

การเคลือบพลาสติกน้ำมันเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
ด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า



นางสาว วันนورا หาญดี

สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ภาควิชา เคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6791-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PLATINUM COATING ON PROTON EXCHANGE MEMBRANE
BY ELECTROLESS DEPOSITION

Miss Wanwara Hawut



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn university

ISBN 974-17-6791-9

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเคลือบพลาสติกน้ำมันบนเยื่อแผ่นแล็กเปลี่ยนโปรตอนด้วยการพอกพูน โดยไม่ใช้ไฟฟ้า
โดย	นางสาววันรภา หาญดี
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุกษาท
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ ดร. มะลิ หนูนสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเสวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรธ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุกษาท)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(อาจารย์ ดร. มะลิ หนูนสม)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรามา)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี)

นางสาววันวรา หาวุฒิ: การเคลือบแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า. (PLATINUM COATING ON PROTON EXCHANGE MEMBRANE BY ELECTROLESS DEPOSITION) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงกษาท, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อาจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม 92 หน้า. ISBN 974-17-6791-9.

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ด้วยวิธีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion) อาศัยกระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) มีการปรับปรุงผิวเยื่อแผ่นด้วยการเซนซิไทเซชัน (Sensitization) ด้วยสังกะสีไอออน (Sn^{2+}) และการกระตุ้น (Activation) ด้วยพาลลาเดียมไอออน (Pd^{2+}) เกิดเป็นชั้นโลหะพาลลาเดียมบนผิวเยื่อแผ่น ทำให้มีการนำไฟฟ้าดีขึ้นและไวต่อการเกิดปฏิกิริยา การพอกพูนแพลทินัม ($0.25\text{-}1.0\text{ mg/cm}^2$) อาศัยปฏิกิริยาเคมีโดยมีสารละลายไฮดราซีนและไซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ ผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นร้อยละการพอกพูนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและเริ่มคงที่ที่เวลา 60 นาที ที่อัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนและสารรีดิวซ์เป็น 1:1 โดยการพอกพูนด้านที่ 2 จะมากกว่าด้านที่ 1 แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของสารรีดิวซ์อย่างน้อย 1:2 พบว่าร้อยละการพอกพูนระหว่าง 2 ด้านใกล้เคียงกัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) พบว่าแพลทินัมมีการกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ เมื่อนำเยื่อแผ่นที่พอกพูนแพลทินัมไปประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) เพื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพ พบว่าความหนาแน่นกระแสและกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นที่ปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้น แต่ประสิทธิภาพที่ได้ยังต่ำกว่าหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดในทางการค้า (Electrochem Co.Ltd.) เมื่อนำไปวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ (Impedance spectroscopy) ในช่วงความถี่ $10^{-1}\text{-}10^4\text{ Hz}$ พบว่าหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมขึ้นมีค่าความต้านทานสูงกว่าหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดในทางการค้าเช่นกัน

ภาควิชา ...เคมีเทคนิค...

สาขาวิชา ...เคมีเทคนิค...

ปีการศึกษา ...2547...

ลายมือชื่อผู้คิด.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4572487423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: ELECTROLESS DEPOSITION / PLATINUM / PEMFC

WANWARA HAWUT: PLATINUM COATING ON PROTON EXCHANGE MEMBRANE BY ELECTROLESS DEPOSITION. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D., THESIS COADVISOR : MALI HUNSOM, Ph.D. 92 pp. ISBN 971-17-6791 -9.

This research was interested to deposit the catalyst on proton exchange membrane by Electroless deposition for PEMFC. Membrane was pretreated with stannous chloride solution (Sensitization) and palladium chloride solution (Activation), to increase the conductivity and active surface for chemical reaction. Hydrazine (N_2H_4) and sodiumtetraborohydride ($NaBH_4$) were used as a reducing agent for platinum deposition ($0.25-1.0 \text{ mg/cm}^2$). The percentage of platinum coating was constant when the deposition time greater than 60 min. Platinum coating on 2nd side was higher than that of the 1st side at ratio of platinum and reducing agent about 1 : 1. When ratio of platinum and reducing agent was higher than 1 : 2, platinum coating on the 1st and the 2nd side was the same. The morphology of platinum particle was investigated by the scanning electron microscopy (SEM). The efficiency of membrane electrode assembly (MEA) constructed by platinum electroless deposition was lower than that from commercial (Electrochem Co.,Ltd.). The impedance spectroscopy was carried out to analyzed the resistance of the prepared MEA in a range of frequency is $10^{-1}-10^4$ Hz. It demonstrated the prepared MEA of this work showed higher resistance than that from commercial.

Department ...Chemical Technology... Student's signature.....

Field of study ...Chemical Technology... Advisor's signature.....

Academic year ...2004... Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร. มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบุรณ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือในงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี

ขอขอบคุณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	2
2. วารสารปริทัศน์	
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.1.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	8
2.2.1 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า.....	8
2.2.2 หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	9
2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	11
2.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า.....	12
2.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่น.....	14
2.4 การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	15
2.4.1 การปรับปรุงผิวหน้าชิ้นงานสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	21
2.4.2 การประยุกต์ใช้การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	24

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy.....	28
2.5.1 Low-frequency limit.....	29
2.5.2 High-frequency limit.....	30
2.5.3 การประยุกต์ใช้ในระบบจริง.....	31
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
3 วิธีดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	36
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	36
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	37
3.4 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA).....	37
3.4.1 การปรับปรุงคุณภาพเยื่อแผ่น.....	37
3.4.2 การปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่น.....	38
3.4.3 การปรับปรุงกระดาษคาร์บอน.....	38
3.4.4 การพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	39
3.4.5 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด	39
3.5 การวิเคราะห์สมบัติของชั้นโลหะแพลทินัมที่พอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า....	40
3.5.1 ประสิทธิภาพการพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน....	40
3.5.2 การกระจายตัวของแพลทินัม.....	40
3.6 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน.....	40
3.7 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	41
3.7.1 การประกอบเซลล์เชื้อเพลิง.....	41
3.7.2 ขั้นตอนการทดลอง.....	42
3.7.3 ขั้นตอนภายหลังการทดลอง.....	44
3.8 ความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	45
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 การปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	47

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.2 การพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	48
4.3 ประสิทธิภาพการทำงานของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	59
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	69
5.2 ประสิทธิภาพการทำงานของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA).....	69
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	70
รายการอ้างอิง	71
ภาคผนวก	74
ภาคผนวก ก สมบัติทั่วไปของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	75
ภาคผนวก ข Inductive coupled plasma spectroscopy (ICP).....	78
ภาคผนวก ค ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	86
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	92

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สารรีดิวิซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	20
4.1	ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	53
4.2	ความหนาของชั้นแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ.....	58
4.3	กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ.....	64
4.4	การวิเคราะห์และเปรียบเทียบค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ MEA ชนิดต่างๆ.....	67
ก1	สมบัติทางกายภาพของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	75
ก2	สมบัติทางฟิสิกส์ของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	75
ก3	สมบัติทางไฮโดรไลติกของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	77
ข1	ร้อยละการพอกพูนแพลทินัมเมื่อใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวิซ์ที่เวลาต่างๆ.....	82
ข2	ร้อยละการพอกพูนแพลทินัมเมื่อใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวิซ์ที่เวลาต่างๆ.....	83
ข3	ร้อยละการพอกพูนแพลทินัมที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวิซ์.....	84
ข4	ร้อยละการพอกพูนแพลทินัมที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวิซ์.....	85
ค1	ผลการทดสอบประสิทธิภาพ MEA ที่พอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวิซ์.....	86
ค2	ผลการทดสอบประสิทธิภาพ MEA ที่พอกพูนแพลทินัมโดยใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวิซ์.....	89

สารบัญญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	6
2.2	โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	7
2.3	ส่วนประกอบของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA).....	9
2.4	โครงสร้างของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือ Nafion.....	10
2.5	กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการสเปรย์.....	12
2.6	กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์.....	13
2.7	กระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระแสไฟฟ้า.....	14
2.8	การดูดซับดีบุกไอออนบนผิวชิ้นงาน.....	23
2.9	ขั้นตอนการปรับปรุงผิวชิ้นงานสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	24
2.10	การพอกพูนโลหะบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบแพร่ผ่าน.....	27
2.11	การพอกพูนโลหะบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบแพร่ผ่านโดยมีการไหลเวียนของสารละลายโลหะและสารรีดิวซ์โดยตลอด.....	27
2.12	(a) วงจรไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี (b) ลักษณะอิมพีแดนซ์ใน faradic process.....	29
2.13	ลักษณะของกราฟอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่ำ.....	30
2.14	แสดงการศึกษาอิมพีแดนซ์ที่ความถี่สูง (ก) วงจรไฟฟ้า (ข) กราฟอิมพีแดนซ์ของวงจรไฟฟ้า.....	31
2.15	Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี.....	31
2.16	Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี (ก) ปฏิกิริยา $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn(Hg)$ (b) ปฏิกิริยา $Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$	32
3.1	ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	37
3.2	เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวและหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง.....	42
3.3	เครื่อง Potentiostat/Galvanostat : Autolab Module PGSTAT30.....	42

สารบัญญภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1	เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (ก) ก่อนและหลัง (ข) การปรับปรุงผิวหน้า..... 48
4.2	ลักษณะพลทินัมที่พอกพูนบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน 49
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการพอกพูนพลทินัมและเวลา ที่อัตราส่วน พลทินัมต่อไฮดราซีน 1:1..... 50
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการพอกพูนพลทินัมและเวลา ที่อัตราส่วน พลทินัมต่อโซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ 1:1..... 50
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการพอกพูนพลทินัมกับอัตราส่วนพลทินัมต่อ ไฮดราซีน ระยะเวลาในการพอกพูน 60 นาที 51
4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการพอกพูนพลทินัมกับอัตราส่วนพลทินัมต่อ โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ ระยะเวลาในการพอกพูน 60 นาที 52
4.7	การกระจายตัวของพลทินัมที่ปริมาณต่างๆ บนผิวหน้าเยื่อแผ่นโดยใช้ไฮดรา ซีนเป็นสารรีดิวซ์ (ก) 0.5 mg/cm ² (ข) 1.0 mg/cm ² (ค) 1.5 mg/cm ² ภาพซ้าย แสดงผิวหน้าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพขวาแสดงการกระจายตัวของพลทินัม.... 55
4.8	การกระจายตัวของพลทินัมที่ปริมาณต่างๆ บนผิวหน้าเยื่อแผ่นโดยใช้ โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ เป็นสารรีดิวซ์ (ก) 0.5 mg/cm ² (ข) 1.0 mg/cm ² (ค) 1.5 mg/cm ² ภาพซ้ายแสดงผิวหน้าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพขวาแสดงการ กระจายตัวของพลทินัม..... 56
4.9	ภาพตัดขวางจาก SEM แสดงลักษณะและความหนาของชั้นพลทินัม (ก) พลทินัม 2.0 mg/cm ² (ข) แลพทินัม 1.5 mg/cm ² 57
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่ ปริมาณพลทินัมต่างๆ (ใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem..... 60
4.11	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ปริมาณ พลทินัมต่างๆ กัน (ใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของ บริษัท Electrochem..... 61

สารบัญญภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ (ใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem.....	62
4.13	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ กัน (ใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem.....	63
4.14	การวิเคราะห์หิมพีแดนซ์ด้วย Nyquist plot และ Bode plot (ก) MEA จากบริษัท Electrochem (ข) ที่ใช้ขั้วแคโทดจากบริษัท Electrochem ขั้วแอโนดได้จากการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (ค) MEA ที่เตรียมโดยการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าทั้งแคโทดและแอโนด (ใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์).....	66
4.15	การวิเคราะห์หิมพีแดนซ์ด้วย Nyquist plot และ Bode plot MEA ที่เตรียมโดยการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าทั้งแคโทดและแอโนด (ใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์).....	67
ข1	(ก) แสดงส่วนประกอบและ (ข) บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาในเครื่อง Inductive couple plasma spectroscopy.....	79
ข2	ช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โลหะแพลทินัม	80
ข3	Calibration curve ในการคำนวณปริมาณแพลทินัมในสารละลาย	80
ค1	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.79 mg/cm ²	87
ค2	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.65 mg/cm ²	87
ค3	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.45 mg/cm ²	88
ค4	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.23 mg/cm ²	88

สารบัญภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
ค5	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณ แพลทินัม 0.83 mg/cm^2	90
ค6	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณ แพลทินัม 0.45 mg/cm^2	90
ค7	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณ แพลทินัม 0.25 mg/cm^2	91

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากแนวโน้มความต้องการพลังงานที่สูงขึ้น ในขณะที่ทรัพยากรธรรมชาติ เช่น น้ำมัน ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ นับวันจะหมดไป การหาแหล่งพลังงานทดแทนจึงเป็นสิ่งสำคัญ ทำให้เกิดการศึกษาค้นคว้าหาแหล่งพลังงานทดแทนที่มีความปลอดภัย ไร้มลภาวะ ให้พลังงานสูง แหล่งพลังงานอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจคือ เซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ทำให้มีประสิทธิภาพการทำงานสูง และไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม

เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการศึกษากันมากชนิดหนึ่งคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC) ซึ่งใช้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ดีทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ (Solid polymer electrolyte) มีแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือโลหะแพลทินัม โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระจายตัวเป็นชั้นอยู่บนขั้วไฟฟ้าบริเวณที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์ เมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ผ่านขั้วที่มีความพรุนจนถึงชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดส์เกิดเป็นไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอน โดยไฮโดรเจนไอออนจะแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด เพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนต่อไป การแพร่ผ่านของไฮโดรเจนไอออนจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าไปยังอิเล็กโทรไลต์ต้องอาศัยน้ำเป็นตัวพา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่อยู่ใกล้หรือติดกับอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไฮโดรเจนไอออนที่เกิดขึ้นจะไม่สามารถแพร่ไปยังอิเล็กโทรไลต์เพื่อผ่านไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ขั้วแอโนดได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์ต่ำลง ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงควรให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนผิวของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตรง ซึ่งการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเคลือบชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตรง และการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันบนพื้นผิวตัวกลางที่นำกระแสไฟฟ้า วิธีนี้อาจช่วยเพิ่มปริมาณแพลทินัมที่ช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น เนื่องจากแพลทินัมสัมผัสโดยตรงกับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ในกระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้กระแส

ไฟฟ้า โลหะไอออน (สารออกซิไดส์) จะถูกรีดิวซ์ได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวตัวกลาง โดยการกระจายตัว ลักษณะโครงร่าง ขนาด และแรงยึดเกาะของโลหะขึ้นอยู่กับสภาพผิวของตัวกลางและภาวะในการพอกพูน ในกรณีของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำจากพอลิเมอร์ซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ และมีผิวหน้าเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา การปรับปรุงผิวหน้าจึงเป็นกระบวนการที่สำคัญในการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า และให้ผิวหน้าที่มีความเหมาะสมในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษากระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ไฟฟ้าบนแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการปรับปรุงผิวหน้าสำหรับใช้เป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อลดความต้านทานภายใน และเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาบนอิเล็กโทรไลต์แบบพอลิเมอร์แข็งด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
2. ศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์แบบพอลิเมอร์แข็งที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. ลดค่าความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง
3. เป็นแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในเรื่องเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
2. เตรียมสารเคมีและเครื่องมือในการปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนและพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
3. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแผ่นโดยศึกษาตัวแปร ดังนี้คือ

- ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม

- สารวิดิทัศน์
 - เวลาในการพอกพูน
4. ทดสอบสมบัติของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่เตรียมได้เพื่อนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง
 5. วิเคราะห์ผลการทดลอง สรุปผลและเขียนวิทยานิพนธ์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

ในช่วงศตวรรษที่ผ่านมาแหล่งพลังงานที่ใช้ส่วนใหญ่ได้จกน้ำมันเชื้อเพลิง แต่ความต้องการที่เพิ่มขึ้นและแหล่งผลิตที่มีอยู่จำกัดทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนน้ำมัน จากเหตุดังกล่าวจึงได้มีการค้นคว้าและพัฒนาพลังงานทดแทน ซึ่งทางเลือกหนึ่งคือ เซลล์เชื้อเพลิง

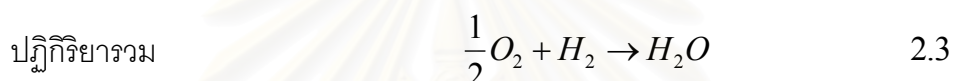
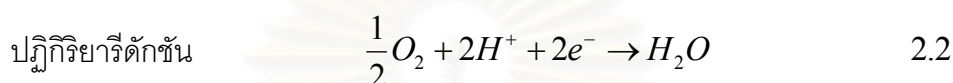
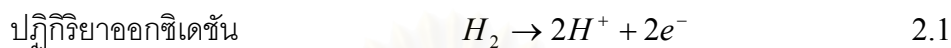
เซลล์เชื้อเพลิง หมายถึง เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง โดยเชื้อเพลิงที่ใช้มีทั้งของเหลว เช่น เมทานอล และแก๊ส เช่น แก๊สไฮโดรเจน เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการประดิษฐ์คิดค้นและพัฒนาในปัจจุบันมีหลายประเภท แบ่งตามชนิดของเชื้อเพลิง อิเล็กโทรไลต์ และภาวะในการทำงาน

แม้ในปัจจุบันมีการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้กว้างขวางเพิ่มขึ้น ทั้งในรถยนต์ เครื่องใช้ไฟฟ้า เครื่องมือสื่อสาร และอุปกรณ์ไร้สายต่างๆ แต่ยังคงต้องการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่สามารถทดแทนการใช้ทรัพยากรที่มีอยู่ในปัจจุบัน ให้ประสิทธิภาพในการทำงานสูง ปลอดภัยต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม และราคาถูกลง

2.1.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าที่อาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า โดยไม่มีกระบวนการจุดระเบิดหรือเผาไหม้ จึงไม่เกิดปัญหาเรื่องเขม่าควัน ฝุ่นละออง แก๊สพิษ และเสียง หลักการทำงานคล้ายกับหลักการทำงานของแบตเตอรี่ ต่างกันที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิง ในเซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุน 2 ขั้ว (ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเหลวหรือของแข็ง เชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง เช่น แก๊สธรรมชาติหรือแก๊สไฮโดรเจน การทำงานเริ่มจากการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปยังขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด ตามปฏิกิริยาที่ (2.1) ได้อิเล็กตรอนและไฮโดรเจนไอออน อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งถ่ายไปที่ขั้วแคโทด

ผ่านตัวนำภายนอก ไฮโดรเจนไอออนที่ได้จะแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดกับแก๊สออกซิเจนตามปฏิกิริยาที่ (2.2) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ความร้อน และไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) โดยปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันที่เกิดขึ้นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ แพลทินัม

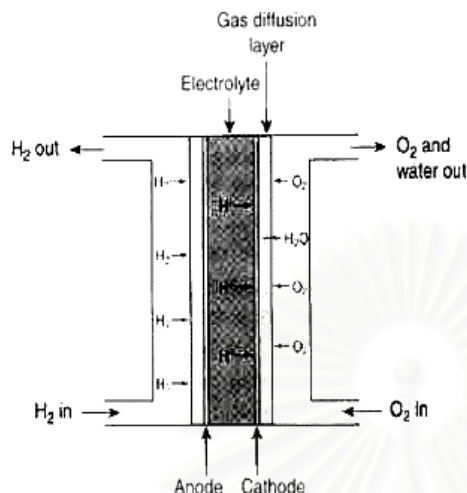


ในกรณีที่ต้องการนำไปใช้งานในรถยนต์หรืออุปกรณ์ไฟฟ้าต่างๆ ที่ต้องการกำลังไฟฟ้ามากขึ้น สามารถทำได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลาย ๆ เซลล์เข้าด้วยกันในลักษณะอนุกรม (Stack cell)

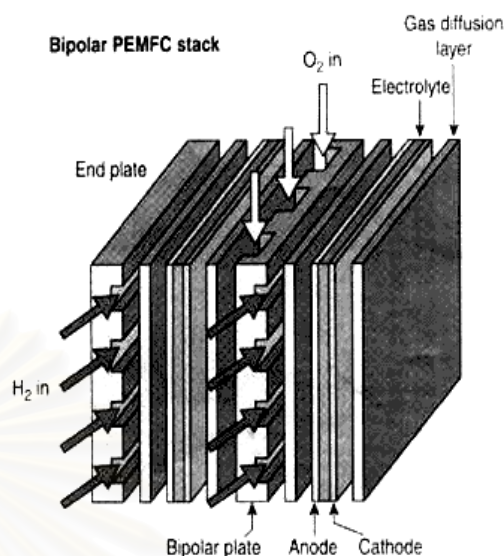
เซลล์เชื้อเพลิงจัดมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cells, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cells, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cells, MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง (Solid polymer fuel cells, SPFC) เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบันได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) เนื่องจากเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แผ่นพอลิเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ สามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (60-100 องศาเซลเซียส) และความดันต่ำ (1 – 2 บรรยากาศ) ให้ค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าสูง [Laminie, 2000] การใช้อิเล็กโทรไลต์แบบเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีขนาดเล็กและบาง และลดปัญหาการกัดกร่อนที่เกิดจากการใช้อิเล็กโทรไลต์เหลว ทำให้สามารถพัฒนาให้เพื่อนำไปใช้ในรถยนต์ และอุปกรณ์ไฟฟ้าอย่างกว้างขวาง ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 2.1

Fuel cells

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) operation



Bipolar PEMFC stack



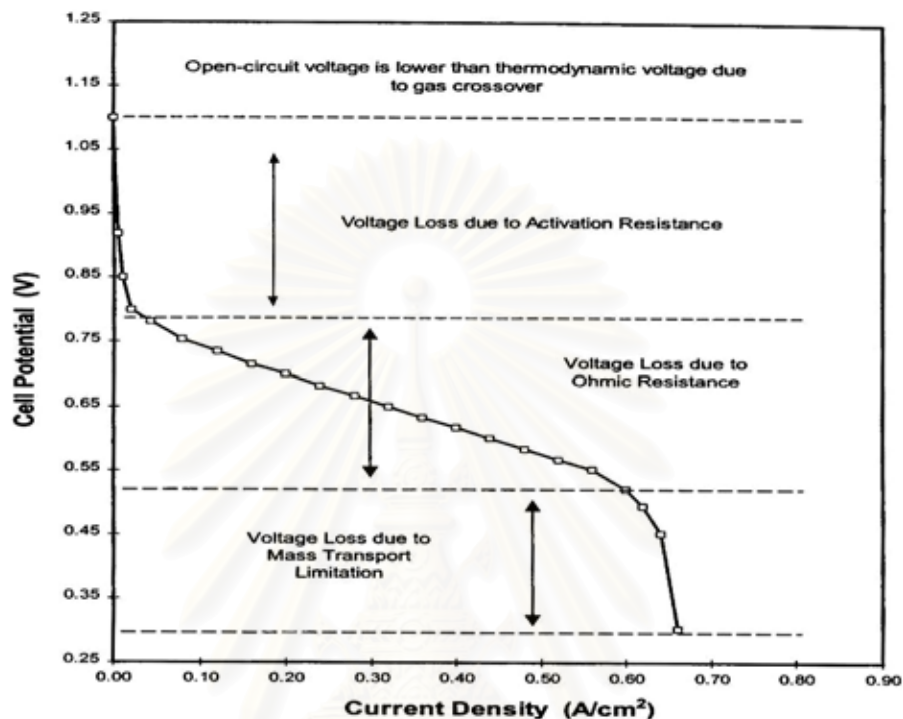
รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [Darren, 1999]

ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอธิบายได้จากกราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ โดยเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอก เมื่อมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้น ๆ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าที่ลดลง (ศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีมีค่าประมาณ 1.229 โวลต์) ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) หรือ โพลาริเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถเขียนได้ดังสมการ 2.4

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - |\varepsilon_c| - |\varepsilon_a| - IR \quad 2.4$$

โดยที่	E_{cell}^0	คือ	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)
	ε_c	คือ	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (โวลต์)
	ε_a	คือ	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (โวลต์)
	IR	คือ	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ภายในเซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง มาเขียนกราฟโพลาร์ไรเซชันแสดงได้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โพลาร์ไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน [Wood, 1998]

จากกราฟรูปที่ 2.2 พบว่า สามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาร์ไรเซชันออกได้เป็น 3 ช่วง คือ โพลาร์ไรเซชันทางเคมี (Chemical polarization) โพลาร์ไรเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization) และ โพลาร์ไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization)

โพลาร์ไรเซชันทางเคมี (Chemical polarization) จะเกิดในช่วงแรกของการลดลงของความต่างศักย์คร่อมเซลล์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากอัตราเร็วของปฏิกิริยา (Reaction rate) ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำ จะเกิดโพลาร์ไรเซชันในทางเคมีมาก

โพลาร์ไรเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization) เกิดขึ้นจากความต้านทานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วน เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่บริเวณขั้วไฟฟ้า และที่บริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่น

โพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization) เกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดส์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า แต่สารตั้งต้นไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่าง ๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าอย่างเพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนินสต์

2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [Mehta, 2003]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีส่วนประกอบหลายส่วน มีหน้าที่และความสำคัญต่อการทำงานของเซลล์แตกต่างกัน ส่วนประกอบหลักที่สำคัญในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีดังนี้

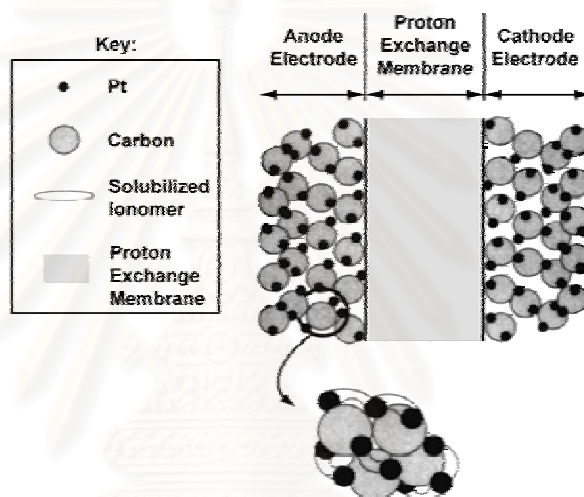
2.2.1 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate)

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้านอกจากทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ ยังทำหน้าที่เป็นช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) ช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส การระบายความร้อน และการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) ทำหน้าที่เป็นขั้วบวกหรือขั้วลบอย่างใดอย่างหนึ่ง อีกประเภทคือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วบวกและขั้วลบในเวลาเดียวกัน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Stack cell

ช่องทางการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า โดยรูปแบบของช่องทางการไหลคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง รูปแบบที่นิยมใช้ เช่น Serpentine, Parallel และ Spiral เป็นต้น วัสดุที่นิยมนำมาผลิตเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสม หรือแม้แต่โลหะ โดยมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกัน แต่ทั้งนี้จะคำนึงถึงความสามารถในการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดีเป็นสำคัญ นอกจากนี้จะพิจารณาถึงความแข็งแรงทนทานต่อแรงกดอัด และปฏิกิริยาเคมี สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และ ราคาไม่แพง

2.2.2 หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly, MEA) [Mehta, 2003]

เป็นส่วนสำคัญของการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดจะประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์หรือแผ่นโพลีเมอร์แข็ง ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบเกาะอยู่ แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) [Darren, 1999]

การประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดจึงจำเป็นต้องศึกษาและเลือกใช้วัสดุที่เหมาะสม โดยพิจารณาส่วนต่างๆ ดังนี้

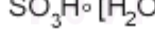
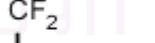
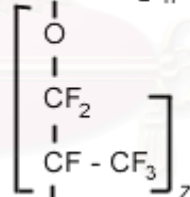
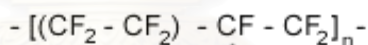
- ขั้วไฟฟ้า (Electrode) [Appleby, 1989]

ในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ แอโนดและแคโทด บางครั้งอาจมีขั้วที่ 3 คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ที่บริเวณขั้วลบ (Anode) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ออกซิเจนและอิเล็กตรอน ส่วนที่บริเวณขั้วบวก (Cathode) ออกซิเจนจะเคลื่อนที่เข้ามาและรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติการนำไฟฟ้าได้ดี ความเป็นรูพรุนสูง ความพรุนของขั้วไฟฟ้าช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและช่วยให้การ

เคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิงไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา อีกทั้งบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์ยังเป็นบริเวณที่มีการเคลือบหรือพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction layer) การที่ขั้วไฟฟ้ามีความเป็นรูพรุนมากจะส่งผลให้พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย การประกอบขั้วไฟฟ้าควรสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์โดยตรงและมีระยะห่างน้อยที่สุดเพื่อลดการสูญเสียกำลังจากความต้านทานภายใน ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมักจะใช้กระดาษแกรไฟต์ หรือ กระดาษคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุน เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูง เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี การนำไปใช้งานในเซลล์ต้องยอมด้วยเทฟลอน เพื่อให้มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งจะผลัดน้ำที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาออกไป ทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมขังบริเวณขั้วไฟฟ้า

- อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) [Mehta, 2003]

อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือ Perfluorosulfonic membrane ชื่อทางการค้าคือ Nafion membrane เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง Tetrafluoroethylene (Teflon) กับ Perfluoro-3,-6-dioxa-4-methyl-7-octene-sulfonic acid ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.4



WHEN:

m = 5 to 13.5

n = ca. 1,000

z = 1,2,3...

x = 1 to 13

รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือ Nafion [Dupont]

จากโครงสร้างหลักเป็นเทฟลอน ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรงทนทาน ด้านทานการกัดกร่อนได้ดี และเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี และจากหมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3^-$) ที่ปลายสายโซ่

ส่งผลให้เยื่อแผ่นชนิดนี้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนโปรตอน มีความเป็นขั้ว และมีลักษณะชอบน้ำ (Hydrophilic) ซึ่งสามารถดูดซับน้ำได้ถึง 13 โมเลกุลต่อหมู่ซัลโฟนิค 1 หมู่ หรือสามารถดูดซับน้ำได้ร้อยละ 22 โดยน้ำหนัก

- ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [Mehta, 2003]

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะมีสกุล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) พาลลาเดียม (Pd) หรือ นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แพลทินัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมากที่สุด ซึ่งทนต่อการกัดกร่อนและทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้ามีความเสถียร และว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนได้ดีกว่าโลหะอื่น แม้แพลทินัมจะเป็นโลหะที่มีราคาสูงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ แต่ในการใช้งานจริงจะใช้ในปริมาณต่ำ ($0.2-1 \text{ mg/cm}^2$) แต่ให้ประสิทธิภาพในการทำงานดีกว่า และในปัจจุบันได้มีการศึกษาค้นคว้าอย่างต่อเนื่องในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆ เพื่อลดประมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ประสิทธิภาพการทำงานยังคงเดิม โดยพิจารณาถึงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Active surface area) ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัว

2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) [Mehta, 2003]

การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญ ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มจากการเตรียมโลหะ (Pt, Pd หรือ Ru เป็นต้น) บนตัวรองรับ (Supporter) เช่น ผงแกรไฟต์ หรือผงคาร์บอน (Pt/C) ที่มีความเป็นรูพรุนสูง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงนำไปเตรียมเป็นสารละลายผสม โดยมอดูลประกอบที่เหมาะสมกับการนำไปเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธี ในการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะคำนึงถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดและสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ปริมาณโลหะ การกระจายตัว ความหนา ความต้านทานไฟฟ้าและการนำไฟฟ้า

การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในการประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดนั้นแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (Gas diffusion layer/Catalyst assembly) และ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่น (Membrane/Catalyst assembly)

2.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (Gas diffusion layer/Catalyst assembly)

เป็นวิธีการเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด โดยเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว แล้วจึงนำไปประกอบรวมกับอิเล็กโทรไลต์หรือเยื่อแผ่น การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้ามีหลายวิธี เช่น

- การสเปรย์ (Spray)

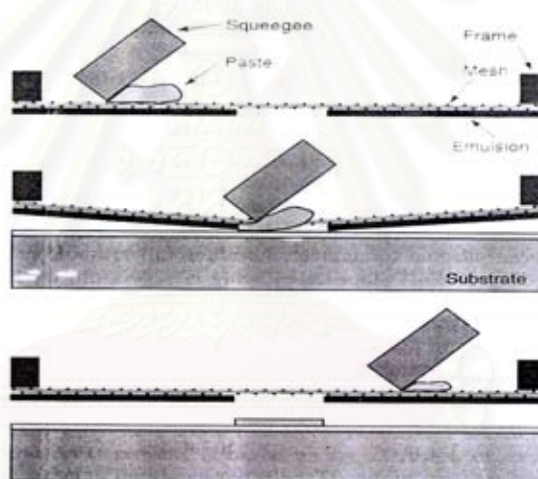
ในกระบวนการสเปรย์ สารละลายที่ใช้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยามีความละเอียด ผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำไปสเปรย์บนแผ่นรองรับ แผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอน ขั้นตอนการทำแสดงในรูปที่ 2.5 เริ่มจากนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น ผสมให้เข้ากัน สมบัติที่สำคัญของสารผสมคือ ความหนืด (Viscosity) และระยะเวลาในการแห้ง (Drying time) นำสารละลายผสมสเปรย์ด้วยหัวฉีดให้เกิดเป็นละอองจับกับแผ่นรองรับ สารผสมจะต้องมีความหนืดต่ำ เพื่อให้เกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ หลังจากนั้นนำไประเหยให้แห้ง



รูปที่ 2.5 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการสเปรย์ [Wolf, 2003]

- การทาหรือการระบาย (Painting or brushing)

กระบวนการทำให้สารละลายที่มีส่วนผสมเหมือนกับการสเปรย์แต่สารผสมจะมีความหนืดสูงกว่าการสเปรย์ และต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง แล้วนำไปทาบบนแผ่นรองรับด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่มีก็ได้ แผ่นรองรับที่มีความพรุนที่นิยมใช้ได้แก่ กระดาษคาร์บอน หรือ ผ้าคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับเป็นขั้วไฟฟ้าจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์ แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการอัดขั้วไฟฟ้าเข้ากับเยื่อแผ่นจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทพลอน โดยมีขั้นตอนการทำแสดงในรูปที่ 2.6

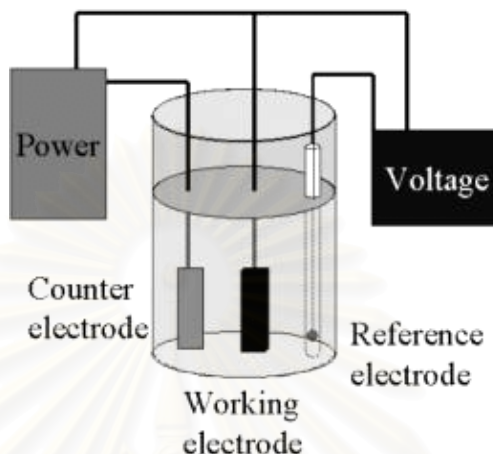


รูปที่ 2.6 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์ [Wolf, 2003]

- การพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) [เพ็ญศรี, 2542]

การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี คือการทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการ ในที่นี้คือขั้วไฟฟ้าหรือกระดาษคาร์บอน ขั้นตอนการพอกพูนเริ่มจากจุ่มกระดาษคาร์บอนลงในสารละลายที่มีโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน จากนั้นป้อนกระแสไฟฟ้าให้ชิ้นงานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ได้เป็นชั้นโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพอกพูนบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จากนั้นจึงนำไปล้างให้ปราศจากไอออนต่างๆ แล้วทำให้แห้ง

เพื่อให้ประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) โดยโลหะที่พอกพูนได้มีแรงยึดเกาะกับขั้วไฟฟ้าที่แข็งแรง เรียบ สม่ำเสมอ และได้ความหนาหรือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาตามต้องการ



รูปที่ 2.7 กระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระแสไฟฟ้า [McDermott, 1972]

2.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่น (Membrane/Catalyst assembly)

เป็นวิธีการเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด โดยเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่นหรืออิเล็กโทรไลต์โดยตรงทั้ง 2 ด้าน แล้วจึงนำไปประกอบรวมกับขั้วไฟฟ้า การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่นมีหลายวิธี เช่น

- การสเปรย์แบบแห้ง (Dry spraying)

กระบวนการคล้ายกับการสเปรย์บนกระดาษคาร์บอน โดยเตรียมสารผสมระหว่างแพลทินัม (Pt/C) สารละลาย PTFE และสารตัวเติมอื่นๆ สเปรย์โดยตรงบนผิวหน้าเยื่อแผ่น สเปรย์ซ้ำให้ได้ปริมาณโลหะและความหนาตามต้องการ ทำเช่นเดียวกันทั้ง 2 ด้านของเยื่อแผ่น จากนั้นนำไปอัดด้วยความร้อน วิธีนี้ให้แรงยึดเกาะของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับเยื่อแผ่นที่แข็งแรง เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาไม่เกิน 5 μm

- การทา (Painting)

เตรียมสารละลายผสมของตัวเร่งปฏิกิริยากับ PTFE และสารตัวเติมอื่นๆ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม นำมาทาโดยตรงบนเยื่อแผ่นแล้วนำไปอบให้แห้ง ในกรณีที่ใช้เยื่อแผ่นที่มีความบางและสารละลายผสมมีความเข้มข้นสูง อาจส่งผลกระทบต่อชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และลักษณะของเยื่อแผ่นบริเวณที่มีการทา เช่น ทำให้ผิวเยื่อแผ่นไม่เรียบเสมอกันซึ่งส่งผลกระทบต่อความต้านทานภายในเซลล์ ในขั้นตอนการอบแห้งควรใช้อุณหภูมิต่ำเพื่อลดอัตราการระเหยของสารละลายที่รวดเร็วซึ่งเป็นสาเหตุการแตกของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนสุดท้ายจะนำเยื่อแผ่นที่ผ่านการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange) โดยต้มในสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจาง เพื่อปรับสภาพเยื่อแผ่นให้อยู่ในรูป (H^+)

- การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition)

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาวิธีการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนเยื่อแผ่นด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า เพื่อนำไปประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด จึงขอกล่าวถึงทฤษฎีและรายละเอียดเกี่ยวกับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในหัวข้อต่อไป

2.4 การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) [Paunovic, 2000]

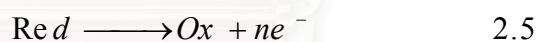
การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และโลหะไอออนในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic reaction) ขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการพอกพูนโลหะควรมีลักษณะวงเวตต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic surface)

การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า อาจหมายรวมถึง เทคนิคต่างๆ ในการเคลือบโลหะโดยสารละลายที่ปราศจากการให้กระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปจะใช้การจุ่มชิ้นงานในสารละลายให้สัมผัสกับโลหะไอออนและสารรีดิวซ์ วิธีนี้ยังมีข้อจำกัดสำหรับชิ้นงานที่ไม่ใช่โลหะหรือมีสมบัติเป็นฉนวน เช่น พลาสติก เซรามิก เป็นต้น ต่อมาได้มีการศึกษาพัฒนาเพื่อแก้ไขปรับปรุงผิวชิ้นงานเหล่านี้ด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้ผิวหน้ามีความเหมาะสมแก่การพอกพูนโลหะด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ทำให้เทคนิคนี้มีการนำมาประยุกต์ใช้กันกว้างขวางทั้งกับชิ้นงานที่เป็นฉนวน (Non-conductive material) กึ่งตัวนำ (Semiconductor) และโลหะ (Metal)

การพอกพูนโลหะ เช่น เงิน ทอง และ ทองแดง ด้วยปฏิกิริยาเคมี เป็นที่รู้จักมาตั้งแต่ศตวรรษที่ 19 แต่เป็นที่รู้จักและศึกษากันแพร่หลายเมื่อ Mr. Brenner (1945) ได้ศึกษาการเคลือบโลหะนิกเกิลโดยเกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารไฮโปฟอสเฟส เทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จึงเป็นที่รู้จักและนำมาใช้อย่างกว้างขวางต่อมา

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน เป็นกระบวนการที่ดำเนินไปแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนของปฏิกิริยาซับซ้อน อาจพิจารณาเพียงปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้และถูกต้องมากที่สุด การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะเกิดบนผิวชิ้นงานที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) อาจประกอบด้วยไฮโดรเจนในรูปอะตอม ไฮโดรเจนไอออน และ สารประกอบไฮโดรเจน การดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นไปตามกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดส์ (Anodically oxidized) ได้ อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยา โลหะในรูปไอออนจะรับอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically reduced) แสดงดังสมการ 2.5 และ 2.6 ในระบบปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นพร้อมกันและสัมพันธ์กันทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจากกระบวนการนี้อิเล็กตรอนถือเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่มีความว่องไว (active intermediate product)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์บนผิวหน้าโลหะ



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



ที่ภาวะคงตัวของกระบวนการพอกพูน (Steady state) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้ง 2 จะเท่ากัน และได้ค่าความต่างศักย์รวม (Mixed potential, E_m) ที่มีค่าระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (Equilibrium potential, E_0) ของโลหะกับสารรีดิวซ์ และขึ้นกับตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้ง 2 ปฏิกิริยา

สำหรับการศึกษาระบบการเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้น วิธีหนึ่งที่เหมาะสมคือการศึกษาจากสภาพความต้านทาน (Polarization resistant, R_p) จากสมการ 2.7-2.8 ซึ่งอาจบอกได้ถึงอัตราการพอกพูนทั้งในระดับการทดลองและระดับอุตสาหกรรม

$$i = \frac{b_a b_c}{R_p (b_a + b_c)} \quad 2.7$$

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{i=0} \quad 2.8$$

โดย b_a, b_c : สัมประสิทธิ์ของสมการทาเฟล (Tafel equation) โดย $b = 1 / \alpha n f$
 α : สัมประสิทธิ์การถ่ายโอน (transfer coefficient)
 n : จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ต่อ 1 โมลของสารตั้งต้น
 $f = F / RT$ (F : Faraday constant)

ปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้กระแสไฟฟ้าอาจไม่เป็นไปตามขั้นตอน อันเนื่องมาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือเป็นสารประกอบกับน้ำ ทำให้เกิดการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ก่อนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

เนื่องจากการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องศึกษาปัจจัยและตัวแปรทางเคมีต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการพอกพูน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีดังนี้

- อัตราการพอกพูนโลหะ (Deposition rate)

กรณีที่ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่มีการควบคุมให้คงที่ตลอดการทดลอง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ในที่นี้จะให้เป็นค่าเฉลี่ยของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรก ที่ขึ้นกับอัตราส่วนของพื้นที่ผิวที่ต้องการเคลือบกับปริมาตรสารละลาย (dm^2/l)

$$v = k [Me^{n+}]^a [Red]^b [H^+]^c [L]^d \quad 2.9$$

- โดย **V** : อัตราการพอกพูนโลหะ ($\mu\text{m/h}$)
[Red] : ความเข้มข้นสารรีดิวซ์ (g/l)
[Me] : ความเข้มข้นสารละลายโลหะ (g/l)
[L] : ความเข้มข้นลิแกนด์ (g/l)
k : ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา
a,b : เลขจำนวนน้อยกว่า 1
c : ค่าลบค่าหนึ่ง (ในสารละลายที่มีหมู่ไฮดรอกซี ค่า c มากกว่า 0
 แต่น้อยกว่า 1)
d : มีค่า 0 เมื่อลิแกนด์ถูกแทนที่

อัตราการพอกพูนของโลหะโดยทั่วไปที่ภาวะเหมาะสมอยู่ที่ประมาณ 2-5 $\mu\text{m/h}$ แต่สำหรับโลหะหนักเกิดอาจสูงกว่านั้น

- องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

ในสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีองค์ประกอบสำคัญคือ โลหะที่ต้องการพอกพูน และสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาพอกพูนควรเป็นโลหะที่มีความเสถียร ละลายน้ำได้ดี และรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน หรือ เกลือของโลหะ โดยโลหะที่นิยมทำการพอกพูนด้วยเทคนิคนี้เช่น ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni), ทอง (Au), เงิน (Ag), พาลลาเดียม (Pd) หรือ แพลทินัม (Pt) เป็นต้น ในสารละลายอาจมีการเติมสารเคมีอื่นๆเพื่อช่วยในการยับยั้งการตกตะกอน (Complexing agent) เพิ่มความเสถียรให้กับสารละลาย (Stabilizer) ควบคุมค่า pH (Buffer) หรือเพิ่มความเงางาม (Brightener)

- ความไวในการเกิดปฏิกิริยา (Solution sensitivity to activation)

บอกถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุดสำหรับผิวหน้าชิ้นงานที่มีความเป็นฉนวนจนเริ่มเกิดปฏิกิริยาการพอกพูน โดยสัมพันธ์กับความเสถียรของสารละลาย ถ้าความเสถียรของสารละลายต่ำ การเริ่มเกิดปฏิกิริยาจะง่ายแม้ผิวหน้าชิ้นงานจะไม่ไวต่อปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผิวชิ้นงานที่นิยมใช้ เช่น การใช้พาลลาเดียมเป็นตัวกระตุ้น ควรมีปริมาณอย่างน้อย $0.01 \mu\text{g/cm}^2$ หรือ

0.03-0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ เหมาะสำหรับการพอกพูนโลหะนิกเกิลและทองแดงบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็น
 ฉนวน ถ้าใช้เงินเป็นตัวกระตุ้นจะเหมาะสำหรับการพอกพูนโลหะทองแดงเท่านั้นและควรมีปริมาณ
 อย่างน้อย 0.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

- สารรีดิวซ์ (Reducing agent)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลาย ต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความ
 รุนแรงและจำเพาะเจาะจงกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี
 ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของ
 โลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น ในการรีดิวซ์โลหะนิกเกิลด้วยสารละลายไฮโปฟอสเฟต จะใช้อัตรา
 ส่วนของสารรีดิวซ์ 2 โมลต่อ 1 โมลของโลหะ การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของ
 โลหะที่ต้องการพอกพูนและสารรีดิวซ์ ดังสมการที่ 2.10

$$\Delta E = E_{Me} - E_{Red} > 0 \quad 2.10$$

โดย E_{Me} : ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย

E_{Red} : ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะแต่ละธาตุ แสดงดังตารางที่ 2.1 สารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้
 ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น มีไฮโดรเจนเชื่อมต่อกับ
 ฟอสฟอรัส ไนโตรเจน หรือคาร์บอน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย ตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาที่นิยมใช้ เช่น นิกเกิล หรือ พาลลาเดียม เป็นต้น

การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมิติ เป็นผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม
 และรุนแรงพอ สำหรับสารรีดิวซ์บางตัว เช่น สารโบโรไฮไดรไรด์ (BH_4) สามารถใช้ได้กับโลหะเกือบทุกตัว
 ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากค่า pH ของสารละลาย ซึ่งช่วยให้สารรี
 ดิวซ์แตกตัวได้ดี และยังป้องกันการเกิดตะกอนที่ไม่ต้องการในระบบ

ตารางที่ 2.1 สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า [Paunovic, 2000]

โลหะ	สารรีดิวซ์						
	H ₂ PO ₂ ⁻	N ₂ H ₄	CH ₂ O	BH ₄ ⁻	RBH ₃	Me ions	Others
Ni	Ni-P	Ni		Ni-B	Ni-B		
Co	Co-P	Co	Co	Co-B	Co-B		
Fe				Fe-B			
Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	
Ag		Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
Au		Au	Au	Au	Au		Au
Pd	Pd-P	Pd	Pd	Pd-B	Pd-B		
Rh		Rh					Rh
Ru				Ru			
Pt		Pt		Pt			Pt
Sn						Sn	
Pb			Pb				

- อายุการใช้งานของสารละลาย (Solution life)

บอกถึงระยะเวลาสูงสุดที่สารละลายสามารถใช้งานได้ดี เริ่มตั้งแต่เกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนกับสารรีดิวซ์ในสารละลายจนกระทั่งสิ้นสุด โดยอายุการใช้งานของสารละลายนอกจากขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้งานแล้วยังเป็นผลมาจากความรุนแรงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยดูจากปริมาณการพอกพูนโลหะสูงสุดต่อปริมาณสารละลายที่ใช้ (g/l หรือ µg/l) หรือพิจารณาจากส่วนกลับของปริมาณโลหะในสารละลายที่เวลาเริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยาพอกพูนบนผิวชิ้นงาน รวมถึงสิ่งที่สะสมพอกพูนในสารละลายที่เกิดจากปฏิกิริยา เช่น ตะกอนหรือสารปนเปื้อนต่างๆ ก็มีผลต่ออายุการใช้งาน ถ้ามีการกำจัดสิ่งเหล่านี้ออก ก็สามารถนำสารละลายกลับมาใช้งานได้อีก เช่นเดียวกับในสารละลายสำหรับเทคนิคการชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า (Electroplating)

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ควรใช้สารละลายเพียงครั้งเดียว เนื่องจากองค์ประกอบหลักในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็ว อาจต้องมีการเติมองค์ประกอบเหล่านั้นในปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องโดยตลอด หรือใช้เครื่องมือควบคุมและแสดงผลขององค์ประกอบในสารละลาย ซึ่งส่วนมากจะใช้กับกระบวนการผลิตขนาดใหญ่

สำหรับสารละลายที่ใช้ครั้งเดียว มีข้อดีที่สามารถปรับปรุงองค์ประกอบและอัตราส่วนต่างๆ ได้หลากหลาย แต่มีข้อเสียในเรื่องของมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ ทั้งนี้ในสารละลายที่ดีควรมีองค์ประกอบที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และไม่เป็นพิษรุนแรงต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

- เสถียรภาพของสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Stability of plating solution)

สารละลายที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าประกอบด้วยโลหะไอออน สารรีดิวซ์ และสารตัวเติมต่างๆ การเกิดปฏิกิริยาในสารละลายเป็นตัวบ่งชี้ประสิทธิภาพและผลของการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีที่เป็นสารละลายอุดมคติถือว่าไม่มีการเกิดปฏิกิริยาในสารละลาย ความเสถียรของสารละลายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบโลหะหรือตะกอนของโลหะได้ง่าย ส่งผลให้อัตราการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานลดลง ในการเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลายควรมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่สูงนัก และเติมสารเคมีอื่นๆ ช่วย เช่น stabilizer ซึ่งสามารถขัดขวางการเกิดตะกอนโลหะในสารละลาย ซึ่งมี 2 ประเภทด้วยกันคือ ประเภทที่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่นสารประกอบซัลเฟต สารประกอบไซยาไนด์ หรือแม้แตไฮดรอกไซด์ของโลหะบางตัว และประเภทที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน โดยเติมให้อยู่ในช่วงความเข้มข้นประมาณ 1-100 mg/l ในบางกรณี Stabilizer สามารถเพิ่มอัตราการพอกพูนโลหะได้ แต่หากความเข้มข้นสูงเกินไปอาจลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือหยุดการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้เช่นกัน

2.4.1 การปรับปรุงผิวหน้าชิ้นงานสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า

[Mutreja, 1980]

เนื่องจากการพอกพูนโลหะด้วยกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ผิวของชิ้นงานควรมีลักษณะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี ถ้าชิ้นงานเป็นพลาสติก พอลิเมอร์ หรือวัสดุอื่นๆ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ผิวหน้าเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา การพอกพูนโลหะจะเกิดเป็นบางส่วน เนื่องจากการพอกพูนจะเริ่มจากจุดหนึ่งและมีการพอกพูนกระจายต่อไปจากบริเวณนั้น แต่หากมีการปรับปรุงผิวหน้าให้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา การพอกพูนก็จะเกิดพร้อมกันแบบกระจายทั่วทั้งผิวชิ้นงาน ส่งผลให้ได้ชิ้นโลหะที่มีความสม่ำเสมอและยังสามารถเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นโลหะกับผิวชิ้นงาน

การปรับปรุงผิวหน้าจึงเป็นอีกขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญเพื่อเตรียมชิ้นงานสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยเฉพาะกับชิ้นงานที่เป็น พอลิเมอร์ หรือ พลาสติก การปรับปรุงผิวมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น

2.4.1.1 การปรับปรุงผิวด้วยลำไอออน (Ion beam techniques)

นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนกึ่งตัวนำ (Semi-conductor) ที่เป็นส่วนประกอบสำคัญในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ การใช้ลำไอออนในการปรับปรุงผิวมีหลายประเภทด้วยกัน

- Ion implantation เป็นการแทรกผ่านของไอออน โดยการตั้งสภาวะในการทดลองให้เหมาะสม ลำไอออนจะมุ่งสู่ผิวชิ้นงานโดยตรง เข้าไปทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของพอลิเมอร์ ผลที่ได้คือสามารถดึงเอาหมู่ที่ระเหยได้ออกจากโครงสร้างของพอลิเมอร์แล้วแทนที่ด้วยอนุภาคของโลหะ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นได้ แต่ผลเสียคือเป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอนที่ผิวหน้าจากการยิงด้วยลำไอออน ลักษณะชั้นโลหะที่ได้ขึ้นกับพลังงานที่ใช้
- Ion beam mixing : การเกิดชั้นโลหะได้จากกระบวนการ evaporation และกระตุ้นอย่างรุนแรงด้วยไอออนที่มีความเร็วสูง ทำให้เกิดการแทรกผ่านของโลหะสู่โครงสร้างพอลิเมอร์ที่ผิวหน้า จากการชนปะทะและการกระตุ้นของไอออน ช่วยให้การแทรกตัวของโลหะกระจายกว้างออกไป ทำให้เกิดความสม่ำเสมอที่ผิวหน้า และเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นโลหะกับพอลิเมอร์
- Ion beam assisted deposition การเคลือบด้วยโลหะบนผิวพอลิเมอร์เกิดจากการปะทะอย่างรุนแรงของไอออนที่มีพลังงานสูง ช่วยให้การกระจายตัวดี ลดความเค้น ความเครียดที่เกิดขึ้นในชั้นของโลหะ

เทคนิคนี้ข้อดีคือได้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นโลหะกับผิวพอลิเมอร์ที่ดี เหมาะแก่การปรับปรุงผิวหน้าเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการพอกพูนทางเคมีต่อไป ข้อเสียที่พบคือการควบคุมสภาวะในการทำงานค่อนข้างซับซ้อนยุ่งยาก และอุปกรณ์เครื่องมือมีราคาสูง

2.4.1.2 การปรับปรุงผิวโดยการกระตุ้นด้วยพลาสมา (Plasma-induced deposition)

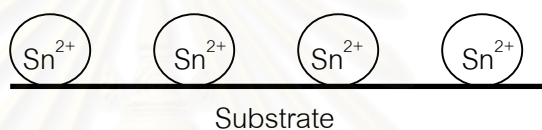
เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการทำให้เกิดชั้นโลหะเช่น ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni) และทอง (Au) บนผิวชิ้นงานที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ เช่น พลาสติก หรือ พอลิเมอร์ เป็นต้น เป็นกระบวนการ

ปรับปรุงผิวหน้าชิ้นงานด้วยโลหะโดยการกระตุ้นด้วยพลาสมา ทำให้ผิวชิ้นงานไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น

2.4.1.3 Sensitization และ Activation

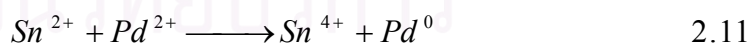
เป็นกระบวนการปรับปรุงผิวหน้าชิ้นงานด้วยการเคลือบโลหะให้มีลักษณะฟิล์มบาง อาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของโลหะไอออนที่เหมาะสม

Sensitization เป็นการแช่ชิ้นงานในสารละลายโลหะ ทำให้เกิดการดูดซับของโลหะ ไอออนบนผิวชิ้นงาน ดังรูปที่ 2.8 โลหะที่ใช้ควรเป็นโลหะที่สามารถออกซิไดซ์ได้ง่าย เช่น ดีบุก (Sn) หรือ ไททาเนียม (Ti)

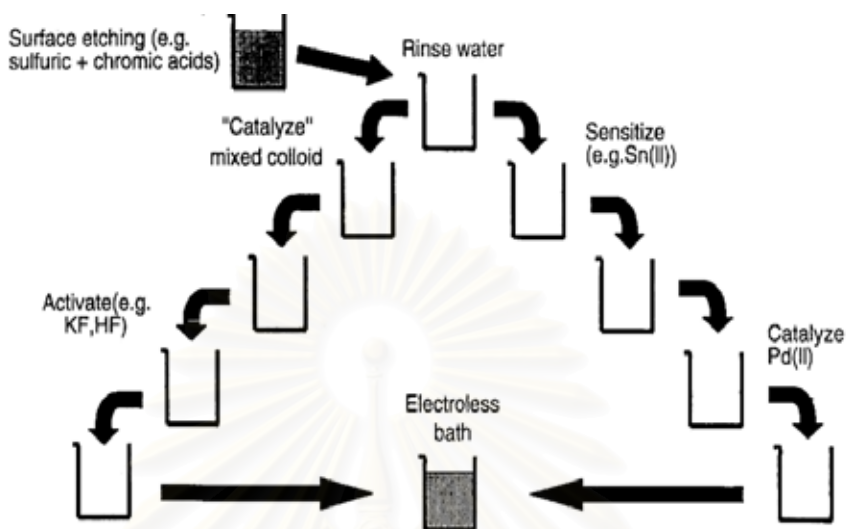
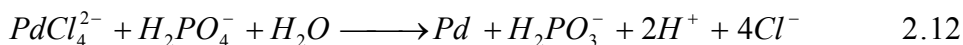


รูปที่ 2.8 การดูดซับของดีบุกไอออนบนผิวหน้าชิ้นงาน

Activation นิยมใช้โลหะพาลลาเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) หรือทอง (Au) เป็นต้น โดยนำชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการ Sensitization แล้ว แช่ในสารละลายที่มี Activator ปฏิบัติตามขั้นตอนไป โดยดีบุกไอออน (Sensitizer) บนผิวชิ้นงานรีดิวซ์พาลลาเดียมไอออน (Activator) เกิดเป็นฟิล์มบางสีดำของโลหะพาลลาเดียมเคลือบเกาะอยู่บนชิ้นงาน ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและทำให้ผิวหน้ามีความเหมาะสมในการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ดังสมการที่ 2.11



มีการใช้สารละลายผสมดีบุกและพาลลาเดียม (Mixed colloid) ในการปรับปรุงผิวหน้าชิ้นงาน เนื่องจากสารละลายผสมมีความเสถียรมากกว่า และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป ต่างจากการใช้สารละลายดีบุกและสารละลายพาลลาเดียมที่เตรียมแล้วต้องแช่ทันที ขั้นตอนการปรับปรุงผิวหน้าชิ้นงานแสดงดังรูปที่ 2.9 ในกรณีที่ใช้สารรีดิวซ์ที่รุนแรงและมีค่า pH ที่เหมาะสม เช่น โซเดียมไฮโปฟอสเฟต (NaH_2PO_2) ก็สามารถเกิดการรีดิวซ์จาก Pd^{2+} เป็น Pd ได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการ Sensitization ดังสมการที่ 2.12



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการปรับปรุงผิวชิ้นงานสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า [Mutreja, 1980]

นอกจากใช้โลหะในการปรับปรุงผิวชิ้นงานแล้ว ยังมีการศึกษาการใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactance) บางชนิด ในการกระตุ้นผิวชิ้นงานให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดีสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า เช่น Cetyltrimethylammonium bromide หรือ Ethylene diamine เป็นต้น [Bessarbov, 2000-2001]

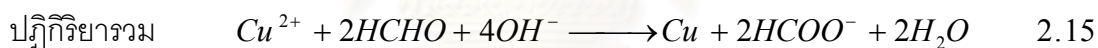
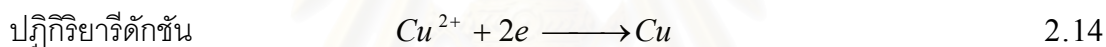
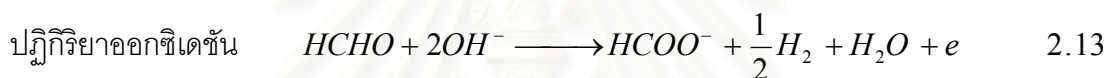
2.4.2 การประยุกต์ใช้การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Practical application)

[Paunovic, 2000]

การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าในปัจจุบันมีการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ อย่างแพร่หลาย ทั้งทางด้านโลหะวิทยา ด้านวัสดุศาสตร์ และงานวิศวกรรมด้านต่างๆ และยังมีการศึกษาวิจัยอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับปัจจัยและตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และการพัฒนาอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการพอกพูนให้ดียิ่งขึ้น

มีการนำเทคนิคการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้ามาใช้มากในการปรับปรุงตกแต่งผิวชิ้นงาน เช่น การเคลือบโลหะบนชิ้นงานพลาสติกที่มีสมบัติเป็นฉนวน ให้ความหนาของชั้นโลหะประมาณ 0.3-1.0 ไมโครเมตร ก่อนการนำไปเพิ่มความหนาของชั้นโลหะด้วยเทคนิคการพอกพูน

ด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) ต่อไป ในกรณีนี้หากสมบัติทางเคมีของชั้นโลหะที่พอกพูนได้ไม่ดีนัก อาจมีผลต่อประสิทธิภาพการยึดเกาะและค่าการนำไฟฟ้าของผิวหน้าชิ้นงาน และยังส่งผลต่อการยึดเกาะในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าภายหลัง ซึ่งการยึดเกาะของชั้นโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวนเป็นสิ่งที่ต้องศึกษาเป็นพิเศษ สำหรับชิ้นงานที่ต้องการนำไปทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าต่อไป อาจมีการพิจารณาเลือกโลหะที่ใช้เป็นฐาน (Under layer) ให้เหมาะสม โดยดูจากความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยา ค่าการนำไฟฟ้า และราคา เป็นต้น เช่น เลือกใช้โลหะนิกเกิล (Ni) ซึ่งสารละลายมีองค์ประกอบที่ไม่ซับซ้อน มีความเสถียรเมื่อเปรียบเทียบกับทางเลือกใช้ทองแดง แต่ทองแดงจะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า ทำให้นิยมใช้ทองแดงเคลือบในชิ้นส่วนแผงวงจรอุปกรณ์ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ สำหรับชั้นโลหะที่เป็นอัลลอยด์จะให้สมบัติทางแม่เหล็กไฟฟ้าที่ดี ส่วนเงินและทองจะให้ความเงางามและค่าการนำไฟฟ้าที่ดีมาก ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการพอกพูนโลหะทองแดงแสดงดังสมการ 2.13 - 2.15



ในกระบวนการนี้จะใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ โดยฟอร์มัลดีไฮด์จะถูกออกซิไดซ์ได้อิเล็กตรอน เพื่อปรีดิทซ์ทองแดงไอออน (Cu^{2+}) ได้เป็นโลหะทองแดง (Cu) พอกพูนบนผิวชิ้นงาน

สำหรับเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าสามารถเคลือบโลหะ 2 ชนิด หรือมากกว่าในเวลาเดียวกัน เกิดเป็นโลหะอัลลอยด์ ซึ่งมีการศึกษาอัลลอยด์ไว้กว่า 50 ตัว ที่มีความแตกต่างทางองค์ประกอบ โดยส่วนมากมี โคบอลต์ นิกเกิล และ ทองแดงเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน

ในเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า อุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ไม่ซับซ้อน กระบวนการอย่างง่ายในการพอกพูนโลหะ เริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และสารตัวเติมต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวในภาชนะที่เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาในการบรรจุหรือเก็บสารละลาย เช่น พลาสติกที่มีความเสถียรและแข็งแรง ถ้าเป็นโลหะควรเป็นสแตนเลส หรือไททานเนียม เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของโลหะที่ผนังภาชนะ นำชิ้น

งานจุ่มแช่ในสารละลายโดยอาจมีการใช้ความร้อนหรือกวนสารละลายโดยตลอดขึ้นกับชนิดของโลหะและสภาวะที่ต้องการ ส่วนความหนาขึ้นกับเวลาที่ใช้และปริมาณสารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และอาจมีอุปกรณ์เพิ่มเติมคืออุปกรณ์ควบคุมและรายงานผลสัดส่วนขององค์ประกอบในสารละลาย

ต่อมาได้มีการศึกษาพัฒนากระบวนการพอกพูนโลหะด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับลักษณะชิ้นงานที่ใช้ และเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูนให้ดียิ่งขึ้น เช่น

- การพอกพูนแบบสเปรย์ (Aerosol spray plating) [Paunovic, 2000]

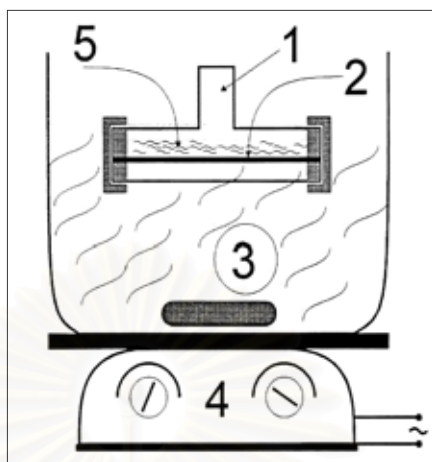
เป็นเทคนิคที่ทำให้สารละลายโลหะและสารรีดิวซ์เป็นละอองขนาดเล็ก แล้วสเปรย์ไปบนผิวชิ้นงานและเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนขึ้น จากวิธีนี้ปฏิกิริยารีดักชันจะเกิดรวดเร็วมากจนโลหะบางส่วนอาจเกิดเป็นตะกอนก่อนการเกิดฟิล์มบนผิวชิ้นงาน วิธีนี้นิยมใช้กับโลหะทอง (Au) และเงิน (Ag) บนพื้นผิวชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่และเรียบเสมอกัน

- การพอกพูนแบบทำให้อิ่มตัวด้วยไอออน (Impregnation-reduced deposition) [Bessarbov, 2000]

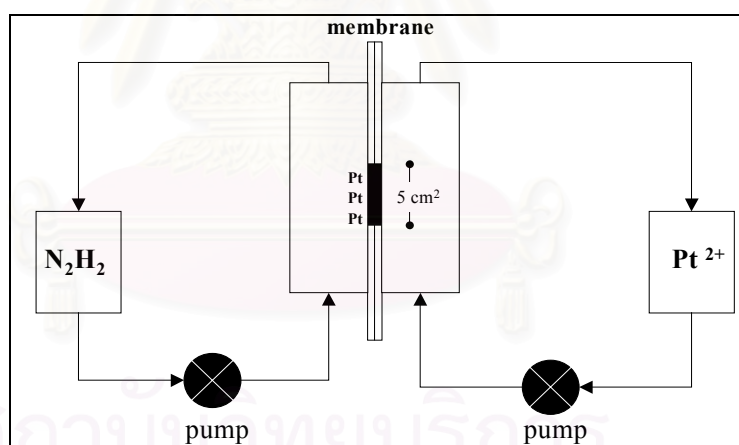
ในการพอกพูนวิธีนี้จะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน เริ่มจากการแช่ชิ้นงานในสารละลายโลหะเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ระหว่างสารละลายกับชิ้นงาน จากนั้นจึงนำเอาชิ้นงานซึ่งมีโลหะไอออนดูดซับบนผิวไปรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม เทคนิคนี้นิยมใช้กับชิ้นงานที่มีผิวหน้าหยาบ โดยอาจเพิ่มขั้นตอนในการเตรียมผิวด้วยการขัด หรือยิงด้วยพลาสมา เป็นต้น ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการพอกพูนขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนและลักษณะผิวหน้าชิ้นงานที่แตกต่างกัน

- การพอกพูนแบบแพร่ผ่าน (Counter-diffusion deposition) [Takenaka, 1982]

เป็นวิธีในการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นที่มีความสามารถในการเลือกผ่านของไอออน โดยวิธีนี้จะแยกสารละลายโลหะออกจากสารรีดิวซ์โดยใช้ชิ้นงานเป็นตัวกั้น ด้านหนึ่งของชิ้นงานจะสัมผัสกับสารละลายโลหะอีกด้านจะสัมผัสกับสารรีดิวซ์ ชิ้นงานซึ่งเป็นเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจะยอมให้มีการแพร่ผ่านของไอออนและเกิดปฏิกิริยาได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน เช่น การพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion) โดยใช้ไฮดราซีน (N_2H_4) เป็นสารรีดิวซ์ จากวิธีนี้ไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเติมใดๆเพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาหรือการเกิดตะกอน แต่ควรเพิ่มการกวนสารละลายหรือป้อนสารละลายโดยตลอดเพื่อกำจัดแก๊สที่เกิดขึ้นและเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูน ซึ่งกระบวนการพอกพูนแสดงดังรูป 2.10 และ 2.11



รูปที่ 2.10 การพอกพูนโลหะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบแพร่ผ่าน (1. ภาชนะบรรจุสารละลายและยึดชิ้นงาน 2. เยื่อแผ่น 3. สารรีดิวซ์ 4. เครื่องกวน และ 5. สารละลายโลหะ) [Sheppard, 1998]



รูปที่ 2.11 การพอกพูนโลหะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบแพร่ผ่านโดยมีการไหลเวียนของสารละลายโลหะและสารรีดิวซ์โดยตลอด [Takenaka, 1982]

จากรูปที่ 2.10 และ 2.11 แตกต่างกันที่วิธีของรูปที่ 2.10 จะกวนสารละลายรีดิวซ์เท่านั้นและการแพร่ผ่านของไอออนจะเกิดแนวตั้ง รูปที่ 2.11 จะมีการปั๊มสารละลายให้ไหลเวียนโดยตลอดทั้งสารรีดิวซ์และสารละลายโลหะ ไอออนแพร่ผ่านในแนวนอน

สารละลายที่ผ่านการใช้งานแล้ว ควรมีการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณโลหะเพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาปรับปรุงกระบวนการพอกพูนและตรวจสอบความปลอดภัยก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม โดยอาจทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ที่เหมาะสม (EDTA, trartrate) ให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆต่อไป

ข้อดีของเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) มีดังนี้

1. ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องอาศัยกระแสไฟฟ้า
2. สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวน และกึ่งตัวนำได้ หากชิ้นงานมีความเสถียรในสารละลาย และมีการปรับปรุงผิวหน้าให้เหมาะสม
3. ชั้นโลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาของชั้นโลหะขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย
4. การยึดเกาะของชั้นโลหะที่พอกพูนได้กับผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง
5. กระบวนการพอกพูนไม่ซับซ้อน และสามารถเคลือบโลหะได้โดยตรงบนผิวชิ้นงาน
6. ในการทดลองที่มีการควบคุมองค์ประกอบในสารละลายและสภาวะที่แตกต่างกัน อาจให้ชิ้นงานที่มีสมบัติเชิงกล และสมบัติทางเคมีที่มีความเฉพาะตัว

ข้อเสียของเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) คือ จำเป็นต้องเลือกใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าและควบคุมได้ยากกว่าการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)

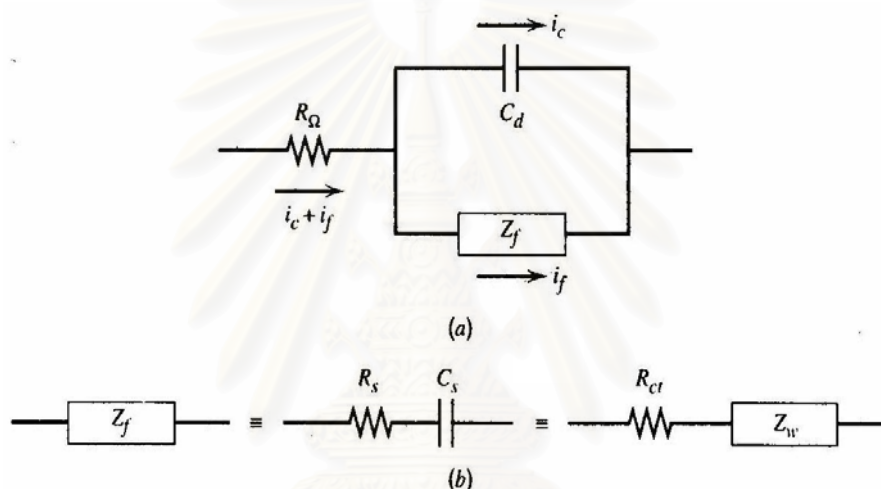
2.5 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [Bard, 1980]

เป็นวิธีการศึกษาความเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วย การตรวจวัดความเปลี่ยนแปลงของความต้านทาน (Impedance) ทางไฟฟ้าในระบบ ในช่วงความต่างศักย์ 10-30 mV และที่ความถี่ต่าง ๆ (10^{-1} - 10^7 Hz)

โดยทั่วไปการศึกษาความต้านทานกระแสไฟฟ้าสลับในเซลล์ไฟฟ้าเคมีในรูปของอิมพีแดนซ์ จะอธิบายในลักษณะวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยตัวต้านทานและตัวเก็บประจุ ความถี่ที่ใช้ในวงจรไฟฟ้าเรียกว่า Randles equivalent circuit แสดงดังรูปที่ 2.12 (a) สำหรับวงจรไฟฟ้าที่ต่อขานาน กระแสไฟฟารวมเท่ากับผลรวมของกระแสไฟฟ้าที่ผ่าน Faradic process (i_f) และ Double – layer charge (i_c) โดยที่ Double – layer capacitance มีค่าใกล้เคียงกับตัวเก็บประจุ (C_d) ใน Faradic

process ไม่สามารถระบุผลที่ได้เกิดจากตัวต้านทานหรือตัวเก็บประจุ แต่จะแทนด้วยอิมพีแดนซ์ (Z_f) กระแสไฟฟ้าทั้งหมดจะแพร่ผ่านสารละลายเกิดความต้านทาน (Solution resistance, R_Ω) ดังนั้น ความต้านทานของสารละลายจึงต่ออนุกรมกับอุปกรณ์ไฟฟ้าตัวอื่น

ความต้านทานใน Faradic process อุปกรณ์ไฟฟ้าจะต่ออนุกรมกันประกอบด้วย series resistance (R_s) ต่ออนุกรมกับ Pseudo capacitance (C_s) ซึ่งมีค่าเท่ากับความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของประจุ (Charge – transfer resistance, R_{ct}) ต่ออนุกรมกับความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของสาร (Warburg impedance, Z_w) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (b)



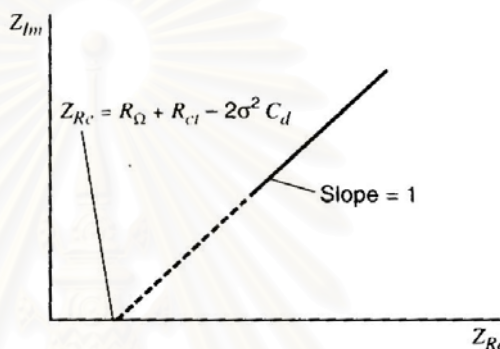
รูปที่ 2.12 (a) วงจรไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี (b) ลักษณะอิมพีแดนซ์ใน faradic process ความต้านทานรวมของเซลล์คือ Z ซึ่งประกอบด้วย R_B และ C_B โดยที่ R_B และ C_B แทนค่าจริงและค่าจินตภาพของ Z ($Z_{Re} = R_B$ และ $Z_{Im} = 1/\omega C_B$)

2.5.1 Low-Frequency Limit

ที่ค่าความถี่เข้าใกล้ศูนย์ ($\omega \rightarrow 0$) สามารถเขียนความสัมพันธ์ของอิมพีแดนซ์ตามสมการ 2.16

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_\Omega - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad 2.16$$

นำ Z_{Im} และ Z_{Re} ไปสร้างกราฟดังแสดงในรูปที่ 2.13 พบว่ากราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงโดยที่จุดตัดแกนจริง (Z_{Re}) มีค่าเท่ากับ $R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$ การที่ Z_{Im} และ Z_{Re} มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงและมีความชันเท่ากับ 1 แสดงว่าระบบถูกควบคุมด้วยการเคลื่อนที่ของสาร (Diffusion control) หรือเรียกว่า Warburg impedance ซึ่งเกิดเมื่อมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นที่บริเวณของขั้วไฟฟ้าหรือมีสารเคลือบบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เมื่อความถี่มีค่าเพิ่มขึ้นความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของประจุและ Double layer capacitance จะมีความสำคัญมากขึ้น



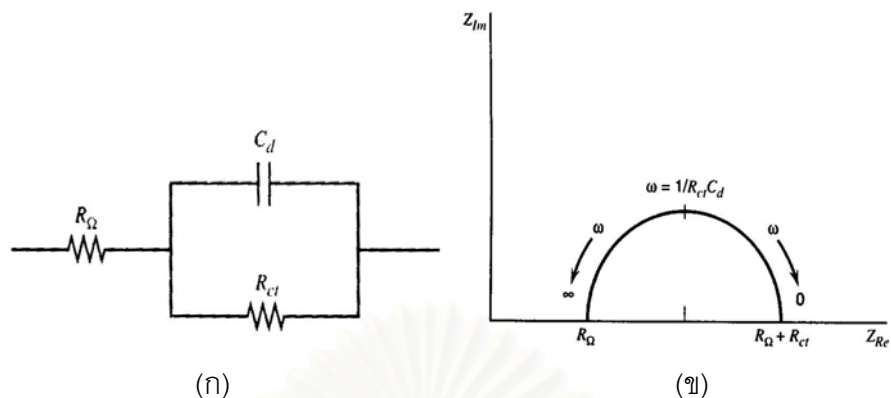
รูปที่ 2.13 ลักษณะของกราฟอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่ำ

2.5.2 High-Frequency Limit

ที่ความถี่สูงๆ ความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของสารมีความสำคัญน้อยลง ในขณะที่ความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของประจุ (R_{ct}) มีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.14 (ก) และสามารถเขียนความสัมพันธ์ตามสมการ 2.17

$$(Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2})^2 + Z_{Im} = (\frac{R_{ct}}{2})^2 \quad 2.17$$

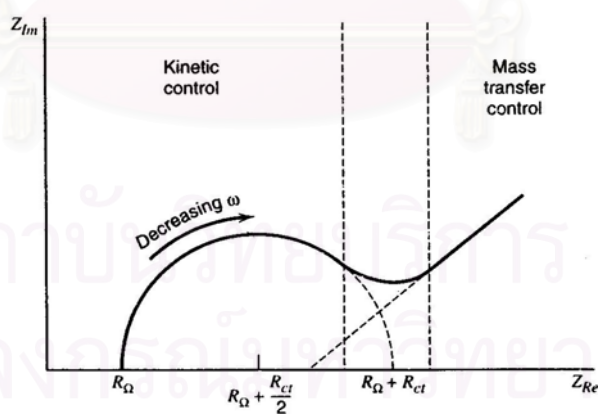
เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Z_{Im} และ Z_{Re} จะได้กราฟในลักษณะครึ่งวงกลมดังแสดงในรูปที่ 2.14 (ข) และพบว่า $Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{ct}/2$ และ $Z_{Im} = 0$ โดยมีรัศมีเท่ากับ $R_{ct}/2$ แสดงว่าระบบจะควบคุมการทำงานการเคลื่อนที่ของประจุ (Kinetic control หรือ Charge control)



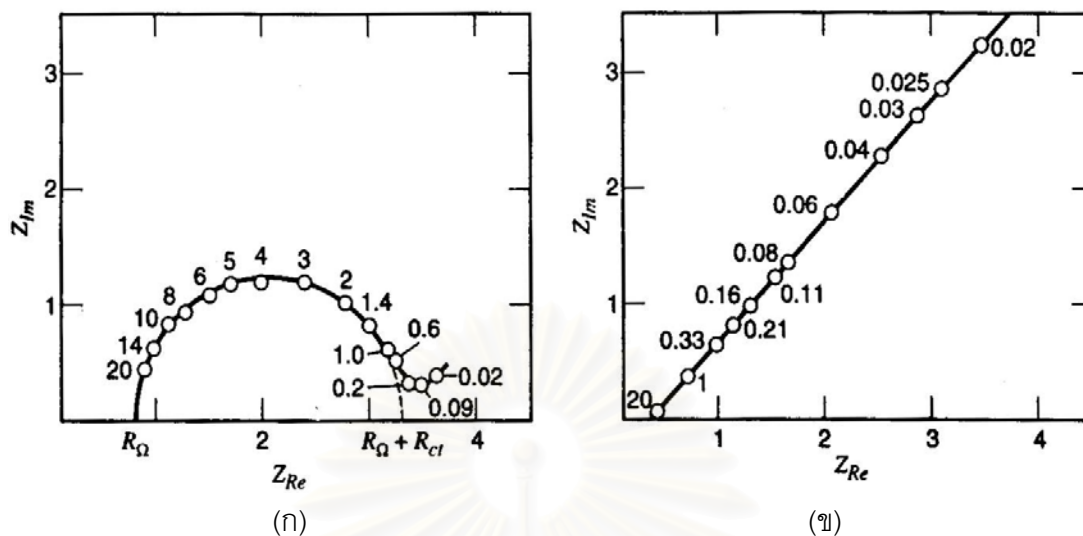
รูปที่ 2.14 แสดงการศึกษาอิมพีแดนซ์ที่ความถี่สูง (ก) วงจรไฟฟ้า (ข) กราฟอิมพีแดนซ์ของวงจรไฟฟ้า

2.5.3 การประยุกต์ในระบบจริง (Application of real systems)

ในการทำงานจริงลักษณะของกราฟอิมพีแดนซ์จะควบคุมด้วยระบบ 2 ระบบ คือ ควบคุมจากการเคลื่อนที่ของประจุ (Kinetic control) และควบคุมจากการเคลื่อนที่ของสารดังแสดงในรูปที่ 2.15 ถ้าปฏิกิริยาเกิดช้า แสดงว่า R_{ct} มีค่ามากและการเคลื่อนที่ของสารไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ดังรูปที่ 2.16(ก) ในทางกลับกันถ้า R_{ct} มีค่าน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานไฟฟ้าและความต้านทานของ Warburg แสดงว่าระบบเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายจึงควบคุมด้วยการเคลื่อนที่ของสารดังรูปที่ 2.16 (ข)



รูปที่ 2.15 Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี



รูปที่ 2.16 Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี (ก) สำหรับปฏิกิริยา $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn(Hg)$, $C_{Zn^{2+}}^* = C_{Zn(Hg)}^* = 8 \times 10^{-3} M$ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 โมลต่อลิตรของ $NaClO_4$ + 0.001 โมลต่อลิตรของ $HClO_4$ (ข) สำหรับปฏิกิริยา $Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$ ใน $HClO_4$ 1 โมลต่อลิตร $C_{Hg_2^{2+}}^* = 2 \times 10^{-3} M$ [Sluyters, 1960]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Shepperd และคณะ [1998] ศึกษาเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่มีการพอกพูนโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่นำมาใช้เป็นส่วนประกอบสำคัญในระบบที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้า โลหะที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงคือ แพลทินัม มีการวิจัยพบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง และสามารถยึดเกาะบนผิวพอลิเมอร์ได้ดี เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่นิยมใช้จะเป็นพอลิเมอร์ชนิด Perfluorinate หรือมีชื่อทางการค้าว่า Nafion เนื่องจากโลหะแพลทินัมมีราคาสูง การนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเยื่อแผ่น จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาอัตราในการพอกพูนเพื่อให้ได้การกระจายตัวที่ดี ให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง การทำให้เกิดชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเยื่อแผ่นมีหลายวิธีเช่น วิธีการอัดเชิงกล (Mechanical pressing), การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition), แต่ที่ใช้ในงานวิจัยคือการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) โดยใช้ Sodiumtetrahydroborate ($NaBH_4$) เป็นตัวรีดิวซ์แพลทินัมไอออน งานวิจัยจะ

ศึกษาผลของความเข้มข้นของโลหะไอออนที่มีต่อปริมาณในการพอกพูนและค่าความหยาบของพื้นผิว สามารถสรุปได้ว่า ที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณการพอกพูนต่อ 1 หน่วยพื้นที่ และค่าความหยาบของพื้นผิวสูงขึ้นด้วย ความหยาบเป็นอัตราส่วนของพื้นที่ผิวของแพลทินัมที่ได้จากกระบวนการพอกพูนต่อพื้นที่ผิวจริงของเยื่อแผ่น แต่ความเข้มข้นที่เกินจุดจุดหนึ่งแล้วจะไม่มีผลต่อการเพิ่มปริมาณในการพอกพูน ดังนั้นการเตรียมความเข้มข้นของโลหะที่เหมาะสมจะทำให้ลดปริมาณแพลทินัมที่ใช้ และได้ประสิทธิภาพสูงสุด จากนั้นศึกษาผลของการรบกวนสารละลายด้วยการกวนหรือเขย่าจากเทคนิคต่างๆ พบว่ามีผลต่อ Mass transfer และอัตราการเกิดปฏิกิริยา รวมทั้งเป็นการกำจัดแก๊สที่เกิดขึ้นในขณะทำการพอกพูน โดยการใช้ระบบที่สารละลายมีการไหลเวียนตลอดจะทำให้ผลดีกว่าการใช้เครื่องเขย่าและกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก สามารถสรุปได้ว่าการควบคุมความเข้มข้นและสภาวะในการทดลองให้เหมาะสมทำให้เกิดการพอกพูนที่มีการยึดเกาะดี และความหยาบที่เพิ่มขึ้นบอกได้ถึงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น

Bessarabov และคณะ [2000] ศึกษาการปรับปรุงทางเคมีของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและปรับผิวหน้าให้เหมาะสมสำหรับการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาการปรับปรุงผิวหน้าด้วยสารลดแรงตึงผิว ที่ใช้ในงานวิจัยคือ Ethylene diamine (EDA) การทำให้เกิดชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมใช้เทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า มีไฮดรอกซิลเป็นสารรีดิวซ์ ทำการทดลองเปรียบเทียบกันระหว่างการปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่นเพียงด้านเดียวและสองด้าน พบว่าการปรับปรุงผิวด้วยสารลดแรงตึงผิวทั้งสองด้านจะส่งผลให้ค่าความต้านทานของเยื่อแผ่นสูงขึ้นกว่าการปรับปรุงเพียงด้านเดียวมาก เวลาที่ใช้ในการปรับปรุงผิวหน้ามีผลต่อค่าความต้านทานของเยื่อแผ่นเช่นกัน พบว่าถ้าใช้เวลาในการปรับปรุงผิวมากกว่า 10 นาที จะทำให้อัตราในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนช้าลง ที่ความหนาเท่ากันจะใช้เวลาในการพอกพูนสูงกว่าการปรับปรุงผิวหน้าเพียง 1-5 นาที ถ้าปรับปรุงผิวหน้าเป็นเวลา 60 นาที พบว่าจะไม่เกิดการพอกพูนเลย ผลการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าเมื่อนำไปวิเคราะห์พบว่าการกระจายตัวที่ดี การยึดเกาะระหว่างโลหะกับผิวเยื่อแผ่นดีกว่าการพอกพูนบนผิวที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิว

Bessarabov และคณะ [2001] สนใจศึกษาการพอกพูนแพลทินัมที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิด Perfluorinate เพื่อใช้เป็น Electrocatalytic membrane ในเซลล์เชื้อเพลิง โดยจะทำการปรับปรุงผิวหน้าของเยื่อแผ่นด้วยสารลดแรงตึงผิว (Cetyltrimethylammonium bromide) ก่อนการนำเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไปพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) การทดลองเริ่มจากการเตรียมเยื่อแผ่นจาก Tetrafluoroethylene และ Perfluoro-3,6-dioxo-5-methyl-1-octene-8-sulfonyl ให้ได้ ความหนา

ประมาณ 230 μm ตามด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส ก่อนการปรับผิวหน้าด้วยสารลดแรงตึงผิว ผลวิเคราะห์จากเครื่อง Infrared spectroscopy (IR) สามารถบอกได้ถึงความแตกต่างระหว่างเยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงและไม่ได้ผ่านการปรับปรุงผิวหน้า ว่ามีการยึดเกาะของสารลดแรงตึงผิวกับเยื่อแผ่นในกรณีที่มีการปรับปรุงผิวหน้า จากนั้นวัดค่าการนำไฟฟ้าของเยื่อแผ่น พบว่าเยื่อแผ่นที่มีการปรับปรุงผิวหน้าทำให้ค่าการนำกระแสไฟฟ้าต่ำลงแต่สามารถแก้ไขได้ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์พบว่าค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น นำเยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้ามาทำการพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์ การทดลองทำโดยยึดเยื่อแผ่นให้ด้านหนึ่งสัมผัสสารละลายโลหะอีกด้านสัมผัสสารรีดิวซ์ สารรีดิวซ์จะแพร่ผ่านเยื่อแผ่นไปทำปฏิกิริยารีดักชันกับแพลทินัมไอออน ได้เป็นโลหะแพลทินัมพอกพูนบนผิว ขณะพอกพูนมีการกวนสารละลายโดยตลอดเพื่อกำจัดฟองแก๊ส ควบคุมอุณหภูมิที่ 40 °C เป็นเวลา 50 นาที นำเยื่อแผ่นที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic force microscopy (AFM) พบการกระจายของแพลทินัมที่สม่ำเสมออนุภาคมีขนาดเล็กและรูปร่างคล้ายปิรามิด สรุปได้ว่าการปรับปรุงผิวหน้าด้วยสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อลักษณะผลึกของแพลทินัมในการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า

Khoperia และคณะ [2003] ศึกษาการดูดซับโลหะไอออนบนผิวชิ้นงานในขั้นตอนการปรับปรุงผิวก่อนนำไปพอกพูนโลหะ พบว่าความเข้มข้นและค่า pH ของสารละลายโลหะมีผลต่อกระบวนการปรับปรุงผิว โดยเฉพาะสารละลายพาลลาเดียม เมื่อทำละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นต่ำ (ค่า pH มากกว่า 3.2) จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจากพาลลาเดียมคลอไรด์ (PdCl_2) เกิดเป็นตะกอนพาลลาเดียมไฮดรอกไซด์ (PdOH_2) บนผิวชิ้นงาน ในกรณีที่สารละลายเป็นกรดมาก (ค่า pH ต่ำกว่า 1) อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจากพาลลาเดียมไอออนเป็นโลหะพาลลาเดียมจะลดลง ดังนั้นควรเตรียมสารละลายให้มีค่า pH ที่เหมาะสม (pH 1-3) เนื่องจากจะช่วยให้พาลลาเดียมอยู่ในรูปสารประกอบที่ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและไม่เกิดตะกอนบนผิวชิ้นงาน

Yamada และคณะ [2003] สนใจศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Direct hydrazine fuel cell (DHFC) โดยมีไฮดราซีนเป็นสารตั้งต้น แก๊สอาร์กอน (Ar) เป็นสารออกซิแดนซ์ และโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพอกพูนแพลทินัมโดยตรงบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation exchange membrane : CEM) และเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบ (Anion exchange membrane : AEM) จากเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ใช้ NaBH_4 เป็นสารรีดิวซ์ เตรียมให้ได้แพลทินัมด้านละ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเปรียบเทียบระหว่างการการใช้เยื่อแผ่นต่างชนิดกัน พบว่าในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮดราซีนเป็นไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอน มีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้เป็นไฮดราซีนีอัมไอออน

($N_2H_5^+$) ซึ่งสามารถแพร่ผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง ในขณะที่การใช้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบจะพบการแพร่ผ่านของไอออนชนิด นี้้น้อยมาก การเลือกใช้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Direct hydrazine fuel cell ให้ประสิทธิภาพการทำงานที่ดีกว่าเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก

Tailoka และคณะ [2003] ศึกษาการเตรียมแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า เพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัด (Polymer sensor) ในระบบ Chlorination process การพอกพูนแพลทินัมจะเริ่มจากการแช่เยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงผิวแล้วใน สารละลาย $Pt(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ เพื่อให้แพลทินัมไอออนแทนที่ไฮโดรเจนไอออนบนผิวเยื่อแผ่น (Ion exchange process) แล้วจึงแช่เยื่อแผ่นในสารรีดิวซ์คือ $NaBH_4$ เพื่อให้ปฏิกิริยารีดักชันได้เป็นโลหะ แพลทินัมพอกพูนบนเยื่อแผ่น จากนั้นต้มในกรดไนตริกและน้ำกลั่นอย่างละ 30 นาที เพื่อกำจัดไฮเดียม ไอออน ความหนาของชั้นแพลทินัมที่ต้องการอยู่ที่ประมาณ 2 ไมโครเมตร ซึ่งมีแพลทินัมอยู่ประมาณ 0.7 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตรทดสอบประสิทธิภาพตัวตรวจวัดที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์ เพื่อ ศึกษาความต้านทานที่เป็นผลมาจากความชื้นในระบบ พบว่าที่ร้อยละความชื้นเพิ่มขึ้นจะทำให้ความ ต้านทานของตัวตรวจวัดลดลง ประสิทธิภาพในการตรวจจับคลอรีนดีขึ้น โดยสภาวะที่ดีที่สุดคือที่ อุณหภูมิ 433 เคลวิน ร้อยละความชื้นเท่ากับ 2.2 ค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 1.38×10^{-5} ซีเมนส์- เซนติเมตร

Bessarabov และคณะ [2004] ศึกษาผลของขั้นตอนการปรับปรุงลักษณะผิวหน้า เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนก่อนการพอกพูนโลหะแพลทินัมด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแส ไฟฟ้า การปรับปรุงผิวหน้าเพื่อต้องการให้พื้นผิวมีความหยาบ (Textured surface) โดยเทคนิคที่นิยม ใช้ในการปรับสภาพผิวเช่น การยิงด้วยพลาสมา (Plasma etching) หรือ การขัดผิวหน้า (Mechanical abrasion) เป็นต้น ในงานวิจัยนี้จะใช้หลายเทคนิคร่วมกัน โดยเริ่มจากการขัดผิวหน้าเพื่อให้ผิวหน้ามี ความขรุขระ จากนั้นยิงด้วยพลาสมาทำให้มีลักษณะเป็นรูพรุนบนผิวหน้าเยื่อแผ่น โดยไม่ทำลายโครง สร้างของเยื่อแผ่น ขนาดรูพรุนอยู่ที่ประมาณ 0.5-3 ไมโครเมตรความลึกจากผิวหน้าประมาณ 0.5-2.5 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปพอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์ พบว่า อนุภาคแพลทินัมมี การกระจายตัวสม่ำเสมอและแทรกตัวอยู่ในเยื่อแผ่นได้ดี ส่งผลให้แรงยึดเกาะมีความแข็งแรงกว่า เมื่อ เปรียบเทียบกับการพอกพูนแพลทินัมที่มีการปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่นด้วยวิธีอื่น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

2. กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก (40% Hexachloroplatinic acid Hydrate, Fluka)
3. สแตนนัสคลอไรด์ไดไฮเดรต (96% Stannous chloride, Fluka)
4. พาลลาเดียมคลอไรด์แอนไฮไดรต์ (59% Palladium chloride, Fluka)
5. ไฮไดรราซีนไฮเดรต (98% Hydrazine hydrate, Merck)
6. โซเดียมเตรโบโรไฮไดรด์ (96% Sodiumtriborohydride, Fluka)
7. สารละลายเนฟิออน (5%wt Nafion, Fluka)
8. โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (60 %wt Polytetrafluoroethylene, Aldrich)
9. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (98% Hydrogen peroxide, Merck)
10. กรดซัลฟูริก (98% Sulfuric acid, BDH)
11. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.999%, Praxair)
12. แก๊สออกซิเจน (Oxygen 99.999%, Praxair)
13. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.99%, Praxair)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ชุดอุปกรณ์การพอกพูนโลหะ (แสดงดังรูป 3.1)
2. บั๊มสุญญากาศ
3. ตู้อบ
4. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
5. ไมโครปิเปต
6. โถดูดความชื้น
7. เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ขนาด 9.5×9.5 เซนติเมตร พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา 5 ตารางเซนติเมตร

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat: Autolab Module PGSTAT30 (ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP) : Model Perkin Elmer PLASMA-1000 (ฝ่ายทดสอบวิจัย สำนักงานและคลังน้ำมันพระโขนง การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย)
3. Scanning Electron Microscope (SEM): Jeol JSM 6400 (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
4. Compression Model: LabTech LP 20 (ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.4 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane electrode assembly; MEA)

3.4.1 การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่น

1. นำเยื่อแผ่นแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2. นำเยื่อแผ่นแซ่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
3. นำเยื่อแผ่นแซ่ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
4. นำเยื่อแผ่นแซ่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างไอออนของคลอไรด์
5. นำเยื่อแผ่นออกมาวางบนผ้าสะอาดเช่น ผ้าสำลี และเก็บในโถดูดความชื้น

3.4.2 การปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่น (Sensitization & Activation)

1. เตรียมสารละลายดีบุกความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร จากดีบุกคลอไรด์ 1.5 กรัม ละลายในกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (0.005 โมลต่อลิตร) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายพอลลาเดียมความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร จากพอลลาเดียมคลอไรด์ 0.2 กรัม ละลายในกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (0.005 โมลต่อลิตร) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
3. แซ่เยื่อแผ่นในสารละลายดีบุกเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น
4. แซ่เยื่อแผ่นในสารละลายพอลลาเดียม เป็นเวลา 10 นาที จนเกิดฟิล์มบางสีดำเคลือบบนผิวเยื่อแผ่น จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น
5. อบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เก็บในโถดูดความชื้น

3.4.3 การปรับปรุงกระดาษคาร์บอน

1. ตัดกระดาษคาร์บอนให้มีขนาดกว้างยาวด้านละ 2.25 เซนติเมตร นำไปชั่งน้ำหนัก
2. นำไปแซ่ในสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักเป็นเวลา 30 นาที
3. นำกระดาษคาร์บอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

4. เผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เก็บกระดาษคาร์บอนที่มีการปรับปรุงแล้วไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าต่อไป

3.4.4 การพอกพูนโลหะแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition of platinum)

1. เตรียมสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก โดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย ที่ความเข้มข้นของแพลทินัม 5, 10, 16 และ 20 พีพีเอ็ม สำหรับการพอกพูนบนเยื่อแผ่นที่ 0.25, 0.5, 0.8 และ 1.0 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ
2. เตรียมสารละลายไฮดราซีนสำหรับใช้เป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร สำหรับการทำปฏิกิริยาสมมูลแบบ 1:1 กับสารละลายโลหะเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม
3. เตรียมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรล์สำหรับใช้เป็นสารรีดิวซ์ ที่ความเข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร สำหรับการทำปฏิกิริยาสมมูลแบบ 1:1 กับสารละลายโลหะเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม
4. เตรียมอุปกรณ์ที่สามารถยึดเยื่อแผ่นโดยให้สารละลายไหลผ่านทั้ง 2 ด้าน โดยมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา 5 ตารางเซนติเมตร ให้สารละลายมีการไหลเวียนตลอดเวลาโดยใช้ปั๊มที่อัตราการไหล 80 มิลลิลิตร/นาที
5. บรรจุสารละลายแยกกันในชุดการทดลอง ด้านหนึ่งบรรจุสารละลายโลหะแพลทินัม อีกด้านบรรจุสารรีดิวซ์ ทำการทดลองโดยใช้เวลา 30, 60 และ 90 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น
6. ทำเช่นเดียวกันกับอีกด้านของเยื่อแผ่น ที่เวลาเท่ากัน ล้างด้วยน้ำกลั่น
7. นำเยื่อแผ่นที่พอกพูนแพลทินัมทั้ง 2 ด้านแล้วอบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เก็บในโถดูดความชื้น
8. เก็บสารละลายแพลทินัมหลังจากกระบวนการพอกพูน เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณแพลทินัมที่หลงเหลือด้วยเทคนิค ICP

3.4.5 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA)

1. นำเยื่อที่ผ่านการพอกพูนแพลทินัมมาประกบทั้งสองด้านด้วยขั้วไฟฟ้า โดยทำสารละลายเนฟิออนบนขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการปรับปรุงให้ทั่วก่อนประกบกับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

2. ใช้แผ่นพลาสติกกันความร้อนรองด้านนอกของขั้วไฟฟ้า ประคบอีกครั้งด้วยแผ่นเหล็ก
3. อัดด้วยความร้อน โดยใช้ความดัน 50 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 นาที
4. อัดด้วยความเย็น โดยใช้ความดัน 50 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 นาที
5. เก็บหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบประสิทธิภาพ

3.5 การวิเคราะห์สมบัติของชั้นโลหะแพลทินัมที่พอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

3.5.1 ประสิทธิภาพในการพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน การวิเคราะห์ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ทำโดยการเก็บสารละลายหลังกระบวนการพอกพูนมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP จะได้ปริมาณแพลทินัมที่หลงเหลือในสารละลาย นำไปคำนวณย้อนกลับเพื่อหาปริมาณแพลทินัมที่มีอยู่จริงบนเยื่อแผ่น

3.5.2 การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัม ศึกษาการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมที่เตรียมจากวิธีพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าโดยใช้เครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

3.6 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange capacity)

1. เตรียมเยื่อแผ่นแห้งน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม
2. แช่เยื่อแผ่นในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.005 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีการกวนสารละลายตลอด
3. ปิเปตสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากข้อ 2 มาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (จุดยุติที่ค่า pH = 7)

4. นำค่าที่ได้ไปคำนวณค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ดังสมการที่ 3.1

$$\text{Ion exchange capacity} = \frac{N_1V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3}\right)N_2V_2}{m} \quad 3.1$$

m = น้ำหนักของเยื่อแผ่น (กรัม)

N₁ = ความเข้มข้นสารละลาย NaOH (นอร์มอล)

N₂ = ความเข้มข้นสารละลาย HCl (นอร์มอล)

V₁ = ปริมาตรสารละลาย NaOH (มิลลิลิตร)

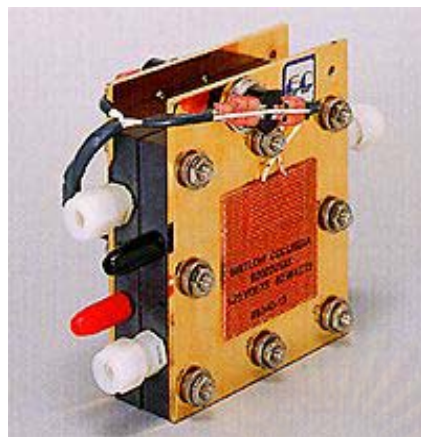
V₂ = ปริมาตรสารละลายกรด HCl (มิลลิลิตร)

V₃ = ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร) ที่ใช้ไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

3.7 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.7.1 การประกอบเซลล์เชื้อเพลิง

1. ประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ที่เตรียมได้เข้ากับแผ่นนำไฟฟ้า (Unipolar plate) และแผ่นนำความร้อน (Heater) ให้บริเวณขั้วไฟฟ้าอยู่ตรงกับช่องทางการไหลของแก๊ส โดยมีแผ่นเทพลอนช่วยป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
2. ใช้แรงในการประกอบเซลล์ 40 lb_f inch
3. นำเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบแล้วติดตั้งกับหน่วยทดสอบ (รูปที่ 3.2) โดยต่อท่อแก๊สขาเข้าและขาออกกับเซลล์ทั้งทางด้านแคโทดและแอโนด



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.2 (ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว (Single cell) (ข) หน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test station)



รูปที่ 3.3 เครื่อง Potentiostat/Galvanostat : Autolab Module PGSTAT30

3.7.2 ขั้นตอนการทดลอง

1. ตรวจสอบวาล์วขาเข้าของแก๊สแต่ละชนิดให้ปิด-เปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการ เพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สชนิดต่างๆ และตั้งวาล์วขาออกให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ ในหน่วยทดสอบให้อยู่ในสภาพที่พร้อมทำการทดลอง
3. ตรวจสอบระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำของระบบให้ความชื้น ให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม
4. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด

5. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 2 ขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย (รูปที่ 3.3)
6. ตรวจสอบเทอร์มอคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ
7. เปิดเครื่องตรวจแก๊สไฮโดรเจนเพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในกรณีที่เกิดการรั่วของแก๊สไฮโดรเจน
8. เปิดสวิตช์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 15 นาทีก่อนทำการทดลอง
9. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง พร้อมเปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
10. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมอุณหภูมิภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเปิดโปรแกรม Lab-view เพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในส่วนระเหยน้ำตั้งค่าอุณหภูมิตามต้องการ (60 องศาเซลเซียส) และกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม
11. เปิดสวิตช์ที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตช์หลัก (Main switch) แล้วจึงเปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์ตามต้องการ (60 องศาเซลเซียส) และเปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้
12. ตั้งค่าอัตราการไหลตามต้องการที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (0-500 sccm) ซึ่งช่อง 1 คือ แก๊สออกซิเจนหรืออากาศ และช่อง 2 คือ แก๊สไฮโดรเจน ส่วนของแก๊สไฮโดรเจนจะใช้ทั้งสองช่อง โดยเปลี่ยนทางเดินของแก๊สโดยใช้วาล์วขาเข้าเป็นตัวควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส
13. เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตามต้องการ ซึ่งโดยปกติเท่ากับ 20 psi ยกเว้นในกรณีที่ศึกษาผลของความดันจะใช้ความดันเท่ากับ 50 psi แล้วจึงมาเปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหลแต่ละช่อง เพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่หน่วยทดสอบ

14. ก่อนจะทำการทดลอง ควรใช้แก๊สไฮโดรเจนกับหน่วยทดสอบประมาณ 20 นาที โดยตั้งอัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 ช่อง ไว้ที่ 200 sccm ด้วยสาเหตุดังนี้
- เพื่อเป็นการไล่สิ่งสกปรกค้างอยู่ในหน่วยทดสอบออกก่อน
 - เพื่อตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายในหน่วยทดสอบ
 - เพื่อใช้วัดค่าความชื้นภายในแก๊สก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงที่สวนวัดความชื้น
15. การศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงทำได้ 2 รูปแบบ คือ
- การศึกษาในรูปแบบโพลาริเซชัน โดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono methods (Interval time > 0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Amperometry แล้วจึงตั้งค่าความต่างศักย์เพื่อให้เครื่องวัดค่ากระแสจากเซลล์เชื้อเพลิง นำผลการทดลองไปสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า
 - การศึกษาในรูปแบบของอิมพีแดนซ์ (Impedance) โดยใช้โปรแกรม Frequency Response Analyzer (FRA) เลือกวัดแบบ Potentiostatic ตั้งช่วงความถี่ตั้งแต่ 10 มิลลิเฮิร์ตซ์ – 10 กิโลเฮิร์ตซ์ ตั้งจำนวนความถี่ในการวัดเท่ากับ 200 จากนั้นกด Cell Enable และกด Start ที่ตัวโปรแกรม
16. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มีค่าคงที่ กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งเปิดที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat จึงกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม GPES เพื่อเริ่มบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ ณ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ที่ตั้งไว้

3.7.3 ขั้นตอนภายหลังการทดลอง

1. เมื่อเสร็จสิ้นการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผลการทดลองที่ได้

2. ปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่ถังแก๊สทุกถัง
3. ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัว และค่อยๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว เพื่อลดความดันจากแก๊สที่ค้างอยู่ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยที่วาล์วขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งมาตรวัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำในลักษณะเดียวกัน
4. เมื่อลดความดันในท่อแก๊สหมด จึงทำการปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว
5. ปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า
6. ปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งไฟฟ้า แล้วจึงปิดสวิตช์หลัก
7. กดปุ่ม Stop ที่โปรแกรม Lab-View ที่ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในส่วนระเหยน้ำ แล้วจึงปิดโปรแกรม
8. ปิดโปรแกรม GPES แล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ ต่อจากนั้นจึงปิดสวิตช์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3.8 ความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิง (Impedance spectroscopy)

ใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และโปรแกรม FRA วัดความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง ความถี่ที่ใช้อยู่ในช่วง 10 มิลลิเฮิรตซ์ – 10 กิโลเฮิรตซ์

ขั้นตอนการทดลอง

1. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat อุ่นเครื่อง 30 นาที กด Cell Enable ที่เครื่องเพื่อเปิดการทำงาน
2. ประกอบเซลล์เชื้อเพลิงและติดตั้งกับหน่วยทดสอบเช่นเดียวกับการวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
3. ใช้ภาวะในการวิเคราะห์เช่นเดียวกับการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง

4. เปิดคอมพิวเตอร์เลือกโปรแกรม FRA เลือกวัดแบบ Potentiostatic ตั้งค่าความต่างศักย์ที่ต้องการวัดความต้านทานที่ 0.9, 0.7, 0.5, และ 0.3 โวลต์ตามลำดับ
5. ตั้งช่วงความถี่ ตั้งแต่ 10 มิลลิเฮิรตซ์ – 10 กิโลเฮิรตซ์ ตั้งจำนวนความถี่ เท่ากับ 200 จากนั้นกด Cell Enable และกด Start ที่ตัวโปรแกรม
6. แสดงผลในรูปแบบความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับเฟสและความถี่กับความต้านทาน (Bode plot) หรือความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจริงและความต้านทานจินตภาพ (Nyquist plot)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยเทคนิคการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) เพื่อประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยทำการศึกษาหาภาวะการพอกพูนแพลทินัมที่เหมาะสมของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า เช่น การปรับปรุงผิวหน้าขึ้นงาน เวลาที่ใช้ในการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับสารรีดิวซ์ เพื่อให้ได้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาตามต้องการ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อหาจุดบกพร่องและเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่ได้กับวิธีอื่นๆ ต่อไป

4.1 การปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

ในงานวิจัยนี้ทำการพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนซึ่งได้แก่ Nafion เนื่องจาก Nafion เป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าและเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงต้องมีการปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่นให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เพื่อให้การพอกพูนแพลทินัมมีการกระจายตัวที่ดีและสม่ำเสมอทั่วทั้งผิวเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยใช้กระบวนการ Sensitization ด้วยสารละลายดีบุกคลอไรด์ความเข้มข้น 0.05 M และ Activation ด้วยสารละลายพาลลาเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.01 M จากการศึกษาพบว่าสารละลายที่มีความเป็นกรด (ค่า pH 1-3) จะช่วยให้พาลลาเดียมอยู่ในรูปสารประกอบที่ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและไม่เกิดตะกอนบนผิวขึ้นงาน ดังสมการที่ 4.1 [Khopera, 2003] งานวิจัยนี้จึงเตรียมสารละลายโลหะให้มีค่า pH ประมาณ 2



รูปที่ 4.1 (ก) แสดงลักษณะเยื่อแผ่นก่อนการปรับปรุงผิวหน้าซึ่งมีลักษณะใสไม่มีสี ส่วนรูปที่ 4.1 (ข) แสดงลักษณะเยื่อแผ่นที่ผ่านการ Sensitization และ Activation พบว่าจะเกิดฟิล์มบางสีดำวาวของพาลลาเดียมเคลือบอยู่บนผิวเยื่อแผ่น และเมื่อนำเยื่อแผ่นที่ผ่านกระบวนการ

ปรับปรุงแล้วไปวัดค่าการนำไฟฟ้า พบว่าเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้า มีค่าความต้านทานไฟฟ้าประมาณ 120 k Ω แต่เมื่อผ่านการปรับปรุงผิวหน้าแล้วเยื่อแผ่นมีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงเหลือ 10 k Ω ซึ่งลดลงมากกว่าร้อยละ 91

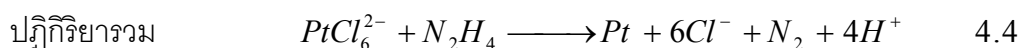
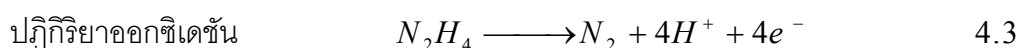
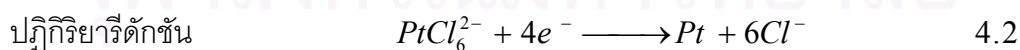


รูปที่ 4.1 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนก่อน (ก) และหลัง (ข) การปรับปรุงผิวหน้า

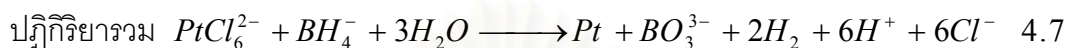
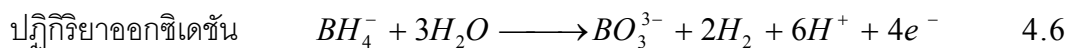
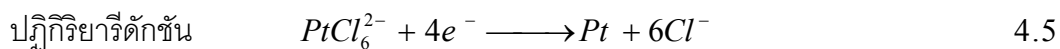
4.2 การพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition)

เยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้าจะถูกนำมาพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า โดยทำการพอกพูนที่อุณหภูมิห้อง (25-30 องศาเซลเซียส) อัตราการไหลของสารละลายแพลทินัมและสารรีดิวซ์คงที่ที่ 80 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวแปรที่สนใจศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการพอกพูน (30-90 นาที) และอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมและสารรีดิวซ์ โดยเลือกใช้สารรีดิวซ์ 2 ชนิดเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการพอกพูนคือ ไฮดราซีน (N_2H_4) และโซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$) โดยสารรีดิวซ์จะแตกตัวให้อิเล็กตรอนแก่แพลทินัมไอออนเกิดเป็นโลหะแพลทินัมพอกพูนบนเยื่อแผ่น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 4.2-4.4 และ 4.5-4.7

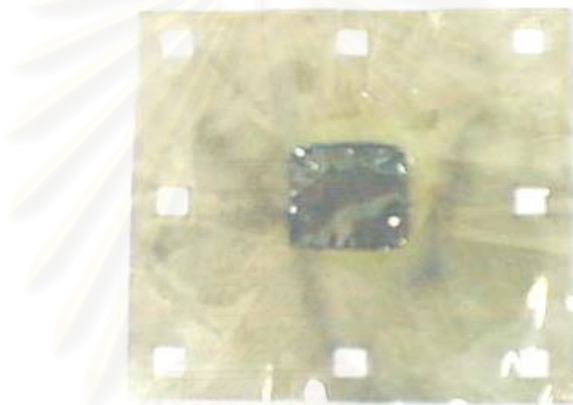
การเกิดปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับไฮดราซีน



การเกิดปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับไซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์

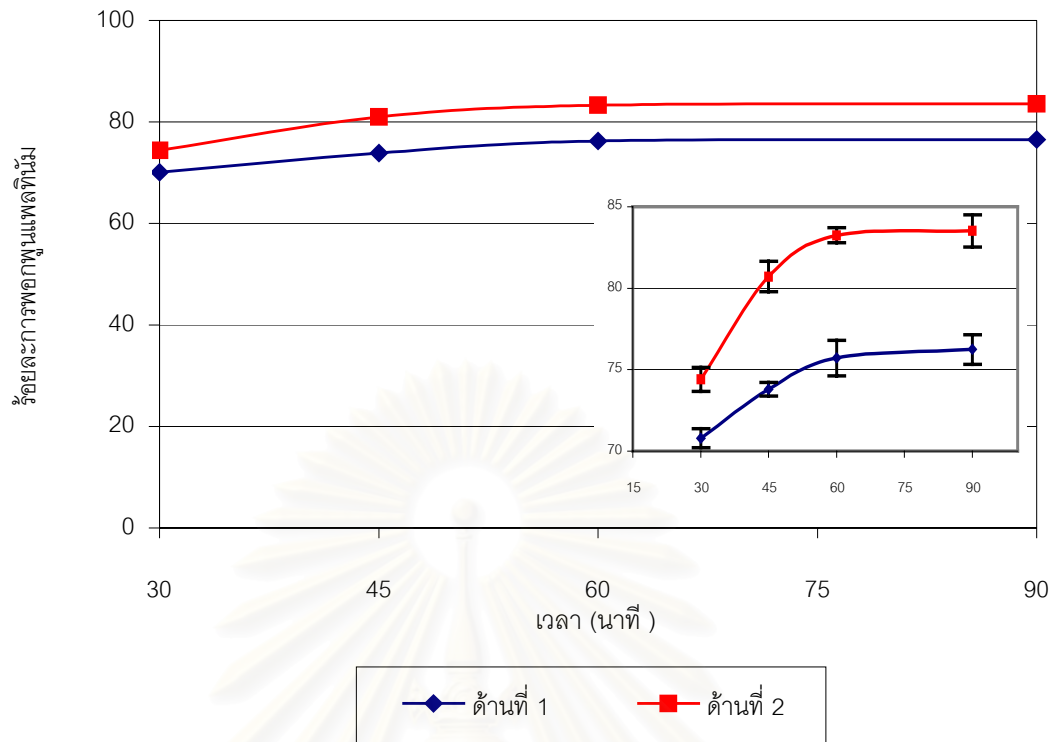


ลักษณะของเยื่อแผ่นที่ผ่านการพอกพูนแพลทินัมขนาดพื้นที่ 5 ตารางเซนติเมตรแสดงดังรูปที่ 4.2

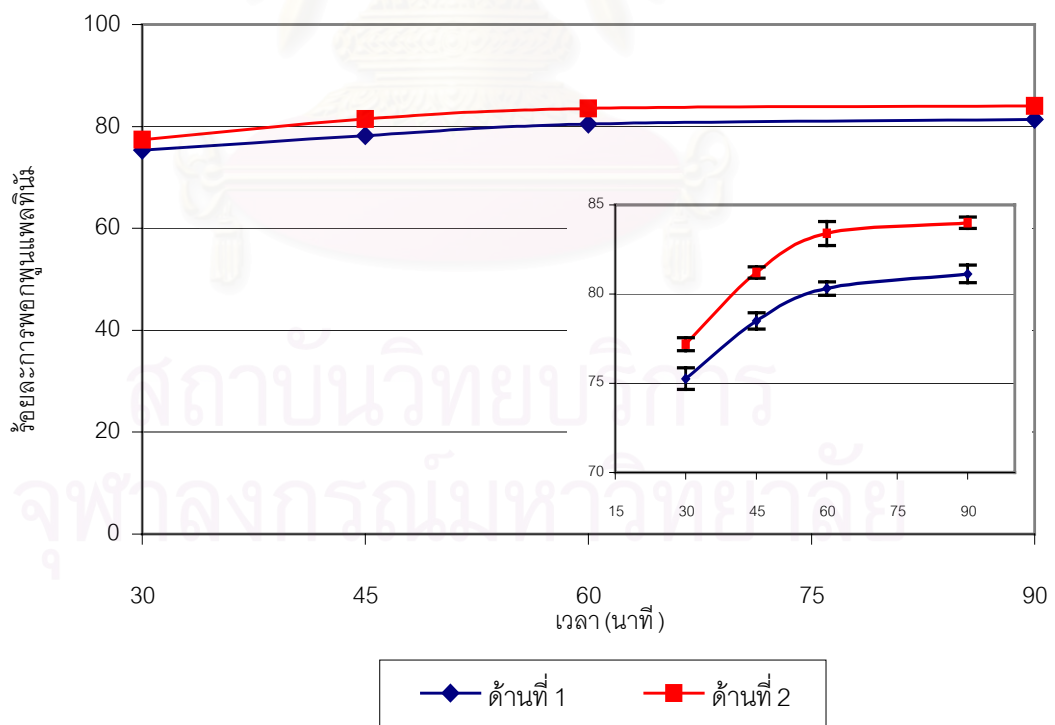


รูปที่ 4.2 ลักษณะแพลทินัมที่พอกพูนบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พื้นที่การพอกพูน 5 ตารางเซนติเมตร ขนาดเยื่อแผ่นเท่ากับ 9.5×9.5 เซนติเมตร

รูปที่ 4.3 และ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละและเวลาที่ใช้ในการพอกพูน โดยรูปที่ 4.3 เป็นการพอกพูนโดยใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์ และรูปที่ 4.4 เป็นการพอกพูนที่ใช้ไซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ ที่เวลา 30, 45, 60 และ 90 นาที โดยกำหนดอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับสารรีดิวซ์ 1:1 (โดยโมล) สำหรับการพอกพูนแพลทินัม 1.0 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร ใช้สารละลายแพลทินัมเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม



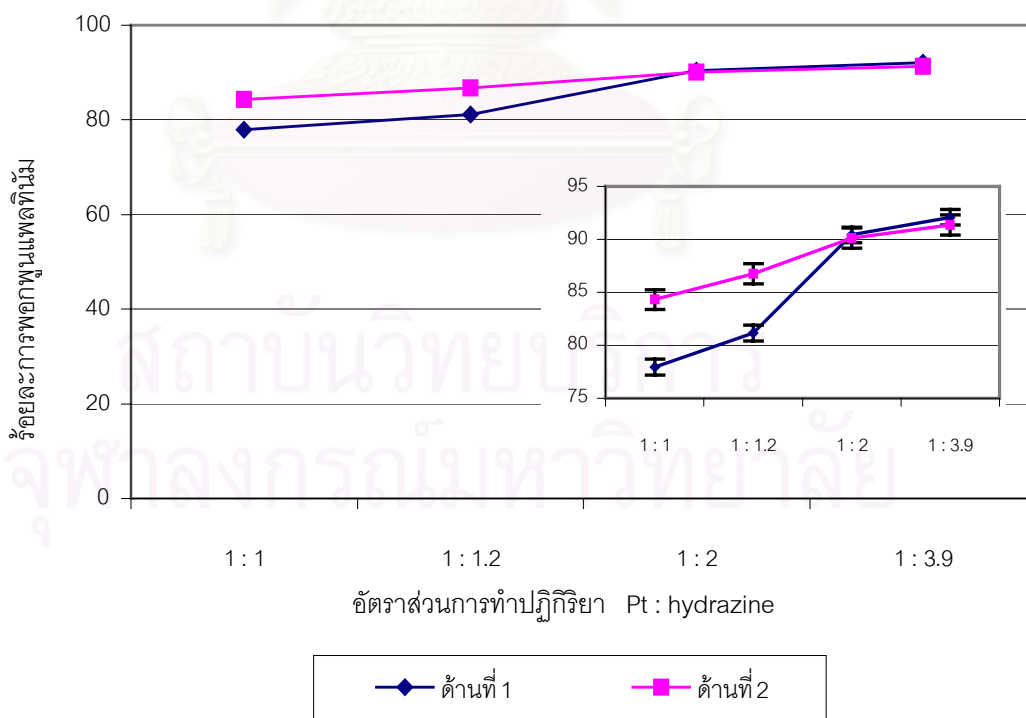
รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละในการพอกพูนแพลทินัมและเวลา ที่อัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮโดรซีนเป็น 1:1



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละในการพอกพูนแพลทินัมและเวลา ที่อัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮเดียมเตตระโบโรไฮโดรด์เป็น 1:1

พบว่า การพอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮโดรราซีนเป็นสารรีดิวซ์ จะให้ร้อยละการพอกพูนของด้านที่ 1 และด้านที่ 2 ไม่เท่ากัน เมื่อพิจารณาเฉพาะด้านที่ 1 พบว่าร้อยละการพอกพูนสูงสุดประมาณร้อยละ 76 และการพอกพูนมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที ส่วนด้านที่ 2 ซึ่งให้ร้อยละการพอกพูนสูงสุดประมาณ 84 ซึ่งมากกว่าด้านที่ 1 ประมาณร้อยละ 4-6 สำหรับการพอกพูนแพลทินัมโดยใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ พบว่าร้อยละการพอกพูนมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลา 60 นาทีเช่นเดียวกัน แต่ร้อยละการพอกพูนระหว่างด้านที่ 1 และ 2 มีความแตกต่างกันน้อยกว่าการใช้ไฮโดรราซีน โดยการพอกพูนด้านที่ 1 ได้ร้อยละการพอกพูนสูงสุดประมาณ 81 และการพอกพูนด้านที่ 2 ให้ร้อยละการพอกพูนสูงสุดประมาณ 84 ซึ่งมากกว่าด้านที่ 1 ประมาณร้อยละ 2-3 จากการทดลองพบว่าร้อยละการพอกพูนแพลทินัมที่ใช้สารรีดิวซ์ทั้ง 2 ตัว จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการพอกพูนเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 60 นาที ดังนั้นการเตรียมแพลทินัมต่อไปจึงเลือกใช้เวลาในการพอกพูน 60 นาที

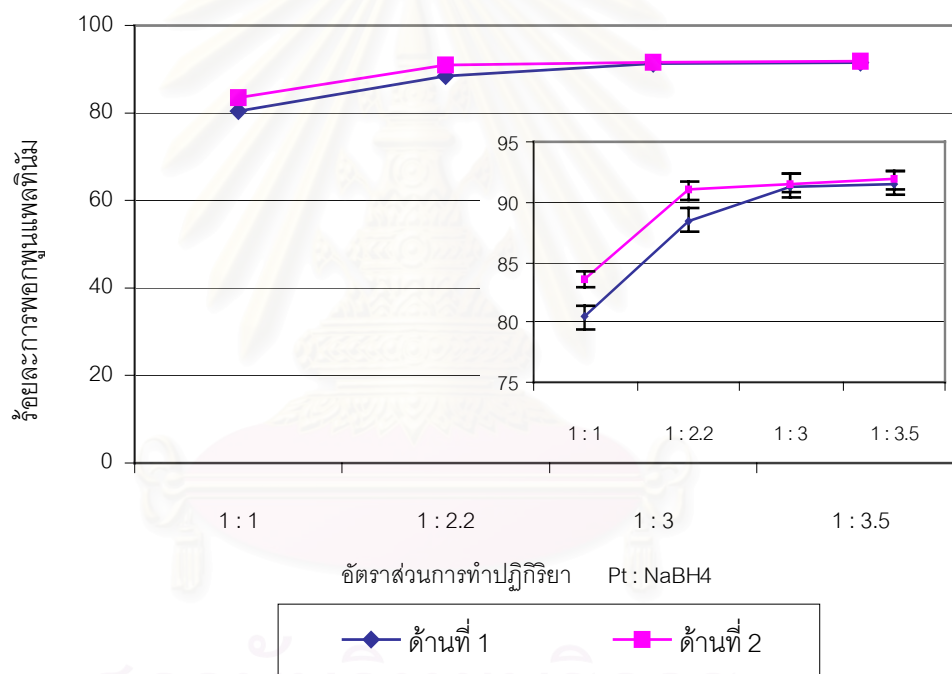
เมื่อใช้แพลทินัมกับสารรีดิวซ์ ในอัตราส่วนการทำปฏิกิริยา 1:1 (โดยโมล) จะได้ร้อยละการพอกพูนไม่ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ จึงสนใจศึกษาอัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไประหว่างแพลทินัมและสารรีดิวซ์ ที่อาจมีผลต่อประสิทธิภาพการพอกพูน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5-4.6



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการพอกพูนแพลทินัมกับอัตราส่วนของแพลทินัมกับไฮโดรราซีน ระยะเวลาในการพอกพูน 60 นาที

จากรูปที่ 4.5 เป็นการพอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนการทำปฏิกิริยา 1:1, 1:1.2, 1:2 และ 1:3.9 พบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนไฮดราซีนเพิ่มขึ้น ร้อยละการพอกพูนที่ได้จะดีขึ้น การพอกพูนด้านที่ 1 และ 2 มีค่าใกล้เคียงกัน โดยให้ร้อยละการพอกพูนสูงสุดประมาณ 90 ที่อัตราส่วนการทำปฏิกิริยา 1:2 และมีแนวโน้มคงที่เมื่ออัตราส่วนไฮดราซีนเพิ่มขึ้น

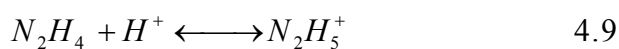
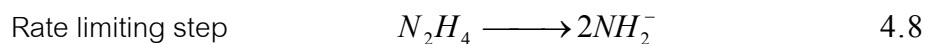
ส่วนรูปที่ 4.6 เป็นการพอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไซเตียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ ที่อัตราส่วนการทำปฏิกิริยา 1:1, 1:2.2, 1:3 และ 1:3.5 พบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนไซเตียมเตตระโบโรไฮไดรด์เพิ่มขึ้น ร้อยละการพอกพูนที่ได้จะดีขึ้น การพอกพูนด้านที่ 1 และ 2 มีค่าใกล้เคียงกัน โดยให้ร้อยละการพอกพูนสูงสุดประมาณ 90 ที่อัตราส่วนการทำปฏิกิริยา 1:2.2 และมีแนวโน้มคงที่แม้อัตราส่วนไซเตียมเตตระโบโรไฮไดรด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการพอกพูนแพลทินัมกับอัตราส่วนของแพลทินัมกับไซเตียมเตตระโบโรไฮไดรด์ ระยะเวลาในการพอกพูน 60 นาที

จากการทดลองที่ผ่านมาพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับไฮดราซีนต่ำ การพอกพูนแพลทินัมด้านที่ 1 และด้านที่ 2 ที่ภาวะเดียวกันจะให้ร้อยละการพอกพูนต่างกัน โดยด้านที่ 2 จะให้ร้อยละการพอกพูนสูงกว่า แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนไฮดราซีนในการทำปฏิกิริยา พบว่าร้อยละการพอกพูนด้านที่ 1 และ 2 มีค่าใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากไฮดราซีนที่ใช้เกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ระหว่างกระบวนการพอกพูน โดยสันนิษฐานว่าไฮดราซีนเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอยู่ในรูปของไฮดราซีนเนียมไอออน ($N_2H_5^+$) ซึ่งเป็นกลไกที่พบในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้

ไฮดราซีนเป็นเชื้อเพลิง (Direct hydrazine fuel cell: DHFC) [Yamada, 2003] ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ 4.8-4.12 [Ananiev, 2003]



ไฮดราซีนเนียมไอออนที่เกิดขึ้นสามารถแพร่ผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และอาจแทนที่ไฮโดรเจนไอออน ณ ตำแหน่งที่เป็นหมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3^-$) เป็นสาเหตุของการสูญเสียไฮดราซีนในการทำปฏิกริยากับแพลทินัม ข้อสมมุติฐานนี้อาจสามารถพิสูจน์ได้จากการทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange capacity) ของเยื่อแผ่น โดยการแลกเปลี่ยนไอออนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะเกิดบริเวณที่มีความเป็นขั้ว หรือหมู่ซัลโฟนิกที่ปลายสายโซ่ ($-SO_3^- H^+$) โดยใช้โซเดียมไอออน (Na^+) แทนที่ไฮโดรเจนไอออน ในการทดลองนี้สนใจการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารรีดิวซ์ โดยคำนวณค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนจากสมการ 3.1 และแสดงผลการทดลองดังตาราง 4.1

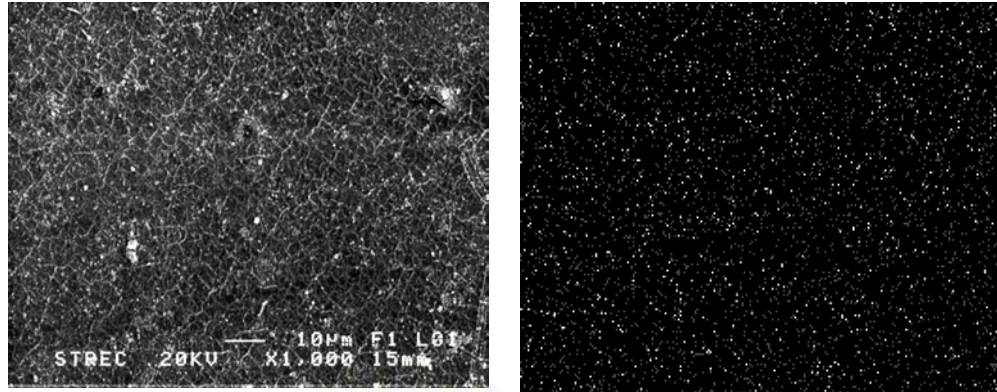
ตารางที่ 4.1 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออน	Ion exchange capacity (meq/g)
แช่เยื่อแผ่นใน NaOH 24 ชม.	0.839 ± 0.013
แช่เยื่อแผ่นใน N_2H_4 60 นาที ตามด้วย NaOH 24 ชม.	0.821 ± 0.010
แช่เยื่อแผ่นใน N_2H_4 24 ชม. ตามด้วย NaOH 24 ชม.	0.765 ± 0.025

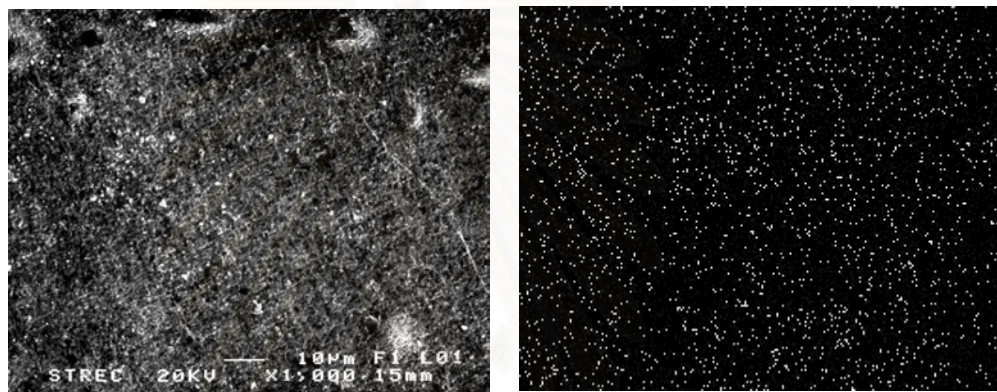
จากการทดลองพบว่า เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ผ่านการแช่ในไฮดราซีนจะมีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำลง เนื่องจากไฮดราซีนเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอยู่ในรูปของไฮดราซีนีเยียมไอออนที่สามารถแพร่ผ่านเยื่อแผ่นและแทนที่ไฮโดรเจนไอออนบริเวณหมู่ซัลโฟนิค จึงกล่าวได้ว่าการพอกพูนแพลทินัมที่อัตราส่วนการทำปฏิกิริยา 1:1 ให้ร้อยละการพอกพูนด้านที่ 1 และ 2 แตกต่างกัน (รูปที่ 4.4) เนื่องจากระหว่างการพอกพูนด้านที่ 1 เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากไฮดราซีนไปเป็นไฮดราซีนีเยียมไอออนที่สามารถแทรกผ่านไปจับกับหมู่ซัลโฟนิคภายในเยื่อแผ่น จึงเป็นการสูญเสียสารรีดิวซ์สำหรับการพอกพูนในด้านที่ 1 และจากการที่มีไอออนบวกจับกับหมู่ซัลโฟนิคภายในเยื่อแผ่นอยู่บางส่วนแล้ว ทำให้การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในการพอกพูนด้านที่ 2 ไม่เกิดขึ้นหรือเกิดน้อยลงเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดย้อนกลับมาเป็นไฮดราซีนได้ และปฏิกิริยาอยู่ในภาวะสมดุล ทำให้ร้อยละการพอกพูนในด้านที่ 2 มากกว่าด้านที่ 1 และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนไฮดราซีนในการทำปฏิกิริยา พบว่าให้ร้อยละการพอกพูนที่ใกล้เคียงกันทั้ง 2 ด้าน เนื่องจากมีไฮดราซีนมากเกินไปในการเกิดปฏิกิริยาหลักและปฏิกิริยาข้างเคียง จึงควรใช้อัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับไฮดราซีนอย่างน้อย 1:2 (โดยโมล)

จากการทดลองเมื่อใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ พบว่าให้ร้อยละการพอกพูนด้านที่หนึ่งและสองต่างกันเล็กน้อยเท่านั้น อาจเนื่องจากโซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์จะแตกตัวได้โซเดียมไอออน (Na^+) และโบโรไฮไดรด์ไอออน (BH_4^-) ซึ่งทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนแก่แพลทินัมไอออน จึงไม่น่าจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงใดๆ ที่จะทำให้เกิดการสูญเสีย BH_4^- ซึ่งต่างจากไฮดราซีนที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนต่างๆ ในสารละลายได้ง่าย

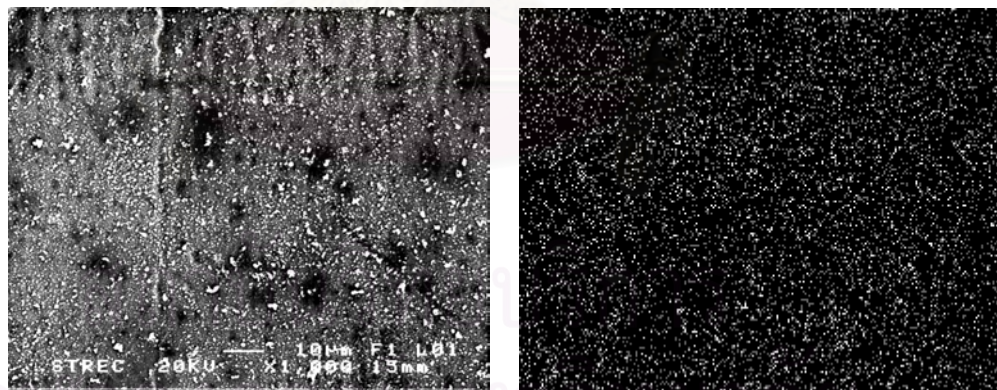
รูปที่ 4.7 และ 4.8 แสดงการกระจายตัวของแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยเครื่อง SEM กำลังขยาย 1000 เท่า เมื่อสารรีดิวซ์เป็นไฮดราซีน (N_2H_4) และโซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ตามลำดับ โดยภาพทางซ้ายมือแสดงผิวหน้าของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพขวามือแสดงตำแหน่งของแพลทินัมบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (จุดสีขาวแสดงตำแหน่งของแพลทินัม) พบว่าการใช้สารรีดิวซ์ทั้ง 2 ชนิดให้ลักษณะอนุภาคและการกระจายตัวใกล้เคียงกัน คือการกระจายตัวของแพลทินัมเป็นไปอย่างทั่วถึง มีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันในช่วง 2-3 ไมโครเมตรในทุกๆ ความเข้มข้นของแพลทินัม เมื่อปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้นจะมีการกระจายตัวของแพลทินัมอยู่บนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเพิ่มขึ้นด้วย



(ก)

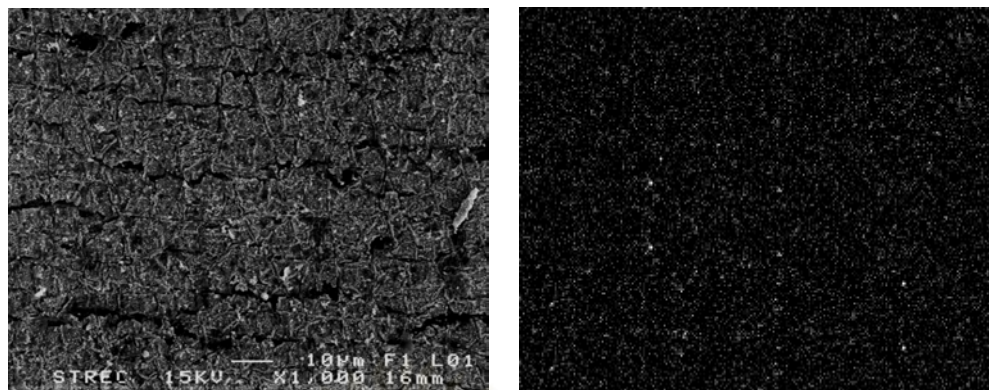


(ข)

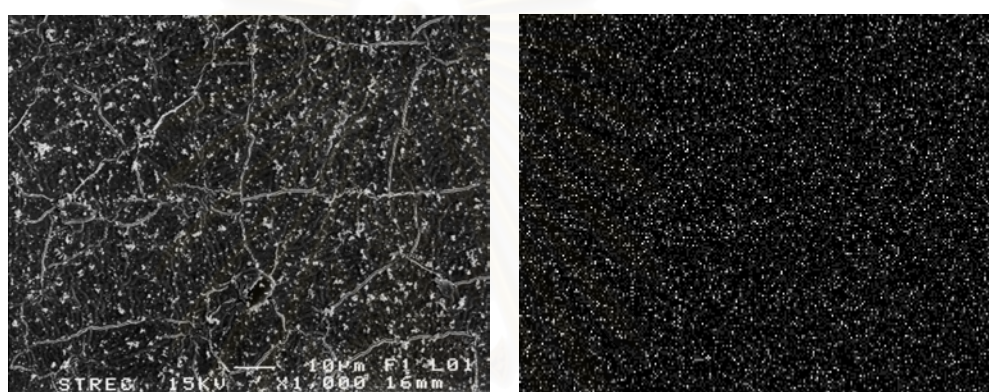


(ค)

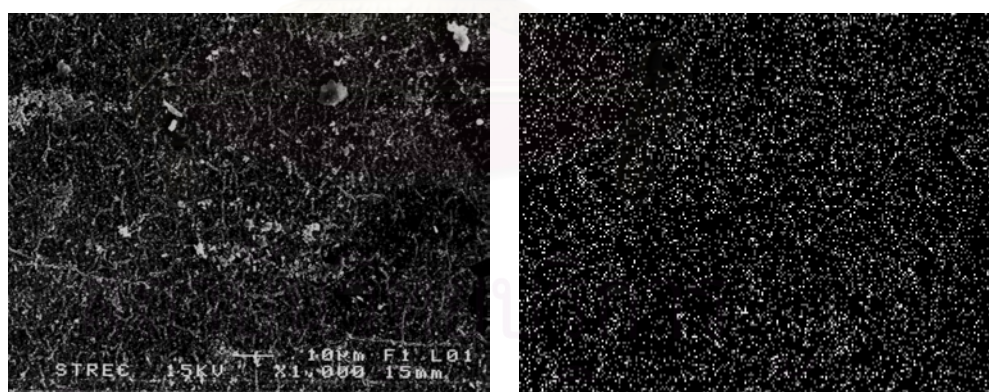
รูปที่ 4.7 การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมที่ปริมาณต่างๆ บนผิวหน้าเยื่อแผ่นโดยใช้ N_2H_4 เป็นสารรีดิวซ์ (ก) 0.5 mg/cm^2 (ข) 1.0 mg/cm^2 (ค) 1.5 mg/cm^2 โดยที่ภาพซ้ายแสดงผิวหน้าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพขวาแสดงการกระจายตัวของแพลทินัมที่กำลังขยาย 1000 เท่า



(ก)



(ข)

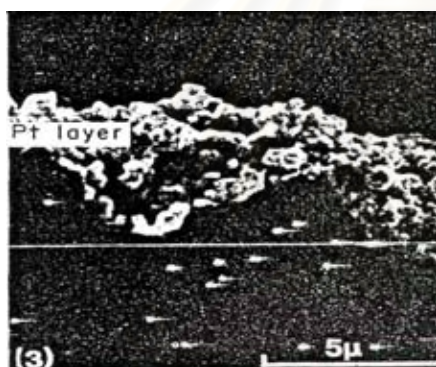


(ค)

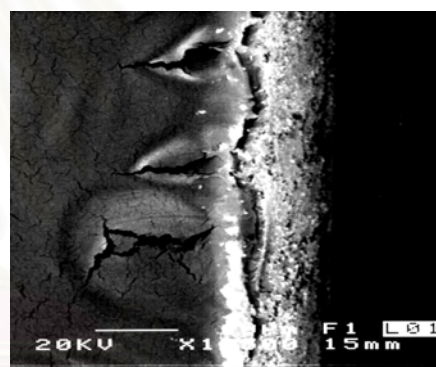
รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมที่ปริมาณต่างๆ บนผิวหน้าเยื่อแผ่นที่ใช้ NaBH_4 เป็นสารรีดิวซ์ (ก) 0.5 mg/cm^2 (ข) 1.0 mg/cm^2 (ค) 1.5 mg/cm^2 โดยที่ภาพซ้ายแสดงผิวหน้าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพขวาแสดงการกระจายตัวของแพลทินัมที่กำลังขยาย 1000 เท่า

ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนได้มีผลต่อความหนาของชั้นแพลทินัมบนเยื่อแผ่น โดยการพอกพูนสามารถดำเนินไปตรงที่สารละลายยังมีองค์ประกอบของโลหะไอออนและสารรีดิวซ์ที่เพียงพอ ในกรณีที่พื้นที่ผิวที่ต้องการพอกพูนคงที่ เมื่อพอกพูนแพลทินัมเพิ่มขึ้นจึงได้ความหนาของชั้นแพลทินัมเพิ่มขึ้นด้วย

งานวิจัยนี้ได้ทำการพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยใช้กระบวนการพอกพูนแบบแพร่ผ่าน (Counter-diffusion deposition method) ซึ่งทำให้แพลทินัมมีการแทรกตัวอยู่ในเยื่อแผ่น ส่งผลให้มีแรงยึดเกาะระหว่างอนุภาคแพลทินัมกับเยื่อแผ่นที่แข็งแรง แสดงดังรูปที่ 4.9 จากการเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การพอกพูนแพลทินัมที่ปริมาณใกล้เคียงกัน จะได้ความหนาของชั้นแพลทินัมที่ได้มีความใกล้เคียงกัน แม้กระบวนการและภาวะที่ใช้ในการพอกพูนอาจแตกต่างกัน เช่น การปรับปรุงผิวหน้าชิ้นงาน สารเคมีที่ใช้ หรือระยะเวลาการพอกพูน เป็นต้น โดยปริมาณแพลทินัมมากขึ้นจะให้ความหนาของชั้นแพลทินัมเพิ่มขึ้น ผลการทดลองที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงดังตารางที่ 4.2



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.9 ภาพตัดขวางจาก SEM แสดงลักษณะและความหนาของชั้นแพลทินัมที่พอกพูนได้ (ก) แพลทินัม 2.0 mg/cm^2 (แสดงภาพแนวนอน) [Takenaka, 1982] (ข) แพลทินัม 1.5 mg/cm^2 (ค) แพลทินัม 1.0 mg/cm^2 (ง) แพลทินัม 0.5 mg/cm^2 ที่เตรียมขึ้นเอง (แสดงภาพแนวตั้ง)

ตารางที่ 4.2 ความหนาของชั้นแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีปริมาณแพลทินัมต่างๆ

Research	Electroless Deposition method	Reducing agent	Pt loading (mg/cm ²)	Pt thickness (μ m)
This work	Counter-diffusion deposition	N ₂ H ₄ & NaBH ₄	0.50	2.00
			1.00	2.50
			1.50	4.00
Bessarabov [2004]	Impregnation- reduced deposition	NaBH ₄	0.37	0.80
			0.70	2.00
			0.87	2.50
			1.04	2.80
			1.79	4.30
Takenaka [1982]	Counter-diffusion deposition	NaBH ₄	2.00	5.00

การเตรียมแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าเป็นวิธีที่ให้การยึดเกาะและการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมที่ดี แต่ปัญหาที่พบระหว่างกระบวนการพอกพูนแพลทินัมคือ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้มีหมู่ซัลโฟนิกเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสามารถจับกับโมเลกุลของน้ำได้ดี ทำให้เยื่อแผ่นเกิดการบวมตัวเมื่อสัมผัสกับสารละลายแพลทินัมและสารรีดิวซ์ ประกอบกับต้องจำกัดพื้นที่ในการพอกพูนทำให้เยื่อแผ่นที่บวมตัวเกิดรอยย่น ส่งผลให้ชั้นของโลหะที่พอกพูนมีความหนาไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3 ประสิทธิภาพการทำงานของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA)

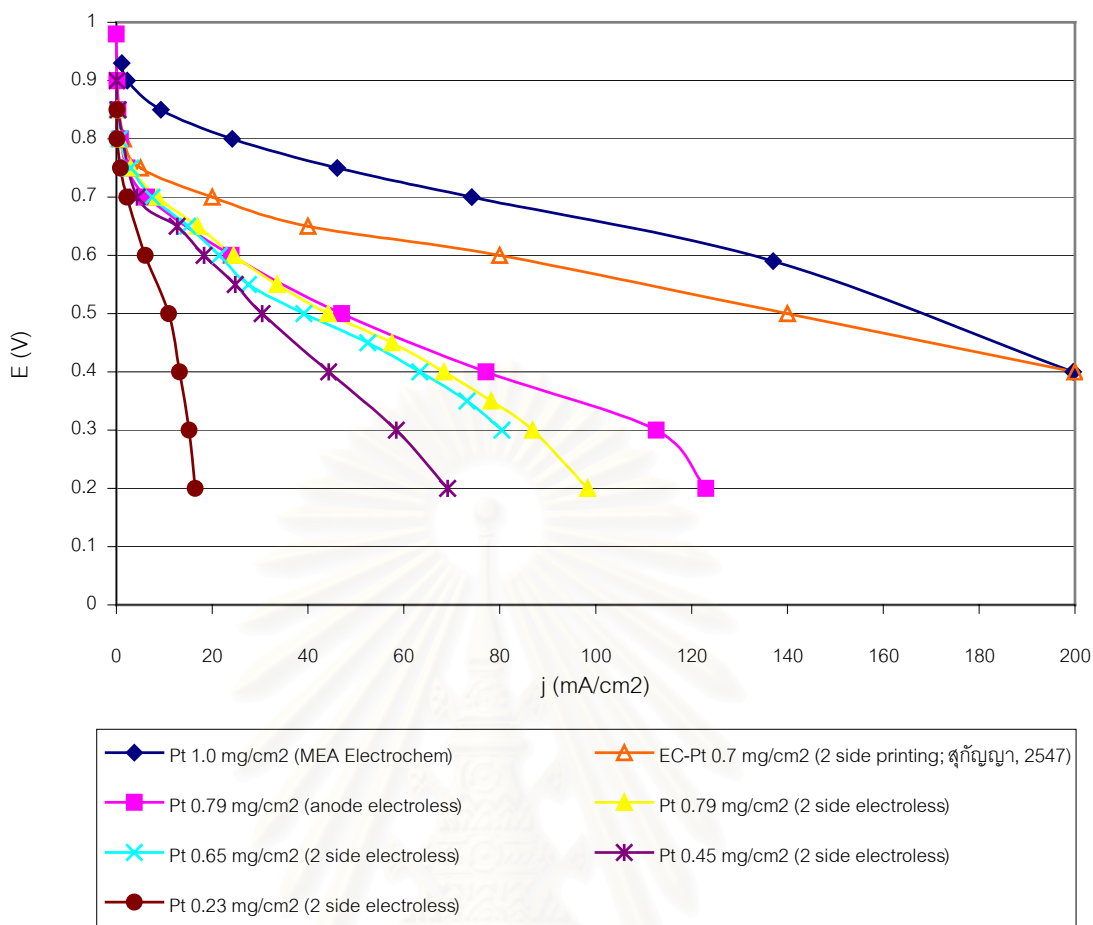
การศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะศึกษาโดยหาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับค่าศักย์ไฟฟ้า และกำลังไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า รวมทั้งศึกษาความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงจากการวิเคราะห์หิมพีแดนซ์ โดยภายในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วย MEA ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจากวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าบนเยื่อแผ่น โดยภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 10 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เท่ากับ 60 °C ที่ความดันบรรยากาศ [พัฒน์พงษ์, 2545]

การเตรียม MEA ที่ใช้ทดสอบสมรรถนะในช่วงแรกนั้น เป็นการเตรียมชั้นแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยไม่มีการประกอบเข้ากับกระดาษคาร์บอน โดยมีจุดประสงค์เพื่อลดความต้านทานที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของแก๊สผ่านชั้นแพร์หรือรูพรุนของกระดาษคาร์บอน แต่เนื่องจากในระบบการทดสอบจริงต้องใช้แก๊สเชื้อเพลิงที่มีความชื้น ซึ่งช่วยในเรื่องของการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนไอออน ความชื้นของแก๊สเชื้อเพลิงจึงเป็นสาเหตุให้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเกิดการบวมตัวอย่างรวดเร็ว และประสิทธิภาพการทำงานต่ำลงมาก ทำให้ไม่สามารถใช้งานได้จริง ดังนั้นจึงนำเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่พอกพูนแพลทินัมไปประกอบกับกระดาษคาร์บอนทั้งสองด้าน เพื่อเป็นชั้นแพร์ของแก๊สและป้องกันการซึมผ่านของน้ำที่มากเกินไป

4.3.1 โพลาริเซชัน (Polarization)

รูปที่ 4.10 แสดงโพลาริเซชันของ MEA ที่เตรียมแพลทินัมจากเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าทั้งขั้วแคโทดและแอโนด โดยใช้ไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์ ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนได้คือ 0.23, 0.45, 0.65 และ 0.79 mg/cm² จากการทดลองพบว่าที่ปริมาณแพลทินัมมากขึ้นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มากขึ้นด้วย โดยกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ได้อยู่ที่ประมาณ 100 mA/cm² ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.2 V สำหรับ MEA ที่มีปริมาณแพลทินัม 0.79 mg/cm²

เมื่อเปรียบเทียบกับ MEA ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากบริษัท Electrochem เตรียมโดยวิธีการพิมพ์ (Printing) [สุกัญญา, 2547] พบว่าในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.75-0.95 V ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มีแนวโน้มใกล้เคียงกัน แต่เมื่อศักย์ไฟฟ้าต่ำลงจาก 0.7-0.4 V พบว่า MEA ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากบริษัท Electrochem ให้ประสิทธิภาพดีกว่า MEA ที่เตรียมขึ้นเอง

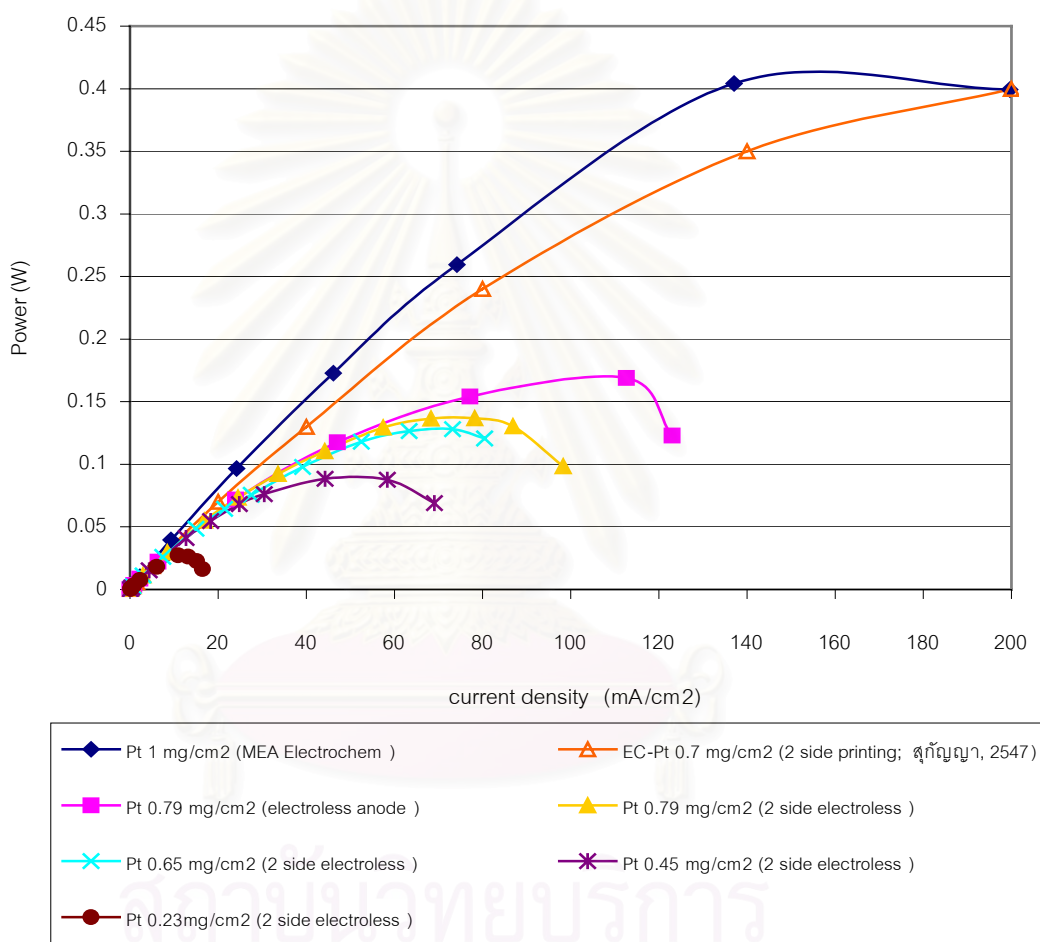


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ (ใช้ไฮโดรเจนเป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem

เปรียบเทียบ MEA ที่เตรียมด้วยการพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้ากับ MEA ของบริษัท Electrochem พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จาก MEA ที่เตรียมขึ้นจะมีค่าต่ำกว่าของบริษัท Electrochem มาก โดยเฉพาะในช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา (0.7-0.9 V) ซึ่งเป็นช่วงที่ระบบถูกควบคุมด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Activation control) จึงแสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาของ MEA ที่เตรียมขึ้นเป็นไปได้ยากกว่า และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 V พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของ MEA ที่เตรียมขึ้น มีค่าต่ำกว่า MEA ของบริษัท Electrochem ประมาณ 3.3 เท่า

จากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พบว่าปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด ดังนั้นเพื่อเป็นการทดสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ว่าเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยามากน้อยอย่างไร จึงทำการทดสอบ MEA ที่เตรียมจากการพอกพูนโดยไม่ใช้

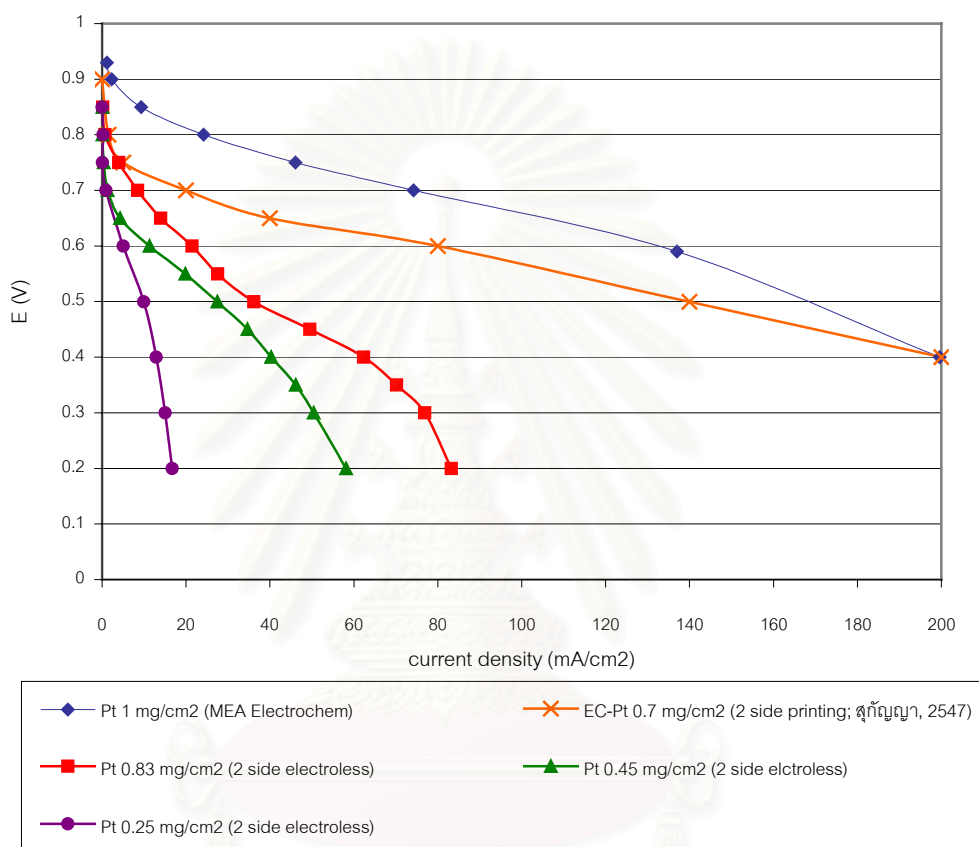
กระแสไฟฟ้าเพียง 1 ด้าน โดยใช้เป็นด้านแอโนดเพื่อลดปัญหาของอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา และใช้ขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem เป็นด้านแคโทด พบว่าประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ใกล้เคียงกับ MEA ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าทั้งสองด้าน โดยเฉพาะช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา จะมีแนวโน้มใกล้เคียงกัน โดยที่ศักย์ไฟฟ้า 0.2 V จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุด 120 mA/cm^2 อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ยังต่ำกว่า MEA ของบริษัท Electrochem มาก



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ กัน (ใช้ไฮดรอกซีนเป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem

ดังรูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ กัน พบว่าเมื่อปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้นกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเช่นกัน ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3

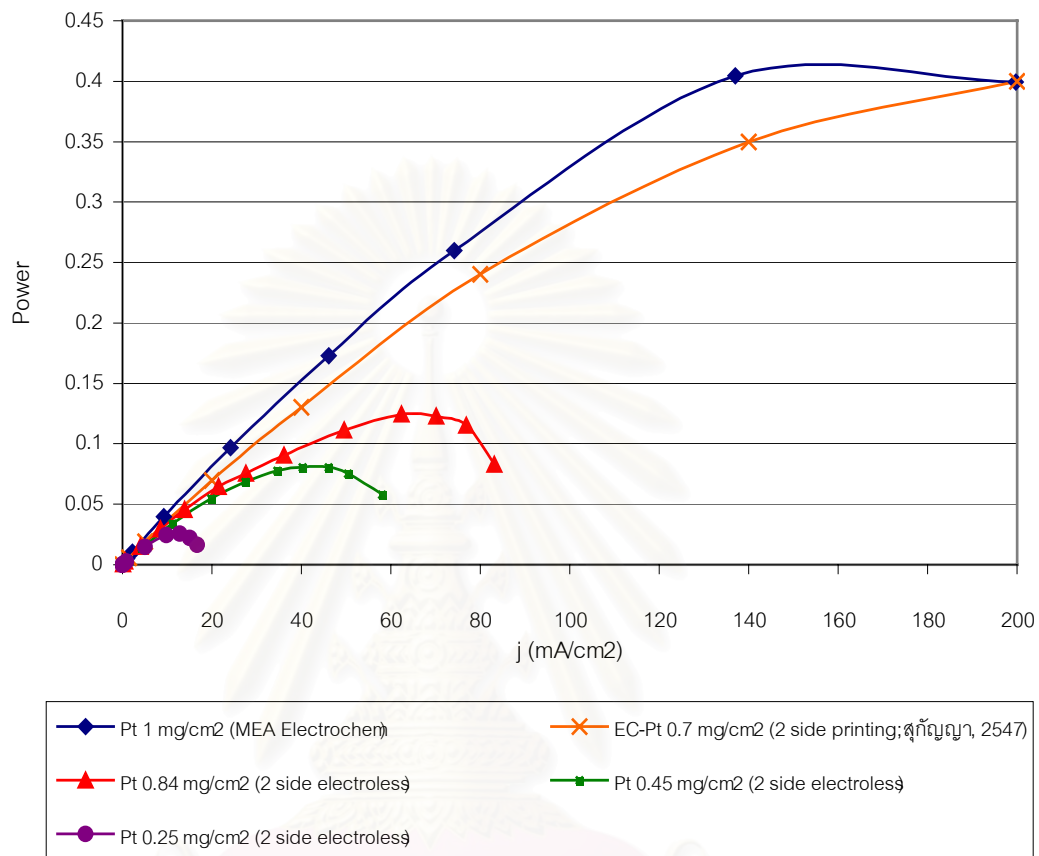
รูปที่ 4.12 แสดงโพลาริเซชันของ MEA ที่เตรียมจากเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าทั้งขั้วแคโทดและแอโนด โดยใช้ไซโตเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนได้คือ 0.25, 0.45 และ 0.83 mg/cm² จากการทดลองพบว่าที่ปริมาณแพลทินัมมากขึ้นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จะมากขึ้นด้วย โดยกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ได้อยู่ที่ประมาณ 85 mA/cm² ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.2 V สำหรับ MEA ที่มีปริมาณแพลทินัม 0.83 mg/cm²



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ (ใช้ไซโตเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ MEA ที่พอกพูนแพลทินัมด้วยสารรีดิวซ์ทั้ง 2 ตัว พบว่าที่ปริมาณแพลทินัมใกล้เคียงกัน MEA ที่เตรียมโดยใช้ไซโตเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์จะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำกว่า MEA ที่เตรียมโดยใช้ไฮดรารซีนเป็นสารรีดิวซ์เล็กน้อย และเมื่อพิจารณาในช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา (0.7-0.9 V) จะให้แนวโน้มเดียวกัน คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem และ MEA ที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem

รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ กัน และหาค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด ($Power_{max}$) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ (ใช้ไซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์) เปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.3 กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ปริมาณแพลทินัมต่างๆ

Reducing agent	Platinum loading (mg/cm ²)	Maximum power (W)	Cell voltage at Power _{max} (V)	Current density at Power _{max} (mA/cm ²)
N ₂ H ₄	0.23 (both sides)	0.027	0.5	10.9
	0.45 (both sides)	0.088	0.4	44.3
	0.65 (both sides)	0.13	0.4	73.2
	0.79 (both sides)	0.14	0.4	78.2
	0.79 (anode side)	0.17	0.3	112.7
NaBH ₄	0.25 (both sides)	0.027	0.5	11.92
	0.45 (both sides)	0.080	0.4	40.28
	0.83 (both sides)	0.125	0.4	62.3
Pt from Electrochem	0.70 (both sides printing)	0.4	0.4	200
MEA from Electrochem	1.00	0.41	0.6	137.0

จากผลการทดลองเปรียบเทียบระหว่าง MEA ที่เตรียมขึ้นกับของบริษัท Electrochem ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าแตกต่างกันค่อนข้างมาก โดยเฉพาะที่ช่วงศักย์ไฟฟ้าสูง (0.9 V-0.7 V) จึงสนใจวิเคราะห์การทำงานในรูปของอิมพีแดนซ์ (Impedance) เพื่อความเข้าใจกลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่เป็นผลเนื่องมาจากความต้านทาน ดังแสดงในหัวข้อต่อไป

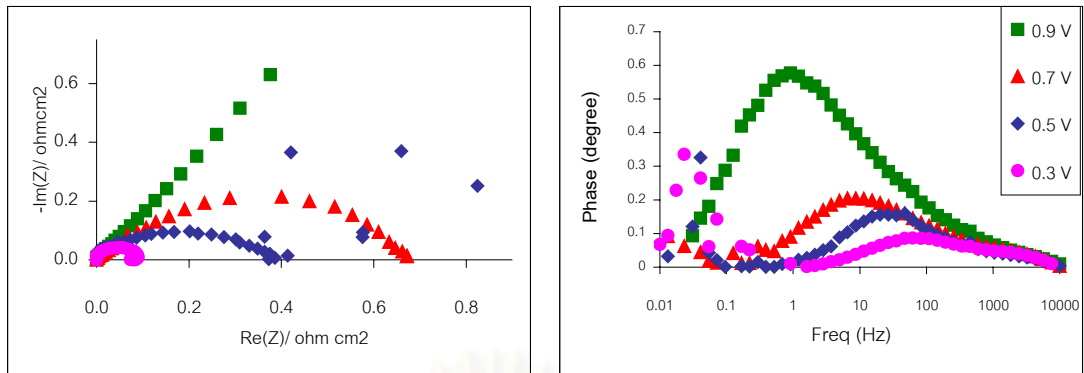
4.3.2 การวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ (Impedance spectroscopy)

วิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม FRA ในช่วงความถี่ 10 mHz – 10 kHz แสดงผลด้วยกราฟ Nyquist จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานจริง (Real) กับค่าความต้านทานจินตภาพ (imagine) และกราฟ Bode จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่ (Frequency) กับการเปลี่ยนเฟส (Phase shift)

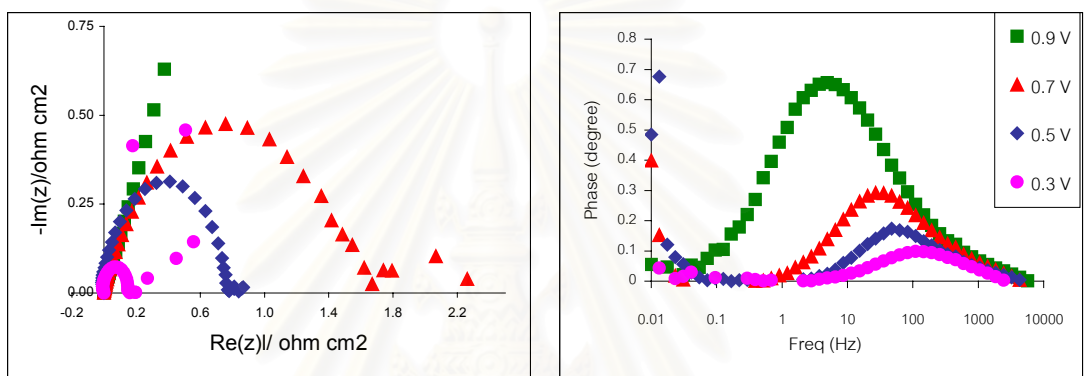
จากรูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ MEA ทั้ง 3 แบบคือ MEA จากบริษัท Electrochem, MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดจากบริษัท Electrochem ส่วนขั้วแอโนดได้จากการเตรียมแพลทินัมด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า และ MEA ที่เตรียมแพลทินัมด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าทั้งแคโทดและแอโนด โดยใช้ไฮดรอกซีเบนซีนเป็นสารรีดิวซ์ วัดความต้านทานที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9, 0.7, 0.5 และ 0.3 V ตามลำดับ พบว่าค่าความต้านทานของเซลล์ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.9 V มีค่ามากและมีค่าลดลงเมื่อศักย์ไฟฟ้าต่ำลง โดย MEA ทั้ง 3 แบบมีแนวโน้มเหมือนกัน

จากการเปรียบเทียบผลของความต้านทานของ MEA ทั้ง 3 แบบ พบว่า MEA ที่เตรียมแพลทินัมจากการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าทั้งแบบด้านเดียวและ 2 ด้าน ให้ค่าความต้านทานสูงกว่า MEA จากบริษัท Electrochem ทุกๆ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทดลอง แสดงผลดังตารางที่ 4.4 ซึ่งผลการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์สอดคล้องกับการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (รูปที่ 4.10 และ 4.11) ที่พบว่าช่วงแรกของกราฟโพลาริเซชันหรือที่ศักย์ไฟฟ้าสูงนั้น MEA ที่เตรียมขึ้นเองนั้นจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำกว่า MEA ของบริษัท Electrochem มาก อาจเนื่องจากความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง ที่อาจเป็นสาเหตุมาจากการประกอบ MEA การประกอบเซลล์ หรือแม้แต่การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน อาจเป็นวิธีที่ส่งผลให้ MEA ที่เตรียมได้ยังมีความต้านทานที่สูงกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอื่นๆ และจากการที่เยื่อแผ่นสัมผัสกับสารรีดิวซ์ระหว่างกระบวนการพอกพูนมีผลให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำลง (ตารางที่ 4.1) จึงอาจมีผลต่อความสามารถในการนำไอออนของเยื่อแผ่น ซึ่งส่งผลให้ความต้านทานของ MEA สูงขึ้นด้วย

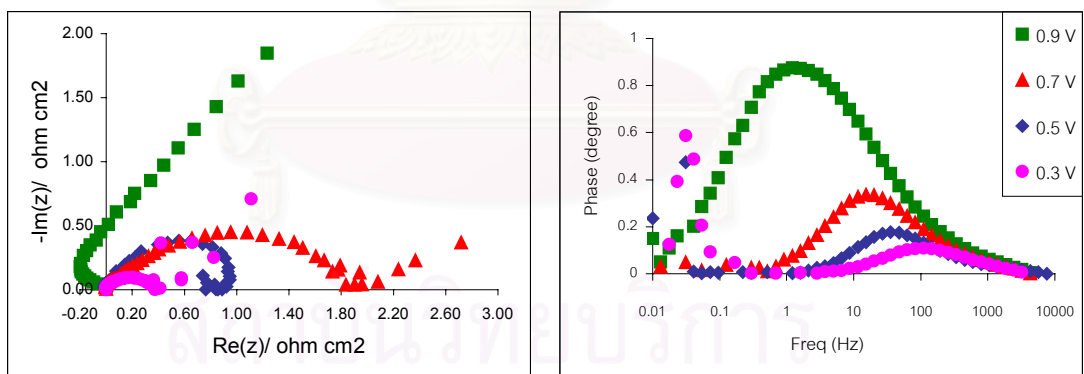
จากการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ยังบอกถึงความต้านทานที่เกิดจากอิเล็กโทรไลต์ (R_m) หรือในส่วนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน แสดงผลดังตารางที่ 4.4



(ก)

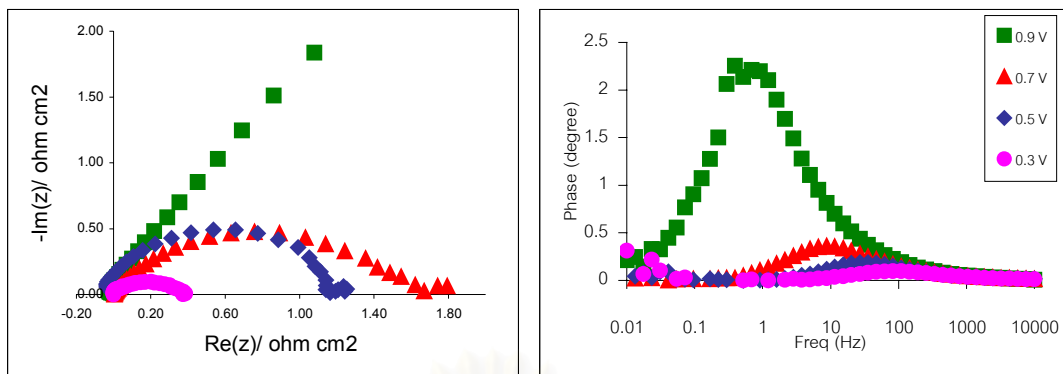


(ข)



(ค)

รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์หิมพีแดนซ์ด้วย Nyquist plot (ซ้าย) และ Bode plot (ขวา) โดย (ก) MEA จากบริษัท Electrochem (ข) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดจากบริษัท Electrochem ขั้วแอโนดได้จากการเตรียมแพลทินัมด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (ค) MEA ที่เตรียมแพลทินัมด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าทั้งแคโทดและแอโนด (ใช้ไฮดรอกซีเบนซีนเป็นสารรีดิคซ์)



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ด้วย Nyquist plot (ซ้าย) และ Bode plot (ขวา) MEA ที่เตรียมแพลทินัมด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าทั้งแคโทดและแอโนด (ใช้ไฮเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์)

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์และเปรียบเทียบค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ MEA ชนิดต่างๆ

Potential (V)	Electrode resistance (Ohm cm ²)			
	Pt 1 mg/cm ² (Electrochem)	Pt 0.79 mg/cm ² (Electroless anode) ¹	Pt 0.79 mg/cm ² (both sides electroless) ¹	Pt 0.83 mg/cm ² (both sides electroless) ²
0.9	15.5	32.0	27.0	38.0
0.7	0.67	1.60	1.90	1.80
0.5	0.38	0.80	0.90	1.20
0.3	0.074	0.20	0.40	0.37
Electrolyte resistance (Rm) (Ohm cm ²)	0.73	0.92	0.95	0.92

¹ การพอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮดรราซีนเป็นสารรีดิวซ์

² การพอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์

เมื่อนำ MEA ที่พอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ มาวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ พบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกับ MEA ที่พอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮดรราซีนเป็นสารรีดิวซ์ โดยค่าความต้านทานที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.9 V มีค่ามากและมีค่าลดลงเมื่อศักย์ไฟฟ้า

ต่ำลง และเมื่อเปรียบเทียบที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน พบว่าค่าความต้านทานที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน การวิเคราะห์หิมพีแดนซ์ยังสามารถบอกถึงความต้านทานที่เกิดจากอิเล็กโทรไลต์ พบว่า MEA ที่เตรียมขึ้นมีความต้านทานที่เกิดจากอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 0.92-0.95 ohm cm² ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ MEA ของบริษัท Electrochem เนื่องมาจากอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือ Nafion เช่นเดียวกัน

จากการวิเคราะห์หิมพีแดนซ์จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ไขปรับปรุงวิธีและกระบวนการเตรียม MEA เพื่อลดปัจจัยอันเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานให้ดีขึ้นต่อไป



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless depositon)

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมแพลทินัมสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง โดยทำการพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion) ด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าแบบแพร่ผ่าน (Counter-diffusion deposition) ทำการพอกพูนแพลทินัมที่ 0.25, 0.5, 0.75 และ 1.0 mg/cm² พื้นที่ในการทำปฏิกิริยา 5 ตารางเซนติเมตร ตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการพอกพูนคือ การปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่น เวลาที่ใช้ในการพอกพูนและอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะและสารรีดิวซ์

การปรับปรุงผิวหน้าเยื่อแผ่นด้วยดีบุกและพาลลาเดียม (Sensitization & activation) ส่งผลให้เยื่อแผ่นมีค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น ซึ่งสามารถช่วยในเรื่องแรงยึดเกาะและการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัม จากการพอกพูนที่เวลา 30, 45, 60 และ 90 นาทีพบว่าที่ระยะเวลา 60 นาทีขึ้นไป จะให้ประสิทธิภาพการพอกพูนที่ดีที่สุดประมาณร้อยละ 85-90 สารรีดิวซ์ที่เลือกใช้ในการพอกพูนแพลทินัม คือ ไฮดราซีน (N₂H₄) และ โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ (NaBH₄) ที่ภาวะในการพอกพูนเดียวกันจะให้การกระจายตัวและขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน ในด้านประสิทธิภาพในการพอกพูนเมื่อเปรียบเทียบที่อัตราส่วนการทำปฏิกิริยา 1:1 การใช้เตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์อาจดีกว่าไฮดราซีนเล็กน้อย แต่เมื่ออัตราส่วนของสารรีดิวซ์เพิ่มขึ้นพบว่าประสิทธิภาพการพอกพูนที่ได้ใกล้เคียงกัน จึงสรุปได้ว่าไฮดราซีนและโซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์มีความเหมาะสมในการเลือกใช้เป็นสารรีดิวซ์สำหรับการพอกพูนแพลทินัม

5.2 ประสิทธิภาพการทำงานของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA)

การศึกษาศักยภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับค่าศักย์ไฟฟ้า และกำลังไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า รวมทั้งศึกษาความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงจากการวิเคราะห์หิมพ์แดนซ์ โดยภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 10 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เท่ากับ 60 °C และความดันบรรยากาศ

ทำการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยนำเยื่อแผ่นที่พอกพูนแพลทินัมทั้งสองด้านมาใช้เป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด หรือ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงพบว่าความชื้นของแก๊สเชื้อเพลิงส่งผลให้เยื่อแผ่นเกิดการบวมตัว ดังนั้นจึงนำเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่พอกพูนแพลทินัมไปประกอบกับกระดาษคาร์บอนทั้งสองด้าน เพื่อเป็นชั้นแพร่ของแก๊สและป้องกันการซึมผ่านของน้ำที่มากเกินไป

ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ MEA ที่เตรียมขึ้น แปรตามปริมาณแพลทินัม ($0.25-1.0 \text{ mg/cm}^2$) เมื่อปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้นให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ได้เพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผลใกล้เคียงกันระหว่าง MEA ที่ใช้สารรีดิวซ์ต่างกันในการพอกพูนแพลทินัม ความหนาแน่นกระแสสูงสุดที่ได้ประมาณ 100 mA/cm^2 ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.2 V แต่เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับ MEA ของบริษัท Electrochem พบว่ายังแตกต่างกันมาก เมื่อนำไปวิเคราะห์หิมพีแดนซ์พบว่า ความต้านทานของเซลล์ที่ใช้ MEA ที่เตรียมขึ้นให้ค่าความต้านทานสูงกว่า MEA จากบริษัท Electrochem ที่ทุกๆ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทดลอง

5.3 ข้อเสนอแนะ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ยังมีข้อจำกัดเกี่ยวกับลักษณะโครงสร้างของเยื่อแผ่นที่มีหมู่ซัลโฟนิกเป็นองค์ประกอบ ทำให้กระบวนการพอกพูนที่ใช้สารเคมีในรูปสารละลายส่งผลให้เกิดการบวมตัวของเยื่อแผ่น และส่งผลให้ชั้นโลหะที่พอกพูนได้ไม่สม่ำเสมอเท่าที่ควร ซึ่งอาจส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงาน

จากการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของ MEA ที่เตรียมจากการพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ได้ยังต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ MEA ของบริษัท Electrochem ซึ่งสาเหตุสำคัญน่าจะเป็นผลมาจากประสิทธิภาพการทำงานของแพลทินัมที่พอกพูนได้ ซึ่งอาจมีแพลทินัมบางส่วนไม่มีสภาพเป็นโลหะเพียงพอและไม่อยู่ในโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโครงสร้างแพลทินัมที่เหมาะสมในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนคือแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ [111] [Lipkowski, 1998] ซึ่งแพลทินัมที่พอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าอาจได้แพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ [111] เป็นอัตราส่วนที่น้อยกว่าแพลทินัมที่เตรียมจากวิธีอื่น ซึ่งจำเป็นต้องหาวิธีการและเครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างแพลทินัมที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาและพัฒนาต่อไป

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

นันทวัน สุวรรณ, เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประเภทพอลิอิเล็กโทรไลต์, วิทยานิพนธ์
ปริญญาามหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

พัฒนพงษ์ สงวนรัช, การออกแบบหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน
โปรตอน, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย, 2545.

พิษณุ เจริญสมศักดิ์, เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน, วิทยานิพนธ์ปริญญา
มหาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2525.

เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ, เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า, พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์
จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย, 2542.

แมน อมรสิทธิ์, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์
ชวนพิมพ์, 2539.

สุกัญญา ทองคำ, ผลของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์
เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

ภาษาอังกฤษ

Ananiev, A.V., Tananev, I.G., and Broudic, J.C. The platinum catalysed
decomposition of Hydrazine in acidic media, Applied Catalysis, 242
(2003) : 1-10

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

Bard, Allen J., and Faulkner, Larry R. Electrochemical methods fundamentals and
applications. New York: John Willey & Sons, 1980.

Bessarabov, D., and Michaels, W. Solid polymer electrolyte (SPE) containing a
texture platinum catalyst, Journal of Membrane Science, 194 (2001) : 135
-140.

Bessarabov, D., and Michaels, W. Solid polymer electrolyte (SPE) membranes
with textured surface, Journal of Membrane Science, 17 (2004) : 70 -79.

- Bessarabov, D., and Michaels, W. Preparation and Characterisation of chemically modified perfluorinated cation-exchange platinum containing membrane, Journal of membrane science, 179 (2000) : 221-229.
- Bessarabov, D., and Michaels, W. Characterisation of membranes for electrochemically aided gas separation : Morphology of platinum deposition, Separation and purification Technology, 14 (1998) : 201-208.
- Khoperia, T.N. Investigation of the substrate activation mechanism and electroless Ni-P coating ductility and adhesion, Microelectronic Engineer, 69 (2003) : 391-398
- Larminie, J., and Simader, G. Fuel cell systems explained. Chichester: John Willey & Sons, 2000.
- Lipkowski, J., and Ross, P.N. Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 1998
- McDermott, J. and et al. Electroless plating and coating of metals. New York: John Willey & Sons, 1972, 303
- Mutreja, L.K. Electroplating & Electroless plating, Metal coating on plastic, Small business publication, (1979), 157
- Paunovic, M. Modern electroplating. New York: John Willey & Sons, 2000.
- Product informations: Dupont™ Nafion PFSA membrane N-112, N-1135, N-115, N-1110 perfluorosulfonic acid polymer (On-line). Available from: <http://www.Dupont.com/fuelcells/pdf/nae101.pdf>.
- Sheppard, S., Campbell, A., Smith, J., Lloyd, G., and Walsh, F. Electrochemical and microscopic characterisation of platinum-coated perfluorosulfonic acid (Nafion 117) materials, The Analyst, 123 (1998) :1923-1929
- Tailoka, F., Fray, D.J., and Kumar, R.V. Application of nafion electrolyte for the detection of humidity in a corrosive atmosphere, Solid state ionic, 161 (2003) : 267-277
- Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y., and Wakabayashi, N. Solid polymer Electrolyte water electrolysis, Journal of Hydrogen Energy, 7, [1982] : 397-403
- Wilson, M.S., and Gottesfeld, S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrode, Journal of Applied electrochemistry, 22 (1992) : 1-7

- Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 1: Fundamentals and survey of systems, New York: John Willey & Sons, 2003.
- Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 2: Electrocatalysis, New York: John Willey & Sons, 2003.
- Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 4: Fuel cell technology and applications, New York: John Willey & Sons, 2003.
- Yamada, K., Yasuda, K., Fujiwara, N., and Siroma, Z. Potential application of anion-exchange membrane for hydrazine fuel cell electrolyte, Electrochemistry Communications, 5 (2003) : 892-896



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

สมบัติทั่วไปของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

ตาราง ก1 สมบัติทางกายภาพของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion)¹[Dupont]

Membrane Type	Typical Thickness (microns)	Basis Weight (g/m ²)
N-112	51	100
NE-1135	89	190
N-115	127	250
N-117	183	360
NE-1110	254	500

ตาราง ก2 สมบัติทางฟิสิกส์ของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

Property ²	Typical Value	Test Method
Physical Properties		
Tensile Modulus, MPa (kpsi)		
50% RH, 23 °C	249 (36)	ASTM D 882
water soaked, 23 °C	114 (16)	ASTM D 882
water soaked, 100 °C	64 (9.4)	ASTM D 882
Tensile Strength, maximum, MPa (kpsi)		
50% RH, 23 °C	43 (6.2) in MD, 32 (4.6) in TD	ASTM D 882
water soaked, 23 °C	34 (4.9) in MD, 26 (3.8) in TD	ASTM D 882
water soaked, 100 °C	25 (3.6) in MD, 24 (3.5) in TD	ASTM D 882

Elongation at Break, %		
50% RH, 23 °C	225 in MD, 310 in TD	ASTM D 882
water soaked, 23 °C	200 in MD, 275 in TD	ASTM D 882
water soaked, 100 °C	180 in MD, 240 in TD	ASTM D 882
Tear Resistance – Initial, g/mm		
50% RH, 23 °C	6000 in MD, TD	ASTM D 1004
water soaked, 23 °C	3500 in MD, TD	ASTM D 1004
water soaked, 100 °C	3000 in MD, TD	ASTM D 1004
Tear Resistance ³ – Propagating, g/mm		
50% RH, 23 °C	>100 in MD, >150 in TD	ASTM D 1922
water soaked, 23 °C	92 in MD, 104 in TD	ASTM D 1922
water soaked, 100 °C	74 in MD, 85 in TD	ASTM D 1922
Specific Gravity	1.98	
Other Properties		
Conductivity, S/cm	0.083	see footnote ⁴
Acid Capacity, meq/g	0.89	see footnote ⁴

¹ Measurements taken with membrane conditioned to 23°C, 50% relative humidity (RH).

² Where specified, MD- machine direction, TD- transverse direction. Conditioning state of membrane given. Measurements taken at 23°C, 50% RH.

³ Tear resistance (g/mm) of dry membrane increases with thickness. Values given are typical for 0.05 mm membrane.

⁴ Conductivity measurement as described by Zawodzinski, et.al, *J.Phys.Chem.*, 95 (15), 6040 (1991). Membrane conditioned in 100 °C water for 1 hour. Measurement cell submersed in 25 °C D.I. water during experiment. Membrane impedance (real) taken at zero imaginary impedance.

⁵ A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and uses the measurement to calculate the acid capacity or equivalent weight of the membrane.

ตาราง ก3 สมบัติทางไฮโดรไลติกของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

Property	Typical Value	Test Method
Hydrolytic Properties		
Water content, % water ⁶	5	ASTM D 570
Water uptake, % water ⁷	38	ASTM D 570
Thickness change, % increase		
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C	10	ASTM D 756
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C	14	ASTM D 756
Linear expansion, % increase ⁸		
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C	10	ASTM D 756
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C	15	ASTM D 756

⁶ Water content of membrane conditioned to 23 °C, 50% relative humidity (RH), compared to dry weight basis.

⁷ Water uptake from dry membrane to water soaked at 100 °C for 1 hour (dry weight basis).

⁸ Typical MD and TD values. MD expansion is slightly less than TD.

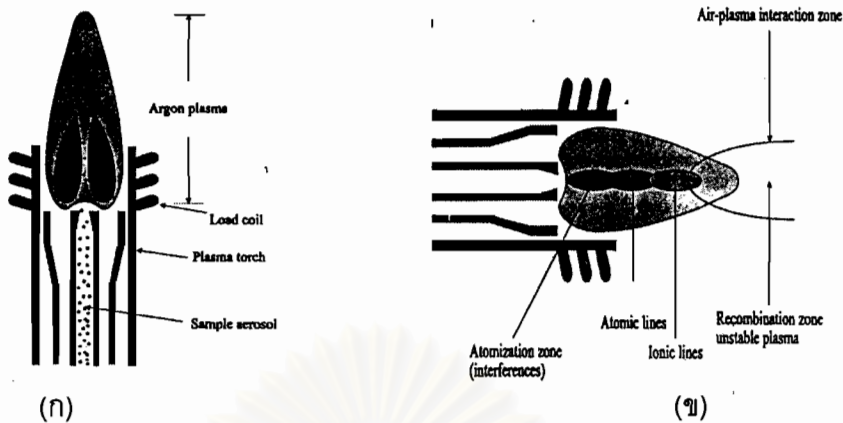
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ข-1 Inductive coupled plasma spectroscopy (ICPS) [แมน, 2539]

การคำนวณหาปริมาณแพลทินัมที่แท้จริงที่พอกพูนได้ สามารถทำได้โดยการชะเอาโลหะแพลทินัมที่พอกพูนได้ด้วยกรดแล้วนำสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ แต่เนื่องจากต้องการนำชิ้นงานที่พอกพูนได้ไปทดสอบด้านอื่นๆ จึงเลือกวิเคราะห์ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนเยื่อแผ่นจากปริมาณแพลทินัมที่เหลือในสารละลายหลังจากการกระบวนการพอกพูนด้วยเทคนิค Inductive coupled plasma spectroscopy (ICPS)

Inductive coupled plasma spectroscopy (ICPS) เป็นเทคนิคที่ผลิตพลาสมาโดยไม่ต้องมีขั้วไฟฟ้า ขั้นตอนการทำงานและการวิเคราะห์เริ่มจากการปล่อยให้แก๊สอาร์กอนผ่านเข้าไปในคอบ (Torch) ซึ่งประกอบด้วยควอตซ์ (Quartz tube) ซ้อนกัน 3 ชั้น แสดงดังรูป ข1 ที่ปลายคอบด้านบนมีขดลวดทำด้วยทองแดง (Load coil) ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องส่งความถี่วิทยุ (Radio frequency, RF generator) มีกำลังส่ง 700-1500 วัตต์ ปล่อยให้เข้าไปที่ปลายคอบด้านบน จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าสลับเคลื่อนที่ไปมาในท่อทองแดงหรือเกิดการสั่น (Oscillate) ด้วยอัตราเร็วเท่ากับความเร็วของเครื่องส่ง โดยทั่วไปใช้ความเร็วอยู่ในช่วง 25-40 เมกะเฮิร์ตซ์ จากนั้นบริเวณปลายคอบจะเกิดสนามแม่เหล็กเป็นผลให้เกิดการชักนำให้เกิดกระแสไฟฟ้า (Eddy current) แก๊สอาร์กอนที่ผ่านเข้าไปนั้นไม่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง จึงจำเป็นต้องทำให้เป็นตัวนำด้วยการทำให้เกิด สปาร์คหรือปล่อยประจุไฟฟ้าจากเทสลา (Tesla discharge) ให้ผ่านแก๊สอาร์กอนเสียก่อน เพื่อทำให้แก๊สอาร์กอนเกิดไอออนไนซ์ได้อิเล็กตรอนเกิดขึ้น สนามแม่เหล็กทำหน้าที่เร่งให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เร็วขึ้น ประกอบกับมีท่อทองแดงทำหน้าที่เป็นขดลวด ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานเพิ่มขึ้น เรียกว่าเกิด "Inductive Coupling" อิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงนี้จะชนกับอะตอมของแก๊สอาร์กอนต่อไป ได้อิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาลูกโซ่ เกิดเป็นพลาสมา จึงเรียกเทคนิคนี้ว่า Inductive coupled plasma การปล่อยประจุจากพลาสมานี้จะให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 1000-10000 K และมีความเสถียรดีเมื่อใช้กำลังไฟ 1-2 kW



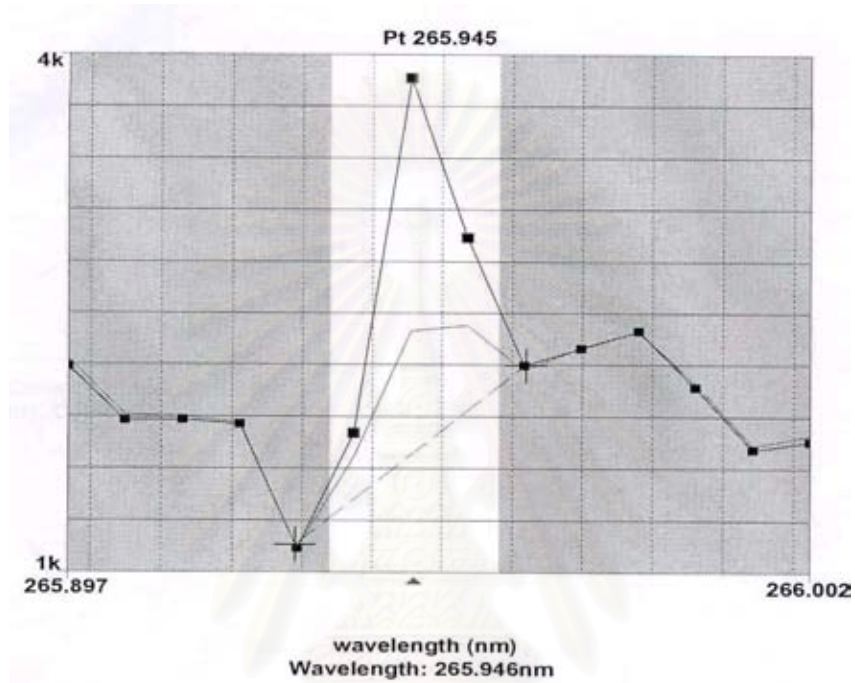
รูป ๗1 (ก) แสดงส่วนประกอบและ (ข) บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาในเครื่อง Inductive coupled plasma spectroscopy (ICPS) [Akbar, 1998]

สารละลายที่จะทำการวิเคราะห์จะถูกส่งเข้าเครื่อง โดยจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปละอองลอย (Aerosol) โดยกระบวนการ nebulization จากนั้นสารละลายตัวอย่างที่อยู่ในรูปละอองจะถูกพาเข้าสู่พลาสมาบริเวณคบ (Torch) ซึ่งทำให้ตัวอย่างแห้งกลายเป็นไอ และแตกตัวเป็นอะตอม จากนั้นอะตอมหรือไอออนที่ถูกกระตุ้น (Excited) จะเปล่งแสงที่มีลักษณะเฉพาะของธาตุนั้นๆออกมา แสงที่เกิดขึ้นจะส่งไปยังเครื่องสเปกโตรมิเตอร์เพื่อแยกเฉพาะแสงที่มีความยาวคลื่นที่ต้องการ แล้วส่งผ่านไปตกกระทบบนตัววัด (Detector) เพื่อแปรผลออกมาเป็นสัญญาณที่สามารถเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นได้ โดยจะควบคุมระบบและเก็บข้อมูลด้วยคอมพิวเตอร์

การวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพด้วยเทคนิค ICP สามารถทำการวิเคราะห์ได้รวดเร็ว ความแม่นยำสูง ใช้ปริมาณตัวอย่างน้อย และวิเคราะห์สารผสมได้ ในการทำคุณภาพวิเคราะห์สามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบเส้นสเปกตรัม (Spectral line) ที่วิเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับของสารมาตรฐาน ซึ่งอาจมีมากับโปรแกรมของเครื่องมือ ก็สามารถบอกได้ว่าสารตัวอย่างมีธาตุใดเป็นองค์ประกอบบ้าง สำหรับการทำให้ปริมาณวิเคราะห์ ควรให้ความสำคัญในการเตรียมสารละลายมาตรฐาน และการควบคุมตัวแปรต่างๆ ในการทดลองให้เหมาะสมกับตัวอย่างที่ใช้ ร้อยละความคลาดเคลื่อนควรอยู่ในช่วง $\pm 1-5$

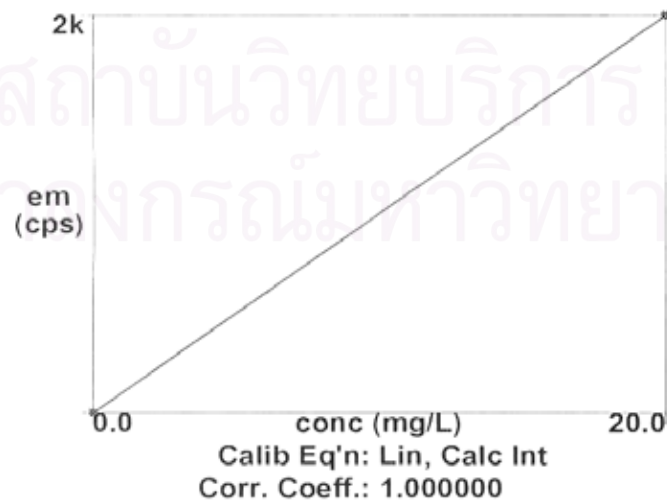
ข้อดีของเทคนิค ICPS คือให้อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 10000 K ทำให้สารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์สามารถอยู่ในพลาสมาได้นานพอ และสามารถแตกตัวเกิดเป็นอะตอมหรือไอออนได้ดี การเกิด Matrix และ Interelement effect มีน้อย โดยเฉพาะเมื่ออยู่ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ทำให้อะตอมอิสระที่เกิดขึ้นในพลาสมามีช่วงชีวิต (Life time) ยาวขึ้น อุณหภูมิสูงสามารถลดการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ และการเกิด Self-absorption อีกทั้งแก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยจึงปลอดภัยไม่มีการระเบิดเกิดขึ้น

ข-2 การคำนวณปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน



รูปที่ ข2 ช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โลหะแพลทินัม

Pt 265.945



รูปที่ ข3 Calibration curve ในการคำนวณปริมาณแพลทินัมในสารละลาย

การคำนวณจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP

ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนเยื่อแผ่น = แพลทินัมเริ่มต้น - แพลทินัมที่เหลือในสารละลาย

ข้อมูลจากการพอกพูนแพลทินัมที่ 1 mg/cm^2

ปริมาณแพลทินัมในสารละลายเริ่มต้น 5.0 mg/250 ml
(20ppm)

ปริมาณสารละลายที่นำไปวิเคราะห์ 20 ml

ปริมาณสารละลายจริงที่ใช้ในกระบวนการ 250 ml

ปริมาณแพลทินัมที่เหลือในสารละลาย (ที่วัดได้) 3.139 mg/L

ปริมาณแพลทินัมในสารละลาย 3.139 mg/L คิดเป็น 0.785 mg/250 ml

\therefore ปริมาณแพลทินัมบนเยื่อแผ่น = $5 - 0.785 = 4.216 \text{ mg/5 cm}^2$
หรือ = 0.843 mg/cm^2

% Pt ที่เหลือในสารละลาย = $\frac{(0.785)(100)}{(5)} = 15.694\%$

\therefore % Pt ที่พอกพูนบนเยื่อแผ่น = $100 - 15.694 = 84.30$

โดยข้อมูลการพอกพูนแพลทินัมแสดงดังตารางที่ ข1-ข4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ข1 ปริมาณแพลทินัมเมื่อพอกพูนโดยใช้ไฮดรอกซีนเป็นสารรีดิวซ์ที่เวลาต่างๆ

ระยะเวลาในการทำ Electroless deposition		ปริมาณ Pt ที่เหลือใน สารละลาย mg/l	ปริมาณ Pt ที่คำนวณได้ mg/ 250 ml H ₂ O	% Pt ที่เหลือ ในสารละลาย	% Pt ที่เคลือบเกาะบน ผิวชิ้นงาน	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 5 cm ²	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 1 cm ²	เฉลี่ย
30 นาที	ด้านที่ 1	5.762	1.441	28.810	71.190	3.560	0.712	0.708
		5.923	1.481	29.615	70.385	3.519	0.704	
	ด้านที่ 2	5.221	1.305	26.105	73.895	3.695	0.739	0.744
		5.014	1.254	25.070	74.930	3.747	0.749	
45 นาที	ด้านที่ 1	5.202	1.3005	26.01	73.990	3.700	0.740	0.738
		5.282	1.3205	26.41	73.590	3.680	0.736	
	ด้านที่ 2	3.911	0.97775	19.555	80.445	4.022	0.804	0.807
		3.804	0.951	19.02	80.98	4.049	0.810	
60 นาที	ด้านที่ 1	4.802	1.2005	24.01	75.99	3.800	0.760	0.757
		4.914	1.229	24.570	75.430	3.772	0.754	
	ด้านที่ 2	3.416	0.854	17.080	82.920	4.146	0.829	0.834
		3.226	0.807	16.130	83.870	4.194	0.839	
90 นาที	ด้านที่ 1	4.625	1.156	23.125	76.875	3.844	0.769	0.762
		4.881	1.220	24.405	75.595	3.780	0.756	
	ด้านที่ 2	3.438	0.860	17.190	82.810	4.141	0.828	0.835
		3.156	0.789	15.780	84.220	4.211	0.842	

ตาราง ข2 ปริมาณแพลทินัมเมื่อพอกพูนโดยใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์ที่เวลาต่างๆ

ระยะเวลาในการทำ		ปริมาณ Pt ที่เหลือใน สารละลาย mg/l	ปริมาณ Pt ที่คำนวณได้ mg/ 250 ml H ₂ O	% Pt ที่เหลือ ในสารละลาย	% Pt ที่เคลือบเกาะบน ผิวชิ้นงาน	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 5 cm ²	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 1 cm ²	เฉลี่ย
30 นาที	ด้านที่ 1	4.882	1.221	24.410	75.590	3.780	0.756	0.753
		5.014	1.254	25.070	74.930	3.747	0.749	
	ด้านที่ 2	4.614	1.154	23.070	76.930	3.847	0.769	0.772
		4.507	1.127	22.535	77.465	3.873	0.775	
45 นาที	ด้านที่ 1	4.238	1.059	21.190	78.810	3.941	0.788	0.785
		4.367	1.091	21.835	78.165	3.908	0.782	
	ด้านที่ 2	3.714	0.928	18.570	81.430	4.072	0.814	0.812
		3.804	0.951	19.020	80.980	4.049	0.810	
60 นาที	ด้านที่ 1	3.884	0.971	19.420	80.580	4.029	0.806	0.803
		3.991	0.998	19.955	80.045	4.002	0.800	
	ด้านที่ 2	3.416	0.854	17.080	82.920	4.146	0.829	0.834
		3.226	0.807	16.130	83.870	4.194	0.839	
90 นาที	ด้านที่ 1	3.746	0.937	18.730	81.270	4.064	0.813	0.811
		3.802	0.951	19.010	80.990	4.050	0.810	
	ด้านที่ 2	3.248	0.812	16.240	83.760	4.188	0.838	0.839
		3.156	0.789	15.780	84.220	4.211	0.842	

ตาราง ข3 ร้อยละการพอกพูนแพลทินัมเมื่อความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ไฮดรอกซีนเป็นสารรีดิวซ์

ปริมาณแพลทินัม ที่ต้องการพอกพูน (mg/cm ²)		ปริมาณ Pt ที่เหลือใน สารละลาย (mg/l)	ปริมาณ Pt ที่คำนวณได้ (mg/ 250 ml H ₂ O)	% Pt ที่เหลือ ในสารละลาย	% Pt ที่เคลือบเกาะบน ผิวชิ้นงาน	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 5 cm ²	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 1 cm ²	เฉลี่ย
1.0 mg/cm ²	ด้านที่ 1	4.382	1.096	21.910	78.090	3.905	0.781	0.791
		4.285	1.071	21.425	78.575	3.929	0.786	
	ด้านที่ 2	4.114	1.029	20.570	79.430	3.972	0.794	
		3.946	0.987	19.730	80.270	4.014	0.803	
0.8 mg/cm ²	ด้านที่ 1	3.114	0.779	19.4625	80.538	3.222	0.644	0.648
		3.352	0.838	20.95	79.050	3.162	0.632	
	ด้านที่ 2	2.748	0.687	17.175	82.825	3.313	0.663	
		2.931	0.733	18.31875	81.68125	3.267	0.653	
0.5 mg/cm ²	ด้านที่ 1	1.284	0.321	12.84	87.16	2.179	0.436	0.447
		1.164	0.291	11.640	88.360	2.209	0.442	
	ด้านที่ 2	0.942	0.236	9.420	90.580	2.265	0.453	
		0.876	0.219	8.760	91.240	2.281	0.456	
0.25 mg/cm ²	ด้านที่ 1	0.516	0.129	10.320	89.680	1.121	0.224	0.227
		0.686	0.172	13.720	86.280	1.079	0.216	
	ด้านที่ 2	0.258	0.065	5.160	94.840	1.186	0.237	
		0.347	0.087	6.940	93.060	1.163	0.233	

ตาราง ข4 ร้อยละการพอกพูนแพลทินัมเมื่อความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์

ปริมาณแพลทินัม ที่ต้องการพอกพูน (mg/cm ²)		ปริมาณ Pt ที่เหลือใน สารละลาย (mg/l)	ปริมาณ Pt ที่คำนวณได้ (mg/ 250 ml H ₂ O)	% Pt ที่เหลือ ในสารละลาย	% Pt ที่เคลือบเกาะบน ผิวชิ้นงาน	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 5 cm ²	ปริมาณ Pt จริง ต่อพื้นที่ 1 cm ²	เฉลี่ย
1.0 mg/cm ²	ด้านที่ 1	3.677	0.919	18.385	81.615	4.081	0.816	0.828
		3.874	0.969	19.370	80.630	4.032	0.806	
	ด้านที่ 2	3.054	0.764	15.270	84.730	4.237	0.847	
		3.156	0.789	15.780	84.220	4.211	0.842	
0.5 mg/cm ²	ด้านที่ 1	1.284	0.321	12.84	87.16	2.179	0.436	0.450
		1.173	0.293	11.730	88.270	2.207	0.441	
	ด้านที่ 2	0.719	0.180	7.190	92.810	2.320	0.464	
		0.821	0.205	8.210	91.790	2.295	0.459	
0.25 mg/cm ²	ด้านที่ 1	0.134	0.034	2.680	97.320	1.217	0.243	0.245
		0.146	0.037	2.920	97.080	1.214	0.243	
	ด้านที่ 2	0.082	0.021	1.640	98.360	1.230	0.246	
		0.073	0.018	1.460	98.540	1.232	0.246	

ภาคผนวก ค

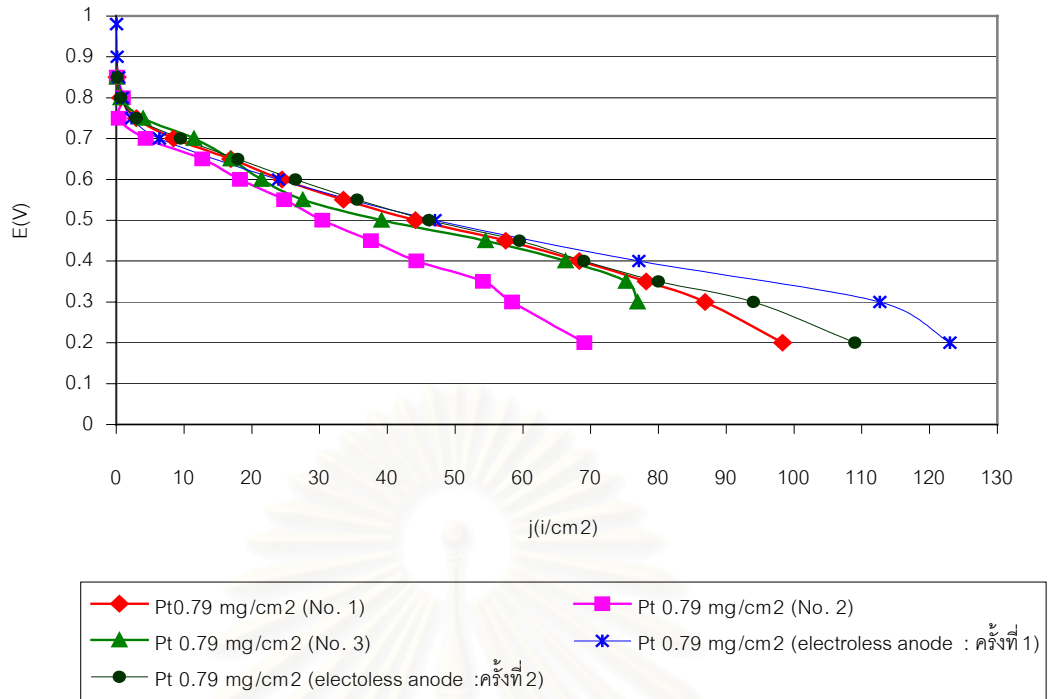
ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ค-1 หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากการพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้ไฟฟ้าโดยมีไฮโดรเจนเป็นสารรีดิวซ์

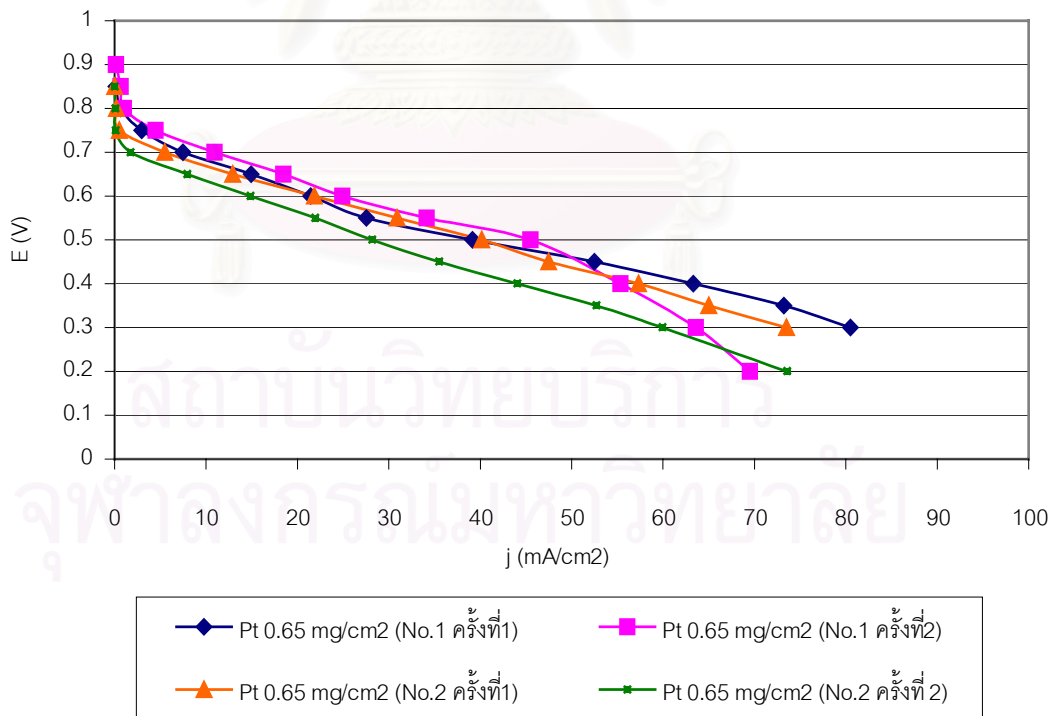
ตาราง ค1 ผลการทดสอบประสิทธิภาพ MEA ที่พอกพูนแพลทินัมโดยใช้ไฮโดรเจนเป็นสารรีดิวซ์

Platinum loading (mg/cm ²)	Sample number	Maximum power (W)	Cell voltage at Power _{max} (V)	Current density at Power _{max} (mA/cm ²)
0.79 (anode side)	No. 1 ครั้งที่ 1	0.170	0.30	112.70
	No. 1 ครั้งที่ 2	0.154	0.40	84.79
0.79 (both sides)	No. 1 ครั้งที่ 1	0.140	0.40	78.20
	No. 2 ครั้งที่ 1	0.095	0.35	54.12
	No. 3 ครั้งที่ 1	0.132	0.35	66.32
0.65 (both sides)	No. 1 ครั้งที่ 1	0.130	0.40	73.20
	No. 1 ครั้งที่ 2	0.112	0.35	55.32
	No. 2 ครั้งที่ 1	0.118	0.30	57.23
	No. 2 ครั้งที่ 2	0.092	0.30	52.67
0.45 (both sides)	No. 1 ครั้งที่ 1	0.088	0.40	44.30
	No. 1 ครั้งที่ 2	0.077	0.40	38.78
	No. 2 ครั้งที่ 1	0.079	0.30	36.80
	No. 3 ครั้งที่ 1	0.073	0.30	34.98
0.23 (both sides)	No. 1 ครั้งที่ 1	0.027	0.50	10.90
	No. 1 ครั้งที่ 2	0.026	0.40	13.27
	No. 2 ครั้งที่ 1	0.024	0.40	12.27
	No. 2 ครั้งที่ 2	0.027	0.40	15.27

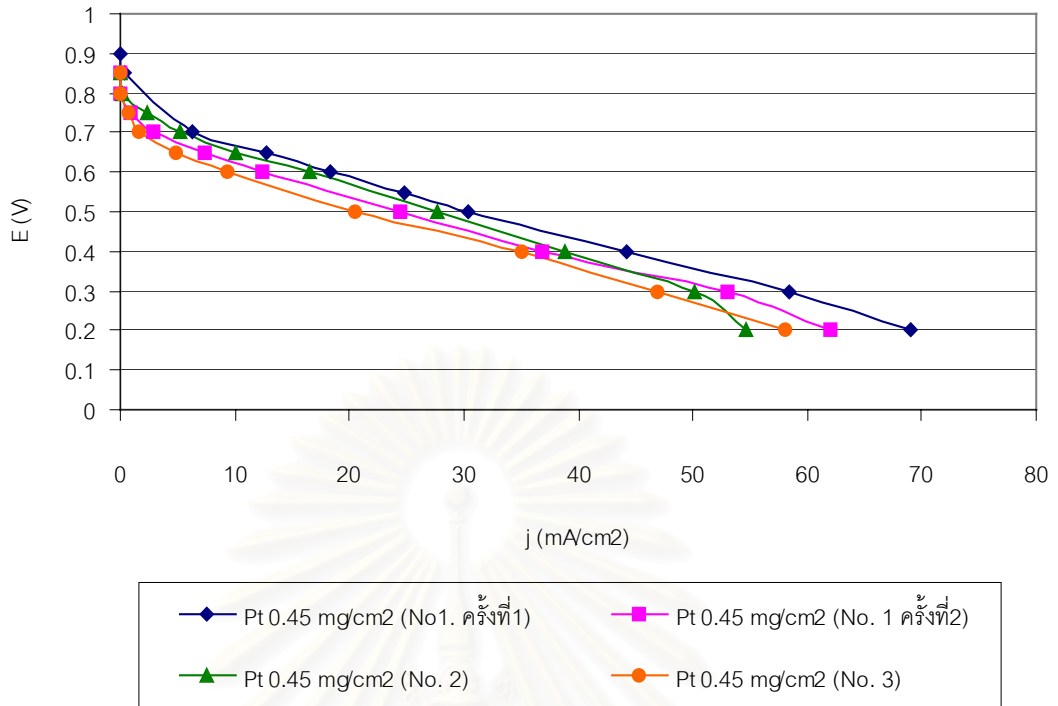
หมายเหตุ ข้อมูลที่ใช้เปรียบเทียบในบทที่ 4 ได้เสนอผลการทดสอบประสิทธิภาพที่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าสูงสุดของ MEA แต่ละชนิด



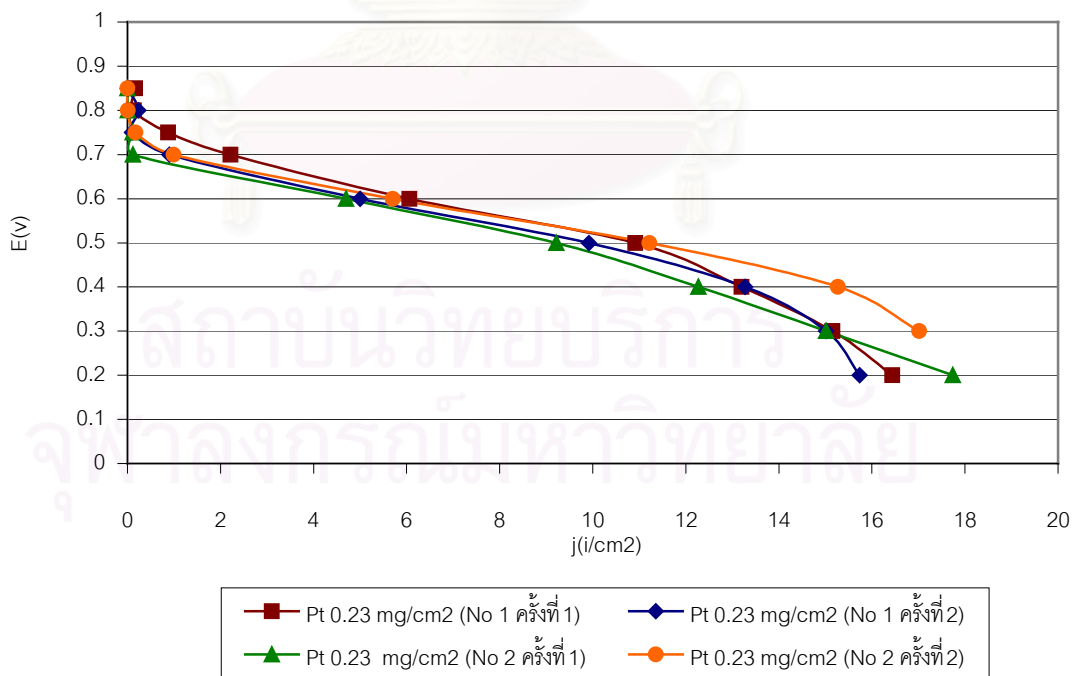
รูปที่ ค1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.79 mg/cm²



รูปที่ ค2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.65 mg/cm²



รูปที่ ๓3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.45 mg/cm²



รูปที่ ๓๔ ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.23 mg/cm²

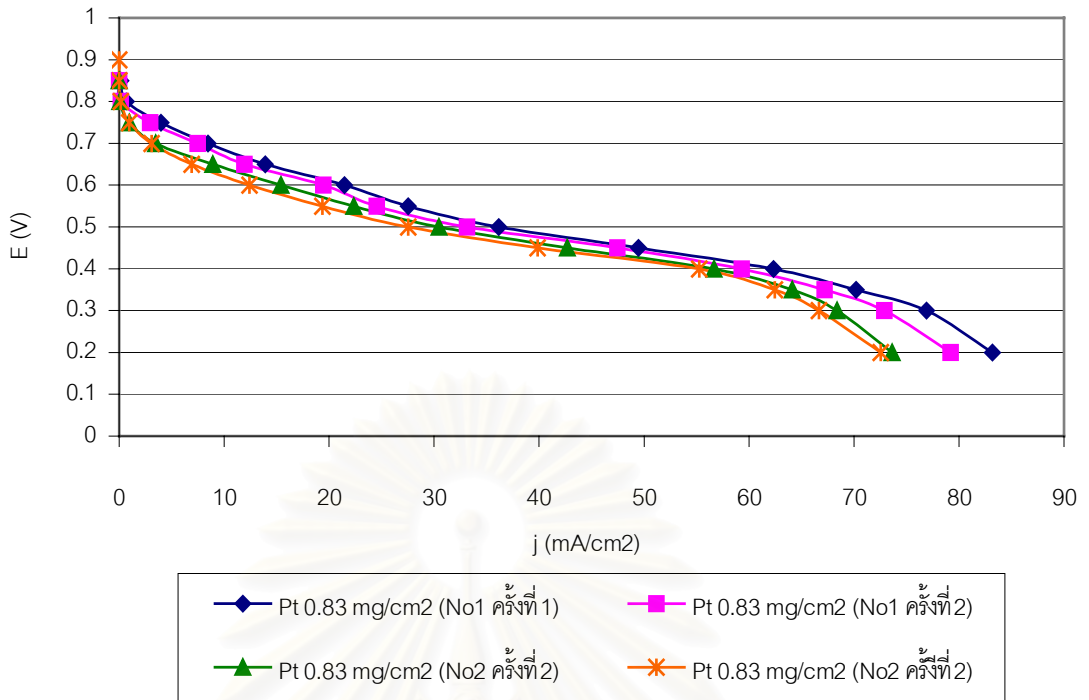
ค-2 หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากการพอกพูนแพลทินัมโดยไม่ใช้ไฟฟ้าโดยมีโซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์

ตาราง ค2 ผลการทดสอบประสิทธิภาพ MEA ที่พอกพูนแพลทินัมโดยใช้โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์เป็นสารรีดิวซ์

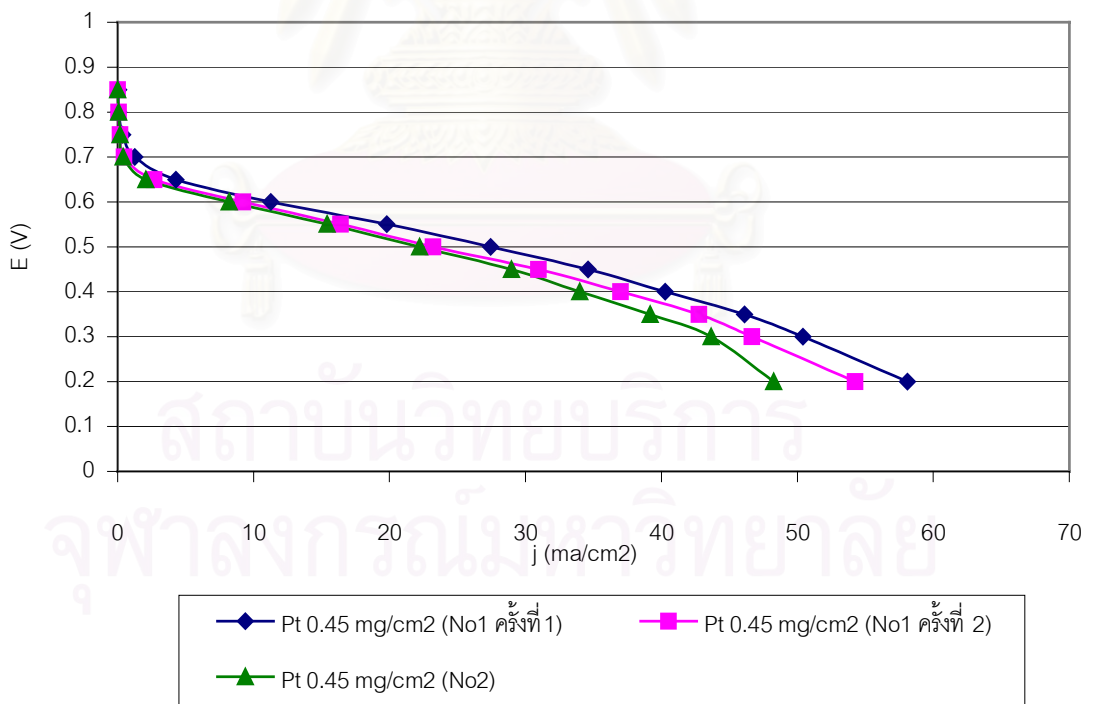
Platinum loading (mg/cm ²)	Sample number	Maximum power (W)	Cell voltage at Power _{max} (V)	Current density at Power _{max} (mA/cm ²)
0.83 (both sides)	No. 1 ครึ่งที่ 1	0.125	0.40	62.30
	No. 1 ครึ่งที่ 2	0.118	0.40	59.32
	No. 2 ครึ่งที่ 1	0.113	0.40	56.65
	No. 2 ครึ่งที่ 2	0.110	0.40	55.25
0.45 (both sides)	No. 1 ครึ่งที่ 1	0.080	0.40	40.28
	No. 1 ครึ่งที่ 2	0.075	0.35	42.75
	No. 2 ครึ่งที่ 1	0.068	0.35	39.18
0.25 (both sides)	No. 1 ครึ่งที่ 1	0.027	0.50	10.92
	No. 1 ครึ่งที่ 2	0.026	0.40	13.27
	No. 2 ครึ่งที่ 1	0.024	0.40	12.27

หมายเหตุ ข้อมูลที่ใช้เปรียบเทียบในบทที่ 4 ได้เสนอผลการทดสอบประสิทธิภาพที่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าสูงสุดของ MEA แต่ละชนิด

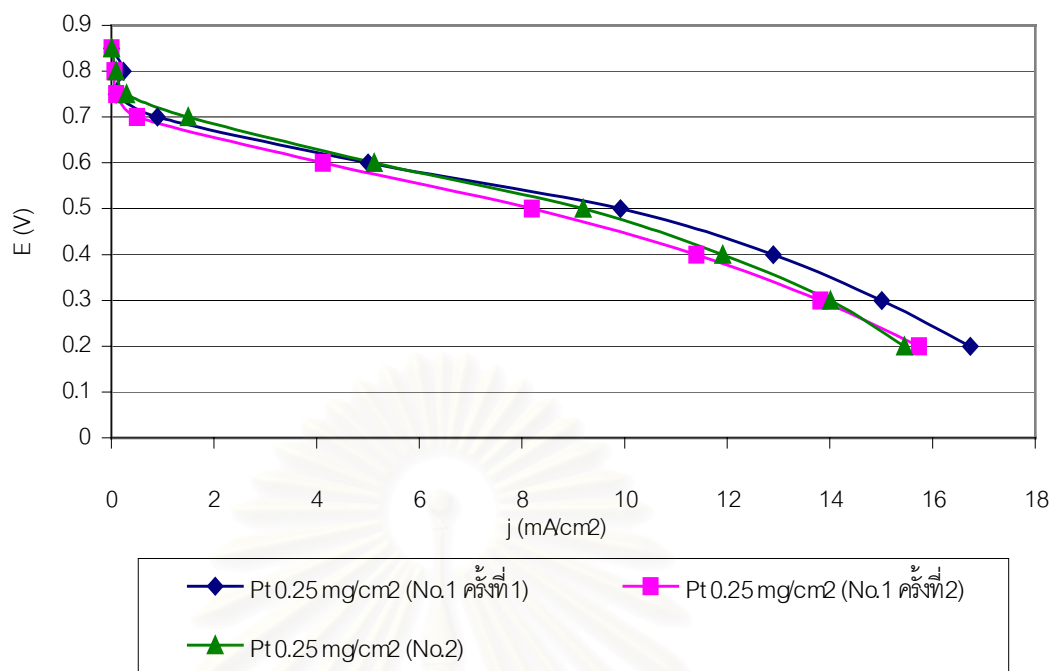
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ค5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.83 mg/cm²



รูปที่ ค6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.45 mg/cm²



รูปที่ ค7 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณแพลทินัม 0.25 mg/cm²

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว วันนورا หาภูมิ เกิดวันที่ 29 เมษายน 2523 ที่จังหวัดปทุมธานี สำเร็จการศึกษาในระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสารวิทยา จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย