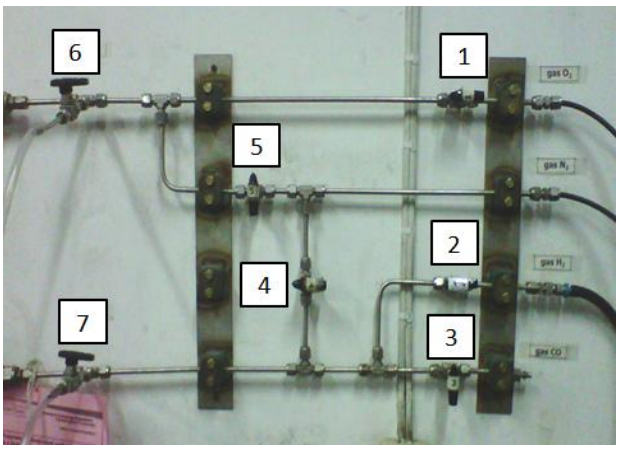
ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)

- เปิดเครื่อง Electronic load โดยเซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งจะทำการ Run in ที่ความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเปลี่ยนเป็น 0.3 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

8. เริ่มการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ภาพที่ 3.5 อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง

ภาพที่ 3.6 อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิของหน่วยให้ความชื้นทางด้านแคโทด (ซ้าย) และแอโนด (ขวา)



ภาพที่ 3.7 ชุดวาล์วของระบบท่อนำส่งแก๊สของเซลล์เชื้อเพลิง

3.4.7.2.2 ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

1. หลังจากเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในหน่วยทดสอบก่อนทำการทดสอบเรียบร้อยแล้ว ให้สังเกตค่าความต่างศักย์ขณะที่ไม่มีการจ่ายกระแสไฟฟ้า ที่เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดที่แสดงอยู่ รอจนกระทั่งค่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ และทำการ Run in ที่ความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเปลี่ยนเป็น 0.3 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ทำการทดสอบโดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ในช่วง 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าความต่างศักย์ขณะวงจรเปิด
3. เริ่มการทดสอบหากราฟโพลาไรเซชัน
4. เมื่อทดสอบเสร็จแล้วจึงทำการบันทึกค่า โดยทำการทดสอบซ้ำอีกครั้งประมาณ 3 – 4 รอบ
5. นำผลการทดสอบที่ได้มาคำนวณให้อยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ หรือที่เรียกว่ากราฟโพลาไรเซชัน

3.4.7.2.3 ขั้นตอนหลังการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส และปิดวาล์วที่ถังแก๊สทั้งหมด

2. เปิดวาล์วขาออกเพื่อไล่แก๊สที่ยังอยู่ในระบบ รอจนกระทั่งเกจวัดความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 แล้วทำการคลาย regulator ให้หลวม
3. ปิดสวิตช์อุปกรณ์ให้ความร้อนทั้งหมด
4. ถอดสายไฟที่เชื่อมระหว่างเครื่อง Electronic load กับเซลล์เชื้อเพลิง
5. ถอนการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

3.4.7.3 **การทดสอบอิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า** (Impedance spectroscopy)

1. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องก่อนการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที กดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับบันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม Frequency response analyzer หรือ FRA
3. ควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงและหน่วยให้ความชื้นทั้งด้านแอโนดและแคโทด ให้มีอุณหภูมิ 60 65 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
4. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าทางด้านแอโนดและแคโทด ตามลำดับ ที่อัตราการไหล 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่ภาวะมาตรฐาน
5. ตั้งค่าการทดสอบ โดยจะทำการทดสอบที่ค่าความต่างศักย์เท่ากับ 0.7 โวลต์ และค่าความถี่ในช่วง 50 มิลลิเฮิรตซ์ ไปจนถึง 1 กิโลเฮิรตซ์
6. เริ่มการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า โดยกด cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มทำการทดสอบ
7. เมื่อวิเคราะห์เสร็จแล้วจึงทำการบันทึกค่า
8. ทำการวิเคราะห์ซ้ำประมาณ 3 รอบ

9. ทำการคำนวณผลการวิเคราะห์เพื่อหาค่าความต้านทานต่างๆ ของระบบ
10. ทำการปิดระบบการทดสอบเช่นเดียวกับการทดสอบสมรรถนะจากกราฟโพลาไรเซชัน

3.4.7.4 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลาย (Cyclic voltammetry, CV)

1. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องก่อนการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที กดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับบันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES
3. เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร จากนั้นนำสารละลายกรดที่เตรียมได้ไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที
4. นำแผ่นขั้วอิเล็กโทรดที่ทำการพ่นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบขนาด 0.636 ตารางเซนติเมตร มาทำการทดสอบโดยใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดทำงาน (Working electrode) และใช้ตะแกรงแพลทินัมขนาด 1 x 4 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วอิเล็กโทรดร่วม (Counter electrode) และ Ag/AgCl standard reference electrode เป็นขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองจะเทียบกับ Ag/AgCl ทั้งหมด
5. เปิดโปรแกรม GPES และตั้งค่าสำหรับการทำไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วงค่าความต่างศักย์ตั้งแต่ -0.2 โวลต์ถึง 1.58 โวลต์ SHE อัตราเร็วในการสแกน 20 มิลลิโวลต์ต่อนาที และทำการวิเคราะห์ 10 รอบต่อ 1 ตัวอย่าง
6. จากนั้นเริ่มทำการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาโดยกด cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรม จากนั้นบันทึกผลการทดลองที่ได้
7. ทำการวิเคราะห์ซ้ำจนกว่าผลการทดลองไม่เปลี่ยนแปลง

8. ทำการคำนวณเพื่อหาปริมาณพื้นที่ผิวในเกิดปฏิกิริยา โดยวิธีการคำนวณแสดงดังภาคผนวก ข
9. เมื่อทำการทดสอบเสร็จสิ้นแล้วให้ทำการปิดเครื่องคอมพิวเตอร์และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

บทที่ 4

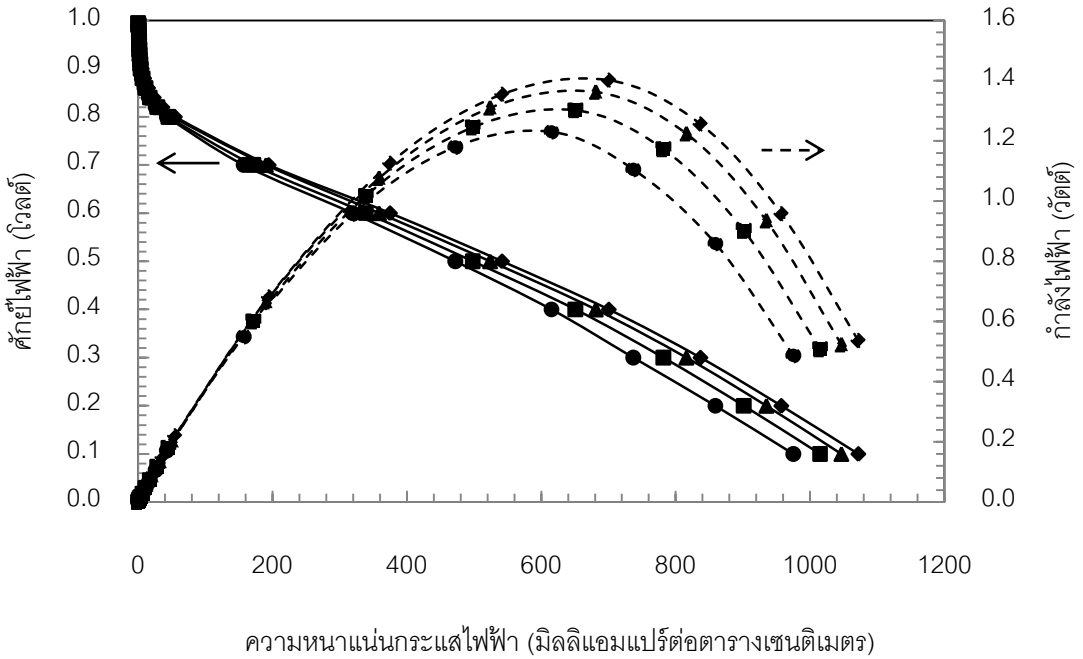
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนทางด้านแอโนดด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้านั้นเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมีจึงมีความจำเป็นในการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ซึ่งปัจจัยที่จะทำการศึกษาประกอบด้วย อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ ชนิดของสารรีดิวซ์ ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ โดยผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียม

การทดลองในขั้นต้นจะอ้างอิงวิธีการทดลองและภาวะที่ดีที่สุดที่ใช้ในการทดลองจากงานวิจัยของนพรัตน์ ศรีหริ่ง [45] แต่จะทำการเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา โดยเริ่มศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียม (Pt:Ru) เท่ากับ 1:0.5 1:1 1:1.5 และ 1:2 ใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ จากนั้นทำการทดสอบสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากผลการทดลองดังภาพที่ 4.1 ซึ่งแสดงสมรรถนะและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมบนตัวรองรับคาร์บอนที่อัตราส่วนโดยอะตอมแตกต่างกันเป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นขั้วแคโทด โดยใช้เนฟิออนเมมเบรน 115 และมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมบนขั้วไฟฟ้า 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร พบว่าการใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 ช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพดีที่สุด โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 375 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และค่ากำลังไฟฟ้าเท่ากับ 1.13 วัตต์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ตามด้วยที่อัตราส่วน 1:1 1:1.5 และ 1:2 ตามลำดับ สาเหตุที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 มีประสิทธิภาพสูงที่สุดคาดว่าเกิดจากการที่อัตราส่วน 1:0.5 นั้นมีปริมาณของแพลทินัมมากที่สุด ซึ่งแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีและเหมาะสมที่สุดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ทำให้สามารถช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ ส่วนที่อัตราส่วน 1:2 นั้นมีปริมาณแพลทินัมน้อยที่สุด ส่งผลให้มีประสิทธิภาพต่ำกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่า 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/

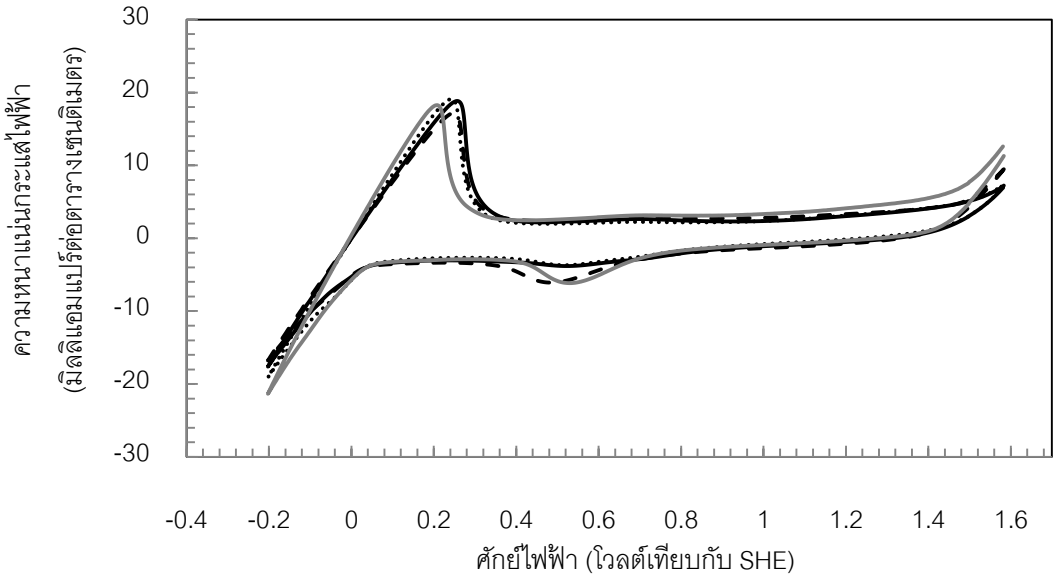
รูทิเนียมที่แต่ละอัตราส่วน พบว่าเมื่ออัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงโอห์มมิกและการถ่ายโอนมวลลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณโลหะรูทิเนียมมากขึ้น น้ำหรือความชื้นในระบบสามารถดูดซับบนโลหะรูทิเนียมได้ในปริมาณมากขึ้น ซึ่งปริมาณน้ำหรือความชื้นที่มากขึ้นนี้อาจส่งผลให้ไปขัดขวางการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากด้านแอโนดไปยังด้านแคโทดในบริเวณชั้นแพร่แก๊ส ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ลดลงซึ่งส่งผลต่อช่วงของโอห์มมิก อีกทั้งน้ำหรือความชื้นนี้อาจขัดขวางการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิงที่เข้าสู่ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สเชื้อเพลิงจึงเข้าถึงชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลดลง ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้ลดลง ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้จึงลดลง



ภาพที่ 4.1 สมรรถนะ (——) และกำลังไฟฟ้า (— —) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ เท่ากับ (◆) 1 : 0.5 (▲) 1 : 1.0 (■) 1 : 1.5 และ (●) 1 : 2.0

จากผลการทดสอบโพลาไรเซชันที่ได้พบว่าสอดคล้องกับผลของพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม โดยพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสามารถหาได้จากการทดลองด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยทำการตรวจกราดค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง +1.58 โวลต์เทียบกับ SHE (Standard Hydrogen Electrode) ด้วยอัตราการตรวจกราดเท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ต่อนาที จากผลการทดลองที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ทุกตัวจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ

ไฮโดรเจนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ +0.2 ถึง +0.24 โวลต์เทียบกับ SHE ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Carmo และคณะ [68] ซึ่งกล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.075 ถึง +0.35 โวลต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมจะเกิดที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่านี้ และพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดแสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งคำนวณได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟของการคายซับของไฮโดรเจนหรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน จากนั้นนำไปคำนวณหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาดังสมการ ข.1 ในภาคผนวก ข พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่อัตราส่วน 1:0.5 มีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด แต่เมื่อปริมาณของรูทิเนียมเพิ่มขึ้น พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากโลหะแพลทินัมสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีและเร็วกว่าโลหะรูทิเนียมมาก [69] เมื่อปริมาณของรูทิเนียมเพิ่มขึ้น ปริมาณของแพลทินัมจะลดลง ทำให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง



ภาพที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ (——) 1 : 0.5 (·····) 1 : 1.0 (– –) 1 : 1.5 และ (——) 1 : 2.0

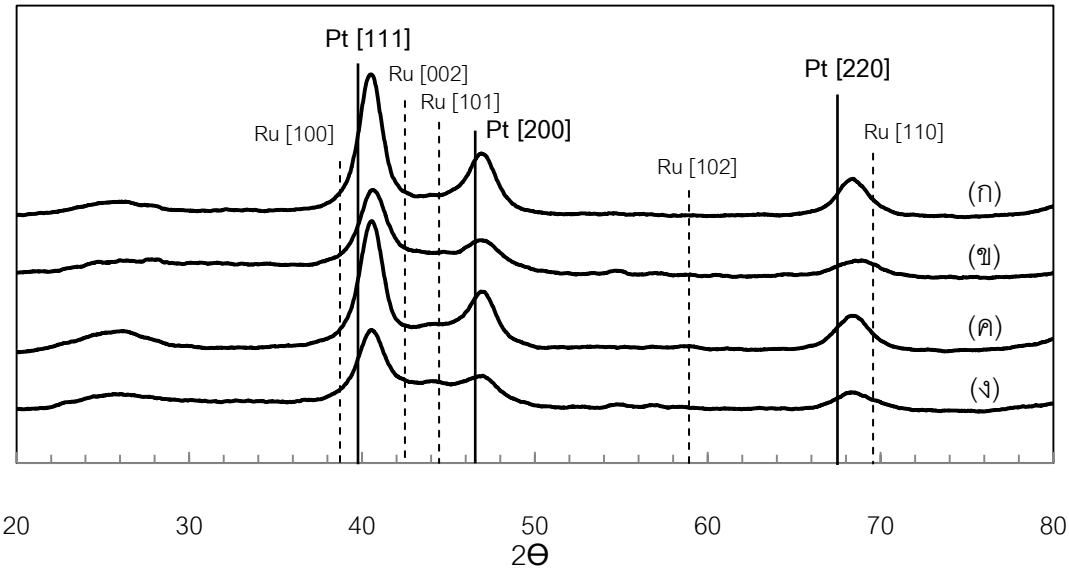
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมต่างๆ

อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก XRD (นาโนเมตร)	Lattice parameter	อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru ที่ได้จาก EDX	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน ที่ได้จาก EDX	พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
1 : 0.5	4.83	3.916	1.0 : 0.5	10.2±0.14	190.96
1 : 1.0	3.66	3.895	1.1 : 0.9	10.2±0.54	137.64
1 : 1.5	5.01	3.900	1.1 : 1.4	10.1±0.18	103.12
1 : 2.0	5.21	3.903	1.0 : 2.0	9.6±0.64	80.87
20%wt Pt/C E-tek	-	-	-	18.1±0.71	-

เมื่อพิจารณาผลจากการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ X-ray driffraction (XRD) ดังภาพที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ทั้งหมดนั้นมีระบบผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic (FCC) และแสดงความเป็นอัลลอยด์ของโลหะ โดยความเป็นอัลลอยด์ของโลหะสามารถพิจารณาได้จากการเลื่อนตำแหน่งของมุมที่เกิดพีก ไปยังตำแหน่งของมุมที่สูงขึ้นมากกว่าตำแหน่งของมุมที่พีกของโลหะบริสุทธิ์นั้นๆ [70] ซึ่งโดยทั่วไปโลหะแพลทินัมที่ระนาบผลึก [111] [200] และ [220] จะมีตำแหน่งของมุม (2θ) มาตรฐานเท่ากับ 39.765° 46.244° และ 67.456° ตามลำดับ [71, 72] ส่วนพีกที่ตำแหน่งมุมประมาณ 26° นั้นแสดงถึงพีกของตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน อย่างไรก็ตามจากกราฟที่ได้นี้ยังสังเกตเห็นว่าไม่พบพีกที่แสดงถึงโครงสร้าง Hexagonal close-packed (HCP) ของโลหะรูทิเนียมและรูทิเนียมออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบ เนื่องจากสารเหล่านี้ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาอาจอยู่ในรูปอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคนี้หรืออาจเกิดจากการที่รูทิเนียมแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของแพลทินัม โดยอาจจะมีรูทิเนียมอยู่น้อยมากเมื่อเทียบกับแพลทินัม [62, 73] นอกจากนี้ความเป็นอัลลอยด์ของตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถพิจารณาได้จากค่า Lattice parameter อีกด้วย โดยค่า Lattice parameter ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 4.1 นั้นมีค่าต่ำกว่าค่า Lattice parameter ของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.92 ซึ่งเป็น

ค่ามาตรฐานของ JCP2:04-0802 ที่ได้จากโปรแกรม EVA โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงความเป็นอัลลอยด์มากขึ้น เมื่อค่า Lattice parameter มีค่าลดลง นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถหาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมได้อีกด้วย การคำนวณหาขนาดผลึกและ Lattice parameter ได้อธิบายไว้ในภาคผนวก ก.1 โดยจะเลือกใช้ระนาบผลึกของแพลทินัมที่ [220] ในการคำนวณ เนื่องจากที่ระนาบผลึก [111] และ [200] นั้นเกิดที่ตำแหน่งมุมใกล้เคียงกัน และระนาบผลึก [111] ยังเกิดขึ้นที่ตำแหน่งมุมใกล้เคียงกับตำแหน่งมุมของคาร์บอน ทำให้อาจเกิดการซ้อนทับกันของพีกที่เกิดขึ้น ส่งผลให้ผลการทดลองที่ได้อาจเกิดความคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริง [74] จากผลการทดลองพบว่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณรูทิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากเมื่อปริมาณรูทิเนียมมากขึ้นจนมีปริมาณมากกว่าแพลทินัม โลหะรูทิเนียมบางส่วนจะเกิดการแข่งขันกับแพลทินัมในพอกพูนบนคาร์บอนหรืออาจเกิดการพอกพูนลงบนแพลทินัมแทนการเกิดเป็นอัลลอยด์ของโลหะรูทิเนียมในแพลทินัม ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วนที่อัตราส่วนแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 นั้นมีขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากมีปริมาณแพลทินัมและรูทิเนียมที่เหมาะสม ทำให้รูทิเนียมสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของแพลทินัมเกิดเป็นอัลลอยด์มากกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ ทำให้ขนาดผลึกเล็กกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ

และเพื่อเป็นการตรวจสอบและยืนยันสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ จึงทำการทดสอบหาองค์ประกอบและปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray diffraction (EDX) ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทุกชนิดที่ทำการเตรียมจะมีปริมาณของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมที่ใกล้เคียงกับปริมาณที่ใช้ในการเตรียม แต่จะพบว่ามีปริมาณของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนน้อยกว่าร้อยละ 20 อาจเนื่องจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้านี้ ตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้นั้นไม่มีความเป็นขั้ว สารตั้งต้นโลหะที่เกิดการแตกตัวเป็นไอออนของโลหะซึ่งมีความเป็นขั้วนั้นเกิดการพอกพูนลงบนพื้นผิวของตัวรองรับได้ยาก ซึ่งไอออนของโลหะแพลทินัม ($PtCl_6^{2-}$) ไอออนของโลหะรูทิเนียม (Ru^{3+}) ส่วนใหญ่จะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะที่ลอยตัวอย่างอิสระอยู่ในสารละลายมากกว่าพอกพูนอยู่บนตัวรองรับ จึงอาจเป็นเหตุให้ปริมาณโลหะที่พอกพูนบนตัวรองรับคาร์บอนลดลงไม่ตรงตามปริมาณที่ใช้จริง [75]



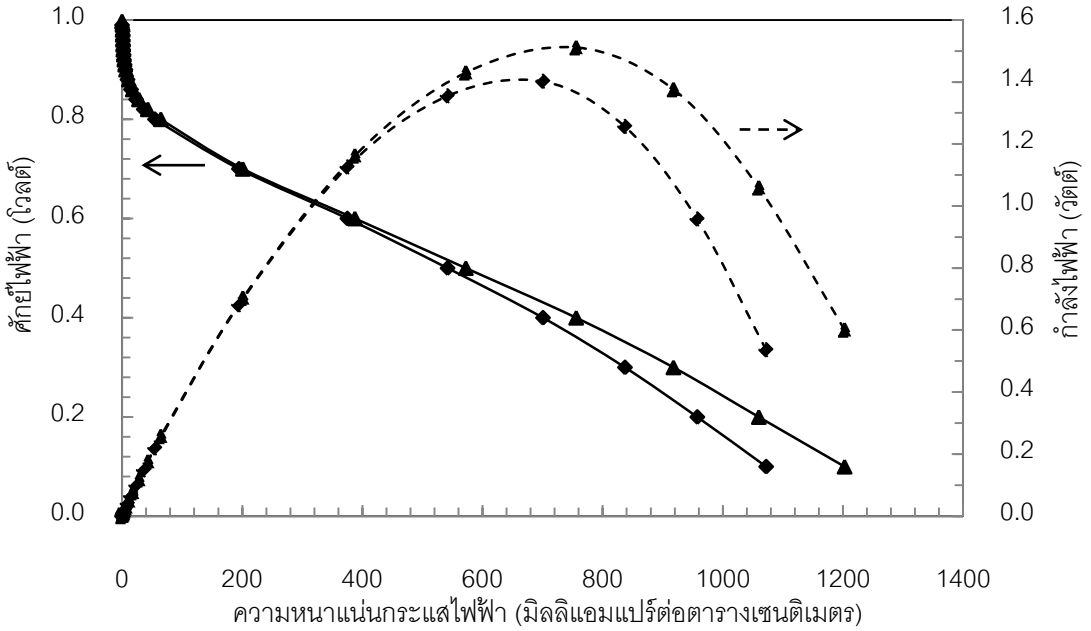
ภาพที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ (ก) 1 : 0.5 (ข) 1 : 1.0 (ค) 1 : 1.5 และ (ง) 1 : 2.0

จากผลการทดลองทั้งหมดแสดงให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด จึงทำการเลือกอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 ในการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

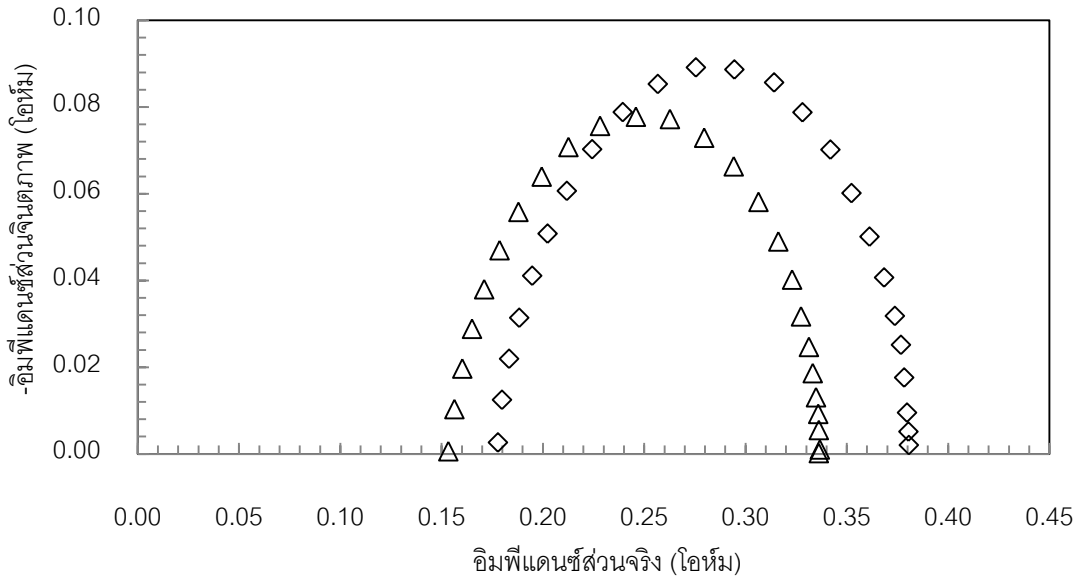
4.2 ผลของการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอน

เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนถือเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวรองรับที่มีสมบัติที่ดีจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังทำให้มีการนำไฟฟ้าได้เพิ่มขึ้นอีกด้วย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นต้นได้ทำการเลือกใช้ผงคาร์บอนวัลแคนเป็นตัวรองรับเนื่องจากคาร์บอนวัลแคนมีพื้นที่ผิวสูง นำไฟฟ้าได้ดีซึ่งจะช่วยให้มีความสามารถในการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี ทนทานต่อการกดอัดในการขึ้นรูปได้ดี จึงมีความเหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง จากการศึกษาของงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้คาร์บอนวัลแคนเป็นตัวรองรับยังให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงไม่สูงมากนัก อาจเกิดจากคาร์บอนวัลแคนที่ใช้มีสมบัติทางกายภาพที่ไม่ดีพอ นั่นคือ ยังคงมีกาก (Residual ash) หรือสิ่งเจือปนผสมอยู่ ซึ่งกากหรือสิ่งเจือปนนี้อาจส่งผลให้เกิดความต้านทานการนำไฟฟ้า เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ไม่ดี [76] เป็นเหตุให้เซลล์เชื้อเพลิงมีความต้านทานโอห์มมิกสูง ส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงโอห์มมิก

ลดลงอย่างมาก จึงได้มีการศึกษาปรับปรุงผงคาร์บอน [77] ให้มีความเหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวรองรับ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว การกระจายตัว และการนำไฟฟ้า โดยทำการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนด้วยสารละลายกรดผสมของกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริก ก่อนที่จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมโดยใช้ผงคาร์บอนวัลแคนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดเป็นตัวรองรับ ใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 และเลือกใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ จากนั้นทำการทดสอบสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด จากผลการทดลองที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่ใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดจะให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าการใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 387 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และค่ากำลังไฟฟ้าเท่ากับ 1.16 วัตต์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ดังภาพที่ 4.4 ซึ่งมีประสิทธิภาพดีกว่าทั้งในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำๆ โดยมีความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาหรือแอคติเวชัน (Activation loss) น้อยกว่า และในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น โดยพบว่ามีความต้านทานโอห์มมิกน้อยกว่าเช่นเดียวกัน ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นจากการทดสอบอิมพีแดนซ์ ดังภาพที่ 4.5 โดยจะพบว่าที่จุดเริ่มต้นของกราฟที่จุดตัดแกนอิมพีแดนซ์ส่วนจริง ซึ่งแสดงถึงค่าความต้านทานโอห์มมิกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนด้วยสารละลายกรดนั้นจะมีค่าน้อยกว่าการใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด และมีค่าความต้านทานของการเกิดปฏิกิริยาหรือแอคติเวชันนั้นน้อยกว่าเช่นกัน ซึ่งพิจารณาได้จากระยะห่างระหว่างจุดตัดแกนอิมพีแดนซ์ส่วนจริง สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการปรับปรุงด้วยกรดจะเป็นการชะกากหรือสิ่งเจือปนที่ปนเปื้อนอยู่ในผงคาร์บอนออกไป ทำให้คาร์บอนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้มากขึ้น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดีขึ้น ส่งผลให้เกิดความต้านทานโอห์มมิกลดลง อีกทั้งยังทำให้ตัวรองรับคาร์บอนมีพื้นที่ผิวมากขึ้น ทำให้โลหะสามารถพอกพูนบนตัวรองรับคาร์บอนได้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาที่ช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงๆ ดังภาพที่ 4.4 พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันมาก ซึ่งเกิดจากผลของการถ่ายโอนมวลของแก๊สเชื้อเพลิง ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนด้วยสารละลายกรดนั้นช่วยให้ตัวรองรับคาร์บอนมีความเป็นรูพรุนมากขึ้น แก๊สเชื้อเพลิงจึงสามารถแพร่ผ่านเข้าไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของวิรุฬห์ [78]



ภาพที่ 4.4 สมรรถนะ (——) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (— —) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ (▲) ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด (◆) ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด

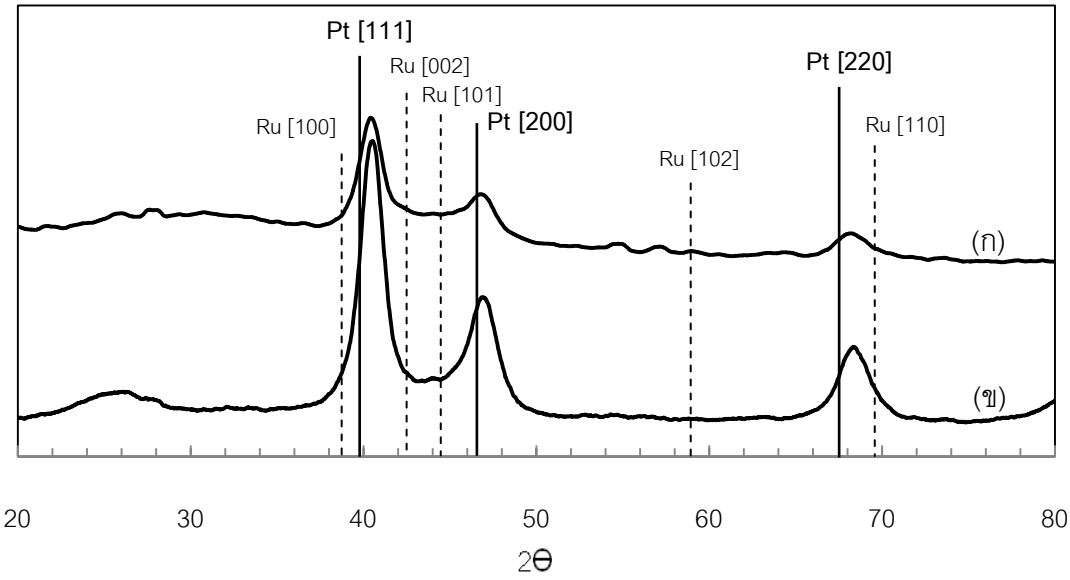


ภาพที่ 4.5 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม อัตราส่วนโดยอะตอม 1:0.5 ที่เตรียมโดยใช้ (△) ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด (◇) ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด

เมื่อพิจารณาจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ดังภาพที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทั้งสองชนิดนี้แสดงความเป็นอัลลอยด์ของโลหะ โดยมีตำแหน่งของมุมที่เกิดพีกใกล้เคียงกันแต่เกิดที่ตำแหน่งสูงกว่าตำแหน่งการเกิดพีกของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ เมื่อทำการพิจารณาขนาดผลึกและ Lattice parameter ที่ได้จากการคำนวณที่ระนาบผลึก [220] ดังตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนั้นมีขนาดผลึกและค่า Lattice parameter ที่ใกล้เคียงกัน จึงแสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนนั้นไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกและความเป็นอัลลอยด์ของตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก และจากการตรวจสอบหาองค์ประกอบและปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX เพื่อยืนยันสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทั้งสองชนิดมีปริมาณของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมเช่นเดียวกับปริมาณโลหะที่ใช้ในการเตรียม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่ใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดนั้นมีปริมาณของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนมากกว่าการใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดเล็กน้อย ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากการชะสิ่งเจือปนออกจากคาร์บอนด้วยสารละลายกรดนั้น จะช่วยให้โลหะมีโอกาสที่จะเกิดการพอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอนมากขึ้น ดังนั้นเมื่อมีปริมาณโลหะมากขึ้นอาจทำให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดจะไม่ลดลงก็ตาม

ดังนั้นจึงทำการทดลองหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีที่ภาวะในการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 แสดงดังภาพที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่ใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดมีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลของ XRD และ EDX แสดงดังตารางที่ 4.2 เนื่องจากการปรับปรุงด้วยกรดเป็นการชะกากหรือสิ่งเจือปนที่ปนเปื้อนอยู่ในผงคาร์บอนออกไป จึงอาจช่วยให้คาร์บอนมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ดีและเกิดการพอกพูนบนคาร์บอนได้มากยิ่งขึ้น ส่งผลให้มีพื้นที่สำหรับเกิดปฏิกิริยามากขึ้นอีกด้วย

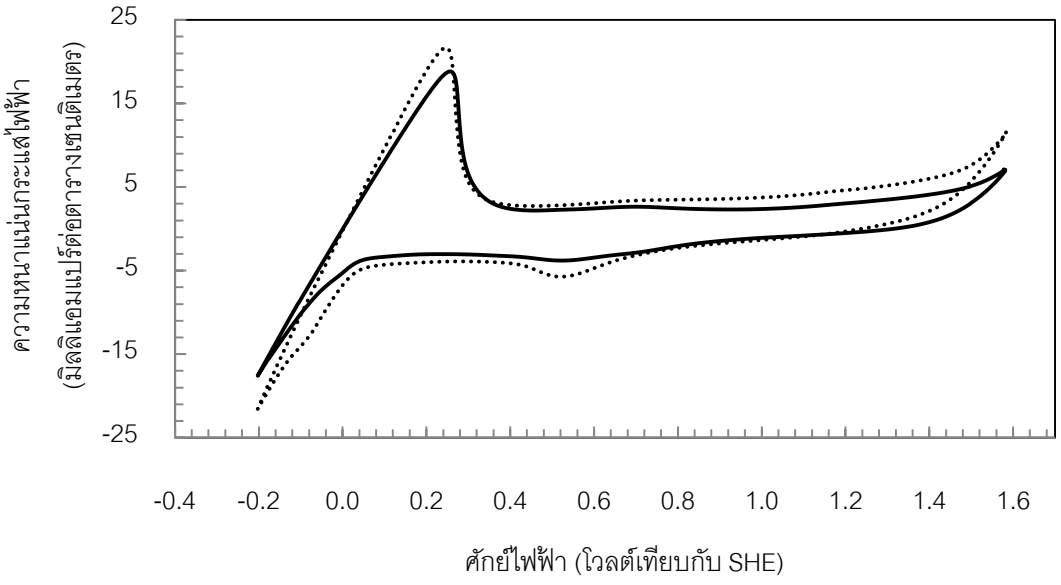
จากผลการทดลองที่ได้ทั้งหมดทำให้ทราบว่าการใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดนั้นจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมมีประสิทธิภาพดีขึ้น จึงเลือกใช้ตัวรองรับคาร์บอนนี้ไปทำการศึกษาต่อในหัวข้อต่อไป



ภาพที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้
(ก) ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด
(ข) ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงและไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด

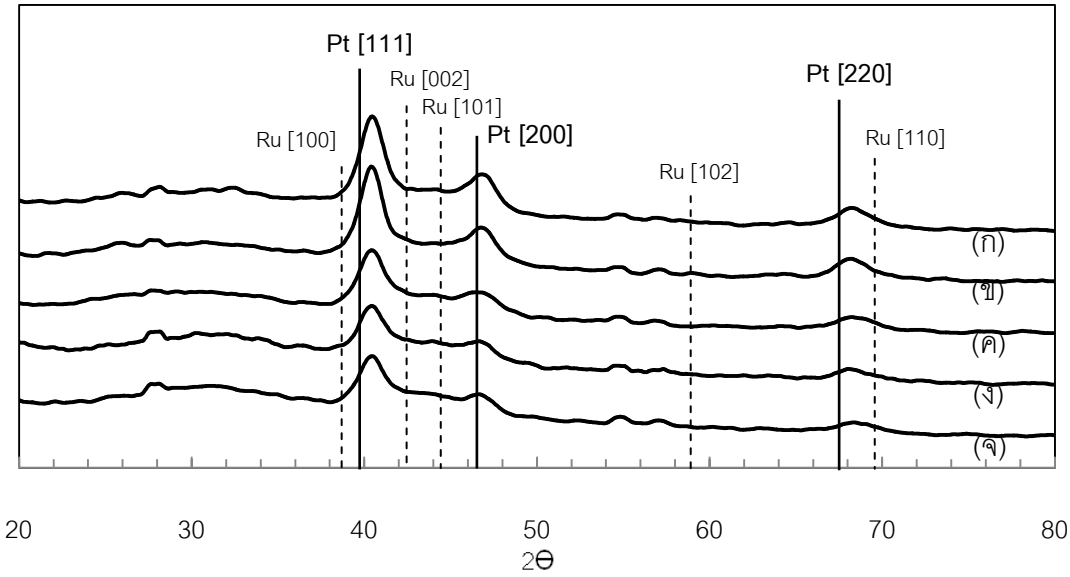
ตัวรองรับคาร์บอน	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก XRD (นาโนเมตร)	Lattice parameter	อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru ที่ได้จาก EDX	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน ที่ได้จาก EDX	พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด	4.83	3.916	1.0 : 0.5	10.2±0.14	190.96
ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด	4.82	3.916	1.0 : 0.5	10.6±0.23	206.68



ภาพที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้
(·····) ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด
(——) ตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด

4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าให้มีสมบัติที่ดีนั้น สารตั้งต้นโลหะที่ใช้ต้องมีความเข้มข้นที่เหมาะสม เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดผลึกเล็ก โดยในการทดลองนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด ที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 โดยใช้สารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกที่ความเข้มข้นคงที่ที่ 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 5 10 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตร โดยในสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันนี้จะมีปริมาณของโลหะรูทิเนียมเท่ากัน แต่มีปริมาณของน้ำที่ใช้แตกต่างกันตามความเข้มข้นที่กำหนด และใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ที่ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง สาเหตุที่ปริมาณสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ใช้ในแต่ละความเข้มข้นไม่เท่ากัน เนื่องจากในการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นนั้นต้องการให้มีอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียม และปริมาณโลหะแพลทินัมในสารละลายเท่ากันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทุกๆ ความเข้มข้น จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทำการทดสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ดังภาพที่ 4.8



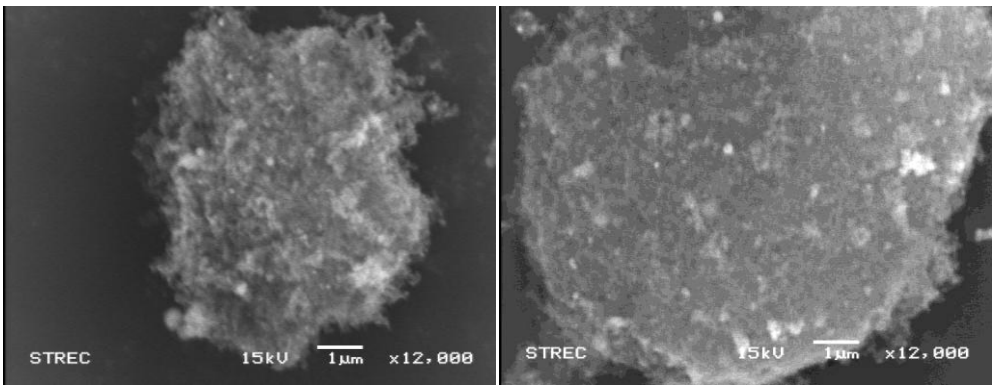
ภาพที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 กรัมต่อลิตร (ข) 10 กรัมต่อลิตร (ค) 15 กรัมต่อลิตร (ง) 20 กรัมต่อลิตร และ (จ) 30 กรัมต่อลิตร

จากภาพที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมโดยใช้สารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ทุกๆ ความเข้มข้นที่เตรียมได้นี้แสดงความเป็นอัลลอยด์ของโลหะ และเมื่อทำการคำนวณขนาดผลึกและ Lattice parameter ที่ระนาบผลึก [220] แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทุกความเข้มข้นจะมีขนาดผลึกและค่า Lattice parameter ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่ใช้สารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร จะมีขนาดผลึกเล็กที่สุด ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด เมื่อทำการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับผลของขนาดผลึก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตร นั้นมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ส่วนที่ความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร จะมีขนาดผลึกใหญ่ที่สุดและมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากที่ความเข้มข้นของรูทิเนียมต่ำ คือ 5 กรัมต่อลิตร นั้นมีปริมาณของโลหะรูทิเนียมในสารละลายน้อยกว่าความเข้มข้นอื่น ทำให้มีการกระจายตัวได้มาก โลหะแพลทินัมที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายจึงมีโอกาสเข้าไปพอกพูนบนคาร์บอนก่อนบางส่วน และโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมที่เหลืออยู่จึงเกิดการพอกพูนบนแพลทินัมอีกครั้งหนึ่ง ทำให้ได้ขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ส่วนที่ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตรนั้น มีปริมาณโลหะรูทิเนียมในสารละลาย

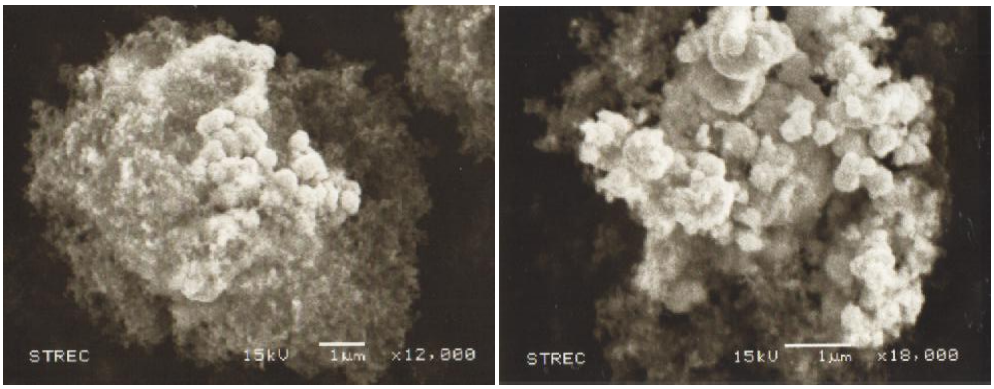
มากกว่าที่ความเข้มข้น 5 กรัมต่อลิตร แต่ยังคงมีปริมาณที่ไม่มากเกินไป ทำให้โลหะสามารถกระจายตัวได้ดี โลหะแพลทินัมและรูทิเนียมจึงมีโอกาสเข้าไปพอกพูนบนตัวรองรับคาร์บอนได้มากเท่าๆ กัน ขนาดผลึกจึงเล็กลง แต่ที่ความเข้มข้นของรูทิเนียมมากๆ คือที่ 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตร นั้นมีปริมาณโลหะรูทิเนียมในสารละลายมากเกินไป ทำให้โลหะรูทิเนียมมีโอกาสรีดิวซ์ได้ดีขึ้น เป็นเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้มีปริมาณรูทิเนียมอยู่จำนวนมากกว่าแพลทินัม ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค EDX เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตร พบว่าอัตราส่วนที่วิเคราะห์ได้ไม่ตรงตามอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม โดยมีปริมาณของแพลทินัมน้อยกว่ารูทิเนียม ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ ปริมาณของโลหะรูทิเนียมในสารละลายมีมากเกินไป จึงเกิดการรีดิวซ์ได้มากและไม่สม่ำเสมอบนคาร์บอน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แต่ละอนุภาคมีปริมาณโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมแตกต่างกัน ส่งผลให้อัตราส่วนที่วิเคราะห์ได้ไม่ตรงตามอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม อีกทั้งยังสามารถยืนยันสาเหตุที่ได้กล่าวไปนี้ด้วยภาพถ่าย SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.9 ซึ่งเห็นได้ชัดเจนว่า ที่ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตร นั้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย EDX ไปที่อนุภาคนี้เพื่อตรวจสอบว่ามีโลหะชนิดใดเป็นองค์ประกอบ ปรากฏว่ามีอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเป็น 1.5 : 0.0 แสดงให้เห็นว่ามีเพียงโลหะแพลทินัมเท่านั้นที่พอกพูนอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งมีปริมาณโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนประมาณร้อยละ 22 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นโลหะที่ความเข้มข้นต่างๆ

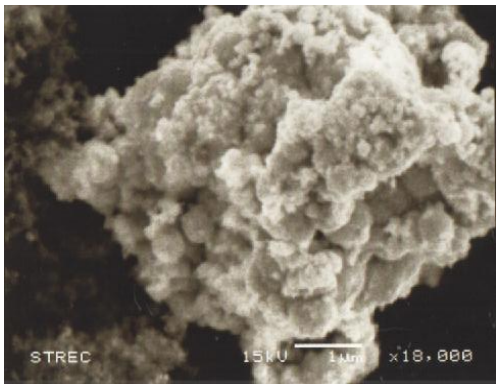
ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ (กรัมต่อลิตร)	Lattice parameter	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก XRD (นาโนเมตร)	อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru ที่ได้จาก EDX	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน ที่ได้จาก EDX	พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
5	3.912	5.44	1.0 : 0.5	6.9±1.28	189.12
10	3.916	4.82	1.0 : 0.5	10.6±0.23	206.68
15	3.915	4.96	0.7 : 0.8	2.7±0.39	168.63
20	3.918	4.98	0.6 : 0.9	3.3±0.38	166.63
30	3.911	6.60	0.4 : 1.1	3.3±0.79	154.96



(ก) (ข)



(ค) (ง)

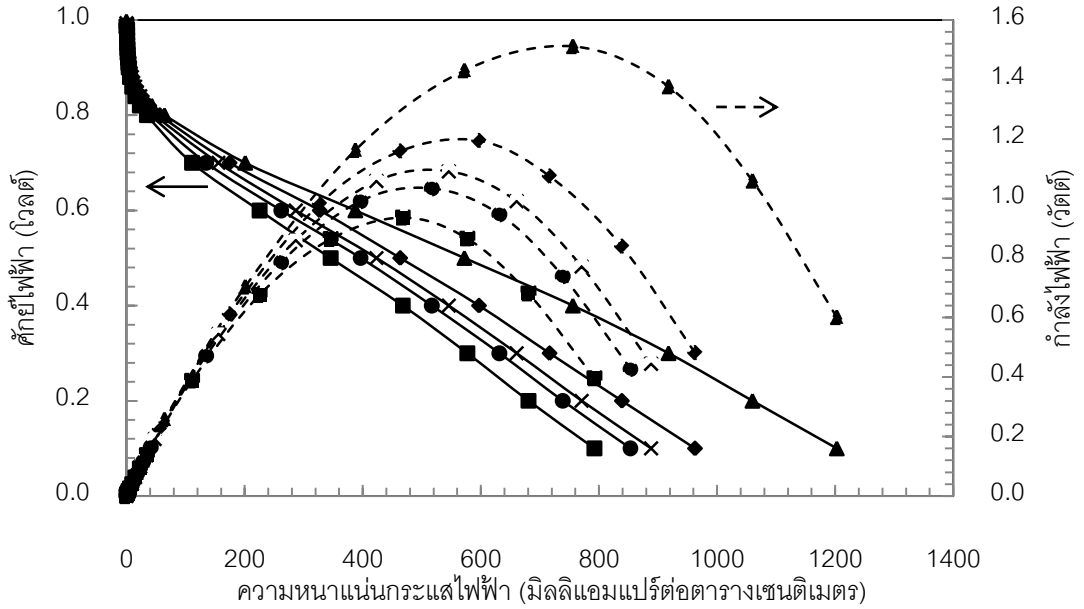


(จ)

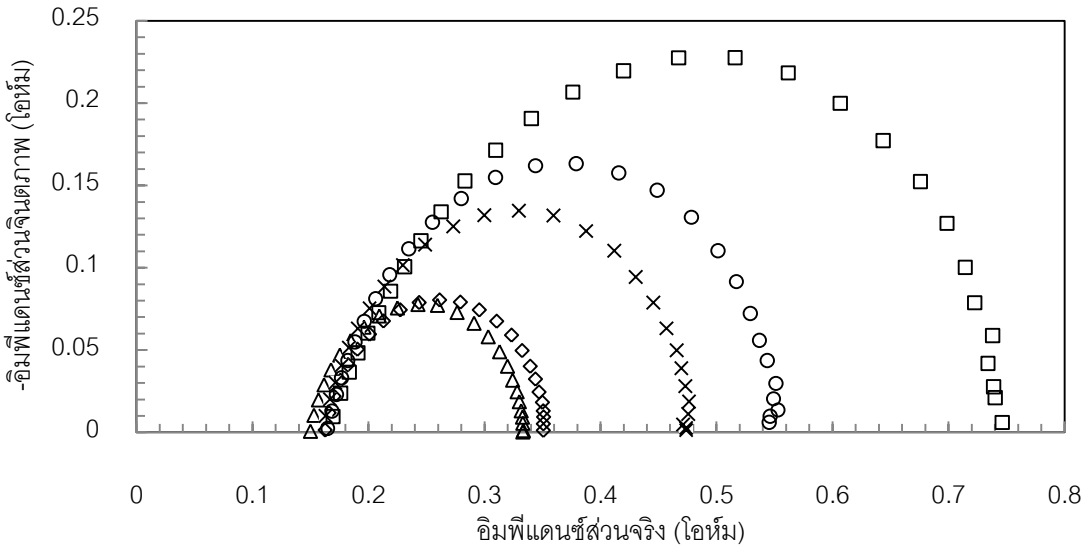
ภาพที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM/EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 กรัมต่อลิตร (ข) 10 กรัมต่อลิตร (ค) 15 กรัมต่อลิตร (ง) 20 กรัมต่อลิตร และ (จ) 30 กรัมต่อลิตร

จากนั้นทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยผลจากการทดสอบโพลาไรเซชัน แสดงดังภาพที่ 4.10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตร จะให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 387 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำลังไฟฟ้า 1.16 วัตต์ ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แต่ละความเข้มข้นนั้นจะมีประสิทธิภาพที่แตกต่างกันเล็กน้อย ส่วนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตร มีประสิทธิภาพดีกว่าที่ความเข้มข้น 5 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตรอย่างมาก ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากขั้นตอนการเตรียมเอ็มอีเอ ที่ทำให้เกิดความต้านทานการสัมผัส (Contact resistance) มาก ทำให้การสัมผัสของทั้ง 3 เฟส คือ แก๊ส ตัวเร่งปฏิกิริยา และสารอิเล็กโทรไลต์ เกิดได้ไม่ดี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ลดลง และเกิดการถ่ายโอนประจุได้น้อยลง และอาจเกิดจากที่ความเข้มข้น 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตรนั้นมีปริมาณแพลทินัมลดลงและมีปริมาณรูทิเนียมมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ลดลง อีกทั้งยังสามารถดูดซับน้ำและความชื้นได้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาและความต้านทานโอห์มมิกสูงขึ้นอีกด้วย

โดยผลของการทดสอบโพลาไรเซชันที่ได้นี้ไม่สอดคล้องกับผลของการทดสอบอิมพีแดนซ์ที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ ดังภาพที่ 4.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตร มีค่าความต้านทานโอห์มมิกแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้น 5 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตรเพียงเล็กน้อย แต่มีค่าความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้น 5 15 20 และ 30 กรัมต่อลิตรอย่างมาก ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากในการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นได้ทำการทดสอบโพลาไรเซชันเป็นขั้นตอนแรก และทำการทดสอบอิมพีแดนซ์หลังจากการทดสอบโพลาไรเซชัน ซึ่งอาจทำให้เอ็มอีเอที่ใช้ในการทดสอบมีความชื้นหรือน้ำในปริมาณที่เหมาะสมต่อการส่งผ่านโปรตอนภายในเอ็มอีเอดีขึ้น ความต้านทานโอห์มมิกจึงมีค่าลดลง โดยในระหว่างทำการทดสอบความชื้นหรือน้ำที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงนี้อาจไปขัดขวางแก๊สเชื้อเพลิงบางส่วนที่เข้าไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลง ส่งผลให้มีค่าความต้านทานการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น



ภาพที่ 4.10 สมรรถนะ (——) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (— —) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้ (◆) 5 กรัมต่อลิตร (▲) 10 กรัมต่อลิตร (×) 15 กรัมต่อลิตร (●) 20 กรัมต่อลิตร และ (■) 30 กรัมต่อลิตร



ภาพที่ 4.11 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้ (◇) 5 กรัมต่อลิตร (△) 10 กรัมต่อลิตร (×) 15 กรัมต่อลิตร (○) 20 กรัมต่อลิตร และ (□) 30 กรัมต่อลิตร

จากผลการทดลองที่ทำการทดสอบทั้งหมดทำให้ทราบว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม คือ การใช้สารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกที่ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร จึงทำการเลือกความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะนี้ไปใช้ทำการศึกษาผลของชนิดของสารรีดิวซ์ในหัวข้อต่อไป

4.4 ผลของชนิดของสารรีดิวซ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้านั้นอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และไอออนของโลหะในสารละลาย จึงต้องเลือกใช้สารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงเหมาะสมกับไอออนของโลหะในสารละลาย โดยสามารถเกิดการแตกตัวและจ่ายอิเล็กตรอนให้กับไอออนของโลหะในสารละลายได้ดี เกิดเป็นโลหะพอกพูนบนตัวรองรับคาร์บอน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาชนิดของสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอน โดยสารรีดิวซ์ที่เลือกใช้ในการศึกษา คือ ฟอร์มัลดีไฮด์ โซเดียมโบโรไฮไดร์ และกรดฟอร์มิก โดยปฏิกิริยาการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับสารรีดิวซ์แต่ละชนิดแสดงดังสมการที่ 4.1-4.20

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ [79] มีดังนี้

$$H_2PtCl_6 + 2NaOH \rightarrow Na_2PtCl_6 + 2H_2O \quad (4.1)$$

$$Na_2PtCl_6 + 4NaOH + 2HCHO \rightarrow 2HCOOH + Pt + 6NaCl + 2H_2O \quad (4.2)$$

$$\underline{Na_2PtCl_6 + 4NaOH + 2HCOOH \rightarrow 2CO_2 + Pt + 6NaCl + 4H_2O} \quad (4.3)$$

ปฏิกิริยารวม:

$$\underline{\underline{H_2PtCl_6 + HCHO + 6NaOH \rightarrow CO_2 + Pt + 6NaCl + 5H_2O}} \quad (4.4)$$

$$RuCl_3 + 3NaOH \rightarrow Ru(OH)_3 + 3NaCl \quad (4.5)$$

$$2Ru(OH)_3 + 3HCHO \rightarrow 2Ru + 3HCOOH + 3H_2O \quad (4.6)$$

$$\underline{2Ru(OH)_3 + 3HCOOH \rightarrow 2Ru + 3CO_2 + 6H_2O} \quad (4.7)$$

ปฏิกิริยารวม:

$$4RuCl_3 + 12NaOH + 3HCHO \rightarrow 4Ru + 3CO_2 + 12NaCl + 9H_2O \quad (4.8)$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ [74] มีดังนี้

$$H_2PtCl_6 + 2NaOH \rightarrow Na_2PtCl_6 + 2H_2O \quad (4.9)$$

$$Na_2PtCl_6 + 4NaOH + 2HCOOH \rightarrow 2CO_2 + Pt + 6NaCl + 4H_2O \quad (4.10)$$

ปฏิกิริยารวม:

$$H_2PtCl_6 + 2HCOOH + 6NaOH \rightarrow 2CO_2 + Pt + 6NaCl + 6H_2O \quad (4.11)$$

$$RuCl_3 + 3NaOH \rightarrow Ru(OH)_3 + 3NaCl \quad (4.12)$$

$$2Ru(OH)_3 + 3HCOOH \rightarrow 2Ru + 3CO_2 + 6H_2O \quad (4.13)$$

ปฏิกิริยารวม:

$$2RuCl_3 + 6NaOH + 3HCOOH \rightarrow 2Ru + 3CO_2 + 6NaCl + 6H_2O \quad (4.14)$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดร์เป็นสารรีดิวซ์ [80] มีดังนี้

$$2PtCl_6^{2-} + 8e^- \rightarrow 2Pt + 12Cl^- \quad (4.15)$$

$$BH_4^- + 8OH^- \rightarrow BO_2^- + 6H_2O + 4e^- \quad (4.16)$$

ปฏิกิริยารวม:

$$2PtCl_6^{2-} + BH_4^- + 8OH^- \rightarrow 2Pt + BO_2^- + 6H_2O + 12Cl^- \quad (4.17)$$

$$8RuCl_3 + 24e^- \rightarrow 8Ru + 24Cl^- \quad (4.18)$$

$$3BH_4^- + 24OH^- \rightarrow 3BO_2^- + 18H_2O + 24e^- \quad (4.19)$$

ปฏิกิริยารวม:

$$8RuCl_3 + 3BH_4^- + 24OH^- \rightarrow 8Ru + 3BO_2^- + 18H_2O + 24Cl^- \quad (4.20)$$

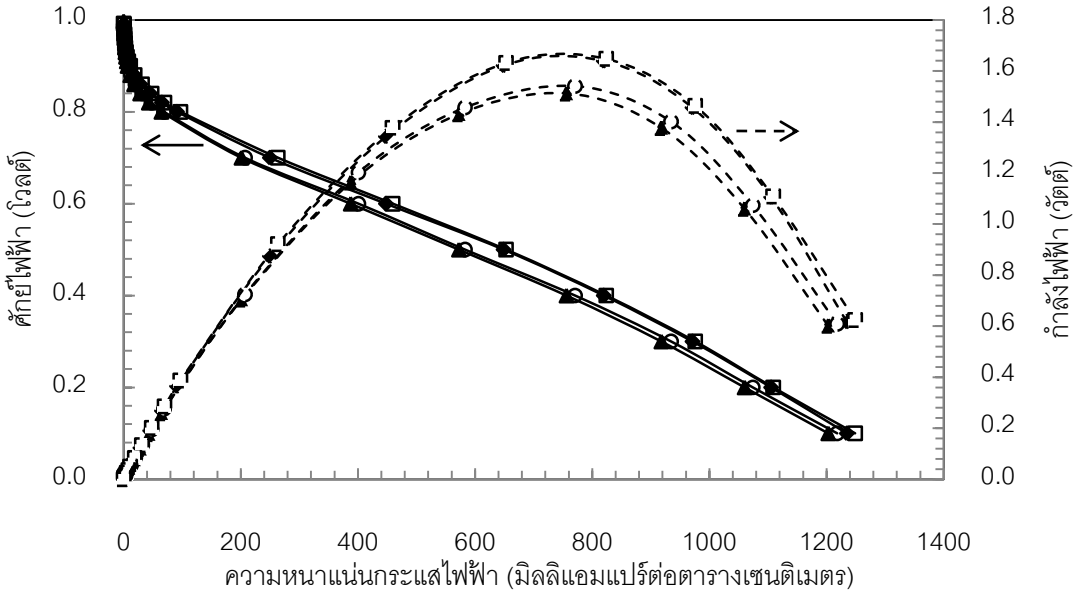
โดยผลจากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ทั้งสามชนิด ในปริมาณมากเกินพอคิดเป็นร้อยละ 300 โดยโมลของสารรีดิวซ์ ด้วยเทคนิค

โพลาไรเซชัน ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดร์และฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 401 และ 388 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำลังไฟฟ้า 1.20 และ 1.16 วัตต์ ตามลำดับที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ และมีประสิทธิภาพต่ำกว่าการใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ 448 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำลังไฟฟ้าประมาณ 1.34 วัตต์ ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลของอิมพีแดนซ์ ดังภาพที่ 4.13 โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ มีค่าความต้านทานของการเกิดปฏิกิริยาหรือแอคติเวชันน้อยกว่าการใช้สารรีดิวซ์ชนิดอื่น สาเหตุที่การใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์มีประสิทธิภาพต่ำที่สุด เนื่องจากการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์นั้น ในระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาจะมีกรดฟอร์มิกเกิดขึ้น ทำให้ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายลดลงอย่างรวดเร็ว เป็นผลให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง [80] แต่การใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์นั้นค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายในระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆ ลดลง เนื่องจากค่อยๆ ทำการเติมกรดฟอร์มิกลงไปในสารละลายและไม่มีสารละลายกรดเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการ ทำให้ได้ขนาดผลึกเล็กกว่าการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ แต่จากผลการตรวจสอบความเป็นอัลลอยด์ของโลหะและการหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ดังภาพที่ 4.14 และตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกปริมาณมากเกินพอร้อยละ 300 เป็นสารรีดิวซ์นั้นมีขนาดผลึกใหญ่กว่าการใช้สารรีดิวซ์ชนิดอื่นเล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากอัตราส่วนของปริมาณโลหะต่อสารรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์นั้นมากกว่าการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ ปริมาณของกรดฟอร์มิกที่ใช้จึงมากกว่า ซึ่งอาจทำให้ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายลดลงมากขึ้น ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วนสาเหตุที่การใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพดีที่สุดทั้งๆ ที่มีขนาดผลึกใหญ่ อาจเนื่องมาจากการมีปริมาณโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนมากกว่า ทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากผลการทดสอบ EDX ดังตารางที่ 4.4 อีกทั้งกรดฟอร์มิกยังเป็นสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงมากกว่าโซเดียมโบโรไฮไดร์ จึงสามารถให้อิเล็กตรอนกับไอออนของโลหะได้ดีกว่า ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น โดยการพิจารณาความรุนแรงของสารรีดิวซ์สามารถพิจารณาได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Standard oxidation potential) โดยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงมากกว่าจะมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่า ซึ่งโซเดียมโบโรไฮไดร์และกรดฟอร์มิกมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการ

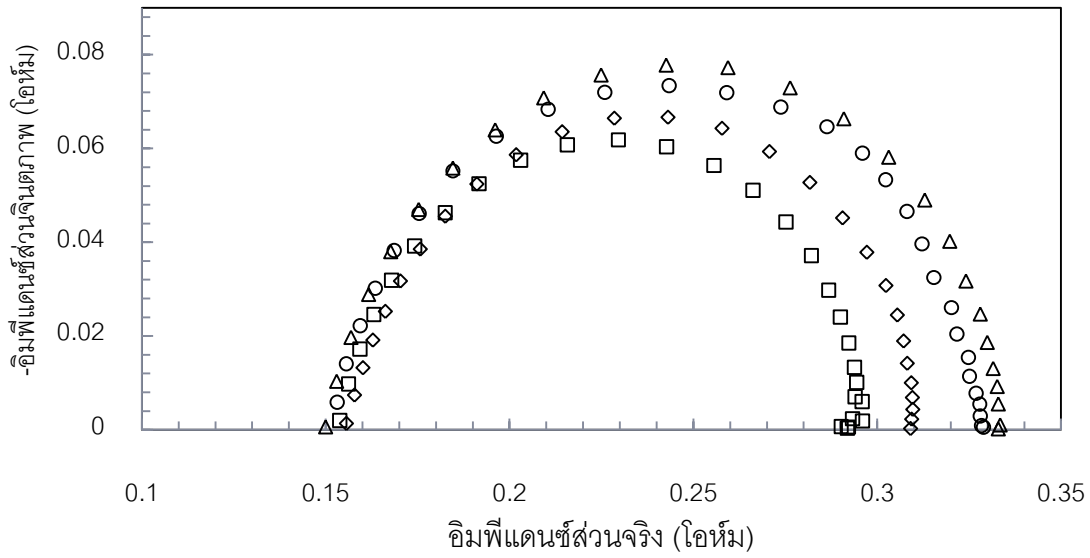
เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ -1.25 และ -0.25 โวลต์ ตามลำดับ [80, 81] ดังนั้น กรดฟอร์มิกจึงเป็นสารรีดิวซ์ที่รุนแรงมากกว่าโซเดียมโบโรไฮไดร์ อีกทั้งภาวะที่ใช้ในการเตรียมอาจจะเหมาะสมกับการใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์มากกว่า จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์มีประสิทธิภาพที่ดีกว่าการใช้โซเดียมโบโรไฮไดร์เป็นสารรีดิวซ์

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ชนิดต่างๆ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และร้อยละ 300

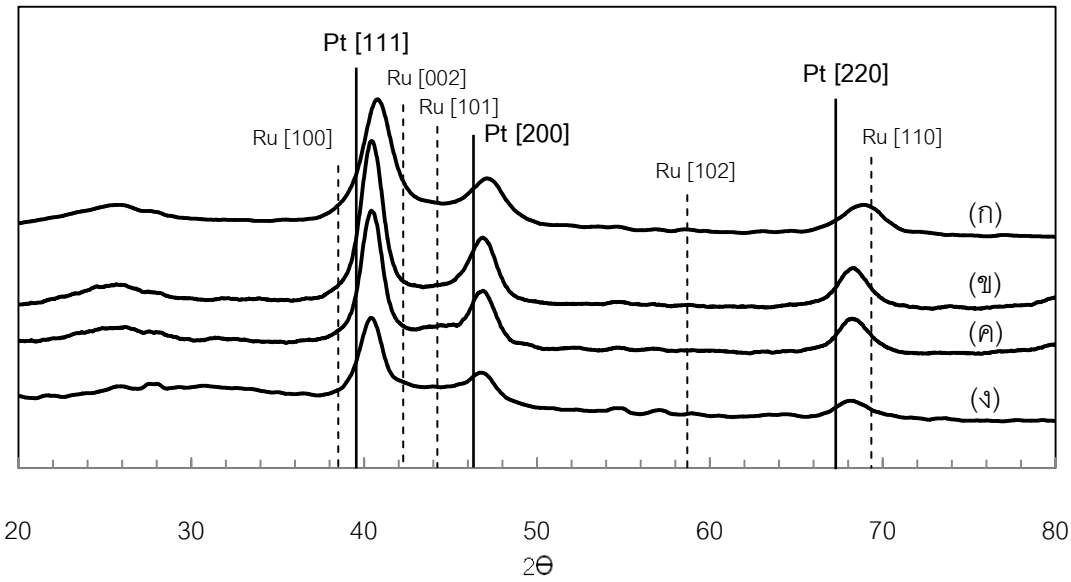
ชนิดของสารรีดิวซ์	ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ใช้มากเกินพอ (ร้อยละ)	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก XRD (นาโนเมตร)	Lattice parameter	อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru ที่ได้จาก EDX	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน ที่ได้จาก EDX	พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
ฟอร์มัลดีไฮด์ (HCHO)	300	4.82	3.916	1.0 : 0.5	10.6±0.23	206.68
โซเดียมโบโรไฮไดร์ ($NaBH_4$)	300	5.13	3.908	1.0 : 0.5	12.1±0.37	198.65
กรดฟอร์มิก (HCOOH)	300	5.11	3.906	1.0 : 0.5	13.1±0.70	198.65
กรดฟอร์มิก (HCOOH)	100	3.56	3.895	1.0 : 0.5	14.1±0.20	202.16



ภาพที่ 4.12 สมรรถนะ (——) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (— —) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ ดังนี้ (□) กรดฟอร์มิก ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และ (◆) กรดฟอร์มิก (○) โซเดียมโบโรไฮไดร์ และ (▲) ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 300



ภาพที่ 4.13 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ ดังนี้ (□) กรดฟอร์มิก ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และ (◇) กรดฟอร์มิก (○) โซเดียมโบโรไฮไดร์ และ (△) ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 300



ภาพที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ ดังนี้ (ก) กรดฟอร์มิก ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และ (ข) กรดฟอร์มิก (ค) โซเดียมโบโรไฮไดร์ และ (ง) ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 300

เพื่อเป็นการตรวจสอบว่าเมื่อทำการลดปริมาณสารรีดิวซ์ที่ใช้จะส่งผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากเพียงใด จึงทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอลดลงจากร้อยละ 300 โดยโมลของสารรีดิวซ์ เหลือเพียงร้อยละ 100 โดยโมลของสารรีดิวซ์ สาเหตุที่ทำการเลือกใช้ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ลดลงเนื่องจากเมื่อใช้ปริมาณสารรีดิวซ์มากๆ ทำให้สารรีดิวซ์ที่เติมลงไปในสารละลายแต่ละครั้งในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณมากขึ้น ซึ่งเมื่อปริมาณสารรีดิวซ์มีมากเกินไปอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เกิดการรวมตัวเกาะกลุ่มกัน (Agglomeration) ก่อนที่จะพอกพูนบนตัวรองรับคาร์บอน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณสารรีดิวซ์ลดลง ซึ่งคาดว่าทำให้ได้ขนาดผลึกเล็กลงและยังทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

ผลการตรวจสอบความเป็นอัลลอยด์ของโลหะและการหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ดังภาพที่ 4.14 และตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ทุกชนิดจะแสดงความเป็นอัลลอยด์ และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ปริมาณมากเกินพอร้อยละ 100 มีขนาดผลึกเล็กที่สุด นั่นคือ มีขนาดผลึกเพียง 3.56 นาโนเมตร อาจเนื่องจากใช้สารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงเหมาะสมและสารรีดิวซ์ที่ใช้มีปริมาณไม่มากจนเกินไป อีกทั้งยังมีความเป็นอัลลอยด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น พิจารณาได้จากการเลื่อน

ตำแหน่งของการเกิดพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังตำแหน่งที่สูงขึ้นมากกว่าตำแหน่งการเกิดพีกของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์และมีค่า Lattice parameter ที่น้อยกว่าค่า Lattice parameter ของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ ทำให้ระยะห่างระหว่างผลึกลดลง ส่งผลให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เล็กลง

จากนั้นทำการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงด้วยเทคนิคโพลาไรเซชัน ดังภาพที่ 4.12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกปริมาณมากเกินพอร้อยละ 100 เป็นสารรีดิวซ์ มีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นเล็กน้อย โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 459 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และให้กำลังไฟฟ้า 1.38 วัตต์ ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลของอิมพีแดนซ์ ดังภาพที่ 4.14 โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกปริมาณมากเกินพอร้อยละ 100 เป็นสารรีดิวซ์ มีค่าความต้านทานของการเกิดปฏิกิริยาหรือแอคติเวชันน้อยกว่าการตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

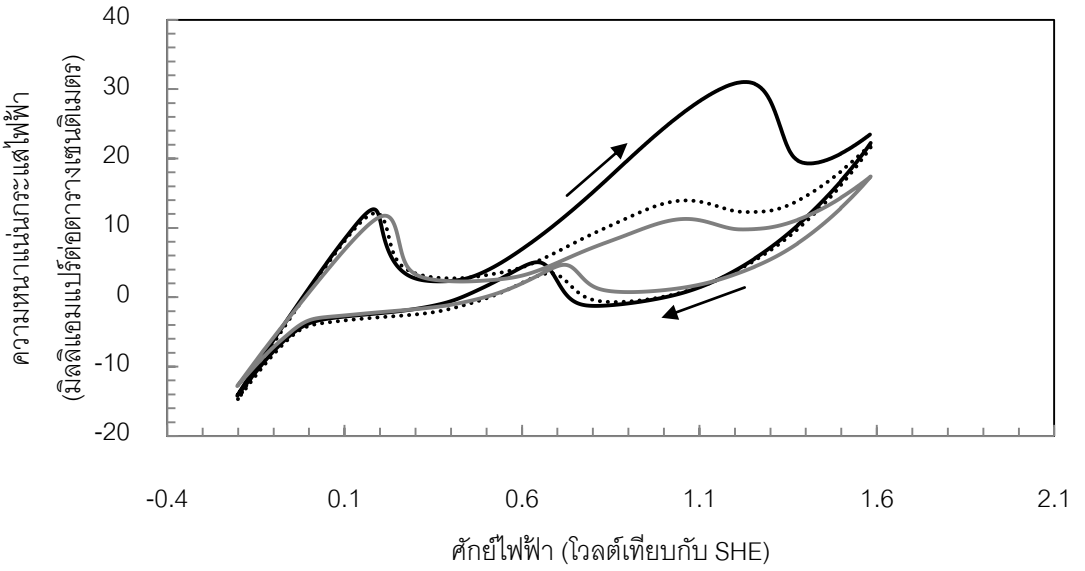
นอกจากทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมให้มีประสิทธิภาพดีแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้ต้องสามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีอีกด้วย เพื่อเป็นการทดสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้จริง อีกทั้งยังเป็นการทดลองอีกวิธีหนึ่งที่ช่วยในการเลือกชนิดของสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี จึงทำการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกและโซเดียมโบโรไฮไดร์เป็นสารรีดิวซ์ในการทดสอบ เนื่องจากพิจาณาจากประสิทธิภาพและความเป็นอัลลอยด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกรดฟอร์มิกและโซเดียมโบโรไฮไดร์นั้นให้ประสิทธิภาพและความเป็นอัลลอยด์สูงกว่าฟอร์มัลดีไฮด์ ส่วนภาวะในการทดลองใช้ภาวะเช่นเดียวกับการทดลองหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา เพียงเปลี่ยนสารละลายที่ใช้เป็นสารละลายผสมของกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลต่อลิตรและเมทานอล 1 โมลต่อลิตร เพื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเมทานอลที่ใช้เป็นสารละลายนั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแทนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการที่ 4.21, 4.22 [82]

$$Pt + CH_3OH \rightarrow Pt - \left(CH_3OH\right)_{ads} \tag{4.21}$$

$$Pt - \left(CH_3OH\right)_{ads} \rightarrow Pt - CO_{ads} + 4H^+ + 4e^- \tag{4.22}$$

ผลจากการทดลองดังภาพที่ 4.15 พบว่ามีการเกิดพีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งในการตรวจกราดไปข้างหน้าและย้อนกลับ โดยพีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันในการตรวจกราดไปข้างหน้า

แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนพีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันในการตรวจกราดย้อนกลับแสดงถึงการกำจัดสารประกอบของคาร์บอนที่เกิดการออกซิไดซ์ไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นในการตรวจกราดไปข้างหน้า ซึ่งสารประกอบคาร์บอนนี้ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ Pt=C=O ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกปริมาณมากเกินพอร้อยละ 100 เป็นสารรีดิวซ์มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุด พิจารณาได้จากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ความต่างศักย์เริ่มต้นต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น นั่นคือ สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น นอกจากนี้ยังพิจารณาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากการคำนวณอัตราส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสของพีกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการตรวจกราดไปข้างหน้า (i_f) และความหนาแน่นกระแสของพีกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการตรวจกราดย้อนกลับ (i_b) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า i_f/i_b น้อยจะมีประสิทธิภาพไม่ดี เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ไม่ดีและมีสารประกอบคาร์บอน นั่นคือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สะสมอยู่จำนวนมากบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [83] ซึ่งจากผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกปริมาณมากเกินพอร้อยละ 100 มีค่า i_f/i_b มากที่สุด ดังตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีประสิทธิภาพดีและสามารถทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุด



ภาพที่ 4.15 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ต่างๆ ดังนี้ (——) กรดฟอร์มิก ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และ (·····) กรดฟอร์มิก และ (——) โซเดียมโบโรไฮไดร์ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 300

ตารางที่ 4.5 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของการตรวจกราดไปข้างหน้า (i_f) และความหนาแน่นกระแสของการตรวจกราดย้อนกลับ (i_b) และอัตราส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของการตรวจกราดไปข้างหน้าและย้อนกลับ (i_f /i_b) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้สารรีดิวซ์ชนิดต่างๆ ที่ปริมาณสารรีดิวซ์มากเกินพอร้อยละ 100 และร้อยละ 300

ชนิดของสารรีดิวซ์	ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ใช้มากเกินพอ (ร้อยละ)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของการตรวจกราดไปข้างหน้า, i_f (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	ความหนาแน่นกระแสของการตรวจกราดย้อนกลับ, i_b (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	อัตราส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของการตรวจกราดไปข้างหน้าและย้อนกลับ, i_f /i_b
โซเดียมโบโรไฮไดร์ ($NaBH_4$)	300	11.296	4.682	2.412
กรดฟอร์มิก (HCOOH)	300	31.038	5.069	4.046
กรดฟอร์มิก (HCOOH)	100	13.939	3.445	6.123

จากผลการทดลองที่ได้จากการทดลองทั้งหมดทำให้ตัดสินใจเลือกใช้ชนิดของสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมได้ โดยทำการเลือกใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ เนื่องจากมีความรุนแรงเหมาะสมสำหรับใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม และทำการศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมนี้ต่อไป

4.5 ผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์

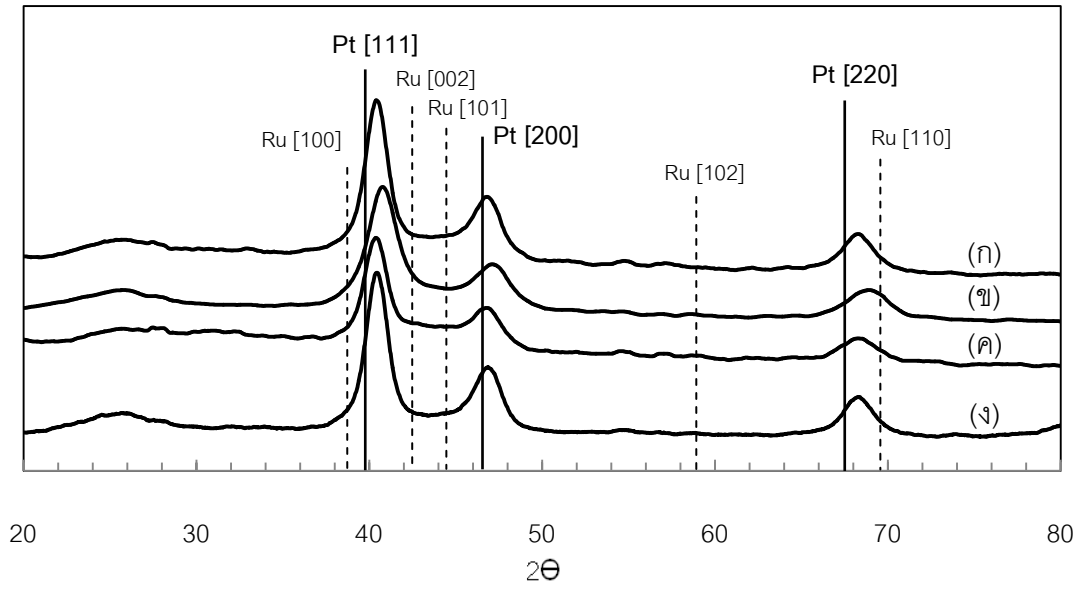
นอกจากชนิดของสารรีดิวซ์แล้วความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารรีดิวซ์ที่ใช้จะต้องมีปริมาณที่เหมาะสม โดยจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ยังส่งผลต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย [84, 85] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกซึ่งใช้เป็นสารรีดิวซ์ต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม โดยความเข้มข้นที่ใช้ในการศึกษา คือ 0.075 ถึง 0.3 โมลต่อลิตร

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ต่างกันมาทดสอบหาขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ดังตารางที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร นั้นมีขนาดผลึกเล็กที่สุด เท่ากับ 3.56 และมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ส่วนที่ความเข้มข้น 0.075 0.225 และ 0.3 โมลต่อลิตร จะมีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันประมาณ 5.0-5.5 นาโนเมตรที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากการใช้ความเข้นข้นที่น้อยเกินไปนั้น ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ใส่ลงไปมีจำนวนน้อย ทำให้เมื่อเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นโลหะ จะมีอัตราการเติบโตของนิวคลีไอ (Nuclei growth) เร็วกว่าการเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) นั่นคือเกิดการพอกพูนลงบนผลึกของโลหะมากกว่าการเกิดเป็นผลึกใหม่ [84] ทำให้มีตัวเร่งปฏิกิริยามีผลึกใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่ถ้าใช้ความเข้มข้นที่มากเกินไป ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ใส่ลงไปมีจำนวนมาก เปรียบเสมือนการมีนิวคลีไอ (nuclei) อยู่เป็นจำนวนมาก อาจทำให้เกิดการรวมตัวกันของผลึก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่และรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนได้ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรนั้นมีความเป็นอัลลอยด์มากกว่าที่ความเข้มข้นอื่นๆ พิจารณาได้จากการเลื่อนตำแหน่งของมุมที่เกิดพีก ไปยังตำแหน่งของมุมที่สูงขึ้นมากกว่าตำแหน่งของมุมที่พีกของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ ดังภาพที่ 4.16 โดยการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นอัลลอยด์มากๆ นั้นส่งผลให้มีขนาดผลึกเล็กลง เนื่องจากโลหะรูทิเนียมเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างในโครงสร้างของแพลทินัมได้มาก ทำให้ไม่เกิดการพอกพูนของโลหะรูทิเนียมลงบนโลหะแพลทินัมหรือคาร์บอน ขนาดผลึกจึงเล็กลง จากนั้นทำการหาปริมาณและชนิดของโลหะที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมด้วยเทคนิค EDX พบว่าที่ทุกๆ ความเข้มข้นนั้นจะมีอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเช่นเดียวกับอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม และมีปริมาณโลหะที่พอกพูนอยู่บนคาร์บอนใกล้เคียงกัน

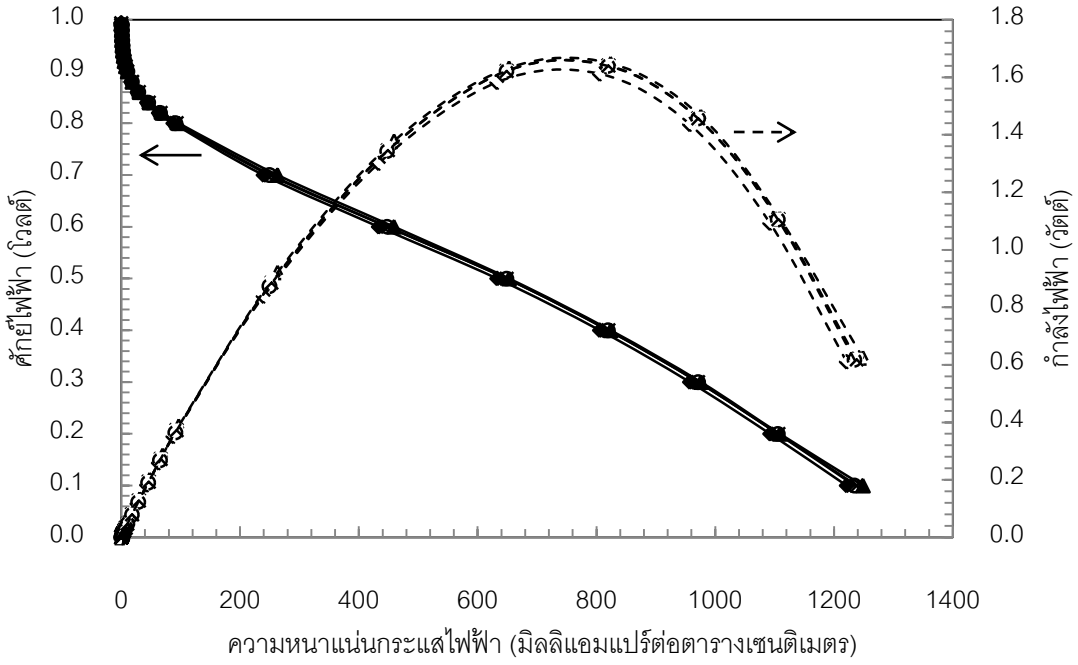
เมื่อทราบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกๆ ความเข้มข้นที่เตรียมได้แล้วนั้น จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นี้มาทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4.17 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทุกๆ ความเข้มข้นนั้นมีประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลของอิมพีแดนซ์ ดังภาพที่ 4.18 ซึ่งที่ความเข้มข้นต่างกันจะไม่มีผลต่อความต้านทานโอห์มมิก แต่จะมีความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยที่ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรนั้นมีความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาที่น้อยกว่าที่ความเข้มข้นอื่นๆ เล็กน้อย แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีขนาดผลึกเล็กและมีความเป็นอัลลอยด์มากกว่าความเข้มข้นอื่นๆ จึงได้เลือกใช้ความเข้มข้นของรูทิเนียมคลอไรด์ 0.15 โมลต่อลิตร มาทำการศึกษาต่อในหัวข้อต่อไป

ตารางที่ 4.6 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

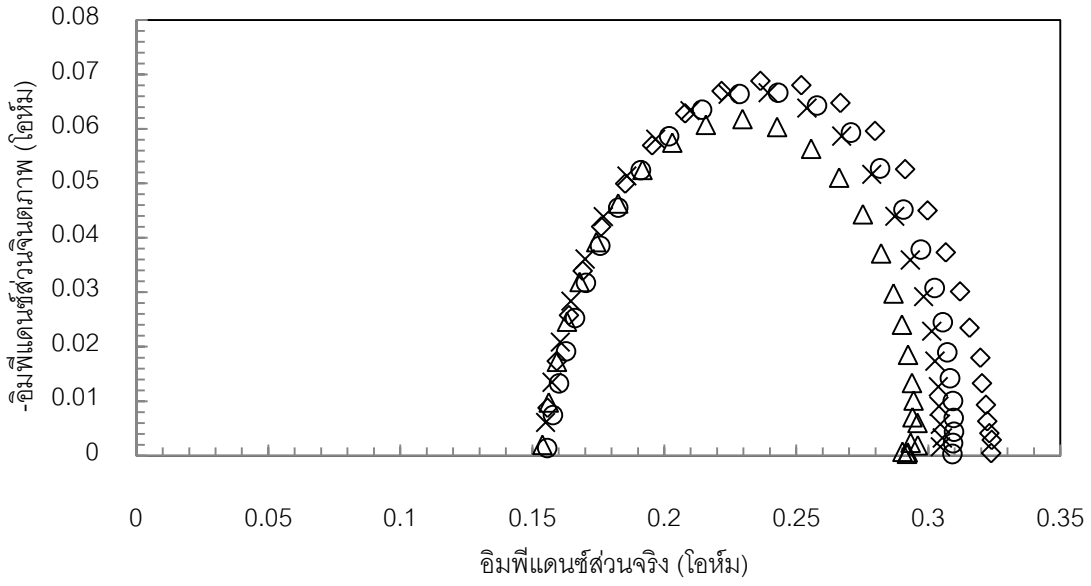
ความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกที่ใช้เป็นสารรีดิวซ์ (โมลต่อลิตร)	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก XRD (นาโนเมตร)	Lattice parameter	อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru ที่ได้จาก EDX	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน ที่ได้จาก EDX	พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
0.075	5.44	3.910	1.0 : 0.5	11.4±0.38	160.08
0.150	3.56	3.895	1.0 : 0.5	14.1±0.20	202.16
0.225	5.01	3.907	1.0 : 0.5	14.1±1.07	187.45
0.300	5.11	3.906	1.0 : 0.5	13.1±0.70	198.65



ภาพที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้ (ก) 0.075 โมลต่อลิตร (ข) 0.15 โมลต่อลิตร (ค) 0.225 โมลต่อลิตร และ (ง) 0.3 โมลต่อลิตร



ภาพที่ 4.17 สมรรถนะ (——) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (— —) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้ (◆) 0.075 โมลต่อลิตร (▲) 0.15 โมลต่อลิตร (×) 0.225 โมลต่อลิตร และ (○) 0.3 โมลต่อลิตร

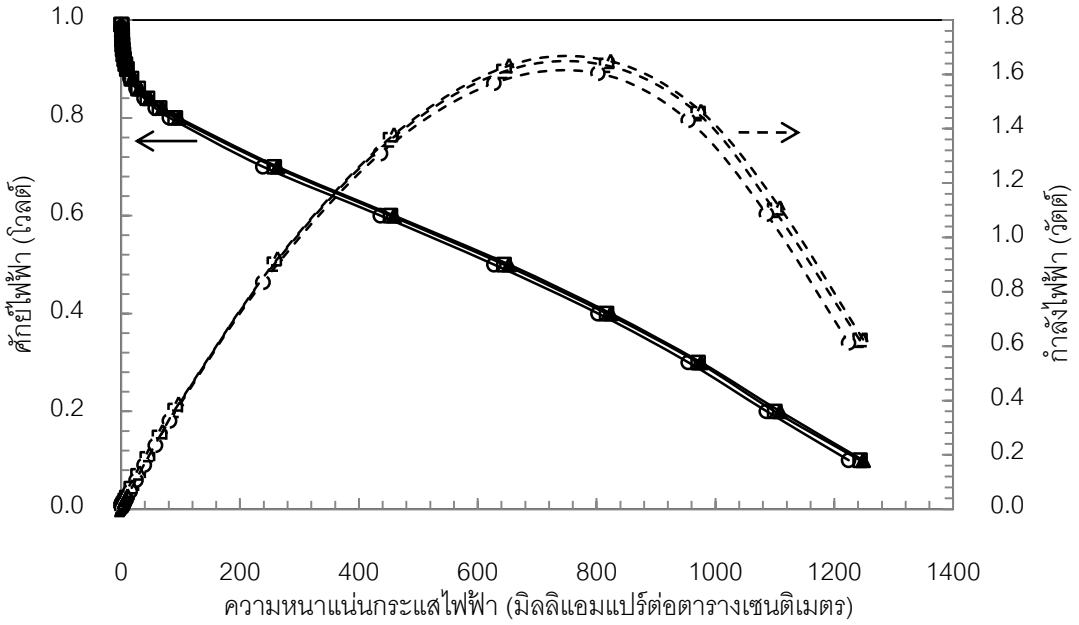


ภาพที่ 4.18 กราฟ Nyquist plot ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้ (◇) 0.075 โมลต่อลิตร (△) 0.15 โมลต่อลิตร (×) 0.225 โมลต่อลิตร และ (○) 0.3 โมลต่อลิตร

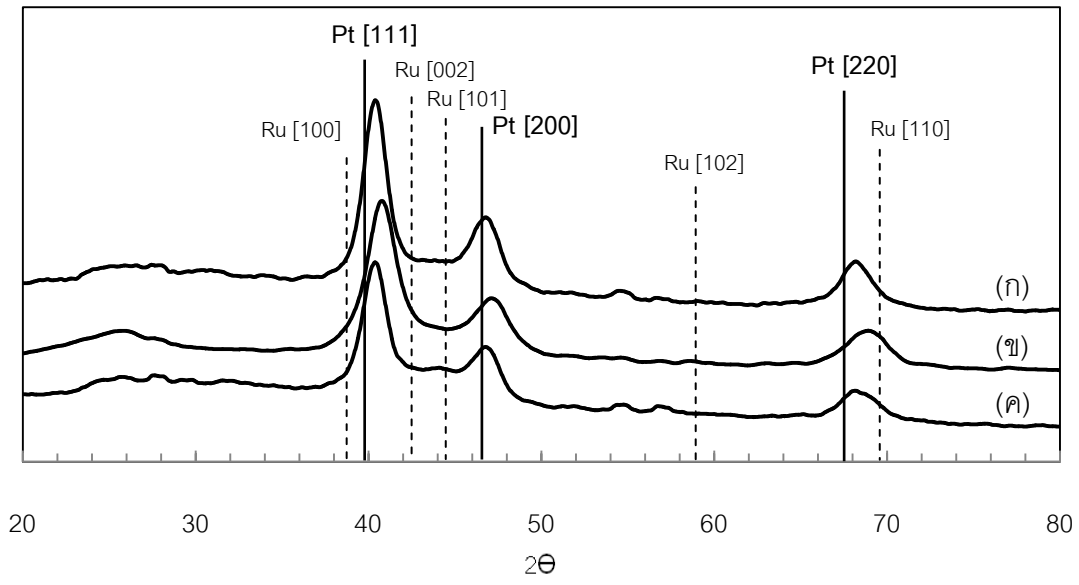
4.6 ผลของอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์

เพื่อเป็นการยืนยันว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 นั้นเป็นภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีที่สุด จึงได้ทำการศึกษาถึงอัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมอีกครั้งหนึ่ง เพื่อตรวจสอบว่าเมื่อใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์แล้วนั้น อัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดยังคงเป็นอัตราส่วนที่เท่ากับ 1:0.5 เช่นเดียวกับการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์หรือไม่ โดยทำการศึกษาที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัม/รูทิเนียมที่ 1:0.25 1:0.5 และ 1:1.0 จากนั้นทำการทดสอบสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมทั้งสามอัตราส่วนมีประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน แต่ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 นั้นให้ประสิทธิภาพดีกว่าที่อัตราส่วนอื่นเล็กน้อย พิจารณาได้จากภาพที่ 4.19 ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 459 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำลังไฟฟ้า 1.38 วัตต์ ที่ความ

ต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของการทดสอบด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) และไซคลิกโวลแทมเมทรี (CV) ที่แสดงดังภาพที่ 4.20 และตารางที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 นั้นมีขนาดผลึกเล็กที่สุด มีความเป็นอัลลอยด์ของโลหะมากกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ ซึ่งพิจารณาได้จากการเลื่อนตำแหน่งของมุมที่เกิดพีก ไปยังตำแหน่งของมุมที่สูงขึ้นมากกว่าตำแหน่งของมุมที่พีกของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์และจากค่า Lattice parameter แต่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาไม่แตกต่างกันมากนัก ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อทำการเพิ่มปริมาณรูทิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา อาจมีปริมาณรูทิเนียมมากเกินไปจึงทำให้รูทิเนียมบางส่วนเกิดการพอกพูนลงบนโลหะแพลทินัมหรือคาร์บอน และอาจเกิดจากการมีปริมาณโลหะแพลทินัมลดลง ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัมเกิดได้น้อยลง อีกทั้งยังทำให้เกิดเป็นอัลลอยด์ของโลหะลดลง และเมื่อทำการลดปริมาณรูทิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา นั่นคือ ที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียม 1:0.25 จะมีปริมาณรูทิเนียมที่ใส่ลงไปในสารละลายน้อยลง ทำให้การเกิดเป็นอัลลอยด์ของโลหะน้อยกว่าที่อัตราส่วน 1:0.5 นอกจากนี้การที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมมากขึ้น จะทำให้โลหะแพลทินัมบางส่วนมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนลงบนคาร์บอนก่อน แล้วจึงเกิดการพอกพูนของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมในส่วนที่เหลือลงบนโลหะแพลทินัมที่เกิดการพอกพูนบนคาร์บอนไปก่อนหน้า ทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ซึ่งเห็นได้ชัดเจนจากผลของ XRD ซึ่งจากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 นั้นมีความเหมาะสมสำหรับใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่ใช้ทั้งฟอร์มัลดีไฮด์และกรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์



ภาพที่ 4.19 สมรรถนะ (——) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (— —) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ ดังนี้ (□) 1 : 0.25 (▲) 1 : 0.50 และ (○) 1 : 1.00



ภาพที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ ดังนี้ (ก) 1 : 0.25 (ข) 1 : 0.50 และ (ค) 1 : 1.00

ตารางที่ 4.7 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อรูทิเนียมต่างๆ

อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก XRD (นาโนเมตร)	Lattice parameter	อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru ที่ได้จาก EDX	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน ที่ได้จาก EDX	พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
1 : 0.25	4.82	3.910	0.99 : 0.26	14.1±1.03	227.01
1 : 0.50	3.56	3.895	1 : 0.50	14.1±0.20	202.16
1 : 1.00	4.34	3.902	1 : 1.00	13.3±1.09	143.88

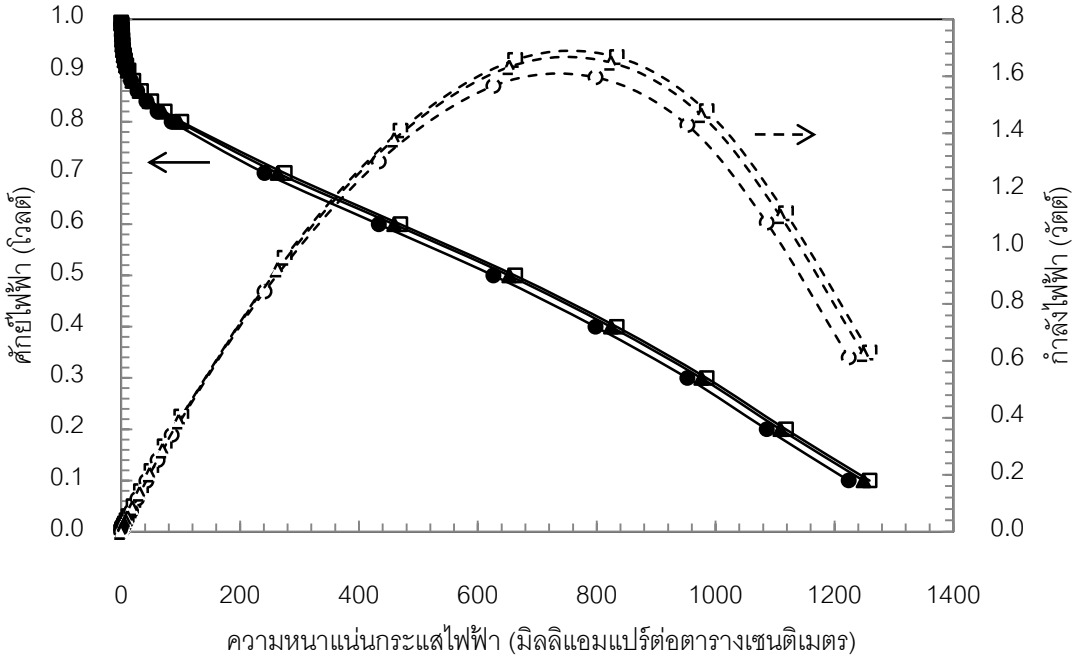
4.7 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์

เช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อ 4.6 เพื่อเป็นการยืนยันให้มั่นใจยิ่งขึ้นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารดิวซ์ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกเท่ากับ 10 กรัมต่อลิตรและความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์เท่ากับ 10 กรัมต่อลิตรนั้นเป็นภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด จึงได้ทำการศึกษาถึงความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะอีกครั้งหนึ่ง เพื่อตรวจสอบว่าเมื่อใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์แล้วนั้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะที่เหมาะสมที่สุดยังคงเป็นความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกและสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์เท่ากับ 10 และ 10 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ เช่นเดียวกับการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารริดิวซ์หรือไม่ โดยทำการศึกษาที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกคงที่ที่ 10 กรัมต่อลิตรและความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์เท่ากับ 5 10 และ 15 กรัมต่อลิตร ซึ่งเมื่อทำการทดสอบสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ดังภาพที่ 4.21 4.22 และตารางที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์เท่ากับ 5 และ 10 กรัมต่อลิตรนั้น ให้ประสิทธิภาพที่ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่ความเข้มข้นของ

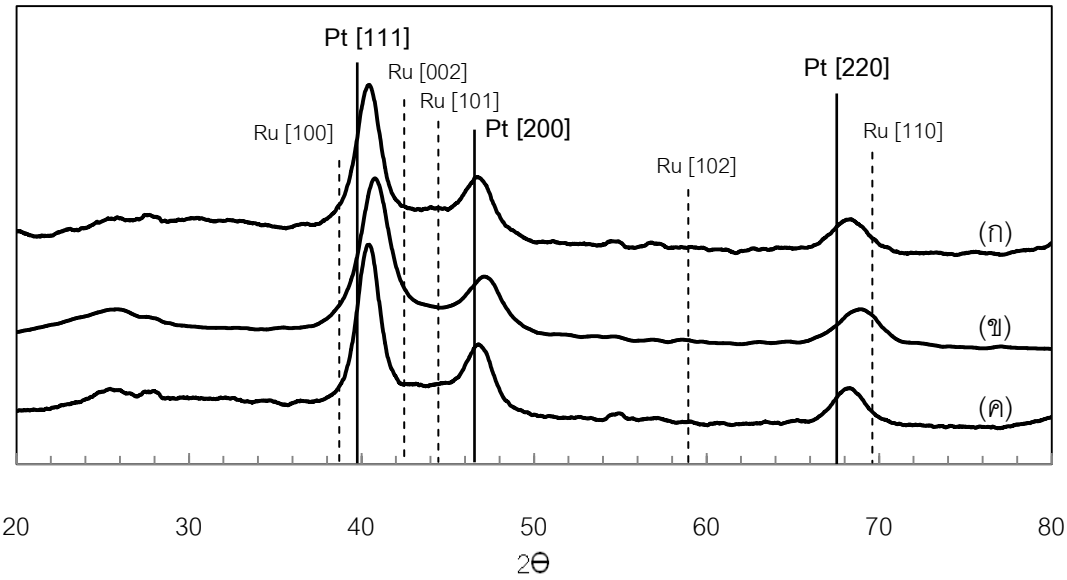
สารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 5 กรัมต่อลิตรให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 470 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำลังไฟฟ้า 1.41 วัตต์ ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ซึ่งมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้ามากกว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตรเพียงเล็กน้อย โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตรจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 459 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำลังไฟฟ้า 1.38 วัตต์ ส่วนที่ความเข้มข้นเท่ากับ 15 กรัมต่อลิตรนั้นจะให้ประสิทธิภาพต่ำที่สุดโดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 433 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำลังไฟฟ้า 1.3 วัตต์ สาเหตุที่การใช้ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์เท่ากับ 15 กรัมต่อลิตร ให้ประสิทธิภาพต่ำกว่าที่ความเข้มข้นอื่นๆ อาจเกิดจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แต่ละอนุภาคนั้นมีปริมาณของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมที่แตกต่างกัน ซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ดังตารางที่ 4.8 พบว่าอัตราส่วนของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมที่วิเคราะห์ได้ไม่ตรงตามอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีปริมาณโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่มากเกินไป ทำให้มีปริมาณโลหะรูทิเนียมในสารละลายมากเกินไป โลหะรูทิเนียมอาจมีการกระจายตัวไม่ดี ส่งผลให้แพลทินัมบางส่วนเกิดการรีดิวซ์และรวมตัวกันได้ดี ทำให้มีปริมาณแพลทินัมที่เกิดเป็นอัลลอยด์ลดลง อัตราส่วนที่วิเคราะห์ได้จึงไม่ตรงตามที่ใช้ในการเตรียม จากเหตุผลที่กล่าวไปนี้จะมีความชัดเจนมากขึ้นเมื่อพิจารณาจากภาพถ่าย SEM ดังภาพที่ 4.23 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีการเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ที่อนุภาคนี้พบว่ามีปริมาณของโลหะแพลทินัมอยู่ในปริมาณมากกว่าโลหะรูทิเนียมอย่างมาก

จากการทดสอบขนาดผลึกและความเป็นอัลลอยด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์เท่ากับ 5 กรัมต่อลิตรนั้นมีขนาดผลึกใหญ่กว่าและมีความเป็นอัลลอยด์น้อยกว่าที่ความเข้มข้นเท่ากับ 10 กรัมต่อลิตร ซึ่งการเกิดเป็นอัลลอยด์ของโลหะที่มากขึ้น จะส่งผลให้ขนาดผลึกเล็กลง เป็นเหตุให้ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 10 กรัมต่อลิตร มีขนาดผลึกเล็กที่สุด อีกทั้งยังให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 5 กรัมต่อลิตร มีประสิทธิภาพดีกว่าเล็กน้อยทั้งๆ ที่มีขนาดผลึกใหญ่กว่าที่ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร อาจเกิดจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ลดลง ปริมาณโลหะรูทิเนียมในสารละลายลดลง ทำให้โลหะรูทิเนียมสามารถกระจายตัวในสารละลายได้ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้อาจมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นเล็กน้อย ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แต่เมื่อความ

เข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมเพิ่มขึ้นมากเกินไป ปริมาณโลหะรูทิเนียมเพิ่มขึ้นมาก ส่งผลให้มีการกระจายตัวของโลหะรูทิเนียมในสารละลายที่ไม่ดี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้อาจเกิดการรวมตัวกัน ทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์โดยใช้ฟอร์มัลดีไฮด์และกรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์นั้นจะพบว่าเมื่อทำการเปลี่ยนชนิดของสารรีดิวซ์จะทำให้ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่เหมาะสมเปลี่ยนแปลงไป อาจเนื่องจากสารรีดิวซ์แต่ละชนิดมีสมบัติและความสามารถในการรีดิวซ์ที่แตกต่างกัน ส่งผลให้มีภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันด้วย



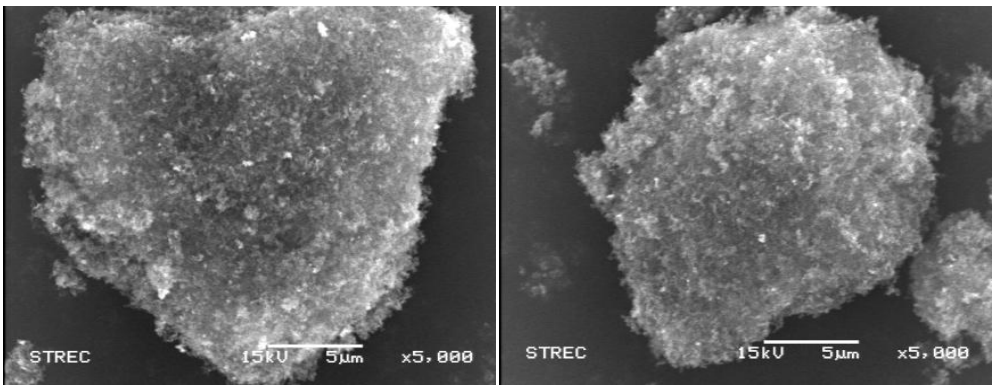
ภาพที่ 4.21 สมรรถนะ (——) และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (— —) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ต่างๆ ดังนี้ (□) 5 กรัมต่อลิตร (▲) 10 กรัมต่อลิตร และ (●) 15 กรัมต่อลิตร



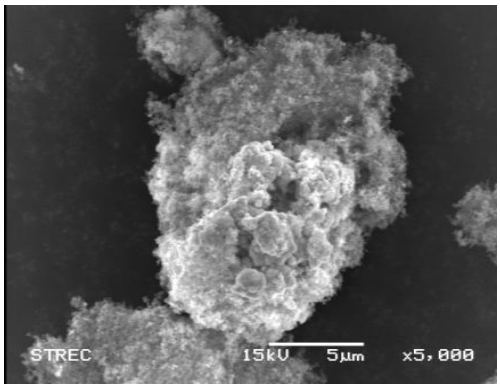
ภาพที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ต่างๆ ดังนี้ (ก) 5 กรัมต่อลิตร (ข) 10 กรัมต่อลิตร และ (ค) 15 กรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.8 ขนาดผลึก Lattice parameter อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียม ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน และพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ต่างๆ

ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก XRD (นาโนเมตร)	Lattice parameter	อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt : Ru ที่ได้จาก EDX	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคาร์บอน ที่ได้จาก EDX	พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
5	4.25	3.915	1.0 : 0.50	12.8±0.87	194.30
10	3.56	3.895	1.0 : 0.50	14.1±0.20	202.16
15	4.94	3.919	0.8 : 0.70	12.4±1.12	184.94



(ก) (ข)



(ค)

ภาพที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM/EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตร และสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 กรัมต่อลิตร (ข) 10 กรัมต่อลิตร และ (ค) 15 กรัมต่อลิตร

จากการศึกษาทดลองทั้งหมดที่กล่าวมานี้ ทำให้ทราบสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ภาวะต่างๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่มีประสิทธิภาพดีและเหมาะสมที่สุดสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มทางด้านแอโนดนั้นจะต้องทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงและมีความเป็นอัลลอยด์มาก เพื่อให้มีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีอีกด้วย ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอน ที่ทำการทดสอบประสิทธิภาพในภาวะที่มีการใช้ไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง คือ การใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรด ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก 10 กรัมต่อลิตรและความเข้มข้นของสารละลาย

รูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตร โดยใช้กรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมงและความถี่ในการเติมสารรีดิวซ์ 7 ครั้ง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้มีขนาดผลึก 3.56 นาโนเมตร และทำให้เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มมีประสิทธิภาพสูง โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 459 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 1.38 วัตต์ ที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์

4.8 การศึกษาความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม

จากการทดลองข้างต้นทำให้ทราบภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนโดยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ที่ทำการทดสอบในภาวะที่ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์ ดังนั้นเพื่อเป็นการทดสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากน้อยเพียงใด จึงทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้ด้วยเทคนิคโพลาไรเซชัน โดยใช้ภาวะในการทดสอบเช่นเดียวกับการทดลองข้างต้น เพียงแต่ทำการเปลี่ยนแก๊สเชื้อเพลิงทางด้านแอดโนดเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ ซึ่งทำการทดสอบและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ และเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ทางการค้า ที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ปริมาณ 10 50 และ 100 พีพีเอ็ม ซึ่งในการทดสอบแต่ละครั้งจะทำการทดสอบเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จึงทำการบันทึกผล จากผลการทดลองดังภาพที่ 4.24 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้นั้นมีประสิทธิภาพความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ ทั้งที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ 10 50 และ 100 พีพีเอ็ม ทำให้ทราบว่าการใช้โลหะแพลทินัม/รูทิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าการใช้โลหะแพลทินัมบริสุทธิ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากโลหะรูทิเนียมนั้นจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ที่ความต่างศักย์ต่ำกว่าโลหะแพลทินัม โดยหมู่ไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำที่อยู่ในเมมเบรนหรือไอน้ำในหม้อความชื้น จะดูดซับอยู่บนผิวของโลหะรูทิเนียมเกิดเป็น Ru-OH ซึ่งหมู่ไฮดรอกไซด์นี้ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดของออกซิเจนที่จำเป็นสำหรับการ

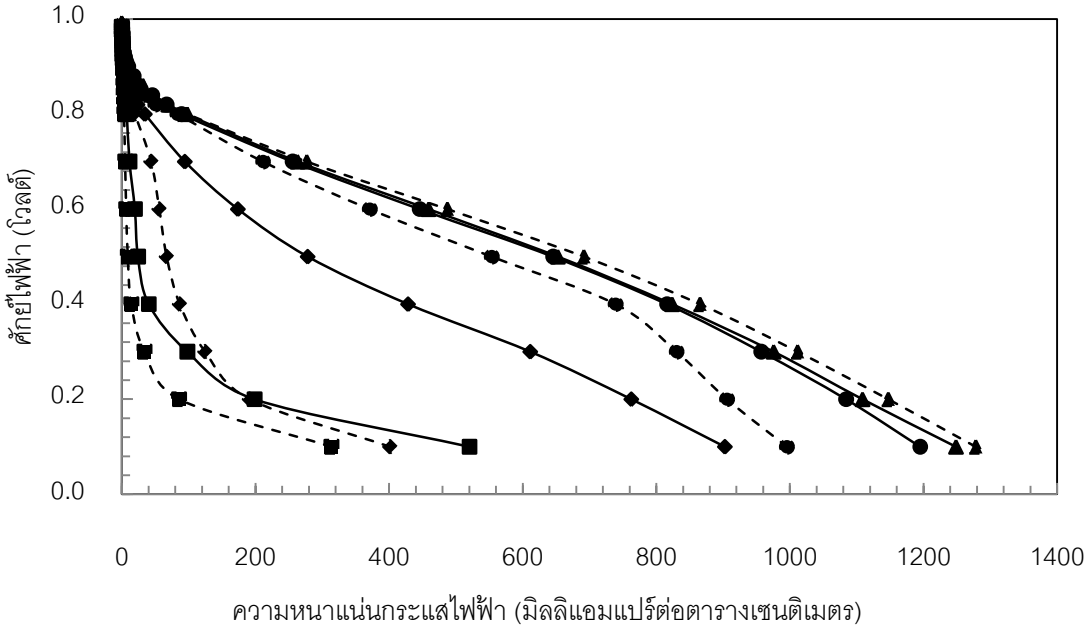
เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม [58] โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 4.23-4.25 [53]

$$Ru + H_2O \longrightarrow Ru - OH + H^+ + e^- \quad (4.23)$$

$$Pt + CO \longrightarrow Pt - CO \quad (4.24)$$

$$Pt - CO + Ru - OH \longrightarrow Pt + Ru + CO_2 + H^+ + e^- \quad (4.25)$$

นอกจากนี้โลหะรูทิเนียมยังช่วยให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าของแพลทินัม ส่งผลให้พันธะระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับแพลทินัมอ่อนลง พลังงานในการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง การปกคลุมของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจึงน้อยลง ทำให้แก๊สไฮโดรเจนสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนดีขึ้น



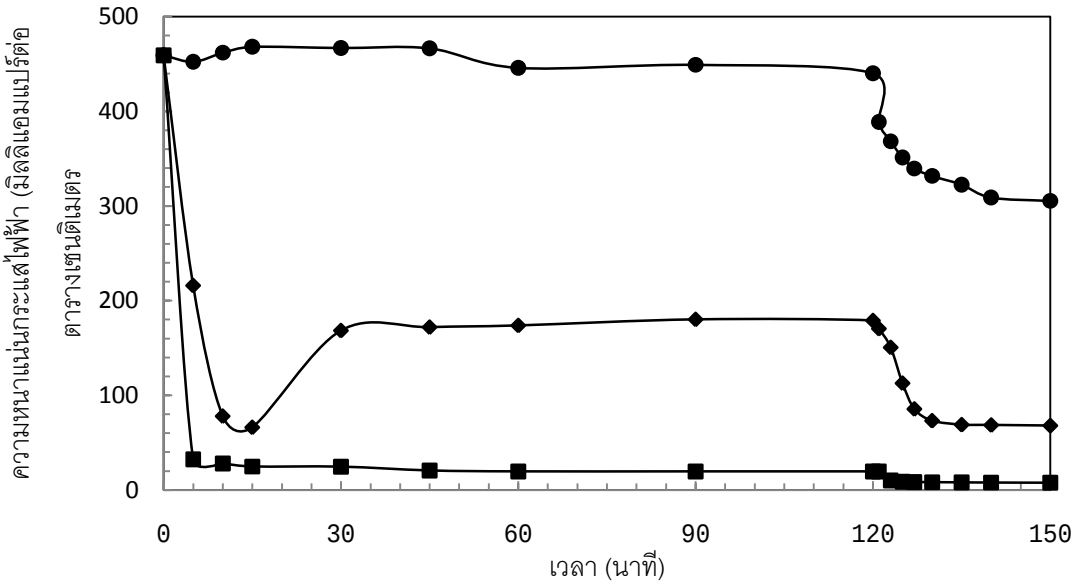
ภาพที่ 4.24 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ (— —) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และ (——) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม ที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ที่ปริมาณต่างๆ (▲) 0 พีพีเอ็ม (●) 10 พีพีเอ็ม (◆) 50 พีพีเอ็ม และ (■) 100 พีพีเอ็ม

เมื่อทำการพิจารณาผลการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 4.24 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ทั้งโลหะแพลทินัมและโลหะแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพ

ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยที่ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 10 พีพีเอ็ม จะให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงน้อยที่สุด ตามด้วย 50 และ 100 พีพีเอ็ม ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นจากผลของการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม โดยทำการบันทึกค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ ตามเวลาที่ใช้ในการทดสอบ จากผลการทดสอบดังภาพที่ 4.25 พบว่าเมื่อเริ่มทำการป้อนแก๊สผสมของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำการป้อนแก๊สผสมของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณ 10 50 และ 100 พีพีเอ็ม ที่ได้มีค่าลดลงจนคงที่ค่าหนึ่ง โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำการป้อนแก๊สผสมของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณ 10 พีพีเอ็ม ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด อาจเกิดเนื่องจากเมื่อมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ในแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหล่านี้จะไปขัดขวางการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและเข้าไปดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแทนที่แก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนได้ลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ถึงแม้ว่าจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ก็ตาม แต่เมื่อมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น โลหะรูทิเนียมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของแพลทินัมอาจมีปริมาณไม่เพียงพอที่จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ทั้งหมด เซลล์เชื้อเพลิงจึงมีประสิทธิภาพลดลงอย่างมาก

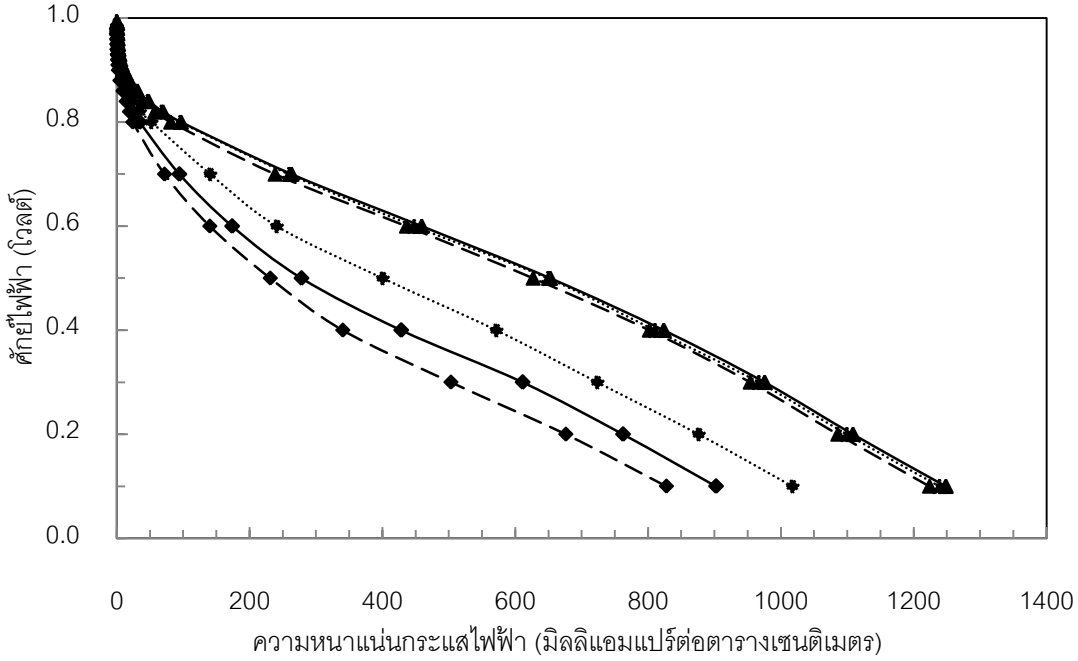
เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ป้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณ 10 พีพีเอ็ม ดังภาพที่ 4.25 พบว่าเมื่อมีการป้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ลดลงเพียงเล็กน้อยในช่วงเวลา 5 นาทีแรก จากนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะเริ่มเพิ่มขึ้นใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเริ่มต้นในช่วงเวลา 10-45 นาที จากนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเริ่มลดลงเล็กน้อยอีกครั้งหนึ่งจนกระทั่งมีค่าคงที่ซึ่งใช้เวลาในการทดสอบเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงเริ่มทำการทดสอบโดยให้ความต่างศักย์คงที่ที่ 0.6 โวลต์ พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้เริ่มลดลงอีกครั้งหนึ่งจนกระทั่งมีค่าคงที่ ส่วนประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ป้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณ 50 พีพีเอ็ม นั้นเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับที่ปริมาณ 10 พีพีเอ็ม แต่การทดสอบในช่วงแรกนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าลดลงอย่างมากภายในเวลา 10 นาที จากนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่อยๆ เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนมีค่าคงที่เช่นเดียวกัน สาเหตุที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ลดลงในช่วงแรก เนื่องจากระบบมีการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีพื้นที่ผิวใน

การเกิดปฏิกิริยาลดลง ในขณะเดียวกันเมื่อเกิดปฏิกิริยาจะมีน้ำเกิดขึ้นภายในระบบ น้ำส่วนหนึ่งถูกใช้ในการส่งผ่านโปรตอนไปยังด้านแคโทดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนและอีกส่วนหนึ่งจะแตกตัวเป็นหมู่ไฮดรอกไซด์ซึ่งสามารถดูดซับบนรูทิเนียมได้ดี จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับสู่สภาพเดิมได้ส่วนหนึ่ง ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อระบบทำงานอย่างเต็มที่ไปอีกระยะหนึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จะลดลงเนื่องจากมีการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณมาก ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นไม่เพียงพอที่จะช่วยให้คาร์บอนมอนอกไซด์หลุดออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทัน ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จึงลดลง เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ป้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณ 100 พีพีเอ็ม นั้นพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ลดลงอย่างรวดเร็วภายในเวลา 5 นาที จากนั้นจะมีค่าลดลงจนคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 พีพีเอ็ม อาจมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มาก ทำให้มีอัตราการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ลดลง ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จึงลดลง



ภาพที่ 4.25 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียม ที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ที่ปริมาณต่างๆ ดังนี้ (●) 10 พีพีเอ็ม (◆) 50 พีพีเอ็ม และ (■) 100 พีพีเอ็ม โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ 0.6 โวลต์

เพื่อเป็นการตรวจสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีเพียงใดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้า จากผลการทดลองดังภาพที่ 4.26 เมื่อทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้าที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 มีประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 นั้นมีประสิทธิภาพต่ำกว่าเล็กน้อย แต่เมื่อทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ 50 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้ามีประสิทธิภาพดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ทั้งที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 และ 1:1 ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้ามีปริมาณของรูทิเนียมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้ามีอัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับหมู่ไฮดรอกไซด์ได้มากขึ้น เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น ส่วนสาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 มีประสิทธิภาพความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุดทั้งที่มีปริมาณของโลหะรูทิเนียมมากอาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีขนาดผลึกใหญ่กว่าและมีความเป็นอัลลอยด์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.7 โลหะรูทิเนียมบางส่วนอาจเกิดการพอกพูนบนโลหะแพลทินัมแทนการเกิดเป็นอัลลอยด์ ส่งผลให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง อีกทั้งโลหะรูทิเนียมที่เกิดการพอกพูนลงบนโลหะแพลทินัมนั้นอาจเกิดการรวมตัวกัน ทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับหมู่ไฮดรอกไซด์ได้ลดลง ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลง

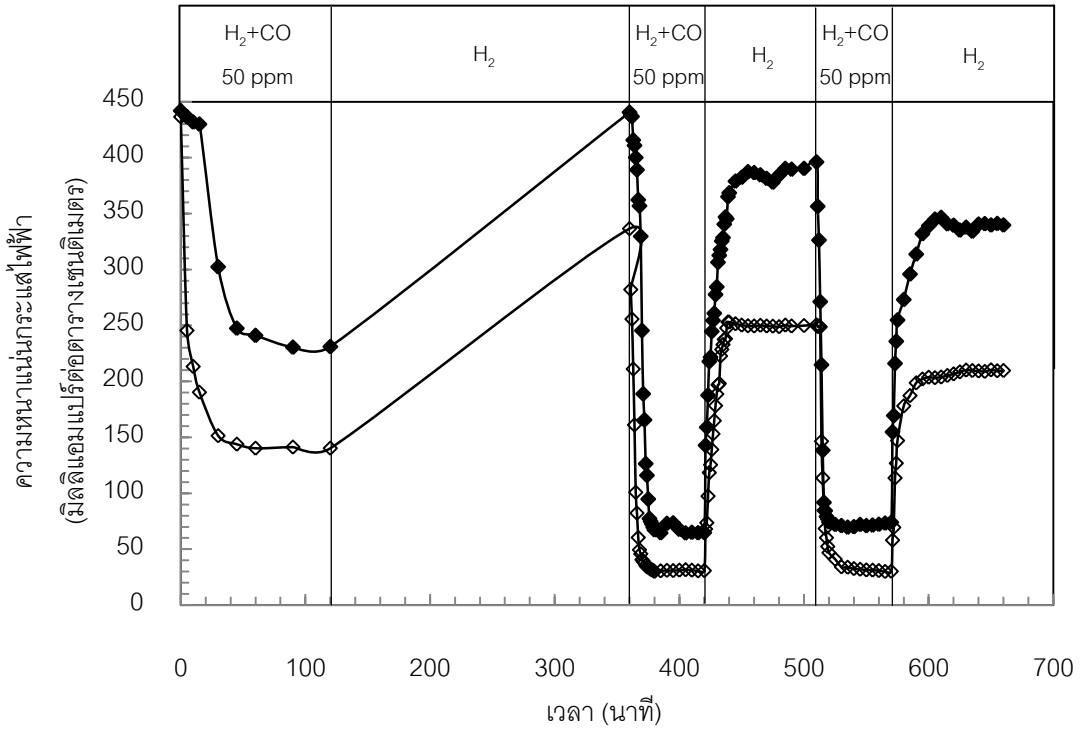


ภาพที่ 4.26 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ (·····) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้า (——) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 และ (- - -) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 ที่ทำการทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ที่ปริมาณต่างๆ (▲) 0 พีพีเอ็ม และ (◆) 50 พีพีเอ็ม

จากการทดสอบการประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมในแก๊สไฮโดรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้าให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงดีที่สุด จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาทำการทดสอบประสิทธิภาพและเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงโดยทำการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงและบันทึกค่าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ในภาวะที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ปริมาณ 50 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการทดสอบเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อตรวจสอบความสามารถในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเริ่มจากการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เพื่อทำการปรับสภาพของเซลล์เชื้อเพลิงให้กลับสู่สภาพเริ่มต้น จากนั้นทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ปริมาณ 50 พีพีเอ็ม เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที โดยทำการป้อนแก๊สสลับกันเช่นนี้เป็นจำนวนทั้งหมด 2 รอบ ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้ดังภาพที่ 4.27 พบว่าเมื่อเริ่มทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จะ

ค่อยๆ ลดลงในช่วงแรก จากนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างมากจนถึงค่าหนึ่ง ส่วนในช่วงของการทดสอบเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าเมื่อทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าคงที่ จากนั้นเมื่อทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จะเพิ่มสูงขึ้นจนมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง และเมื่อทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่เป็นครั้งที่ 2 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลงจนคงที่ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้นี้ใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ในครั้งแรก และสุดท้ายทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเป็นครั้งที่ 2 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งคงที่ โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้นี้ต่ำกว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการป้อนแก๊สไฮโดรเจนในครั้งแรก ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้านี้มีเสถียรภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ เนื่องจากสามารถกลับคืนสู่สภาพเริ่มต้นได้ โดยมีโลหะรูทิเนียมช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้มากขึ้น แต่ไม่สามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้ทั้งหมด ซึ่งพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้นในขั้นตอนการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์นั้นยังมีค่าน้อยกว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ในขั้นตอนเริ่มต้น ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดเนื่องจากปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผสมอยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีปริมาณค่อนข้างมาก ซึ่งการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะบนแพลทินัมมีความแข็งแรง ทำให้หลุดออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก และอาจเกิดจากการใช้เวลาในการทดสอบน้อยเกินไป ทำให้เกิดการกลับคืนสู่สภาพเริ่มต้นได้เพียงบางส่วน และเมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพและเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้ากับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้า โดยเมื่อทำการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าลดลงจนคงที่ค่าหนึ่งเช่นเดียวกัน ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองข้างต้น และในช่วงการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าผลของการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้มีลักษณะเช่นเดียวกับผลการทดสอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้า แต่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าน้อย

กว่าทั้งในช่วงของการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์และแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้มีเสถียรภาพต่ำกว่าทั้งๆ ที่มีปริมาณรูทิเนียมที่มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากัน ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้มีความเป็นอัลลอยด์ค่อนข้างต่ำ ทำให้โลหะรูทิเนียมบางส่วนเกิดการพอกพูนบนพื้นผิวโลหะแพลทินัมซึ่งอาจเกิดการรวมตัวกันของโลหะรูทิเนียมได้ ทำให้มีส่วนช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ลดลง แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงยังคงดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอยู่เป็นจำนวนมาก ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลงอย่างมาก



ภาพที่ 4.27 สมรรถนะและเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ (◆) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้า และ (◇) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:1 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

*H_2 แสดงการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง

**H_2+CO 50 ppm แสดงการใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่ในปริมาณ 50 พีพีเอ็มเป็นเชื้อเพลิง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีชั้นโลหะที่สม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน และมีการยึดเกาะของชั้นโลหะอย่างแข็งแรงบนตัวรองรับคาร์บอน อีกทั้งยังเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้า พบว่า ปัจจัยที่ทำการศึกษา คือ อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียม ความเข้มข้นของสารตั้งต้นโลหะ ชนิดของสารรีดิวซ์ ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ นั้นมีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้ อีกทั้งการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนด้วยสารละลายกรดผสมของกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกนั้นยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีขึ้น โดยจะเป็นการกำจัดสิ่งเจือปนที่อยู่ในคาร์บอนออกไป ส่งผลให้ตัวรองรับคาร์บอนมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาและสามารถนำไฟฟ้าได้มากขึ้น จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ นี้ทำให้ทราบว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนทางด้านแอโนด คือ การใช้คาร์บอนวัลแคนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดเป็นตัวรองรับ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 ความเข้มข้นของสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิค 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของสารละลายรูทิเนียมคลอไรด์ 10 กรัมต่อลิตร และใช้กรดฟอร์มิกที่ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากภาวะนี้จะมีขนาดอนุภาคประมาณ 3.56 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาสูง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาใช้ในการเตรียมเอ็มอีเอขนาด 5 ตารางเซนติเมตร ด้วยวิธีการพ่นละออง ให้มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรเพื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแคโทด ตามลำดับ ที่อัตราการป้อนแก๊สทั้งสองชนิดเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 459 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และให้ค่ากำลังไฟฟ้าเท่ากับ 1.38 วัตต์ ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ ที่ปริมาณแพลทินัม/รูทิเนียม 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

การศึกษาประสิทธิภาพความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมจากภาวะที่ดีที่สุด โดยทำการทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมอยู่เข้าทางด้านแอโนดแทนการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์และเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้นี้กับประสิทธิภาพของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมจากภาวะที่ดีที่สุดนี้สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ เมื่อทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผสมอยู่ในแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าทางด้านแอโนด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมจะสามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ลดลงเมื่อปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น และจากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมที่เตรียมได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้าโดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณ 50 พีพีเอ็ม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมทางการค้ามีประสิทธิภาพความทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุด

5.2 **ข้อเสนอแนะ**

ในขั้นตอนการพ่นละอองของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนขั้วไฟฟ้า ควรปรับระยะของหัวเข็มของปืนพ่นให้เหมาะสม เพื่อสามารถพ่นหมึกของตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาเป็นละอองเล็กๆ ไม่ควรพ่นออกมาเป็นจุดๆ เนื่องจากจะส่งผลต่อการกระจายตัวของตัวเร่งบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้

ควรทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมของอุณหภูมิและความดันในขั้นตอนการกดอัดเพื่อประกอบเป็นเอ็มอีเออีกครั้ง เนื่องจากภาวะที่เหมาะสมที่ใช้กันนี้เป็นภาวะของเครื่องที่เหมาะสม ณ เวลานั้นๆ ซึ่งเมื่อมีการใช้เครื่องเป็นเวลานานอาจทำให้ประสิทธิภาพของเครื่องลดลง ทำให้ภาวะที่ใช้ไม่ตรงตามภาวะที่ตั้งไว้ อาจเป็นเหตุให้เกิดการสูญเสียประสิทธิภาพที่มีผลมาจากความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุและความต้านทานโอห์มมิกได้

ในขั้นตอนการทดสอบพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟิวริกนั้น ควรใช้เส้นใยคาร์บอนเส้นเดียวกันตลอดการทดลอง เนื่องจากเส้นใยคาร์บอนแต่ละเส้นมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ต่างกัน ซึ่งอาจทำให้ผลการทดลองที่ได้เกิดความคลาดเคลื่อนได้

รายการอ้างอิง

[1] Lister, S., and Simader, G. Fuel cell systems explained. Chichester: John Willey & Sons LTD., 2000.

[2] Appleby, A.J., and Foulkes, F.R. Fuel cell handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

[3] Zang J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. London: Springer–Verlag, 2008.

[4] Li, X. Principles of fuel cells. New York: Taylor & Francis Group, 2006.

[5] Barbir, F. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. New York: Elsevier Academic Press, 2005.

[6] Sammes, N. Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization. Germany: Springer-Verlag, 2006.

[7] Haile, S.M. Fuel cell materials and components. Acta Materialia 51 (2003): 5981–6000.

[8] Lee, J.S., et al. Polymer electrolyte membrane for fuel cells. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 12 (2006): 175-183.

[9] Mikkola, M. Modification to A PEM Fuel cell Stack. Special assignment, Department of Engineering Physics and Mathematics, Helsinki University of Technology, 2000.

[10] Ryan P., Hayre O., Cha S.W., Colella W. and Prinz F.B. Fuel cell fundamentals. New York: John Willey & Sons LTD., 2003.

[11] Litster, S. and Mclean, G. PEM fuel cell electrodes. Journal of Power Sources 130 (2004): 61–76.

[12] Metha, V., and Cooper, J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. Journal of Power Sources 114 (2003): 32-53.

[13] Russell, J.B. Investigation of the Effect of Catalyst Layer Composition on the Performance of PEM Fuel Cells. Master's Thesis, Department of Science Faculty of Mechanical Engineering Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.

[14] Wolf, V., Hubert, A.G., and Arnold, L. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 1: Fundamentals and survey of systems. New York: John Wiley & Sons, 2003.

[15] Barbir, F., Braun, J., and Neutzler, J. Properties of Molded Graphite Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cells. International Journal on New Materials for Electrochemical Systems 2 (1999): 197–200.

[16] Quincy, K., Kurek, E.H., and Karek, K.H. Principles of High Performance Membrane Electrode Assembly Fabrication. Bachelor's Degree, Department of Science Worcester Polytechnic Institute, 2007.

[17] กฤษยาพร ทินกร. ผลของไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ต่อการขจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

[18] ละอองดาว แสงหล้า และวิระศักดิ์ เทพจันทร์. ไฮโดรเจน : เชื้อเพลิงแห่งอนาคตที่ไม่มีวันสูญสิ้น. Thai Journal of Environmental 3 (2007): 47-60.

[19] กำชัย นุ้ยธิติกุล. Hydrogen Energy Technology: ทางเลือกใหม่ในอนาคต. Technology Promotion Mag.189 (2006): 114-120.

[20] Barbir, F. Fuel cells and hydrogen economy. CI&CEQ 1 (2005): 105-113.

[21] Sorensen, B. Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications. United States of America: Elsevier Academic Press, 2005.

[22] Li, C., and Suzuki, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification. Renewable and Sustainable Energy-An Overview 13 (2009): 594-604.

[23] Uttara, S.M. Grant Norton Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'. Journal of Material Science 43 (2008): 5395–5429.

[24] Zhang, J. et. Al. High temperature PEM fuel cells. Journal of Power Sources 160 (2006): 872–891.

[25] Larminie, J., and Dick, A. Fuel cell systems explained. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

[26] Carr, R.W. Modeling of chemical reactions. Italy: Elsevier, 2007.

[27] Foulkes F.R. Fuel cell handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 2000.

[28] ศศิกานต์ เอ็นดู. ผลของตัวแปรต่อการเตรียมเอ็มอีเอในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย , 2550.

[29] ปรางศินันท์ โทธรัตน์. ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบส. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

[30] Answer.com, Online Dictionary, Encyclopedia and much more. Catalysis. [online]. Available from: http://www.answers.com/topic/catalysis?cat=technology [2011, August 10].

[31] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท้อป, 2546.

[32] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.

[33] ชนนิกานต์ เล็กขาว. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัมสำหรับออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

[34] Patrick, J.W. Porosity in carbon: Characterization and Application. London: Edward Arnold, 1995.

[35] Wang, C., Waje, M., Wang, X., Tang, J.M.,. Haddon, R.C, and Yan, Y. Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes. Nanoletters 4 (2004): 345-348.

[36] Ficicilar, B., Bayrakceken, A., and Eroglu, I. Pt incorporated hollow core mesoporous shell carbon nanocomposite catalyst for proton exchange membrane fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010): 9924-9933.

[37] บุศรินทร์ เมษะปะบุตร. เคมีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยา. เอกสารประกอบการสอน ภาควิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์, 2551.

[38] Perego, C., and Villa, P. Catalyst preparation methods. Catalysis Today 34 (1997): 281-305.

[39] Hassan, O., Christie, A.R.A., and Christie, I.R.A. A Review of Electroless Gold Deposition Process. Gold Bull 19 (1984): 118-127.

[40] Hok-Kin, Choi. Preparation of electroless deposition solutions. [Online]. Available from : http://osdir.com/patents/Compositions-coating/Preparation-electroless-deposition-solutions-07087104.html [2011,May 26]

[41] Eugene, J. Electroless deposition. [Online]. Available from : http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-d02-eless-dep.htm [2011,May 26]

[42] Sabharwal, S., Patil, S., Tokas, R.B., Poswal, A.K., and Sangeeta, A.K. Electroless deposition, post annealing and characterization of nickel films on silicon. Dept. of Physics, University of Massachusetts, Dartmouth, USA.

[43] วันวรา หาวุฒิ. การเคลือบแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

[44] Paunovic, M. Modern electroplating. New York: John Willey & Sons, 2000.

[45] นพรัตน์ ศรีหริ่ง. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

[46] ศราวลี ธนศิลป์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.

[47] วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์. คะตะไลซิสแบบเฮทเทอโรจีเนียส–หลักทฤษฎีและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.

[48] สุภชิตา เกริกไกวัล. แก๊สสังเคราะห์จากแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำของทะลายปาล์มน้ำมัน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

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

[50] Avgouropoulos, G., Ioannides, T. CO tolerance of Pt and Rh catalysts: effect of CO in the gas-phaseoxidation of H_2 over Pt and Rh supported catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005): 77–86.

[51] Pereira, L.G.S., Santos, F.R., Pereira, M.E., Paganin, V.A., and Ticianelli, E.A. CO tolerance effects of tungsten –based PEMFC anodes. Electrochimica Acta 51 (2006): 4061–4066.

[52] Liang, Y., Zhang, H., Yi, B., Zhang, Z., and Tan, Z. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells. Carbon 43 (2005): 3144–3152.

[53] Lopes, P.P., Freitas, K.S., Ticianelli, E. A. CO Tolerance of PEMFC Anodes: Mechanisms and Electrode Designs. Electrocatalyst 1 (2010): 200–212.

[54] Li, Q., He, R., Gao, J.-A. Jensen, J.O., and Bjerrum, N.J. The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operetional at Temperatures up to 200°C. J. Electrochem. Soc 150 (2003): A1599-A1605.

[55] Wee, J.-H., and Lee, K.-Y. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 157 (2006): 128–135.

[56] Hou, Z., Yi, B., Yu, H., Lin, Z., Zhang, H. CO tolerance electrocatalyst of PtRu-H_xMeO_3/C (Me = W, Mo) made by composite support method. Journal of Power Sources 123 (2003): 116–125.

[57] Lee, D., Hwang, S., and Lee, I. A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC. Journal of Power Sources 145 (2005): 147–153.

[58] Luis, G.S.P., Valdecir, A.P., and Edson, A.T. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. Electrochimica Acta 54 (2009): 1992–1998.

[59] Wang, Z., Yin,G., and Shi, P. Preparation and influence of performance of anodic catalysts for direct methanol fuel cell. Front. Chem. Eng. China 1 (2007): 20–25.

[60] Hui, L., Liisa, R., Richard, H., and Kai, S. Dynamic Behavior of a PEM Fuel Cell During Electrochemical CO Oxidation on a PtRu Anode. Top Catal 51 (2008): 89–97.

[61] Park, I.-S., Choi, B., Jung, D.-S., and Sung, Y.-E. Preparation and characterization of successively deposited Pt/Ru bimetallic electrocatalysts for the methanol oxidation. Electrochimica Acta 52 (2006): 1683–1687.

[62] Lizcano-Valbuena, W.H., Azevedo, D.C., and Gonzalez, E.R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. Electrochimica Acta 49 (2004): 1289–1295.

[63] Ermete, A., Leonardo, G., Francesco, C., and Enza, P. Physical and morphological characteristics and electrochemical behavior in PEM fuel cells of PtRu/C catalysts. J Solid State Electrochem 5 (2001): 131-140.

[64] Garcia, G., Silva-Chong, J.A., Guillen-Villafuerte, O., Rodriguez, J.L., Gonzalez, E.R., and Pastor, E. CO tolerant catalysts for PEM fuel cells Spectroelectrochemical studies. Catalysis Today 116 (2006): 415–421.

[65] Garcia, A., Paganin, V., and Ticianelli, E. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. Electrochimica Acta 53 (2008): 4309–4315.

[66] Leng, Y. J., Wang, X., and Hsing, I.-M. Assessment of CO-tolerance for different Pt-alloy anode catalysts in a polymer electrolyte fuel cell using ac impedance spectroscopy. Journal of Electroanalytical Chemistry 528 (2002): 145-152.

[67] พัฒนพงษ์ สงวนรักษ์. การออกแบบหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

[68] Carmo, M., Paganin, V.A., Rosolen, J.M., and Gonzalez, E.R. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. Journal of Power Sources 142 (2005): 169–176.

[69] Lee, K.-S., Jeona, T. –Y., Yoo, S.J., Park, I.-S., Chob, Y.–H., Kang, S.H., Choia, K.H., and Sung, Y.-E. Effect of PtRu alloying degree on electrocatalytic activities and stabilities. Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011): 334–342.

[70] Kim, I., Bong, S., Woo, S., Mahajan, R.K., Kim, H. Highly active 40 wt.% PtRu/C anode electrocatalysts for PEMFCs prepared by an improved impregnation method. International journal of hydrogen energy 36 (2001): 1803-1812.

[71] Guo, J.W., Zhao, T.S., Prabhuram, J. and Wong, C.W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. Electrochimica Acta 51 (2005): 754-763.

[72] Xu, C., Wang, L., Mu, X., and Ding, Y. Nanoporous PtRu Alloys for Electrocatalysis. Langmuir 26 (2010): 7437-7443.

[73] Salgado, J.R.C., Alcaide, F., Alvarez, G., Calvillo, L., Lazaro, M.J., and Pastor, E. Pt–Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources 195 (2010): 4022–4029.

[74] Santos, L., Colmati, F., and Gonzalez, E.R. Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content. Journal of Power Sources 159 (2006): 869–877.

[75] Zhu, J., Su, Y., Cheng, F., and Chen, J. Improving the performance of PtRu/C catalysts for methanol oxidation by sensitization and activation treatment. Journal of Power Sources 166 (2007): 331–336.

[76] Speciality carbon blacks-Cabot corporation. [online]. Available from: http://www.cabot-corp.com/Specialty-Carbon-Blacks/Downloads/DL200808140915PM2185 [2011, Aug. 9]

[77] Guha A., Lu W., Zawodzinski, T.A.Jr., Schiraldi D.A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. Carbon 45 (2007): 1506–1517.

[78] วิรุฬห์ ตรงชวนกิจ. ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์เตรียมโดยกระบวนการร่วมของการทำให้ชุ่มกับการล่อผลึกสำหรับการรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม, วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์, 2551.

[79] Wang, Z.-B., Yin, G.-P., Shi, P.–F., Yang, B.-Q., and Feng, P.-X. Influence of different buffer solutions on the performance of anodic Pt-Ru/C nanoparticle electrocatalysts for a direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources 166 (2007): 317–323.

[80] Bagotsky, V.S. Fuel cell: problems and solutions. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.

[81] Garbarino, S., and Burke, L. D. The Surface Active Site Model for Formic Acid Electrooxidation at Palladium in Aqueous Acid Solution. Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010): 828-851.

[82] Wang, Z.-B., Zuo, P.-J., and Yin, G.-P. Effect of W on activity of Pt-Ru/C catalyst for methanol electrooxidation in acidic medium. Journal of Alloys and Compounds 479 (2009): 395-400.

[83] Liu, Z., Ling, X.Y., Su, X., and Lee, J.Y. Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell. J. Phys. Chem. B 108 (2004): 8234-8240.

[84] Hyun M.S., Kim S.K., Lee B., Peck D., Shul Y., Jung D. Effect of NaBH4 concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. Catalysis Today 132 (2008): 138–145.

[85] Amanda C.G., Valdecir A.P., Edson A.T. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. Electrochimica Acta 53 (2008): 4309–4315.

[86] X-ray Diffraction (XRD). [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf [2554, สิงหาคม, 1]

[87] Samant, P.V., Rangel, C.M., Romero, M.H., Fernandes, J.B., and Figueiredo, J.L. Carbon supports for methanol oxidation catalyst. Journal of Power Sources 151 (2005): 79-84.

[88] วิภาสศรี วิริยะรักษ์. การสังเคราะห์พอลิแอนิลีนบนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยวิธีเคมีไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.

[89] Sethuraman, V.A., Weidner, J.W., Haug, A.T., Pemberton, M. and Protsailo, L.V. Importance of catalyst stability *vis-à-vis* hydrogen peroxide formation rates in PEM fuel cell electrodes. Electrochimica Acta 54(2009): 5571-5582.

[90] แม้น อมรสิทธิ์. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพ ฯ: ห้างหุ้นส่วนจำกัด โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.

[91] Toya, T., Jotaki, R., Kato, A., Specimen Preparations in EPMA and SEM. JEOL Training Center EP Section, 1986.

[92] ร้อยตำรวจเอก วิวัฒน์ ชินวร. การวิเคราะห์เขม่าปืนด้วยเทคนิค SEM/EDX. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีศึกษา ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2547.

[93] Scanning_electron_microscope. [Online]. Available from : http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope [2011, Aug 13]

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-rays diffraction (XRD) [3]

X-rays diffraction (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเป็นอัลลอยด์ของโลหะ อีกทั้งยังสามารถหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย โดยเทคนิค XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อทำการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่น (l) ไปตกกระทบวัตถุหรืออนุภาค ทำให้เกิดการหักเหของรังสีและสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ แสดงดังภาพที่ ก โดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างอะตอมแตกต่างกัน ทำให้องศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แตกต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ โดยระยะห่างระหว่างอะตอมสามารถคำนวณได้จากสมการของ Bragg (Bragg's law) ดังสมการ ก.1

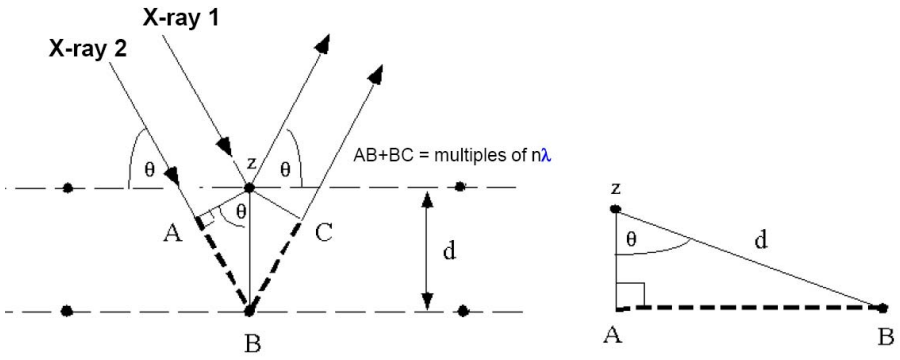
$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(ก.1)}$$

โดย d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice)

θ คือ ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

n คือ จำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกันมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3…



ภาพที่ ก.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบระนาบของผลึก [86]

ส่วนการคำนวณขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการ ก.2 ของ Debye-Scherrer ดังนี้

$$L_{220} = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta}\cos\theta_{\max}} \qquad \text{(ก.2)}$$

โดย L_{220} คือ ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ระนาบผลึก [220] (นาโนเมตร)

$\lambda_{k\alpha 1}$ คือ ความยาวคลื่นของ X-rays มีค่าเท่ากับ 0.154056 นาโนเมตร

$\beta_{2\theta}$ คือ ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของพีกแพลทินัม [220] (เรเดียน)

$\theta_{\max}$ คือ มุม Bragg ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)

ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-rays diffraction (XRD) นั้น จะพบว่า ค่าของ $\beta_{2\theta}$ และค่า $\theta_{\max}$ จะมีค่าอยู่ในหน่วยขององศา ดังนั้นจึงต้องทำการเปลี่ยนค่าให้อยู่ในหน่วยเรเดียน ดังสมการ (ก.3)

$$Rad = \frac{Deg \times \pi}{180} \qquad \text{(ก.3)}$$

โดย Rad คือ ค่าในหน่วยเรเดียน

Deg คือ ค่าในหน่วยองศา

ความเป็นอัลลอยด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากการเลื่อนตำแหน่งของพีกไปยังตำแหน่งที่ 2θ มากขึ้นจากตำแหน่งพีกของโลหะบริสุทธิ์ หรือสามารถพิจารณาได้จากค่า lattice parameter (a) ซึ่งคำนวณได้จากสมการ (ก.4) [87]

$$a = \frac{\lambda_{k\alpha 1}(h^2 + k^2 + l^2)}{2\sin\theta_{hkl}} \qquad \text{(ก.4)}$$

โดย a คือ ค่า lattice parameter

$\lambda_{k\alpha 1}$ คือ ความยาวคลื่นของ X-rays มีค่าเท่ากับ 0.154056 นาโนเมตร

θ_{hkl} คือ มุม Bragg ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) [88]

ไซคลิกโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการดูดซับ/คายซับของไฮโดรเจน โดยจะให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ในช่วงที่ต้องการศึกษาและอัตราการแสกนที่คงที่เข้าไปในวงจร และทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ เกิดขึ้น โดยเมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าจะเริ่มมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำสุดไปจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดนั้นแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าลงไปจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำสุดจะแสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

องค์ประกอบที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี มีดังนี้

(ก) **ขั้วไฟฟ้า** (Electrode) เป็นส่วนประกอบของแต่ละครึ่งเซลล์ไฟฟ้า ทำหน้าที่เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าภายในระบบ โดยเชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอก ขั้วไฟฟ้าสามารถแบ่งตามหน้าที่และการใช้งานได้เป็น 3 ประเภทหลักๆ ดังนี้

- ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) คือ ขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษา โดยการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในสารละลาย ซึ่งส่งผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้

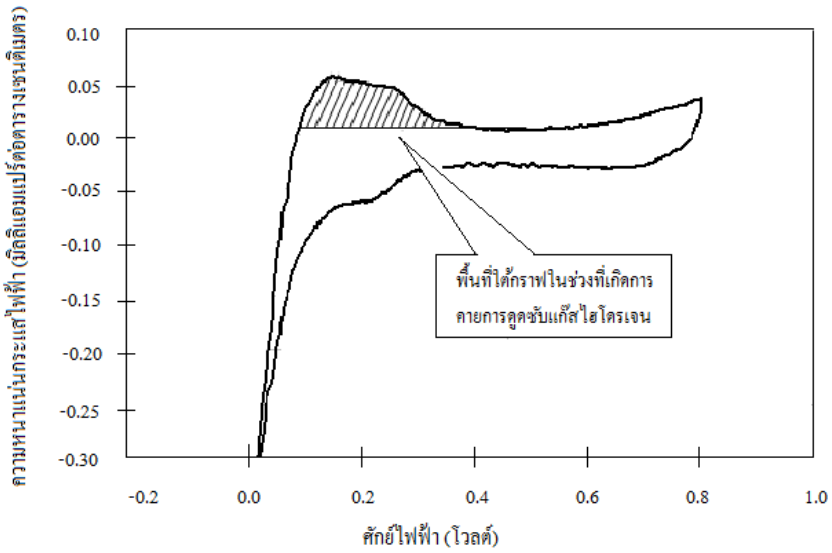
- ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้า โดยช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแสไฟฟ้าจากขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ ขั้วไฟฟ้าร่วมนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) คือ ขั้วไฟฟ้าที่มีลักษณะเฉพาะ นั่นคือมีค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเฉพาะตัว ไม่เปลี่ยนแปลงตามการไหลของกระแสในวงจร โดยจะใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบค่า ดังนั้นจึงต้องทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่จะนำมาทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ได้แก่ ขั้วอิเล็กโทรดคาโลเมล ขั้วอิเล็กโทรดซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

(ข) **สารละลายอิเล็กโทรไลต์** (Electrolyte) ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้า ผ่านทางไอออนชนิดต่างๆ ที่อยู่ในสารละลาย ซึ่งไอออนเหล่านี้จะเป็นตัวกลางในการส่งกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้ว โดยประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสมบัติต่างๆ ของสารอิเล็กโทรไลต์ เช่น ความเข้มข้น ค่าความเป็นกรด-เบส และองค์ประกอบ เป็นต้น

(**ค**) **แหล่งกำเนิดไฟฟ้า** ทำหน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแบบวนรอบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับเซลล์ที่ศึกษา โดยบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปตามศักย์ไฟฟ้า

การคำนวณหาพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ได้จากการทดลอง จะนำกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีที่ได้มาคำนวณหาพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยา โดยเริ่มจากการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงที่เกิดการคายซับแก๊สไฮโดรเจน ดังแสดงในภาพที่ ข.1 ซึ่งหาได้จากโปรแกรม GPES โดยเลือก Analysis จากนั้นเลือก Integrate between marker จากนั้นเลือก จุด 2 จุด โปรแกรมจะทำการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟเพื่อหาค่าประจุไฟฟ้า (Charge) ในหน่วยคูลอมบ์ (C) และนำค่าประจุไฟฟ้าที่ได้ไปคำนวณหาค่า ESA ตามสมการ ข.1 [89]



ภาพที่ ข.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี [46]

$$ESA = \frac{A}{A_s \times C_{Pt} \times C_L} \qquad (ข.1)$$

โดย ESA คือ พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า
(ตารางเมตรของแพลทินัมต่อกรัมของแพลทินัม)

A คือ พื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี (คูลอมบ์)

A_s คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบ (ตารางเมตร)

C_{Pt} คือ ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.10 คูลอมบ์ต่อตารางเมตรของแพลทินัม

C_L คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในที่นี้คือแพลทินัม (กรัมของแพลทินัมต่อตารางเมตร)

ตัวอย่างการคำนวณพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยา

จากการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงที่เกิดการคายซับแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทิเนียมรองรับบนคาร์บอน ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 ได้ค่าประจุไฟฟ้าเท่ากับ 0.1142 คูลอมบ์ โดยพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ทดสอบเท่ากับ 0.636 ตารางเซนติเมตร ซึ่งสามารถคำนวณพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

จากสมการ ข.1 $$ESA = \frac{A}{A_s \times C_{Pt} \times C_L}$$

A = 0.1142 คูลอมป์

A_s = 0.636 ตารางเซนติเมตร = 0.0000636 ตารางเมตร

C_{Pt} = 2.10 คูลอมบ์ต่อตารางเมตรของแพลทินัม

C_L = 0.3 มิลลิกรัมของโลหะแพลทินัม/รูทิเนียมต่อตารางเซนติเมตร

= 3 กรัมของโลหะแพลทินัม/รูทิเนียมต่อตารางเมตร

เนื่องจาก C_L คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในที่นี้คือแพลทินัม (กรัมของแพลทินัมต่อตารางเมตร) แต่ในการทดลองใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัม/รูทิเนียม จึงทำการคูณด้วยปริมาณของแพลทินัมที่มีอยู่จริงเข้าไป เพื่อให้ได้ปริมาณของแพลทินัมต่อตารางเมตร ซึ่งในตัวอย่างนี้ใช้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อรูทิเนียมเท่ากับ 1:0.5 แสดงว่ามีแพลทินัมอยู่ 1 ส่วน จากทั้งหมด 1.5 ส่วน คิดเป็น 0.67 โดยสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$ESA = \frac{0.1142}{0.0000636 \times 2.10 \times 3} \times 0.67$$

$$ESA = 190.96 \text{ ตารางเมตรของแพลทินัมต่อกรัมของแพลทินัม}$$

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscopy, SEM /Energy dispersive X-ray diffraction, EDX) [90-92]

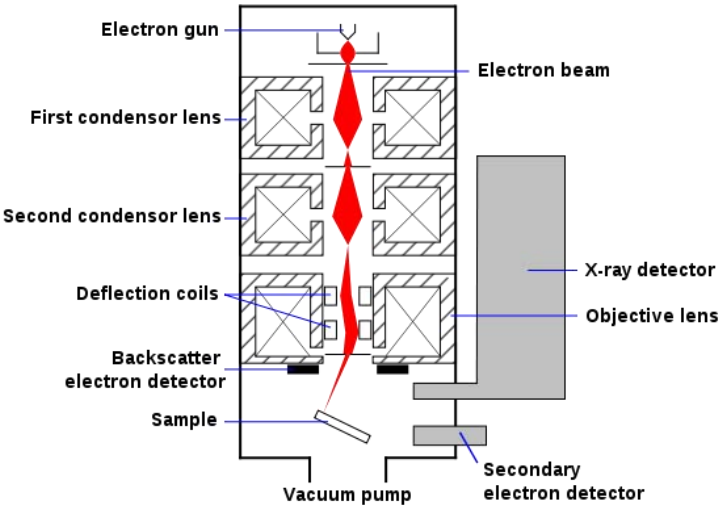
ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างสัณฐาน (Morphology) และพื้นที่ผิว (Surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังสามารถศึกษาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย โดยเทคนิคนี้จะใช้ลำแสงอิเล็กตรอนในการตรวจสอบพื้นผิวของสารตัวอย่างและสร้างเป็นภาพสามมิติของสารตัวอย่างออกมา ซึ่งส่วนประกอบและหลักการทำงานโดยสังเขปของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงในภาพที่ ค.1 โดยอิเล็กตรอนที่เกิดจากปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 0 – 30 kV โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอพเพอร์เจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิดซึ่งมีขนาดต่างๆ กัน ตามลักษณะการใช้งานเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก ที่เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณ (Signal) ต่างๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และจะมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆ เหล่านี้ แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้น ได้แก่

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons, SE) สัญญาณชนิดนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด ภาพที่ได้จากสัญญาณชนิดนี้ เรียกว่าภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI)

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons, BSE) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบทางเคมีบนผิวของตัวอย่าง และแสดงให้เห็นลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิว

เอกซ์เรย์ (X-Ray) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนวงในของธาตุที่ผิวตัวอย่างถูกชนจนอิเล็กตรอนหลุดออกไป เกิดเป็นระดับพลังงานที่ว่าง ทำให้อิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานสูงกว่าลดระดับชั้นพลังงานลงพร้อมกับเกิดการปลดปล่อยพลังงานในรูปรังสีเอกซ์ออกมา ทำให้สามารถวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบที่ผิวตัวอย่างได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ

นอกเหนือจากสัญญาณเหล่านี้แล้ว ยังมีสัญญาณอีกหลายชนิดที่เกิดขึ้น เช่น, คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic wave), โอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) เป็นต้น ซึ่งสัญญาณแต่ละชนิดจะให้ข้อมูลของตัวอย่างแตกต่างกันไป



ภาพที่ ค.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [93]

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวณัฐศรา กาญจนรชตะ เกิดเมื่อวันที่ 15 ธันวาคม พ.ศ. 2529 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสตรีสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2551 และ เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552