

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง และวิวัฒนาการของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นเซลล์กัลวานิกชนิดหนึ่งที่มีสารตั้งต้นของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์อยู่ในรูปของแก๊สที่ป้อนเข้าไปในเซลล์แบบต่อเนื่อง เมื่อสารเหล่านี้ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาก็จะมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น เชื้อเพลิงที่นำมาใช้ในเซลล์ชนิดนี้ ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ในปี ค.ศ. 1802 Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กรดไนตริกเป็นสารพาประจุ (Electrolyte) แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1884 Grove ได้ประสบความสำเร็จในการสร้างเซลล์ไฮโดรเจน-ออกซิเจน ซึ่งได้รายงานผลการค้นคว้าใน “Gaseous Voltaic Battery” ซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาของออกซิเจนและไฮโดรเจนในการผลิตน้ำและให้กระแสไฟฟ้าออกมาในปริมาณมากพอที่จะทำให้คนขนาดเจ็บได้ถ้าถูกช็อต

ต่อมาในปี ค.ศ. 1921 Baur ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้อุณหภูมิสูง (High temperature cell) เมื่อใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนดและใช้ออกไซด์ของเหล็กเป็นขั้วแคโทด และสารคาร์บอเนตของแอลคาไลน์หลอมเหลว (Molten alkaline carbonate) เป็นสารพาประจุ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามยังคงพบปัญหาทางด้านวัสดุที่ใช้ในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากความยากลำบากในการกำจัดกากถลุง (Slag) ที่เกิดขึ้นนั่นเอง

จากนั้นนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรชาวอังกฤษได้ทำการปรับปรุงค้นคว้าเซลล์เชื้อเพลิงในห้องทดลองอย่างต่อเนื่อง จนใน ค.ศ. 1959 Bacon และ Frost จากมหาวิทยาลัยเคมบริดจ์ ได้ประกาศว่าสามารถปรับปรุงและสร้างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังขนาด 6 กิโลวัตต์ ซึ่งเพียงพอที่จะใช้ในการขับเคลื่อนสินค้า เลื่อยไฟฟ้าและเครื่องเชื่อมไฟฟ้า ซึ่งในเวลาใกล้เคียงกันนั้น (เดือนตุลาคม ค.ศ. 1959) ทางสหรัฐอเมริกา โดย Ibrig จากบริษัท Allis-Chalmers ได้ติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงให้กับรถแทรกเตอร์ที่มีกำลัง 20 แรงม้าได้เป็นผลสำเร็จ

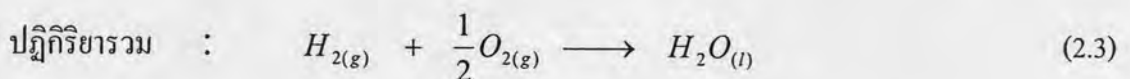
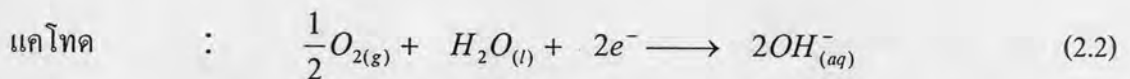
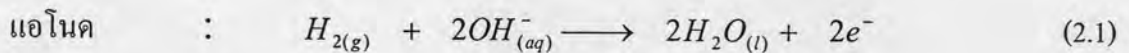
จากการพัฒนาในอดีตที่มีผู้ให้ความสนใจเพียงเล็กน้อยแค่ 2-3 กลุ่ม จนในเวลาต่อมามีผู้ให้ความสนใจมากมาย และมีการพัฒนาอย่างไม่หยุดยั้ง จนในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงถูกพัฒนาให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ และยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์เผาไหม้ประมาณ 1-3 เท่า

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้เป็นหลายแบบขึ้นอยู่กับสารที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน เซลล์เชื้อเพลิงโพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น และชนิดที่เป็นที่นิยมใช้คือ เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาในเซลล์แล้วจะให้กระแสไฟฟ้า น้ำบริสุทธิ์ และความร้อน นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษ เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย

### 2.1.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

การจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การจำแนกตามชนิดของแก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์ การจำแนกตามช่วงของอุณหภูมิ และการจำแนกตามชนิดของสารพา-ประจุ ซึ่งในหัวข้อนี้จะขอเสนอการจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของสารพาประจุที่ใช้ได้แก่

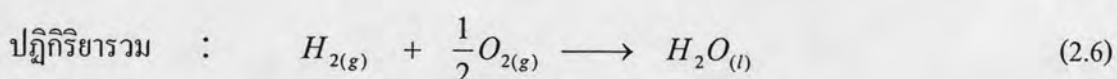
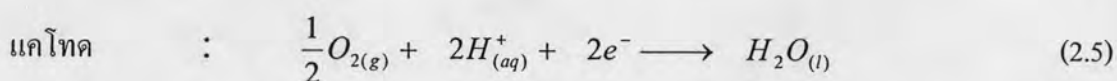
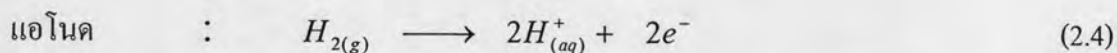
**2.1.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)** เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้เริ่มมีการพัฒนามาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1932 และถูกพัฒนาจนสามารถสร้างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังการผลิต 5 กิโลวัตต์ ได้สำเร็จในปี ค.ศ. 1952 ซึ่งสารพาประจุที่ใช้จะเป็นแบบด่าง ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะที่ไม่ใช่พวกโลหะมีตระกูลได้ แต่ยังคงให้สมรรถนะในการทำงานที่แตกต่างไม่มากนักเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล สำหรับปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะเขียนได้คือ



สารพาประจุที่ใช้คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากสารละลายนี้มีคุณสมบัติในการนำประจุได้สูงที่สุดในบรรดาสารไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์ โดยจะใช้สารที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 30 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการนำประจุ และอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์จะอยู่ที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส

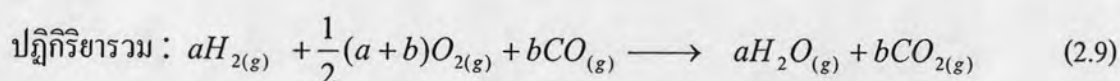
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เคยถูกใช้ในโครงการอวกาศของสหรัฐในช่วงปี 1960 แต่เนื่องจากระบบไวต่อการปนเปื้อนมาก จึงต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์เท่านั้น ทำให้ระบบมีราคาสูงมาก ไม่สามารถนำมาขายในท้องตลาดได้

**2.1.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)** เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีแวนไดเนียมที่จะถูกนำไปใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดเล็ก เนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่าแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอม ทำให้ต้องใช้เวลาในการอุ่นระบบที่นานกว่า จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในรถยนต์ แต่สามารถทำงานได้ต่อเนื่องถึง 40,000 ชั่วโมง สำหรับหลักการงานหรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น มีดังนี้



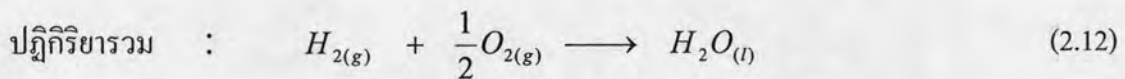
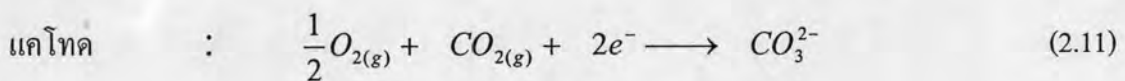
โดยสารพาประจุที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้คือกรดฟอสฟอริก ซึ่งมีอุณหภูมิการทำงานที่ 170-200 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ยังทำให้สารพาประจุยังคงมีเสถียรภาพอยู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นโลหะมีตระกูล

**2.1.1.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)** เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมในการนำมาใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มาก ในขณะที่เดียวกันก็ยังผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงออกมาซึ่งสามารถนำไปใช้ในการปั่นกังหันแก๊สเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย เนื่องจากเซลล์ไฟฟ้านี้ทำงานที่อุณหภูมิที่สูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้มีปัญหาเรื่องเสถียรภาพ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ ทั้งสารพาประจุและขั้วอิเล็กโทรดมักทำมาจากวัสดุประเภทเซรามิกจำพวกออกไซด์ของแข็ง เช่น Yttria หรือ Zirconia ซึ่งวัสดุเหล่านี้จะสามารถเป็นตัวนำประจุได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส นั่นเอง

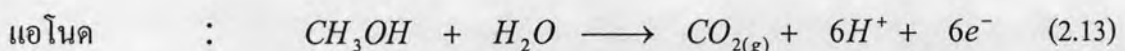
**2.1.1.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC)** เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกประเภทหนึ่งที่เหมาะสมสำหรับสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ แต่เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าคือที่ประมาณ 600 องศาเซลเซียส และยังสามารถให้อิออนน้ำความดันสูงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย และเนื่องจากสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทำให้ไม่ต้องใช้วัสดุพิเศษ จึงทำให้ระบบนี้ใช้งบประมาณที่น้อยกว่า สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น มีดังนี้



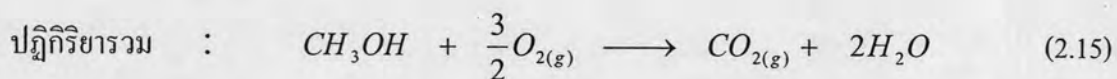
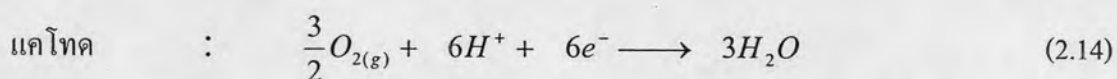
ของผสมของเกลือลิเทียมคาร์บอเนตกับเกลือโปแตสเซียมคาร์บอเนตที่เกาะอยู่บนตัวกลาง ลิเทียมอะลูมินา ( $LiAlO_2$ ) จะถูกใช้เป็นสารพาประจุในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ โดยอุณหภูมิการทำงานจะอยู่ที่ 500-700 องศาเซลเซียส

**2.1.1.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)** เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ได้รับความนิยมและจะถูกนำไปใช้ในรถยนต์หรืออุปกรณ์พกพาต่าง ๆ ในอนาคต ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้อต่อไป

**2.1.1.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell, DMFC)** เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจเช่นกัน เนื่องจากใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ซึ่งเมทานอลสามารถจัดเก็บได้ง่าย เคลื่อนย้ายได้สะดวกและมีความปลอดภัยกว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้







เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิในการทำงานที่ประมาณ 90 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความเหมาะสมที่จะนำมาปรับใช้ในอุปกรณ์เคลื่อนที่และอุปกรณ์ไร้สายต่างๆ อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณขั้วแอโนดและขั้วแคโทดเกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้า จึงต้องมีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นต่อไป

สำหรับตารางที่ 2.1 จะสรุปลักษณะการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

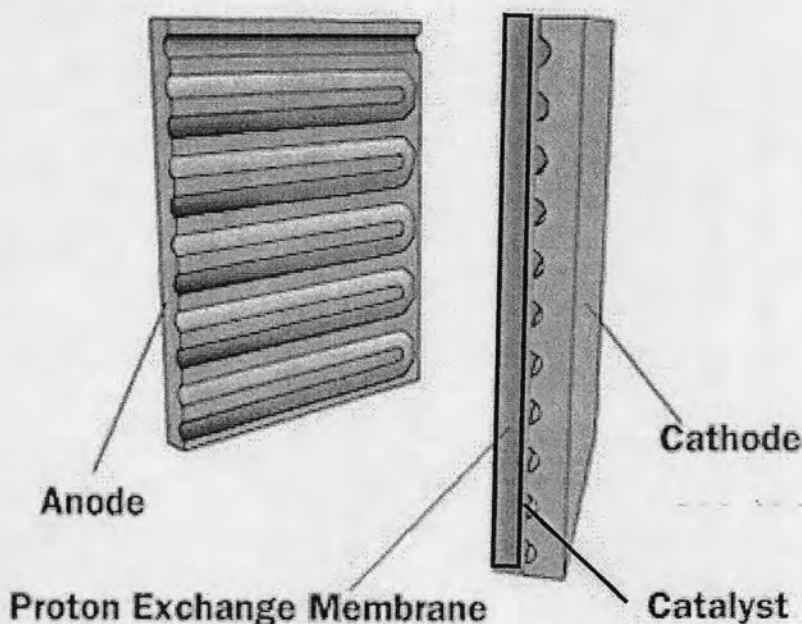
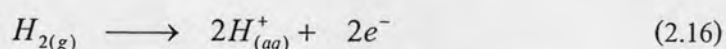
ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ประจุเคลื่อนที่	อุณหภูมิในการทำงาน (องศาเซลเซียส)	หมายเหตุ
ชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC)	$OH^-$	50-200	ใช้ในยานขนส่งอวกาศ
ชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)	$H^+$	170-200	สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้สูงถึง 200 กิโลวัตต์
ชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)	$O^{2-}$	500-1000	เหมาะสำหรับระบบทุกขนาด
ชนิดคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, CFC)	$CO_3^{2-}$	500-700	เหมาะสำหรับระบบขนาดกลางไปจนถึงขนาดใหญ่
ชนิดพีอีเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEM)	$H^+$	50-100	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ
ชนิดเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell, DMFC)	$H^+$	90	เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ

## 2.2 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเซลล์

โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเซลล์ แบ่งออกเป็น 4 ส่วนใหญ่ๆ ได้แก่

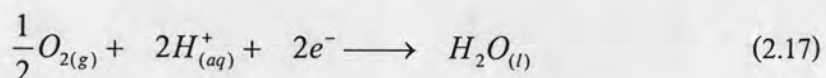
### 2.2.1 ขั้วไฟฟ้า (Electrode) [3,4]

โดยปกติแล้วในเซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) ซึ่งขั้วแอโนดจะทำหน้าที่เป็นขั้วลบ โดยที่บริเวณขั้วไฟฟ้าจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนผิวหน้าด้านหนึ่งซึ่งประกบอยู่กับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ในขณะที่อีกด้านหนึ่งจะติดกับช่องที่ป้อนแก๊สที่ป้อนเข้าระบบ ขั้วแอโนดจะทำการผลิตและส่งอิเล็กตรอนกับโปรตอนจากแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าระบบดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2.16)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเซลล์ [5]

ในขณะที่ขั้วแคโทดจะทำหน้าที่เป็นขั้วบวก มีลักษณะเช่นเดียวกับขั้วแอโนด แต่ที่ขั้วนี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้ามาในระบบ ซึ่งออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยากับโปรตอนที่มาจกขั้วแอโนด และอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและความร้อน ดังแสดงในสมการปฏิกิริยาที่ (2.17)



ขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขั้วไฟฟ้าต้องมีความต้านทานต่ำหรือความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าสูง และมีความพรุนสูง เนื่องจากความพรุนของขั้วไฟฟ้าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊สจากชั้นแก๊สไปยังบริเวณผิวหน้าสัมผัสระหว่างชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารพาประจุ
2. การดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการดูดซับจะขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน

**2.2.1.1 ประเภทของขั้วไฟฟ้า** ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายประเภท ดังนี้

**2.2.1.1.1 ขั้วไฟฟ้าแบบพรุน (Porous electrode)** เป็นขั้วไฟฟ้าที่แก๊สสามารถแพร่ผ่านได้ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ผลิตจากวัสดุที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้า มีความบางและมีรูพรุน ข้อดีของขั้วไฟฟ้าพรุนคือสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าร้อยละ 90 และจะเกิดได้ดีมากขึ้นหากอิเล็กโทรไลต์บาง อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้มักมีความหนาอยู่ในช่วง 10-100 มิลลิเมตร ทั้งนี้ยังขึ้นกับความเรียบของพื้นผิว ลักษณะการกระจายตัวและความหนาของชั้นปฏิกิริยา การทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและบริเวณการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

**2.2.1.1.2 ขั้วไฟฟ้าแบบโลหะพรุน (Porous metal electrode)** ขั้วไฟฟ้าโลหะพรุนเกิดจากการเผาผงโลหะ โดยผงโลหะเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับความแข็งแรงของขั้วไฟฟ้าขึ้นกับกระบวนการผลิต ขนาดรูพรุนของขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าขั้วไฟฟ้าที่ได้จะต้องยอมให้แก๊สหรือสารพา-ประจุผ่าน

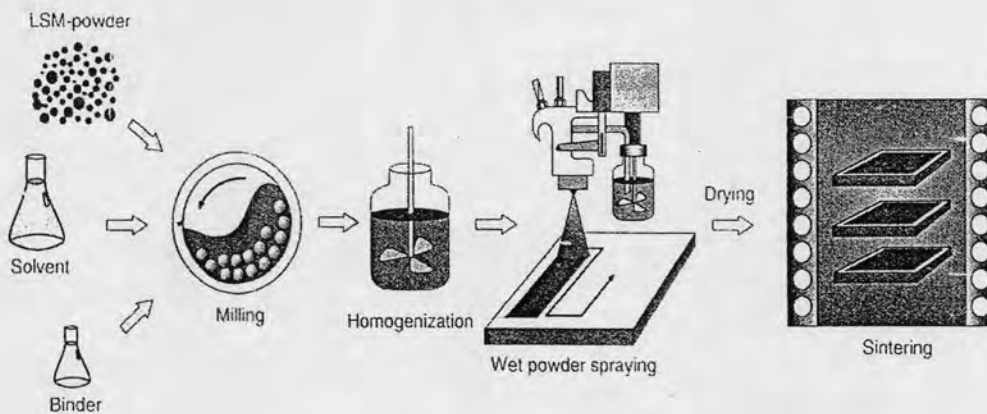
**2.2.1.1.3 ขั้วไฟฟ้าสกรีนแบบพรุน (Porous screen electrode)** เป็นขั้วไฟฟ้าที่อยู่ในกลุ่มขั้วไฟฟ้าแบบพรุน ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้เตรียมจากการผสมตัวรองรับที่นำกระแสไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบน้ำ เช่น แพลทินัมดำ โลหะอัลลอยด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า และในตัวเร่งปฏิกิริยายังผสมองค์ประกอบที่ไม่ชอบน้ำ เช่น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบ Porous screen เริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาและพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน

เมื่อผสมกันดีแล้วนำไปอัดเย็นทั้งสองข้างตัวรองรับ โดยใช้ความดัน 210-270 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปอัดด้วยความร้อนที่ความดัน 300-700 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 7.5 นาที ในขั้นสุดท้ายนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปประกบกับแผ่นเทฟลอน (Teflon) เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สและเพิ่มความไม่ชอบน้ำ โดยการอัดจะเป็นตัวกำหนดรูพรุนและความหนาของขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะส่งผลต่อความต้านทาน และการเคลื่อนที่ของแก๊ส อิเล็กตรอน และน้ำในขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้านิพนธ์นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสฟอริก และชนิดแอลคาไลน์

**2.2.1.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า [6]** การเตรียมขั้วไฟฟ้ามักมีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่ต้องการ และความยากง่ายในการเตรียม เช่น การพิมพ์หรือการระบาย (Printing or brushing) การสเปรย์ (Spray) การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แตกต่างกันออกไป โดยลักษณะการเตรียมและองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมจะมีผลต่อคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ได้ เช่น ความหนา ความพรุน การนำกระแสไฟฟ้า และความต้านทาน ซึ่งสมบัติดังกล่าวล้วนมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

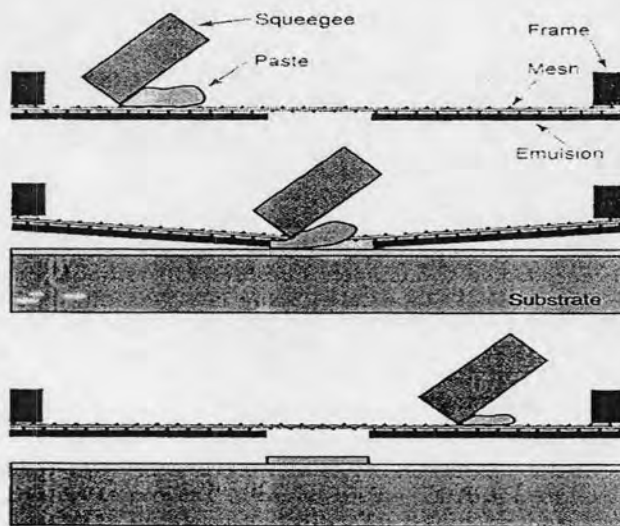
**2.2.1.2.1 การพ่นละออง (Spray)** กระบวนการพ่นละอองนี้สารละลายที่ใช้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีความละเอียดและผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับแผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอน ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพ่นละอองแสดงในรูปที่ 2.2 เริ่มจากการนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น แล้วนำไปพ่นบนตัวรองรับ ระหว่างการพ่นจะเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับหลังจากนั้นนำไประเหยให้แห้ง ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือวิธีนี้คือ ความหนืด (Viscosity) ของสารผสม ก่อนการพ่นละอองและระยะเวลาในการแห้ง (Drying time) ของตัวเร่งปฏิกิริยา





รูปที่ 2.2 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพ่นละออง [6]

2.2.1.2.2 การพิมพ์หรือการระบาย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพิมพ์หรือการระบายนี้ จะเริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำละลายและสารเคมีอื่นๆ เช่นเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพ่นละออง แต่สารผสมจะต้องมีความหนืดสูงกว่าการพ่นละออง และต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง จากนั้นจึงนำสารผสมไประบายบนแผ่นรองรับด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่ใช้ อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ แผ่นรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ กระจกคาร์บอน ผ้ายคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับขั้วไฟฟ้าจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการประกบขั้วไฟฟ้าเข้ากับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอน โดยมีขั้นตอนการเตรียมแสดงดังในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์หรือการระบาย [6]

**2.2.1.2.3 การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) [7]** การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า คือการทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานในที่นี้คือ กระดาษคาร์บอน โดยจุ่มกระดาษคาร์บอนลงในสารละลายซึ่งมักจะเป็นสารละลายของโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน โลหะที่พอกพูนควรจับบนขั้วไฟฟ้า (ตัวรองรับคาร์บอน) ได้แน่นและเรียบสม่ำเสมอ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่มีโลหะพอกพูนอยู่ไปล้างให้ปราศจากไอออนต่างๆ ทำให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก เมื่อการพอกพูนของโลหะบนขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในภาวะที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรจะลดลงจนเป็นศูนย์หรือมีค่าคงที่ที่น้อยมาก แม้ยังคงให้พลังงานแก่เซลล์ปฏิบัติการหรือการไหลของกระแสไฟฟ้าย่อมไม่เกิดขึ้นอีก ซึ่งควรต้องนำขั้วไฟฟ้าที่มีการพอกพูนของโลหะออกจากวงจรของเซลล์ก่อนนำแหล่งพลังงานไฟฟ้าออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผกผันของปฏิกิริยาซึ่งทำให้สารที่จับกับขั้วไฟฟ้าละลายกลับไปในสารละลาย

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อพื้นผิวของโลหะที่พอกพูนบนขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปพลังงานศักย์ที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้ามากเกินไป ซึ่งจะเป็นการเร่งการพอกพูนของสารทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบ การที่ไอออนในสารละลายมีการเคลื่อนไหวตลอดเวลาด้วยแรงกวนสารละลายหรือการหมุนของขั้วไฟฟ้า จะช่วยให้การพอกพูนของสารเป็นไปได้ดี สม่ำเสมอ การเพิ่มอุณหภูมิในสารละลายในระหว่างการพอกพูน มีส่วนช่วยการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเร่งการพอกพูนสารที่ขั้วไฟฟ้า แต่ทั้งนี้ขึ้นกับลักษณะและภาวะในการเกิดปฏิกิริยาของสาร สาเหตุหนึ่งของการทำให้การพอกพูนสารไม่เรียบหลุดง่ายเพราะเกิดแก๊สขึ้นระหว่างการพอกพูน การเกิดรีดักชันให้แก่ไฮโดรเจนหรือเกิดออกซิเดชันของน้ำให้แก่ออกซิเจนในระหว่างการพอกพูน ถึงแม้ว่าฟองแก๊สจะช่วยให้เกิดการพาประจุได้ดีขึ้นแต่ขณะเดียวกันก็สกัดกั้นการพอกพูนของสารบนขั้วไฟฟ้า ทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบและหลุดออกได้ง่าย

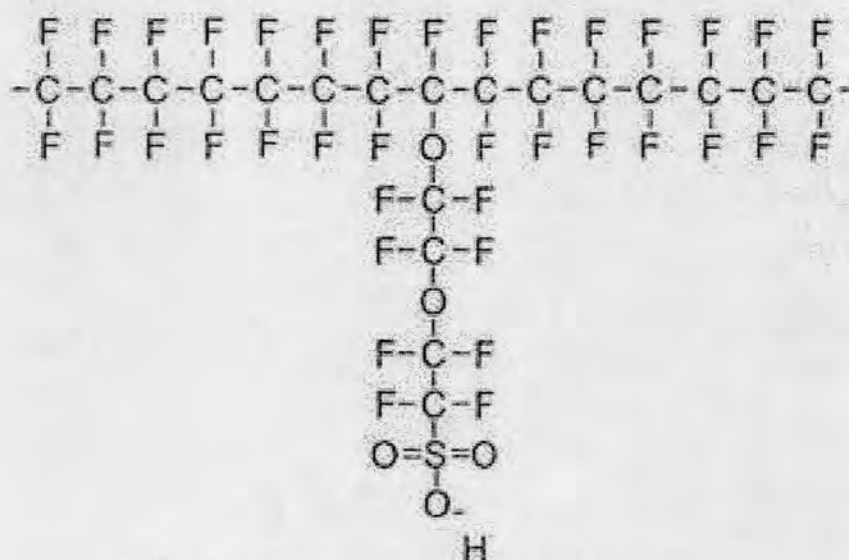
เมื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้วจะนำประกบเข้ากับเยื่อแผ่นด้วยวิธีการกดอัดด้วยความร้อน การประกบดังกล่าวจะต้องให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาและเยื่อแผ่นหรือสารพาประจุมากที่สุด

## 2.2.2 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane) [8]

เป็นส่วนที่มีความสำคัญเพราะเป็นบริเวณที่มีการเคลื่อนที่ของไอออนชนิดต่างๆ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มจะมีลักษณะเหมือนแผ่นพลาสติก ภายในจะประกอบไปด้วยโครงร่างของพอลิเมอร์ โดยจะมีประจุที่เคลื่อนที่อยู่ในสารละลายภายในช่องว่างในโครงร่างแห ในขณะที่ประจุตรงข้ามจะถูกยึดติดอยู่ตามโครงร่างแหหรืออาจเปรียบเทียบกับ

ฟองน้ำที่มีประจุคอยู่ตามเนื้อฟองน้ำและมีประจุตรงข้ามอยู่ในรูพรุนของฟองน้ำ และจะเห็นได้ว่า ประจุที่เคลื่อนที่อยู่ในสารละลายในร่างแหเหล่านี้สามารถแลกเปลี่ยนกับประจุชนิดเดียวกันที่อยู่ในสารละลายที่อยู่ภายนอกร่างแหได้โดยอาศัยกระบวนการแพร่ (Diffusion process) แบบผันกลับได้ (Reversible) เพื่อให้สามารถเคลื่อนที่เข้าและออกร่างแหได้

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนต โฟเนต ฟลูออ-โรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือฟลูออโรเอทิลีน (Fluoroethylene) ซึ่งโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของซัลโฟเนต โฟเนต ฟลูออโรเอทิลีน [8]

จากโครงสร้างของซัลโฟเนต โฟเนต ฟลูออโรเอทิลีนจะเห็นว่า มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอน ซึ่งความแข็งแรงของพันธะดังกล่าวทำให้พอลิเมอร์มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่า โมเลกุลของกรดซัลโฟนิกที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่  $\text{SO}_3^-$  ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่ดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ซัลโฟเนตกับโปรตอนอ่อน จึงทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ในเยื่อแผ่นได้

นอกจากเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุจะแบ่งตามชนิดของประจุแล้ว ยังสามารถแบ่งเป็นแบบเอกพันธ์ (Homogeneous) และแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) โดยเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุแบบเอกพันธ์จะมีเฉพาะเนื้อเรซิน (Resin) ยึดกันเป็นแผ่นบาง หรืออาจจะมีใยสังเคราะห์เสริมความแข็งแรงทำให้สามารถนำประจุได้ดีกว่าแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งเตรียมโดยการยึดเม็ดเรซินเข้าด้วยกันให้เป็นแผ่นด้วย พอลิเมอร์เฉื่อย (Inert polymer) เพื่อความแข็งแรง อย่างไรก็ตามในปัจจุบันนี้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุแบบเอกพันธ์ได้รับความนิยมมากกว่าเพราะความแข็งแรงและความทนทาน

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ควรมีสมบัติดังนี้

1. สามารถนำประจุได้ดี (High ionic conductivity)
2. มีมวลโมเลกุลสูงหรือเป็นพอลิเมอร์สายยาว เพราะจะทำให้ละลายน้ำได้ยาก และทนทานต่อสารเคมีได้ดี ซึ่งจะช่วยยืดอายุการใช้งานของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนได้
3. การถ่ายโอนน้ำควรจะทำได้น้อย เพื่อป้องกันไม่ให้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุด้านใดด้านหนึ่งแห้งเกินไป การที่แผ่นแลกเปลี่ยนประจุแห้งจะส่งผลทำให้การนำประจุลดลง หรือไม่ก็อาจเกิดการเปลี่ยนรูปร่างจนทำให้ผิวสัมผัสระหว่างแผ่นแลกเปลี่ยนประจุกับขั้วไฟฟ้าลดลง และหากปล่อยให้แห้งมากเกินไป ก็อาจทำให้เกิดเชื้อเพลิงเข้าทำปฏิกิริยากันโดยตรงได้
4. ยอมให้น้ำแพร่ผ่านข้ามเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุได้ดี เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในแผ่นแลกเปลี่ยนประจุ และเพื่อป้องกันไม่ให้แผ่นแลกเปลี่ยนประจุแห้ง
5. ยอมให้แก๊สซึมผ่านได้น้อย หรือไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่านเลย เพราะจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น และจะช่วยป้องกันการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์
6. ดูดซับน้ำในปริมาณที่พอเหมาะ โดยแผ่นแลกเปลี่ยนประจุสามารถขับน้ำออกจากแผ่นได้เมื่อมีปริมาณน้ำมาก และดูดซับเก็บไว้ภายในได้เมื่อมีปริมาณน้ำภายในแผ่นน้อย
7. มีความแข็งแรง และสามารถรับแรงได้พอสมควร
8. ผิวหน้าที่เป็นบริเวณแลกเปลี่ยนประจุต้องเรียบพอที่จะให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนกับขั้วอิเล็กโทรดมากมีพื้นที่มากๆ

### 2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [9]

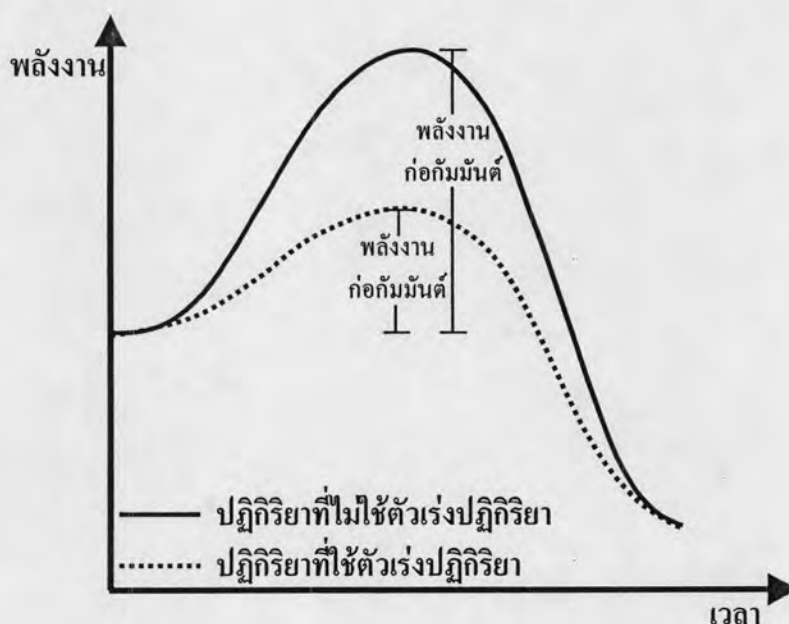
ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในบางปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ไม่มีการสูญหายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวยับยั้ง (Inhibitor) เป็นสารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

#### 2.2.3.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mechanism of catalysis) โดย

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา นั่นคือทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาไปในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยา



ได้ และเมื่อเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยลงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

### 2.2.3.2 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Classification of catalytic) [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟส (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างกับสารตั้งต้น หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส ของเหลว หรือแก๊สอยู่ร่วมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) เท่านั้น

3. เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเพาะ (Specific catalyst) นั่นคือจะเร่งปฏิกิริยาได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น

**2.2.3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา [9, 10]** ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ และระดับการกระจายตัวของโลหะในกรณีที่มีการฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีรูพรุนมากขึ้น โดยสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากถึง 1,500 ตารางเมตรต่อกรัม อย่างไรก็ตามมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่สามารถพัฒนาให้มีรูพรุนได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous solids) วิธีการเพิ่มพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำได้โดยการบดของแข็งที่ไม่มีรูพรุนนั้นให้มีขนาดเล็กลงและฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (Supporter) ซึ่งจะทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเหล่านั้น

**2.2.3.3.1 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา** โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะขึ้นกับขนาดและลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิว โดยพื้นที่ผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก จะเรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) แต่ในความเป็นจริงแล้วอนุภาคของของแข็งมักจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ บางอนุภาคก็มีลักษณะที่ไม่เป็นทรงกลม หรืออาจจะมีรูพรุนอยู่ภายใน ดังนั้นการหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method) โดยวิธีแรกเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับของโมเลกุล (หรืออะตอม) ของแก๊สที่ใช้เป็นตัวดูดซับโดยทั่วไปนิยมเรียกวิธีการหาพื้นที่ผิวแบบนี้ว่า วิธี BET (Brunauer Emmett Teller method) ส่วนวิธีที่สองเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้ทำได้ง่ายแต่ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่ากับวิธีการดูดซับ

**2.2.3.3.2 ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง** ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถหาได้อย่างคร่าวๆ โดยการดัมตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักในขณะที่แช่อยู่ในของเหลว เช่น น้ำ หลังจากให้อากาศภายในรูพรุนถูกแทนที่ด้วยของเหลวแล้วตัวอย่างจะถูกทำให้แห้งเฉพาะที่ผิว (Superficially dried) และนำไปชั่งน้ำหนักเมื่อหารน้ำหนักส่วนที่เพิ่มขึ้นด้วยความหนาแน่นของของเหลว นั้นก็จะ

ทราบปริมาตรของรูพรุน แต่วิธีนี้ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่าใดนัก วิธีที่ถูกต้องแม่นยำกว่าคือ วิธีฮีเลียม-ปรอท (Helium-mercury method) ซึ่งวิธีการนี้จะวัดปริมาตรของฮีเลียมซึ่งถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะนำเอาฮีเลียมออกจากระบบ และวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอีกครั้งเนื่องจากปรอทจะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะบรรยากาศได้ ในขณะที่ฮีเลียมสามารถแพร่เข้าไปได้ ดังนั้นปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้นั้นจะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรในส่วนที่เป็นของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างระหว่างปริมาตรทั้งสองจะเท่ากับปริมาตรของช่องว่างหรือรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ (2.18)

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.18)$$

เมื่อ $\varepsilon_p$ คือ	สัดส่วนช่องว่างในอนุภาค
$V_p$ คือ	ปริมาตรของรูพรุนในอนุภาค
$V_T$ คือ	ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค

2.2.3.3.3 การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ โดยปกติแล้วประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนเท่านั้นแต่จะขึ้นอยู่กับรูปร่างของรูพรุนด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องการทราบการกระจายตัวของขนาดรูพรุนตามขนาดของรูพรุนต่างๆ ซึ่งเป็นเรื่องที่ยากเพราะว่าช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและโดยปกติมักจะเชื่อมต่อกันประเภทของรูพรุนบนตัวรองรับขนาดของรูพรุนสามารถแบ่งออกได้ดังนี้

1. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้จะมีผลทำให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านจากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว เรียกรูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่า 50 นาโนเมตร นี้ว่า Macropore
2. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร เรียกว่า Mesopores
3. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร เรียกว่า Micropores
4. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร ซึ่งจะมีความใกล้เคียงกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของสารเรียกรูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ว่า Sub-micropores

## ทั้งหมด 2 วิธี ดังนี้

สำหรับการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้โดยมีวิธีการวัด

1. วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ซึ่งหลักการของวิธีนี้คือ เนื่องจากปรอทมีแรงตึงผิวมากจึงไม่ทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปียก ดังนั้นถ้าต้องการที่จะทำให้ปรอทไหลเข้าสู่ภายในของรูพรุนได้จะต้องการใช้ความดันในการอัด ซึ่งความดันที่ต้องใช้นี้จะขึ้นอยู่กับขนาดรัศมีของรูพรุน ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กก็จะต้องใช้แรงดันมาก ในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่จะใช้ความดันน้อยกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากแรงตึงผิวของปรอท ซึ่งแรงในส่วนนี้จะต้านทานการไหลของปรอทเข้าสู่รูพรุน
2. วิธีการคายไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) โดยวิธีนี้มีหลักการ คือ ทำการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำอย่างต่อเนื่องจากความดันต่ำ จนกระทั่งความดันสูงขึ้นเรื่อยๆ โมเลกุลของไนโตรเจนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวโดยการเรียงซ้อนกันมากขึ้น จนกระทั่งเต็มรูพรุน และเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนภายในรูพรุน เมื่อรูพรุนทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบรรจุด้วยไนโตรเจนที่ควบแน่นแล้ว จะค่อย ๆ ลดความดันลงเป็นช่วงๆ ทำให้ไนโตรเจนเกิดการระเหย โดยไนโตรเจนจะเริ่มระเหยออกจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่สุดก่อน และตามด้วยการระเหยจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กลงมาด้วยเหตุนี้ และวัดการคายไนโตรเจนที่อัตราส่วนความดันไอค่าต่างๆ ซึ่งทำให้สามารถทราบค่าปริมาตรของรูพรุนที่รัศมีต่าง ๆ นั้นได้

### 2.2.3.3.4 ระดับการกระจายตัวของโลหะ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก

โลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ไม่เพียงแต่จำนวนพื้นที่ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลทำให้อะตอมที่ส่วนมุม (Corner) และขอบ (Edge) ของอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังอาจเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยาเนื่องจากผลของอันตกิริยา (Interaction) ระหว่างโลหะและตัวรองรับนั้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะฉาบบนตัวรองรับ ส่วนใหญ่มักจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร ดังนั้นวิธีที่เหมาะสมในการหาระดับการกระจายตัวคือ วิธีการดูดซับแก๊ส โดยวิธีนี้เป็นวิธีหาระดับการกระจายตัวของโลหะ โดยการวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ และให้ 1 อะตอมที่พื้นที่ผิวโลหะสามารถดูดซับโมเลกุล (อะตอม) ของแก๊สได้ 1 โมเลกุล (อะตอม)



2.2.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [11, 12] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธีจะประกอบไปด้วยหลายขั้นตอน แต่สามารถแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลักคือ

1. การบรรจุสารตั้งต้นที่ว่องไว (Active precursor) ลงบนตัวรองรับ ซึ่งขั้นตอนนี้รวมไปถึงการดูดซับ (Adsorption) การแพร่ซึม (Impregnation) การทำให้แห้ง (Drying) และการตกตะกอน (Precipitation)
2. การกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ต้องการออกเพื่อให้เหลือแต่เพียงตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีสามารถอธิบายได้ดังนี้

#### 2.2.3.4.1 วิธีการแพร่ซึม สามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีย่อยได้แก่

1. วิธีอินซิเพียนเวทเนส (Incipient wetness) ซึ่งวิธีนี้เหมาะกับการใช้ตัวรองรับเป็นเม็ด (Palletized support) โดยวิธีนี้ปริมาณของสารละลายโลหะจะต้องคำนวณให้เพียงพอที่จะเติมให้เต็มพอดีกับรูพรุนของตัวรองรับ จากนั้นทำการระเหยไล่ตัวทำละลายออกจนหมด
2. วิธีอิมเพรกเนชันแบบเปียก (Wet impregnation) ซึ่งวิธีนี้เหมาะกับการใช้ตัวรองรับเป็นผง (Powdered supports) เนื่องจากวิธีนี้สามารถใช้สารละลายโลหะปริมาณมาก ๆ ได้ และขั้นตอนการกวนอย่างต่อเนื่องสามารถดำเนินการไปพร้อม ๆ กับขั้นตอนการทำให้แห้ง (Drying) และวิธีนี้สามารถทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของสารที่มีความว่องไวอยู่เป็นจำนวนมาก

สำหรับวิธีอิมเพรกเนชันแบบเปียกมีขั้นตอนการทำได้ดังนี้

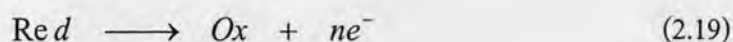
1. การเตรียมพื้นผิวหรือการทำให้สะอาดทำได้โดยการเตรียมในตัวกลางที่ตัวทำละลายเป็นน้ำ (Aqueous medium)
2. การอบแห้งเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวย หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้เกิดลือของโลหะถูกเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากรูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform distribution) บนตัวรองรับจะต้องระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในการอบให้แห้ง
3. การทำแคลซิเนชัน (Calcinations) ซึ่งเป็นการเผาเพื่อที่จะไล่สารปนเปื้อนอื่นๆ ที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป
4. การทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) เป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมากเนื่องจากที่พื้นผิวของตัวรองรับจากกระบวนการข้างต้นจะมีออกไซด์ของโลหะอยู่เป็นจำนวนมากแทนที่จะเป็นอนุภาคของโลหะที่มีความว่องไว

ในการเกิดปฏิกิริยา แต่การทำปฏิกิริยารีดักชันจะช่วยในการรีดิวซ์ออกไซด์ของโลหะให้กลายเป็นโลหะ ซึ่งอาจทำได้โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านด้วยแก๊สรีดิวซ์ที่มีอุณหภูมิสูง

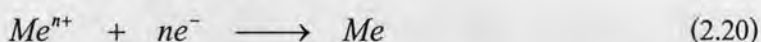
#### 2.2.3.4.2 วิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition)

เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และประจุของโลหะในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในลักษณะของฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic reaction) ขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการพอกพูนโลหะควรมีลักษณะที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic surface) การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าอาจหมายถึงรวมถึงเทคนิคต่างๆ ในการเคลือบโลหะโดยสารละลายที่ปราศจากการให้กระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปจะใช้การจุ่มชิ้นงานในสารละลายให้สัมผัสกับประจุของโลหะและสารรีดิวซ์ วิธีนี้ยังมีข้อจำกัดสำหรับชิ้นงานที่ไม่ใช่โลหะหรือมีสมบัติเป็นฉนวน เช่น พลาสติก เซรามิก เป็นต้น ต่อมาได้มีการศึกษาพัฒนาเพื่อแก้ไขปรับปรุงพื้นผิวชิ้นงานเหล่านี้ด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้ผิวหน้ามีความเหมาะสมแก่การพอกพูนโลหะด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ทำให้เทคนิคนี้มีการนำมาประยุกต์ใช้กันกว้างขวางทั้งกับชิ้นงานที่เป็นฉนวน (Non-conductive material) กึ่งตัวนำ (Semiconductor) และโลหะ (Metal) โดยปกติแล้วการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเพื่อให้ได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงานเป็นกระบวนการที่ดำเนินไปแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนของปฏิกิริยาซับซ้อน อาจพิจารณาเพียงปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้และถูกต้องมากที่สุด การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะเกิดบนผิวชิ้นงานที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) อาจประกอบด้วยไฮโดรเจนในรูปอะตอม ไฮโดรเจนไอออน และสารประกอบไฮโดรเจน การดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นไปตามกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าโดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ (Anodically oxidized) ให้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา โลหะในรูปของประจุจะรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically reduced) แสดงดังสมการที่ (2.19) และ (2.20) ในระบบปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นพร้อมกันและสัมพันธ์กันทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจากกระบวนการนี้อิเล็กตรอนถือเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความว่องไวซึ่งเกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา (Active intermediate product)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



ที่ภาวะคงตัวของกระบวนการพอกพูนอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองจะเท่ากัน และผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (Equilibrium potential) ระหว่างโลหะกับสารรีดิวซ์จะแสดงถึงค่าความต่างศักย์รวม (Mixed potential) นั้นเอง

เนื่องจากการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นจึงมีปัจจัยหลายอย่างๆ ที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ดังนี้

1. องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จะประกอบไปด้วยองค์ประกอบที่สำคัญต่างๆ นั่นคือ โลหะที่ต้องการพอกพูน และสารรีดิวซ์ โดยโลหะที่นำมาพอกพูนนั้นควรเป็นโลหะที่สามารถละลายน้ำได้ดี มีความเสถียรและสามารถถูกรีดิวซ์ได้โดยง่าย ซึ่งโลหะที่ใช้อาจอยู่ในรูปของเกลือหรือสารประกอบ สำหรับสารรีดิวซ์จะกล่าวในหัวข้อต่อไป นอกจากนี้อาจมีการเติมสารอื่นๆ เพื่อช่วยยับยั้งการตกตะกอน เพิ่มความเสถียรให้กับระบบ หรือสารที่มีสมบัติเฉพาะอื่นๆ ก็ได้
2. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา บอกระดับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุดสำหรับผิวหน้าชิ้นงานที่มีความเป็นฉนวนจนเริ่มเกิดปฏิกิริยาการพอกพูน โดยสัมพันธ์กับความเสถียรของสารละลาย ถ้าความเสถียรของสารละลายต่ำ การเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มขึ้นได้ง่ายแม้ผิวหน้าชิ้นงานจะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผิวชิ้นงานจะนิยมใช้เป็นโลหะชนิดต่างๆ และใช้โลหะมีตระกูล เช่นแพลลาเดียมที่มีปริมาณอย่างน้อย 0.01 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร หรือ 0.03-0.05 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นตัวกระตุ้น ซึ่งแพลลาเดียมจะมีความเหมาะสมสำหรับการพอกพูนโลหะนิกเกิลและทองแดงบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นฉนวน แต่ถ้าใช้เงินเป็นตัวกระตุ้นจะเหมาะสำหรับการพอกพูนโลหะทองแดงเท่านั้นและควรมีปริมาณอย่างน้อย 0.4 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร
3. สารรีดิวซ์ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของประจุของโลหะในสารละลาย ควรจะมีความรุนแรงและจำเพาะเจาะจงต่อปฏิกิริยานั้นๆ อีกทั้งยังต้องมีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดี ไม่ก่อให้เกิดพิษหรือแก๊สพิษ ปริมาณของสารรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นอกจากนี้การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องพอกพูนและสารรีดิวซ์ดังแสดงในสมการที่ (2.21)

$$\Delta E = E_{Me} - E_{Red} \quad (2.21)$$

เมื่อ  $E_{Me}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย  
 $E_{Red}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

การใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปแบบอัตโนมัตินั้น และนอกจากนี้ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์นั้นส่วนหนึ่งเป็นผลจากค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ซึ่งจะช่วยให้สารรีดิวซ์แตกตัวได้ดี นอกจากนี้การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ายังมีข้อดีต่างๆ คือ

1. ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้า
2. สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวนและกึ่งตัวนำได้
3. ชั้นโลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน และความหนาของชั้นโลหะจะขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย
4. การยึดเกาะของชั้นโลหะที่พอกพูนได้กับผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง
5. กระบวนการที่ใช้ไม่ซับซ้อน

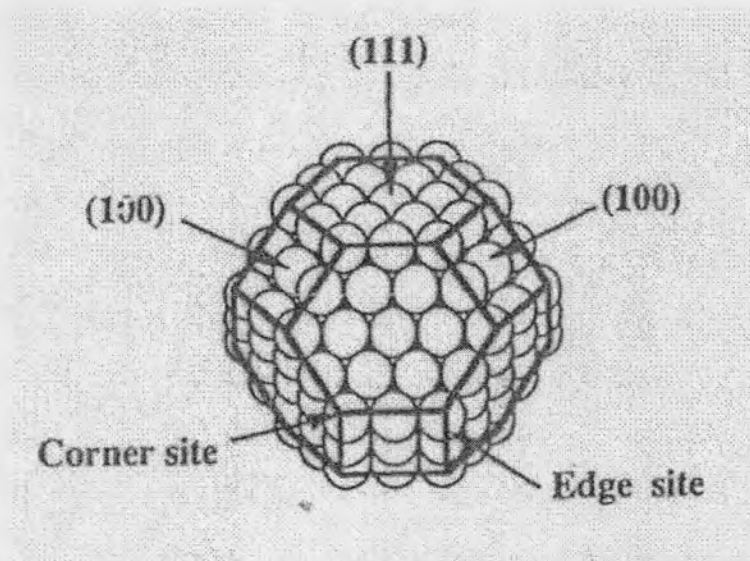
แต่อย่างไรก็ตามการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าก็มีข้อเสียอยู่ที่ต้องเลือกสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยา อีกทั้งการควบคุมปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ยังทำได้ยาก

หน้าที่หลักของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ทำหน้าที่ดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ในที่นี้จะหมายถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยส่วนใหญ่แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสเฟตจะเป็นผงแพลทินัมเคลือบอยู่บนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากแพลทินัมมีความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีมาก ทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนแตกออกเป็นอะตอมเกาะอยู่ที่ผิวของโลหะ ซึ่งอะตอมของไฮโดรเจนนี้จะว่องไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยามากกว่าโมเลกุลของไฮโดรเจนและการใช้แพลทินัมแบบผงละเอียดนั้นจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว ส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น สำหรับขั้วแคโทดนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ก็ยังคงเป็นผงแพลทินัม เนื่องจากยังมีความเหมาะสมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ โดยขั้วไฟฟ้าแพลทินัมนี้จะมีประสิทธิภาพในการจ่ายกระแสไฟฟ้าได้ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ลดลงเพียง 200 มิลลิโวลต์ จากค่าศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณโดยทางทฤษฎี ซึ่งโดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟอสเฟตทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้โลหะชนิดอื่นๆ



เนื่องจากความว่องไวของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Structure-sensitive reaction) โดยโครงสร้างของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนคือโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอล (Cubo-octahedral structure, COS) ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวจะประกอบไปด้วยแพลทินัมที่มีระนาบผลึก (Crystallographic faces) แบบ [111] จำนวน 8 ระนาบ และแบบ [100] จำนวน 6 ระนาบ ซึ่งแต่ละระนาบจะถูกเชื่อมเข้าด้วยกัน โดยอะตอมที่อยู่บริเวณมุมและขอบดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ลักษณะโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอลของแพลทินัม [13]

ซึ่งลักษณะการกระจายตัวของระนาบผลึกสามารถแสดงได้ 2 วิธีคือ

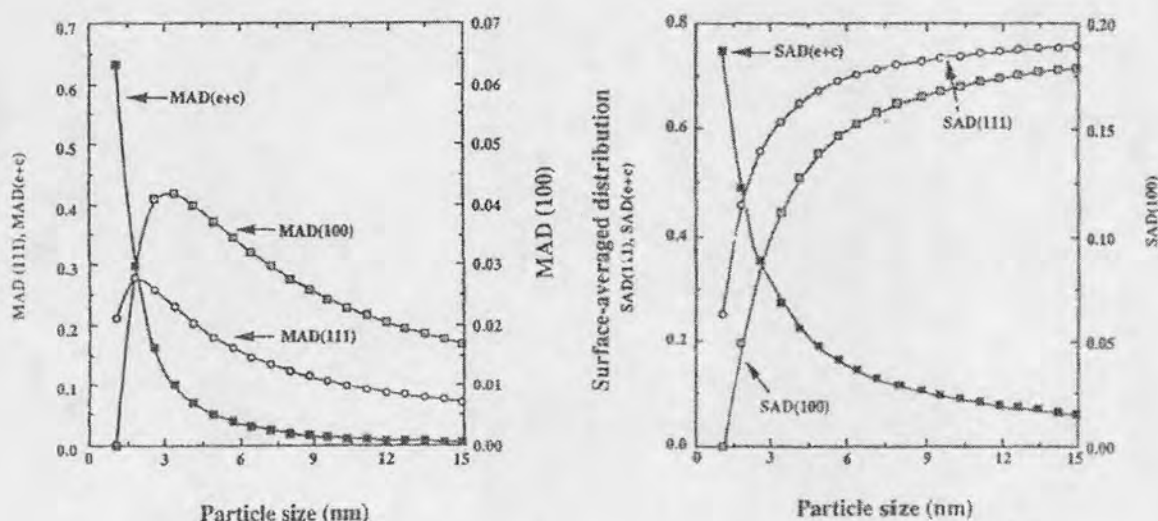
1. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายใน (Mass-averaged distribution, MAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.22) โดยที่  $N(t)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมภายในอนุภาค และ  $N(100)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่มีระนาบเป็นแบบ [100]

$$MAD(100) = \frac{N(100)}{N(t)} \quad (2.22)$$

2. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมที่พื้นผิว (Surface-averaged distribution, SAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.23) โดยที่  $N(s)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนั้นเอง

$$SAD(100) = \frac{N(100)}{N(s)} \quad (2.23)$$

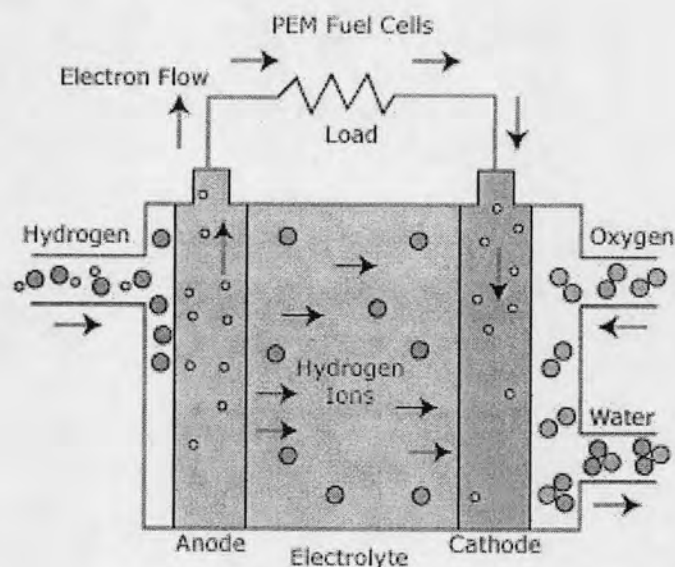
จากกราฟการกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายในและการกระจายตัวเปรียบเทียบกับอะตอมที่พื้นผิวดังแสดงในรูปที่ 2.7(ก) และ 2.7(ข) ตามลำดับ จะพบว่าอนุภาคของแพลทินัมที่มีขนาด 2 ถึง 3 นาโนเมตรจะประกอบไปด้วยอะตอมที่มีระนาบผลึกแบบ [111] และ [100] เป็นจำนวนมากหรือมีลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นแบบคิวโบออกตะฮีดรอลนั่นเอง ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะอยู่ที่ 2 – 3 นาโนเมตร



รูปที่ 2.7 (ก) การกระจายตัวโดยมวลเฉลี่ย และ(ข) การกระจายตัวโดยพื้นผิวเฉลี่ย [13]

### 2.3 หลักการทำงานและปฏิกิริยาพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม

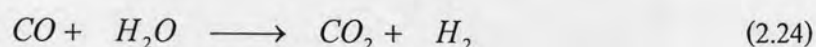
รูปที่ 2.8 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ โดยแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปในขั้วแอโนดโดยใช้ความดัน เมื่อแก๊สไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเกิดการแตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนดังสมการที่ (2.4) โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอก ส่วนโปรตอนนั้นจะผ่านช่องของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังขั้วแคโทด ซึ่งจะไปรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่รับมาจากวงจรภายนอก และอะตอมของแก๊สออกซิเจนซึ่งแตกตัวโดยการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นโมเลกุลของน้ำขึ้นตามสมการที่ (2.5) โดยการไหลของอิเล็กตรอนจะนำไปใช้เป็นไฟฟ้ากระแสตรงได้ เพื่อประโยชน์ในงานด้านต่างๆ ปฏิกิริยารวมเกิดขึ้นดังสมการที่ (2.3) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (Open Circuit Potential,  $E_{oc}$ ) ของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้ภาวะอุดมคติมีค่าเท่ากับ 1.23 โวลต์



รูปที่ 2.8 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [14]

เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่อันตราย ติดไฟได้ง่าย จึงไม่เหมาะสมในการบรรจุหรือเคลื่อนย้ายไปมา ทำให้มีการพัฒนากระบวนการผลิตหรือปรับปรุงการผลิตแก๊สไฮโดรเจนควบคู่การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่

1. การใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ น้ำ และแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
2. การใช้เครื่องแปรรูปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic converter) เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water-gas shift) ดังแสดงในสมการปฏิกิริยาที่ (2.24) จึงสามารถนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้ได้ตามต้องการ ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก็ถูกปล่อยสู่อากาศต่อไป



วิธีนี้นอกจากจะเพิ่มความปลอดภัยแล้วยังเป็นการประหยัดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสารอื่นๆ มาเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้

#### 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [14-17]

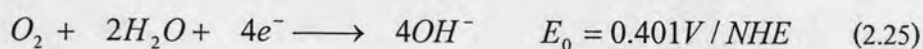
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้อุณหภูมิในการทำงานต่ำ ดังนั้นจึงส่งผลทำให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

สูง ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดถึงหนึ่งแสนเท่า ดังนั้นประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทด

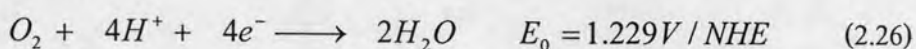
จลนพลศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันขึ้นอยู่กับตัวแปรในการทดลองหลายตัวแปร เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของสารพาประจุ การรีดักชันของออกซิเจนสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีทางคือ

1. วิธีทางการใช้ 4 อิเล็กตรอนโดยตรง (Direct 4-electron pathway) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยใช้วิธีทางนี้จะเป็นขั้นตอนที่แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์กลายเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) หรือ น้ำ ดังแสดงในสมการที่ (2.25) และ (2.26) ซึ่งขั้นตอนการเกิดการรีดิวซ์นี้อาจปรากฏสารตัวกลางเปอร์ออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว แต่สารตัวกลางนี้จะไม่เปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์อยู่ในสารละลาย

ในสารละลายแอลคาไลน์



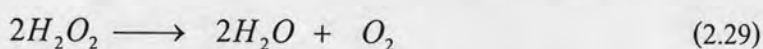
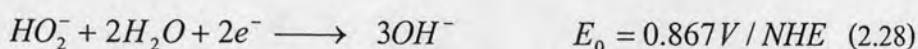
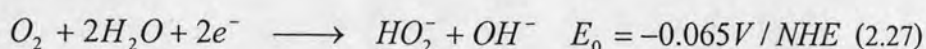
ในสารละลายกรด



สำหรับวิธีทางนี้จะปรากฏขึ้นมากบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจำพวกโลหะมีตระกูลเช่น แพลทินัม แพลลาเดียม หรือ เงิน ออกไซด์ของโลหะ รวมไปถึงกลุ่มวงขนาดใหญ่ของโลหะทรานซิชัน (Transition-metal macrocycle) บางชนิดด้วย

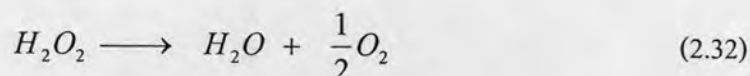
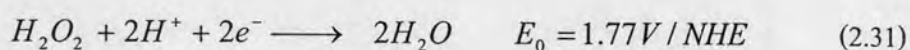
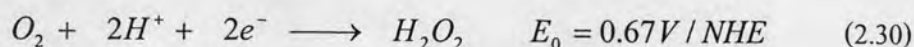
2. วิธีทางเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) หรืออาจเรียกว่าวิธีทางสองอิเล็กตรอน (2-electron pathway) โดยจะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ในสารละลาย ซึ่งแสดงได้ดังสมการดังต่อไปนี้

ในสารละลายแอลคาไลน์





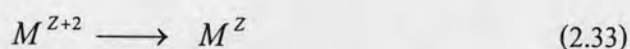
ในสารละลายกรด

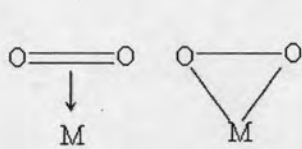
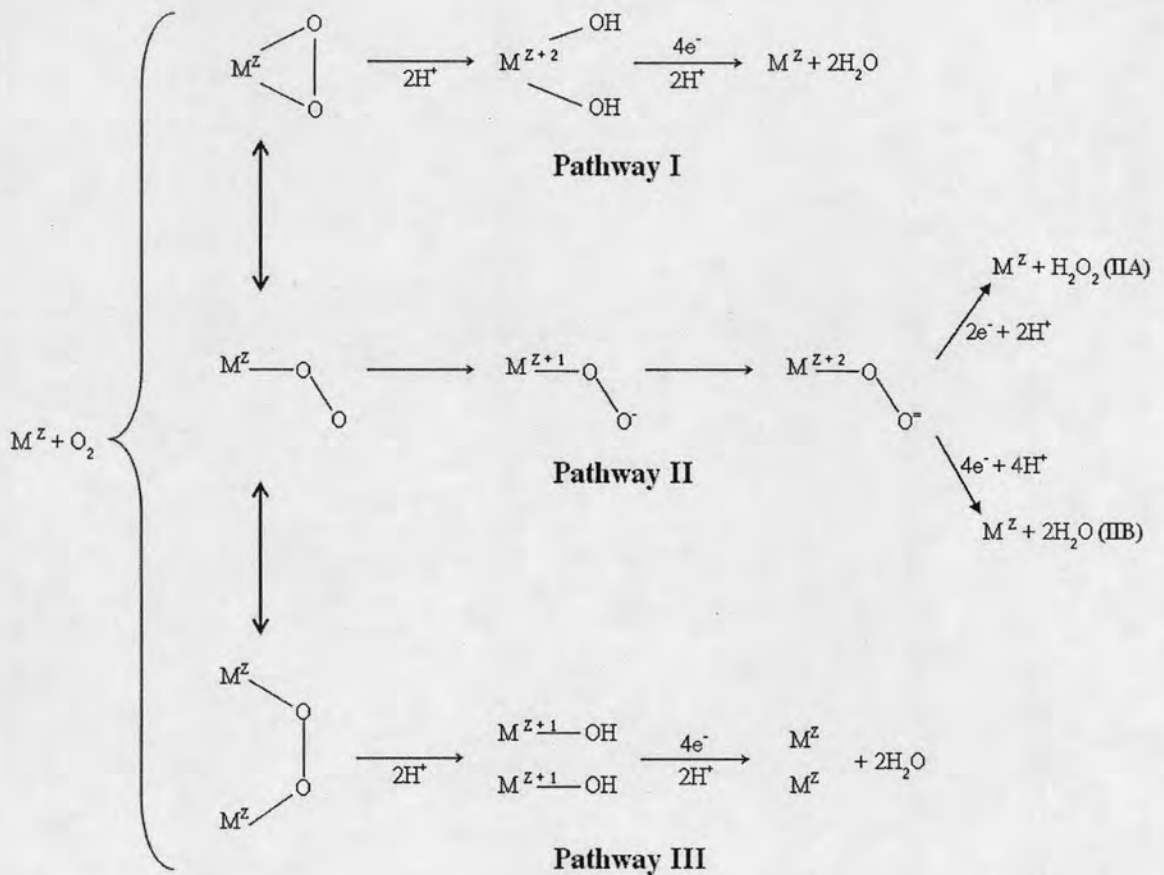


โดยจะเริ่มจากการเปลี่ยนแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นเปอร์ออกไซด์ในสารละลายดังสมการที่ (2.27) และ (2.30) จากนั้นเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.28) และ (2.31) เมื่อรวมสมการข้างต้นจะได้สมการการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ดังสมการที่ (2.29) และ (2.32) และวิถีทางนี้จะปรากฏขึ้นมากบนวัสดุที่เป็นคาร์บอนเกือบทุกชนิด ทองปรอท ออกไซด์ของโลหะแทรนซิชันเกือบทุกชนิด นอกจากนี้ยังรวมไปถึงกลุ่มวงขนาดใหญ่ออกไซด์ของโลหะแทรนซิชันบางชนิดด้วย

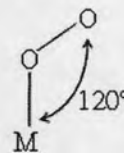
Yeager [17] ได้เสนอกระบวนการการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของออกไซด์ของโลหะแทรนซิชัน ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.9 ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิถีทาง ดังนี้

1. วิถีทางที่ 1 (Pathway I) จากแบบจำลอง Griffiths แก๊สออกซิเจนจะสร้างพันธะกับโลหะแทรนซิชัน หรือในบางครั้งอาจเป็นประจุหรืออะตอมของโลหะ จากนั้นพันธะระหว่างแก๊สออกซิเจน (O-O) จะอ่อนแรงลงในขณะที่ความยาวพันธะเพิ่มมากขึ้นอันเป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโลหะ ซึ่งสิ่งนี้จะส่งผลทำให้เกิดการแตกตัวของแก๊สออกซิเจน ในขณะที่เดียวกันโปรตอนจะเข้ามาสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจน จากนั้นโลหะแทรนซิชันจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.33) เพื่อที่จะทำให้โลหะตำแหน่งนั้นๆพร้อมที่จะเริ่มกระบวนการอีกครั้ง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้จะประกอบไปด้วย สารประกอบของโคบอลต์(II) เหล็ก (II) และ เหล็ก (III) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบปิรามิดทรงสี่เหลี่ยม (Square pyramidal complexes of Co(II) Fe(II) และ Fe(III)) ไทโอสปินเนล (Thiospinels) และ ออกไซด์ของนิกเกิลที่มีการเติมลิเทียม (Li-doped NiO)

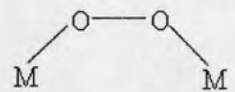




A. Griffiths model



B. Pauling model



C. Bridge model

รูปที่ 2.9 แบบจำลองแสดงการดูดซับของออกซิเจนและวิถีทางการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [17]

- วิถีทางที่ 2 (Pathway II) จากแบบจำลอง Pauling แก๊สออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับขั้วอิเล็กโทรดโดยหันปลายด้านใดด้านหนึ่งของโมเลกุลเข้าไปชนกับขั้วอิเล็กโทรด จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทประจุบางส่วน ในขณะที่เดียวกันคาดว่าจะมีการสร้างสารตัวกลางที่เป็นซูเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้น หลังเกิดการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าจะได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเป็นน้ำในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถีทางการใช้ 4 อิเล็กตรอนโดยตรง หรืออาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำในกรณีที่เป็นแบบวิถีทาง 2 อิเล็กตรอน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้จะประกอบไปด้วยสารประกอบของ

โพลีเมอร์ (II) และเหล็ก (II) โครงสร้างเป็นแบบปิรามิดทรงสี่เหลี่ยม โลหะแทนซีชั้นส่วนใหญ่ วัสดุที่เป็นคาร์บอน และ แกรไฟต์

3. วิถีทางที่ 3 (Pathway III) จากแบบจำลอง Bridge แก๊สออกซิเจนจะถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า โดยต้องใช้พื้นที่สองตำแหน่งต่อแก๊สออกซิเจนหนึ่งตัว จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ คล้ายคลึงกับวิถีทางที่ 1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้ได้แก่ แพลทินัม หรือสารจำพวกโลหะแทนซีชั้นที่อยู่บนโลหะหรือสารประกอบออกไซด์ รวมไปถึงอนุภาคของโลหะแทนซีชั้นบนพื้นผิวมีระยะห่างระหว่างอนุภาคที่เหมาะสมด้วย

## 2.5 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

แม้ว่าโดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าการผลิตกระแสไฟฟ้าแบบอื่น โดยเซลล์เชื้อเพลิงทำการเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง จึงทำให้มีการสูญเสียพลังงานน้อยกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานรูปอื่นก่อนที่กลายเป็นพลังงานไฟฟ้า แต่ก็มี การสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้น ดังนั้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างๆจึงมีความสำคัญต่อการวิเคราะห์การสูญเสีย ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั่นเอง

### 2.5.1 ประเภทของประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงนั้น สามารถคำนวณได้โดยสมการทางทฤษฎี แต่ในทางปฏิบัติแล้วสาเหตุหลักที่ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงนั้น มาจากการเกิดความต้านทานภายในเซลล์ที่เกิดขึ้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งพิจารณาได้ดังนี้

**2.5.1.1 ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ (Faradaic efficiency,  $\eta_p$ )** ในทางปฏิบัติแล้วปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าอาจจะมีได้หลายปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาหลักที่ต้องการให้เกิดขึ้นและปฏิกิริยาข้างเคียง ดังนั้นสารที่ป้อนเข้าไปอาจจะไม่เข้าทำปฏิกิริยาหลักทั้งหมด มีบางส่วนไปทำปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งปฏิกิริยาข้างเคียงอาจจะผลิตประจุหรืออิเล็กตรอนในปริมาณที่น้อยกว่าปฏิกิริยาหลัก ดังนั้นปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจึงไม่สัมพันธ์กับประจุที่ได้รับตามกฎของฟาราเดย์

นอกจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแล้ว การที่แก๊สซึมข้ามแผ่นแลกเปลี่ยนประจุไปทำปฏิกิริยากัน โดยตรงก็จะทำให้ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ลดลงเช่นกัน การวัดประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ทำได้โดยการวัดประจุที่ได้รับต่อ โมลของเชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อ โมลของเชื้อเพลิง ดังต่อไปนี้

$$\eta_F = \frac{i}{nF \frac{dN}{dt}} \quad (2.34)$$

เมื่อ  $i$  คือกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วน  $F$  คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ และ  $dN/dt$  คืออัตราการใช้เชื้อเพลิงมีหน่วยเป็น โมลต่อวินาที

ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จะสัมพันธ์หรือแปรผันกับอัตราการใช้แก๊ส ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกประสิทธิภาพนี้ว่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (Current efficiency) โดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงจะมีประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์สูงกว่าประสิทธิภาพที่คำนวณด้วยวิธีการอื่นๆ โดยเฉพาะเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยานี้มีปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยกว่าปฏิกิริยาอย่างอื่น

**2.5.1.2 ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้า (Voltage efficiency,  $\eta_V$ )** ประสิทธิภาพนี้จะแสดงถึงพลังงานศักย์จริงที่ได้เทียบกับพลังงานศักย์ทางทฤษฎี เช่น สำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าหนึ่งสามารถคำนวณได้ศักย์ไฟฟ้าจริงตามทฤษฎีได้  $E$  โวลต์ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าจริงที่ได้ลดลงเหลือเพียง  $U$  โวลต์ ทำให้มีการสูญเสียพลังงานไป  $nF(E-U)$  จูล ดังนั้นประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าเขียนได้ดังสมการที่ (2.35)

$$\eta_V = \frac{U}{E} \quad (2.35)$$

**2.5.1.3 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน (Thermal efficiency,  $\eta_T$ )** แสดงถึงความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากโดยปกติแล้วพลังงานที่ได้รับจากปฏิกิริยาเคมีมักจะเป็นพลังงานความร้อน ( $\Delta H$ ) แต่เมื่อนำปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจะได้พลังงานไฟฟ้า ( $\Delta G$ ) แทน แต่ยังคงมีบางส่วนที่เป็นพลังงานความร้อน ( $T\Delta S$ ) ดังสมการที่ (2.36)

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.36)$$

ดังนั้นประสิทธิภาพเชิงความร้อนจะหาได้จากสมการที่ (2.37)



$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.37)$$

ค่า  $\Delta G$  และ  $\Delta H$  จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังสมการที่ (2.36) ซึ่งจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพเชิงความร้อนแปรผกผันกับอุณหภูมิด้วย นั่นคือค่าประสิทธิภาพเชิงความร้อนจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพเชิงความร้อนขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาเท่านั้น ไม่ขึ้นอยู่กับลักษณะอื่นของเซลล์เชื้อเพลิง

**2.5.1.4 ประสิทธิภาพรวม (Overall efficiency,  $\eta$ )** เป็นผลคูณของประสิทธิภาพที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งเขียนได้ดังนี้

$$\eta = \eta_F \eta_V \eta_T \quad (2.38)$$

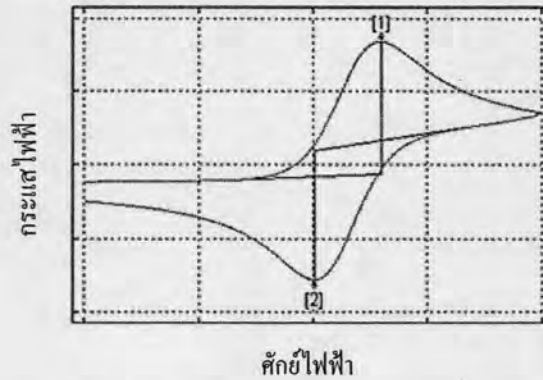
จากสมการจะเห็นได้ว่าผลคูณของ  $\eta_F$  กับ  $\eta_V$  จะหมายถึงประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ส่วน  $\eta_T$  จะหมายถึงประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเอนทัลปีให้เป็นพลังงานเสรีของกิบส์ก่อนที่จะเปลี่ยนต่อไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังนั้น ประสิทธิภาพรวมซึ่งเป็นผลคูณทั้งหมดจะหมายถึงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในการเปลี่ยนเอนทัลปีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าว่ามีมากน้อยเพียงใด ประสิทธิภาพรวมของเซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถเปรียบเทียบได้กับประสิทธิภาพรวมของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแบบเครื่องยนต์ความร้อน (Heat engine) ได้โดยตรง ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากระบบ แล้วเปรียบเทียบกับพลังงานความร้อนที่ให้กับระบบ

## 2.5.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

การวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจะใช้วิธีการวิเคราะห์ที่คล้ายกับการวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าทั่วไป โดยที่ในปัจจุบันมีวิธีการวิเคราะห์ที่อยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีจะแสดงผลการวิเคราะห์ที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งมีวิธีต่างๆดังนี้

**2.5.2.1 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)** กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่จะทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าแบบฟาราเดย์ (Faradaic current) ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ ในช่วงความต่างศักย์ที่กำหนด โดยการวัดค่าจะเริ่มจากที่ค่าความต่างศักย์เริ่มต้น จากนั้นจึงค่อยๆเพิ่มขึ้นไปจนถึงค่าความต่างศักย์จำกัดที่กำหนดไว้ ซึ่งที่ความต่างศักย์นี้อาจเรียกได้ว่าเป็นความต่างศักย์สลับ (Switching potential) และที่จุดนี้การวัดค่าจะเริ่มไปในทางย้อนกลับ และค่าที่ได้จะเหมือนกับในช่วงแรกของการวัดค่าแต่อยู่ในทิศทางตรงกันข้าม ซึ่งข้อมูลที่

ได้จะอยู่ในกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งในส่วนนี้จะหมายถึงในช่วงแรกของการวัดค่า หรือช่วงที่วัดไปข้างหน้ามีการเกิดสารตัวกลางขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นสารตัวกลางนี้จะถูกรีดิวซ์ในช่วงหลังของการวัดค่า หรือช่วงที่การวัดค่าย้อนกลับนั่นเอง ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อที่จะวิเคราะห์ลักษณะเบื้องต้นของกระบวนการรีดอกซ์ เนื่องจากสามารถทำได้โดยง่าย นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ข้อมูลเกี่ยวกับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของระบบนั้นๆ ได้ด้วย

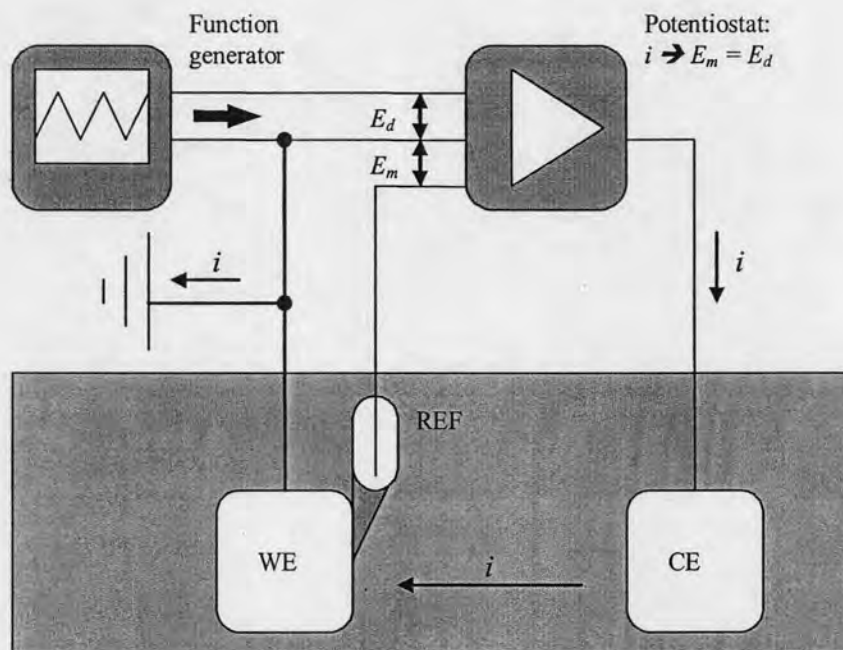


รูปที่ 2.10 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป [18]

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรีนี้ โดยทั่วไปแล้วจะนิยมใช้การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode method) ซึ่งระบบจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าต่างๆ ดังนี้

1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, REF) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบค่า ดังนั้นจึงต้องทราบค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง นอกจากนี้ยังต้องมีความเสถียร ค่าความต่างศักย์ต้องคงที่ ไม่ว่าจะระบบจะเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อยเพียงใด
2. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่นำมาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่อปรับค่าความต่างศักย์ของระบบที่สนใจ ( $E_d$ ) ให้ได้ตามต้องการ โดยการเพิ่มค่าความต่างศักย์ ( $E_m$ ) จากเครื่องฟังก์ชันเจเนอเรเตอร์ (Function generator) และปริมาณของค่า  $E_m$  จะถูกควบคุมโดยเครื่องโพเทนชิโอแสตท (Potentiostat) ที่มีวงจรไฟฟ้าเปรียบเทียบอยู่ภายใน (Comparator circuit) เวลาที่ใช้ในการปรับค่านั้นจะอยู่ในระดับไมโครวินาที
3. ขั้วไฟฟ้าสวนทาง (Counter electrode, CE) เป็นส่วนที่ทำให้วงจรสมบูรณ์ และสามารถทำงานได้ตามปกติ

นอกจากนี้ยังต้องมีการเติมสารพาประจุเพื่อให้ระบบมีปริมาณประจุที่เพียงพอต่อการทำงานของระบบด้วย สำหรับการติดตั้งขั้วอิเล็กโทรดนั้นแสดงอยู่ในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงวงจร Potentiostatic อย่างง่ายโดยที่ WE CE และ REF แทนขั้วอิเล็กโทรดทำงาน ขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง และขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงของเซลล์เคมีไฟฟ้าตามลำดับ ขณะที  $E_d$  คือศักย์ไฟฟ้าเพิ่มเติมที่ป้อนและ  $E_m$  คือศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อ Potentiostat ทำหน้าที่ปรับทั้งสองค่านี้ให้เท่ากัน [18]

**2.5.2.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (Product analysis)** โดยทั่วไปแล้วจะทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) ในการศึกษาการดูดซับและปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลของสารอินทรีย์ เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับระบบที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิว เทคนิค EQCM จะอาศัยผลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการป้อนแรงกลเข้าไปยังผลึกที่ไม่นำไฟฟ้าหรือที่เรียกว่า Piezoelectric effect ซึ่งปรากฏการณ์นี้จะมีอยู่ในสารบางชนิดที่มีสมบัติที่เหมาะสมเช่น ผลึกควอตซ์ โดยที่เมื่อสารเหล่านี้ได้รับแรงจากภายนอกเช่นความดันที่ให้กับสารหรือการทำให้สารเสียรูปก็จะผลิตสนามไฟฟ้าขึ้นมา โดยถ้าเป็นแบบในกรณีนี้จะเรียกว่า Direct piezoelectric effect ซึ่งในทางกลับกันถ้ามีการป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ก็จะทำให้สารเสียรูปได้เช่นกัน ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เราจะเรียกว่า Reverse piezoelectric effect อย่างไรก็ตามยังพบว่าการสั่นเชิงกลเกิดขึ้นส่งผลให้ผลึกควอตซ์ต้องรับแรงที่เกิดจากความเครียดเชิงกลในแนวเฉือน

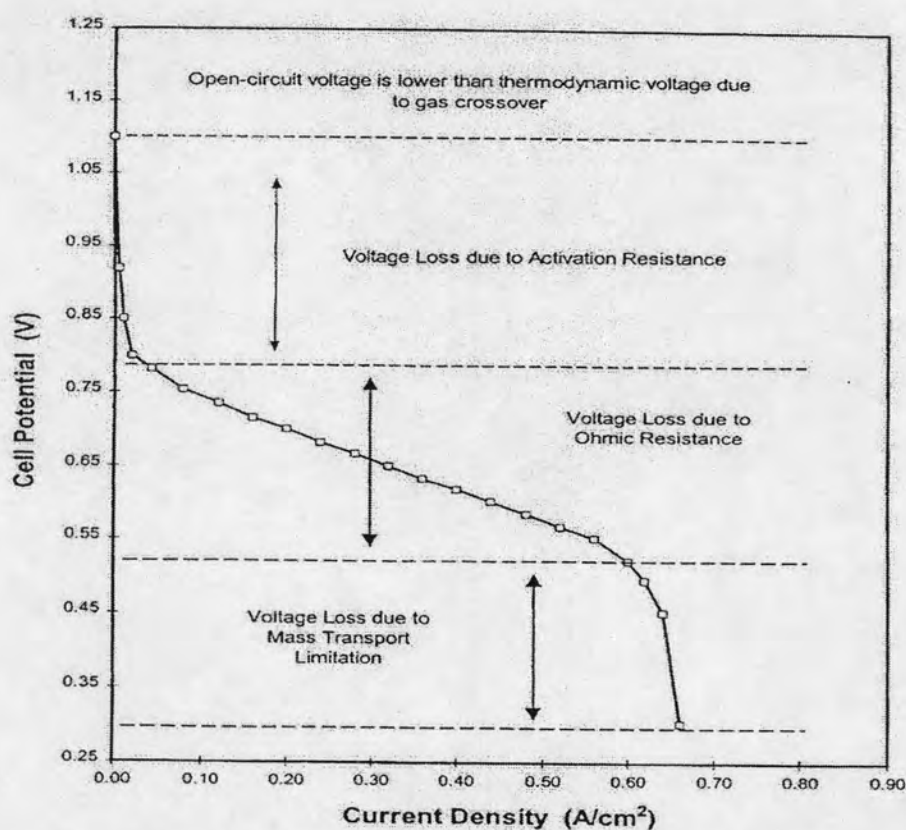
**2.5.2.3 กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) โพลาริเซชัน (Polarization)** คือการลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงที่เกิดขึ้นในกระบวนการ ซึ่งค่าความต่างศักย์ตามทฤษฎีของกระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงจะมีค่า ประมาณ 1.229

โวลต์ โดยการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่แท้จริง ( $E_{cell}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการ 2.39

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - |\varepsilon_c| - |\varepsilon_a| - IR \quad (2.39)$$

โดยที่  $E^{\circ}_{cell}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน  
 $\varepsilon_c$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (Cathode overpotential)  
 $\varepsilon_a$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (Anode overpotential)  
 $IR$  คือ เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงมาเขียนกราฟจะทำให้ได้กราฟที่ชื่อว่า กราฟโพลาไรเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 โพลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน [19]

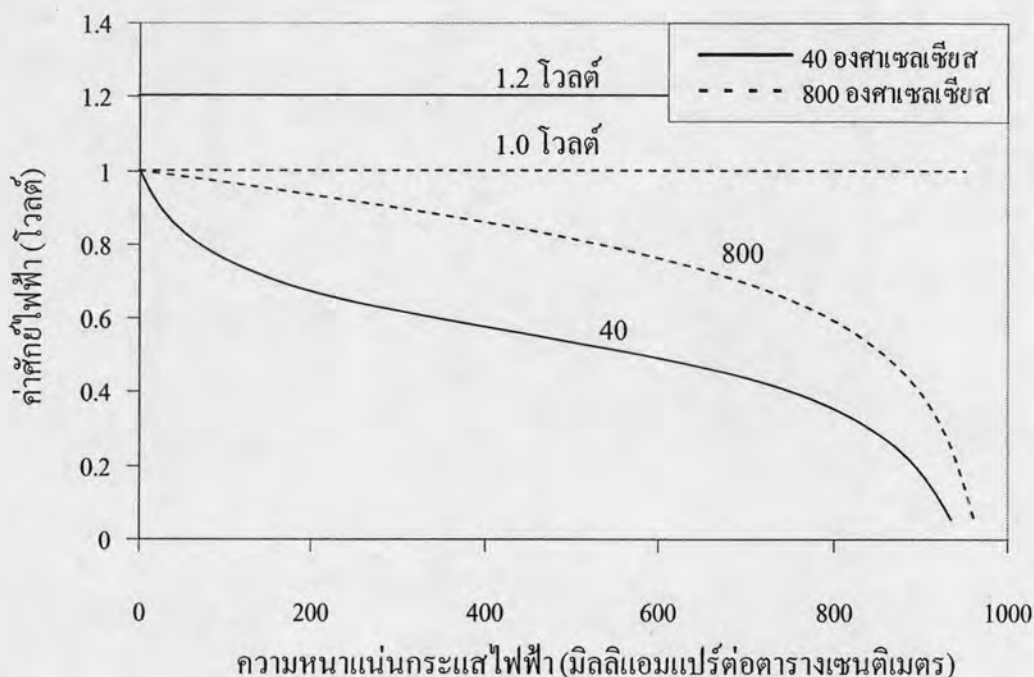


จากกราฟรูปที่ 2.12 จะพบว่าในช่วงที่มีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่ำ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit potential) ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด หรืออาจเกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Crossover) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะเกิดการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่นเมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current) ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจน ก็จะเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง ส่วนเส้นกราฟโพลาริเซชันนั้นจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนได้แก่

**2.5.2.3.1 โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) หรือการสูญเสียเชิงแอคติเวชัน (Activation losses)** เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป เนื่องมาจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก การลดค่าโพลาริเซชันทางเคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 2.13 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงจะมีการลดลงของศักย์ไฟฟ้าที่วงจรเปิดน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎีสามารถหาได้จากสมการที่ (2.40)

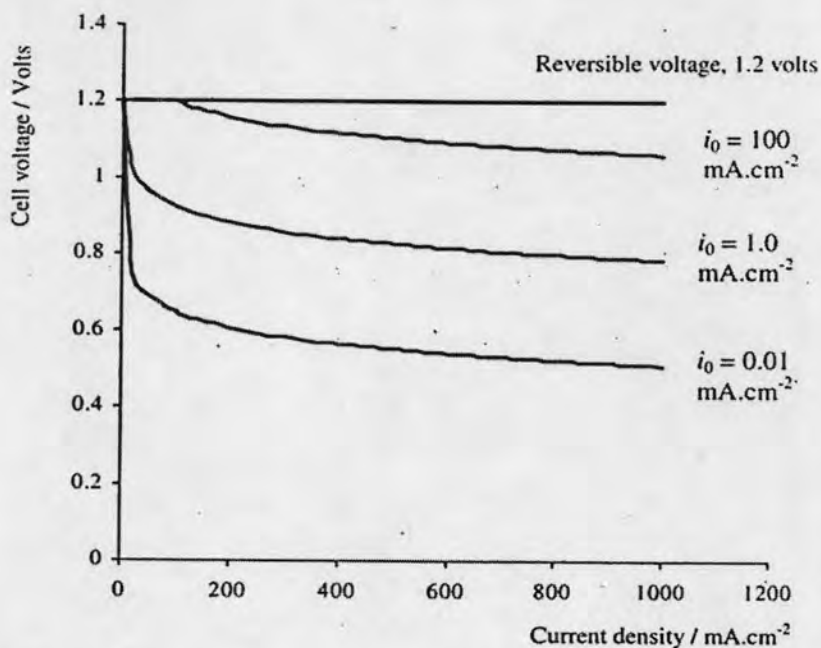
$$E = \left( \frac{-\Delta_f \bar{G}}{nF} \right) \quad (2.40)$$

เมื่อ	$E$	คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎี (โวลต์)
	$-\Delta_f \bar{G}$	คือ พลังงานอิสระกิบส์ (กิโลจูลต่อโมล)
	$n$	คือ จำนวนอิเล็กตรอน
	$F$	คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่า 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)



รูปที่ 2.13 โพลลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเปลี่ยนแปลงที่ใช้อุณหภูมิในการทำงาน [6]

จากสมการจะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎีจะขึ้นอยู่กับพลังงานอิสระกิบส์ ซึ่งพลังงานอิสระกิบส์ไม่ใช่ค่าคงที่แต่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสถานะของเชื้อเพลิง และจากรูปจะเห็นว่าค่าโพลลาไรเซชันทางเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิในการทำงานสูงจะน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิในการทำงานต่ำ แต่การเพิ่มอุณหภูมิสูงเพื่อลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาไม่สามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสเฟตได้ เพราะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงมาก ๆ ได้ วิธีที่เหมาะสมคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง โดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรพิจารณาที่สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ เช่น ค่าสมรรถนะการเลือก (Selectivity) หรือค่าแอกทิวิตี โดยสามารถเลือกได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density) ซึ่งเป็นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลสามารถหาได้จากการทำ Tafel plot โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะส่งผลต่อค่าโพลลาไรเซชันทางเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 2.14 จากรูปจะเห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูง จะส่งผลทำให้ค่าโพลลาไรเซชันทางเคมีลดลง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่ำ



รูปที่ 2.14 โพลาริเซชันแสดงการเปรียบเทียบค่าโพลาริเซชันทางเคมี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่าง ๆ [6]

2.5.2.3.2 โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) หรือ ความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance) เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้าและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมกับค่าความต้านทานของการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน การลดค่าโพลาริเซชันชนิดนี้ทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผงคาร์บอน และตัวสะสมกระแสไฟฟ้าที่มีค่าการนำกระแสไฟฟ้าสูงๆ และใช้ อิเล็กโทรไลต์ที่บางเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มค่าความเข้มข้นใน อิเล็กโทรไลต์

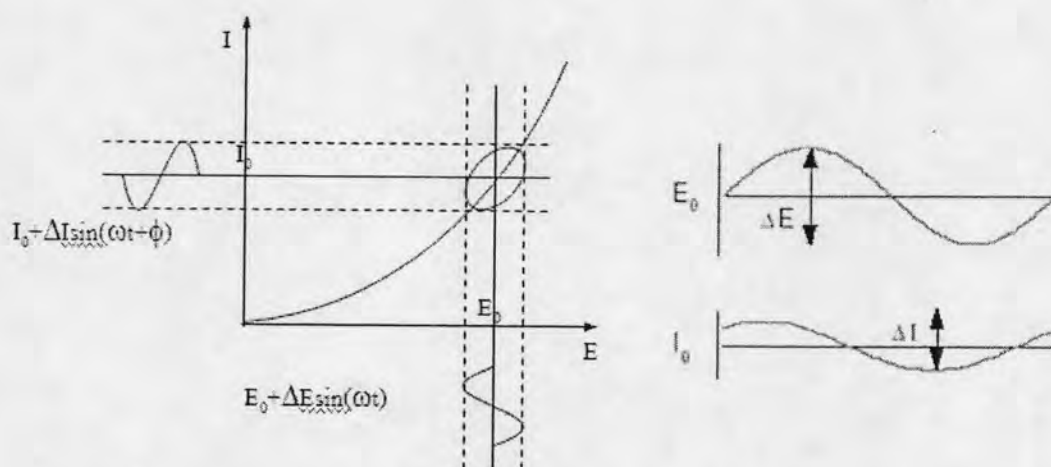
2.5.2.3.3 โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization) หรือ ความต้านทานจากการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer resistance) เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเนื่องจากอัตราการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยา (Rate controlling step) เพราะแก๊สเชื้อเพลิงที่เข้าไปถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้ไปรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้แก๊สเชื้อเพลิงแพร่ผ่านชั้นต่าง ๆ เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลง

2.5.2.4 การวิเคราะห์หิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) [20, 21] เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบเคมีไฟฟ้า โดยอาจจะช่วยในการแยกแยะอิทธิพลของลักษณะทางกายภาพ และปรากฏการณ์ทางเคมีที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งในการทำงาน ด้วยการทดลองเพียงขั้นตอนเดียวก็ได้รวบรวมช่วงความถี่ที่ใช้ งานไว้ได้อย่างเพียงพอ

ในปัจจุบันการวิเคราะห์หิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้าได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในด้านวัสดุศาสตร์ โดยมักใช้ในการศึกษาลักษณะการเคลือบ แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง และการกัดกร่อน อีกทั้งได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการวิเคราะห์การแพร่ของไอออนผ่านเยื่อแผ่นและการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ

หลักการของการวิเคราะห์หิมพีแดนซ์เชิงเคมีไฟฟ้าคล้ายกับวิธีการวัดหิมพีแดนซ์ทั่วไป ซึ่งทำโดยการให้สัญญาณกระตุ้นในรูปฟังก์ชันไซน์ที่มีค่าแอมพลิจูดต่ำไปยังระบบภายใต้การวิเคราะห์ และวัดการตอบสนองในรูปของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ที่สนใจ รูปที่ 2.15 แสดงกราฟเส้นโค้งของกระแสไฟฟ้า - ศักย์ไฟฟ้า ของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี ในระบบเคมีไฟฟ้าที่มีค่าศักย์ไฟฟ้า  $E_0$  จะถูกกระตุ้นด้วยคลื่นรูปไซน์ที่มีแอมพลิจูดต่ำของ  $\Delta E \sin(\omega t)$  ความถี่ค่าหนึ่ง ส่งผลให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจากค่า  $I_0$  อยู่ในคลื่นรูปไซน์ของ  $\Delta I \sin(\omega t + \phi)$  การตอบสนองของค่ากระแสไฟฟ้าจะเปลี่ยนไปตามศักย์ไฟฟ้าที่ให้ค่าหิมพีแดนซ์ของระบบสามารถคำนวณได้จาก กฎของโอห์ม (Ohm's Law) ดังสมการที่ (2.41)

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2.41)$$



รูปที่ 2.15 กราฟกระแสไฟฟ้า - ศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี [20]



ค่าอิมพีแดนซ์เป็นปริมาณเชิงซ้อนกับขนาดและการเลื่อนของเฟส (Phase shift) ซึ่งขึ้นกับความถี่ของสัญญาณ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของสัญญาณที่ให้อิมพีแดนซ์ที่แน่นอนได้ค่าอิมพีแดนซ์ที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ โดยทั่วไปในระบบเคมีไฟฟ้าจะใช้ช่วงความถี่ประมาณ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ไปจนถึง 0.1 เฮิร์ตซ์ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่า  $Z(\omega)$  เป็นปริมาณเชิงซ้อนจึงสามารถแสดงได้โดยในพิกัดเชิงขั้ว อิมพีแดนซ์ของข้อมูลสามารถเขียนได้ดังแสดงในสมการที่ (2.42)

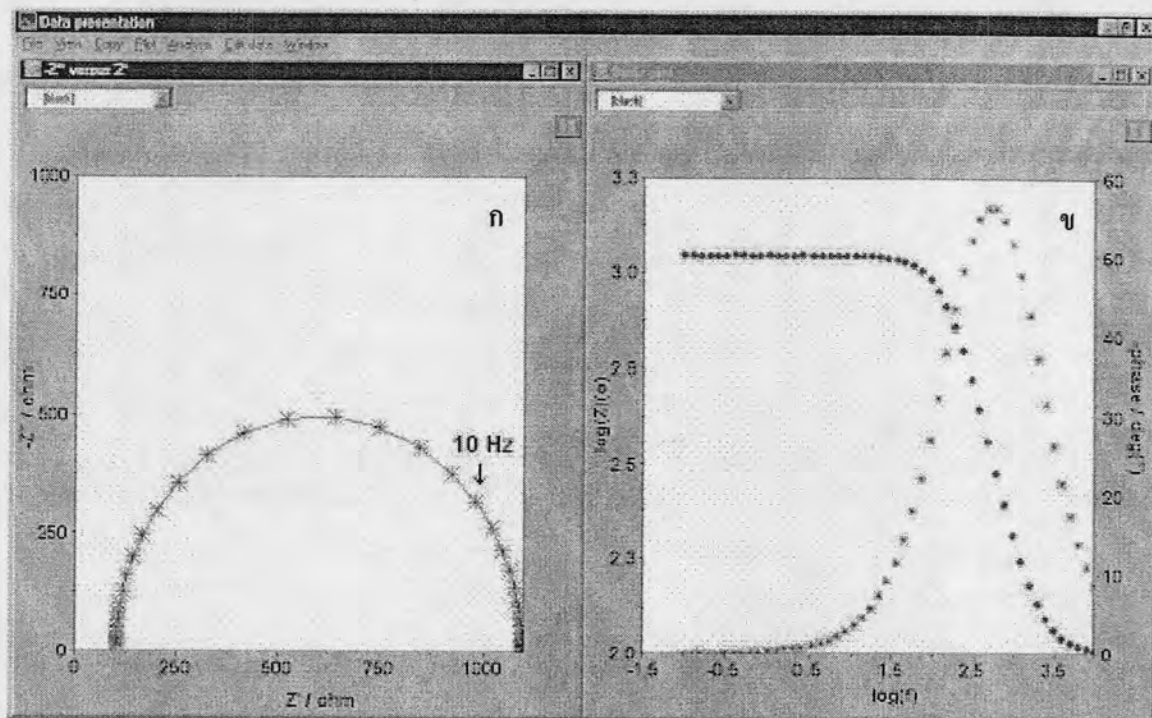
$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad (2.42)$$

เมื่อ  $|Z(\omega)|$  คือขนาดของอิมพีแดนซ์ และ  $\phi$  คือการเลื่อนเฟส ในพิกัดคาร์ทีเซียน อิมพีแดนซ์เขียนได้ในรูป

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (2.43)$$

เมื่อ  $Z_r$  คือส่วนจริงของอิมพีแดนซ์ และ  $Z_j$  คือส่วนจินตภาพ และ  $j = \sqrt{-1}$  โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์จะแสดงอยู่ในกราฟที่เรียกว่า Nyquist plot ดังแสดงในรูปที่ 2.16(ก) ข้อดีของ Nyquist plot คือสามารถแสดงภาพรวมของข้อมูลได้อย่างรวดเร็วและยังสามารถอธิบายได้ในเชิงคุณภาพ โดยที่แกนของส่วนจริงจะมีค่าเท่ากับแกนของส่วนจินตภาพ ข้อเสียของ Nyquist plot คือการไม่ได้แสดงมิติของความถี่ แนวทางหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหานี้สามารถทำได้โดยการระบุค่าความถี่ลงไปบนกราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมบูรณ์ของอิมพีแดนซ์และการเลื่อนของเฟสจะเขียนได้ในรูปฟังก์ชันของความถี่ในรูปของ Bode plot ดังแสดงในรูปที่ 2.16(ข) ซึ่งจะช่วยให้การแสดงผลของข้อมูลมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.16 (ก) Nyquist plot และ (ข) Bode plot [20]

ความสัมพันธ์ระหว่างการแสดงผลของข้อมูลในรูปของ Nyquist plot และ Bode plot เป็นไปตามสมการ

$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_j)^2 \tag{2.44}$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \tag{2.45}$$

$$Z_r = |Z| \cos \phi \tag{2.46}$$

$$Z_j = |Z| \sin \phi \tag{2.47}$$

การทดลองเพื่อหาอิมพีแดนซ์ของระบบเคมีไฟฟ้าจะประกอบด้วยเซลล์เคมีไฟฟ้า (หรือระบบภายใต้การวิเคราะห์) เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat) หรือเครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้า (Galvanostat) และเครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่ (Frequency Response Analyzer, FRA) ทั้งนี้เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะใช้คลื่นรูปไซน์ และการวิเคราะห์การตอบสนองของระบบ เพื่อระบุอิมพีแดนซ์ของระบบ

เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองเพื่อหาอิมพีแดนซ์จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2, 3 หรือ 4 ขั้ว เซลล์พื้นฐานที่สุดจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2 ขั้ว โดยปกติขั้วไฟฟ้าภายใต้การวิเคราะห์จะเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าที่ทำให้

วงจรไฟฟ้าครบวงจรเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าสวนทาง (Counter electrode) ขั้วไฟฟ้ามักจะจุ่มอยู่ในสารพา-  
ประจุที่เป็นของเหลว สำหรับระบบของแข็งอาจใช้สารพาประจุซึ่งเป็นของแข็งหรืออาจไม่มีสาร  
พาประจุก็ได้

ส่วนโครงสร้างของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ซึ่งเป็นเซลล์ที่มี  
การใช้งานอย่างแพร่หลายที่สุด ขั้วไฟฟ้าที่สามนี้ คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ซึ่งถูก  
นำมาใช้ในการกำหนดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีความแน่นอน เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้า  
สัมบูรณ์ของขั้วไฟฟ้าเดียวไม่สามารถวัดค่าได้ การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบเคมีไฟฟ้าจึงใช้ขั้วไฟฟ้า  
อ้างอิงเป็นหลักในการทำงาน เพราะฉะนั้น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจึงควรผันกลับไปมาได้ และศักย์ไฟฟ้า  
ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงควรมีค่าคงที่ตลอดระยะเวลาทำงาน

โดยทั่วไปการทดลองเพื่อหาอิมพีแดนซ์จะทำภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า  
รูปแบบของการวัดศักย์ไฟฟ้าจะทำการทดลองโดยการกำหนดศักย์ไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่ง แล้วเพิ่ม  
ศักย์ไฟฟ้าในรูปฟังก์ชันไซน์เข้าไปรบกวนศักย์ไฟฟ้าและนำไปใช้กับเซลล์ ค่ากระแสไฟฟ้าจะถูก  
วัดเพื่อนำไประบุค่าอิมพีแดนซ์ของระบบ

เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่โดยทั่วไปการวัดจะทำในรูปแบบของ  
ฟังก์ชันไซน์ฟังก์ชันเดียว แต่หากใช้ฟังก์ชันไซน์แบบหลายฟังก์ชันจะช่วยให้ประหยัดเวลาเมื่อทำ  
การวัดที่ความถี่ต่ำ โดยสัญญาณกระตุ้นที่ใช้มักมีขนาดเล็ก ประมาณ 10 มิลลิโวลต์ โดยช่วงความถี่  
ที่ใช้ถูกกำหนดโดยข้อจำกัดของเครื่องมือและระบบ ระยะเวลาที่ใช้ในการวัดของแต่ละค่าความถี่  
คือส่วนกลับของค่าความถี่นั่นเอง ดังนั้น เมื่อความถี่ต่ำมากก็จะใช้เวลาสูงมากเช่นกันในการอ่าน  
ข้อมูลอย่างสมบูรณ์ เช่น การวัดข้อมูลที่ค่าความถี่ 1 มิลลิเฮิรตซ์ จะใช้เวลา 1000 วินาที โดยทั่วไป  
ความถี่ที่ใช้จะอยู่ในช่วง 100 กิโลเฮิรตซ์ - 0.1 เฮิรตซ์ ซึ่งจะใช้เวลาในการวัดทั้งสิ้นประมาณ 10  
นาาที สำหรับค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้จะสามารถแปลงให้อยู่ในรูปของวงจรไฟฟ้าสมมูลและแบบจำลอง  
กระบวนการ ซึ่งจะทำได้ทำให้สามารถประมาณขอบเขตที่ใช้ในการอธิบายข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้  
อย่างเหมาะสม และยังสามารถช่วยในการคาดการณ์พฤติกรรมของระบบภายใต้ภาวะที่หลากหลาย  
ได้ด้วย

วงจรไฟฟ้าสมมูลได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการแปลข้อมูลอิมพีแดนซ์ โดย  
วงจรไฟฟ้าสมมูลสร้างขึ้นมาจากองค์ประกอบที่เป็นที่รู้จักกันดี เช่น ตัวต้านทาน (Resistance) ตัว  
เก็บประจุ (Capacitance) และ ขดลวดเหนี่ยวนำ รวมไปถึงองค์ประกอบอื่นๆ เช่น เอลิเมนต์เฟสคงที่  
(Constant Phase Element) วาร์เบิร์กอิมพีแดนซ์ (Warburg Impedance) และ แทนเจนต์อิมพีแดนซ์  
(Tangent Impedance) ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะต่อกันแบบอนุกรมและ  
ขนาน เพื่อให้วงจรไฟฟ้าสมมูลมีความซับซ้อนยิ่งขึ้น ซึ่งองค์ประกอบต่างๆสามารถอธิบายได้ดังนี้

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของวงจรไฟฟ้าสมมูล [20]

องค์ประกอบของวงจร	อิมพีแดนซ์	การเลื่อนเฟส (องศา)
ความต้านทาน (Resistance, R)	R	0
ตัวเก็บประจุ (Capacitance, C)	$\frac{1}{j\omega C}$	-90
ขดลวดเหนี่ยวนำ (Inductance, L)	$j\omega L$	+90
เอลิเมนต์เฟสคงที่ (Constant phase element, CPE)	$\frac{1}{(j\omega C)^\alpha}$	-
วาร์เบิร์กอิมพีแดนซ์ (Warburg impedance infinite diffusion length, $Z_{war}$ )	$\frac{R}{\sqrt{j\omega}}$	-
แทนเจนต์อิมพีแดนซ์ (Tangent impedance finite diffusion length, T)	$R \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}}$	-

## 2.5.2.4.1 ตัวต้านทาน มีค่าเทียบเท่ากับอิมพีแดนซ์คือ

$$Z = R \quad (2.48)$$

ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์นี้จะไม่ขึ้นกับค่าความถี่ และไม่มีส่วนจินตภาพ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านตัวต้านทานจะมีเฟสเดียวกับศักย์ไฟฟ้าเสมอ ตัวอย่างของตัวต้านทานที่ใช้อธิบายระบบเคมีไฟฟ้า ได้แก่

1. ความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance,  $R_\Omega$ ) คือความต้านทานที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง ในบางครั้งอาจแทนด้วย  $R$  นอกจากนี้ค่าความต้านทานชนิดนี้ยังขึ้นกับการเคลื่อนที่ของประจุบริเวณเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โพรตอนและลักษณะของขั้วอิเล็กโทรดอีกด้วย
2. ความต้านทานเชิงโพลาไรซ์ (Polarization resistance,  $R_p$ ) ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้านั้นจะทำให้มีการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณผิวของขั้วอิเล็กโทรด ขนาดของกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมโดยพลศาสตร์ของปฏิกิริยา และการแพร่เข้า-ออกของสารตั้งต้นที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรดนั่นเอง



#### 2.5.2.4.2 ตัวเก็บประจุ มีค่าเทียบเท่ากับอิมพีแดนซ์ คือ

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.49)$$

ค่าอิมพีแดนซ์ชนิดนี้จะขึ้นกับค่าความถี่และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้น เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นค่าอิมพีแดนซ์ของตัวเก็บประจุจะมีค่าลดลง กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุจะมีเฟสเลื่อนเป็น  $-90$  องศา เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า ตัวอย่างของตัวเก็บประจุที่ใช้อธิบายระบบเคมีไฟฟ้า ได้แก่ตัวเก็บประจุชั้นซ้อนทับ (Double layer capacitance,  $C_d$ ) จากการที่บริเวณรอยต่อของขั้วอิเล็กโทรดและเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีชั้นซ้อนทับของประจุ (Electrical double layer) เกิดขึ้นซึ่งตรงนี้จะเปรียบเสมือนกับที่เก็บประจุจากสารละลายที่จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งประจุเหล่านี้จะแยกออกมาจากประจุที่ขั้วอิเล็กโทรด ค่าของตัวเก็บประจุนี้จะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายตัว เช่น ศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรด อุณหภูมิ ความหนาแน่นของประจุ ชนิดของประจุ และความบริสุทธิ์ของสาร

2.5.2.4.3 เอลิเมนต์เฟสคงที่ ในการอธิบายของระบบเคมีไฟฟ้านั้นมักจะใช้ตัวเก็บประจุ อุดมคติ นั่นคือสมมติให้ลักษณะของพื้นผิวที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะเดียวกันตลอดทั้งแผ่น ซึ่งปกติแล้วจะเป็นไปไม่ได้ ดังนั้นจึงมีการใช้เอลิเมนต์เฟสคงที่อธิบายในส่วนที่ไม่เป็นลักษณะเดียวกันของพื้นผิว

$$Z = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (2.50)$$

เมื่อ  $C$  คือตัวเก็บประจุอุดมคติ และ  $\alpha$  คือค่าคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง  $0-1$  โดยที่ เมื่อค่า  $\alpha = 1$  เอลิเมนต์เฟสคงที่จะทำหน้าที่เสมือนกับตัวเก็บประจุอุดมคตินั่นเอง

2.5.2.4.4 วาร์เบิร์กอิมพีแดนซ์ ในระบบเคมีไฟฟ้าจะมีการแพร่ของประจุระหว่างรอยต่อเกิดขึ้น จึงได้มีการพัฒนาวาร์เบิร์กอิมพีแดนซ์ขึ้นเพื่อใช้อธิบายปรากฏการณ์นี้ โดยมีการตั้งค่าวาร์เบิร์กอิมพีแดนซ์ไว้หลายแบบ โดยแบ่งตามสมมติฐานที่ใช้ เพื่อใช้อธิบายค่าอิมพีแดนซ์ของการแพร่ที่เกิดขึ้นดังกล่าว

1. การแพร่ที่ไม่จำกัดขอบเขต (Infinite diffusion or Warburg diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับ

$$Z = \frac{R}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.51)$$

2. การแพร่ที่จำกัดขอบเขต (Finite diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับ

$$Z = R \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}} \quad (2.52)$$

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (2.53)$$

เมื่อ  $R$  คือ ความต้านทานในการแพร่  $\delta$  คือ ความหนาของชั้นการแพร่  
 $\tau$  คือ ค่าคงที่ของเวลาในการแพร่  $D$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่

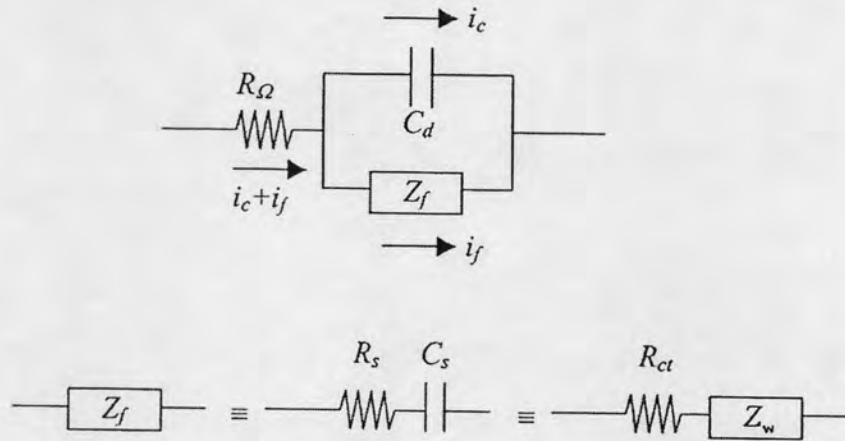
2.5.2.4.5 ขดลวดเหนี่ยวนำ ค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำคือ

$$Z = j\omega L \quad (2.54)$$

ค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้น แต่กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขดลวดเหนี่ยวนำจะมีเฟสเลื่อนเป็น +90 องศา เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า

ค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์เคมีไฟฟ้าบางครั้งก็เป็นผลมาจากการดูดซึมของสารตั้งต้นบนพื้นผิว ซึ่งจะสามารถสร้างแบบจำลองโดยใช้ขดลวดเหนี่ยวนำแทนได้นั่นเอง นอกจากนี้การเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นอาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของกระแสไฟฟ้า การตอบสนองที่ช้าของขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง ในกรณีนี้จะสามารถอธิบายถึงผลของการเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นได้ว่ามีสาเหตุมาจากข้อผิดพลาดของอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดได้นั่นเอง

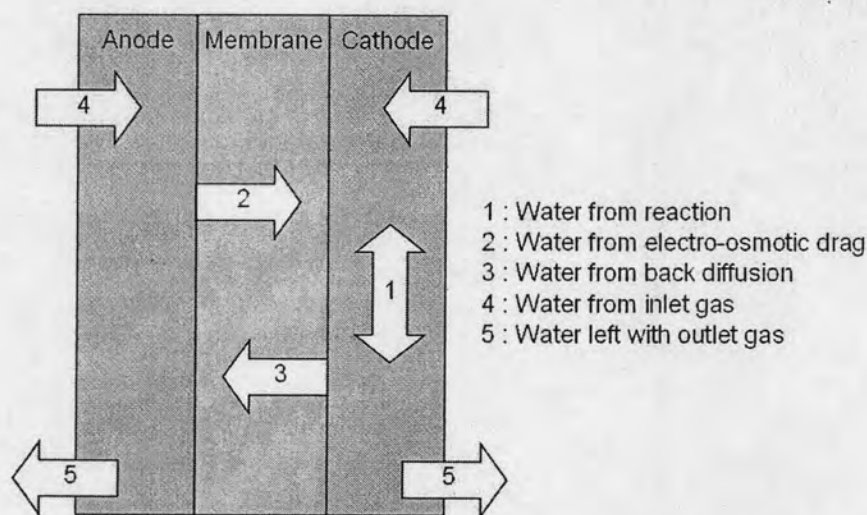
2.5.2.5 วงจรไฟฟ้าสมมูล แบบจำลองวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่นิยมใช้คือ วงจรไฟฟ้าสมมูลของแรนเดิล (Randles equivalent circuit, RC) ซึ่งประกอบไปด้วยความต้านทานอันเนื่องมาจากสารละลาย ตัวเก็บประจุ และตัวอิมพีแดนซ์เชิงฟาราเดย์ วงจรไฟฟ้าสมมูลแบบนี้ถูกนำมาใช้ในระบบที่มีการกักต่อน และมักถูกใช้เป็นจุดเริ่มต้นสำหรับวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.17 วงจรสมมูลของเซลล์เคมีไฟฟ้าและการแยกย่อย  $Z_f$  เป็น  $R_s$  และ  $C_s$  หรือ  $R_{ct}$  และ  $Z_w$  [20]

2.5.3 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม

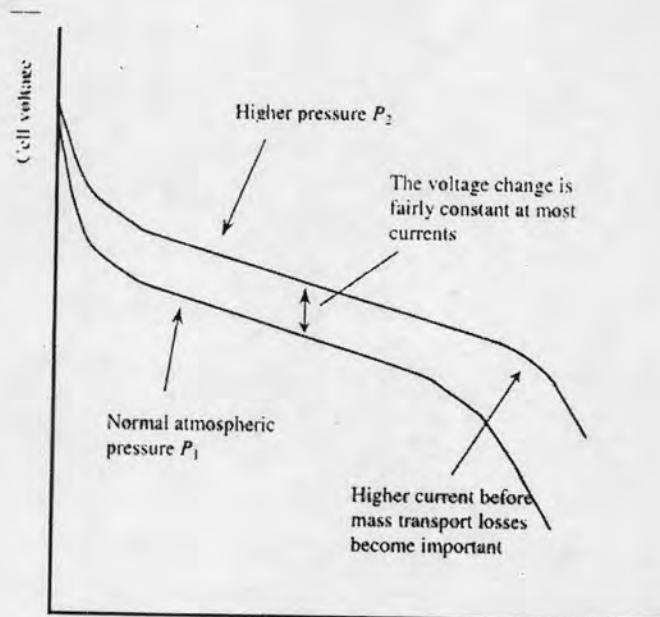
2.5.3.1 ปริมาณน้ำ [6] ประสิทธิภาพในการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในเยื่อแผ่น โดยการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามถ้ามีปริมาณของน้ำมากเกินไปที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะทำให้เกิดน้ำท่วม คือน้ำไปอุดตันรูพรุนบนขั้วไฟฟ้า ทำให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง รูปที่ 2.18 แสดงทิศทางการเคลื่อนที่ของน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2.18 ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม [6]

จากรูปจะเห็นว่าน้ำที่อยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดและจากกระบวนการให้ความชื้น (Humidification) ของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้ามาเซลล์ นอกจากนี้ยังมีปรากฏการณ์ที่น้ำถูกพาจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดหรือที่เรียกว่า Electro-osmotic drag ซึ่งเมื่อทำงานไปได้สักระยะหนึ่งก็จะทำให้ปริมาณน้ำที่ขั้วแคโทดมีสูงมากขึ้นจนเกิดการแพร่ย้อนกลับของน้ำจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด หรือที่เรียกว่า Back diffusion อย่างไรก็ตามการแพร่ของน้ำภายในเซลล์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความหนาของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และความสมดุลของปริมาณความชื้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง น้ำส่วนเกินภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกกำจัดออกจากเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยการระเหยและออกไปพร้อมกับสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

2.5.3.2 ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ [3, 6, 22] ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสเฟตชนิดเล็กจะสามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศ แต่ในเซลล์เชื้อเพลิงขนาดใหญ่ที่มีขนาด 10 กิโลวัตต์ หรือใหญ่กว่าอาจต้องใช้ความดันสูงในการทำงาน เนื่องจากความดันสูงจะทำให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินในการก่อกัมมันต์ (Activation over voltage) ที่ขั้วแคโทด ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้ค่าแรงดันวงจรเปิดสูงขึ้นด้วย เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอิสระกิบส์ นอกจากนี้ยังทำให้ค่าโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า [6]



การเพิ่มความดันแก๊สโดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สที่เป็นสารออกซิเดนต์จะมีผลทำให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่ามากขึ้น และมีค่าโดยประมาณ คือ

$$\Delta E_{cell} = \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{P''}{P'} \right) \quad (2.55)$$

เมื่อ	$\Delta E_{cell}$	คือ	ค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น (โวลต์)
	$R$	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่า 8.314 (จูลต่อโมล-เคลวิน)
	$T$	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
	$F$	คือ	ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่า 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)
	$P''$	คือ	ค่าความดันสุดท้าย (บาร์)
	$P'$	คือ	ค่าความดันเริ่มต้น (บาร์)

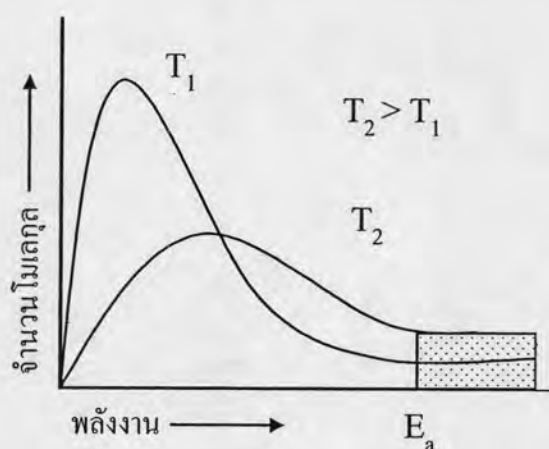
จากสมการข้างต้นจะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลควมทำงานที่ค่าความดันสูงซึ่งโดยปกติมีค่าอยู่ในช่วง 300-500 กิโลปาสกาล ทั้งแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน แต่ในกรณีที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิเดนต์ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ความดันสูงจะช่วยลดปัญหาในการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้ เนื่องจากเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิเดนต์จะทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนบริเวณขั้วไฟฟ้าลดลงเร็วกว่าการใช้ออกซิเจน ทำให้ความแตกต่างของความดันระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทดมีมากกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

2.5.3.3 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [6, 23] เมื่ออุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงค่าโพลาไรเซชันทางเคมีจะลดลงเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะขึ้นกับค่าคงที่ตัวหนึ่งของปฏิกิริยานั้น ๆ ตามสมการของอาร์เรเนียสซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.56)

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.56)$$

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

จากสมการจะเห็นว่าค่าคงของการเกิดปฏิกิริยาจะผันแปรตามอุณหภูมิ คือเมื่ออุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง แก๊สเชื้อเพลิงจะมีพลังงานจลน์ (Kinetic energy) สูง จึงเกิดการชนกันของโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลมีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) แสดงดังรูปที่ 2.20 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงตามไปด้วยดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ดีขึ้น



รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมเลกุลกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป [23]

อย่างไรก็ดีถ้าอุณหภูมิการทำงานมีค่าสูงมากจนเกินไป โอกาสที่เชื้อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดการสูญเสียน้ำออกไปจะเป็นไปได้สูง ทำให้ขาดความสมดุลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง และค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

## 2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ysmael และคณะ(2004) [1] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟือเอ็่มด้วยวิธีอิมเพรกเนชันแบบธรรมดาโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพต่างๆ จากการศึกษาพบว่าแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินेट (Ammonium hexachloroplatinate (IV),  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ) เป็นสารตั้งต้นที่เหมาะสมในการเตรียมโลหะแพลทินัมจากการสลายตัวด้วยความร้อน เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงนัก และสามารถละลายน้ำได้ดี ทำให้เป็นสารที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟือเอ็่ม ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิเคราะห์เปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินेटที่เตรียมขึ้นมาจากเตตระมีนแพลทินัมคลอไรด์ (Tetrammineplatinum (II) chloride,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ) ที่มีขายอยู่ ซึ่งก็พบว่าการใช้เตตระมีนแพลทินัมคลอไรด์ให้ปริมาณแพลทินัมที่บรรจุอยู่บนขั้วไฟฟ้ามีปริมาณน้อยกว่า เนื่องจากการเตรียมโดยใช้แอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินेटจะเกิดจากการดูดซับของไอออน  $\text{PtCl}_6^{2-}$  และ  $\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_3^-$  บนพื้นผิวของคาร์บอน

ในขณะที่กำลังก่อรูปของแพลทินัม (Pt(IV)) นอกจากนี้ไม่ได้มีเพียงแค่สารประกอบออกไซด์ที่อยู่บริเวณพื้นผิวของคาร์บอนเท่านั้นที่ส่งผลต่อปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าและการกระจายตัวของแพลทินัมแต่ยังรวมไปถึงการรีดิวซ์ของแพลทินัมและออกซิเดชันของคาร์บอนที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาคั่ว

Zhenhua และคณะ(2004) [24] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอน (Pt/C 40%wt) โดยใช้การปรับปรุงวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอิมเพกเนชัน (Impregnation method) โดยใช้กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิกเป็นสารตั้งต้นให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น และทำการทดลองโดยใช้ระยะเวลาในการทำต่างกัน โดยจากการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคั่วด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) และ X-ray diffractometer (XRD) พบว่าขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมบนคาร์บอนขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ โดยที่ระยะเวลา 15 นาที จะให้การกระจายตัวของอนุภาคของแพลทินัมที่สูงที่สุด ในขณะที่ระยะเวลา 36 ชั่วโมง อนุภาคของแพลทินัมจะเกิดการจับตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ นอกจากนี้จากการศึกษายังพบว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างไอออน  $PtCl_6^{2-}$  กับสารฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) ยังมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างช้าภายใต้ภาวะบรรยากาศ และจากการทดสอบใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการอิมเพกเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่สั้นกว่า

José และคณะ(2005) [25] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและแพลทินัมโคบอลต์ ( $Pt_{70}Co_{30}$ ) โดยใช้กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิกเป็นสารตั้งต้น และกรดฟอร์มิกเป็นสารรีดิวซ์ และผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Pt_{70}Co_{30}/C$  ที่ผ่านกระบวนการให้ความร้อนมีประสิทธิภาพสูงกว่า และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ก็พบว่ามีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเพียงเล็กน้อย อันเป็นผลมาจากการที่  $Pt_{70}Co_{30}$  มีอนุภาคขนาดใหญ่กว่าประมาณ 5 เท่าของแพลทินัมเพียงอย่างเดียว หรือขนาดอนุภาคของแพลทินัมจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั่นเอง

Zhaolin และคณะ(2005) [26] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรลงบนตัวรองรับคาร์บอน และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes, CNT) โดยใช้กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิกเป็นสารตั้งต้น และทำการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคั่วด้วยเครื่อง TEM XRD และ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ซึ่งจากการทดลองพบว่าอนุภาคของแพลทินัมที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่บนตัวรองรับมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 ถึง 6 นาโนเมตร ส่วนผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเครื่อง XRD ก็พบว่าผลึกของแพลทินัมส่วนใหญ่เป็นแบบ Face-centered cubic (FCC) สำหรับในส่วนของการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XPS ก็พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย Pt(0) ในขณะที่มีปริมาณของ Pt(II) และ Pt(III) อยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเกิดปฏิกิริยา

รีดักชันของออกซิเจน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดต่างก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ดี และเมื่อนำไปทดสอบใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพบว่าให้ประสิทธิภาพที่สูงอีกด้วย

Benítez และคณะ(2005) [27] ศึกษาขั้วเคมีไฟฟ้าที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีน้ำเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยขั้วไฟฟ้าเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนที่ทำสำเร็จรูปมาแล้วนำมาเคลือบลงบนแผ่นคาร์บอนที่เตรียมเอาไว้ โดยวิธีการเคลือบจะใช้ทั้งหมด 3 วิธี นั่นคือ วิธีอิมเพกเนชัน วิธีพ่นละออง (Spray) และวิธีพ่นละอองด้วยไฟฟ้า (Electrospray) ซึ่งความสามารถในการทำงานเช่นปริมาณของแพลทินัมที่เข้าร่วมปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ในแต่ละวิธีการเตรียมที่ใช้จะถูกวัดด้วยปริมาณน้ำหนักของแพลทินัมที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้า และปริมาณของพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยาของแพลทินัม จากการทดลองพบว่า การเคลือบด้วยวิธีอิมเพกเนชันจะทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความสามารถในการทำงานสูงที่สุด

Changpeng และคณะ(2006) [28] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง (Direct methanol Fuel Cell, DMFC) โดยใช้วิธีการเตรียมแบบตกตะกอน (Pre-precipitation method) โดยทำการตกตะกอนกรดเฮกซะคลอโรโรแพลทินิก (Hexachloroplatinic acid,  $H_2PtCl_6$ ) ด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium chloride,  $NH_4Cl$ ) เพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินเนตบนคาร์บอนก่อนที่จะถูกรีดิวซ์ กลายเป็นแพลทินัม ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีนี้จะให้ประสิทธิภาพการทำงานที่ดีเนื่องจากอนุภาคของแพลทินัมที่ได้จากการเตรียมวิธีนี้โดยเฉลี่ยจะมีขนาดเล็ก มีปริมาณผลึกสัมพัทธ์อยู่ในสัดส่วนที่น้อย และมีพื้นที่ผิวที่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยาอยู่เป็นจำนวนมาก นอกจากนี้การเตรียมด้วยวิธีนี้ยังสามารถทำได้ง่ายและไม่สิ้นเปลืองมาก สามารถนำไปพัฒนาการผลิตในระบบขนาดใหญ่ได้

Yong-Hun และคณะ(2007) [29] ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณโพลของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง สำหรับปริมาณโพลของแพลทินัมบนตัวรองรับที่ใช้อยู่ที่ร้อยละ 20 - 60 โดยน้ำหนัก และเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีพ่นละออง (Spray) โดยกำหนดให้มีปริมาณแพลทินัมบนตัวรองรับอยู่ที่ 0.2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโพลของแพลทินัมอยู่ที่ร้อยละ 20 - 40 โดยน้ำหนัคนั้นมีประสิทธิภาพในการทำงานที่ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณโพลของแพลทินัมเป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก กลับพบว่าประสิทธิภาพการทำงานลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณโพลของแพลทินัมมีค่ามาก จำนวนรูพรุนที่มีขนาดเหมาะสมมีปริมาณลดลง ทำให้โมเลกุลของน้ำที่เกิดขึ้นจากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงไม่สามารถเคลื่อนที่ออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นความต้านทานจากการถ่ายโอนมวลสารจึงมีค่าเพิ่มขึ้นและให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ลดลงนั่นเอง