

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน
ด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช่ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม



นางสาวนพรัตน์ ศรีหรั่ง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF CARBON – SUPPORTED PLATINUM CATALYSTS
BY ELECTROLESS DEPOSITION FOR PEM FUEL CELL



Miss Noparat Siring

สถาบันวิทยบริการ

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

Faculty of Science

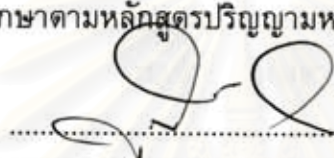
Chulalongkorn University

Academic Year 2007

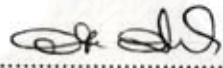
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วย การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอียม
โดย	นางสาวนพรัตน์ ศรีหริ่ง
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พฤษชาทร
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. นิสิต ดันทวีเชษฐ

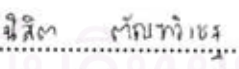
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุปจน์ หารหนองบัว)


คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)


.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พฤษชาทร)


.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(อาจารย์ ดร. นิสิต ดันทวีเชษฐ)


.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)


.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม)

นพรัตน์ ศรีหรั่ง : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ (PREPARATION OF CARBON-SUPPORTED PLATINUM CATALYSTS BY ELECTROLESS DEPOSITION FOR PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. เก็จวลี พงกษาทร, อ.ที่ปรึกษาร่วม: อ.ดร. นิสิต ดัชนีวิชชุ, 119 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ที่มีต่อสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยมีฟอर्मัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ ผลการทดลองพบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของฟอर्मัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และความถี่ในการเติมฟอर्मัลดีไฮด์ 7 ครั้ง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM) และ X-ray diffraction พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคเล็ก และมีการกระจายตัวดี การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์ไม่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยได้ไปเตรียมเป็นเอมอีเอสำหรับทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ พบว่าเอมอีเอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมในงานวิจัยจะให้ประสิทธิภาพในช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากการกระตุ้นใกล้เคียงกับเอมอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (Electrochem และ E-TEK) และสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ 366 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ โดยใช้เอมอีเอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ...เคมีเทคนิค...

สาขาวิชา ...เคมีเทคนิค...

ปีการศึกษา...2550...

ลายมือชื่อนิสิต..... นพรัตน์ ศรีหรั่ง

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... เก็จวลี พงกษาทร

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... นิสิต ดัชนีวิชชุ

4872322823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: ELECTROLESS DEPOSITION / PEM FUEL CELL / Pt/C CATALYSTS /
FORMALDEHYDE

NOPARAT SRIRING: PREPARATION OF CARBON SUPPORTED PLATINUM
CATALYSTS BY ELECTROLESS DEPOSITION FOR PEM FUEL CELL.
THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph. D.,
CO-ADVISOR: NISIT TANTAVICHET, Ph. D, 119 pp.

This research was to study the effect of preparing conditions of carbon supported platinum catalysts by electroless deposition on properties and performance of PEM fuel cell. Formaldehyde was used as a reducing agent. The results showed that optimum preparing condition was 10 g/l of platinum solution, 0.15 M of formaldehyde, 2 hrs of deposition time and 7 times of formaldehyde addition. The particle size and degree of dispersion of platinum were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). It was found that the prepared catalyst has small particle and good dispersion. The calcination and reduction were not suitable for the catalyst prepared by electroless deposition. The efficiency on activation polarization of membrane electrode assembly (MEA) using prepared catalysts was nearly that of commercial electrodes (Electrochem. and E-TEK). The MEA with 1 mg Pt /cm² of prepared catalyst can produce the current density of 366 mA/cm² at 0.6 volt.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Technology....
Field of study...Chemical Technology....
Academic year2007.....

Student's signature.....*Noparat S.*.....
Advisor's signature.....*Kejvalee Pruksathorn*.....
Co-Advisor's signature*Nisit Tantavichet*.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษাত্র อาจารย์ที่
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม และคณาจารย์ทุก
ท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงที่กรุณาได้ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จ
ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณทุนสนับสนุนในการทำการวิจัยจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและ
วิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์
ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ทุนอุดหนุนการวิจัยจากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและ
อำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ และพี่ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความ
ช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ
ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูปภาพ.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	2
2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	5
2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	7
2.3.1 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า.....	7
2.3.2 เอ็มอีเอ.....	8
2.3.2.1 อิเล็กโทรไลต์.....	8
2.3.2.2 ขั้วไฟฟ้า.....	9
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.4.1 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.5 การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	14
2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	15

บทที่	หน้า
2.5.1.1	องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า..... 15
2.5.1.2	สารรีดิวซ์..... 15
2.5.1.3	อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา....16
2.5.1.4	เสถียรภาพของสารละลายสำหรับการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า..... 17
2.5.2	วิธีการในการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....18
2.5.2.1	การพอกพูนแบบจุ่ม.....18
2.5.2.2	การพอกพูนแบบสเปรย์.....18
2.5.2.3	การพอกพูนแบบอิมมิตัวด้วยไอออน.....19
2.5.2.4	การพอกพูนแบบแพร่ผ่าน..... 19
2.5.3	ข้อดีและข้อเสียของเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....20
2.6	กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..... 20
2.7	โพลาริเซชัน..... 21
2.8	การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2^k 24
2.8.1	แบบจำลองการทดลองการถดถอย..... 25
2.8.2	การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง..... 26
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 26
3	วิธีการดำเนินการวิจัย 29
3.1	วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย..... 29
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....29
3.3	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์..... 30
3.4	วิธีการดำเนินการวิจัย 31
3.4.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า 31
3.4.2	การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า 31
3.4.3	การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการทา 32
3.4.4	การปรับปรุงคุณภาพของเมมเบรน 32
3.4.5	การเตรียมเอ็มอีเอ 33

บทที่	หน้า
3.5 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยว.....	34
3.5.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิง	34
3.5.2 Cyclic Voltammetry (CV) measurement	35
3.5.3 การวัดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง.....	36
3.5.3.1 ขั้นตอนก่อนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (เซลล์เดี่ยว)	36
3.5.3.2 ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (เซลล์เดี่ยว)	38
3.5.3.3 ขั้นตอนหลังการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (เซลล์เดี่ยว)	39
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	41
4.1 ผลของตัวแปรต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition).....	41
4.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม.....	42
4.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์.....	46
4.1.3 ผลของระยะเวลาในการพอกพูน.....	51
4.1.4 ผลของจำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์.....	54
4.2 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
4.2.1 การแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	63
4.2.1.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	70
4.2.1.2 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
4.2.1.3 ผลของแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	72
4.2.1.4 ผลของสหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับแก๊สที่ใช้ในการ แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
4.2.2 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....	75
4.2.2.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	79
4.2.2.2 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	80
4.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	81
4.4 ประสิทธิภาพของเอ็มอีเอสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	84
4.4.1 Cyclic voltammetry (CV) measurement.....	84
4.4.2 โพลาริเซชัน.....	87

บทที่	หน้า
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	97
รายการอ้างอิง.....	99
ภาคผนวก.....	102
ภาคผนวก ก.....	103
ภาคผนวก ข.....	111
ภาคผนวก ค.....	115
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	119



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญญัตราสาร

ตารางที่	หน้า
2.1	สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า..... 17
2.2	ข้อดีและข้อเสียของเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า..... 20
4.1	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน..... 43
4.2	ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน..... 46
4.3	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน..... 48
4.4	ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน..... 50
4.5	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยพื้นที่ผิวโลหะ และปริมาณแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน..... 52
4.6	ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน..... 54
4.7	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน..... 56
4.8	ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ต่างกันที่จำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน..... 59
4.9	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมในงานวิจัยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า..... 60
4.10	ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมในงานวิจัยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า..... 62
4.11	ปัจจัยและระดับค่าของการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 63
4.12	ชุดการทดลองและผลการทดลองจากการออกแบบการทดลอง 2^3 แฟกทอเรียล การแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 63
4.13	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ของการทดลองการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจน..... 65

ตารางที่	หน้า
4.14 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ของการทดลองการเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจนเมื่อมีการแปลงข้อมูล...	68
4.15 ปัจจัยและระดับค่าของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.16 ชุดการทดลองและผลการทดลองจากการออกแบบการทดลอง 2 ² แฟกทอเรียล การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.17 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ของการทดลองการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....	76
4.18 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ผ่านการเคลือบและรีดิวซ์.....	81
4.19 พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Active Area, ECA) ของเอ็มอีเอทีใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบและรีดิวซ์.....	85
4.20 พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Active Area, ECA).....	86
4.21 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์.....	95
4.22 เปรียบเทียบกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเอ็มอีเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร.....	96
ก.1 ขนาดอนุภาคของแพลทินัมบนคาร์บอนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM.....	103
ก.2 ค่า Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD.....	105
ก.3 ค่าประจุไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีที่เตรียมได้เอง.....	110
ค.1 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	115
ค.2 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	116
ค.3 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบและรีดิวซ์...	117
ค.4 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของเอ็มอีเอทางการค้า.....	118

สารบัญรูปรภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม..... 6
2.2	องค์ประกอบเซลล์เดี่ยว (Single cell) ของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม..... 7
2.3	โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane..... 8
2.4	การเคลื่อนที่ของโปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สภายในขั้วไฟฟ้า..... 9
2.5	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา..... 11
2.6	การพอกพูนโลหะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบแพร่ผ่านโดยมีการไหล เวียนของสารละลายโลหะและสารรีดิวซ์โดยตลอด..... 19
2.7	โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม..... 22
3.1	ชุดอุปกรณ์การแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 30
3.2	องค์ประกอบในการประกอบเอ็มอีเอ..... 33
3.3	เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแบบเซลล์เดี่ยว (Single cell)..... 34
3.4	ระบบทดสอบสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง (Test station)..... 35
3.5	เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT 30 ของบริษัท AUTOLAB..... 35
4.1	ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Pt/C ที่เตรียมได้จากสารละลาย แพลทินัมความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 g/l, (ข) 10g/l และ (ค) 15 g/l..... 42
4.2	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ คาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 g/l, (ข) 10 g/l และ (ค) 15 g/l..... 44
4.3	ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน (ก) 5 g/l, (ข) 10 g/l และ (ค) 15 g/l..... 46
4.4	ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C ที่เตรียมได้จากฟอร์มัลดีไฮด์ ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 0.05 M, (ข) 0.10 M, (ค) 0.15 M และ (ง) 0.25 M..... 47
4.5	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ คาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 0.05 M, (ข) 0.10 M (ค) 0.15 M และ (ง) 0.25 M..... 49

ภาพประกอบที่	หน้า
4.6 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากพอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน (ก) 0.05 M, (ข) 0.10 M, (ค) 0.15 M และ (ง) 0.25 M.....	50
4.7 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ข) 4 ชั่วโมง และ (ค) 6 ชั่วโมง.....	51
4.8 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง.....	53
4.9 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ข) 4 ชั่วโมง และ (ค) 6 ชั่วโมง.....	54
4.10 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C ที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง, (ข) 3 ครั้ง, (ค) 6 ครั้ง, (ง) 7 ครั้ง และ (จ) 9 ครั้ง.....	55
4.11 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง, (ข) 3 ครั้ง, (ค) 6 ครั้ง, (ง) 7 ครั้ง และ (จ) 9 ครั้ง.....	57
4.12 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง, (ข) 3 ครั้ง, (ค) 6 ครั้ง (ง) 7 ครั้ง และ (จ) 9 ครั้ง.....	58
4.13 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง.....	59
4.14 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	61
4.15 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	61
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal %Probability กับปัจจัยต่างๆ.....	64
4.17 การพล็อตความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง.....	66

ภาพประกอบที่	หน้า
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองที่มาจากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง.....	67
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์.....	67
4.20 การพล็อตความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง.....	69
4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองที่มาจากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง.....	69
4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์.....	70
4.23 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
4.24 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา.....	72
4.25 ผลของแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
4.26 ผลของสหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาด อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
4.27 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal %Probability กับปัจจัยต่างๆ.....	76
4.28 การพล็อตความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง.....	78
4.29 ความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองที่มาจากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง.....	78
4.30 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนต่อขนาดอนุภาคตัว เร่งปฏิกิริยา.....	79
4.31 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนต่อขนาดอนุภาคตัว เร่งปฏิกิริยา.....	80
4.32 การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมของขั้วไฟฟ้า: (ก) ขั้วไฟฟ้าเตรียม ในงานวิจัย; (ข) ขั้วไฟฟ้าทางการค้า.....	82
4.33 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX: (ก) ขั้วไฟฟ้าเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า; (ข) ขั้วไฟฟ้าทางการค้า.....	83
4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า ของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า และเอ็มอีเอทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตาราง เซนติเมตร).....	88

ภาพประกอบที่	หน้า
4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ (ภาวะการแคลไซน์และรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 300 °C, 1 ชั่วโมง).....	90
4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีใช้ชั้นแก๊สแพร่ต่างกัน (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร).....	91
4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เอง (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)เปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทีทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร).....	92
4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เอง (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) เปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทีทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร).....	93
4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า..	94
4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า.....	96
ข.1 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศที่ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง.....	111
ข.2 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง.....	111
ข.3 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง.....	112
ข.4 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (ก) ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ (ข) รีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน (ค) แคลไซน์ด้วยอากาศ (ง) แคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจน (ภาวะการแคลไซน์และรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 300 °C, 1 ชั่วโมง).....	112

ภาพประกอบที่	หน้า
ข.5 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 1 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 12.62.....	113
ข.6 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 15.80.....	113
ข.7 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 4 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 16.08.....	114
ข.8 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 6 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 16.54.....	114



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันความต้องการพลังงานเชื้อเพลิงมีมากขึ้นเรื่อยๆ ตามการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากร และการพัฒนาอุตสาหกรรม ซึ่งพลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้ คือ น้ำมัน ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัด ทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงาน อีกทั้งพลังงานที่ได้นั้นมาจากการแปรรูปพลังงานความร้อน ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงได้มีค้นคว้าหาแหล่งพลังงานทดแทนหรืออุปกรณ์การแปลงพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูง มีความปลอดภัย ไร้มลภาวะ ให้พลังงานสูง อุปกรณ์แปลงพลังงานที่น่าสนใจอีกชนิดหนึ่งคือ เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) เป็นพลังงานไฟฟ้า (Electrical energy) โดยตรง ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการศึกษาและพัฒนาอย่างมาก คือ เซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ (PEM fuel cell)

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ คือ สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง ตรวจจับที่มีการป้อนเชื้อเพลิงอย่างต่อเนื่อง ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ คือ น้ำ และความร้อน เหมาะสมกับลักษณะการใช้งานในอุปกรณ์ที่เคลื่อนที่ได้ เช่น รถยนต์ เครื่องใช้ไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ตลอดจนสามารถทำงานที่ภาวะอุณหภูมิ (60-100 องศาเซลเซียส) และความดันต่ำ (1-2 บรรยากาศ) สำหรับข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ ต้นทุนในการผลิตค่อนข้างสูง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ส่วนใหญ่นิยมใช้โลหะแพลทินัมที่มีราคาค่อนข้างสูง ดังนั้น จึงมีการปรับปรุงพัฒนาให้มีต้นทุนในการผลิตต่ำลง โดยการลดปริมาณแพลทินัมที่ใช้ให้น้อยลง แต่ยังคงทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์เป็นขั้นตอนที่สำคัญซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยทั่วไปการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มจากการเตรียมโลหะ เช่น แพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุนสูง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงนำไปเตรียมเป็นสารละลายผสม โดยมีองค์ประกอบที่เหมาะสมกับการนำไปเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธี ในการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะคำนึงถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและสมรรถนะการทำงาน

ของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ปริมาณโลหะ การกระจายตัว ขนาดอนุภาค ความหนา ความต้านทานไฟฟ้า และการนำไฟฟ้า

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการพอกพูนโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และโลหะไอออนในสารละลายเกิดเป็นชั้นโลหะบนผิวชิ้นงาน ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic reaction) การยึดเกาะของชั้นโลหะที่พอกพูนได้กับผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง อุปกรณ์ที่ใช้ในการพอกพูนไม่ซับซ้อน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ เพื่อเป็นแนวทางในการปรับปรุงพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
2. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน
3. ศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจผลของการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์
2. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์
3. เป็นแนวทางในการปรับปรุงพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องในเรื่องเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

2. เตรียมสารเคมีและเครื่องมือในเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ศึกษาปัจจัยที่มีต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยศึกษาภาวะของตัวแปร ดังนี้
 - ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม และสารรีดิวซ์
 - เวลาในการพอกพูน
 - ภาวะการแคลไซน์และรีดิวซ์ด้วยอากาศ แก๊สไนโตรเจน และไฮโดรเจน
4. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
5. เตรียมขั้วไฟฟ้าจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยวิธีการทา (Painting)
6. เตรียมเอ็มอีเอ (Membrane and electrode assemblies, MEAs) และศึกษาในหน่วยทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับ MEA ทางการค้า
7. วิเคราะห์ผลการทดลอง สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) คือ เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึง แบตเตอรี่ (Battery) โดยเซลล์เชื้อเพลิงทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ไม่ต้องผ่านการเผาไหม้ ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงไม่ก่อมลภาวะทางอากาศ ทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์เผาไหม้ 1-3 เท่า เซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบันมีอยู่หลายชนิด หากจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามประเภทของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ สามารถแยกได้เป็น 5 ประเภท คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cells, AFC), เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cells, PAFC), เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cells, MCFC), เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFC) และเซลล์เชื้อเพลิงพีดี้เอ็ม (Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)

นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถแยกตามอุณหภูมิการทำงาน คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิต่ำ จะทำงานที่อุณหภูมิ 80-200 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ เซลล์เชื้อเพลิงพีดี้เอ็ม เป็นต้น ซึ่งเหมาะที่จะใช้กับยานอวกาศ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา และรถยนต์ และเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูง ทำงานที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง เป็นต้น ซึ่งเหมาะในกรณีที่ต้องการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อนในปริมาณมาก ที่ภาวะอุณหภูมิสูง พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นมาก จึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะตระกูลสูง เช่น แพลทินัม

นอกจากเซลล์เชื้อเพลิงที่กล่าวมาแล้ว ยังมีเซลล์เชื้อเพลิงอีกชนิดที่เรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (Direct methanol fuel cells, DMFC) ซึ่งมีลักษณะการทำงานคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงพีดี้เอ็มแตกต่างกันที่เชื้อเพลิงที่ใช้ คือ เมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)

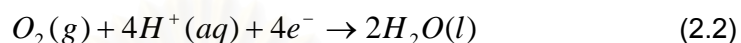
เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาอย่างมาก เพราะมีค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าสูง ทำงานที่อุณหภูมิและความดันต่ำ คือ อยู่ในช่วง 60-80 องศาเซลเซียส และ 1-2 บรรยากาศ เหมาะสมกับการใช้งานที่ต้องมีการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด วางประกบกันโดยตรงกลางมีแผ่นพอลิเมอร์ของแข็ง (ซัลโฟเนทโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน) ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว ต้องมีความพรุนสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับขั้วไฟฟ้านี้จะต้องสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันได้ดี เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล ได้แก่ แพลทินัม เป็นต้น ส่วนน้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์มาที่แก๊สทางด้านแคโทด และความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้น แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกระบวนการนำไอออนของเมมเบรนจะเกิดขึ้นไม่ได้หากเมมเบรนไม่มีน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม แสดงดังรูปที่ 2.1 คือ เชื้อเพลิงสำหรับใช้ที่ขั้วแอโนด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ จะถูกป้อนเข้าทางด้านขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ตามสมการที่ (2.1) เมื่อแก๊สเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าขั้วแอโนดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซึ่งจะถูกทำให้แตกตัวให้โปรตอนและอิเล็กตรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอิเล็กตรอนจะวิ่งผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกไปยังขั้วแคโทดทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น ส่วนโปรตอนจะแพร่ผ่านเมมเบรนไปยังขั้วแคโทดสำหรับขั้วแคโทดนั้นแก๊สออกซิเจนหรืออากาศจะถูกป้อนเข้ามารวมตัวกับโปรตอนและอิเล็กตรอนที่ได้จากฝั่งขั้วแอโนดโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ตามสมการที่ (2.2) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ และความร้อน ซึ่งปฏิกิริยารวม (Overall reaction) แสดงได้ดังสมการที่ (2.3)

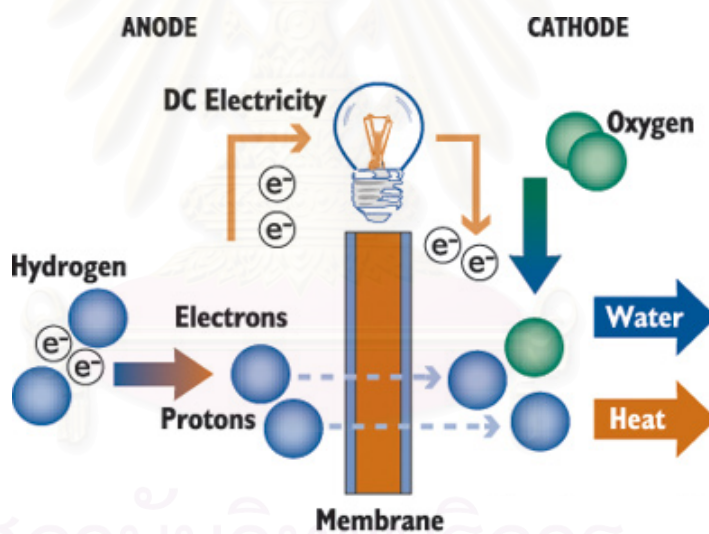
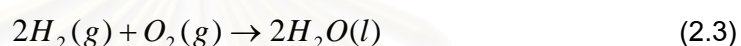
ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด:



ปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด:



ปฏิกิริยารวม:

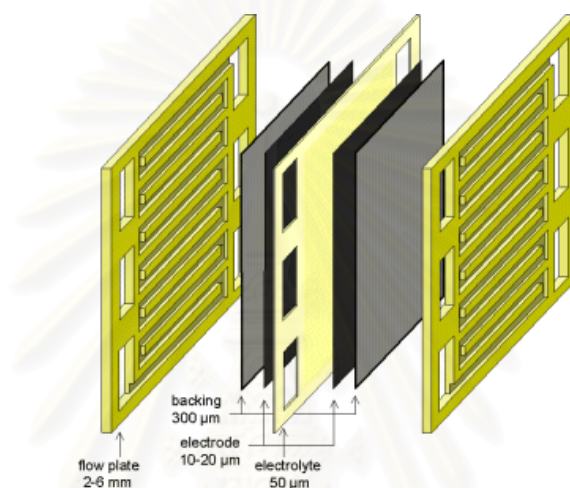


รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ [1]

แรงดันไฟฟ้าที่ได้ต่อหนึ่งเซลล์มีค่าประมาณ 1 โวลต์ และได้กระแสไฟฟ้าออกมาหลายแอมแปร์ ซึ่งถ้านำมาต่ออนุกรมกัน (Fuel cell stack) หลายๆ เซลล์ ก็จะได้แรงดันไฟฟ้าที่สูงขึ้น เหมือนกับแบตเตอรี่

2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มมีอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบที่สำคัญ และมีลักษณะพิเศษเฉพาะ ซึ่งประกอบด้วย ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน หรือเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ดังนี้



รูปที่ 2.2 องค์ประกอบเซลล์เดี่ยว (Single cell) ของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [2]

2.3.1 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate)

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับหน่วยชั้นเซลล์เชื้อเพลิง (Stack cell)

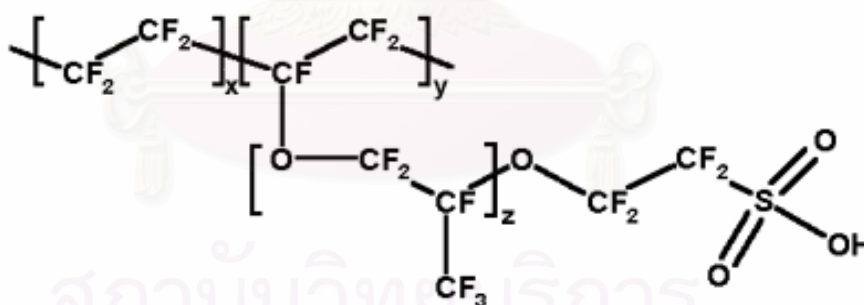
แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ และเป็นช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) ช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส การระบายความร้อน และการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา ช่องทางการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า โดยรูปแบบของช่องทางการไหลคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง รูปแบบที่นิยมใช้ เช่น Serpentine, Parallel และ Spiral เป็นต้น วัสดุที่นิยมนำมาผลิตแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสมโลหะ เป็นต้น

2.3.2 เอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA)

เอ็มอีเอ (MEA) เป็นหัวใจสำคัญสำหรับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เนื่องจากเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาและการถ่ายโอนประจุ เอ็มอีเอประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาประกบเข้ากับเมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็น อิเล็กโทรไลต์ โดยขั้วไฟฟ้าจะประกบกับเมมเบรนในลักษณะแซนด์วิช (Sandwiched) ซึ่งการประกอบเอ็มอีเอทำได้โดยวิธีการกดอัดด้วยความร้อน (Hot pressing) ได้เอ็มอีเอ สำหรับองค์ประกอบหลักของเอ็มอีเอ นั้นมีรายละเอียดดังนี้

2.3.2.1 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) [3]

อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ เปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค เมมเบรน (Perfluorosulfonic membrane) หรือชื่อทางการค้า คือ เนฟิออน เมมเบรน (Nafion membrane) ซึ่งโครงสร้างของเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค แสดงดังรูปที่ 2.3 เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) หรือเทฟลอน (Teflon) กับ Perfluoro-3,6-dioxo-4-methyl-7-octane sulfonic acid



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane [4]

จากโครงสร้างของเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิคจะเห็นว่าส่วนของเทฟลอน เป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอน ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง ทำให้พอลิเมอร์มีความทนทานต่อสารเคมี และภาวะการทำงาน เนื่องต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในส่วนของโมเลกุลของกรดซัลโฟนิคที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่ SO_3^- เป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่ดูดซึมน้ำ

จะมีความแข็งแรงของพันธะในการยึดกันของหมู่ SO_3^- กับ H^+ อ่อน จึงทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ในเมมเบรนได้

2.3.2.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

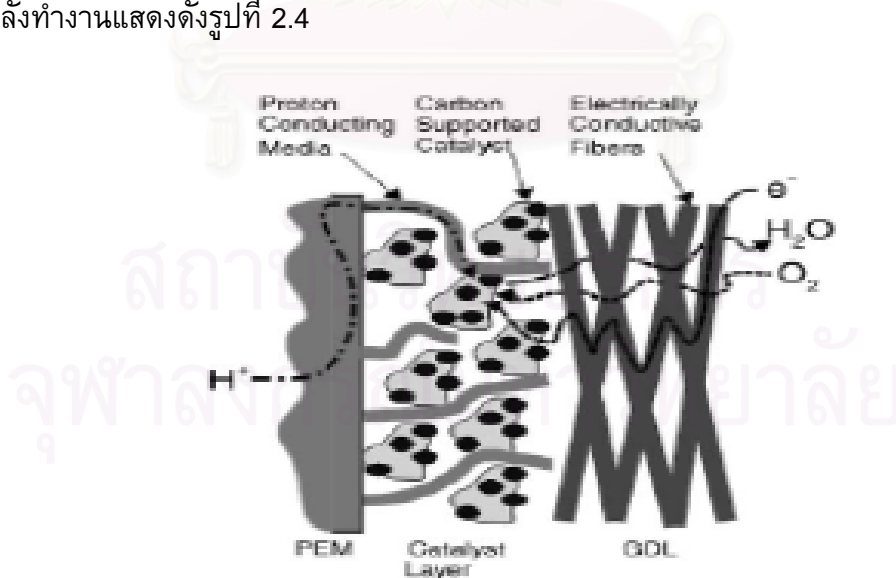
ขั้วไฟฟ้าที่ดีควรมีความต้านทานต่ำ (Low resistance) หรือความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง (High conductivity) ต้องเป็นทางผ่านของส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic pathways) เพื่อช่วยกำจัดน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ออกไป และมีความพรุนสูง ความพรุนของขั้วไฟฟ้าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเป็นไปด้วยดี โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

1) โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่จากชั้นแก๊สแพร่ (Gas diffusion layer) ไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา และอิเล็กโทรไลต์

2) แก๊สเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า การดูดซับของแก๊สขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนขั้วไฟฟ้า

3) โมเลกุลของแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไอออนบวกหรือโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของโปรตอนขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กโทรไลต์

นอกจากนี้ควรมีกระบวนการถ่ายโอนมวลและประจุที่ดีในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงกำลังทำงานแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของโปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สภายในขั้วไฟฟ้า [5]

กระบวนการถ่ายโอนของแก๊ส โปรตอน และอิเล็กตรอนในชั้นขั้วไฟฟ้าเป็นดังนี้

- 1) โปรตอนเคลื่อนที่จากเมมเบรนไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) อิเล็กตรอนจากแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเคลื่อนที่ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านทางชั้นแก๊สแพร่
- 3) แก๊สตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้ (น้ำ) จะเคลื่อนที่เข้าและออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาและช่องทางเดินแก๊ส

โปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สจะเป็น 3 เฟสที่จะพบในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของการออกแบบขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ พยายามให้การกระจายตัวของปริมาณต่าง ๆ ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างส่วนที่มีการถ่ายโอนของแต่ละเฟสเป็นไปด้วยดี เพื่อที่จะลดการสูญเสียในการถ่ายโอน โดยกระบวนการถ่ายโอนที่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะส่งผลต่อการทำงานที่มีประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

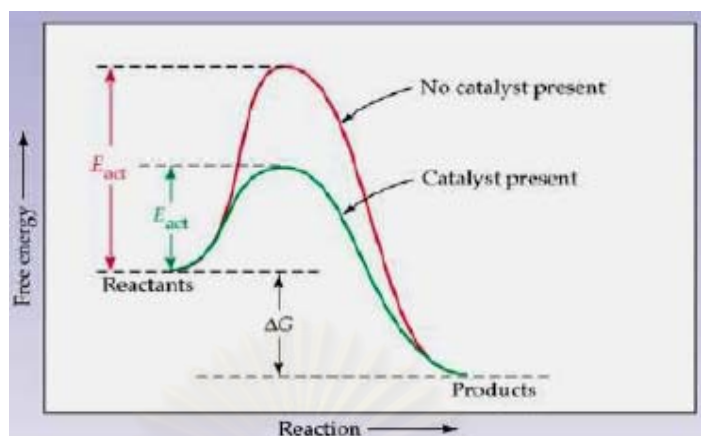
ขั้วไฟฟ้าจะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) โดยมีรายละเอียด ดังนี้

- 1) ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) โดยทั่วไปชั้นแพร่ของแก๊สทำมาจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) นำมาทำเป็นกระดาษเรียกว่า กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) หรือนำมาทอเป็นผ้า เรียกว่า ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 100-300 ไมโครเมตร โดยกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนที่นำมาใช้จะต้องมีการปรับสภาพ เพื่อให้มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งจะผลักน้ำที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาออกไป ทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมบริเวณขั้วไฟฟ้า

- 2) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) เป็นส่วนที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์และชั้นแพร่ของแก๊สโดยตรง เป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ทั้งขั้วแอโนดและแคโทดนั้น ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอาจจะอยู่บนขั้วไฟฟ้าหรือเมมเบรน

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น มีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่สารนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงมีหน้าที่ 3 อย่าง คือ ดูดซับแก๊ส (Adsorption), ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron Transfer) และผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ทั้งนี้การดูดซับแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการยึดเหนี่ยวแบบโควาเลนต์ (Covalent bond) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Classification of catalytic system)

[7]

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ ทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระบบจะมีลักษณะที่เหมือนกัน ดังนั้นรูปแบบปฏิกิริยาจึงเหมือนกัน

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่คนละวัฏภาคกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือของเหลว หรือแก๊สอยู่ร่วมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น การเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว

(Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชั้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับเท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้นยังแบ่งออกเป็นประเภทย่อยๆ ได้อีก 2 ประเภท คือ กลุ่มของซีโอไลต์ หรือ Molecular sieve และกลุ่มของพวกที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ ซึ่งสามารถแยกออกได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ ซัลไฟด์ของโลหะต่างๆ

3) เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็น Specific catalyst นั่นคือจะเร่งได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น

2.4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่องค์ประกอบที่สำคัญ มีดังนี้

1) สารเร่งปฏิกิริยา (Active species) เป็นสารที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำจะนิยมใช้วิธีเคลือบสารเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

2) ตัวรองรับ (Supporter) [8] เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวต่ำและมีราคาแพง อาจอยู่ในรูปของเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ Al_2O_3 (Alumina), SiO_2 (Silica) และ Carbon

หน้าที่ของตัวรองรับ (Support)

- ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion)
- เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
- เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่างไว้ในที่เกิดปฏิกิริยา (Active site)

- เพิ่มความสามารถในการต้านทานภาวะการรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน (Agglomeration)

การเลือกตัวรองรับ (Support)

- เจือยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
- มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขัดสีและแรงกด มีความแข็งแรง เป็นต้น
- ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล
- มีรูพรุน ประกอบด้วยขนาดรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน
- ราคาถูก

3) โพรโมเตอร์ (Promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง จะเติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้สารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น สามารถลดการหลอม (Fouling) และการเกาะรวมตัว (Sintering) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะเผา (Calcination) เป็นต้น

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ถ้านำแก๊สทั้งสองมาผสมกันในอุณหภูมิปกติจะไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น เนื่องจากโมเลกุลมีความเสถียรมาก จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้จะเป็นโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) พาลลาเดียม (Pd) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แพลทินัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มากที่สุด เนื่องจากทนต่อการกัดกร่อนและทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้ามีความเสถียร และว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนได้ดีกว่าโลหะอื่น แม้แพลทินัมจะเป็นโลหะที่มีราคาสูง และต้องนำเข้าจากต่างประเทศ แต่ในการใช้จริงจะใช้ในปริมาณต่ำ (0.2-1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) แต่ให้ประสิทธิภาพในการทำงานดีกว่า และในปัจจุบันได้มีการศึกษาค้นคว้าอย่างต่อเนื่องในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆ เพื่อลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ประสิทธิภาพการทำงานยังคงเดิม โดยพิจารณาถึงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Active surface area) ขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สิ่งจำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ตื้นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีคุณสมบัติสองประการ คือ ประการที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง โดยให้ปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้นน้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย ประการที่สอง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้ช่วงเวลานาน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เป็นขั้นตอนที่สำคัญซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคำนึงถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ปริมาณโลหะ การกระจายตัว ขนาดของอนุภาค ความหนา ความต้านทานไฟฟ้า และการนำไฟฟ้า ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีด้วยกัน เช่น Impregnation,

Precipitation, Electrodeposition, Electroless deposition, Ion exchange เป็นต้น แต่ในที่นี้จะขอกล่าวถึงวิธีการเตรียมโดยการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition)

2.5 การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) [9]

การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานโดยปราศจากการใช้ไฟฟ้า แต่จะอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์ (Reducing agent) และโลหะไอออนในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนชิ้นงาน ซึ่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic reaction) ขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการพอกพูนโลหะควรมีลักษณะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic surface)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน เป็นกระบวนการที่ดำเนินไปแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic reaction) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนของปฏิกิริยาซับซ้อน อาจพิจารณาเพียงปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้ และถูกต้องมากที่สุด การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะเกิดบนผิวชิ้นงานที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate species) อาจประกอบด้วยไฮโดรเจนรูปอะตอม ไฮโดรเจนไอออน และสารประกอบไฮโดรเจน การดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นไปตามกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ (Anodically oxidized) ได้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยา ส่วนโลหะที่อยู่ในรูปไอออนจะรับอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically reduced) แสดงดังสมการ (2.4) และ (2.5) ในระบบปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นพร้อมกัน และสัมพันธ์ทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจากกระบวนการนี้อิเล็กตรอนถือเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่มีความว่องไว (Active intermediate product)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์บนผิวหน้าโลหะ



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



ปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้กระแสไฟฟ้าอาจไม่เป็นไปตามขั้นตอนอันเนื่องมาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือเป็นสารประกอบกับน้ำ ทำให้เกิดการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ก่อนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

เนื่องจากการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องศึกษาปัจจัยและตัวแปรทางเคมีต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการพอกพูนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามี่ดังนี้

2.5.1.1 องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

ในสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีองค์ประกอบสำคัญ คือ โลหะที่ต้องการพอกพูน และสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาพอกพูนควรเป็นโลหะที่มีความเสถียร ละลายน้ำได้ดี และรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน หรือเกลือของโลหะ โดยโลหะที่นิยมทำการพอกพูนด้วยเทคนิคนี้ เช่น ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni), เงิน (Ag), ทอง (Au), พาลลาเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) เป็นต้น และความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้จะส่งผลต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวนอนทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ นอกจากนั้นสารละลายที่ใช้อาจมีการเติมสารเคมีอื่นๆ เช่น สารยับยั้งการตกตะกอน (Complexing agent) สารเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลาย (Stabilizer) หรือสารควบคุมค่า pH (Buffer) เป็นต้น

2.5.1.2 สารรีดิวซ์ (Reducing agent)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลาย ต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงและเหมาะสมกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับ

ปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจาก ศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องการพอกพูนและของสารรีดิวซ์ ดังสมการที่ 2.6

$$\Delta E = E_M - E_{Red} > 0 \quad (2.6)$$

โดย E_M : ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย

E_{Red} : ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะแต่ละธาตุ แสดงดังตารางที่ 2.1 สารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมัตินี้ เป็นผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอ ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลจากค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลาย ตัวอย่างของสารรีดิวซ์ ได้แก่ โบโรไฮไดรไรด์ (BH_4^-) ซึ่งสามารถใช้ได้กับโลหะเกือบทุกตัว

2.5.1.3 อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะและสารรีดิวซ์เกิดขึ้นได้ช้า และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้น จึงควรเลือกใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนในสารละลายกับสารรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงพอ เนื่องจากทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก และไม่สิ้นเปลืองเวลาในการทำปฏิกิริยา

นอกจากอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรหนึ่งแล้วสิ่งที่ควบคู่ไปกับอุณหภูมิคือ ระยะเวลาสำหรับขั้นตอนต่างๆ ในการพอกพูน คือ ถ้าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะสารรีดิวซ์น้อยทำให้ไม่มีเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อย แต่ถ้าระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่

ตารางที่ 2.1 สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า [10]

โลหะ	สารรีดิวซ์						
	H_2PO_2^-	N_2H_2	HCHO	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			Pt
Sn						Sn	
Pb			Pb				

2.5.1.4 เสถียรภาพของสารละลายสำหรับการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Stability of plating solution)

สารละลายที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ประกอบด้วยโลหะไอออน สารรีดิวซ์ และสารตัวเติมต่างๆ ความเสถียรของสารละลายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบของโลหะ หรือตะกอนของโลหะได้ง่าย ส่งผลให้อัตราการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับลดลง ในการเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลายควรมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่สูงนัก และอาจเติมสารเคมีอื่นๆ เช่น Stabilizer ซึ่งสามารถขัดขวางการเกิดตะกอนโลหะในสารละลาย ซึ่งมี 2 ประเภทด้วยกัน คือ ประเภทที่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่น สารประกอบซัลเฟอร์ สารประกอบไซยาไนด์ หรือแม้แต่อิออนของโลหะบางตัว และประเภทที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ในบางกรณี Stabilizer สามารถ

เพิ่มอัตราการพอกพูนโลหะได้ แต่หากความเข้มข้นของ Stabilizer สูงเกินไปอาจลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือหยุดการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้เช่นกัน

2.5.2 วิธีการในการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

เทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน กระบวนการอย่างง่ายในการพอกพูนโลหะ เริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และสารตัวเติมต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน และนำชิ้นงานจุ่มในสารละลาย โดยอาจมีการให้ความร้อนหรือกวนสารละลายโดยตลอดขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและภาวะที่ต้องการ ต่อมาได้มีการศึกษาพัฒนากระบวนการพอกพูนโลหะด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับลักษณะชิ้นงาน และเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูนให้ดียิ่งขึ้น วิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีดังนี้

2.5.2.1 การพอกพูนแบบจุ่ม (Immersion plating)

เป็นเทคนิคการพอกพูนอย่างง่าย โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และสารตัวเติมต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันในภาชนะที่เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาในการบรรจุหรือเก็บสารละลาย เช่น พลาสติกที่มีความเสถียรและแข็งแรง ถ้าเป็นโลหะควรเป็นสแตนเลส หรือไททาเนียม เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของโลหะที่ผนังภาชนะ นำชิ้นงานจุ่มแช่ในสารละลายโดยอาจมีการใช้ความร้อนหรือกวนสารละลายโดยตลอดขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ และสภาวะที่ต้องการ ส่วนความหนาขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้และปริมาณสารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และอาจมีอุปกรณ์เพิ่มเติม คือ อุปกรณ์ควบคุมและรายงานผลสัดส่วนขององค์ประกอบในสารละลาย

2.5.2.2 การพอกพูนแบบสเปรย์ (Aerosol spray plating) [10]

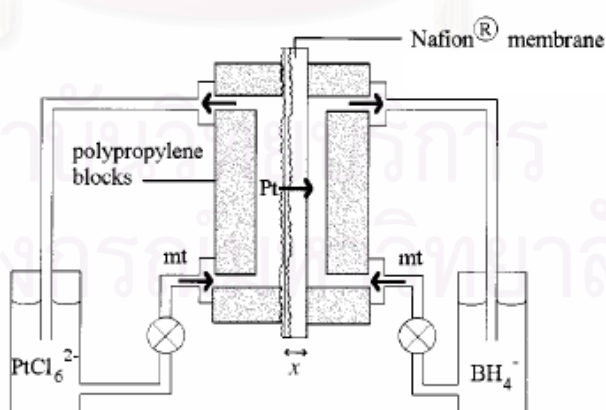
เป็นเทคนิคที่ทำให้สารละลายโลหะและสารรีดิวซ์เป็นละอองขนาดเล็ก แล้วสเปรย์ไปบนผิวชิ้นงานและเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนขึ้น วิธีนี้นิยมใช้กับโลหะทองแดง (Au) และเงิน (Ag) บนพื้นผิวชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่และเรียบเสมอกัน

2.5.2.3 การพอกพูนแบบอิมพิวเตอร์ด้วยไอออน (Impregnation – reduced deposition) [11]

ในการพอกพูนวิธีนี้จะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน เริ่มจากการแช่ชิ้นงานหรือตัวรองรับในสารละลายโลหะเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ระหว่างสารละลายกับชิ้นงานหรือตัวรองรับ จากนั้นจึงนำเอาชิ้นงานหรือตัวรองรับซึ่งมีโลหะไอออนดูดซับบนผิวไปรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการพอกพูนขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนและลักษณะผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับที่แตกต่างกัน

2.5.2.4 การพอกพูนแบบแพร่ผ่าน (Counter-diffusion deposition) [12]

เป็นวิธีในการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นที่มีความสามารถในการเลือกผ่านของไอออน โดยวิธีนี้จะแยกสารละลายโลหะของออกจากสารรีดิวซ์โดยใช้ชิ้นงานเป็นตัวกั้น ด้านหนึ่งของชิ้นงานจะสัมผัสกับสารละลายโลหะอีกด้านจะสัมผัสกับสารรีดิวซ์ ชิ้นงานซึ่งเป็นเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจะยอมให้มีการแพร่ผ่านของไอออน และเกิดปฏิกิริยาได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน เช่น การพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion) โดยใช้ไฮดราซีน (N_2H_4) เป็นสารรีดิวซ์ จากวิธีนี้ไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเติมใดๆ เพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา หรือการเกิดตะกอน แต่ควรเพิ่มการกวนสารละลายหรือบีบสารละลายโดยตลอดเพื่อกำจัดแก๊สที่เกิดขึ้นและเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูน ซึ่งกระบวนการพอกพูนวิธีนี้ แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การพอกพูนโลหะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบแพร่ผ่านโดยมีการไหลเวียนของสารละลายโลหะและสารรีดิวซ์โดยตลอด [13]

2.5.3 ข้อดีและข้อเสียของเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

สำหรับข้อดีและข้อเสียของการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ข้อดีและข้อเสียของเทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า [10]

เทคนิคการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า	
ข้อดี	ข้อเสีย
1. ปฏิบัติงานสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องอาศัยกระแสไฟฟ้า 2. โลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน 3. การเกาะยึดของโลหะที่พอกพูนได้กับตัวรองรับมีความแข็งแรง 4. กระบวนการพอกพูนไม่ซับซ้อน	1. จำเป็นต้องเลือกใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม 2. อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าและควบคุมได้ยากกว่าการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า

2.6 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

1) การทำให้แห้ง (Drying) เป็นกระบวนการเพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 °C ประมาณ 24 ชั่วโมง ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับ หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้โลหะเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากของรูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวไม่สม่ำเสมอ ดังนั้น ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform distribution) บนตัวรองรับ จะต้องไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง

2) การทำแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcination) การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้

- เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขึ้นขึ้นอยู่กับชนิดโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีผลต่อความพรุนและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ มีความพรุนต่ำ และอาจทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้ ดังนั้น จึงควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่อุณหภูมิที่ใช้ก็ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง

3) การทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง ทำโดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการรีดักชันของสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซีคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากกรดของโลหะคลอไรด์ เพื่อให้โลหะอยู่ในสภาพโลหะที่สมบูรณ์

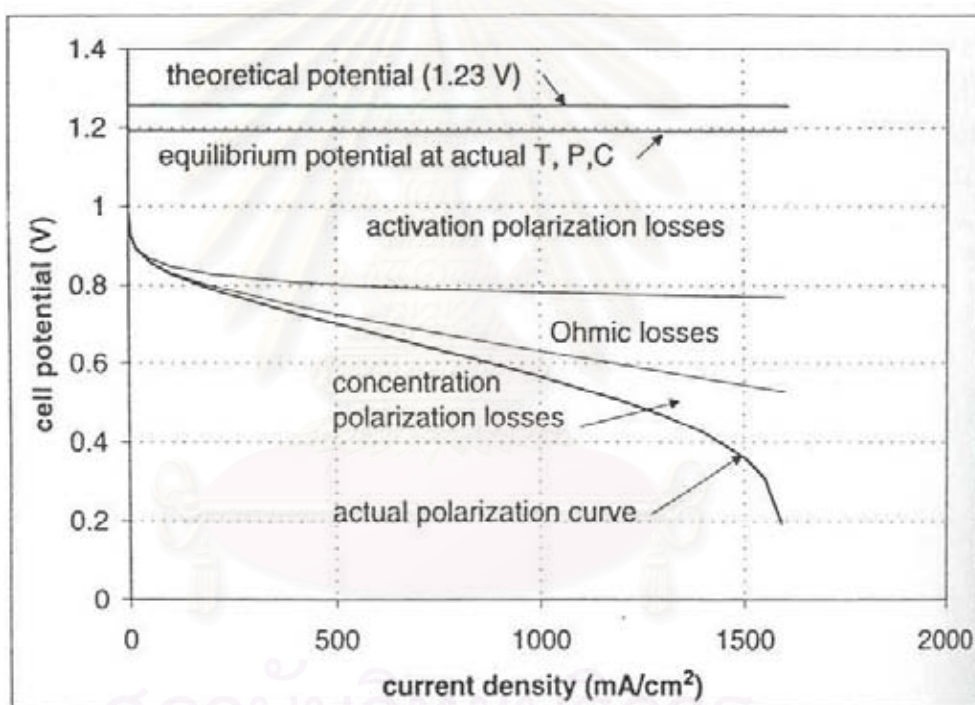
2.7 โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าต่างๆ แต่ค่าความศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าที่ลดลงไม่เท่ากับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีหรือที่ได้จากกระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีประมาณ 1.229 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้วงจรภายนอกกับค่าความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) การลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพลาริเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.7)

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2.7)$$

โดยที่	E_{cell}^0	คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)
	η_{act}	คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีของทั้งขั้วแคโทดและแอโนด (โวลต์)
	η_{ohm}	คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความต้านทานที่ขั้วแอโนด (โวลต์)
	η_{conc}	คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความเข้มข้น (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวอีเอ็มมาเขียนกราฟโพลาริเซชัน แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวอีเอ็ม [3]

จากรูปที่ 2.7 พบว่าที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี โดยเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open-circuit potential) ซึ่งเกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Cross over) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเมมเบรน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น เมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามฝั่งไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ขึ้น ประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน ก็เกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current) [15] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจนก็จะเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง

การเกิดโพลาริเซชันขณะเกิดการดึงกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีผลให้ความต่างศักย์คร่อมเซลล์ลดลง สามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาริเซชันได้ 3 ช่วง ตามช่วงการลดลงของความต่างศักย์คร่อมเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงดังรูปที่ 2.7 ได้ดังนี้

1) โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) หรือ Activation losses เป็นค่าการสูญเสียพลังงานเนื่องจากผลของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก การลดค่าโพลาริเซชันทางเคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง หรือการเพิ่มความดัน

2) โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) เกิดจากการต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนภายในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ความต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า และความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน การลดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ทำได้โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวสะสมกระแสไฟฟ้าที่มีความต้านทานต่ำ และเลือกอิเล็กโทรไลต์ที่มีประสิทธิภาพในการนำโปรตอน และไม่หนาเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน และทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น

3) โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization) เกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดส์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลง เนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่างๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนิร์นสต์ ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่พบปัญหานี้เกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดส์จะเกิดปัญหานี้ขึ้นเนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่า ดังนั้น เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์จะต้องมีการออกแบบช่องทางเดินแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ เพื่อให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าให้มากที่สุด ทางด้านไฮโดรเจนก็มีโอกาสที่ทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้เช่นกัน โดยเกิดขึ้นกับกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนซึ่งได้จาก

กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) ซึ่งมีการปนเปื้อนจากแก๊สชนิดอื่น ดังนั้น ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าลดลงเป็นเหตุให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมากขึ้น

2.8 การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2^k [16,17,18]

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล หมายถึง การทดลองที่พิจารณาถึงผลที่เกิดจากการรวมกันของระดับ (Level) ของปัจจัยทั้งหมดที่เป็นไปได้ในการทดลองนั้น และเมื่อปัจจัยที่เกี่ยวข้องถูกนำมาจัดให้อยู่ในรูปแบบของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียล กล่าวคือปัจจัยเหล่านี้มีการ Cross ซึ่งกันและกัน ผลที่เกิดจากปัจจัยหนึ่ง หมายถึง การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับผลตอบสนอง (Response) ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับของปัจจัยนั้นๆ ซึ่งเรียกว่า อิทธิพลหลักของปัจจัย (Main factor effect) เนื่องจากว่ามันเกี่ยวข้องกับปัจจัยเบื้องต้นของการทดลอง ในการทดลองบางอย่าง อาจพบว่าความแตกต่างของผลตอบสนองที่เกิดขึ้นบนระดับต่างๆ ของปัจจัยหนึ่งจะมีค่าไม่เท่ากันที่ระดับอื่นๆ ทั้งหมดของปัจจัยอื่น ซึ่งหมายถึงว่า ผลตอบของปัจจัยหนึ่งจะขึ้นกับระดับของปัจจัยอื่นๆ นั่นเอง เรียกเหตุการณ์นี้ว่า การมีอันตรกิริยา (Interaction) ต่อกันระหว่างปัจจัยที่เกี่ยวข้อง

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลมีประสิทธิภาพสูงกว่าการทดลองแบบทีละปัจจัย คือ สามารถวัดการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างปัจจัยได้ ทั้งนี้ในการทดลองที่มีสองปัจจัยอาจแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงในผลตอบสนองจากปัจจัยหนึ่งอาจจะไม่มีผลต่ออีกปัจจัยหนึ่ง ซึ่งหมายความว่าปัจจัยทั้งสองนี้ไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน หรือการเปลี่ยนแปลงในผลตอบสนองจากปัจจัยหนึ่งอาจจะมีผลต่ออีกปัจจัยหนึ่ง ซึ่งหมายความว่าทั้งสองปัจจัยมีอันตรกิริยา โดยขนาดของอันตรกิริยาจะวัดได้จากการทดลองแบบแฟกทอเรียลเท่านั้น ทำให้สามารถหลีกเลี่ยงข้อสรุปที่ผิดพลาดได้ นอกจากนั้นแล้วยังประมาณผลของปัจจัยหนึ่งที่ระดับต่างๆ ของปัจจัยอื่นได้ และสามารถหาข้อสรุปที่สมเหตุสมผล (Valid) ตลอดเงื่อนไขของการทดลองได้

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลใช้กันมากในการทดลองที่เกี่ยวข้องกับหลายปัจจัยที่ต้องการศึกษาถึงผลร่วมที่มีผลตอบสนองซึ่งเกิดขึ้นจากปัจจัยเหล่านั้น การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลที่มีความสำคัญมากที่สุด คือ กรณีที่มีปัจจัย k ปัจจัย ซึ่งแต่ละปัจจัยประกอบด้วย 2 ระดับ ระดับเหล่านี้อาจจะเกิดจากข้อมูลเชิงปริมาณ (Quantitative factor) เช่น อุณหภูมิ ความดัน หรือเวลา เป็นต้น หรืออาจจะเกิดจากข้อมูลเชิงคุณภาพ (Qualitative factor) ก็ได้ เช่น เครื่องจักร หรือคนงาน เป็นต้น และในสองระดับที่กล่าวถึงนี้จะแทนระดับ "สูง" หรือ "ต่ำ" ของปัจจัยหนึ่งๆ หรือการ "มี" หรือ "ไม่มี" ของปัจจัยนั้นๆ ก็ได้ ซึ่งจะแทนระดับทั้งสองด้วยเครื่องหมาย "-" และ "+" ตามลำดับ สำหรับการออกแบบเช่นนี้จะประกอบด้วยข้อมูล $2 \times 2 \times 2$

$x_1 \dots x_k = 2^k$ ข้อมูล และเราเรียกการออกแบบลักษณะนี้ว่า การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2^k

การออกแบบการทดลองแบบ 2^k มีประโยชน์อย่างมากต่อการทดลองในช่วงเริ่มแรก เมื่อมีปัจจัยเป็นจำนวนมากที่ต้องการทดสอบ การออกแบบเช่นนี้จะทำให้เกิดการทดลองจำนวนน้อยที่สุดที่สามารถทำได้เพื่อศึกษาถึงผลของปัจจัยทั้ง k ชนิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นการออกแบบ 2^k จึงถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายเพื่อกรองปัจจัยที่มีอยู่เป็นจำนวนมากให้เหลือน้อยลง อย่างไรก็ตามเนื่องจากแต่ละปัจจัยของการออกแบบ 2^k ประกอบด้วย 2 ระดับ จึงขอสมมติฐานว่าผลตอบที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงตลอดช่วงของระดับปัจจัยที่เลือกขึ้นมาทำการทดลอง ซึ่งสมมติฐานเช่นนี้เป็นสิ่งที่ยอมรับได้สำหรับการทดลองเพื่อกรองปัจจัยเมื่อเราเพิ่งเริ่มทำการศึกษาระบบ

2.8.1 แบบจำลองการทดลองการถดถอย (Regressive model)

ในการออกแบบการทดลองแบบ 2^k สามารถหาแบบจำลองถดถอยได้จากสมการที่ (2.8)

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.8)$$

โดยที่ x คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัส
 β คือ สัมประสิทธิ์ของการถดถอย

ซึ่งพจน์ต่างๆ ในสมการจะได้มาจากการวิเคราะห์ ANOVA โดยตัวแปร หรือ สหสัมพันธ์ของตัวแปร ที่มีผลกระทบมากกับค่าจากการทดลองจะถูกนำมาเขียนในสมการ ซึ่งพารามิเตอร์ β_0 คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้งหมด และค่าสัมประสิทธิ์ $\beta_0 \dots \beta_k$ จะเท่ากับครึ่งหนึ่งของค่า Effect estimate ทั้งนี้ เนื่องจากว่าสัมประสิทธิ์ของการถดถอยจะเป็นตัววัดผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าของ x หนึ่งหน่วยต่อการเปลี่ยนแปลงค่าเฉลี่ยของ y และผลที่ประมาณได้นี้ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลง 2 หน่วย จาก (-1 ไป +1)

แบบจำลองของการถดถอยสามารถใช้ในการทำนาย (Predicted value) หรือ ค่าที่ถูกฟิต (Fitted value) ได้ และค่าส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบจะเท่ากับผลต่างของค่าที่ได้จากการทำนายกับค่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งค่าส่วนตกค้างนี้จะสามารถนำไปวิเคราะห์ Model adequacy โดยการทำ Normal probability plot

2.8.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

1) สมมติฐานของความเป็นปกติ

การออกแบบ 2^k จะต้องสมมติฐานเกี่ยวกับความเป็นปกติที่ยอมรับได้ ดังนั้น จะต้องทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับความเป็นปกติโดยการพล็อตฮิสโทแกรมของส่วนตกค้าง คือ การสร้าง Normal probability plot ของส่วนตกค้างซึ่งหากการแจกแจงของความผิดพลาดเป็นแบบปกติ กล่าวคือ มีค่าเฉลี่ยเท่ากับศูนย์ และมีค่าความแปรปรวนคงที่ค่าหนึ่ง รูปที่พล็อตขึ้นมาจะเป็นเส้นตรง

2) การพล็อตส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกฟิต

ถ้าหากแบบจำลองถูกต้องและสมมติฐานมีความเหมาะสมแล้ว ส่วนตกค้างที่เกิดขึ้นไม่ควรจะมีรูปแบบหรือโครงสร้างใดๆ ทั้งสิ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งไม่ควรจะมีความสัมพันธ์กับตัวแปรอื่นใด รวมถึงค่าผลตอบที่ถูกทำนาย (Predicted response) อีกด้วย การตรวจสอบอย่างง่าย ๆ คือ การพล็อตส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกฟิต (Fitted value) กราฟที่ได้จากการพล็อตนี้ไม่ควรจะมีรูปร่างเฉพาะแต่อย่างใด

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gharibi และคณะ [19] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยในการทดลองใช้ตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวแตกต่างกัน 6 ชนิด การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน คือวิธี Direct method โดยใช้สารละลายโซเดียมฟอร์มเมต (NaCOOH) เป็นสารรีดิวซ์ และวิธี Indirect method โดยผ่าน PtO_2/C ภายใต้ภาวะที่แตกต่างกัน 4 แบบ จากการทดลองพบว่าตัวรองรับคาร์บอนชนิด N 339 และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Direct method ให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนดีที่สุด คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (Symmetry factor, α) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (exchange current density, i_0) เป็น 0.5279 และ 95.6 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ เนื่องจากขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่ได้มีขนาดเล็กและพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนมีพื้นที่ผิวสูง

Kim และคณะ [20] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการรีดักชันด้วยสารรีดิวซ์ชนิดต่างๆ ที่เหมาะสม โดยศึกษาผลของภาวะ

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมปฏิกิริยา คือ ฟอรั่มัลดีไฮด์ (HCHO) เพราะเป็นสารรีดิวซ์ที่มีความแรงมากกว่าสารรีดิวซ์ตัวอื่น ($\text{HCHO} > \text{NaBH}_4 > i\text{-PrOH} > \text{EtOH}$) ทำให้แพลทินัมเกิดการกระจายตัวสูง และมีขนาดอนุภาคแพลทินัมเล็ก ความเข้มข้นและค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายแพลทินัมมีผลต่อขนาดของแพลทินัม คือ สารละลายแพลทินัมมีความเข้มข้นต่ำ (ค่าความเป็นกรด-เบส 8.5 – 9) ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้น และค่าความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคเล็กลง แต่เมื่อสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบสมากกว่า 8 ขนาดของแพลทินัมจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนักมีขนาดเฉลี่ยที่ 2 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัม ทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลง และการกระจายตัวของอนุภาคดีขึ้น

Tian และคณะ [21] ศึกษาผลของภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้าด้านแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าบนตัวรองรับคาร์บอน โดยรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์ต่าง ๆ และทำการบำบัดด้วยความร้อน (Heat treatment) โดยแก๊สไนโตรเจน พบว่าฟอรั่มัลดีไฮด์ (HCHO) เป็นสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม เพราะมีความแรงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่าสารรีดิวซ์ชนิดอื่น ๆ ($\text{HCHO} > \text{HCOOH} > \text{KBH}_4$) ทำให้ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ แพร่ซึมและดูดซับลงบนผิวของตัวรองรับคาร์บอนได้ง่ายกว่า ดังนั้น ขนาดของแพลทินัมที่ได้จึงมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวดี จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XPS พบว่าการบำบัดด้วยความร้อนบนตัวรองรับคาร์บอน ทำให้ปริมาณของออกซิเจนบนพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอนลดลง เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอนจะทำให้เกิดความชื้นบนพื้นผิวบนตัวรองรับคาร์บอน และทำให้การดูดซับ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ไม่ดี เมื่อทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขายทางการค้า

Song และคณะ [22] ศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับองค์ประกอบที่เป็นปัจจัยสำคัญของขั้วไฟฟ้า โดยเตรียมชั้นแพร่ผ่านแก๊สด้วยการนำกระดาษคาร์บอนมาทำให้มีความไม่ชอบน้ำ โดยนำพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ผสมกับคาร์บอนมาเคลือบที่ผิวของกระดาษคาร์บอน จากนั้นนำชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบอีกชั้นหนึ่ง เมื่อมีการแทรกชั้นตัวรองรับระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับชั้นแพร่ผ่านแก๊สจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แทรกซึมผ่านเข้าไปในชั้นแพร่ผ่านแก๊สและยังสามารถควบคุมการแพร่ผ่านแก๊สในบริเวณแคบ ๆ เนื่องจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีความบางมาก แต่มีข้อเสียคือ อาจเป็นการขัดขวางการถ่ายเทน้ำที่เกิดขึ้นภายในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเมื่อความหนาของชั้นตัวรองรับเพิ่มขึ้นทำให้ระยะทางในการแพร่ของแก๊สเพิ่มขึ้นส่งผลต่อประสิทธิภาพ

ของเซลล์เชื้อเพลิง โดยปริมาณคาร์บอนของชั้นรองรับ และปริมาณของพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนที่เหมาะสม คือ ประมาณ 3.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และ 30 wt.% ตามลำดับ

Zhang และคณะ [23] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลด้วยการรีดิวซ์สารละลายแพลทินัมด้วยสารรีดิวซ์ 3 ชนิด คือ ฟอรั่มัลดีไฮด์ (HCHO), โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ (NaBH₄) และ ไฮดราซีน (N₂H₄) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มี 46 wt.% Pt/C เมื่อทดสอบสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C(HCHO) มีอัตราส่วนของ Pt(111) ต่อ Pt(200) เป็น 2.7 มีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ซึ่ง Pt(111) จะโตมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่า Pt(200) ดังนั้น Pt(111) จะมีขนาดเล็กกว่า และมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า Pt(200) และเมื่อทดสอบพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (BET) ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเกาะอยู่มีพื้นที่ผิว BET ลดลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน เพราะโลหะแพลทินัมที่มีขนาดเล็กมากเกาะอยู่บนและในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับลดลง และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (HCHO) มีพื้นที่ผิวมากกว่า สำหรับประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้ต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นดังนี้ Pt/C(HCHO) > Pt/C(NaBH₄) > Pt/C(N₂H₄)

Zhou และคณะ [24] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 40 wt.% Pt/C สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Direct methanol fuel cell (DMFC) โดยใช้กระบวนการ impregnation – reduction ด้วยฟอรั่มัลดีไฮด์ (HCHO) และเอทิลีนไกลคอล (HOCH₂CH₂OH, EG) เป็นสารรีดิวซ์ ทำการพอกพูนที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 15 นาที (HCHO-S, EG-S) และ 36 ชั่วโมง (HCHO-L, EG-L) จากนั้นศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้โดยใช้ TEM และ XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการพอกพูนที่ระยะเวลาสั้น คือ HCHO-S และ EG-S มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน การกระจายตัวดี และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2.6 และ 2.9 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่เมื่อระยะเวลาในการพอกพูนเพิ่มมากขึ้น ขนาดอนุภาคของ HCHO-L อนุภาคแพลทินัมมีการจับตัวเป็นก้อน ขนาดอนุภาคจึงมีการกระจายตัวสูง คือ อยู่ระหว่าง 1.5 – 500 นาโนเมตร สำหรับ EG-L ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้น แต่ไม่มากนัก โดยที่ผลของ XRD ไม่สามารถบ่งบอกลักษณะความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กกว่า 3 นาโนเมตรได้อย่างชัดเจนนัก เมื่อนำมาใช้ในการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบ DMFC พบว่าประสิทธิภาพเป็นดังนี้ HCHO-S > EG-S > HCHO-L > EG-L

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid Hydrate, 98%) Fluka
2. ฟอรัลดีไฮด์ (Formaldehyde, 40%) Carlo Erba
3. สารละลายเนฟิออน (Nafion 117 solution, 5%) Fluka
4. ไอโซโพรพานอล (Isopropanol) Fluka
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) Ajax
6. พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%) Aldrich
7. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%) Merck
8. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98%) BDH
9. ผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) Cabot
10. กระดาษคาร์บอน (Toray carbon paper) Electrochem
11. ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) Electrochem
12. เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion 115 Membrane) Dupont
13. ขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 1 mg/cm^2 Electrochem
14. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.999%) Praxair
15. แก๊สออกซิเจน (Oxygen 99.999%) Linde
16. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.99%) Praxair
17. อากาศ (Air) Praxair

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ชุดอุปกรณ์การแคลไซน์และรีดิวซ์ (ดังรูปที่ 3.1)
2. ตู้อบ
3. อ่างอัลตราโซนิก
4. อ่างควบคุมอุณหภูมิ

5. ไมโครปีเปต
6. โถดูดความชื้น
7. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
8. เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์การแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat: Autolab Module PGSTA30 ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. Scanning Electron Microscope (SEM): JEOL JSM 5800 LV ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. Transmission Electron Microscope (TEM): JEOL JEM 2100 ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. X-ray diffractometer (XRD): Bruker AXS Model D8 Discover ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. Autosorb-1 surface area analyzer (BET) ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. Compression Mold ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

1. เตรียมผงคาร์บอนใส่ในบีกเกอร์ปริมาณ 200 มิลลิกรัม เติมน้ำและไอโซโพรพานอล ปริมาตร 5 มิลลิลิตร และทำการกวนด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
2. เติมนสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกเพื่อให้ได้ความเข้มข้นของแพลทินัมที่ศึกษา (5, 10 และ 15 กรัมต่อลิตร) ลงในบีกเกอร์ กวนผสมด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
3. ปรับค่า pH ให้ได้ 8-9 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
4. จากนั้นเติมสารรีดิวซ์ (ฟอร์มัลดีไฮด์) ความเข้มข้นที่ศึกษา (0.05, 0.10, 0.15 และ 0.25 โมลต่อลิตร) ปริมาตรเกินพอ ลงในบีกเกอร์
5. ทำการกวนผสมด้วยเครื่องอัลตราโซนิก และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาที่ศึกษา (1, 2, 4 และ 6 ชั่วโมง)
6. กรองและล้างผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ด้วยน้ำกลั่น
7. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
8. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กระจายตัวของโลหะ ขนาดของอนุภาคโลหะ ลักษณะโครงสร้างของโลหะ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD)

3.4.2 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.4.1 มาทำการแคลไซน์ด้วยอากาศ, ไนโตรเจน และ/หรือรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่กำหนด
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงไปทดสอบหาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กระจายตัวของโลหะ ขนาดของอนุภาคโลหะ ลักษณะโครงสร้างของ

โลหะ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD)

3.4.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการทา (Painting)

1. ตัดกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนขนาด 2.25×2.25 ตารางเซนติเมตร และชั่งน้ำหนัก
2. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนในขวดที่มีฝาปิด แล้วเติม ไอโซโพรพานอล 1 มิลลิลิตร ปิดฝาขวด ใส่ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที
3. เติมน้ำละลายเนฟิออนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 0.144 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที
4. เติมน้ำละลายเตตระฟลูออโรเอทีลีนความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 10 ไมโครลิตร จากนั้นใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที จะได้หมึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ใช้ฟู่กันจุ่มหมึกตัวเร่งปฏิกิริยา และทาลงบนกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอน ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วจึงทาสี ทำจนกระทั่งหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาหมด
6. นำแผ่นกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนที่ทาตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วไปไปอบที่ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ชั่งน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ แล้วนำไปคำนวณหาปริมาณแพลทินัม
7. เก็บขั้วไฟฟ้าที่ได้ในโถดูดความชื้น

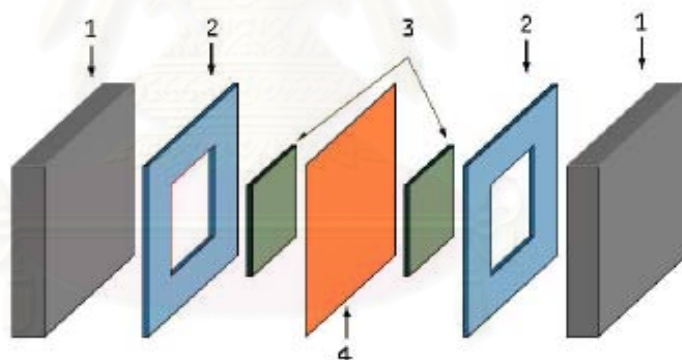
3.4.4 การปรับปรุงคุณภาพของเมมเบรน [25]

1. ตัดเมมเบรน ขนาด 5×5 ตารางเซนติเมตร
2. แช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
3. จากนั้นแช่เมมเบรนในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดย น้ำหนักปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศา เซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์

4. นำเมมเบรนแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
5. จากนั้นแช่เมมเบรนในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างคลอไรด์ไอออน
6. นำเมมเบรนออกมาวางบนผ้าสะอาด และเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

3.4.5 การเตรียมเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA) [26]

1. นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำด้วยสารละลายเนฟิออน ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ลงบนด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 5 ไมโครลิตร
2. นำขั้วไฟฟ้ามาประกบกับเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงแล้ว ในลักษณะแซนด์วิช (Sandwich) โดยมีแผ่นพลาสติกทนความร้อนรองด้านนอก และประกบด้วยแผ่นเหล็กอีกครั้ง แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 องค์ประกอบในการประกอบเอ็มอีเอ [14]

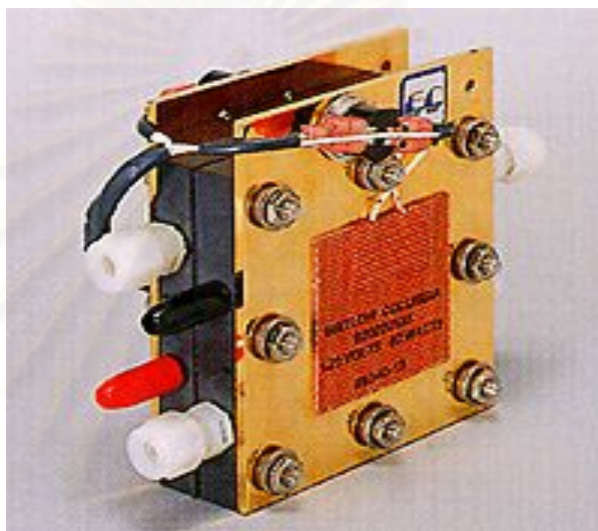
(1.แผ่นเหล็ก 2. แผ่นพลาสติกทนความร้อน 3. ขั้วไฟฟ้า 4. เมมเบรน)

3. จากนั้นกดอัดด้วยเครื่อง Compression mold อัดด้วยความร้อนและความเย็น โดยใช้ความดัน 65 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที [27]
4. เก็บเอ็มอีเอที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบสมรรถนะต่อไป

3.5 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยว

3.5.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิง

1. เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดลองนั้นเป็นอุปกรณ์เซลล์เชื้อเพลิงของบริษัท Electrochem จากประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น FC05-01SP-REF ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็มแบบเซลล์เดี่ยว (Single cell)

2. ประกอบเอ็มอีเอทีเตรียมได้ขนาด 5 ตารางเซนติเมตร เข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน
3. ให้แผ่นยางซิลิโคนบางวางประกบ เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส โดยนำมาวางระหว่างเอ็มอีเอทีกับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน
4. ยึดตรึงแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ประกบกับเอ็มอีเอทีทั้งสองด้านเข้าด้วยกันโดยใช้น็อต และถัดจากแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าจะมีแผ่นปิดท้าย (End plate) ประกบอยู่ทั้ง 2 ด้าน จากนั้นจึงใช้ประแจปอนด์เพื่อทำการอัดส่วนต่างๆ เข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรงนิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test station) ดังรูปที่ 3.4 และทำการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป



รูปที่ 3.4 ระบบทดสอบสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง (Test station)



รูปที่ 3.5 เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT 30 ของบริษัท AUTOLAB

3.5.2 Cyclic Voltammetry (CV) measurement [28]

เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน เพื่อหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Surface Area, ECA หรือ ESA) โดยใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat โปรแกรม Electrochemical Spectroscopy (GPES) ในการวิเคราะห์ ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องเป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการทดลอง กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด

2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/ Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือก Cyclic voltammetry (staircase) และเลือก Normal แล้วจึงตั้งช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.01-0.80 โวลต์ และ ค่า Scan rate ที่ 50 mV/sec
3. ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าที่ขั้วแอโนดและแคโทด ที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เพื่อไล่อากาศและความชื้น
4. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าที่ขั้วแอโนด และแก๊สไนโตรเจนเข้าที่ขั้วแคโทด ที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการทดสอบที่อุณหภูมิห้องทั้ง อุณหภูมิเซลล์และอุณหภูมิของหม้อความชื้น
5. กด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด Start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มการทำงาน
6. ทำการบันทึกผล และสามารถหาค่าประจุไฟฟ้า จากหน้า Data presentation เลือก Analysis จากนั้นเลือก Integrate between markers และเลือกจุด 2 จุด เพื่อให้คอมพิวเตอร์ทำการอินทิเกรตหาค่าประจุไฟฟ้า (Charge) หน่วยเป็น คูลอมป์ และนำค่าประจุที่ได้ไปคำนวณหาค่า ECA
7. เมื่อเสร็จสิ้นการทำงานให้ปิด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อหยุดการทำงานของเซลล์

3.5.3 การวัดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

3.5.3.1 ขั้นตอนก่อนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (เซลล์เดี่ยว)

1. ตรวจสอบวาล์วขาเข้า (Intake valve) ของแก๊สแต่ละชนิดให้เปิดเปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการ เพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สชนิดต่างๆ และวาล์วขาออก (Relieve valve) ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. ตรวจสอบสภาพความเรียบร้อยของข้อต่างๆ ในหน่วยทดสอบให้อยู่ในสภาพที่พร้อมทำการทดลอง
3. ตรวจสอบระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำของระบบให้มีความชื้น โดยดูจากส่วนจัดหาน้ำให้อยู่ในระดับที่ไม่ต่ำกว่าขีดบอกระดับน้ำ

ถ้าระดับน้ำลดกว่าขีดบอกระดับ ต้องเติมน้ำให้ได้เท่ากับขีดบอกระดับน้ำ

4. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด
5. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
6. ตรวจสอบเทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ
7. เปิดเครื่องวัดแก๊สไฮโดรเจนเพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในกรณีที่เกิดการรั่วไหลของแก๊สไฮโดรเจน
8. เปิดสวิตช์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 15 นาที ก่อนการทดลอง
9. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง พร้อมเปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
10. เปิดสวิตช์ที่แผงควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตช์หลัก (Main switch) แล้วจึงเปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และเปิดสวิตช์ของส่วนควบคุมอุณหภูมิของระบบให้ ความขึ้น โดยตั้งค่าอุณหภูมิของส่วนระเหยน้ำทางด้านแอโนด 65 องศาเซลเซียส และทางด้านแคโทด 60 องศาเซลเซียส รอจนกระทั่งได้อุณหภูมิตามต้องการ
11. ตั้งอัตราการไหลที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สเป็น 100 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตามต้องการ (ประมาณ 20-50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว) แล้วจึงมาเปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหลแต่ละ Channel เพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่หน่วยทดสอบ

12. ก่อนทำการทดลองควรผ่านแก๊สไฮโดรเจนกับหน่วยทดสอบ ประมาณ 20 นาที ด้วยสาเหตุดังนี้
- เพื่อเป็นการไล่สิ่งตกค้างที่อยู่ภายในหน่วยทดสอบออกก่อน
 - เพื่อตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยน้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายในหน่วยทดสอบ
 - เพื่อใช้วัดความชื้นภายในแก๊สก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงที่ส่วนวัดความชื้น
13. ก่อนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ควรมีการทำให้เอมอีเอทีเตรียมได้นั้นมีความพร้อมก่อนการทดสอบ โดยทำการ Break-In เพื่อให้เอมอีเอทีมีความชื้นที่เพียงพอก่อนการทดสอบจริง โดยการตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง แต่เพื่อเป็นการประหยัดเวลาและแก๊ส จึงทำการเพิ่มความดันภายในระบบ โดยการหมุน regulator ประมาณ 2 รอบ เพื่อเพิ่มความดันภายในระบบ ประมาณ 14.7 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จะใช้เวลาเพียง 4 ชั่วโมง จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์ที่ 60 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของส่วนระเหยน้ำด้านแอนโนดเป็น 65 องศาเซลเซียส และด้านแคโทดเป็น 60 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับการทดสอบจริง
14. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ขณะยังไม่มีกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มีค่าคงที่ กดปุ่ม Cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ให้อยู่ในตำแหน่งเปิด จากนั้นจึงกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม GPES เพื่อเริ่มบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้

3.5.3.2 ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (เซลล์เดี่ยว)

การศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ในรูปแบบการศึกษาโพลาริเซชัน ซึ่งวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono methods (interval time > 0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Amperometry ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. หลังจากทำการ Break-In เพื่อให้เอมอีเอมีมากขึ้นที่เพียงพอสำหรับการทดสอบจริงแล้ว ปรับความดันในระบบให้เหลือประมาณ 6 – 8 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
2. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงแล้ว รอจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ในขณะที่ยังไม่จ่ายกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มีค่าคงที่ จึงกดปุ่ม Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ให้อยู่ตำแหน่งเปิด
3. จากนั้นตั้งค่าความต่างศักย์ 10 step โดยที่ 0.99 – 0.8 โวลต์ ใช้เวลาประมาณ 200 วินาที และที่ 0.7 – 0.1 โวลต์ ใช้เวลา step ละ 500 วินาที กดปุ่ม Start ที่โปรแกรม GPES เพื่อให้เริ่มบันทึกค่ากระแสที่ได้ ณ ความต่างศักย์ต่าง ๆ ที่กำหนดไว้
4. ทำการทดลองซ้ำโดยตั้งค่าเหมือนเดิม ทำซ้ำจนกระทั่งกระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าคงที่ นำผลการทดลองไปสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า

3.5.3.3 ขั้นตอนหลังการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (เซลล์เดี่ยว)

1. เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผลการทดลองที่ได้
2. ปิดสวิตซ์ที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่หัวถังแก๊ส
3. ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัว และค่อยๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว เพื่อลดความดันจากแก๊สที่ค้างอยู่ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยวาล์วที่ขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งเกจที่วัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำให้ลักษณะเดียวกัน
4. เมื่อลดความดันในท่อแก๊สหมด จึงทำการปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว
5. ปิดสวิตซ์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิตซ์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า

6. ปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งไฟฟ้า แล้วจึงปิดสวิตช์หลัก
7. ปิดโปรแกรมแล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ ต่อจากนั้นจึงปิดสวิตช์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

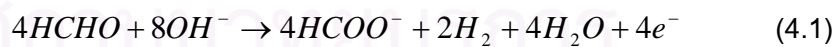
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) โดยทำการศึกษาผลของภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทางการค้า

4.1 ผลของตัวแปรต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้านั้น อาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์ (Reducing agent) และโลหะไอออนในสารละลาย ในการทดลองนี้ทำการเตรียมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยเลือกใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ (HCHO) เป็นสารรีดิวซ์ โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการแตกตัวให้อิเล็กตรอนแก่แพลทินัมไอออนในสารละลาย เกิดเป็นโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (4.1) – (4.3)

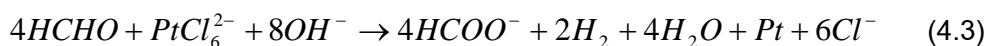
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน



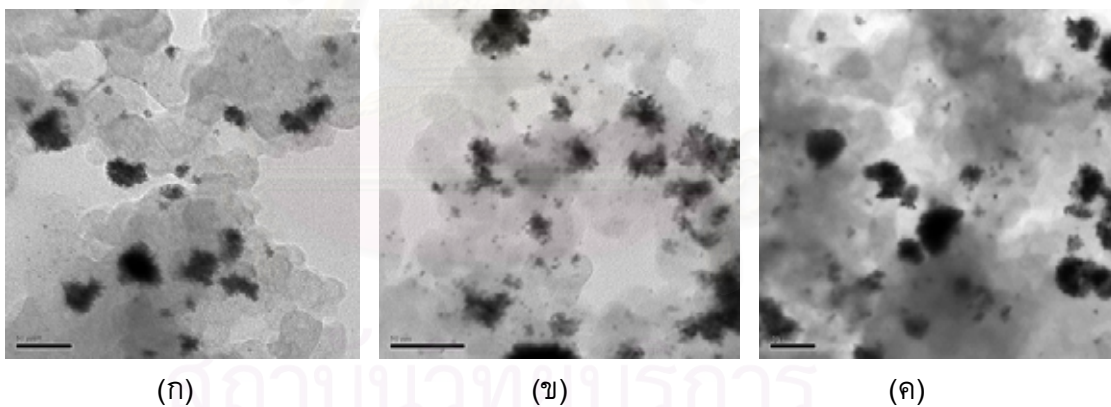
ปฏิกิริยารวม



เนื่องจากการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องศึกษาปัจจัยและตัวแปรทางเคมีที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ลักษณะโลหะที่ได้ และประสิทธิภาพของการพอกพูนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยตัวแปรที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ คือ ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ และระยะเวลาในการพอกพูน

4.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม

ปัจจัยอย่างหนึ่งที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมที่ใช้สำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ในการทดลองนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน โดยใช้สารละลายแพลทินัมความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 5, 10 และ 15 กรัมต่อลิตร และใช้ความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์เป็น 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน คือ 2 ชั่วโมง แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทำการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเครื่อง Transmission electron micrograph (TEM) ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Pt/C ที่เตรียมได้จากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 g/l, (ข) 10g/l และ (ค) 15 g/l

จากรูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากสารละลายแพลทินัมที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยอนุภาคสีดำคือ โลหะแพลทินัมและสีเทา คือ ตัวรองรับคาร์บอน พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้มีขนาดที่แตกต่างกัน และสามารถนำมาคำนวณหาขนาดเฉลี่ย

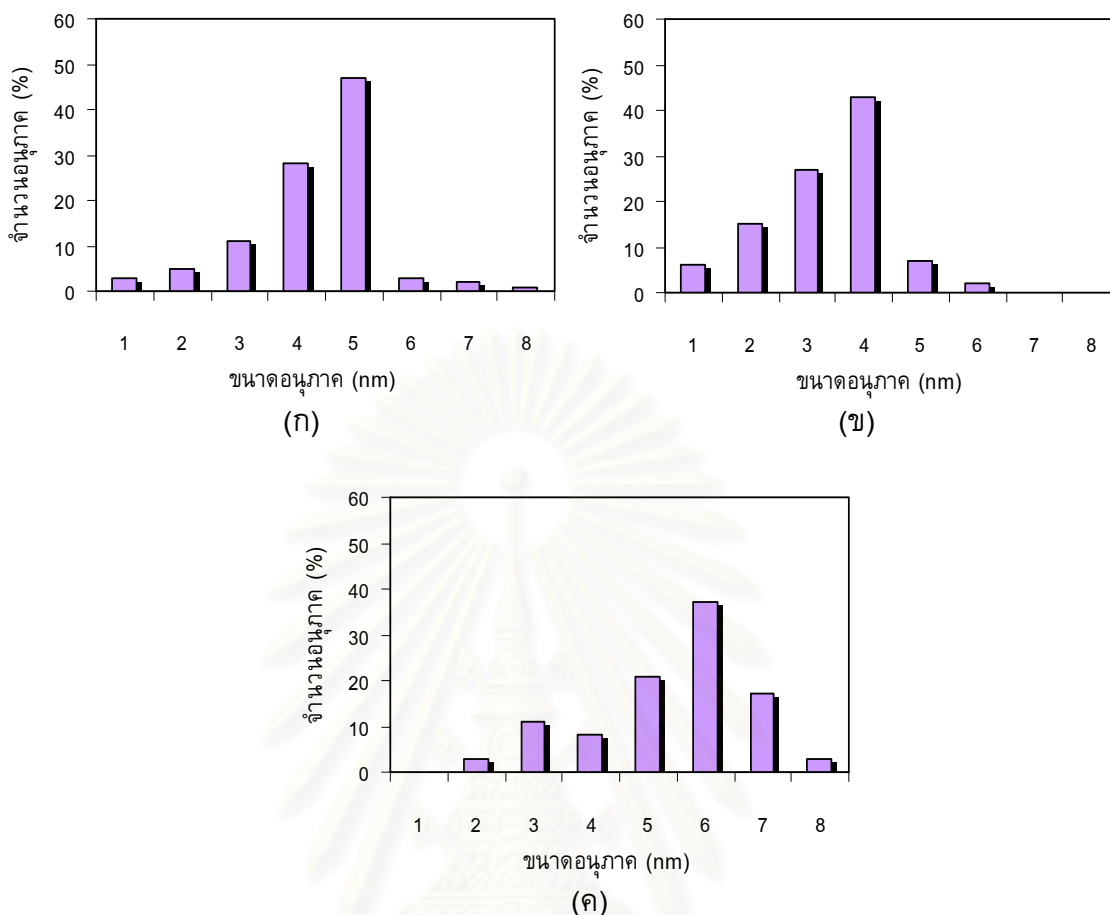
ของขนาดอนุภาค (ภาคผนวก ก.1) และพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้ (ภาคผนวก ก.2) ดังแสดงผลการทดลองในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน

ความเข้มข้น สารละลายแพลทินัม (g/l)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	พื้นที่ผิวโลหะ (m ² /g)
5	5.00	48.14
10	4.05	69.07
15	6.14	42.90

จากรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากสารละลายแพลทินัมจะมีขนาดต่างกันเมื่อความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมต่างกัน โดยเมื่อความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ได้มีขนาดเล็กลง และมีพื้นที่ผิวโลหะมากขึ้น เนื่องจากการเกิด (Formation) และการเติบโต (Growth) ของผลึกแพลทินัมนั้นขึ้นอยู่กับความอิ่มตัวของสารละลาย (Supersaturated solution) ดังนั้น เมื่อมีปริมาณของแพลทินัมไอออนในสารละลายอยู่มาก โอกาสที่จะเกิดเป็นนิวเคลียส (Nuclei) ของผลึกแพลทินัมจึงสามารถเกิดขึ้นได้ และไม่มีมารวมตัวกันของอนุภาค ทำให้ได้ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กลง อย่างไรก็ตามที่ความเข้มข้นสูงมากเกินไปก็อาจทำให้อนุภาคของแพลทินัมเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ในสารละลายก่อนที่จะพอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอน [21] จากผลการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร มีอนุภาคของแพลทินัมกระจายตัวดี และมีขนาดอนุภาคแพลทินัมเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 5 และ 15 กรัมต่อลิตร

รูปที่ 4.2 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับนั้น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับจะมีความสำคัญต่อความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยา คือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวมากทำให้พื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยามีเพิ่มขึ้น

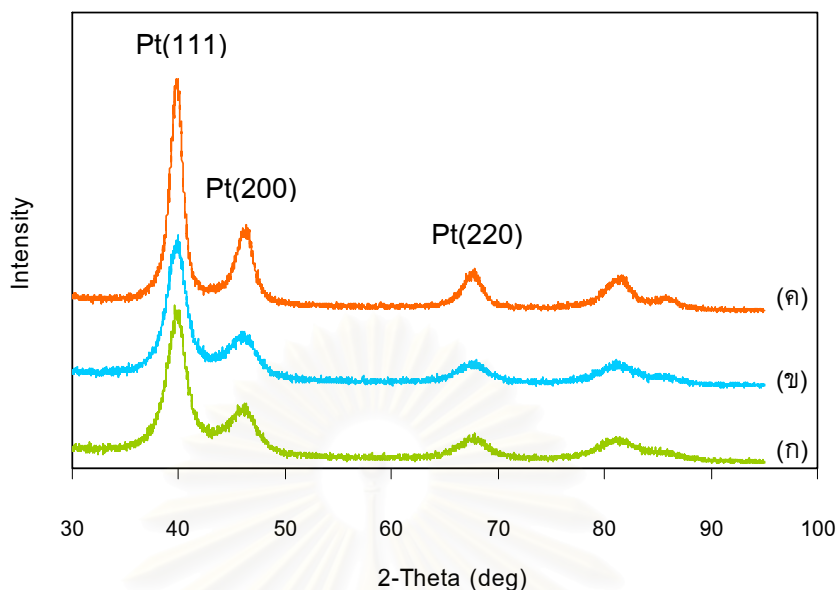


รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 g/l, (ข) 10 g/l และ (ค) 15 g/l

จากรูปที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 5 กรัมต่อลิตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนมากอยู่ในช่วง 4 – 5 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 2 – 4 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 15 กรัมต่อลิตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้าง คือ อยู่ในช่วง 5 – 7 นาโนเมตร

นอกจากขนาดและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว ลักษณะของผลึกแพลทินัมยังมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นจึงทำการศึกษาคโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าผลึกของแพลทินัมที่เตรียมได้จากความเข้มข้นที่แตกต่างกันทั้งสามนั้น

มีโครงสร้างเป็นแบบ Face centered cubic (FCC) และมีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ 111, 200 และ 220 แต่จะมีโครงสร้างแบบ 111 มากกว่าโครงสร้างแบบ 200 และ 220 ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมมีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา การจัดเรียงตัวแบบ 111 อะตอมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่าการจัดเรียงตัวแบบ 200 ดังนั้นการจัดเรียงแบบ 111 จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการจัดเรียงตัวแบบ 200 [29] และความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัม สังเกตได้จากความกว้างของพีคแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ Pt(111) ถ้าความกว้างของพีคแคบแสดงว่าโลหะแพลทินัมมีความเป็นผลึกมากกว่าพีคที่กว้าง ซึ่งโลหะแพลทินัมที่มีความเป็นผลึกน้อย จะมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ ทำให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณของโลหะแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบต่างๆ บนพื้นผิวสามารถหาได้จากค่า Relative intensity (I_{hkl}) (ภาคผนวก ก.3) ของ Diffraction peak ซึ่งค่า Relative intensity แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมเพิ่มขึ้น ทำให้โลหะแพลทินัมมีความเป็นผลึกสูง และค่าร้อยละของ Relative intensity ของ Pt(111) มากขึ้น อาจเนื่องมาจากว่าที่ความเข้มข้นสูงจะมีปริมาณของ $[PtCl_6]^{2-}$ มากทำให้ได้สัดส่วนของ Pt(111) มากขึ้น และมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้นไปด้วย ซึ่ง Pt(111) มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยบริเวณที่ขอบ (Edge) และมุม (Corner) ของอะตอมแพลทินัมนั้นจะมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนน้อยกว่าอะตอมของแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ Pt(111) เนื่องจากว่าการดูดซับของอะตอมออกซิเจนลงบนแพลทินัมนั้นเป็นการดูดซับทางด้านข้าง (Lateral adsorption) ซึ่ง Electro-catalytic activity ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวต่างกัน ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการจัดเรียงตัวแบบ Pt(111) จะมีค่า Electro-catalytic activity ในการเร่งปฏิกิริยามาก [21]



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน (ก) 5 g/l, (ข) 10 g/l และ (ค) 15 g/l

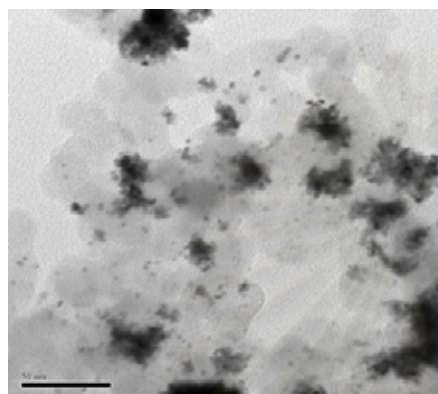
ตารางที่ 4.2 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน

ความเข้มข้น สารละลายแพลทินัม (g/l)	%Relative Intensity (%I _{hkl})		
	%I ₁₁₁	%I ₂₀₀	%I ₂₂₀
5	62.65	24.39	12.96
10	63.30	24.08	12.62
15	64.61	23.54	11.85

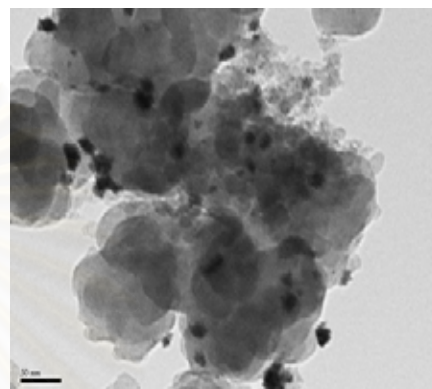
4.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลาย ต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงและเหมาะสมกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น สำหรับในงานวิจัยนี้ ได้เลือกใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารรีดิวซ์ เนื่องจากว่าฟอร์มัลดีไฮด์นั้นมีคุณสมบัติในการเป็นสารรีดิวซ์ที่ดี สามารถแตกตัวได้ง่าย [20] ดังนั้นในการทดลองนี้ได้ทำศึกษาผลของความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ (สารรีดิวซ์) ต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน

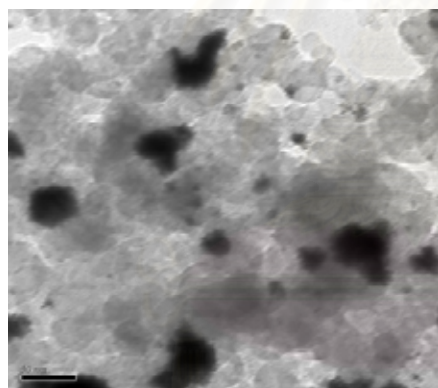
รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นต่างกัน คือ 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.25 โมลต่อลิตร อัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับฟอร์มัลดีไฮด์เป็น 1:2 ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมเป็น 10 กรัมต่อลิตร และระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง



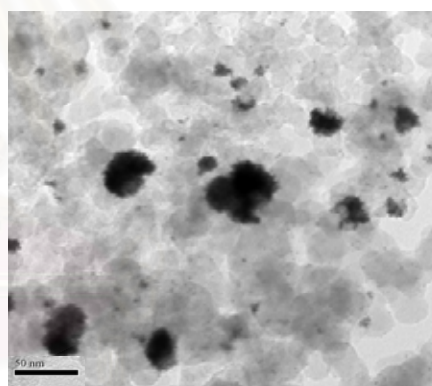
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

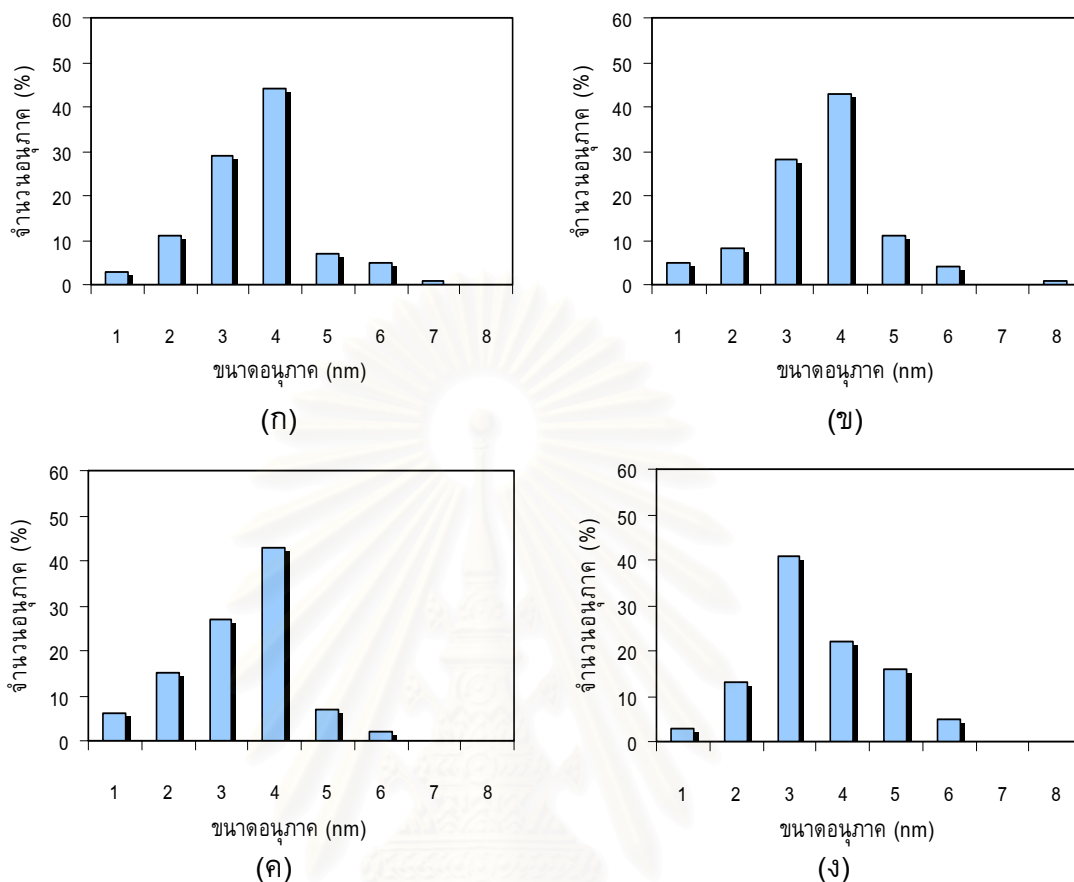
รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Pt/C ที่เตรียมได้จากฟอร์มัลดีไฮด์ ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 0.05 M, (ข) 0.10 M, (ค) 0.15 M และ (ง) 0.25 M

ตารางที่ 4.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน

ความเข้มข้น ฟอร์มัลดีไฮด์ (M)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	พื้นที่ผิวโลหะ (m ² /g)
0.05	4.35	64.30
0.10	4.23	64.01
0.15	4.05	69.07
0.25	4.39	63.72
0.15 (Pt:HCHO 1:3)	4.21	66.44

จากรูปที่ 4.4 และผลของขนาดอนุภาคแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ มีขนาดอนุภาคและการกระจายตัวที่ใกล้เคียงกันทุกๆ ความเข้มข้น คือ ประมาณ 4 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับฟอร์มัลดีไฮด์เป็น 1:3 (โดยโมล) ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นมีค่าที่ใกล้เคียงกัน คือ 4 นาโนเมตร เนื่องจากปริมาณของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้นั้นมีมากเกินไป (excess) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับฟอร์มัลดีไฮด์ ดังนั้นความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์จึงไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

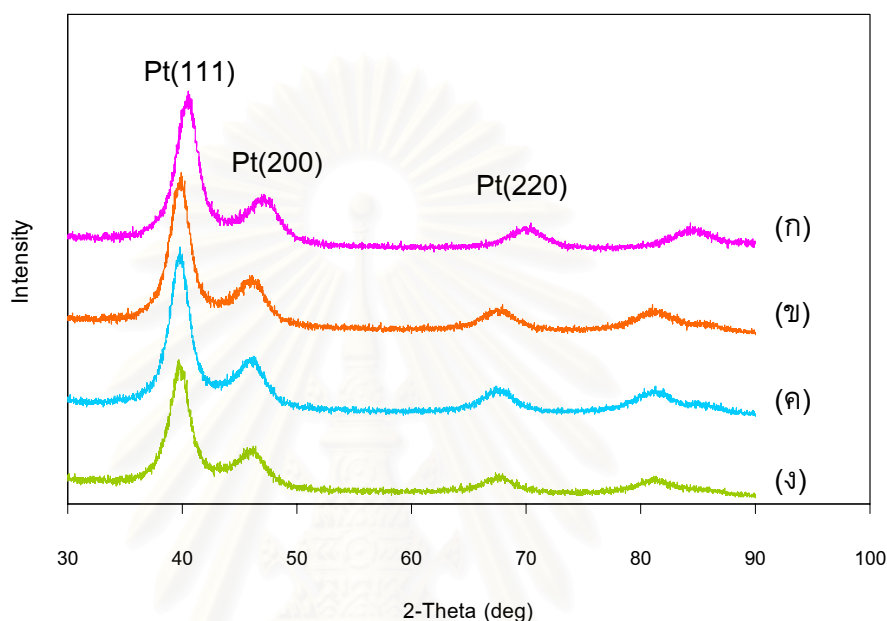
รูปที่ 4.5 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ (0.05, 0.10, 0.15 และ 0.25 โมลต่อลิตร) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 3 – 4 นาโนเมตร ดังนั้น ในการศึกษาหัวข้อต่อไปจะเลือกใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร โดยพิจารณาจากขนาดอนุภาคที่ได้นั้นเป็นขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด



รูปที่ 4.5 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 0.05 M, (ข) 0.10 M (ค) 0.15 M และ (ง) 0.25 M

สำหรับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดงดังรูปที่ 4.6 ลักษณะผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ มีผลึกของแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ 111, 200 และ 220 ซึ่งสามารถดูได้จากตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้น คือ ที่มุม 2 θ ประมาณ 39 องศา เป็น Pt(111), ประมาณ 46 องศา เป็น Pt(200) และที่ประมาณ 67 องศา เป็น Pt(220) และค่า Relative intensity แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นแตกต่างกันทั้งหมดมีค่าร้อยละของ Relative Intensity ของ Pt(111) ใกล้เคียงกัน เนื่องจากความเข้มข้นของแพลทินัมที่ใช้เป็นค่าเดียวกันหมด คือ 10 กรัมต่อลิตร ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น สำหรับความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมนั้น พบว่าเมื่อความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์เพิ่มมากขึ้น ทำให้โลหะแพลทินัมมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากที่

ความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์มาก ทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมไอออนกับฟอร์มัลดีไฮด์เกิดได้เร็ว โลหะแพลทินัมที่ได้จึงมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์มีผลต่อความเป็นผลึกน้อยกว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม



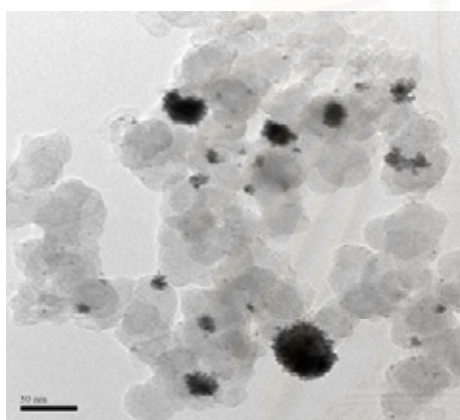
รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน (ก) 0.05 M, (ข) 0.10 M, (ค) 0.15 M และ (ง) 0.25 M

ตารางที่ 4.4 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน

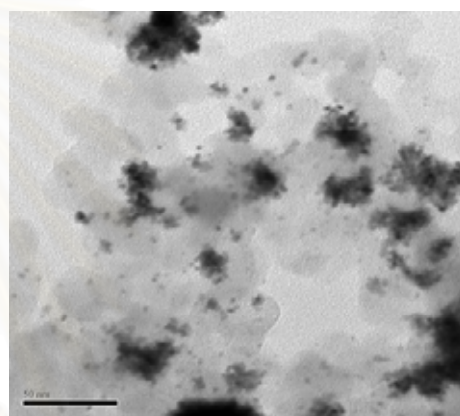
ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ (M)	%Relative Intensity (%I _{hkl})		
	%I ₁₁₁	%I ₂₀₀	%I ₂₂₀
0.05	63.27	24.13	12.61
0.10	63.25	24.27	12.48
0.15	63.30	24.08	12.62
0.25	63.12	24.05	12.83
0.15 (Pt:HCHO 1:3)	63.28	23.35	13.37

4.1.3 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูน

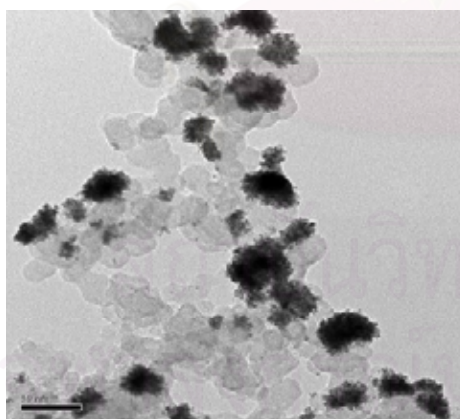
ระยะเวลาในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณและขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ในหัวข้อนี้ศึกษาเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ 1, 2, 4 และ 6 ชั่วโมง โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมและฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้ในการทดลองหัวข้อนี้ใช้ความเข้มข้นที่เลือกจากหัวข้อที่ 4.1.1 และ 4.1.2 คือ สารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร และฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง TEM แสดงดังรูปที่ 4.7



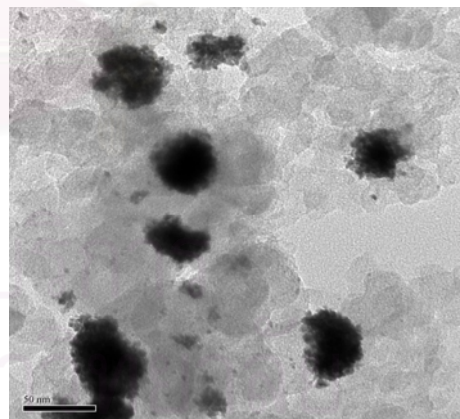
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

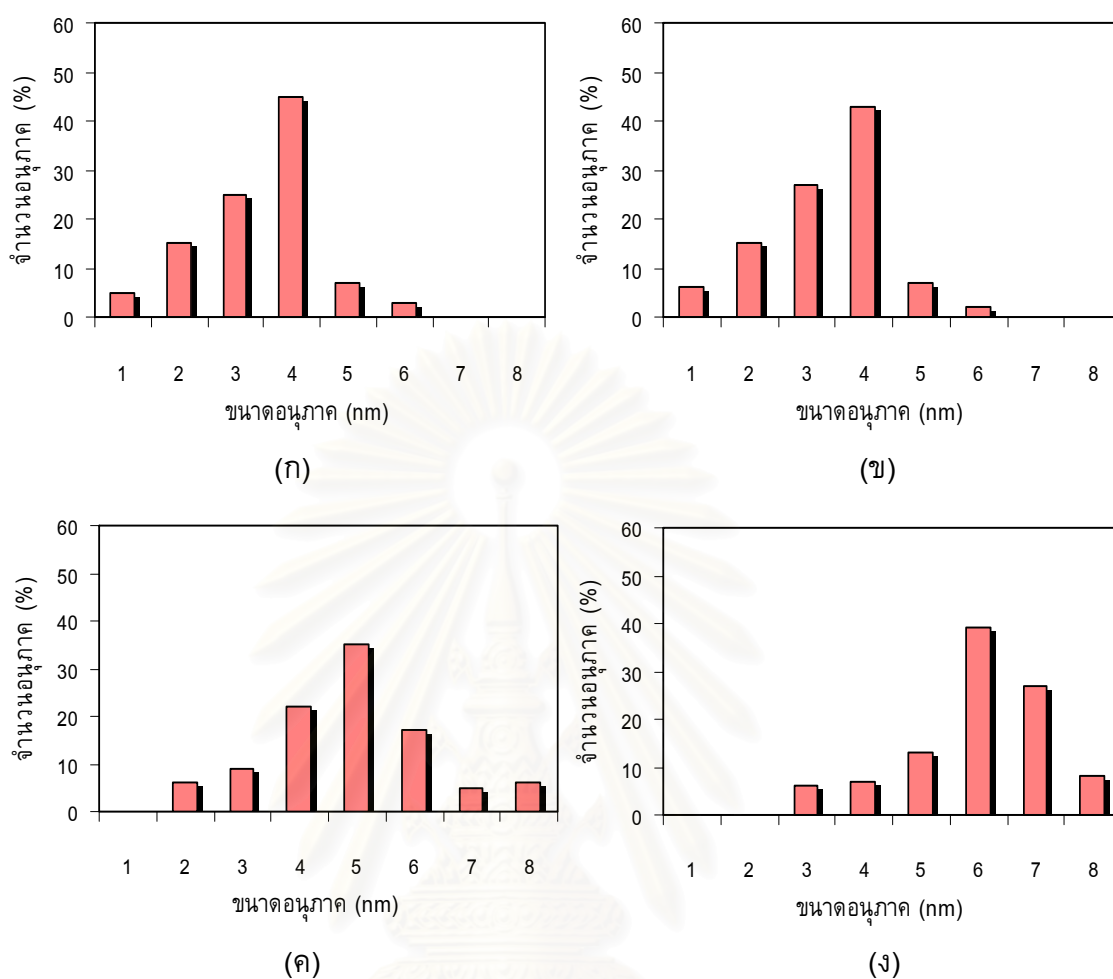
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน
(ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย พื้นที่ผิวโลหะ และปริมาณแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน

ระยะเวลาในการพอกพูน (hr)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	พื้นที่ผิวโลหะ (m^2/g)	ร้อยละของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน
1	4.07	68.73	12.62
2	4.05	69.07	15.08
4	5.81	55.94	16.08
6	6.52	45.86	16.54

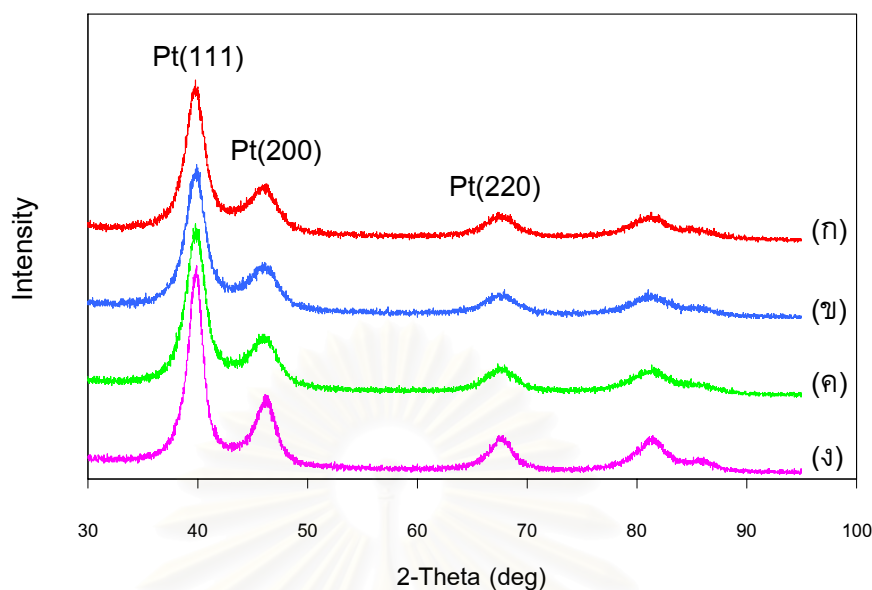
จากรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.5 พบว่าเมื่อระยะเวลาในการพอกพูนหรือทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมและฟอร์มัลดีไฮด์จาก 2 ชั่วโมง เป็น 4 ชั่วโมง ทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นและพื้นที่ผิวของโลหะลดลง และเมื่อเพิ่มเวลาในการพอกพูนเป็น 6 ชั่วโมงยิ่งส่งผลให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นและพื้นที่ผิวโลหะลดลงอย่างมาก เนื่องจากการให้แพลทินัมและฟอร์มัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากันนาน แพลทินัมจะเกิดการพอกพูนรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ ซึ่งกลไกในการเกิดปฏิกิริยา คือ แพลทินัมไอออนจะเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorptions) ที่ผนังรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนก่อนจะถูกรีดิวซ์ด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ (สารรีดิวซ์) [24] เมื่อให้ระยะเวลาในการพอกพูนนานเกินไปจะทำให้แพลทินัมไอออนเข้าไปสะสมอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน และมีการพอกพูนทับกันจนทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ แต่ถ้าระยะเวลาในการพอกพูนน้อยเกินไปก็จะทำให้แพลทินัมไอออนกับฟอร์มัลดีไฮด์นั้นมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยากันไม่เพียงพอ ส่งผลให้ได้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยผลการวิเคราะห์ปริมาณของแพลทินัมด้วยเครื่อง EDX พบว่าปริมาณของแพลทินัมบนตัวรองรับที่ระยะเวลาในการพอกพูน 1 ชั่วโมง มีปริมาณที่น้อยกว่าปริมาณของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูน 2, 4 และ 6 ชั่วโมง

รูปที่ 4.8 แสดงผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแพลทินัมที่ระยะเวลาในการพอกพูนแตกต่างกัน จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูน 4 และ 6 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5 – 8 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูน 1 และ 2 ชั่วโมงนั้น มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2 – 4 นาโนเมตร



รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อดูลักษณะโครงสร้างผลึกแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนแสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ Pt(111), Pt(200) และ Pt(220) เช่นเดียวกัน และค่า Relative Intensity แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างๆ จะมีค่า Relative intensity ใกล้เคียงกัน แต่ความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมพบว่า เมื่อระยะเวลาในการพอกพูนเพิ่มมากขึ้นทำให้โลหะแพลทินัมที่ได้มีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น อาจเนื่องจากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานทำให้แพลทินัมมีระยะเวลาในการจัดเรียงตัวเพิ่มมากขึ้น ความเป็นผลึกจึงมากขึ้น



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง

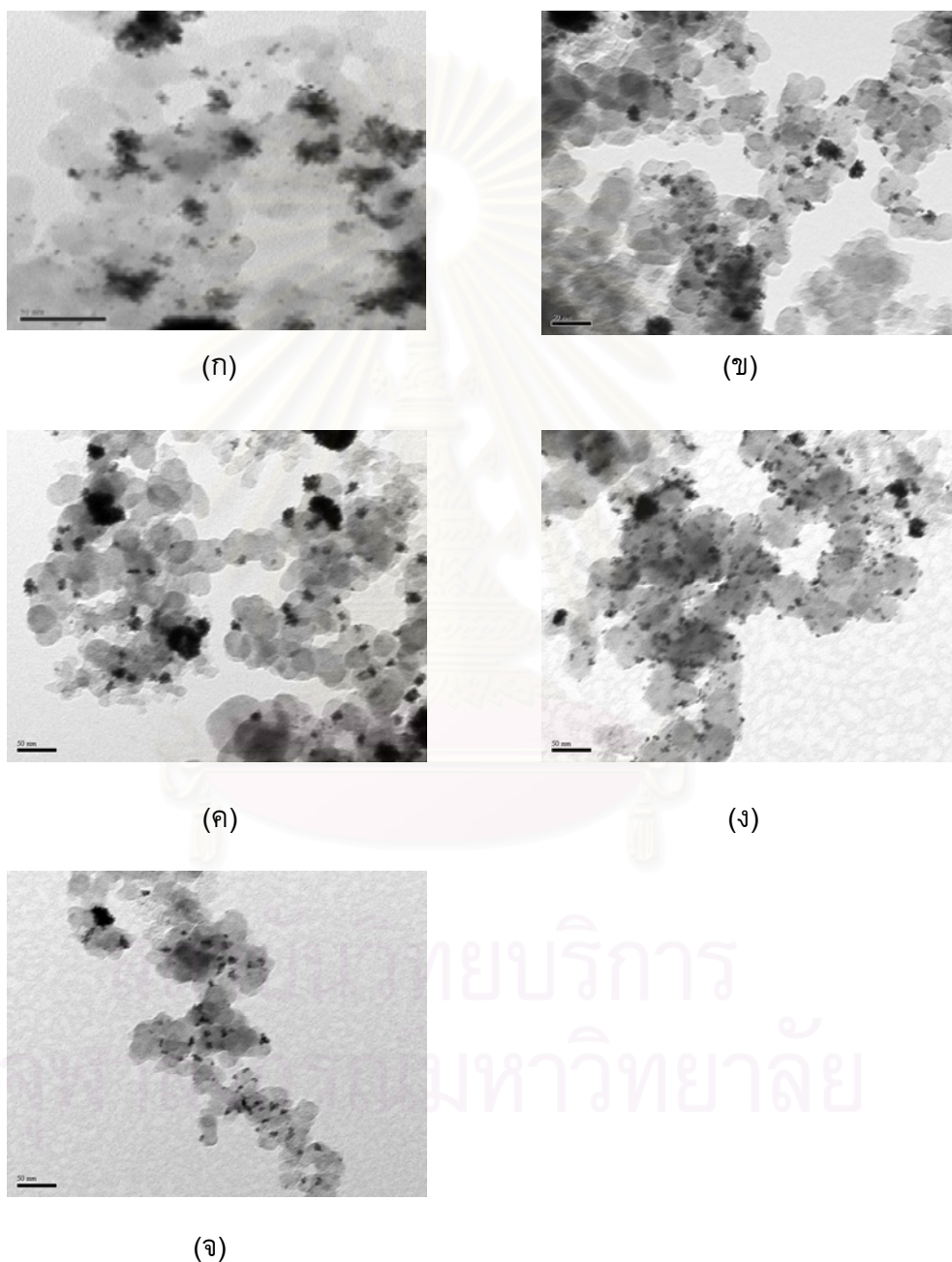
ตารางที่ 4.6 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน

ระยะเวลาในการพอกพูน (hr)	%Relative Intensity (% I_{hkl})		
	% I_{111}	% I_{200}	% I_{220}
1	63.08	23.80	13.12
2	63.30	24.08	12.62
4	63.12	24.34	12.54
6	64.35	23.69	11.96

4.1.4 ผลของจำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์

จากนั้นได้ทำการศึกษาผลของจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ เนื่องจากในการทดลองที่ผ่านมาได้ทำการผสมสารละลายแพลทินัมไอออนและฟอร์มัลดีไฮด์ทั้งหมดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากันทั้งหมด ซึ่งทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ และการกระจายตัวยังไม่ดีพอ เกิดการเกาะกลุ่มกัน ดังนั้น เพื่อเป็นการหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมให้ดีขึ้นในหัวข้อนี้จึงศึกษาผลของจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ลงไปทำปฏิกิริยากับแพลทินัม

ไอออน โดยแบ่งเติมฟอร์มัลดีไฮด์เป็น 1, 3, 6, 7 และ 9 ครั้ง จากปริมาตรฟอร์มัลดีไฮด์ทั้งหมด 13.6 มิลลิลิตร โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร และระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.7



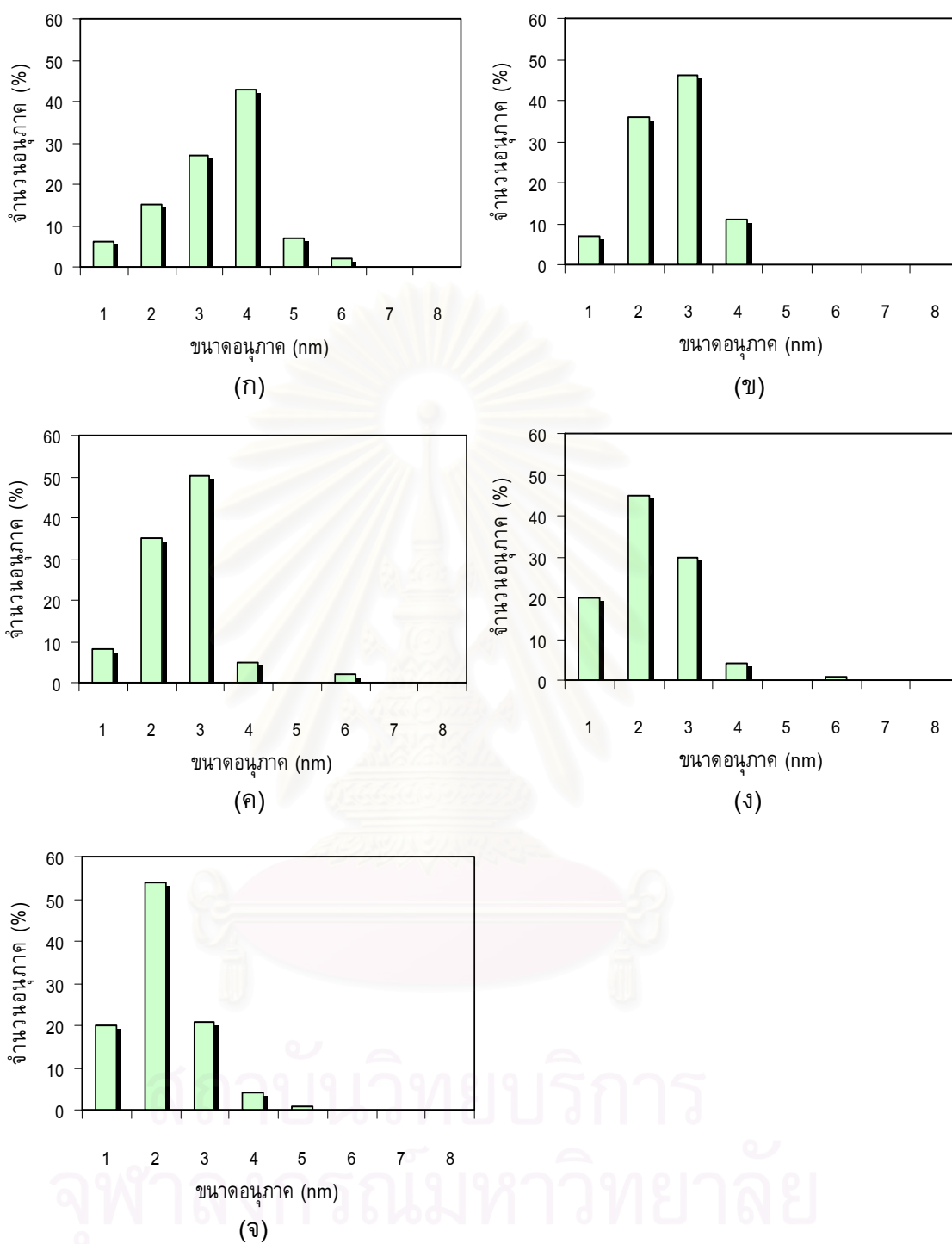
รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C ที่จำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง, (ข) 3 ครั้ง, (ค) 6 ครั้ง, (ง) 7 ครั้ง และ (จ) 9 ครั้ง

ตารางที่ 4.7 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน

จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ (ครั้ง)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	พื้นที่ผิวโลหะ (m^2/g)
1 ครั้ง	4.05	69.07
3 ครั้ง	3.19	87.69
6 ครั้ง	3.07	90.82
7 ครั้ง	2.93	95.47
9 ครั้ง	2.99	93.55

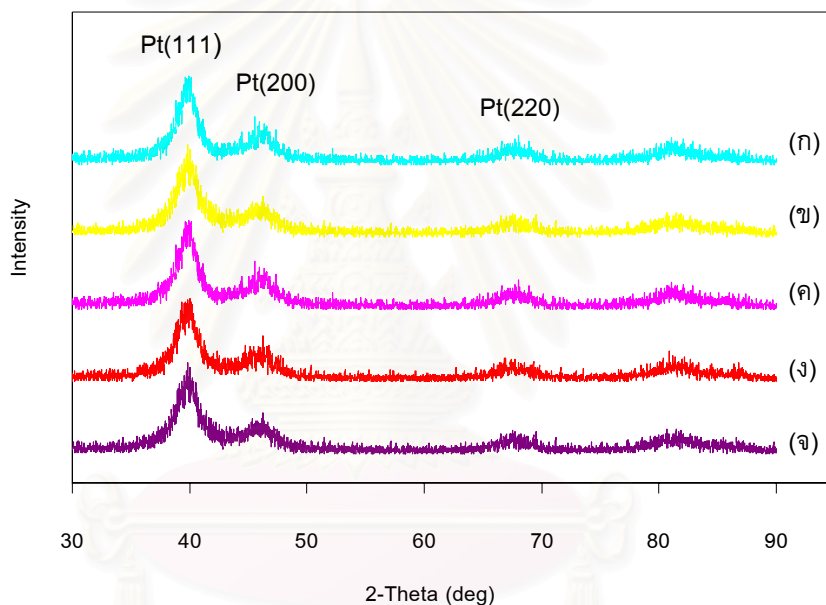
จากรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ลงไปทำปฏิกิริยากับแพลทินัมทำให้ได้อนุภาคของแพลทินัมมีขนาดเล็กลง มีพื้นที่ผิวของโลหะมาก และการกระจายตัวดีขึ้น พิจารณาได้จากภาพถ่าย TEM เนื่องจากการเติมพอร์มัลดีไฮด์ลงไปทำปฏิกิริยากับแพลทินัมไอออนเพียงครั้งเดียวนั้นทำให้แพลทินัมที่เกิดขึ้นมีการรวมตัวเกาะกลุ่มกันก่อน (Agglomeration) ที่จะพอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอน ทำให้ขนาดอนุภาคแพลทินัมใหญ่ และการกระจายตัวไม่ดี แต่เมื่อเติมพอร์มัลดีไฮด์ทีละน้อยๆ จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีขนาดเล็กลง ดังนั้น จึงควรแบ่งเติมพอร์มัลดีไฮด์หลายๆ ครั้ง จากตารางที่ 4.7 ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จำนวนครั้งการเติมพอร์มัลดีไฮด์ 7 และ 9 ครั้ง มีค่าที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกที่จำนวนครั้งในการเติม 7 ครั้ง (เติมพอร์มัลดีไฮด์ทุกๆ 15 นาที ภายในเวลา 2 ชั่วโมง) เพื่อเป็นการลดขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ยังมีขนาดอนุภาคแพลทินัมที่เล็ก และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าของบริษัท Electrochem. จึงน่าจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มดีด้วย

รูปที่ 4.11 แสดงผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแพลทินัมที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์แตกต่างกัน จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์เป็น 1 ครั้ง มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2 – 4 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ 3, 6 7 และ 9 ครั้ง มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 1 – 3 นาโนเมตร จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งในการเติมของพอร์มัลดีไฮด์ทำให้ช่วงของขนาดอนุภาคมีค่าลดลง



รูปที่ 4.11 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง (ข) 3 ครั้ง (ค) 6 ครั้ง (ง) 7 ครั้ง และ (จ) 9 ครั้ง

รูปที่ 4.12 แสดงการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ต่างกันด้วยเครื่อง XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งสี่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ Pt(111) Pt(200) และ Pt(220) และตารางที่ 4.8 แสดงผลค่า Relative intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากตารางพบว่า ค่า $\%I_{111}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่มีค่าใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 63% ส่วนความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัม จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งพิจารณาได้จากลักษณะความกว้างของพีค Pt(111) ที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน



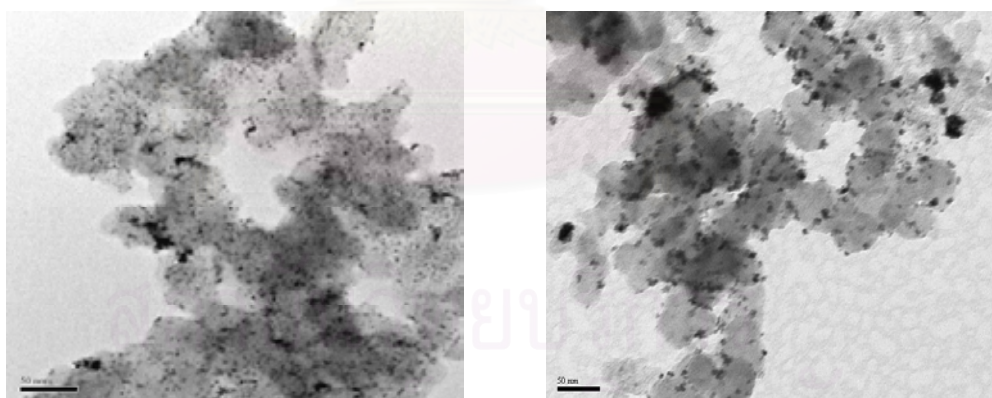
รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง (ข) 3 ครั้ง (ค) 6 ครั้ง (ง) 7 ครั้ง และ (จ) 9 ครั้ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.8 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ต่างกันที่จำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน

จำนวนครั้งในการเติม ฟอร์มัลดีไฮด์ (ครั้ง)	%Relative Intensity (%I _{hkl})		
	%I ₁₁₁	%I ₂₀₀	%I ₂₂₀
1	63.30	24.08	12.62
3	63.91	23.72	12.37
6	63.53	24.20	12.27
7	63.56	23.76	12.68
9	63.45	24.38	12.17

จากการศึกษาหาภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (Commercial 20%wt. Pt/C catalyst) ของบริษัท Electrochem. ผลแสดงดังรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.9



(ก)

(ข)

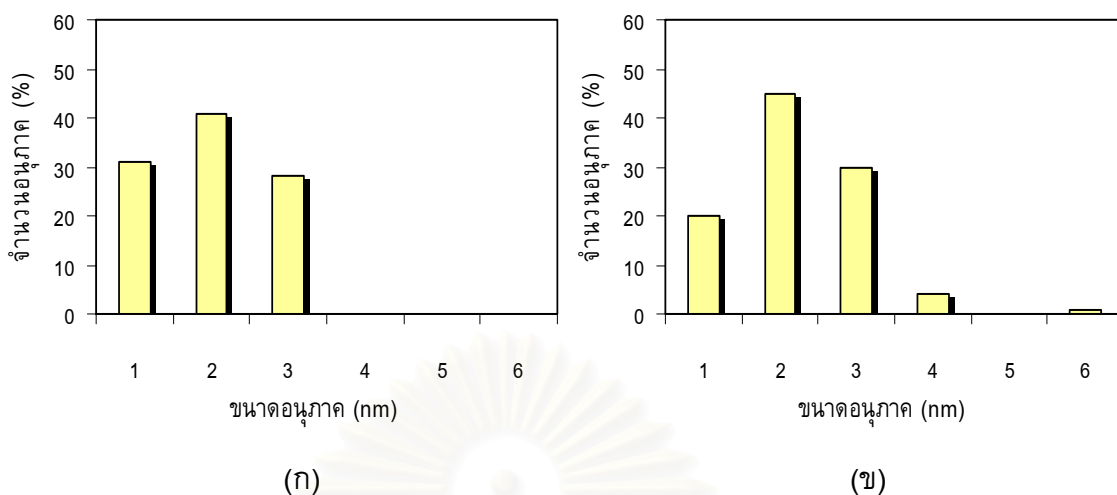
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง

ตารางที่ 4.9 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมในงานวิจัยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	พื้นที่ผิวโลหะ (m ² /g)	พื้นที่ผิวจากเทคนิค BET (m ² /g)
ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (Electrochem.)	2.74	102.09	158.7
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานวิจัย	2.93	95.47	100.6

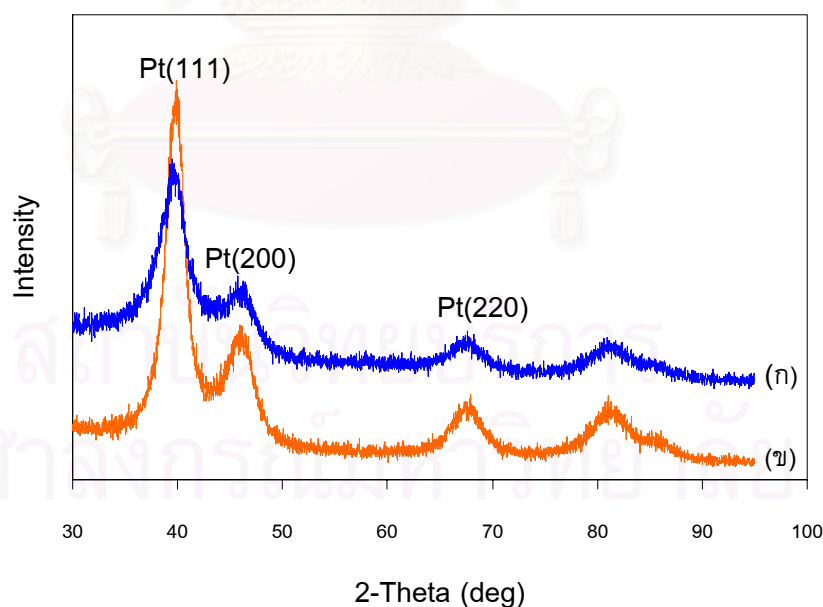
จากตารางที่ 4.9 เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีขนาดอนุภาคและมีพื้นที่ผิวโลหะใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า เมื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้ามีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนนี้อาจไม่ใช่พื้นที่ผิวที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด เนื่องจากความเป็นจริงแล้วพื้นที่บางส่วนเท่านั้นที่สามารถดูดซับสารตั้งต้นในเชิงเคมีได้ ในขณะที่แก๊สไนโตรเจนจะถูกดูดซับเชิงกายภาพบนพื้นที่ผิวทั้งหมดโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวบางส่วนหนึ่งของพื้นที่ผิวของตัวรองรับเท่านั้นที่จะปกคลุมด้วยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับลักษณะการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้ามีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอดีกว่า ไม่ค่อยมีบริเวณที่รวมเป็นกลุ่มก้อนเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

รูปที่ 4.14 แสดงการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1 – 3 นาโนเมตร แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีอนุภาคที่มีขนาด 4 และ 6 นาโนเมตร รวมอยู่ด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM คือมีบริเวณที่แพลทินัมเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน ซึ่งอาจจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้



รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน
(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

สำหรับผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน
(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.15 จะเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าของบริษัท Electrochem. ค่อนข้างกว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง แสดงว่ามีโครงสร้างกึ่ง Amorphous มีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีการจัดเรียงตัวของ อะตอม 3 รูปแบบ คือ Pt(111), Pt(200) และ Pt(220) ซึ่งการจัดเรียงตัวมีผลต่อขนาดและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาค่า Relative intensity ดังตารางที่ 4.10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีค่า $%I_{111}$ สูงกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ Pt(111) มาก จะมีค่า Electrochemical activity ในการเร่งปฏิกิริยามาก [21] สำหรับความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัม นั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีความเป็นผลึกมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า อาจเนื่องมาจากวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน จึงทำให้ความเป็นผลึกแตกต่างกันด้วย

ตารางที่ 4.10 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมในงานวิจัยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%Relative Intensity ($%I_{hkl}$)		
	$%I_{111}$	$%I_{200}$	$%I_{220}$
ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (Electrochem.)	56.22	27.60	16.18
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใน งานวิจัย	63.65	23.76	12.68

4.2 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนให้มีสมบัติที่ดี โดยทั่วไปต้องทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงทำการศึกษาผลของการแคลไซน์และรีดิวซ์ที่มีต่อสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ภาวะการเตรียม คือ ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 1 ครั้ง โดยทำการทดลองตามการออกแบบการทดลองแบบ 2^k แฟกทอเรียล โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 เป็นการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจนหรืออากาศ และส่วนที่ 2 เป็นการรีดิวซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงมาวิเคราะห์สมบัติด้วยเครื่อง TEM และ XRD ซึ่งการวิเคราะห์ผลจะวิเคราะห์ในส่วนของคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น

4.2.1 การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

การออกแบบการทดลองการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยานี้ เลือกตัวแปรที่ต้องการศึกษา 3 ตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิในการเคลือบ ระยะเวลาในการเคลือบ และแก๊สที่ใช้ในการเคลือบ การทดลองแสดงดังตารางที่ 4.11 โดยกำหนดให้

A คือ อุณหภูมิการเคลือบต่ำสุดที่ 300 องศาเซลเซียส (-) และสูงสุดที่ 450 องศาเซลเซียส (+)

B คือ ระยะเวลาในการเคลือบต่ำสุดที่ 1 ชั่วโมง (-) และสูงสุดที่ 4 ชั่วโมง (+)

C คือ แก๊สที่ใช้ในการเคลือบ โดยให้ค่าต่ำสุด คือ อากาศ (-) และสูงสุด คือ แก๊สไนโตรเจน (+)

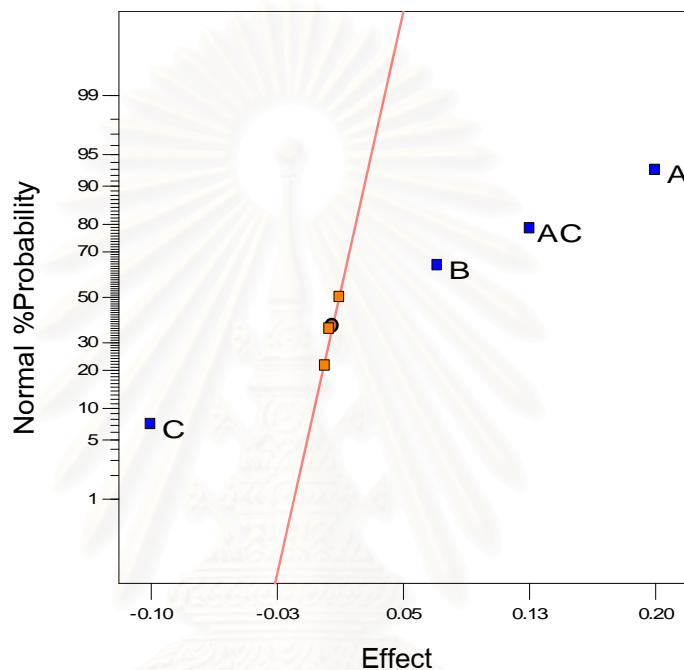
ตารางที่ 4.11 ปัจจัยและระดับค่าของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัจจัย	ระดับ (-1)	ระดับ (+1)
A = อุณหภูมิการเคลือบ	300	450
B = เวลาการเคลือบ	1	4
C = แก๊สที่ใช้ในการเคลือบ	อากาศ	ไนโตรเจน

ตารางที่ 4.12 ชุดการทดลองและผลการทดลองจากการออกแบบการทดลอง 2^3 แฟกทอเรียล การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

ลำดับที่	A	B	C	Particle size (nm)
1	-	-	-	19.00
2	+	-	-	22.52
3	-	+	-	21.67
4	+	+	-	25.99
5	-	-	+	10.94
6	+	-	+	23.03
7	-	+	+	12.99
8	+	+	+	28.16

ตารางที่ 4.12 แสดงชุดการทดลองและผลการทดลองจากการออกแบบการทดลอง 2^3 แฟกทอเรียล ดังนั้น การทดลองจึงมีทั้งหมด 8 การทดลอง จากนั้นนำผลการทดลองทั้งหมดมาวิเคราะห์หาปัจจัยที่มีผลต่อตัวแปรตอบสนอง ซึ่งในที่นี้ คือ ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน โดยนำมาสร้างกราฟ Normal Probability Plot แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal %Probability กับปัจจัยต่างๆ

รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Normal %Probability กับปัจจัยต่างๆ พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อค่าตอบสนอง คือ A, B, C และ AC เพื่อให้การวิเคราะห์ข้อมูลถูกต้องแม่นยำมากยิ่งขึ้น จึงนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ความแปรปรวนหรือ ANOVA ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.13

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.13 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ของการทดลองการเคลือบสีในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจน

Source	Sum of Square	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	248.03	4	62.01	69.76	0.0027
A	154.00	1	154.00	173.24	0.0009
B	22.18	1	22.18	24.95	0.0154
C	24.71	1	24.71	27.80	0.0133
AC	47.14	1	47.14	53.03	0.0053
Residual	2.67	3	0.89		
Cor Total	250.70	7			

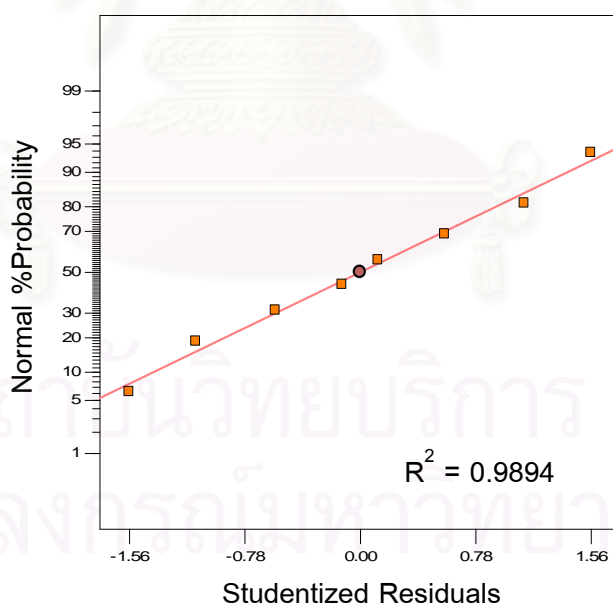
การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ในการทดลองนี้มีการคำนวณค่าแจกแจงทางสถิติแบบ F ซึ่งแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัว โดยพิจารณาค่า F Value ของแต่ละตัวแปรเทียบกับค่า F ณ จุดวิกฤต หรือ F_{α, U_1, U_2} โดยมีค่า α คือ ระดับความเชื่อมั่น ซึ่งในการทดลองนี้พิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่น 95% หรือระดับความสำคัญเท่ากับ 0.05 โดยที่ U_1 คือ degree of freedom ของตัวแปรที่ศึกษา และ U_2 คือ degree of freedom ของความคลาดเคลื่อน จะได้ค่าวิกฤตของการทดลองนี้เท่ากับ $F_{0.05, 1, 3} = 10.13$ [18] โดยเมื่อค่า F Value ของตัวแปรที่ศึกษามีค่ามากกว่า 10.13 แสดงว่าตัวแปรนั้นมีผลกระทบต่อตัวแปรการตอบสนองอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร จากตารางพบว่าตัวแปร A, B, C และ AC มีค่า F Value สูงกว่าค่า F ณ จุดวิกฤต คือ 10.13 แสดงว่าปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ A, B, C และ AC ดังนั้น จึงสามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา (A) ระยะเวลาที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา (B) แก๊สที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา (C) และสหสัมพันธ์ (Interaction) ระหว่างอุณหภูมิกับแก๊สที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ และเพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ผลจึงนำตัวแปรที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามาจัดในเทอมของสมการคณิตศาสตร์ ซึ่งจากการทดลองจะได้แบบจำลองถดถอย (The Regressive Model) ดังนี้

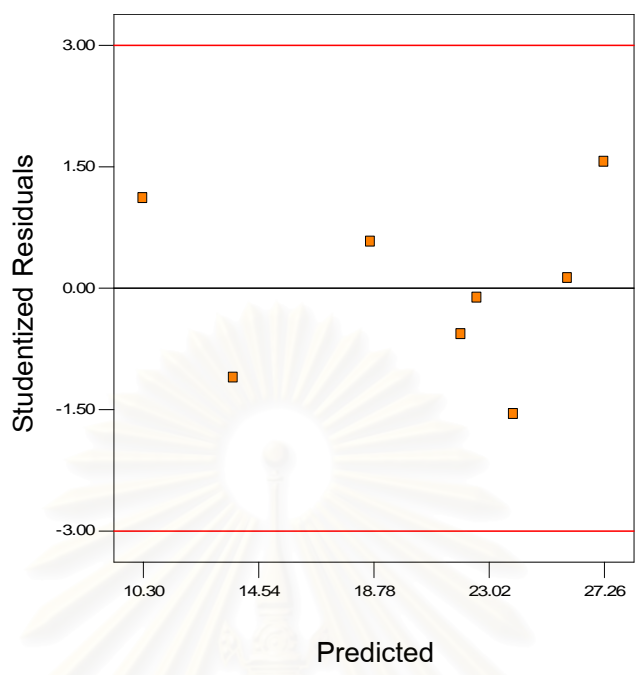
$$\hat{y} = +20.54 + 4.39 * A + 1.66 * B - 1.76 * C + 2.43 * A * C \quad (4.4)$$

โดยที่ \hat{y} คือ ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (nm)

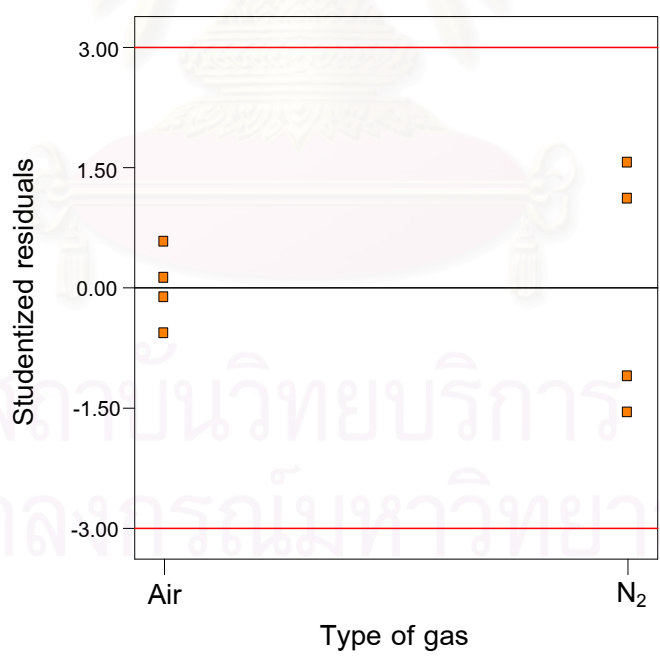
รูปที่ 4.17 แสดงความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง จะเห็นว่าจุดบนกราฟเรียงตัวใกล้เคียงกับเส้นตรง และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9894 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 แสดงว่าส่วนตกค้างน่าจะมีการแจกแจงแบบปกติ และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนาย แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่ากราฟมีการกระจายตัวที่ไม่มีรูปแบบที่แน่นอน นั่นแสดงว่าข้อมูลที่ได้มีความแปรปรวนของข้อมูลที่คงที่ แต่เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับตัวแปรที่มีผลต่อขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับแก๊สที่ใช้ในการเคลือบ ดังรูปที่ 4.19 มีการกระจายตัวที่เป็นรูปแบบกรวย ซึ่งส่งผลให้แบบจำลองคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 4.4 ไม่สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างเหมาะสม ดังนั้น จึงต้องทำการแปลงข้อมูล (Data transformation) เพื่อให้ส่วนตกค้างมีการกระจายตัวแบบปกติ และเพื่อให้ความแปรปรวนของส่วนตกค้างคงที่ ซึ่งในที่นี้จะทำการแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของลอการิทึม



รูปที่ 4.17 การพล็อตความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองที่มาจากค่าคำนวณทางคณิตศาสตร์เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์

เมื่อแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของลอการิทึมแล้ว นำข้อมูลดังกล่าวมาทำการวิเคราะห์ความแปรปรวน ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.14 โดยพิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่น 95% หรือระดับความสำคัญเท่ากับ 0.05 ซึ่งค่า F ณ จุดวิกฤต คือ 10.13 [18]

ตารางที่ 4.14 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ของการทดลองการเคลือบสีในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจนเมื่อมีการแปลงข้อมูล

Source	Sum of Square	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	0.15	4	0.037	400.23	0.0002
A	0.082	1	0.082	902.80	< 0.0001
B	0.00989	1	9.889×10^{-3}	108.31	0.0019
C	0.022	1	0.022	238.55	0.0006
AC	0.032	1	0.032	351.27	0.0003
Residual	0.00274	3	9.131×10^{-5}		
Cor Total	0.15	7			

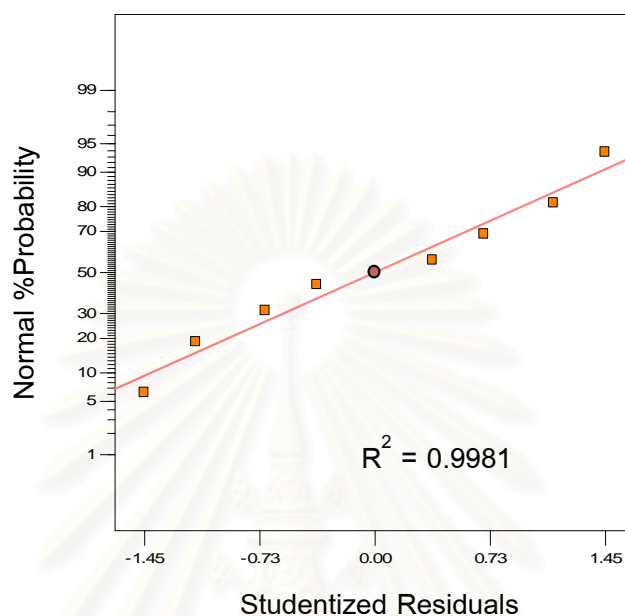
จากตารางที่ 4.14 พบว่าค่า F_0 ของตัวแปร A, B, C และ AC มีค่ามากกว่าค่าวิกฤต ดังนั้น จึงสามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา (A) ระยะเวลาที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา (B) แก๊สที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา (C) และ สหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับแก๊สที่ใช้ในการเคลือบสีตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ และสามารถเขียนเป็นสมการถดถอยได้ดังนี้

$$\log \hat{y} = +1.29 + 0.10 * A + 0.035 * B - 0.052 * C + 0.063 * A * C \quad (4.5)$$

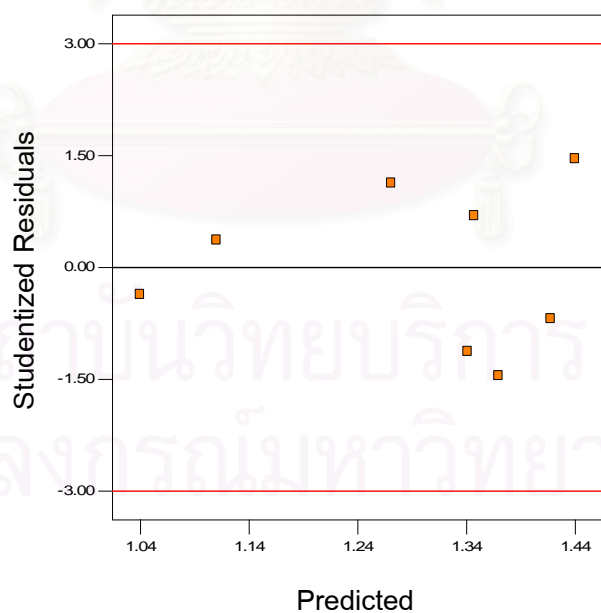
โดยที่ \hat{y} คือ ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (nm)

รูปที่ 4.20 แสดงความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง จะเห็นว่าจุดบนกราฟเรียงตัวใกล้เคียงกับเส้นตรง และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9981 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 แสดงว่าส่วนตกค้างน่าจะมีการแจกแจงแบบปกติ และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนาย แสดงดังรูปที่ 4.21 และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับแก๊สที่ใช้ในการเคลือบสี แสดงดังรูปที่ 4.22 จะเห็นว่ากราฟมีการกระจายตัวของส่วนตกค้างที่ไม่มีรูปแบบ

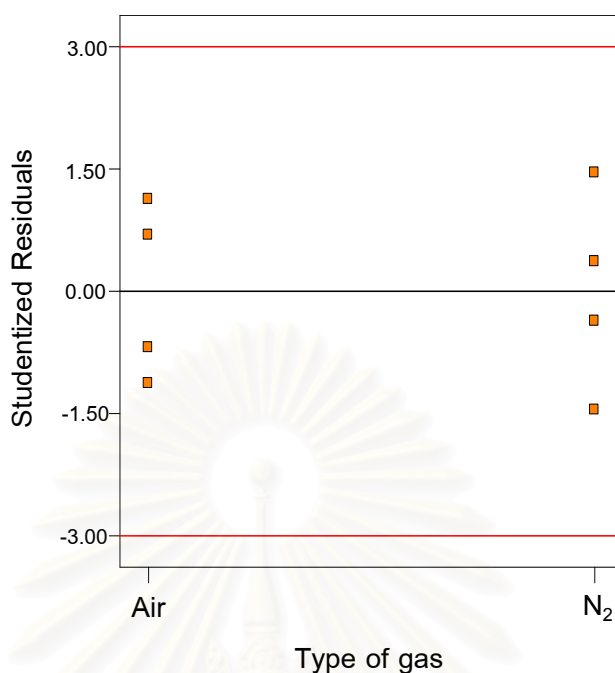
แน่นอน และการกระจายตัวของความแปรปรวนของข้อมูลมีค่าค่อนข้างคงที่ สรุปได้ว่าแบบจำลองคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 4.5 สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างถูกต้อง



รูปที่ 4.20 การพล็อตความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองที่มาจากการคำนวณทางคณิตศาสตร์เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

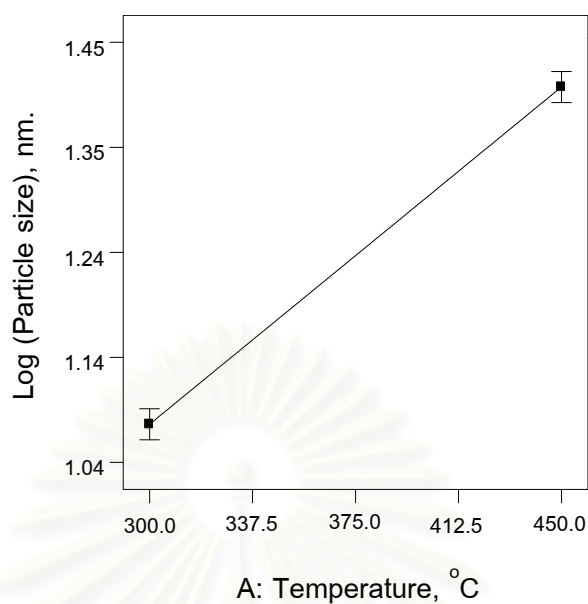


รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์

เมื่อทราบว่าตัวแปรใดบ้างที่มีผลต่อค่าตอบสนองแล้ว จึงทำการวิเคราะห์ต่อไปว่าตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อค่าตอบสนองอย่างไร โดยการนำไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยากับปัจจัยที่มีผลต่อค่าตอบสนอง ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา และสหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตาราง ANOVA พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.23 ดังนี้

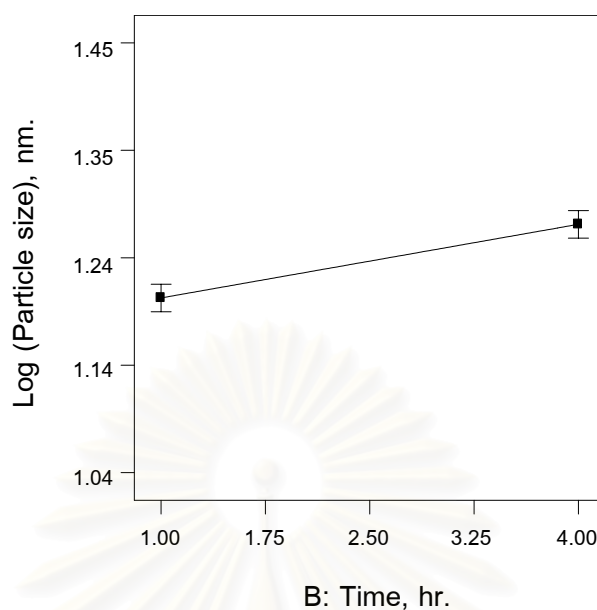


รูปที่ 4.23 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.23 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการรวมตัว (Sintering) ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในบริเวณข้างเคียง เกิดเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นเป็นผลให้พื้นที่ผิวของโลหะลดลง ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงได้

4.2.1.2 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตาราง ANOVA พบว่าระยะเวลาในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้นำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.24 ดังนี้

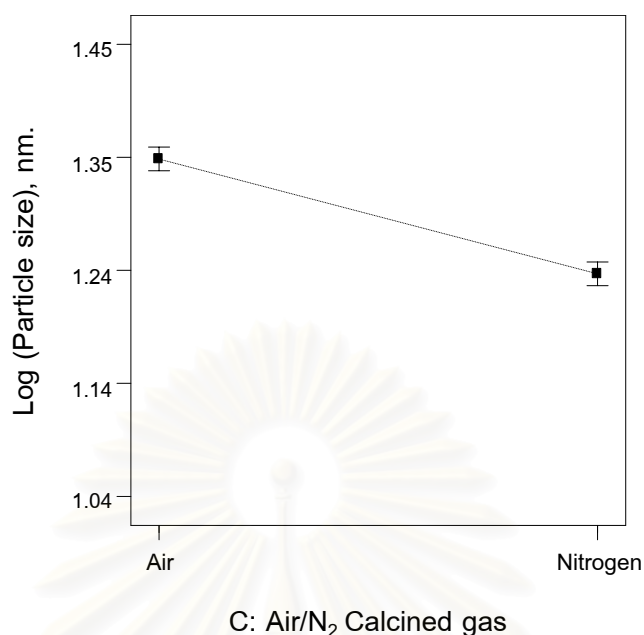


รูปที่ 4.24 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.24 แสดงผลกระทบของระยะเวลาในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อระยะเวลาในการแคลไซน์มากขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวของโลหะลดลง เนื่องจากการให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลานานอย่างต่อเนื่อง ทำให้เกิดการเผาไหม้เป็นระยะเวลานาน ส่งผลให้รูพรุนภายในคาร์บอนลดลงอนุภาคของโลหะเข้ามาใกล้กันมากขึ้น จึงทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น [14]

4.2.1.3 ผลของแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

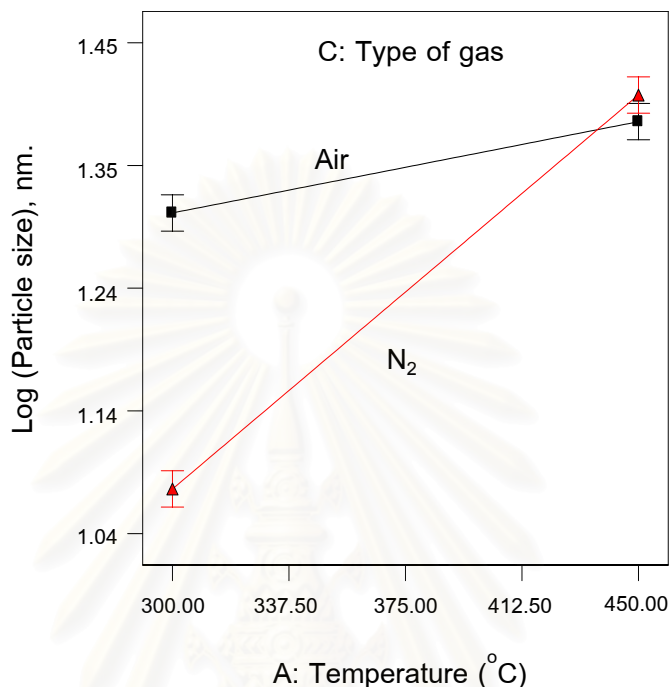
จากตาราง ANOVA พบว่าระยะเวลาในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงได้นำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.25 ดังนี้



รูปที่ 4.25 ผลของแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.25 พบว่าเมื่อแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจนทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีขนาดเล็กกว่าเมื่อแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศ เนื่องจากว่าออกซิเจนจะทำให้ตัวรองรับคาร์บอนสามารถเกิดการเผาไหม้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดการสูญเสียตัวรองรับไปบางส่วน และยังทำลายโครงสร้างและรูพรุนภายในของตัวรองรับคาร์บอน อีกทั้งออกซิเจนอาจทำให้โลหะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโลหะออกไซด์ซึ่งอาจมีผลต่อการนำไฟฟ้าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเตรียมเป็นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า แต่แก๊สไนโตรเจนนั้นเป็นแก๊สเฉื่อย (Inert gas) ไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเผาไหม้นอกจากนี้ Radivojevic และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาอุณหภูมิและแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกา (SiO₂) พบว่าการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศที่อุณหภูมิสูง ทำให้ตัวรองรับซิลิกาเกิดการรวมตัวกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดอนุภาคใหญ่ และการกระจายตัวไม่ดี ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจนมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศ

4.2.1.4 ผลของสหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.26 ผลของสหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อ
ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.26 แสดงผลของสหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและแก๊สที่ใช้ในการแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาพลทินัม พบว่าการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำจะให้ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็ก และการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศที่อุณหภูมิต่ำจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กกว่าที่อุณหภูมิสูง แต่เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาพลทินัมระหว่างการแคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจนกับอากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพลทินัมที่แคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจนมีขนาดเล็กกว่าแคลไซน์ในอากาศ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากอากาศทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเผาไหม้ของตัวรองรับ จึงทำให้พลทินัมบนตัวรองรับรวมตัวกันมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น แต่สำหรับแก๊สไนโตรเจนจะไม่เกิดการเผาไหม้ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศและแก๊สไนโตรเจนมีค่าที่ใกล้เคียงกัน เพราะว่าอุณหภูมิที่สูงทำให้เกิดการระเหยของสารระเหยได้ในตัวรองรับที่ผ่านการแคลไซน์ทั้งในอากาศและแก๊สไนโตรเจนได้ใกล้เคียงกัน ทำให้ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ใกล้เคียงกัน

4.2.2 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน

การออกแบบการทดลองการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเลือกตัวแปรที่ต้องการศึกษา 2 ตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิในการรีดิวซ์และระยะเวลาในการรีดิวซ์ การทดลองแสดงดังตารางที่ 4.14 โดยกำหนดให้

A คือ อุณหภูมิการแคลไซน์ต่ำสุดที่ 300 องศาเซลเซียส (-) และสูงสุดที่ 450 องศาเซลเซียส (+)

B คือ ระยะเวลาในการแคลไซน์ต่ำสุดที่ 1 ชั่วโมง (-) และสูงสุดที่ 4 ชั่วโมง (+)

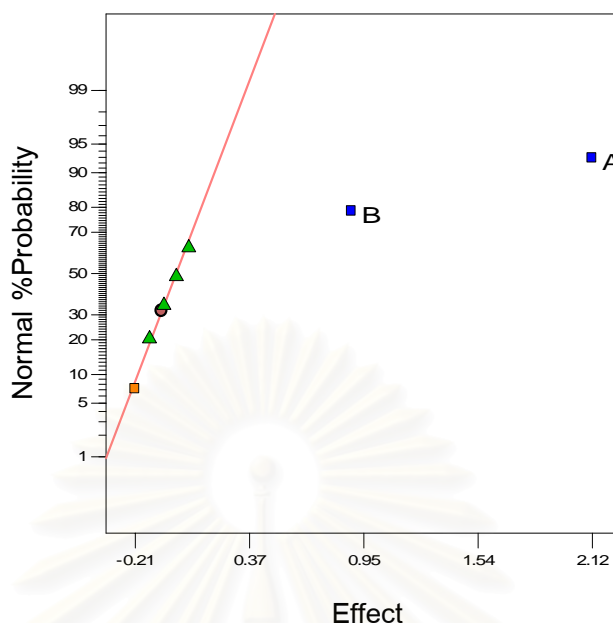
ตารางที่ 4.15 ปัจจัยและระดับค่าของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัจจัย	ระดับ (-1)	ระดับ (+1)
A = อุณหภูมิการรีดิวซ์	300	450
B = เวลาการรีดิวซ์	1	4

ตารางที่ 4.16 ชุดการทดลองและผลการทดลองจากการออกแบบการทดลอง 2^2 แฟกทอเรียล การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ลำดับที่	A	B	Particle size (nm)	
			Replicate 1	Replicate 2
1	-	-	9.13	9.23
2	+	-	11.58	11.43
3	-	+	10.00	10.56
4	+	+	12.37	12.01

ตารางที่ 4.16 แสดงชุดการทดลองและผลการทดลองจากการออกแบบการทดลอง 2^2 แฟกทอเรียล ดังนั้น การทดลองจึงมีทั้งหมด 4 การทดลอง โดยทำการทดลองซ้ำสองครั้ง จากนั้นนำผลการทดลองทั้งหมดมาวิเคราะห์หาปัจจัยที่มีผลต่อตัวแปรตอบสนอง ซึ่งในที่นี้ คือ ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน โดยนำมาสร้างกราฟ Normal Probability Plot แสดงดังรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal %Probability กับปัจจัยต่างๆ

รูปที่ 4.27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Normal %Probability กับปัจจัยต่างๆ พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อค่าตอบสนอง คือ ปัจจัย A และ B หรืออุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ความแปรปรวนหรือ ANOVA ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ของการทดลองการรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน

Source	Sum of Square	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	10.56	2	5.28	81.06	0.0002
A	8.96	1	8.96	137.64	< 0.0001
B	1.59	1	1.59	24.49	0.0043
Residual	0.33	5	0.07		
Cor Total	10.88	7			

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ในการทดลองนี้มีการคำนวณค่าแจกแจงทางสถิติแบบ F ซึ่งแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัว โดยพิจารณาค่า F

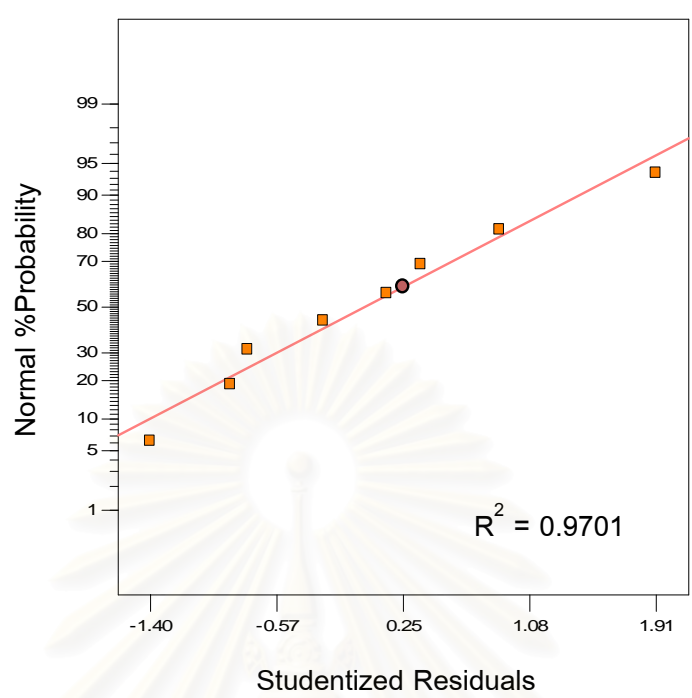
Value ของแต่ละตัวแปรเทียบกับค่า F ณ จุดวิกฤต หรือ F_{α, U_1, U_2} โดยมีค่า α คือ ระดับความเชื่อมั่น ซึ่งในการทดลองนี้พิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่น 95% หรือระดับความสำคัญเท่ากับ 0.05 โดยที่ U_1 คือ degree of freedom ของตัวแปรที่ศึกษา และ U_2 คือ degree of freedom ของความคลาดเคลื่อน จะได้ค่าวิกฤตของการทดลองนี้เท่ากับ $F_{0.05, 1, 5} = 6.61$ [18] โดยเมื่อค่า F Value ของตัวแปรที่ศึกษามีค่ามากกว่า 6.61 แสดงว่าตัวแปรนั้นมีผลกระทบต่อตัวแปรการตอบสนองอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.17 แสดงผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร จากตารางพบว่าตัวแปร A และ B มีค่า F Value สูงกว่าค่า F ณ จุดวิกฤต คือ มากกว่า 6.61 แสดงว่าปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ A และ B ดังนั้น จึงสามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ และเพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ผลจึงนำตัวแปรที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามาจัดในเทอมของสมการคณิตศาสตร์ ซึ่งจากการทดลองจะได้แบบจำลองถดถอย (The Regressive Model) ดังนี้

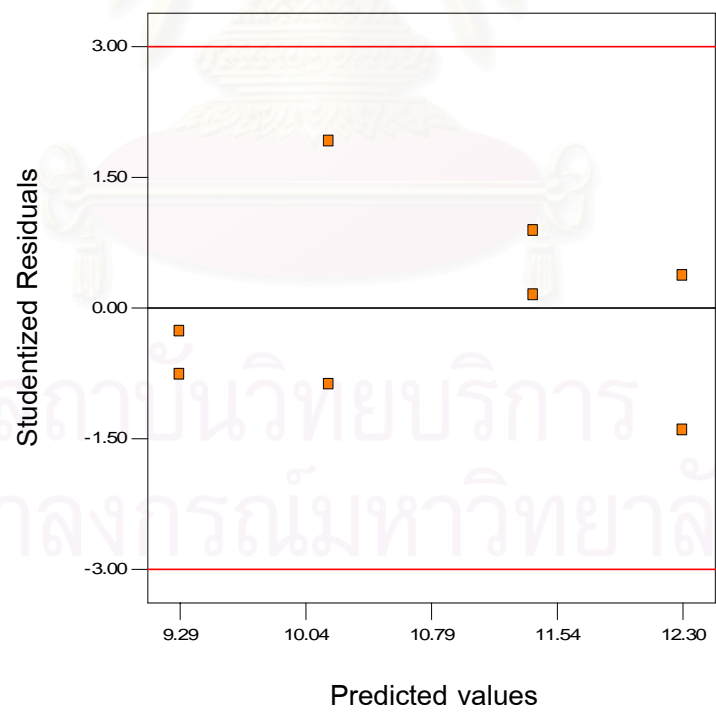
$$\hat{y} = +10.79 + 1.06 * A + 0.45 * B \quad (4.6)$$

โดยที่ \hat{y} คือ ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (nm)

รูปที่ 4.28 แสดงกราฟพล็อตความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง จะเห็นว่าจุดบนกราฟเรียงตัวใกล้เคียงกับเส้นตรง และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9701 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 แสดงว่าส่วนตกค้างน่าจะมีการแจกแจงแบบปกติ และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนาย แสดงดังรูปที่ 4.29 จะเห็นว่ากราฟมีการกระจายตัวของส่วนตกค้างที่ไม่มีรูปแบบแน่นอน และการกระจายตัวของความแปรปรวนของข้อมูลมีค่าค่อนข้างคงที่ สรุปได้ว่าแบบจำลองคณิตศาสตร์ตามสมการที่ 4.6 สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างถูกต้อง



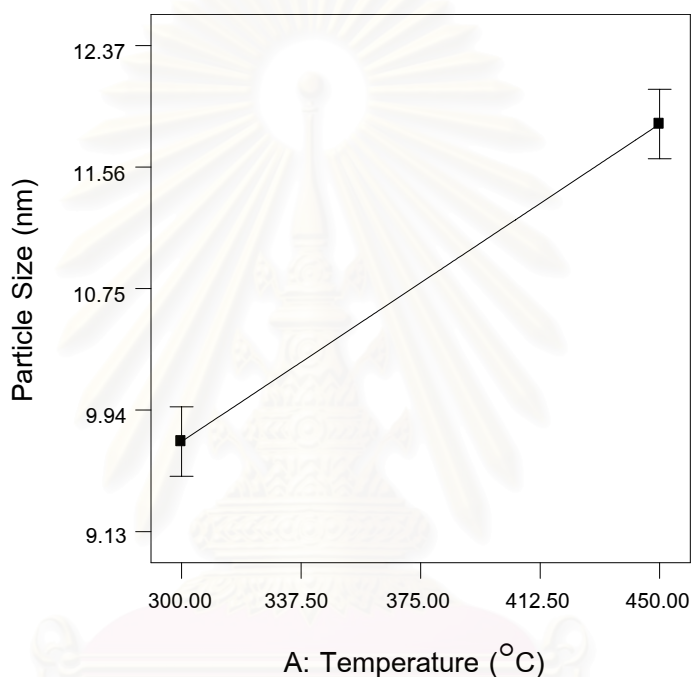
รูปที่ 4.28 การพล็อตความน่าจะเป็นแบบปกติของส่วนตกค้าง



รูปที่ 4.29 ความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองที่มาจากการคำนวณทางคณิตศาสตร์เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

4.2.2.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตาราง ANOVA พบว่าอุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนเป็นปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้นำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.30 ดังนี้



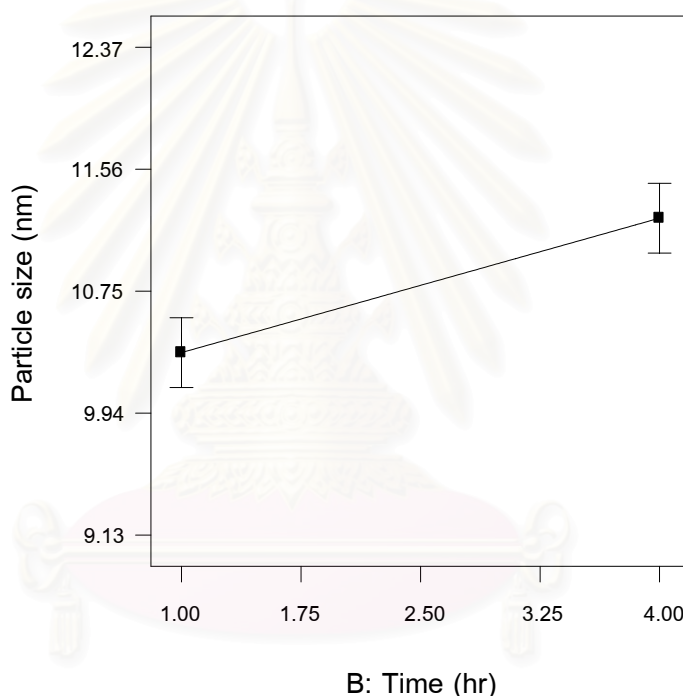
รูปที่ 4.30 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.30 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง เมื่อสิ้นสุดการให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับและโลหะแพลทินัมเกิดการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ทำให้โลหะแพลทินัมมีแนวโน้มที่สามารถเกิดการรวมตัวเป็นก้อนขึ้นได้ ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจึงใหญ่ขึ้น และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ Lui และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม พบว่าการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูง (400 องศาเซลเซียส) ทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

เกิดการรวมตัวกัน (sintering) เป็นอนุภาคขนาดใหญ่และพื้นที่ผิวโลหะลดลง ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงได้

4.2.2.2 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตาราง ANOVA พบว่าตัวแปร B หรือระยะเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนมีความสำคัญอย่างมีนัยสำคัญ รูปที่ 4.31 แสดงผลกระทบของระยะเวลาในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน



รูปที่ 4.31 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.31 พบว่าเมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้น ด้วยสาเหตุเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.2.1.2

หลังจากทำการทดลองในส่วนของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นมีขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ไม่ผ่านการปรับปรุงอย่างมาก ผลแสดงดังตารางที่ 4.18 ดังนั้น การแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์แล้วขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงได้

ตารางที่ 4.18 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์

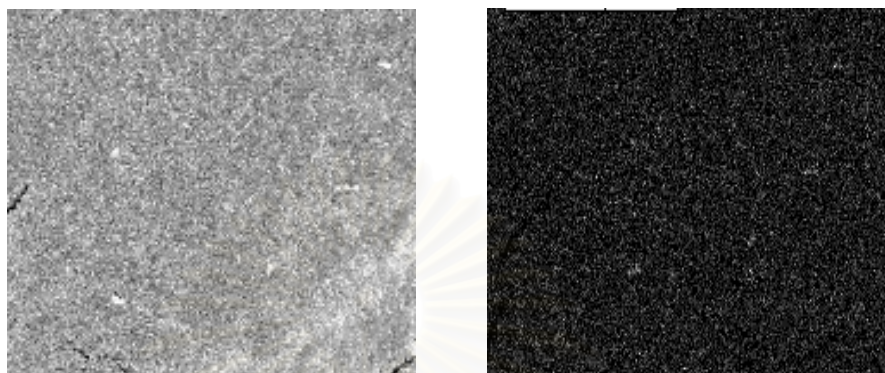
ตัวเร่งปฏิกิริยา	Particle size (nm)
ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์	4.05
แคลไซน์ด้วยไฮโดรเจน 300 °C, 1 hr	10.94
รีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน 300 °C, 1 hr	9.13

4.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

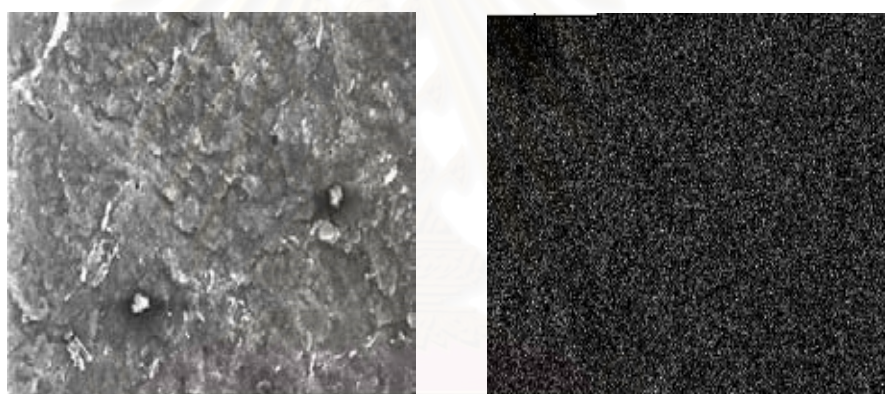
นำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มาเตรียมเป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยเตรียมด้วยวิธีการระบาย (Painting) ลงบนชั้นแก๊สแพร่ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์สมบัติด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) เพื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าทางการค้า (Commercial electrode)

รูปที่ 4.32 แสดงการกระจายตัวของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าโดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า โดยเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) รูป (ก) กับขั้วไฟฟ้าทางการค้าของบริษัท Electrochem. (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) รูป (ข) โดยภาพทางซ้ายมือแสดงผิวหน้าของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา และภาพทางขวามือแสดงตำแหน่งของแพลทินัมบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (จุดสีขาวแสดงตำแหน่งของแพลทินัม) จากรูปพบว่าพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีลักษณะคล้ายคลึงกันโดยพื้นผิวมีความเรียบและไม่มีการแตกเช่นเดียวกัน ซึ่งถ้าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีรอยแตกจะส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าได้ สำหรับ

การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายทั่วตลอดทั้งผิวหน้าของขี้ไฟฟ้า จึงสามารถนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มได้



(ก)

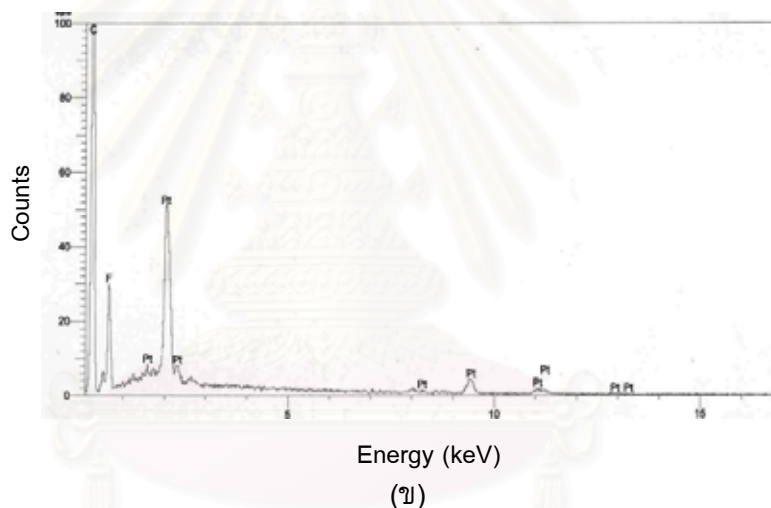
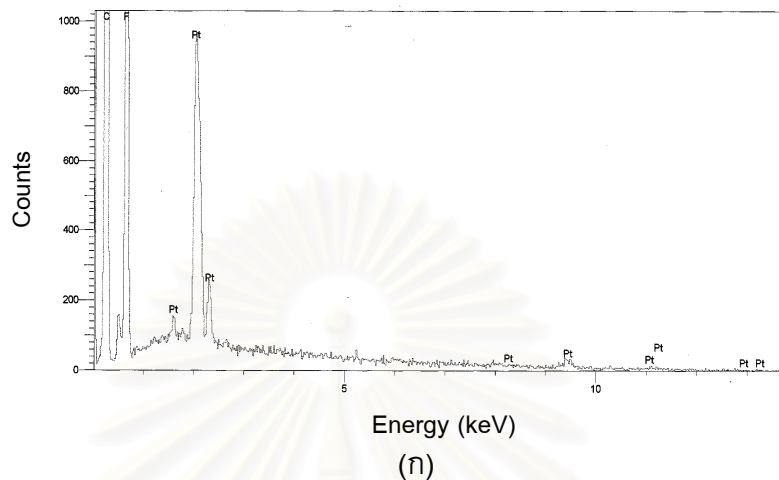


(ข)

รูปที่ 4.32 การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมของขี้ไฟฟ้า: (ก) ขี้ไฟฟ้าเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานวิจัย; (ข) ขี้ไฟฟ้าทางการค้า โดยภาพทางซ้ายแสดงผิวหน้าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพขวาแสดงการกระจายตัวของแพลทินัมที่กำลังขยาย 500 เท่า

เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุโดยใช้เทคนิค Energy Dispersive X-ray (EDX) เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบต่างๆ บนขี้ไฟฟ้า ผลแสดงดังรูปที่ 4.30 พบว่าบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยคาร์บอน ฟลูออรีน และแพลทินัมเช่นเดียวกัน ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มาจากส่วนผสมในการเตรียมขี้ไฟฟ้า ในส่วนของแพลทินัมพบว่าเกิดฟีดหลายตำแหน่ง เนื่องจากแพลทินัมมีหลายระดับพลังงานที่แตกต่างกัน จึงทำให้เกิดสเปกตรัมได้หลายตำแหน่ง ดังนั้น

การหาปริมาณของแพลทินัมจึงเป็นการนำพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมดของแพลทินัมมารวมกัน และคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.33 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX: (ก) ขั้วไฟฟ้าเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า; (ข) ขั้วไฟฟ้าทางการค้า

จากการนำขั้วไฟฟ้าทางการค้าที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เองมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 17.23 และ 13.94 ตามลำดับ เมื่อนำปริมาณร้อยละแพลทินัมของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมในงานวิจัยมาคำนวณหาปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า (Platinum loading) พบว่ามีปริมาณแพลทินัม 0.94 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อนำมาคำนวณด้วยวิธีตุลมวล ได้ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 0.73 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร (วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก.4)

4.4 ประสิทธิภาพของเอมีเอสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ประสิทธิภาพการทำงานของเอมีเอ ดำเนินการโดยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) measurement และศึกษาโพลาริเซชันของเอมีเอที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

4.4.1 Cyclic voltammetry (CV) measurement

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่ประกอบเป็นเอมีเอสามารถหาได้โดยการวัด CV เพื่อหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Active Area, ECA) ซึ่งหาได้จากการดูดซับของแก๊ส โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบ CV มาเตรียมเป็นเอมีเอ และทำการทดลองที่อุณหภูมิของเซลล์เท่ากับอุณหภูมิห้อง ไม่มีการให้ความร้อนกับระบบ ตั้งค่า Scan rate ที่ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่า Number of scan เท่ากับ 5 และค่าศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0 – 0.80 โวลต์ สำหรับอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดและแก๊สไนโตรเจนที่ขั้วแคโทดเป็น 100 มิลลิลิตรต่อนาที

พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Electrochemical Active Area, ECA) สามารถหาได้โดยการนำค่าประจุไฟฟ้า (Charge) ที่เกิดขึ้น ไปคำนวณซึ่งวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก.5 ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.19 แสดงพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (ECA) ของเอมีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

จากตารางที่ 4.19 พบว่า ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์มีค่ามากกว่า ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ สามารถเปรียบเทียบ ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 เรียงตามลำดับ ดังนี้ ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ > รีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน > แคลไซน์ด้วยไนโตรเจน > แคลไซน์ด้วยอากาศ โดยผลการซึ่ง ECA จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง โดยจะทำการศึกษารูปแบบของโพลาริเซชันในหัวข้อต่อไป

ตารางที่ 4.19 พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Active Area, ECA) ของเอ็มอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไชน์และรีดิวซ์

MEA	Q_H (mC/cm ²)	ECA (m ² /g)
ไม่ผ่านการแคลไชน์และรีดิวซ์	20.29	9.66
แคลไชน์ด้วยไฮโดรเจน 300 °C, 1 hr	9.30	5.95
แคลไชน์ด้วยอากาศ 300 °C, 1hr	6.81	3.24
รีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน 300 °C, 1 hr	14.77	7.03
ไม่ผ่านการแคลไชน์และรีดิวซ์ (ผ้าคาร์บอน)	21.34	10.16

* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ภาวะการเตรียม ดังนี้ ความเข้มข้นแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 1 ครั้ง

ตารางที่ 4.20 แสดงพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ECA) ของเอ็มอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ภาวะการเตรียมดังนี้ ความเข้มข้นแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง เปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (Commercial electrode) และเอ็มอีเอทางการค้า (Commercial MEA)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.20 พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Active Area, ECA)

MEA	Q_H (mC/cm ²)	ECA (m ² /g)
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (20% Pt/C 1 mg/cm ²)	23.61	11.24
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (20% Pt/C 0.5 mg/cm ²)	22.45	10.69
ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (20% Pt/C 1 mg/cm ² , กระดาษคาร์บอน, Electrochem.)	19.38	9.23
ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (10% Pt/C 0.5 mg/cm ² , ผ้าคาร์บอน, Electrochem.)	20.63	9.82
ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (20% Pt/C 0.5 mg/cm ² , ผ้าคาร์บอน, E-TEK)	21.53	10.25
เอ็มอีเอทางการค้า (20% Pt/C 1 mg/cm ² , Electrochem)	115.88	55.18

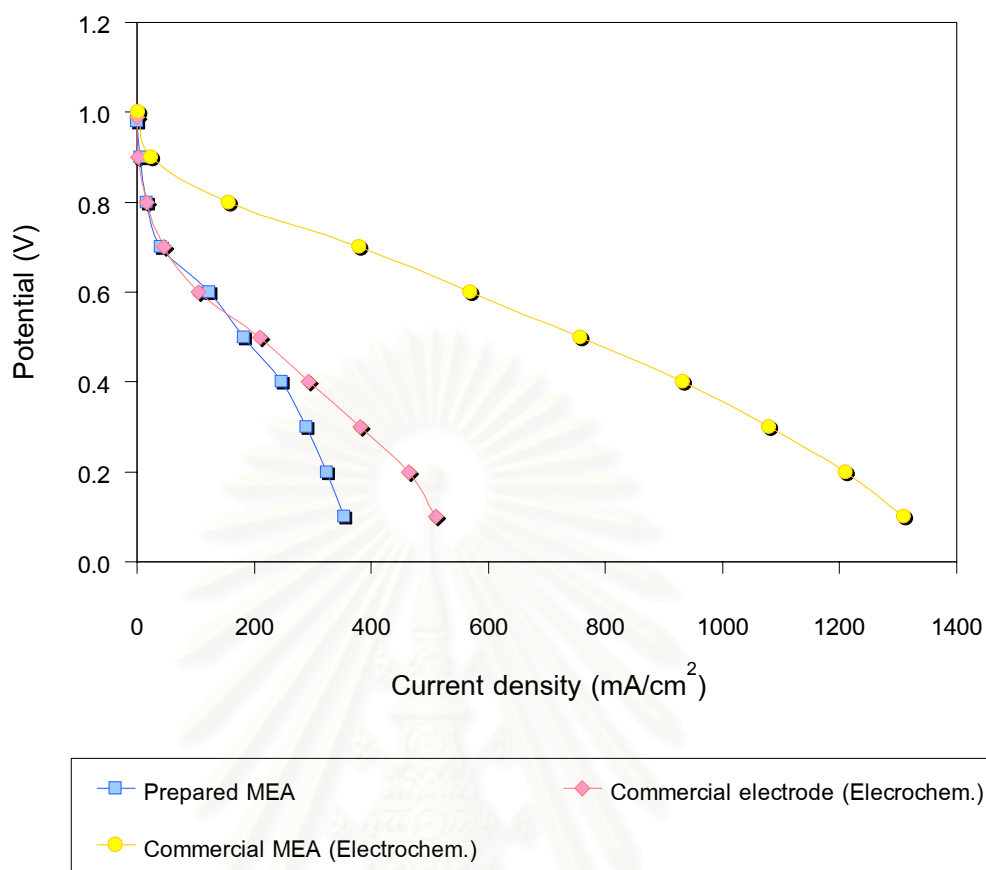
จากตารางพบว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองมีค่ามากกว่าของเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าของบริษัท Electrochem. และ E-TEK เล็กน้อย แต่ต่ำกว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอทางการค้าของบริษัท Electrochem. อยู่มาก ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีขนาดเล็ก แต่เมื่อประกอบเป็นเอ็มอีเอแพลทินัมอาจจะไม่ได้เป็น Active species ทั้งหมด จึงทำให้ ECA ของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองนั้นมีค่าน้อยกว่าเอ็มอีเอทางการค้าอย่างมาก โดยพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อช่วงโพลาไรเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) ซึ่งเป็นช่วงที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา และส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวของแพลทินัม การที่ขั้วไฟฟ้ามีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายมีความเป็นไปได้ที่จะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.4.2 โพลาริเซชัน

นำเอมิอีเอทีเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ภาวะการเตรียม ดังนี้ ความเข้มข้นแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มาลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มาลดีไฮด์ 1 ครั้ง ทั้งด้านแอโนด และด้านแคโทด มาวัดสมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิของเซลล์เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของระบบให้ความร้อนทางด้านแอโนดเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส และด้านแคโทดเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส โดยปรับความดันในระบบประมาณ 6 – 8 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และขั้วไฟฟ้าที่ใช้มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยเปรียบเทียบกับเอมิอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (Commercial electrode) ของบริษัท Electrochem. มาประกอบเอง และเอมิอีเอทีทางการค้า (Commercial MEA) ของบริษัท Electrochem. ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.34

จากรูปที่ 4.34 ที่ช่วงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (ต่ำกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ค่าความต่างศักย์ลด (Voltage drop) ที่เกิดขึ้นในกราฟโพลาริเซชันนั้นเป็นผลเนื่องจากการเกิดโพลาริเซชันทางเคมี (Chemical polarization) หรือ Activation losses ซึ่งเป็นผลของอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็ว จะทำให้ค่าความต่างศักย์ลดในกราฟโพลาริเซชันน้อย โดยจากการทดสอบพบว่าค่าความต่างศักย์ลดของเอมิอีเอทีเตรียมได้เองนั้นมีค่าใกล้เคียงกับเอมิอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (Electrochem.) สามารถอธิบายได้ด้วยพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ECA) ในหัวข้อ 4.4.1 ค่า ECA ของเอมิอีเอทีเตรียมได้เองกับเอมิอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้ามีค่าใกล้เคียงกัน (9.66 และ 9.23 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ตามลำดับ) แต่ในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง (มากกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งเป็นช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) หรือ Ohmic resistance พบว่าเอมิอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้ามีค่าความต่างศักย์ลดน้อยกว่าของเอมิอีเอทีเตรียมได้เอง แสดงว่าเอมิอีเอทีเตรียมได้เองมีค่าความต้านทานโอห์มมิกมากกว่าเอมิอีเอทีทางการค้า อาจเนื่องจากขั้นตอนในการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน

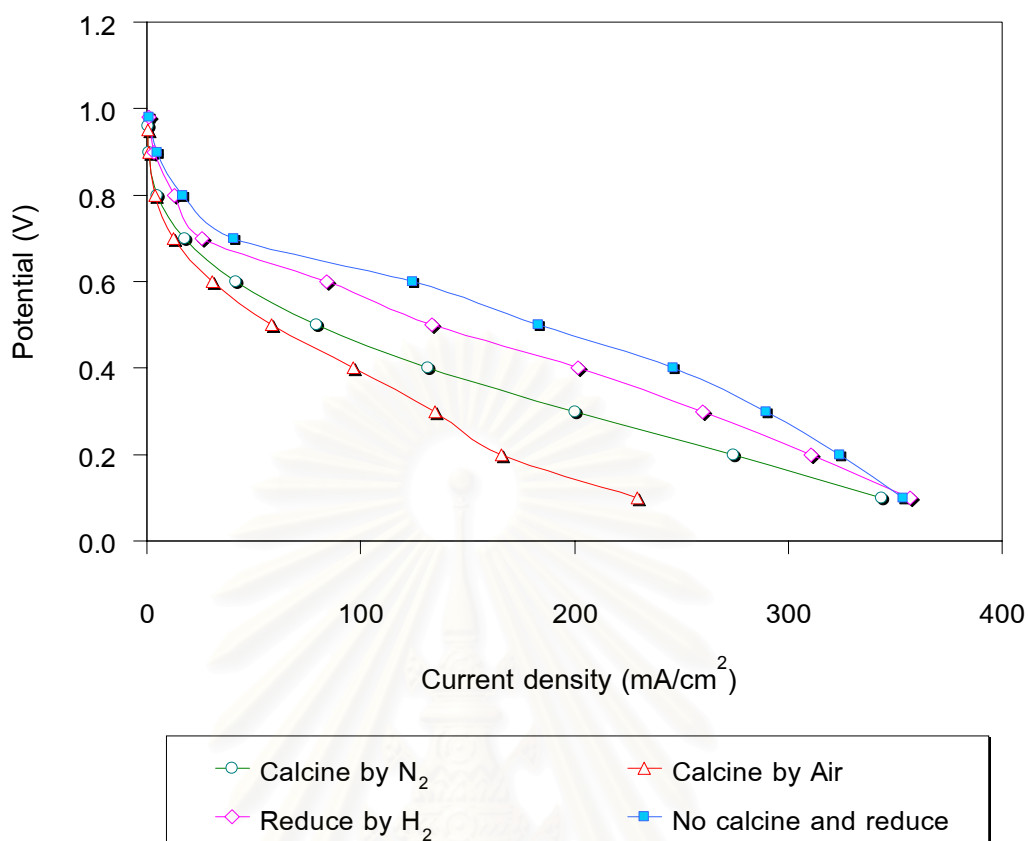


รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของ เอ็มอีเอทีเตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าและเอ็มอีเอทีเอทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

เมื่อเปรียบเทียบค่าความต่างศักย์ลดของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองกับเอ็มอีเอทีเอทางการค้า พบว่าในช่วงโพลาริเซชันทางเคมี เอ็มอีเอทีเตรียมได้เองนั้นมีค่าความต่างศักย์ลดมากกว่าเอ็มอีเอทีเอทางการค้าอยู่มาก ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่า ECA ของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองและเอ็มอีเอทีเอทางการค้ามาก (9.66 และ 55.18 ตารางเมตรต่อกรัม) พบว่า ECA ของเอ็มอีเอทีเตรียมได้มีค่าน้อยกว่าของเอ็มอีเอทีเอทางการค้า และที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เอง มีค่าเท่ากับ 124 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเอ็มอีเอทีเอทางการค้ามีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 570 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

รูปที่ 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจน และรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน จากรูปพบว่าในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ความต่างศักย์ลดของเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าแล้วผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจนและรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์ เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์ ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจนและรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนมีขนาดอนุภาคใหญ่ ทำให้พื้นที่ผิวของแพลทินัมน้อย และ ECA ของเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์มีค่าน้อยกว่า ECA ของเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ และในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงพบว่าความต่างศักย์ลดของเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจนและรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์มีความเป็นผลึกที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์ (ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดงในภาคผนวก ข) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีความเป็นผลึกมาก จะมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมาก ทำให้บริเวณของการสัมผัสกันของทั้ง 3 ส่วน คือ แพลทินัม ตัวรองรับ และแนฟีนอลน้อยลง ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งยังอาจส่งผลให้มีความต้านทานเพิ่มขึ้น จึงทำให้ความต่างศักย์ลดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์มีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์หรือรีดิวซ์ ดังนั้น ในการแคลไซน์หรือรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าให้สมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงต่ำ ซึ่งในการทดสอบสมรรถนะการทำงานต่อไปจึงไม่ต้องทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแคลไซน์ด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจนและรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน

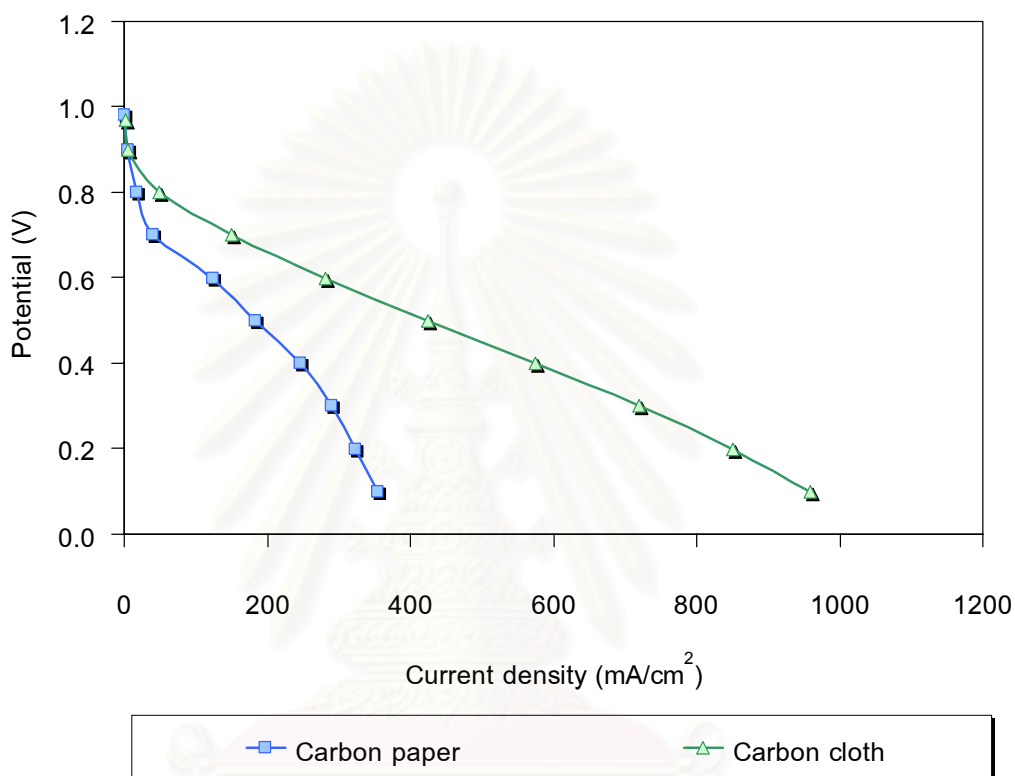
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของ เอ็มอีเอที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ (ภาวะการแคลไซน์และรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 300 °C, 1 ชั่วโมง)

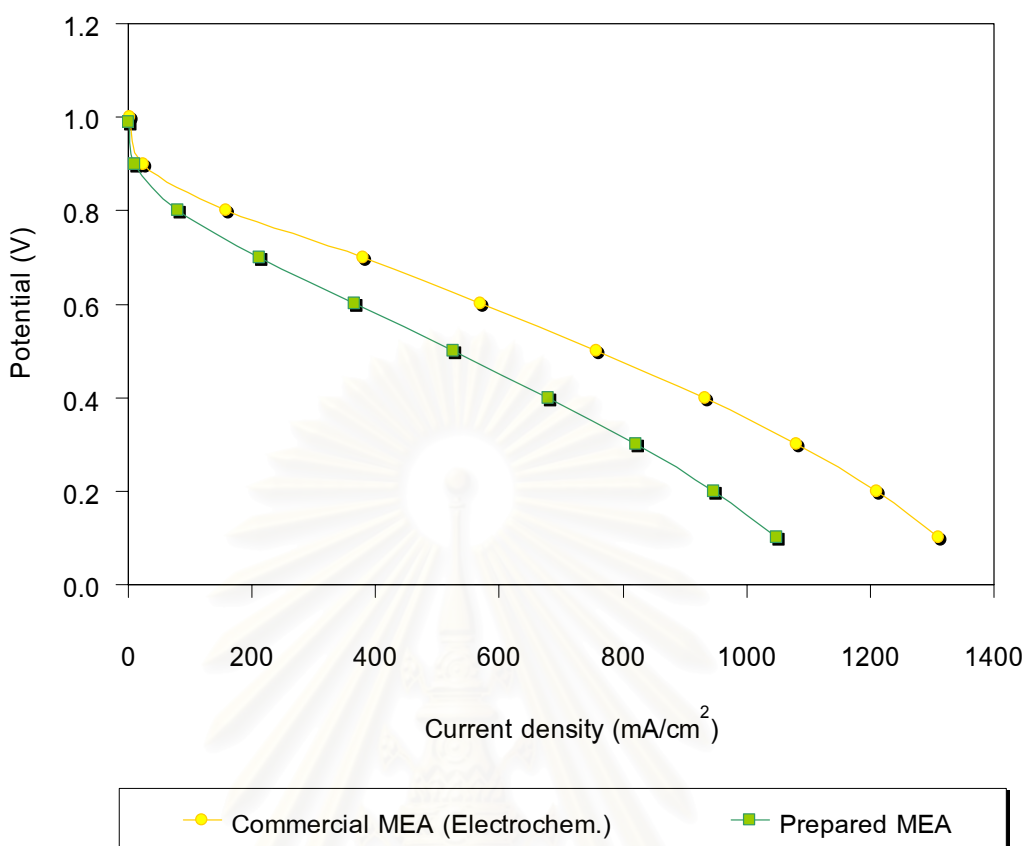
จากนั้นทำการศึกษาต่อโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มาเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับเอ็มอีเอ โดยเปลี่ยนชั้นแก๊สแพร่จากกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) เป็นผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) เนื่องจากผ้าคาร์บอนนั้นมีความพรุนมากกว่ากระดาษคาร์บอน ทำให้แก๊สเชื้อเพลิงนั้นสามารถแพร่ผ่านไปได้ดีกว่าแพร่ผ่านกระดาษคาร์บอน โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.36 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเอ็มอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่มีค่าสูงกว่าเอ็มอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ เนื่องจากค่า ECA ของเอ็มอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ (10.16 ตารางเมตรต่อกรัม) มากกว่า ECA ของเอ็มอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ (9.66 ตารางเมตรต่อกรัม) โดยที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ของเอ็มอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่เท่ากับ 124 และ 281 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง

เซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่มีค่ามากกว่าเอ็มอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ ประมาณ 2.3 เท่า ดังนั้นจึงเลือกใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่สำหรับการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป



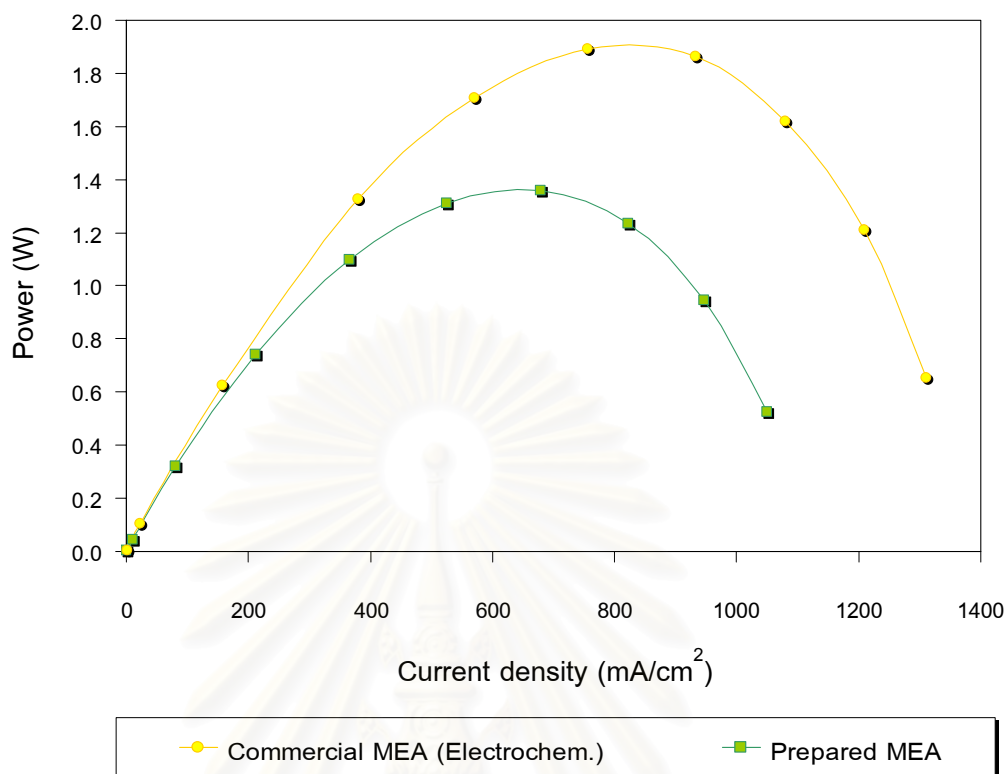
รูปที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่ใช้ชั้นแก๊สแพร่ต่างกัน (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

เมื่อได้ชั้นแก๊สแพร่ที่เหมาะสม คือ ผ้าคาร์บอน สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว ได้เตรียมขั้วไฟฟ้าจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ภาวะการเตรียมดังนี้ ความเข้มข้นแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง ซึ่งเป็นภาวะที่เตรียมแล้วได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ดีที่สุด แล้วนำไปประกอบเป็นเอ็มอีเอ และทดสอบสมรรถนะการทำงานเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทางการค้าของบริษัท Electrochem. ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.37 และ 4.38



รูปที่ 4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของ เอ็มอีเอที่เตรียมได้เอง (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) เปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

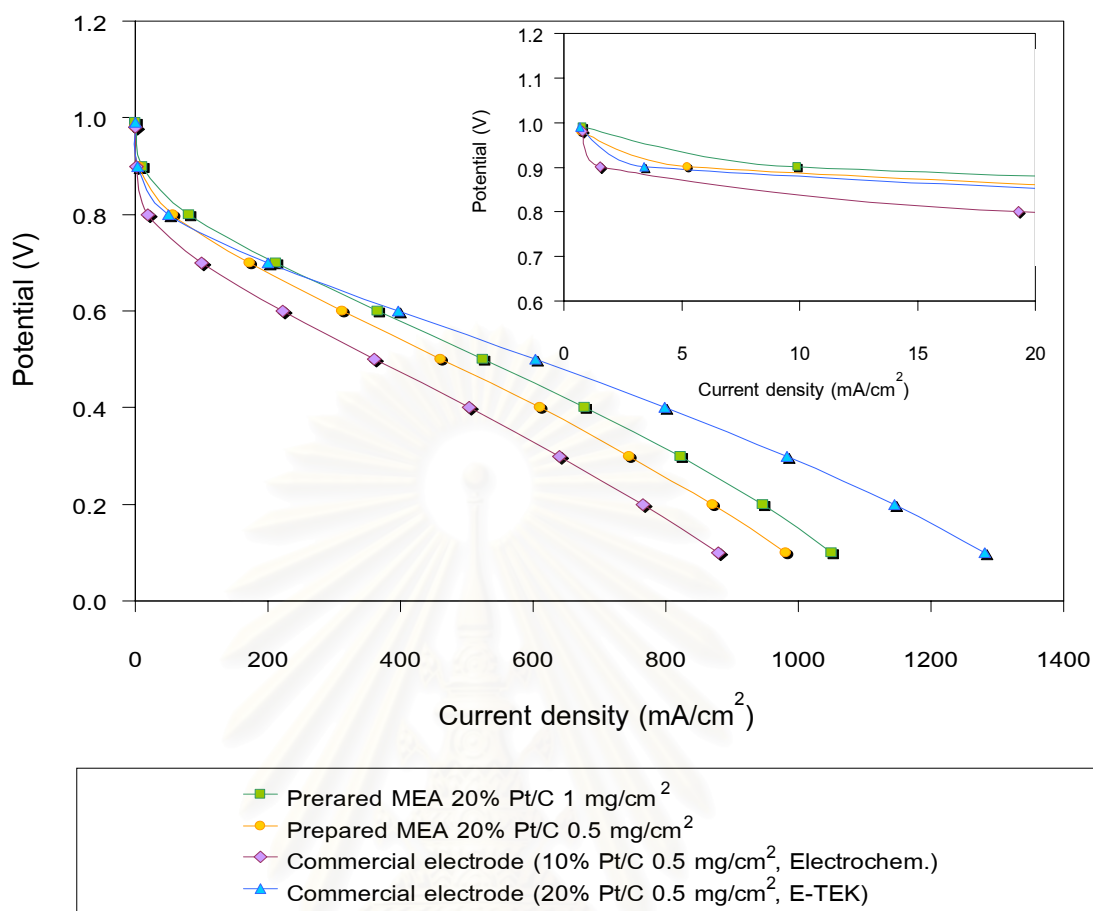
จากรูปที่ 4.37 พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ความต่างศักย์ลดของเอ็มอีเอทางการค้ามีค่าน้อยกว่าค่าความต่างศักย์ลดของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เอง ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลของพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ECA) โดยค่า ECA ของเอ็มอีเอทางการค้ามีค่ามากกว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เอง โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีเอทางการค้า และเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์เท่ากับ 570 และ 366 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ หรือมากกว่า 1.5 เท่า แสดงว่าเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองนั้นยังมีค่าความต้านทานไอโหม้มิกสูงกว่าเอ็มอีเอทางการค้า อาจเนื่องมาจากวิธีการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วไฟฟ้า รวมถึงการประกอบเป็นเอ็มอีเอยังไม่เหมาะสม ทำให้ประสิทธิภาพของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองต่ำกว่าเอ็มอีเอทางการค้า



รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เอง (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)เปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

รูปที่ 4.38 แสดงกำลังไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองกับเอ็มอีเอทางการค้า พบว่า กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ผลิตได้ของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองและเอ็มอีเอทางการค้า คือ 1.35 และ 1.89 วัตต์ ตามลำดับ

จากนั้นทำการลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนบนขั้วไฟฟ้าที่นำมาประกอบเป็นเอ็มอีเอจาก 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็น 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แล้วนำมาทดสอบสมรรถนะการทำงานเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแบบต่างๆ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.39 และ 4.40



รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของ เอ็มอีเอทีเตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทีใช้ซื้อไฟฟ้าทางการค้า

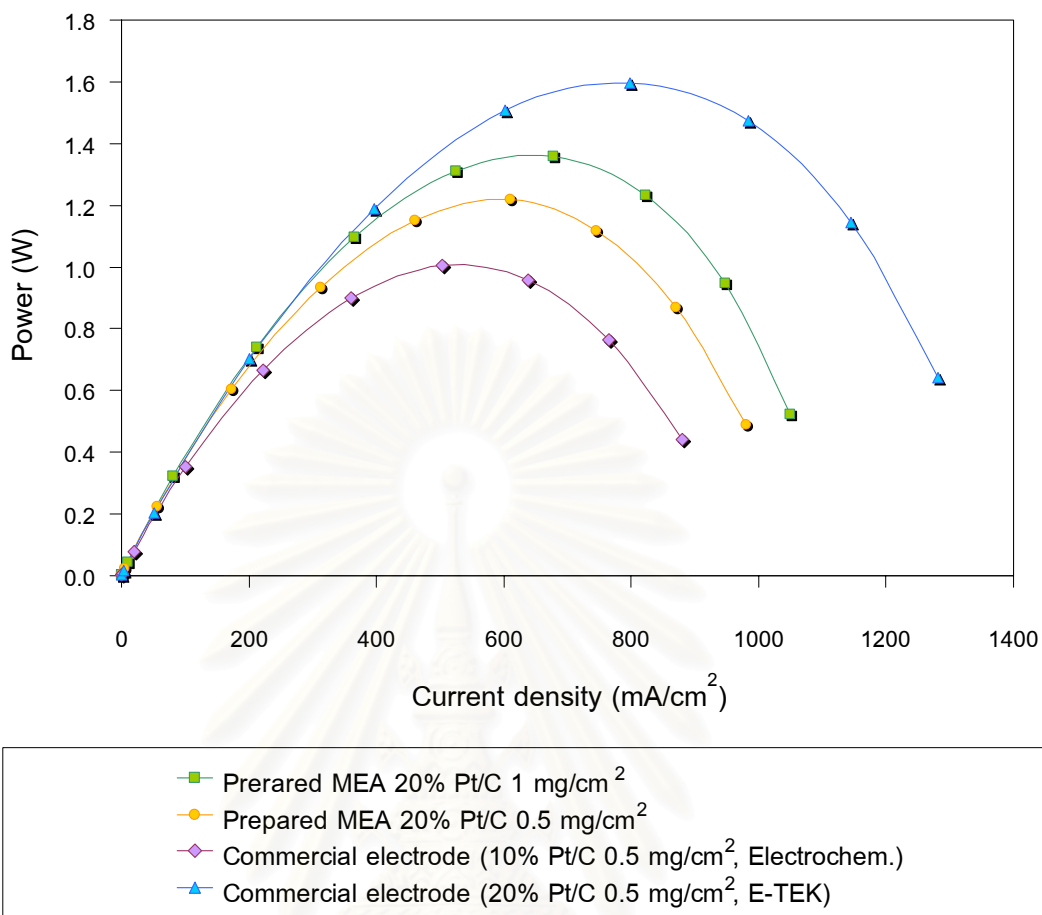
จากรูปที่ 4.39 พบว่าในช่วงโพลาริเซชันทางเคมี (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ของเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองที่ปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีค่าความต่างศักย์ลดมากกว่าค่าความต่างศักย์ลดของเอ็มอีเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอ็มอีเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เกิดขึ้นได้ดีกว่า เนื่องจากว่ามีปริมาณที่มากกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และค่า ECA ของเอ็มอีเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร น้อยกว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร คือ 10.69 และ 11.24 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม

เมื่อเปรียบเทียบเอเอ็มอีเอทีเตรียมได้ที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร กับเอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการของบริษัท Electrochem. ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Pt/C ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และเอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าของบริษัท E-TEK ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Pt/C ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร พบว่าในช่วงโพลาริเซชันทางแคโทด ค่าความต่างศักย์ลดของเอเอ็มอีเอทีเรียงตามลำดับจากน้อยไปมาก ดังนี้ เอเอ็มอีเอทีเตรียมได้เอง เอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าของบริษัท E-TEK และเอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem. ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยค่า ECA ของเอเอ็มอีเอทีทั้ง 3 คือ 10.69, 10.25 และ 9.82 ตามลำดับ จะเห็นว่าค่า ECA ของเอเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีค่ามากกว่า ECA ของเอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าเล็กน้อย ทำให้ความต่างศักย์ลดในช่วงโพลาริเซชันทางแคโทดของเอเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองมีค่าน้อยกว่า และเนื่องจากว่าเอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าของบริษัท Electrochem. มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมบนตัวรองรับน้อยกว่า จึงทำให้มีค่าความต่างศักย์ลดมากที่สุด แต่เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง ซึ่งเป็นช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization) พบว่าเอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าของบริษัท E-TEK นั้นมีค่าความต่างศักย์ลดน้อยกว่าเอเอ็มอีเอทีเตรียมได้เอง อาจเนื่องมาจากขั้นตอนในการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันทำให้ความต้านทานโอห์มมิกนั้นแตกต่างกัน รวมทั้งการประกอบเอเอ็มอีเออย่างไม่เหมาะสมด้วย โดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอเอ็มอีเอทีศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ แสดงในตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอเอ็มอีเอทีศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

MEA	ปริมาณแพลทินัม (mg/cm ²)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)
เอเอ็มอีเอทีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม ในงานวิจัย	1	366
เอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (Electrochem.)	0.5	222
เอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (E-TEK)	0.5	396

รูปที่ 4.40 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเอเอ็มอีเอทีเตรียมได้เองกับเอเอ็มอีเอทีใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งกำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ผลิตได้นั้นแสดงดังตารางที่ 4.22



รูปที่ 4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า

ตารางที่ 4.22 เปรียบเทียบกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเอ็มอีเอที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

MEA	ปริมาณแพลทินัม (mg/cm ²)	ศักย์ไฟฟ้าที่ กำลังไฟฟ้าสูงสุด (V)	กำลังไฟฟ้าสูงสุด (W)
เอ็มอีเอที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานวิจัย	1	0.4	1.35
เอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (Electrochem.)	0.5	0.4	1.00
เอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า (E-TEK)	0.5	0.4	1.60

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า พบว่าภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อสมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดอนุภาค, พื้นที่ผิว และลักษณะความเป็นผลึกของโลหะ ซึ่งภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ คือ ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติที่ดีที่สุด คือ ขนาดอนุภาคโลหะแพลทินัม 2.93 นาโนเมตร พื้นที่ผิวของโลหะ 95.47 ตารางเมตรต่อกรัม และตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวดี ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยการแคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจนหรืออากาศและรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน จากการทดลองพบว่าการแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น และพื้นที่ผิวโลหะน้อย ดังนั้น การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยการแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่จำเป็น

การศึกษากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) measurement พบว่าพื้นที่ผิวพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (ECA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์มีค่ามากกว่า ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ สามารถเปรียบเทียบ ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามลำดับจากมากไปน้อย ดังนี้ ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ รีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน แคลไซน์ด้วยไนโตรเจน และแคลไซน์ด้วยอากาศ นอกจากนี้ยังพบว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่ามากกว่าของเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าของบริษัท Electrochem. และ E-TEK เล็กน้อย แต่ยังมีน้อยกว่า ECA ของเอ็มอีเอทางการค้าของบริษัท Electrochem. อยู่มาก

การศึกษาโพลาริเซชัน พบว่าเอ็มอีเอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานวิจัยนี้จะให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้า ในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (น้อยกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งเป็นช่วงโพลาริ

เซชันทางเคมี แต่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง ซึ่งเป็นช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน พบว่าเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเอ็มอีเอทีที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าของบริษัท E-TEK อาจเนื่องมาจากขั้นตอนในการเตรียมเอ็มอีเอทีแตกต่างกันทำให้ความต้านทานโอห์มมิกนั้นแตกต่างกัน และเมื่อเปรียบเทียบเอ็มอีเอทีที่เตรียมได้เองกับเอ็มอีเอทีทางการค้าของบริษัท Electrochem. พบว่าประสิทธิภาพการทำงานยังต่ำกว่าทั้งในช่วงโพลาริเซชันทางเคมีและโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน โดยเอ็มอีเอทีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 366 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ที่ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยวิธีการพิมพ์ (Printing) การระบายหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนกระดาษคาร์บอนด้วยฟุ้งกัน ต้องมีความชำนาญในการระบายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายทั่วทั้งผืนคาร์บอน อาจทำการปรับปรุงโดยใช้เทคนิคอื่น เช่น การพ่นละออง (Spray) เพื่อให้มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ
2. ในการทดสอบโพลาริเซชันแต่ละครั้งนั้นจะต้องมีการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ผ่านเซลล์ลงในน้ำเพื่อให้มีการเจือจาง และถ้าแก๊สที่ผ่านเซลล์แล้วไม่ออก ก็ไม่ควรทำการทดสอบเซลล์ ให้ตรวจสอบว่ามีน้ำขังอยู่ใน Back pressure หรือไม่ เนื่องจากว่าน้ำจะไปขวางไม่ให้แก๊สไหลออกมา ถ้ามีให้ถอด Back pressure ออกมาเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนให้แห้งแล้วจึงนำไปประกอบใหม่
3. สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มนั้น นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังมีตัวแปรอื่นที่มีผลต่อการทำงาน เช่น ภาวะที่ใช้ในการประกอบเอ็มอีเอ อุณหภูมิเซลล์ อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น และความดันในการทดสอบ เป็นต้น ซึ่งจะต้องมีการศึกษาในงานวิจัยต่อไป

รายการอ้างอิง

- [1] <http://www.eventurestudio.com> [2 กันยายน 2550]
- [2] <http://www.ecn.nl> [2 กันยายน 2550]
- [3] Barbir F. PEM fuel cells: Theory and practice. California: Elsevier Academic Press, 2005.
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion> [2 กันยายน 2550]
- [5] Litster S. and McLean G. PEM fuel cell electrode, Journal of Power Sources. 130(2004): 61-76.
- [6] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท้อป, 2546.
- [7] ชนิกานต์ เล็กขาว. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัมสำหรับออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- [8] Patrick, John W. Porosity in carbon: Characterization and Application. London: Edward Arnold, 1995.
- [9] วันนารา หาวุฒิ. การเคลือบแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [10] Paunovic M. Modern electroplating. New York: John Willey & Sons, 2000.
- [11] 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.
- [12] Takenaka H., Torikai E., Kawami Y. and Wakabayashi N. Solid polymer Electrolyte water electrolysis, Journal of Hydrogen Energy. 7 (1982): 397-403.
- [13] 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.

- [14] วินิตย์ บุญเทียร. ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [15] Larminie J. and Simader G. Fuel cell systems explained. Chichester: John Willey & Sons, 2000.
- [16] จันทรา ยอดมนต์. การสร้างแบบจำลองและการออปติไมซ์สภาวะการสร้างชั้นกึ่งฉนวน ซ่อมแซมและคัดแยกของเสียของกระบวนการผลิตชิปแทนทาลัมคาปาซิเตอร์. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- [17] ปารเมศ ชูติมา. การออกแบบการทดลองเชิงวิศวกรรม. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- [18] Douglas C. Design and analysis of experiments. New York: John Willey & Sons, 2001.
- [19] Gharibi H., Mirzaie Abdullah R., Shams E., Zhiani M. and Khairmand M., Preparation platinum electrocatalysts using carbon supports for oxygen reduction at a gas – diffusion electrode, Journal of Power Sources. 139 (2005): 61 – 66.
- [20] Kim H., Park J.N. and Lee W.H., Preparation of platinum–based electrode catalysts for low temperature fuel cell, Catalysis Today. 87 (2003): 237 – 245.
- [21] Tian J.H., Wang F.B., Shan ZH.Q., Wang R.J. and Zhang J.Y., Effect of preparation conditions of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells, Journal of Applied Electrochemistry. 34 (2004): 461 – 467.
- [22] Song J.M., Cha S.Y. and Lee W.M. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method, Journal of Power Sources. 94 (2001): 78 – 84.
- [23] Zhang J., Wang X., Wu C., Wang H., Yi B. and Zhang H., Preparation and characterization of Pt/C catalysts for PEMFC cathode: effect of different reduction methods, Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 83 (2004): 229 – 236.

- [24] Zhou Z., Zhou W.J., Wang S.L., Wang G.X., Jiang L.H., Li H., Sun G.Q. and Xin Q., Preparation of highly active 40 wt.% Pt/C cathode electrocatalysts for DMFC via different routes, Catalysis Today. 93 – 95 (2004): 523 – 528.
- [25] สุกัญญา ทองคำ. ผลของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [26] ศศิกานต์ เอ็นดู. ผลของตัวแปรต่อการเตรียมเอมอีเอในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [27] Banyong N. Kejvalee P. and Pornpote P. Optimum condition of membrane electrode assembly fabrication for PEM fuel cells, The Korean Journal of Chemical Engineering. 23 (2006): 570 – 575.
- [28] Song Y., Xu H. and Wei Y. Dependence of high-temperature PEM fuel cell performance on Nafion content, Journal of Power Sources. 154 (2006): 138 – 144.
- [29] Lipkowski J. and Ross P.N. Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 1998.
- [30] Radivojevic D., Seshan K. and Lefferts L. Preparation of well – dispersion Pt/SiO₂ catalysts using low – temperature treatments, Applied Catalysis A: General. 301 (2006): 51 – 58.
- [31] Lui Z., Shamsuzzoha M., Ada E.T., Reichert W.M., and Nikles D.E. Synthesis and activation of Pt nanoparticles with controlled size for fuel cell electrocatalyst, Journal of Power Sources. 164(2007): 472 – 480.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ก.1 การคำนวณอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM สามารถคำนวณหาเส้นผ่าศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (d_{av}) จากสูตร

$$d_{av} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2}$$

d = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา

f_i = จำนวนอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอนุภาคเท่ากับ d

ข้อมูลจากการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ขนาดอนุภาคของแพลทินัมบนคาร์บอนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM

ขนาดอนุภาค (d,nm)	จำนวนอนุภาค (f)
1.1	20
2.0	45
3.0	30
4.0	4
6.2	1

$$d = \frac{(20 \times 1.1^3) + (45 \times 2.0^3) + (30 \times 3.0^3) + (4 \times 4.0^3) + (6.2 \times 1^3)}{(20 \times 1.1^2) + (45 \times 2.0^2) + (30 \times 3.0^2) + (4 \times 4.0^2) + (6.2 \times 1^2)} = 2.93 \text{ nm}$$

ดังนั้น เส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2.93 นาโนเมตร

ก.2 การหาพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยสมมติฐานว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม สามารถหาพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากสูตร

$$S = \frac{6000}{\rho d}$$

- โดยที่
- S = พื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ρ = ความหนาแน่นของโลหะ (แพลทินัม เท่ากับ 21.4 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
 - d = ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)

ข้อมูลจากการทดลอง

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน 2.93 นาโนเมตร

$$S = \frac{6000}{(21.4)(2.93)} = 95.69 \text{ m}^2 / \text{g}$$

ดังนั้น พื้นที่ผิวของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเท่ากับ 95.69 ตารางเมตรต่อกรัม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก.3 การคำนวณ Relative intensity

การคำนวณ Relative intensity ของ Diffraction peak ของโลหะแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบต่างๆ บนพื้นผิวจากการวิเคราะห์ X – ray diffraction สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$I_{hkl} \% = \frac{I_{hkl}}{I_{111} + I_{200} + I_{220}}$$

โดยที่	$I_{hkl} \%$	=	ค่า Relative intensity (%)
	I_{111}	=	ความเข้มของพีคแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ 111
	I_{200}	=	ความเข้มของพีคแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ 200
	I_{220}	=	ความเข้มของพีคแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ 220

ข้อมูลจากการทดลอง

ตารางที่ ก.2 ค่า Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

	Intensity
I_{111}	974
I_{200}	372
I_{220}	195

$$I_{hkl} \% = \frac{974}{974 + 372 + 195} = 63.21\%$$

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก.4 การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า

การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าทำได้ 2 วิธี คือ การคำนวณจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX และการคำนวณด้วยวิธีตุลมวล ทั้ง 2 วิธีมีตัวอย่างการคำนวณดังนี้

การคำนวณจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX

การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาหรือในที่นี้คือ แพลทินัม จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$Pt \text{ loading} = \frac{(\% Pt)(CL)_{actual}}{(A)(100)}$$

ข้อมูลจากการทดลอง

ร้อยละของแพลทินัมจาก EDX: %Pt	13.93	
น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา: CL_{actual}	33.74	มิลลิกรัม
พื้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า: A	5	ตารางเซนติเมตร

$$Pt \text{ loading} = \frac{(13.93)(33.74)}{(5)(100)} = 0.94 \text{ mg} / \text{cm}^2$$

การคำนวณจากการตุลมวล

ในการเตรียมสารละลายหรือน้ำหมึกเพื่อทำการพิมพ์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า นอกจากจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแพลทินัม ยังมีส่วนผสมอื่นคือ แอลกอฮอล์ เนฟลอน และเทฟลอนดังนั้น น้ำหนักของขั้วไฟฟ้าจึงเป็นน้ำหนักรวมขององค์ประกอบต่างๆ การคำนวณทำได้ดังนี้

สมมติฐาน คือ ไอโซโพรพานอล ที่ใช้เป็นสารละลายนั้นจะระเหยออกไปในกระบวนการทำให้ขั้วไฟฟ้าแห้ง และน้ำหนักของสารที่เหลือจะอยู่บนขั้วไฟฟ้า

ข้อมูลจากการทดลอง

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (20%wt. Pt/C) ที่ใส่เท่ากับ: Pt/C_{input}	25	มิลลิกรัม
ปริมาณเนฟลอนที่ใส่เท่ากับ: $Nafion_{input}$	6.25	มิลลิกรัม (dry weight)
ปริมาณเทฟลอนที่ใส่เท่ากับ: $PTFE_{input}$	15	มิลลิกรัม
น้ำหนักของผ้าคาร์บอนหลังเตรียม: after paint	133.5	มิลลิกรัม
น้ำหนักของผ้าคาร์บอนก่อนเตรียม: before paint	93.9	มิลลิกรัม
พื้นที่ของขั้วไฟฟ้า: A	5	ตารางเซนติเมตร
หาน้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาตามทฤษฎี		

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาตามทฤษฎี

$$CL_{theory} = PTFE_{input} + Nafion_{input} + Pt / C_{input}$$

$$CL_{theory} = 15 + 6.25 + 25$$

$$= 46.25 \text{ มิลลิกรัม}$$

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

$$CL_{actual} = wt. carbon paper_{after paint} - wt. carbon paper_{before paint}$$

$$CL_{actual} = 133.5 - 93.9$$

$$= 39.60 \text{ มิลลิกรัม}$$

การคำนวณหาปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าคำนวณจาก

$$Pt_{actual} = \frac{CL_{actual}}{CL_{theory}} \times Pt_{input}$$

โดยที่

$$Pt_{input} = \frac{(25)(20)}{100} = 5 \text{ mg}$$

ดังนั้น แพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ

$$Pt_{actual} = \frac{(39.60)}{(46.25)} \times 5 = 4.28 \text{ mg}$$

ปริมาณ Pt loading

$$Pt \text{ loading} = \frac{Pt_{actual}}{A}$$

$$Pt \text{ loading} = \frac{4.28}{5} = 0.86 \text{ mg/cm}^2$$

ดังนั้น ปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 0.86 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก.5 การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Surface Area, ECA) ของขั้วไฟฟ้า จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry (CV)

การวิเคราะห์ Cyclic Voltammetry (CV) เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ในการทดลองได้ทำการตั้งค่าอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ขั้วแคโทด 100 มิลลิลิตรต่อนาที และ Scan rate ที่ 50 มิลลิโวลต์ต่อนาที จากนั้นตั้งค่า Number of scan เท่ากับ 5 และตั้งค่า ศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.01 – 0.8 โวลต์ ทำการทดสอบ 2 ครั้ง ประจุไฟฟ้าที่ได้จากการเลือก Analysis จากนั้นเลือก Integrate between marker แล้วเลือกจุด 2 จุด โปรแกรมจะทำการ อินทิเกรตหาค่าประจุไฟฟ้า (Charge) หน่วยเป็นคูลอมบ์ และนำค่าประจุไฟฟ้าไปคำนวณหาค่า ECA ตามสมการ

$$ECA(cm^2 Pt \cdot g^{-1} Pt) = \frac{Charge(mC \cdot cm^{-2})}{(0.21(mC \cdot cm^{-2} Pt))(Catalyst\ loading(gPt \cdot cm^{-2}))}$$

พื้นที่ผิวหน้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจนคำนวณจากความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวหน้าและการดูดซับประจุของไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งได้มาจากการวัด CV โดยประจุของการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าที่เป็นแพลทินัมที่เรียบ คือ 0.21 มิลลิคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร และมีแพลทินัมในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับประจุไฟฟ้าคำนวณจากความสัมพันธ์

$$Q = CV$$

$$\frac{dQ}{dt} = V \frac{dC}{dt} + C \frac{dV}{dt}$$

$$V \frac{dC}{dt} = 0$$

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i$$

$$C = \frac{i}{\frac{dV}{dt}}; F$$

$$C = \frac{j}{\frac{dV}{dt}}; F/cm^2$$

ข้อมูลการทดลอง

Scan rate (dv/dt) เท่ากับ 50 mV/s

ตารางที่ ก.3 ค่าประจุไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เอง

ครั้งที่	Q _H (mC/cm ²)
1	20.60
2	19.98
เฉลี่ย	20.29

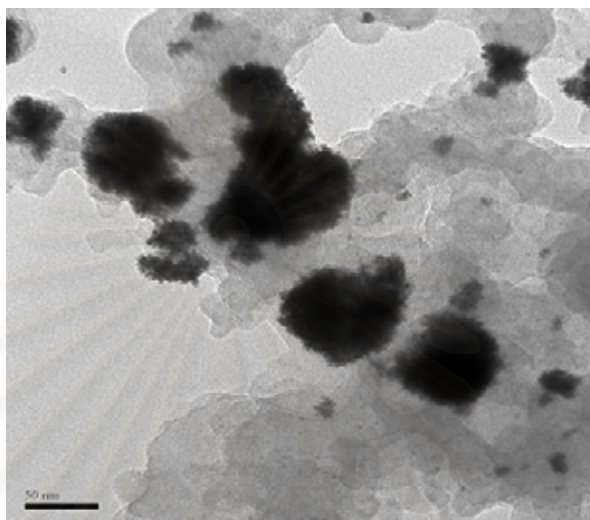
$$ECA = \frac{20.29 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}}{(0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \text{Pt})(0.001 \text{ gPt} \cdot \text{cm}^{-2})} = 96,619.05 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$= 9.66 \text{ m}^2 / \text{g}$$

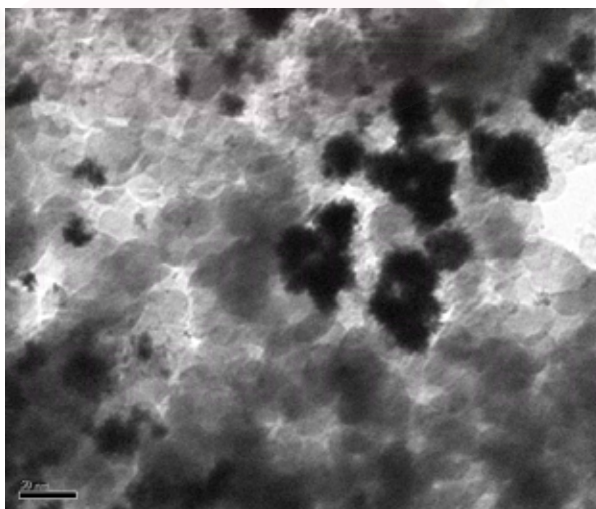
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

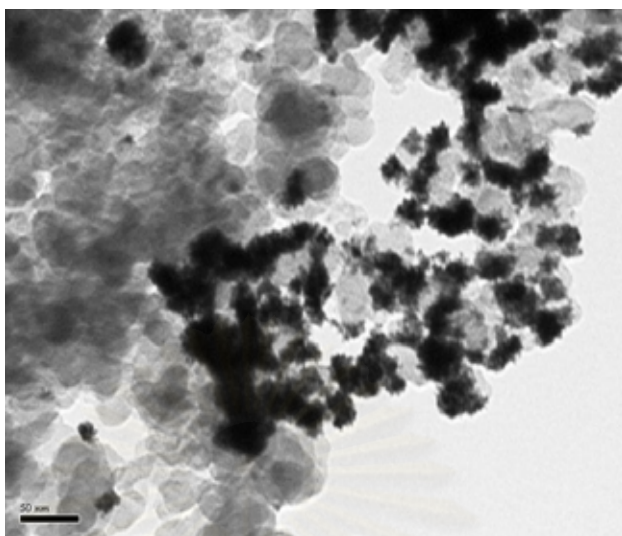
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ด้วยเครื่อง TEM



รูปที่ ข.1 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยอากาศที่ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง

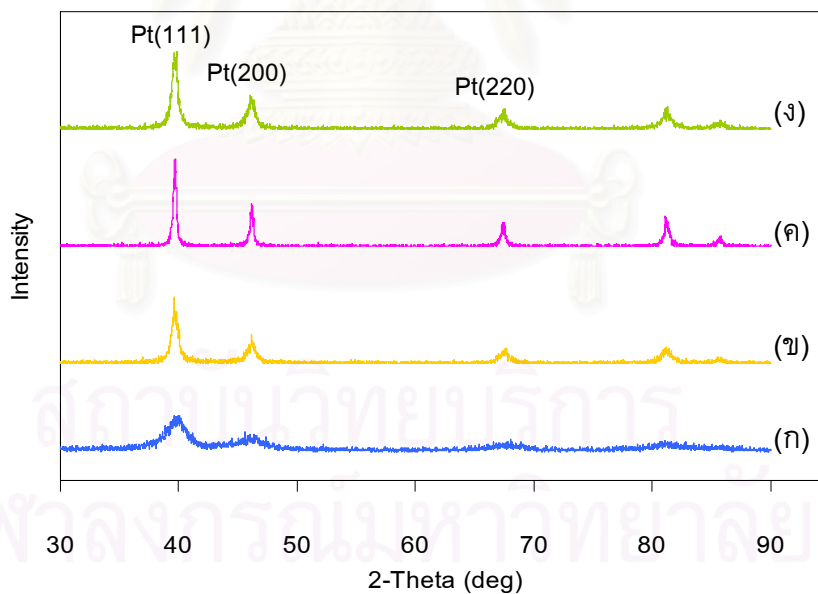


รูปที่ ข.2 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง



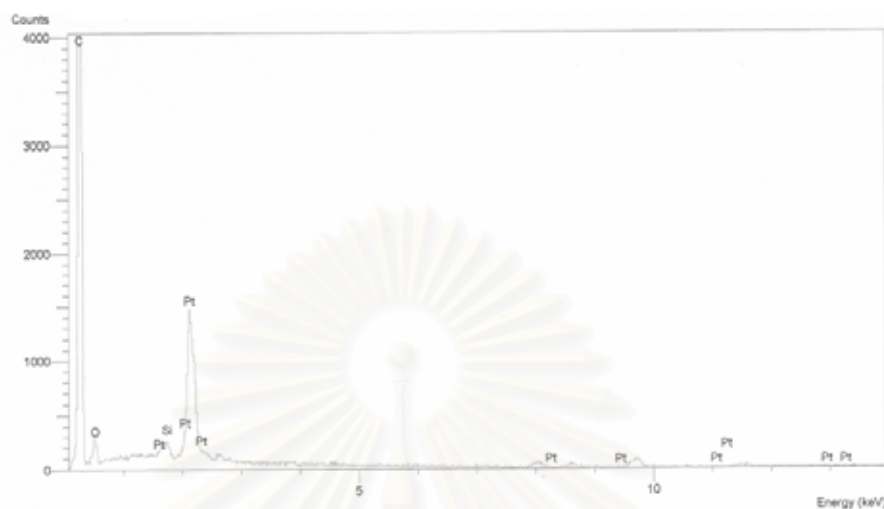
รูปที่ ข.3 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ด้วยเครื่อง XRD



รูปที่ ข.4 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (ก) ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ (ข) รีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน (ค) แคลไซน์ด้วยอากาศ และ (ง) แคลไซน์ด้วยแก๊สไนโตรเจน (ภาวะการแคลไซน์และรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 300 °C, 1 ชั่วโมง)

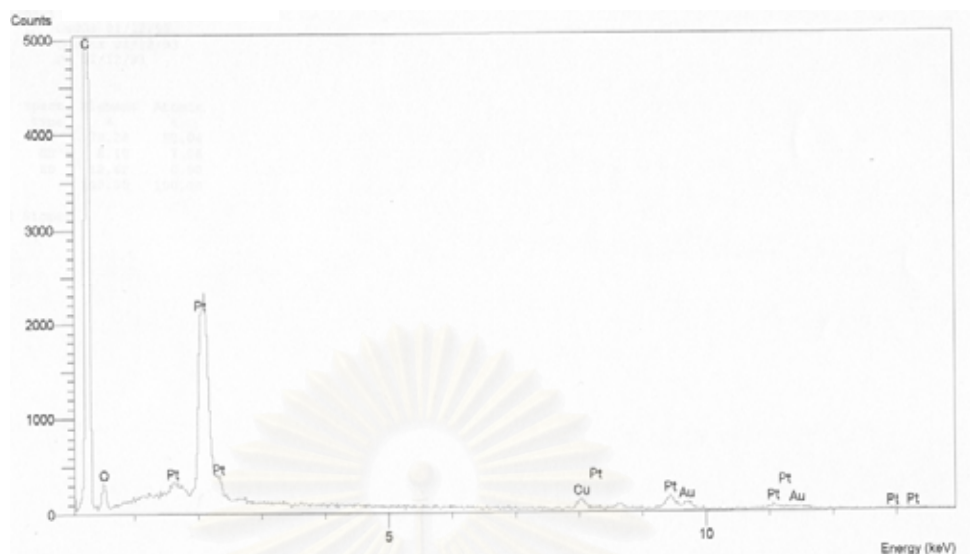
ผลการวิเคราะห์ปริมาณแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX



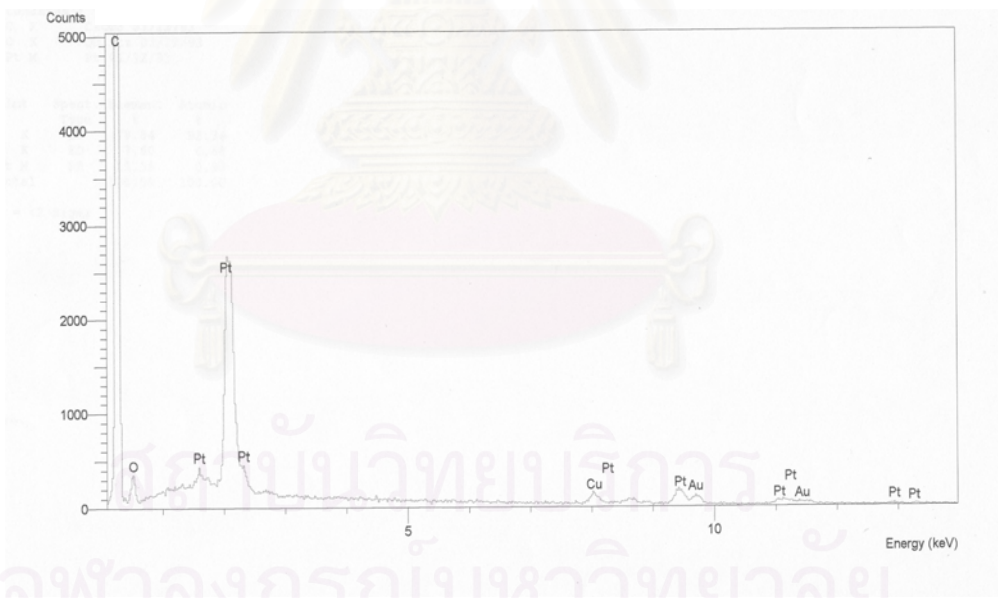
รูปที่ ข.5 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 1 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 12.62



รูปที่ ข.6 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 15.80



รูปที่ ข.7 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 4 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 16.08



รูปที่ ข.8 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 20% Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูน 6 ชั่วโมง ปริมาณร้อยละแพลทินัม 16.54

ตารางที่ ค.1 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

ภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร
 ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง ความถี่ในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 1 ครั้ง

E (V)	20% Pt/C (Carbon paper, 1 mg/cm ²)		E (V)	20% Pt/C (Carbon cloth, 1 mg/cm ²)	
	j (mA/cm ²)	P (W)		j (mA/cm ²)	P (W)
0.98	0.77	0.003	0.97	1.10	0.005
0.9	4.61	0.013	0.9	5.07	0.023
0.8	16.80	0.067	0.8	48.64	0.195
0.7	40.64	0.142	0.7	150.20	0.526
0.6	124.12	0.372	0.6	281.40	0.844
0.5	183.20	0.458	0.5	425.00	1.063
0.4	246.00	0.492	0.4	574.00	1.148
0.3	289.80	0.435	0.3	718.80	1.078
0.2	324.00	0.324	0.2	851.40	0.851
0.1	353.84	0.177	0.1	956.60	0.480

ข้อมูลการทดลอง

ภาคผนวก ค

ตารางที่ ค.2 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

ภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร
 ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง ความถี่ในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง

E (V)	20% Pt/C (Carbon cloth, 1 mg/cm ²)		E (V)	20% Pt/C (Carbon cloth, 0.5 mg/cm ²)	
	j (mA/cm ²)	P (W)		j (mA/cm ²)	P (W)
1	0.79	0.004	0.98	0.73	0.004
0.9	9.89	0.044	0.9	5.25	0.024
0.8	80.32	0.321	0.8	56.10	0.224
0.7	212.00	0.742	0.7	172.86	0.605
0.6	366.00	1.098	0.6	311.80	0.935
0.5	524.60	1.312	0.5	461.20	1.153
0.4	678.40	1.357	0.4	609.60	1.219
0.3	821.80	1.233	0.3	745.00	1.118
0.2	947.40	0.947	0.2	870.20	0.870
0.1	1049.20	0.525	0.1	980.60	0.490

ตารางที่ ค.3 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์

E(V)	Calcined by Air (300 °C, 1 hr)		E (V)	Calcined by N ₂ (300 °C, 1 hr)		E (V)	Reduced by H ₂ (300 °C, 1 hr)	
	j (mA/cm ²)	P (W)		j (mA/cm ²)	P (W)		j (mA/cm ²)	P (W)
0.95	0.43	0.002	0.96	0.49	0.002	0.98	0.73	0.004
0.9	0.98	0.004	0.9	1.16	0.005	0.9	3.42	0.015
0.8	3.78	0.015	0.8	5.00	0.020	0.8	13.00	0.052
0.7	15.51	0.044	0.7	17.46	0.061	0.7	25.82	0.090
0.6	30.40	0.091	0.6	41.56	0.125	0.6	92.22	0.278
0.5	58.48	0.146	0.5	79.40	0.199	0.5	133.54	0.334
0.4	96.38	0.193	0.4	113.34	0.227	0.4	201.60	0.403
0.3	135.00	0.205	0.3	200.20	0.300	0.3	259.80	0.340
0.2	159.06	0.159	0.2	274.4	0.274	0.2	296.6	0.267
0.1	229.40	0.115	0.1	343.6	0.172	0.1	357.20	0.179

ตารางที่ ค.4 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของเอมีอีเอทางการค้า

E(V)	Commercial MEA (Electrochem., 20% Pt/C 1 mg/cm ²)		Commercial Electrode (Electrochem., Carbon paper, 20% Pt/C 1 mg/cm ²)		Commercial Electrode (Electrochem., Carbon cloth, 10% Pt/C 0.5 mg/cm ²)		Commercial Electrode (E-TEK, Carbon cloth, 20% Pt/C 0.5 mg/cm ² ,	
	j (mA/cm ²)	P (W)	j (mA/cm ²)	P (W)	j (mA/cm ²)	P (W)	j (mA/cm ²)	P (W)
1.0	1.10	0.005	0.55	0.003	0.67	0.004	0.67	0.003
0.9	23.26	0.105	1.53	0.007	1.53	0.007	3.42	0.015
0.8	156.80	0.627	16.78	0.067	19.29	0.077	50.60	0.202
0.7	379.20	1.327	46.14	0.161	100.70	0.352	200.80	0.703
0.6	569.80	1.709	105.60	0.317	222.20	0.667	396.00	1.188
0.5	756.60	1.892	209.40	0.524	360.20	0.901	602.60	1.507
0.4	932.20	1.864	292.60	0.585	503.20	1.006	798.40	1.597
0.3	1079.80	1.620	380.60	0.571	639.00	0.959	983.20	1.475
0.2	1209.80	1.210	463.60	0.464	765.60	0.767	1145.60	1.146
0.1	1310.40	0.655	509.60	0.255	879.80	0.440	1281.20	0.641

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนพรัตน์ ศรีหรั่ง เกิดวันที่ 25 ธันวาคม 2525 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนพิบูลวิทยาลัย จ.ลพบุรี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่ ในปีการศึกษา 2546 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย