

ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ล



นางสาววินิตย์ บุญเทียร

สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17- 6931-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF SUPPORTERS ON THE PERFORMANCE OF PEM FULE CELL



Miss Weenit boontein

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6931-8

วินิตย์ บุญเทียร : ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. (Effects of supporters on the performance of PEM fuel cell) อ. ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี, 101 หน้า . ISBN 974-17-6931-8.

สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนขึ้นกับหลายปัจจัย องค์ประกอบภายในขั้วไฟฟ้าก็เป็นปัจจัยหนึ่ง ซึ่งประกอบด้วยชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และโครงสร้างของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม ฉาบบนตัวรองรับคาร์บอน เพื่อให้แพลทินัมมีการกระจายตัวบนตัวรองรับ เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และคาร์บอนยังช่วยในการนำไฟฟ้าและทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างส่วนที่นำอิเล็กตรอน (แพลทินัมบนคาร์บอน) และส่วนที่นำโปรตอน (อิเล็กโทรไลต์) บนขั้วไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับคาร์บอนแต่ละชนิด คือ แกรไฟต์, คาร์บอนไอแกนติก, คาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72 ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน พบว่ามีความแตกต่างกันในด้านพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยมีพื้นที่ผิวเรียงตามลำดับดังนี้ คาร์บอนไอแกนติก > Vulcan XC-72 > คาร์บอนทีพีไอ > แกรไฟต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธี impregnation ที่ปริมาณแพลทินัมร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมอยู่ในช่วง 2.75 - 3.23 นาโนเมตร ขณะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเตรียมด้วยวิธี แผ่นดิง และวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและสภาพต้านทานไฟฟ้า พบว่าสภาพต้านทานของไฟฟ้าขึ้นกับชนิดของตัวรองรับและความหนาของขั้วไฟฟ้า สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงจะทดสอบด้วยการทำ Cyclic voltammetry และ โพลาไรเซชัน และพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่ 300 องศาเซลเซียสให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงกว่าตัวอื่นๆ

ภาควิชา...เคมีเทคนิค...

สาขาวิชา...เคมีเทคนิค...

ปีการศึกษา...2547...

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4572501523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: SUPPORTER / PLATINUM / CARBON / IMPREGNATION / CATALYST

WEENIT BOONTEIN : EFFECTS OF SUPPORTERS ON THE PERFORMANCE OF
PEM FUEL CELL. THESIS ADVISOR : ASST.PROF. SANGOBTIP
PONGSATABODEE 101 pp. ISBN 974-17-6931-8.

The performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cell is affected by many factors. Some of the factors are intrinsic to the electrode. These factors are the catalyst type and structure (e.g. porosity, tortuosity) of the catalyst layer. The catalyst layer was platinum (Pt) particles on carbon supporter. Carbon supporters are used to provide nano-sized catalyst particles on the surface, in order to have large catalyst surface areas whist also providing effective electrical generation and also to help stabilization of three-phase boundary.

In this work, four types of carbon supports, namely Graphite, Carbon gigantic, Carbon TPI and Vulcan XC-72 were used for fabricating electrode of PEM fuel. Physical characterization of carbon supporters and chemical characterization of electrodes were determined. Pt catalyst with various loading were prepared by impregnation method. Surface areas and particle sizes of active metal were determined by N₂ adsorption and TEM, respectively. It was found that Pt/Carbon gigantic had more surface areas than Pt/Vulcan XC-72, Pt/Carbon TPI, Pt/Graphite, respectively. Pt particles on carbon supports were in range of 2.75 - 3.32 nm. Electrical resistivity of electrode was measured by van der Pauw method. It was dependent on type of supports and thickness of electrode. Cyclic voltammetry and cell polarization tests indicate that the electrode prepared by 20wt%Pt/Vulcan XC-72 calcined at 300 °C had more catalytic site and thus gave a higher power density.

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

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

Academic year2004..... Co-Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี อาจารย์ที่
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำช่วยเหลือ
ในงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. ไศจิมงษ์ ฉัตรภรณ์ ที่ให้
ความอนุเคราะห์การเครื่องมือวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงาน และขอขอบพระคุณคณาจารย์
ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

ขอบคุณทุนสนับสนุนในการทำการวิจัยจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและ
วิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์
ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ทุนอุดหนุนการวิจัยจากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณ คุณกิตติ บุญประคอง คุณสุภาวดี จันทร์น้อย คุณศุภฤกษ์ บุญเทียร
คุณนเรศ ผจงวิริยาทร คุณพอใจ สังข์แก้ว คุณกิตติพงษ์ ตันตีสันติรม คุณชุลีกร ชุกกลิ่น คุณทิพย์
วิมล เกิดอิม คุณกาญจนา พงษ์ศักดิ์ คุณกฤษยาพร ทินกร และเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ที่ได้ให้ความ
ช่วยเหลือให้คำปรึกษาและให้กำลังใจในทุกๆ เรื่องตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณบริษัท Cabot Corporation ที่สนับสนุน Vulcan XC-72 ในการทำวิจัย
และขอขอบคุณพีวีวีวัน ที่ให้ความช่วยเหลือติดต่อประสานงานกับบริษัท Cabot Corporation

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิค เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย เจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) และเทคโนโลยี และ
เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้ความ
ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดาที่ให้การสนับสนุนในการศึกษาเป็น
กำลังใจและคอยให้คำแนะนำตลอดจนสามารถสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2. วารสารปริทัศน์	
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	3
2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	5
2.2.1 องค์ประกอบของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	5
2.2.2 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	6
2.2.3 ขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด.....	8
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
2.3.1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.3.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.4 ตัวรองรับ.....	17
2.4.1 คาร์บอน.....	17
2.5 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	23
2.6 โพลาริเซชัน.....	25

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
3. บทที่ 3	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	31
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	31
3.3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	32
3.3.1 การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.3.3 การปรับปรุงชั้นแพร์ผ่านแก๊ส.....	34
3.3.4 การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่น.....	34
3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	35
3.5 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	36
3.6 การวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
3.7 การวิเคราะห์สมบัติขั้วไฟฟ้า.....	37
3.7.1 ความหนา.....	37
3.7.2 สภาพต้านทานไฟฟ้า.....	37
3.7.3 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
3.8 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	38
3.8.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน.....	38
3.8.2 การวัดค่าความหนาแน่นกระแสจากเซลล์เชื้อเพลิง.....	39
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ.....	43
4.1.1 สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับ.....	43
4.1.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ.....	47
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
4.2.1 น้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	52
4.2.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54

4.2.3	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
4.3	การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	55
4.3.1	การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า.....	56
4.3.2	ความหนาของขั้วไฟฟ้า.....	58
4.3.3	สภาพต้านทานไฟฟ้า.....	59
4.4	ประสิทธิภาพของของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อ แผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	61
4.4.1	ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยการทดสอบการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน.....	61
4.4.2	ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่าง ความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแส.....	64
5.	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	72
	รายการอ้างอิง	74
	ภาคผนวก	77
	ภาคผนวก ก การคำนวณ.....	78
	ก-1 การคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ย.....	78
	ก-2 การคำนวณพื้นที่ผิวโลหะ.....	79
	ก-3 การคำนวณจำนวนประจุจากการเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจน.....	80
	ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วไฟฟ้า.....	83
	ภาคผนวก ค ข้อมูลการทดลอง.....	93
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	101

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ชนิดและสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ	3
4.1	ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวรองรับแต่ละชนิดด้วยวิธีดูดซับแก๊สไนโตรเจน.....	44
4.2	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ประมาณแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก.....	48
4.3	ผลการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
4.4	ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อน้ำหนักตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	52
4.5	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	54
4.6	ผลการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pt/Vulcan XC-72 เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	55
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่แตกต่างกันที่ไม่ผ่านการเผา.....	58
4.8	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry ของ MEA ที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	62
4.9	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry ของ MEA ที่เตรียมจากแพลทินัมบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	63
4.10	ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส.....	68
4.11	ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมเท่ากับ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก และสมบัติของชั้นไฟฟ้าที่เตรียมได้ที่ปริมาณแพลทินัมบนชั้นไฟฟ้าเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร.....	69
ก-1	ขนาดอนุภาคของแพลทินัมบนคาร์บอนที่ฟิไอที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM.....	78
ค1	ผลของอุณหภูมิต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ.....	93
ค2	ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของชั้นไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ Vulcan XC-72.....	94

ตารางที่		หน้า
ค3	ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่พีไอ.....	95
ค4	ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนใจแกนติก.....	96
ค5	ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแกรไฟต์.....	97
ค6	ผลการวิเคราะห์ความหนาของขั้วไฟฟ้าเมื่อเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัว รองรับชนิดต่างๆ.....	98
ค7	ผลการวิเคราะห์ความหนาของขั้วไฟฟ้าเมื่อเตรียมจากตัวรองรับที่ไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่.....	99
ค8	ผลการวิเคราะห์สภาพความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับที่ ปริมาณตัวรองรับต่างกัน.....	100
ค9	ผลการวิเคราะห์สภาพความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัวรองรับ.....	100

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	5
2.2	องค์ประกอบของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	6
2.3	โครงสร้างของเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน.....	6
2.4	โครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทิลีน Nafion.....	7
2.5	การเคลื่อนที่ของโปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สภายในขั้วไฟฟ้า.....	9
2.6	บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อพลังงานกระตุ้น.....	9
2.7	โครงสร้างของเพชร.....	18
2.8	ลักษณะโครงสร้างแกรไฟต์.....	19
2.9	โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกันเนื่องจากวัสดุดิบที่ใช้ต่างกัน(ก) ต้นละหุ่ง (ข) ชานอ้อย.....	21
2.10	ลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์ (a) granular (b) fibrous.....	21
2.11	การจัดเรียงตำแหน่งในการวัดด้วยเทคนิค van der Pauw.....	24
2.12	โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	26
3.1	องค์ประกอบในการประกอบ MEA 1. แผ่นเหล็ก 2. แผ่นโพลีเมอร์ทนความร้อน 3. ขั้วไฟฟ้า 4. เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	36
3.2	ห้วงวัดสภาพความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค van der Pauw.....	37
4.1	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนบนตัวรองรับ แกรไฟต์ และคาร์บอนไอแกนติก...	45
4.2	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนบนตัวรองรับคาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72.....	45
4.3	ลักษณะรูปร่างพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไอแกนติก, (ค) คาร์บอนทีพีไอ และ (ง) Vulcan XC-72.....	46
4.4	รูปร่างกลุ่มก้อนของอนุภาคของคาร์บอนแบล็ค.....	47
4.5	ผลการวิเคราะห์ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไอแกนติก, (ค) คาร์บอนทีพีไอ และ (ง) Vulcan XC-72.....	49
4.6	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไอแกนติก, (ค) คาร์บอนทีพีไอ และ (ง) Vulcan XC-72.....	51

รูปที่	หน้า	
4.7	อัตราส่วนน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับก่อนเผาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น.....	53
4.8	โครงสร้างอะตอมของแกรไฟต์และคาร์บอนแบล็ค.....	54
4.9	การวิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า(ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไอแกนติก, (ค) คาร์บอนทีพีโอ และ (ง) Vulcan XC-72.....	56
4.10	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72.....	57
4.11	ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับต่างชนิดกันโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ปริมาณคาร์บอนเท่ากับ 2, 4 และ 6 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร	59
4.12	ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร	60
4.13	ผลการวิเคราะห์การเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียม 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก)ไม่ผ่านการเผา (ข) 200 องศาเซลเซียส (ค) 300 องศาเซลเซียส (ง) 400 องศาเซลเซียส.....	62
4.14	ผลการวิเคราะห์การเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่างชนิดกันที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก) แกรไฟต์(ข) คาร์บอนไอแกนติก (ก) คาร์บอนแบล็ค (ข) Vulcan XC-72.....	63
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200, 300, 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผา ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไอแกนติก.....	65

รูปที่		หน้า
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200, 300, 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผา ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก) คาร์บอนที่พีไอ, (ข) Vulcan XC-72	66
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่ 300 องศาเซลเซียส ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร.....	67
4.18	ผลการวิเคราะห์การเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมเท่ากับ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร.....	70
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมเท่ากับ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร.....	70
ก-1	Cyclic voltammogram ของแพลทินัมในสารละลาย KOH ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ 20 °C และอัตราการป้อนความต่างศักย์ 100 mV/s.....	80
ก-2	การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนภายในเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิงเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 100 sccm อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 100 sccm.....	81
ข1	TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 40 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เผาที่ 300 องศาเซลเซียส	83
ข2	TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เผาที่ 300 องศาเซลเซียส..	83
ข3	TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เผาที่ 200 องศาเซลเซียส	84
ข4	TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เผาที่ 300 องศาเซลเซียส	84
ข5	TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เผาที่ 400 องศาเซลเซียส	85
ข6	EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 40 wt.%Pt/Vulcan XC-72	85

รูปที่		หน้า
ข7	EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Graphite.....	86
ข8	EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Carbon gigantic.....	86
ข9	EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Carbon TPI.....	87
ข10	EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72.....	87
ข11	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Graphite ไม่ผ่านการเผา.....	88
ข12	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Graphite ผ่านการเผาที่ 200 องศาเซลเซียส.....	88
ข13	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Graphite ผ่านการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส.....	89
ข14	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Carbon TPI ไม่ผ่านการเผา.....	89
ข15	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Carbon TPI ผ่านการเผาที่ 200 องศาเซลเซียส.....	90
ข16	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Carbon TPI ผ่านการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส.....	90
ข17	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Carbon gigantic ไม่ผ่านการเผา.....	91
ข18	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Carbon gigantic ผ่านการเผาที่ 200 องศาเซลเซียส.....	91
ข19	Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Carbon gigantic ผ่านการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส.....	92

บทที่ 1

บทนำ

1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเทคโนโลยีได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็วเพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ทั้งทางด้านการดำเนินชีวิตและทางด้านอุตสาหกรรม ทำให้ปริมาณความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นตามอัตราการขยายตัวของประชากรและเศรษฐกิจโดยเฉพาะความต้องการพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นอาจก่อให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงานไฟฟ้าในอนาคต ซึ่งเป็นปัญหาที่ต้องหาทางแก้ไขโดยเร่งด่วน ส่วนหนึ่งของพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในปัจจุบันผลิตได้จากการแปรรูปพลังงานความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง การผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยวิธีดังกล่าวก่อให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมประกอบกับในสถานการณ์ปัจจุบันปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมได้ทวีความรุนแรงมากขึ้น ไม่ว่าจะเป็นอุณหภูมิของโลกที่สูงขึ้น หรือปริมาณของมลภาวะที่เพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงมีการให้ความสนใจในการพัฒนากระบวนการผลิตพลังงานแนวทางใหม่ที่ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมีประสิทธิภาพการให้พลังงานที่ดีกว่าการผลิตพลังงานแบบเดิม หนึ่งในแหล่งผลิตพลังงานที่ไม่ก่อให้เกิดมลพิษ คือ เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ซึ่งเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของแหล่งผลิตพลังงานใหม่ที่น่าสนใจและได้มีการพัฒนาประสิทธิภาพการใช้งานอย่างต่อเนื่อง

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอาศัยการเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง (Electricity energy) โดยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical process) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ ได้แก่ น้ำและความร้อนที่ถูกปล่อยออกจากเซลล์เชื้อเพลิงสู่สิ่งแวดล้อม ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงคือ สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตรงเท่าที่还有着การป้อนเชื้อเพลิงเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ และนับว่าเป็นกระบวนการผลิตไฟฟ้าที่ไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะทางด้านสิ่งแวดล้อม ไม่ก่อให้เกิดเสียงรบกวนและยังให้ประสิทธิภาพในการให้พลังงานสูงกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบเดิม สำหรับข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิง คือ ต้นทุนในการผลิตค่อนข้างสูงเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ แพลทินัมที่มีราคาค่อนข้างสูง ปัจจุบันประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้จากความแตกต่างของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้และความเหมาะสมของการนำไปใช้งาน เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้รับ越来越多的สนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความได้เปรียบด้านภาวะการทำงานที่อุณหภูมิและความดันต่ำ มี

ส่วนประกอบที่ไม่ซับซ้อน มีขนาดเล็กเหมาะสำหรับเป็นแหล่งพลังงานที่ต้องการการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ ยานอวกาศ เป็นต้น

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้นจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่ประกอบขึ้นเป็นเซลล์เชื้อเพลิงอันประกอบด้วยเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนและขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิง โดยขั้วไฟฟ้าจะประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับและชั้นแพร่ผ่านแก๊ส งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาชนิดและคุณสมบัติของตัวรองรับที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เพื่อทำความเข้าใจถึงสมบัติของตัวรองรับและหาแนวทางในการพัฒนาปรับปรุงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับ
2. ศึกษาผลของตัวรองรับที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิว และรูพรุนของตัวรองรับ
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ต่างชนิดกัน ด้วยวิธี impregnation
3. เตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีตัวรองรับต่างชนิดกัน ด้วยวิธีพ่นติง
4. ศึกษาผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. ทราบถึงผลของตัวรองรับที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
3. สามารถนำไปพัฒนาสมบัติของตัวรองรับให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ส่วนประกอบสำคัญที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้นั้น คือ แก๊สเชื้อเพลิง และ แก๊สออกซิไดซ์ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงอาศัยปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ซึ่งจะได้ผลผลิตเป็น ความร้อน น้ำ เซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดยังให้ผลผลิตเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงและไม่ก่อให้เกิดมลภาวะ ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีนี้จะนำไปใช้เป็นแหล่งความร้อนให้กับอุปกรณ์หรือเครื่องมืออื่นได้อีกด้วยโดยอาศัยเครื่องจักรพลังงาน และเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานกลที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าต่อไป

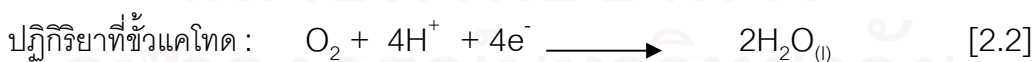
ตารางที่ 2.1 ชนิดและสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

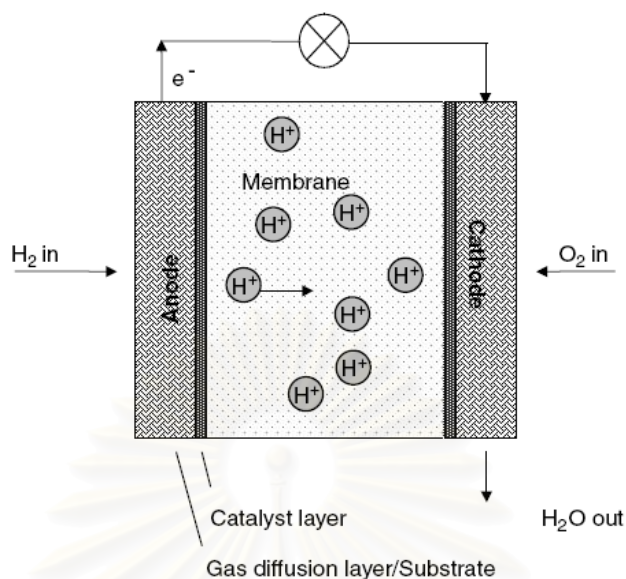
Fuel Cell Type	Electrolyte	Fuel	Cathode Gas	Operating Temperature
Proton Exchange Membrane (PEM)	Solid polymer membrane	Pure H ₂	Pure or atmospheric oxygen	75 °C (180 °F)
Alkaline (AFC)	Potassium Hydroxide	Pure H ₂	Pure oxygen	Below 80 °C
Direct Methanol (DMFC)	Solid polymer membrane	Methanol solution in water	Atmospheric oxygen	75 °C (180 °F)
Phosphoric Acid (PAFC)	Phosphoric Acid	Pure H ₂	Atmospheric oxygen	210 °C (400 °F)
Molten Carbonate (MCFC)	Lithium and potassium Carbonates	H ₂ , CH ₄ , CO other hydrocarbons	Atmospheric oxygen	650 °C (1200 °F)
Solid Oxide (SOFC)	Solid oxide electrolyte (yttria, zirconia)	H ₂ , CH ₄ , CO other hydrocarbons	Atmospheric oxygen	800-1000 °C (1500-1800 °F)

ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงถูกแบ่งได้เป็น 6 ประเภทโดยแต่ละประเภทขึ้นอยู่กับชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์และสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด ดังตารางที่ 2.1 ในที่นี้จะขอกล่าวถึงแต่เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) เท่านั้น

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับลักษณะการใช้งานที่กำลังเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ หรือ เครื่องใช้ไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กต่างๆ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าสูง และมีสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิและความดันต่ำ คืออยู่ในช่วง 60 – 100 °C

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด วางประกบกันโดยตรงกลางจะมีแผ่นพอลิเมอร์ของแข็งซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนโปรตอน แสดงในรูปที่ 2.1 ขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้วจะต้องมีความพรุนสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับขั้วไฟฟ้านี้จะต้องสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันได้ดี เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล เชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับขั้วแอโนด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆจะถูกป้อนเข้าทางด้านขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันตามสมการ [2.1] แก๊สเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าทางด้านแอโนดจะแตกตัวให้อิออนบวกและอิเล็กตรอนโดยอิเล็กตรอน จะวิ่งผ่านวงจรด้านนอกไปยังขั้วแคโทดทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น ส่วนอิออนบวกจะแพร่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้ามาที่ขั้วแคโทดจะรวมตัวกับอิออนบวกและอิเล็กตรอนที่ได้จากขั้วแอโนด ได้ผลผลิตเป็นน้ำ ดังแสดงในสมการ [2.2] ปฏิกิริยาโดยรวมจึงเขียนได้ดังสมการ [2.3]





รูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [Hoogers, 2003]

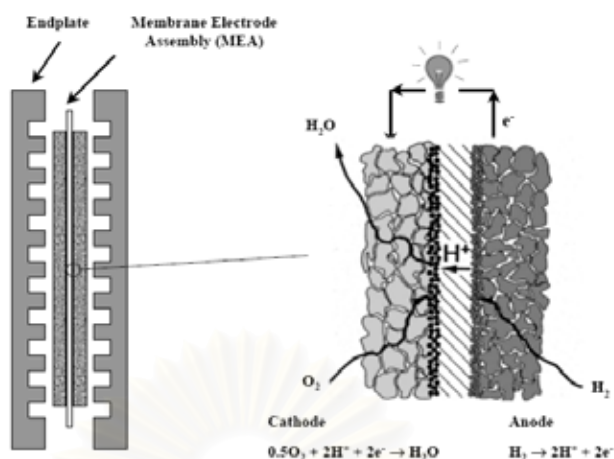
2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

องค์ประกอบโดยทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วย

2.2.1 องค์ประกอบของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane electrode assembly, MEA)

ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีความสำคัญที่สุด คือ MEA ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าและเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยขั้วไฟฟ้าจะประกบกับเยื่อแผ่นในลักษณะแซนด์วิช (sandwiched) ดังแสดงในรูปที่ 2.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

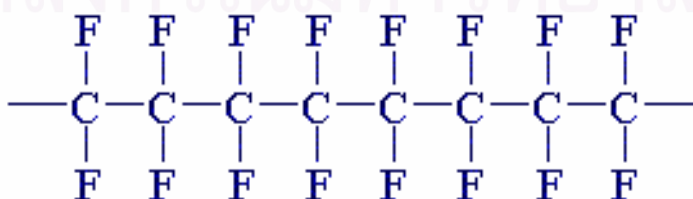


รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [Lister and McLean, 2002]

2.2.2 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Membrane)

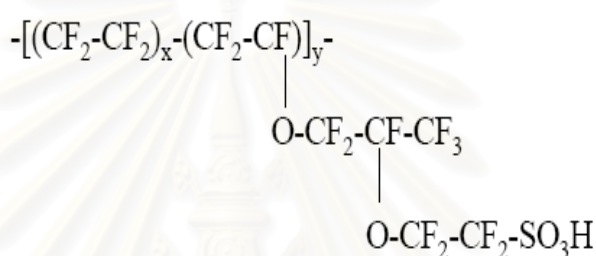
เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน จัดเป็นอิเล็กทรอนิกส์ที่มีลักษณะเป็นของแข็งและมีโครงสร้างหลักเป็นสายโซ่พอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือ ฟลูออโรเอทิลีน (Fluoroethylene)

การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยการให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลของเอทิลีนเรียกกระบวนการนี้ว่า เปอร์ฟลูออรีนชัน (perfluorination) ได้โครงสร้างที่เรียกว่า เตตระฟลูออโรเอทิลีน (tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่าพอลิตเตตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนทำให้พอลิเมอร์มีความทนทาน



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน [Larminie, 2000]

การเตรียมอิเล็กโทรไลต์จะทำ โดยการเพิ่มส่วนของซัลโฟเนต (Sulfonate) ซึ่งได้มาจากกรดซัลโฟนิก (sulfonic acid) กระบวนการนี้เป็นที่นิยมในกระบวนการทางเคมีเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่นในกระบวนการทำผลิตภัณฑ์เพื่อทำความสะอาด โมเลกุลของกรดซัลโฟนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็นหมู่ SO_3^- ในส่วนปลายช่วงนี้เป็นช่วงที่ชอบน้ำ (hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน คือ เนฟฟิออน ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทีลีน Nafion [Larminie, 2000]

เมื่อมีการดูดซึมโมเลกุลน้ำไว้ทำให้แรงพันธะในการยึดกันระหว่างหมู่ SO_3^- กับ H^+ ลดลง ทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้ [สุภาภรณ์, 2543]

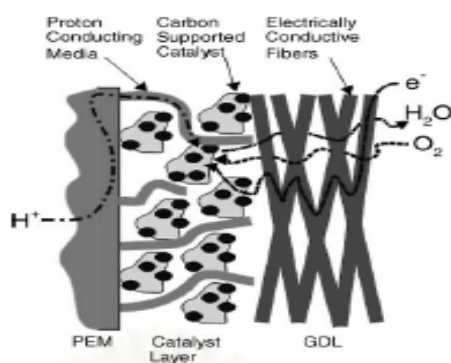
- 1) มีค่าการนำไอออนสูงแต่มีค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำ
- 2) มีค่าการแพร่ของแก๊สต่ำ
- 3) มีขนาดที่แน่นอน (ไม่มีการบวม)
- 4) มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง
- 5) มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ
- 6) มีค่าความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำหรือมีความต้านทานต่อการเกิดดีไฮเดรชัน (Dehydration)
- 7) มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชัน และไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)
- 8) มีค่าการถ่ายเทแคทไอออน (Cation) สูง
- 9) พื้นผิวของเยื่อแผ่นต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดีมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity)

2.2.3 ขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าหรือขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ประกอบด้วย 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด โดยทั่วไปแล้วขั้วไฟฟ้าที่ใช้ ต้องมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนได้ดี

ขั้วไฟฟ้าจะประกอบด้วยชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer) และแผ่นรองรับ (gas diffusion layer) ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ขณะที่แผ่นรองรับ (GDL) นิยมใช้เป็นกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) เมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดกระบวนการเคลื่อนที่ของสาร (transport processes) บนขั้วไฟฟ้ามี 3 ชั้นตอน [Litster and McLean, 2004] คือ

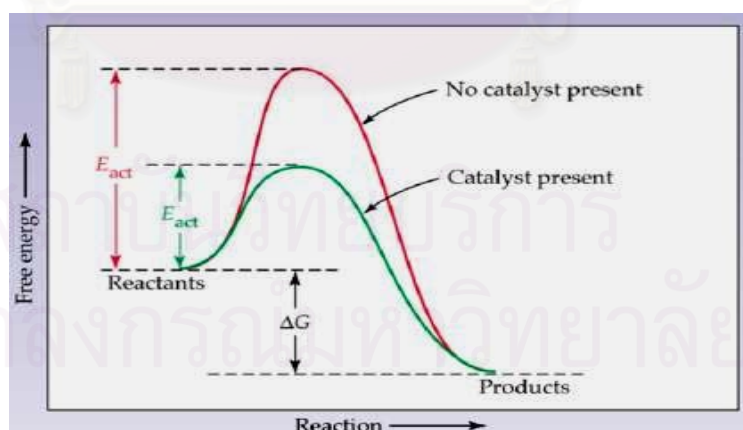
1. การเคลื่อนที่ของโปรตอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ด้านแอโนด และโปรตอนเคลื่อนที่จากเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ด้านแคโทด
2. การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านแผ่นรองรับไปยังแผ่นสะสมกระแสที่ด้านแอโนด ผ่านวงจรภายนอกแล้วผ่านแผ่นสะสมกระแส (Bi-polar Current Collector Plate) ไปยังแผ่นรองรับและเคลื่อนที่ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกครั้งด้านขั้วแคโทด แผ่นสะสมกระแสมีหน้าที่สำคัญในการเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิง แผ่นสะสมกระแสจะกั้นระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละอันที่นำมาต่อกันแบบอนุกรมเพื่อถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน
3. การเคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องทางเดินแก๊สขาเข้าผ่านแผ่นรองรับไปที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา และแก๊สผลิตภัณฑ์จะเคลื่อนที่จากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านแผ่นรองรับออกทางช่องทางเดินแก๊สขาออก ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงการเคลื่อนที่ของโปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สภายในขั้วไฟฟ้า [Litster and McLean, 2004]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา [สมชัย, 2546]

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นมีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมากในขณะที่สารนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานกระตุ้น (activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อพลังงานกระตุ้น [สมชัย, 2546]

ปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะถูกรเรียกว่า ปฏิกิริยาเชิงเร่ง (catalytic reaction) ซึ่งสามารถจำแนกออกโดยพิจารณาถึงวัฏภาคที่มีอยู่ในระบบซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ

ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาเชิงเร่งที่มีสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน และปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาเชิงเร่งที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะวัฏภาคที่ต่างกัน โดยส่วนใหญ่สารตั้งต้นจะอยู่ในสถานะของเหลวและแก๊ส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยามักอยู่ในสถานะของแข็ง

2.3.1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ และระดับการกระจายตัวของโลหะในกรณีที่มีการขาดตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ เป็นต้น เป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อให้เกิดการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีรูพรุนมากขึ้นโดยสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากถึง 1500 ตารางเมตร/กรัม แต่อย่างไรก็ตาม มีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่สามารถพัฒนาให้มีรูพรุนได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (nonporous solids) วิธีการเพิ่มพื้นผิวสามารถทำได้ โดยใช้วิธีการบดของแข็งที่ไม่มีรูพรุนนั้นให้มีขนาดเล็กลงในกรณีเช่นนี้ เราสามารถเพิ่มพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้โดยการขาดบนตัวรองรับ (support) ซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ อยู่บนตัวรองรับเหล่านั้น

2.3.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะขึ้นกับสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พลังงานของพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว (functional group) เนื่องจากปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของแข็งมักจะเกิดขึ้นบนพื้นผิว ดังนั้นพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญยิ่งต่อการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเราอาจคาดคะเนประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยพิจารณาขนาดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น

พื้นผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก (S_g) จะเรียกว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ในกรณีที่อนุภาคมีลักษณะทรงกลม ค่า S_g จะคำนวณได้จากสมการที่ [2.4] [Tian และคณะ 2003]

$$S_g = \frac{6}{\rho d_p} \quad [2.4]$$

ρ = ความหนาแน่นของอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา (กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร)

d_p = เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค (เมตร)

แต่โดยความเป็นจริงแล้วอนุภาคของของแข็งมักจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ บ้างก็ไม่ใช่ทรงกลม บ้างก็มีรูพรุน การหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีการดูดซับ (adsorption method) และ วิธีการส่งผ่าน (transmission method)

วิธีแรกเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับของโมเลกุล(หรืออะตอม)ของแก๊สที่ใช้เป็นตัวดูดซับ โดยทั่วไปนิยมเรียกวิธีการหาพื้นที่ผิวแบบนี้ว่า วิธี BET เนื่องจากเป็นวิธีที่คิดค้นโดย Brunauer Emmett Teller

ส่วนวิธีที่สองเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้ทำได้ง่ายแต่ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่ากับวิธีการดูดซับ

2.3.1.2 ปริมาตรช่องว่าง และความหนาแน่นของของแข็ง

ปริมาตรช่องว่าง (void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (pore volume) ของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้อย่างคร่าวๆ โดยการต้มตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักในขณะที่แช่อยู่ในของเหลว เช่น น้ำ หลังจากที่อยู่อากาศภายในรูพรุนถูกแทนที่ด้วยของเหลวแล้ว ตัวอย่างจะถูกทำให้แห้งเฉพาะที่ผิว (superficially dried) และนำไปชั่งน้ำหนัก เมื่อหารน้ำหนักส่วนที่เพิ่มขึ้นด้วยความหนาแน่นของของเหลว นั้น ก็จะทราบปริมาตรของรูพรุน แต่วิธีนี้ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่าใดนัก วิธีที่ถูกต้องแม่นยำกว่า คือ วิธี Helium-mercury

วิธีการนี้จะวัดปริมาตรของฮีเลียมซึ่งถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะนำเอาฮีเลียมออกจากระบบ และวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอีกครั้ง เนื่องจากปรอทจะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะบรรยากาศ

ได้ ในขณะที่ฮีเลียมจะแพร่เข้าไปได้ ดังนั้นปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้ จะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรในส่วนที่เป็นของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างระหว่างปริมาตรทั้งสองจะเท่ากับปริมาตรช่องว่างหรือรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เราสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเขียนแทนด้วย ε_p ได้ดังสมการ [2.5]

$$\varepsilon_p = \frac{\text{ปริมาตรของรูพรุนในอนุภาค}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค}} \quad [2.5]$$

2.3.1.3 การกระจายตัวของปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับ

เนื่องจากพื้นผิวภายในรูพรุนจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการเร่งปฏิกิริยามากกว่าพื้นผิวภายนอก แต่การใช้พื้นผิวภายในรูพรุนให้เกิดประโยชน์อย่างมีประสิทธิภาพนั้น ไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนเท่านั้นแต่จะขึ้นอยู่กับรัศมีของรูพรุนนั้นด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องการทราบการกระจายตัวของปริมาตรรูพรุนตามขนาดของรูพรุนต่างๆ ซึ่งเป็นเรื่องที่ยากเพราะว่าช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและโดยปกติมักจะเชื่อมต่อกัน

ประเภทของรูพรุนบนตัวรองรับ แบ่งตามขนาดของรูพรุนได้ดังนี้

1. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ จะมีผลทำให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านจากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว เรียกรูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่า 50 นาโนเมตร นี้ว่า macropores
2. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร เรียกว่า mesopores
3. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร เรียกว่า micropores
4. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร ซึ่งจะมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของสาร จะเรียกรูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ว่า sub-micropores

การวัดการกระจายตัวของปริมาตรของรูพรุนสามารถวัดได้ 2 วิธีด้วยกัน คือ

1. วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ซึ่งหลักการของวิธีนี้ คือ เนื่องจากปรอทมีแรงตึงผิวมากจึงไม่ทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปียก ดังนั้นถ้าต้องการที่จะทำให้ปรอทไหลเข้าสู่ภายในของรูพรุนได้จะต้องการใช้ความดันในการอัด ซึ่งความดันที่ต้องใช้นี้จะขึ้นอยู่กับขนาดรัศมีของรูพรุน ความดันจะแปรผกผันกับรัศมีของรูพรุน (a) ความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่ใช้อัดปรอทเข้าสู่รูพรุนและขนาดรัศมีของรูพรุน คือ แรงเนื่องจากแรงตึงผิว (ซึ่งเป็นแรงที่พยายามทำให้ปรอทไหลออกจากรูพรุน) จะเท่ากับแรงที่ต้องใช้ในการดันให้ปรอทไหลเข้าสู่รูพรุน
2. วิธีการ Nitrogen-desorption โดยวิธี Nitrogen-desorption มีหลักการ คือ ทำการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำอย่างต่อเนื่องจากความดันต่ำจนกระทั่งความดันสูงขึ้นเรื่อยๆ โมเลกุลของไนโตรเจนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวโดยการเรียงซ้อนกันมากขึ้น จนกระทั่งเต็มรูพรุน และเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนภายในรูพรุน เมื่อรูพรุนทั้งหมดภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบรรจุด้วยไนโตรเจนที่ควบแน่นแล้ว จะค่อยๆ ลดความดันลงเป็นช่วงๆ ทีละน้อย ทำให้ไนโตรเจนเกิดการระเหยโดยไนโตรเจนระเหิมระเหยออกจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่สุดก่อน หลังจากนั้นไนโตรเจนก็จะเริ่มระเหยออกจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กลงมา ด้วยเหตุนี้ เมื่อวัดปริมาณ Nitrogen-desorption ที่อัตราส่วนความดันไอที่ค่าต่างๆ แล้ว จะทำให้สามารถทราบค่าปริมาตรของรูพรุนที่รัศมีต่างๆ นั้นได้

2.3.1.4 ระดับการกระจายตัวของโลหะ

ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อความไว (activity) ในการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้น ก็จะทำให้ไม่เพียงแต่จำนวนพื้นที่ที่ว่างไว (active site) ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลให้อะตอมที่ส่วนมุม (corner) และขอบ (edge) ของอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังอาจเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือก (selectivity) ของปฏิกิริยาเนื่องจากผลของอันตักิริยา (interaction) ระหว่างโลหะและตัวรองรับนั้น

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะคาบบนตัวรองรับ ส่วนใหญ่มักจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร (nm) ดังนั้นวิธีที่เหมาะสมในการหาระดับการกระจายตัว คือ วิธีการดูดซับแก๊ส โดยวิธีนี้เป็นวิธีหาระดับการกระจายตัวของโลหะ โดยการวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่คาบบนตัวรองรับ และให้ 1 อะตอมที่พื้นผิวโลหะสามารถดูดซับโมเลกุล (อะตอม) ของแก๊สได้ 1 โมเลกุล (อะตอม)

2.3.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธี impregnation วิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีตกตะกอน (precipitation) วิธีคลุกเคล้า (kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) เป็นต้น ในงานวิจัยจะขอกล่าวถึงวิธีการเตรียมแบบ impregnation เพียงวิธีเดียว เนื่องจากเป็นวิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้

2.3.2.1 วิธี impregnation

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ที่เป็นที่นิยมใช้กันมาก โดยแช่ตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 วิธี คือ

1. วิธีดูดซับ (adsorption)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ตัวรองรับที่ใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มาน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด

2. วิธี pore filling

การเตรียมวิธีนี้ผู้เตรียมต้องทำการวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลายเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

3. วิธี incipient wetness

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมแบบทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆ กับการวัดปริมาตรของรูปทรงของตัวรองรับนั้น กรรมวิธี คือ กวนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับหยดสารละลายเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไป ปริมาณการฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

4. วิธีการระเหยจนแห้ง (evaporation to dryness)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมๆ กับให้ความร้อน ตัวทำละลายจะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมากๆ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวของส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

5. วิธีฉีดพ่น (spray)

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และทำการกวนไปพร้อมๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั่น และทำการฉีดพ่นสารละลายเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับการอบแห้ง

จะเห็นได้ว่าวิธี impregnation เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่ายและสามารถควบคุมปริมาณการฉาบได้ของสารได้ ข้อควรระวังคือการปนเปื้อนของสิ่งเจือปนซึ่งไม่สามารถกำจัดออกได้และเมื่อทำการเผาก็ทำให้เกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้เพื่อไม่ให้มีสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่จึงจำเป็นต้องเลือกใช้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูง

2.3.2.2 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การทำให้แห้ง (Drying)

เป็นกระบวนการที่กระทำเพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 °C ประมาณ 24 ชั่วโมง

2. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้

- เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุณหภูมิขึ้นกับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนืองที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น

อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง มีผลทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง

ปริมาณและการแจกแจง (Dispersion) ของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับการดูดซับของเกลือเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ ในขั้นตอนแรก การแจกแจงของเกลือโลหะยังไม่สม่ำเสมอ ซึ่งในตอนแรกปริมาณการดูดซับขึ้นอยู่กับการดูดซับขึ้นอยู่กับการดูดซับขึ้นอยู่กับการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นจะไม่มีผลต่อการดูดซับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว จะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาอบแห้ง เพื่อเป็นการกำจัดตัวทำละลาย การอบแห้งจะมีการให้ความร้อนอย่างช้า ๆ เพื่อให้การระเหยเป็นไปอย่างช้า ๆ (เนื่องจากตัวรองรับมีขนาดรูพรุนต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่มีอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไป เนื่องจากความดันจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า)

2.4 ตัวรองรับ [Patrick,1995]

ตัวรองรับ เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวต่ำและมีราคาแพง อาจอยู่ในรูปของเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ Al_2O_3 (Alumina), SiO_2 (Silica) และ Carbon

หน้าที่ของตัวรองรับ (Support)

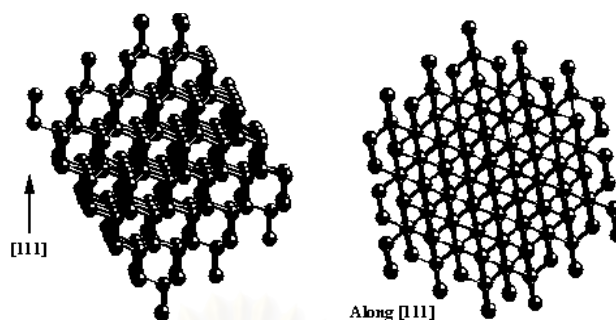
- ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion)
- เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
- เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site)
- เพิ่มความสามารถในการต้านทานภาวะ การรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน (Agglomeration)

การเลือกตัวรองรับ (Support)

- เชื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
- มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขีดสีและแรงกด มีความแข็งแรง เป็นต้น
- ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล
- มีรูพรุน ประกอบด้วยขนาดรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน
- ราคาถูก

2.4.1 คาร์บอน [Ertl และคณะ1999], [Auer และคณะ1998]

คาร์บอนเป็นธาตุที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนแบบ $1s^2 2s^2 2p^2$ ซึ่งสามารถสร้างพันธะได้มากถึง 4 พันธะ และสามารถสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนได้ (catenation) ซึ่งจะมีการจัดเรียงตัวของออร์บิทัลแบบ sp^3 เป็นลักษณะพันธะของโครงสร้างเพชร และ sp^2 เป็นลักษณะพันธะของแกรไฟต์ คาร์บอนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะตามโครงสร้างของผลึก คือ โครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) มีลักษณะของผลึกที่แข็งแรงหรือก็คือโครงสร้างของเพชรนั่นเอง ดังรูปที่ 2.7 และโครงสร้างของแกรไฟต์

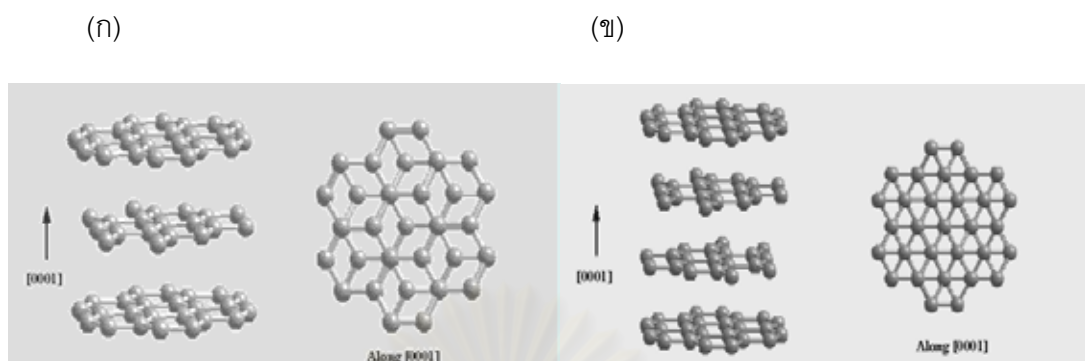


รูปที่ 2.7 โครงสร้างของเพชร [Ertl และคณะ 1999]

2.4.1.1 แกรไฟต์ (Graphite)

แกรไฟต์ (Graphite) เป็นรูปหนึ่งของธาตุคาร์บอน ประกอบไปด้วยโครงสร้างเป็นชั้นๆ ภายในชั้นเดียวกันคาร์บอนแต่ละอะตอมสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมคาร์บอนข้างเคียงอีก 3 อะตอมในแนวระนาบ (plane) ในลักษณะสมมาตรกัน อิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะนี้เป็นซิกมาอิเล็กตรอน จากการวัดความยาวพันธะแต่ละพันธะภายในชั้นของแกรไฟต์ยาว 142 pm อิเล็กตรอนที่เหลืออีกหนึ่งเป็นไพอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปได้ทั่วโครงสร้างเกิดเป็นเรโซแนนซ์ (Resonance) แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นเป็นแรงแวนเดอร์วาล (Van der Waals) แต่ละแผ่นราบห่างกัน 3.354 อังสตรอมดิสเพลสเมนต์ (Displacement)

โครงสร้างของแกรไฟต์มีลักษณะเป็นชั้นที่สร้างขึ้นจากการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นวง 6 เหลี่ยม เรียงซ้อนกันอยู่ โครงสร้างของแกรไฟต์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ ลักษณะโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) เป็นโครงสร้างที่มีการซ้อนกันของชั้นที่สร้างขึ้นจากการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นวง 6 เหลี่ยมในลักษณะ ABABAB ซึ่งชั้น A จะวางสลับกับชั้น B โดยมีระยะห่างระหว่างชั้นเท่ากับ 335.4 pm. และอีกหนึ่งโครงสร้างที่มีความเสถียรน้อยกว่า คือ รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) มีการเรียงตัวของชั้นที่สร้างขึ้นจากการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นวง 6 เหลี่ยมในลักษณะ ABCABCABC ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ลักษณะโครงสร้างแกรไฟต์ (ก) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) , (ข) เฮกซะโกนอล (hexagonal) [Ertl และคณะ 1999]

จากโครงสร้างของแกรไฟต์สามารถนำไฟฟ้าได้เนื่องจากภายในชั้นที่สร้างขึ้นจากการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นวง 6 เหลี่ยม อะตอมคาร์บอนมีโครงสร้างเป็นเรโซแนนซ์ ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อิสระทั่วไปภายในชั้นเดียวกัน แกรไฟต์จึงนำไฟฟ้าได้ดีเฉพาะในทิศทางที่ขนานกับชั้นเท่านั้น

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแกรไฟต์ที่นำมาใช้นั้นมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน เกิดจากการจัดเรียงตัวที่บกพร่องของผลึก ส่งผลให้โครงสร้างที่ได้มีความแตกต่างจากโครงสร้างเดิมอย่างเห็นได้ชัด ปริมาณออกซิเจนบนพื้นผิวของคาร์บอนเป็นตัวกำหนดสมบัติของพื้นผิวคาร์บอน เช่น สมบัติการดูดซับ (adsorption) การติดแน่น (adhesion) และ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เราสามารถแบ่งประเภทของพื้นผิวคาร์บอนได้ตามลักษณะของออกซิเจนบนผิวคาร์บอนได้เป็น 2 พวกคือ พื้นผิวที่แสดงสมบัติเป็นกรด สามารถทำได้โดยนำคาร์บอนไปให้ความร้อนที่ 600-900 เคลวิน ในบรรยากาศปกติหรือบรรยากาศที่มีออกซิเจน ส่วนพื้นผิวคาร์บอนที่แสดงสมบัติเป็นเบส ทำได้โดยนำคาร์บอนมาเผาที่อุณหภูมิ 875 เคลวิน ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน (Ar) แล้วค่อยๆ ทำให้เย็นลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิ 300 เคลวิน ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน (Ar) หลังจากนั้นจึงปล่อยให้สัมผัสบรรยากาศปกติ

2.4.1.2 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) [Radovic, 1998]

ถ่านกัมมันต์เป็นรูปหนึ่งของคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) มีโครงสร้างเช่นเดียวกันกับแกรไฟต์ แต่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า เมื่อศึกษาด้วยวิธีเอกซเรย์ดิฟ

แพกซ์พบว่า ถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยโครงสร้างที่เป็นผลึกเล็กๆ ที่ไม่สมบูรณ์เกิดการเบี่ยงเบนในแนวฉากและซ้อนเหลื่อมกันในแนวระนาบ เรียกว่า “เทอร์โบสแตติกสตรักเจอร์ (turbostatic structure)” การจัดเรียงตัวของผลึกเล็กๆ จะมีทิศทางที่ไม่แน่นอนขึ้นกับอุณหภูมิการคาร์บอนไนซ์ ผลึกเล็กๆ นี้มักมีความสูง 9-12 อังสตรอม กว้าง (เส้นผ่านศูนย์กลางหน้าตัด) ประมาณ 20-30 อังสตรอม การผลิตถ่านกัมมันต์มีหลายวิธี ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบ ลักษณะและคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ

วัตถุดิบที่ใช้ทำถ่านกัมมันต์

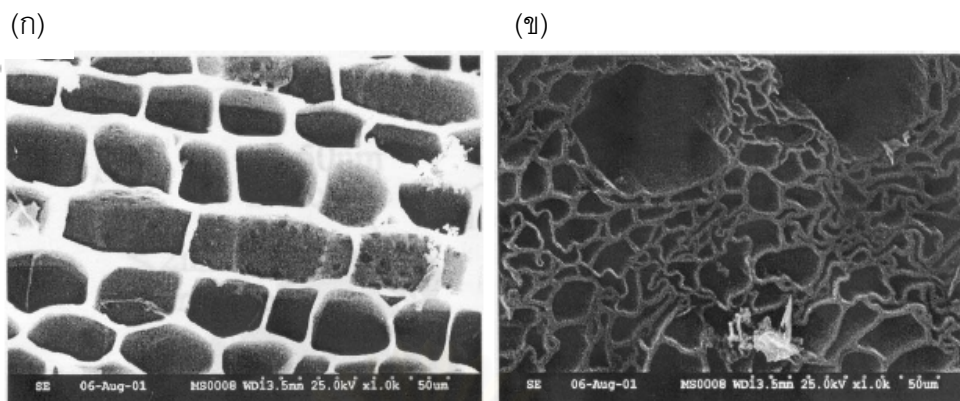
วัตถุดิบที่เหมาะสมในการผลิตถ่านกัมมันต์ จะถูกพิจารณาจากอินทรีย์วัตถุเป็นหลัก (องค์ประกอบของคาร์บอน และ ไฮโดรเจน) อินทรีย์วัตถุที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิดใหญ่ๆ ได้ดังนี้ (เกศรา นุตาลัย และคณะ, 2531)

1. พวกเซลลูโลสที่มาจากพืช เช่น แกลบ กะลามะพร้าว ชี้เลื่อย ชานอ้อย เปลือกหุ้มผลไม้บางชนิด เมล็ดในของผลไม้ เป็นต้น
2. พวกถ่านหิน เช่น ลิกไนท์ ถ่านพีท บิทูมินัส
3. วัตถุดิบที่มาจากสัตว์ เช่น กระดุก เลือด

โดยทฤษฎีแล้วอินทรีย์วัตถุทุกชนิดสามารถนำมาทำถ่านกัมมันต์ได้ แต่คุณสมบัติของถ่านและความสามารถในการดูดซับของถ่านที่ได้จะแตกต่างกันไป ขึ้นกับอุณหภูมิ และเวลาในการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

ในปัจจุบันกรรมวิธีผลิตถ่านกัมมันต์มีมากมายหลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ ลักษณะและคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ แต่โดยทั่วไปกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์จะประกอบด้วยขั้นตอนหลัก 3 ขั้นตอน ดังนี้คือ

1. ขั้นตอนเตรียมวัตถุดิบ ซึ่งการผลิตถ่านกัมมันต์สามารถเริ่มจากวัตถุดิบโดยตรงหรือเริ่มจากวัตถุดิบที่เป็นถ่านแล้วก็ได้ขึ้นอยู่กับการผลิต แต่โดยทั่วไปมักนำวัตถุดิบมาคัดขนาดก่อนที่จะนำไปคาร์บอนไนซ์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการคาร์บอนไนซ์ โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้จะมีลักษณะที่แตกต่างกันขึ้นกับวัตถุดิบที่ใช้ รูปที่ 2.9 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกันเนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ต่างกัน



รูปที่ 2.9 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกันเนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ต่างกัน [Manocha, 2003] (ก) ต้นละหุ่ง (ข) ชานอ้อย

2. คาร์บอนไนซ์เซชัน (carbonization) เป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอนให้สูงขึ้น ทำได้โดยการเผาในที่ที่มีออกซิเจนอยู่น้อยที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการแตกตัวทางเคมีของสารที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน ออกมาในรูปก๊าซ ส่วนคาร์บอนที่มีอยู่ในรูปของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน จะรวมตัวกันเป็นผลึก (Microcrystalline) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของถ่าน ขนาดของผลึกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการเผา ระยะเวลาในการเผา องค์ประกอบ และโครงสร้างของวัตถุดิบ คาร์บอนไนซ์เซชันเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการผลิตถ่านกัมมันต์เพราะเป็นขั้นตอนเริ่มต้นของโครงสร้างที่เป็นรูพรุน คาร์บอนอิสระที่มีอยู่ในรูปของถ่านชาร์ โดยลักษณะของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.10

ถ่านชาร์ที่ได้จากขั้นตอนนี้มีความสามารถในการดูดซับต่ำมาก เพราะยังคงมีน้ำมันทาร์ ตกค้างอยู่ภายในช่องว่าง (pore) หรือเกาะอยู่ตามผิว จึงจำเป็นต้องนำถ่านที่ได้ไปผ่านกระบวนการกระตุ้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับ



รูปที่ 2.10 ลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์ (a) granular (b) fibrous [Manocha, 2003]

3. การกระตุ้น (activation) เป็นการทำให้ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น การกระตุ้นนั้นมีหลายวิธี และประสิทธิภาพการกระตุ้นยังขึ้นกับลักษณะและชนิดของวัสดุอีกด้วย

การกระตุ้นแบ่งได้ 2 วิธีหลัก คือ

1. วิธีกระตุ้นทางเคมี (chemical activation) เป็นการกระตุ้นถ่านกัมมันต์โดยการใส่สารเคมีในการทำปฏิกิริยากับผิวของถ่านกัมมันต์ โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น นิยมใช้สารประกอบของโปแตสเซียม หรือโซเดียม เช่น โปแตสเซียมคาร์บอเนต โปแตสเซียมซัลไฟด์ เป็นต้น ข้อดีของการกระตุ้นทางเคมีคือใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นไม่สูงมากนัก (400-600 องศาเซลเซียส) สารเคมีแทรกซึมได้ทั่วถึง ได้รูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ค่อนข้างใหญ่ แต่มีข้อเสียคือ มีสารเคมีตกค้างในถ่านกัมมันต์ทำให้ต้องสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายและเวลาในการกำจัดสารเคมี รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ก็ต้องเป็นชนิดพิเศษที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้

2. วิธีกระตุ้นทางกายภาพ (physical activation) เป็นการทำให้ผิวของถ่านกัมมันต์เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การจัดเรียงตัวใหม่ เป็นต้น ซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านให้สูงขึ้น เนื่องจากรูพรุนจะกว้างมากขึ้น และมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น โดยนิยมใช้ก๊าซออกซิไดซ์ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ก๊าซออกซิเจน (O_2) และไอน้ำอิมพัลส์ยิ่งยวด เป็นต้น ร่วมกับการใช้ความร้อน โดยพบว่า การกระตุ้นด้วยไอน้ำให้ผลดีกว่าการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ข้อดีของวิธีการกระตุ้นวิธีนี้คือ ไม่มีสารเคมีตกค้าง หลังจากการกระตุ้นแล้วสามารถนำถ่านกัมมันต์ไปใช้ได้ทันที ส่วนข้อเสียคือ ต้องใช้อุณหภูมิสูง (700-1200 องศาเซลเซียส) กว่ากระตุ้นด้วยสารเคมี จึงเป็นการสิ้นเปลืองพลังงาน

ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสูง อันเนื่องมาจากมีพื้นที่ผิวมาก มีความจุในการดูดซับสูง ผิวมีโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก (microporous structure)

2.4.1.3 คาร์บอนแบล็ค (Carbon black)

คาร์บอนแบล็ค (carbon black) ได้จากกระบวนการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ (incomplete combustion) หรือการแตกตัวเนื่องจากความร้อน (thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมันเชื้อเพลิง แก๊สธรรมชาติ ฯลฯ

วิธีการผลิตคาร์บอนแบล็คมี 2 วิธีคือ

1. การเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ ของแก๊สธรรมชาติ ซึ่งวิธีนี้จะทำให้ได้ คาร์บอนแบล็คที่มีขนาดอนุภาคเล็กมาก จึงทำให้มีราคาแพงมาก เพราะขนาดอนุภาคของคาร์บอนแบล็คยิ่งเล็กก็จะให้เฉดสีที่เข้มขึ้น ทำให้สามารถลดการใช้คาร์บอนแบล็คลงได้

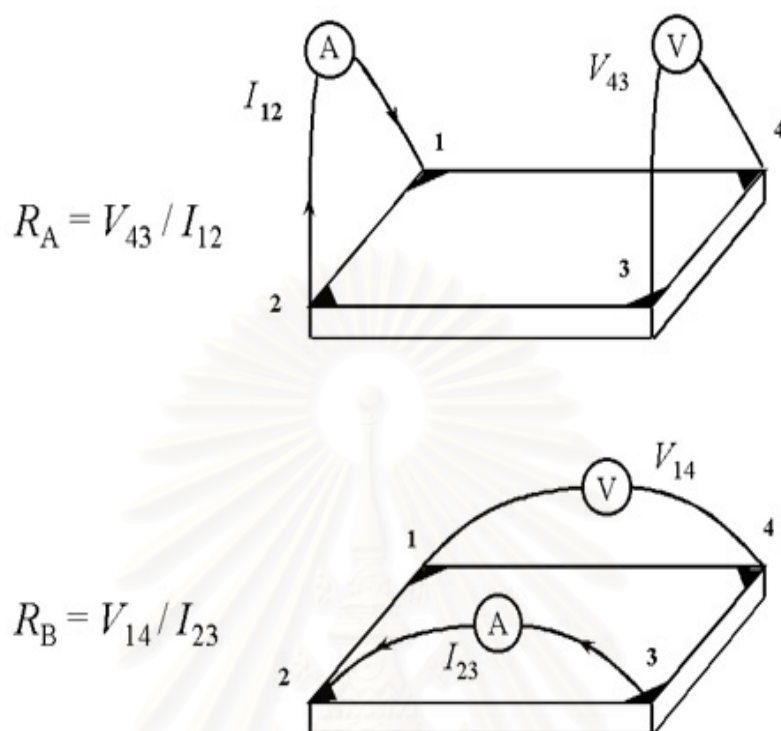
2. การเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ของไฮโดรคาร์บอนเหลว วิธีนี้จะได้คาร์บอนแบล็คที่มีอนุภาคใหญ่กว่าชนิดแรก จึงเป็นที่นิยมนำมาใช้ในวงการพลาสติกเพราะมีราคาที่ไม่แพง และได้มีการแปลงรูปของคาร์บอนแบล็คให้สะดวกต่อการใช้งานคืออยู่ในรูปเม็ดสำเร็จรูปซึ่งจะทำให้ผู้ใช้สามารถปฏิบัติงานได้สะดวกขึ้นและสามารถควบคุมคุณภาพและคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและเคมีได้ดีกว่าการใช้งานในรูปผง

คาร์บอนแบล็คมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการคือ

1. สามารถป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet Protection) ซึ่งข้อดีข้อนี้มักจะนำไปใช้กับชิ้นงานที่ต้องโดนแสงแดด อย่างเช่น ชิ้นส่วนยานยนต์ คาร์บอนแบล็คจะทำหน้าที่สะท้อนรังสีอัลตราไวโอเล็ต
2. เป็นสารให้สี (Pigmentation) เพื่อปรับเฉด (Shade) ให้ได้สีตามต้องการ ซึ่งคาร์บอนแบล็ค แต่ละชนิดก็จะให้เฉดสี แตกต่างกันไป ต้องเลือกให้เหมาะสมกับการใช้งาน
3. ใช้เป็นสารเสริมแรง (Reinforcement) ในการผลิตสายไฟ

2.5 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

เทคนิค van der Pauw เป็นวิธีการสำหรับวัดสภาพความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ที่ได้รับความนิยม เนื่องจากสะดวกและสามารถวัดสภาพความต้านทานของชิ้นงานที่มีรูปร่างไม่เฉพาะเจาะจง (arbitrarily shaped) และมีลักษณะบาง การวัดสภาพต้านทานด้วยวิธีนี้มีการจัดวางตำแหน่งของชิ้นงานในการวัดโดยให้หัววัดอยู่ที่ตำแหน่งขอบชิ้นงานทั้ง 4 ด้านแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 การจัดเรียงตำแหน่งในการวัดด้วยเทคนิค van der Pauw [Nordlund, 2002]

กระแส (I_{12}) จะถูกป้อนผ่านตำแหน่ง 1 และ 2 แล้วทำการวัดความต่างศักย์ (V_{43}) ที่ตำแหน่ง 4 และ 3 จากนั้นนำมาหาค่าความต้านทานดังสมการ [2.6]

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad [2.6]$$

แล้วทำการป้อนกระแส (I_{23}) ผ่านตำแหน่ง 2 และ 3 และทำการวัดความต่างศักย์ (V_{14}) ที่ตำแหน่ง 1 และ 4 จากนั้นนำมาหาค่าความต้านทานดังสมการ [2.7]

$$R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad [2.7]$$

แล้วนำค่า R_A และ R_B แทนค่าในสมการ [2.8]

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_s}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_s}\right) = 1 \quad [2.8]$$

R_s = ความต้านทานของขั้วงาน (โอห์ม)

นำค่าความต้านทานของขั้วงาน นำมาคำนวณหาสภาพความต้านทาน (ρ) ดังสมการ [2.9]

$$\rho = R_s d \quad [2.9]$$

d = ความหนาของขั้วงาน (เซนติเมตร)

2.6 โพล่าไรเซชัน (Polarization) [EG&G Services Parson Inc, 2003]

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้น ๆ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าที่น้อยกว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีจะประมาณ 1.23 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้กับวงจรภายนอกกับค่าความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (overpotential) การลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพล่าไรเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพล่าไรเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถเขียนได้ดังสมการ [2.10]

$$E_{cell} = E_{cell}^o - |\varepsilon_c| - |\varepsilon_a| - IR \quad [2.10]$$

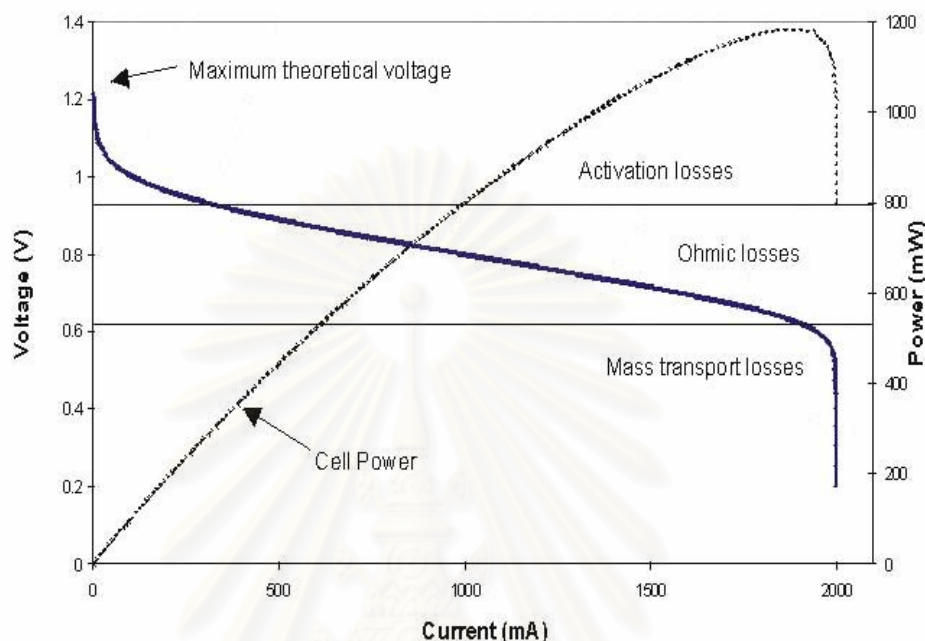
โดยที่ E_{cell}^o คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)

ε_c คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (โวลต์)

ε_a คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (โวลต์)

IR คือ เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง มาเขียนกราฟ โพลาริเซชันจะได้ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน [Hoogers, 2003]

ที่ค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี โดยเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit potential) ซึ่งเกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (cross over) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น เมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทด ส่งผลให้เกิดกระแสภายใน (internal current) [Larminie, 2000] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจน ก็เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง จากรูปที่ 2.12 เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น พบว่ามีการลดลงของศักย์ไฟฟ้า เป็นผลมาจากการเกิดโพลาริเซชัน โดยเมื่อสังเกตจากกราฟจะพบว่าสามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาริเซชันออกได้เป็น 3 ช่วงคือ โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) โพลาริเซชัน เนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) และโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization)

โดยโพลาริเซชันทางเคมีเกิดเนื่องจากผลของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากอัตราเร็วของปฏิกิริยา ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำ จะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมากทำให้กราฟที่เกิดขึ้นมีความชันมาก

โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานเกิดจากการต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ความต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากขั้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแส และความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่น วิธีในการลดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ทำได้โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสให้มี ค่าความต้านทานต่ำ และเลือกอิเล็กโทรไลต์ ที่มีประสิทธิภาพในการนำโปรตอนสูง และไม่หนาเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน และทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น

โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น เกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดส์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลง เนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่าง ๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของ Nernst ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่มีปัญหาที่เกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดส์จะเกิดปัญหานี้ขึ้นเนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์จำเป็นจะต้องมีออกแบบช่องทางเดินแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ เพื่อให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าให้มากที่สุด ทางด้านไฮโดรเจนก็มีโอกาสที่ทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้เช่นกันโดยเกิดกับกรณีที่ไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) ซึ่งมีการปนเปื้อนด้วยแก๊สชนิดอื่น ดังนั้นความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าลดลงเป็นเหตุให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมากขึ้น

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Passalacqua และคณะ (2001) ได้ทำการทดลองเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยเพิ่มขึ้นแพร่ผ่าน (diffusion layer) ของคาร์บอน เพื่อทำการศึกษาผลของคาร์บอนที่เป็นชั้นแพร่ผ่าน โดยในการทดลองได้นำคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวแตกต่างกันมาใช้ คือ Vulcan XC-72, Shawinigan Acetylene Black (SAB), Mogul L และ Asbury 850 graphite ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK ในการ

เตรียมขั้วไฟฟ้าจะคงที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.13 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร และทำการเปรียบเทียบปริมาณคาร์บอนในชั้นแพร่ผ่านแก๊ส ในช่วง 2.5-5 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่มี Shawinigan Acetylene Black (SAB) และ Vulcan XC-72 เป็นชั้นแพร่ผ่านให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า Asbury 850 graphite และ Mogul L ในช่วงที่ความหนาแน่นกระแสมากกว่า 400 มิลลิแอมป์/ตารางเซนติเมตร เป็นช่วงของ diffusion control เนื่องจาก Shawinigan Acetylene Black (SAB) และ Vulcan XC-72 มีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าทำให้ช่วยลดการเกิดน้ำที่เป็นหยดขนาดใหญ่ และเมื่อเปรียบเทียบ Shawinigan Acetylene Black (SAB) และ Vulcan XC-72 ที่มีการกระจายตัวของรูพรุนที่ใกล้เคียงกันพบว่า SAB ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าเนื่องจากมี pore volume ที่มากกว่า ช่วยเพิ่มการแพร่ผ่านแก๊สภายในขั้วไฟฟ้า และสามารถถ่ายเทน้ำที่เกิดขึ้นในเซลล์ได้ดีขึ้น

Yoon และคณะ (2003) ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างรูพรุนของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยได้ทำการเตรียมให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะโครงสร้างแตกต่างกัน 3 แบบคือ fine mode, normal mode และ coarse mode ที่มีขนาดของกลุ่มก้อน (grain size) ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าไม่เท่ากัน จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่มีกลุ่มก้อนตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่จะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าในช่วงความหนาแน่นกระแสสูง เนื่องจากเป็นช่วงที่ถูกจำกัดด้วยการแพร่ของแก๊ส และในการทดลองได้ทำการเติม thermoplasticizing agent และ pore forming agent เพื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ จากการทดลองพบว่าเมื่อเติม thermoplasticizing agent จะช่วยให้โครงสร้างของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีการถ่ายเทน้ำได้มากขึ้น แต่ถ้าเติม pore forming agent จะทำให้ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

Park และคณะ (2003) ทำการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) โดยได้ทำการกระตุ้นตัวรองรับด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่อุณหภูมิต่างๆ กันคือ 700-1000 องศาเซลเซียส เพื่อให้ตัวรองรับมีโครงสร้างรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) และขนาดใหญ่ (macropore) ก่อนนำตัวรองรับไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองได้ทำการเปรียบเทียบพื้นที่ผิว (surface area) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) ของตัวรองรับก่อนและหลังเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะช่วงที่เป็นรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนที่มีขนาดใหญ่ไปบดบังรูพรุนที่มีขนาดเล็ก และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณความหนาแน่นกระแสที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ผ่านการกระตุ้นที่อุณหภูมิต่างๆ จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นที่ 700 องศาเซลเซียสให้ความหนาแน่นกระแสสูงสุดแต่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ เพียงแค่ 4 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร จึงได้ทำการพิจารณาสมบัติของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับที่ผ่านการกระตุ้นที่ 800 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับที่ผ่านการกระตุ้นที่ 1000 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโลหะเท่ากันคือ 2.08 แต่ให้ประสิทธิภาพที่แตกต่างกันเนื่องจากระยะห่างระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เท่ากัน แสดงว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่า 2.1 นาโนเมตร ระยะห่างระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากกว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา

Uchida และคณะ (1996) ทำการศึกษาผลของโครงสร้างของตัวรองรับที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในการทดลองจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวต่างกัน จากการทดลองพบว่า Perfluorosulfonate-ionomer (PFSI) สามารถแทรกซึมเข้าไปในช่องว่างระหว่างกลุ่มก้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอยู่ในช่วง 0.4-1.0 ไมโครเมตร เนื่องจากอนุภาคของ PFSI มีขนาดประมาณ 43 นาโนเมตร และในการทดลองได้ทำการเปรียบเทียบปริมาตรรูพรุนในช่วง 0.4-1.0 ไมโครเมตร ของ MEA ที่เตรียมได้พบว่า MEA ที่เตรียมจากตัวรองรับที่มี pore volume สูงจะให้ประสิทธิภาพที่ดี เนื่องจาก PFSI มีการแทรกซึมเข้าไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มก้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า

Nordlund และคณะ (2002) ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณ PTFE ที่มีต่อโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าและประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วย PTFE ที่ปริมาณต่างๆกัน โดยทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค van der Pauw พบว่าเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของ PTFE เพิ่มขึ้นทำให้ ค่าการนำไฟฟ้าลดลง และความหนาเพิ่มขึ้นในการทดลองได้ทำการหาการกระจายตัวของปริมาตรรูพรุนของ MEA ที่ปริมาณ PTFE ต่างๆกัน พบว่า เมื่อปริมาณ PTFE เพิ่มขึ้นปริมาตรของรูพรุนที่มีอยู่ในช่วง 0.04 – 1.0 ไมโครเมตร เพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดช่องว่างระหว่างกลุ่มก้อนของ PTFE เพิ่มขึ้น แต่ปริมาตรของรูพรุนที่มีขนาดเล็ก 0.04 ไมโครเมตร จะไม่ได้รับผลกระทบจากปริมาณ PTFE ที่เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของ PTFE เพิ่มขึ้นจาก 10-40 wt% แต่เมื่อถึง 50 wt% ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่ได้จะใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีปริมาณ PTFE แสดงว่า PTFE ช่วยให้ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าดีขึ้นเพราะการเพิ่มปริมาณ PTFE ทำให้รูพรุนมีความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้นลดการสะสมของน้ำในรูพรุนช่วยในการเคลื่อนที่ของแก๊ส

Lee และคณะ (2004) ทำการศึกษาวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าและความหนาของชั้นแพร่ผ่านแก๊ส (gas diffusion layer) ว่ามีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยทำการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมแบบ rolling, spraying และ screen printing จากการทดลองพบว่า การเตรียมด้วยวิธี spraying และ screen printing ให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธี

rolling เนื่องจากการเตรียมด้วยวิธี spraying และ screen printing เป็นวิธีเตรียมที่ทำให้ขั้วไฟฟ้ามีรูพรุนมากในชั้นโครงสร้างของขั้วไฟฟ้า ทำให้แก๊สสามารถแพร่ผ่านได้ดีกว่า และเมื่อเปรียบเทียบความหนาของชั้นแพร่ผ่านแก๊สจะพบว่าถ้าความหนามากจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เนื่องมาจากความต้านทานที่เพิ่มขึ้น

Song และคณะ (2004) ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าโดยมีจุดประสงค์เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับองค์ประกอบที่เป็นปัจจัยสำคัญของขั้วไฟฟ้า โดยทำการเตรียมชั้นแพร่ผ่านแก๊สโดยนำแผ่นคาร์บอนเปเปอร์มาทำการเตรียมให้มีความไม่ชอบน้ำโดยนำพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ที่ผสมกับผงคาร์บอนมาเคลือบที่ผิวของแผ่นคาร์บอนเปเปอร์ที่เตรียมไว้ จากนั้นนำชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบที่ผิวอีกชั้นหนึ่ง เมื่อมีการแทรกชั้นตัวรองรับระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับชั้นแพร่ผ่านแก๊สจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แทรกซึมเข้าไปในชั้นแพร่ผ่านแก๊สและยังสามารถควบคุมการแพร่ผ่านแก๊สในบริเวณแคบๆ เนื่องจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีความบางมาก แต่มีข้อเสียคือ อาจเป็นการขัดขวางการถ่ายเทน้ำที่เกิดขึ้นภายในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเมื่อความหนาของชั้นรองรับเพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มระยะทางในการแพร่ผ่านของแก๊สส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสมของชั้นรองรับอยู่ที่ประมาณ 3.5 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

สารเคมี	บริษัท	ประเทศ
เฮกซะคลอโรแพลทินิก ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)	Fluka	สวิตเซอร์แลนด์
เนฟลอน (5 wt.%Nafion 117)	Fluka	สวิตเซอร์แลนด์
โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (60 wt.% Polytetrafluoroethylene, PTFE)	Aldrich	สวิตเซอร์แลนด์
เอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (Ethylene glycol dimethyl ether, EDGE)	Fluka	สวิตเซอร์แลนด์
กรดซัลฟูริก (H_2SO_4 98 W/V.%)	Fluka	สวิตเซอร์แลนด์
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 37 W/V.%)	Fluka	สวิตเซอร์แลนด์
Vulcan XC-72	Cabot	สหรัฐอเมริกา
ผงแกรไฟต์	BDH	อังกฤษ
Carbon gigantic	Carbogan	ไทย
Carbon TPI	TPI	ไทย
กระดาษคาร์บอน (Carbon paper)	Electrochem	สหรัฐอเมริกา
เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion 115 membrane)	Dupont	สหรัฐอเมริกา
แก๊สไฮโดรเจน (ความบริสุทธิ์ 99.999 %)	Praxair	ประเทศไทย
แก๊สออกซิเจน (ความบริสุทธิ์ 99.999%)	Praxair	ประเทศไทย
แก๊สไนโตรเจน (ความบริสุทธิ์ 99.99%)	Praxair	ประเทศไทย

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- เตาเผา Lenton รุ่น AWF 12/12
- ตู้อบไฟฟ้า (Oven) Binder รุ่น ED-115

3. เครื่องชั่งสารความละเอียด 4 ตำแหน่ง Precisa รุ่น XT 200A
4. ไมโครปิเปต (Micro pipett) จากบริษัท Treff Lab Germany
5. โถดูดความชื้น (Descicator)
6. ตู้ควัน (Hood) Safety Lab รุ่น SHA 150
7. เครื่องให้ความถี่ ultrasonic bath BRANSON Model: B-521
8. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
9. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตรอน (single cell PEM) Model จากบริษัท Electrochem
10. Potentiostat/Galvanostat : Autolab Module PGSTAT30
11. Scanning Electron Microscope : JEOL JSM 5800LV
12. Transmission Electron Microscope : JEOL JEM 2010
13. Compression Model
14. Fuel cell test station

3.3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.3.1. การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิจัยนี้จะใช้ผงคาร์บอนทั้งหมด 4 ชนิด คือ แกรไฟต์, ถ่านกัมมันต์, คาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72 โดยทำการทดลองทีละชนิด เริ่มต้นจาก

1. นำผงคาร์บอนที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับ มาผ่านการคัดขนาด ด้วยตะแกรงร่อน เบอร์ 200 (ขนาดอนุภาค $<75 \mu\text{m}$) ให้ได้ปริมาณตามต้องการ

2. นำผงคาร์บอนที่ผ่านการคัดขนาดแล้ว ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น
3. เก็บผงคาร์บอนที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น
4. นำผงคาร์บอนที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ เช่น พื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน และลักษณะรูปร่างด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากตัวรองรับที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3.1 มี 4 ชนิด ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ตัวรองรับแต่ละชนิด ซึ่งมีวิธีการเตรียมดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนแต่ละชนิดที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.3.1 นักประมาณ 800 มิลลิกรัม ใส่ลงในบีกเกอร์
2. ปิเปตสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก ที่มีความเข้มข้น 0.097 โมล/ลิตร (18.83 กรัม แพลทินัม/ลิตรสารละลาย) ปริมาณ 10.62 มิลลิตร หยดลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากข้อที่ 1
3. ให้ความร้อนแก่ของผสมระหว่างสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับตัวรองรับคาร์บอนแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ พร้อมทั้งคนด้วยแท่งแก้วอย่างสม่ำเสมอ จนกระทั่งสารละลายแห้ง เพื่อให้เกิดการกระจายตัวอย่างทั่วถึง
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากขั้นตอนที่ 4 แบ่งออกเป็น 3 ส่วน โดยส่วนที่หนึ่งนำไปเผาในบรรยากาศที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ส่วนที่สองนำไปเผาในบรรยากาศที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และส่วนที่สามนำไปเผาในบรรยากาศที่มี

ออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับการเผาแต่ละครั้งใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง แล้วนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดอนุภาค และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) พื้นที่ผิวด้วยเทคนิคดูดซับแก๊สไนโตรเจน
7. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีแพลทินัมร้อยละ 5, 20 และ 40 โดยน้ำหนักคาร์บอน

3.3.3 การปรับปรุงชั้นแพร่ผ่านของแก๊ส

1. นำกระดาษคาร์บอน มาตัดให้มีขนาดกว้าง-ยาว ด้านละ 2.25 เซนติเมตร แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก
2. นำกระดาษคาร์บอนที่ได้ แช่ลงในสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักเป็นเวลา 30 นาที เพื่อเพิ่มความไม่ชอบน้ำให้กับกระดาษคาร์บอน
3. นำกระดาษคาร์บอนที่ผ่านการแช่ในสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน แล้วเข้าอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะบรรยากาศ
4. นำกระดาษคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

3.3.4 การปรับปรุงคุณภาพเยื่อแผ่น

1. นำเยื่อแผ่นขนาดกว้างยาวด้านละ 10 เซนติเมตร ไปแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. นำเยื่อแผ่นที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ไปแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ในปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์

3. นำเยื่อแผ่นที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 ไปแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
4. นำเยื่อแผ่นที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 แช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างคลอไรด์ไอออน
5. เก็บเยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วไว้ในโถดูดความชื้น

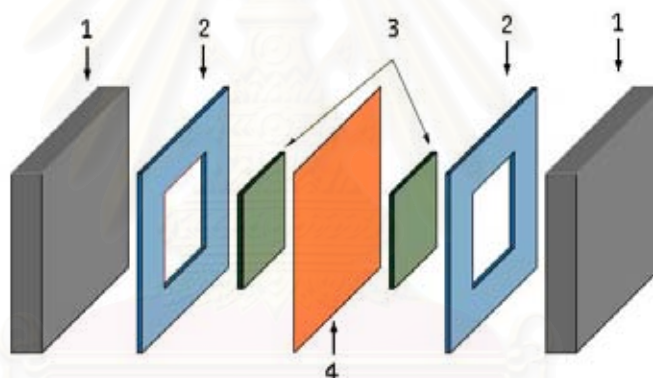
3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมในขั้นตอนที่ 3.3.2 ปริมาณ 57.5 มิลลิกรัม ใส่ในขวดที่มีฝาปิด
2. หยดสารละลายเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร บนตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วปิดฝาขวดให้สนิทแล้วนำไปแช่ในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัว
3. หยดสารละลายเฟออนที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 0.35 มิลลิลิตร ลงบนตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 แล้วปิดฝาให้สนิท และแช่ในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที
4. หยดสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนที่มีความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ขนาด 10 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 แล้วปิดฝาให้สนิทและแช่ในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที
5. ใช้พู่กันจุ่มตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนที่ 4 ทาลงบนกระดาษคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงแล้วที่ได้จากขั้นตอน 3.3.4 ซึ่งวางบนแผ่นรอง ทิ้งให้แห้ง แล้วจึงทำซ้ำทำจนกระทั่งตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนที่ 4 หหมด
6. นำชิ้นตัวอย่างที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 5 ไปอบที่ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ขั้วไฟฟ้าตามต้องการ

7. ชั่งน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ เก็บขั้วไฟฟ้าไว้ในโถดูดความชื้น

3.5 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assemblies)

1. นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.4 มาประกบกับเยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วจากขั้นตอนที่ 3.3.4 โดยขั้วไฟฟ้าจะประกบอยู่ทั้งสองด้านของเยื่อแผ่น ขั้วไฟฟ้าด้านแอโนดเป็นขั้วที่เตรียมขึ้นเองและขั้วด้านแคโทดเป็นขั้วจากบริษัท Electrochem โดยมีแผ่นพลาสติกทนความร้อนรองด้านนอก และประกบทับอีกครั้งด้วยแผ่นเหล็กดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 องค์ประกอบในการประกอบ MEA (1) แผ่นเหล็ก ,(2) แผ่นโพลีเมอร์ทนความร้อน, (3) ขั้วไฟฟ้า, (4) เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

2. นำไปอัดที่ระดับความดัน 50 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 นาที
3. เก็บหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น

3.6 การวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผงคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะนำมาหาสมบัติทางกายภาพ คือ พื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) โดยอาศัยหลักการการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption) และถ่ายภาพลักษณะรูปร่างภายนอกของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง Scanning Electron microscope ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมได้นั้น นำมาหาการกระจายตัวของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope

3.7 วิเคราะห์สมบัติของขั้วไฟฟ้า

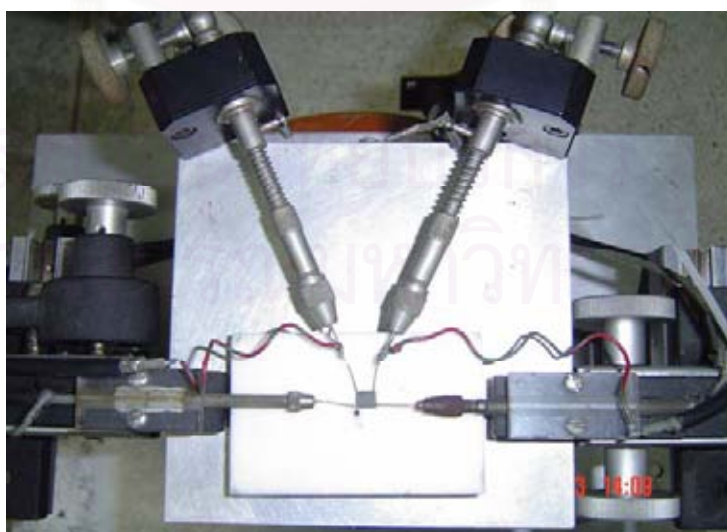
3.7.1 ความหนา (Thickness)

ใช้ไมโครมิเตอร์ วัดความหนาของขั้วไฟฟ้า โดยทำการวัดความหนาทั่วทั้งแผ่น 5 จุดแล้วนำค่าที่ได้มาหาค่าเฉลี่ย

3.7.2 สภาพต้านทาน (Resistivity)

ในการทดลองจะใช้เทคนิค van der Pauw ในการวิเคราะห์สภาพต้านทานของขั้วไฟฟ้า

- นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.4 วางตรงตำแหน่งของหัววัด แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 หัววัดสภาพความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค van der Pauw

2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์และเปิดโปรแกรมควบคุมกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ ทำการป้อนกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10000 มิลลิแอมป์ และป้อนค่าความหนาของขั้วไฟฟ้า จากนั้นเครื่องก็จะทำการวัดและคำนวณค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า

3.7.3 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาการกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าโดยใช้ เครื่อง Scanning Electron Microscope ที่กำลังขยาย 30 เท่า

3.8 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.8.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน

ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน โดยมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 100 sccm, แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 100 sccm, scan rate 50 mV/sec เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ Potentiostat/Galvanostat โดยเลือกโปรแกรม Electrochemical Spectroscopy (GPES) มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. นำหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด(MEA) ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.5 มาประกอบเป็นหนึ่งหน่วยเซลล์เชื้อเพลิง
2. ให้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นเองเป็นด้านแอโนด (Reference electrode and Counter electrode) และขั้วไฟฟ้าที่ได้จากบริษัท Electrochem เป็นด้านแคโทด (Working electrode) [Joongpyo et al., 2000]
3. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
4. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Cyclic voltammetry (staircase)

และเลือกวิธีแบบ Normal แล้วจึงตั้งช่วงความต่างศักย์ และ scan rate ที่จะใช้ในการวิเคราะห์แต่ละครั้ง

5. ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าที่ขั้วแอโนดและแคโทด ที่อัตราการไหล 100 sccm. เป็นเวลา 30 นาที เพื่อไล่อากาศ ตั้งค่าอุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิงที่ 60 องศาเซลเซียส
6. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าด้านขั้วแอโนด ที่อัตราการไหล 100 sccm และป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าด้านขั้วแคโทด ที่อัตราการไหล 100 sccm
7. กด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มการทำงาน เมื่อเสร็จสิ้นการทำงานให้ปิด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อหยุดการทำงานของเซลล์

3.8.2 การวัดค่าความหนาแน่นกระแสจากเซลล์เชื้อเพลิง

3.8.2.1 ขั้นตอนการทดลอง

1. ตรวจสอบวาล์วขาเข้าของแก๊สแต่ละชนิดให้ปิดเปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สชนิดต่างๆ และวาล์วขาออกให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ ในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในสภาพที่พร้อมทำการทดลอง
3. ตรวจสอบระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำของระบบให้มีความชื้น โดยดูจากส่วนจัดหาน้ำให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม
4. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด
5. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 2 ขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ว่าอยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
6. ตรวจสอบเทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ

7. เปิดเครื่องตรวจแก๊สไฮโดรเจนเพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในกรณีที่เกิดการรั่วไหลของแก๊สไฮโดรเจน
8. เปิดสวิตช์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 15 นาที ก่อนทำการทดลอง
9. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง พร้อมเปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
10. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมอุณหภูมิภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง เปิดโปรแกรม Lab-view เพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในส่วนระเหยน้ำ ตั้งค่าอุณหภูมิตามต้องการ (60-80 องศาเซลเซียส) และกดปุ่ม start ที่โปรแกรม
11. เปิดสวิตช์ที่แผงสวิตช์ควบคุมกระแสไฟฟ้าที่สวิตช์หลัก(Main Switch) แล้วจึงเปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงตามต้องการ (30-80 องศาเซลเซียส) และเปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้
12. ตั้งค่าอัตราการไหลตามต้องการที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (0-500 sccm) ซึ่ง Channel 1 คือ แก๊สออกซิเจน และ Channel 2 คือ แก๊สไฮโดรเจน ส่วนของแก๊สไนโตรเจนจะใช้ทั้งสอง Channel โดยสับทางเดินของแก๊สโดยใช้วาล์วเข้าเป็นตัวควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส
13. เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตามต้องการ ซึ่งโดยปกติเท่ากับ 20 psi แล้วจึงมาเปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหลแต่ละ Channel เพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่หน่วยทดสอบ
14. ก่อนจะทำการทดลอง ควรใช้แก๊สไนโตรเจนกับหน่วยทดสอบประมาณ 20 นาที โดยตั้งอัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 Channel ไว้ ที่ 200 sccm ก่อนด้วยสาเหตุดังนี้
 - เพื่อเป็นการไล่สิ่งสกปรกค้างอยู่ในหน่วยทดสอบออกก่อน

-เพื่อตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายในหน่วยทดสอบ

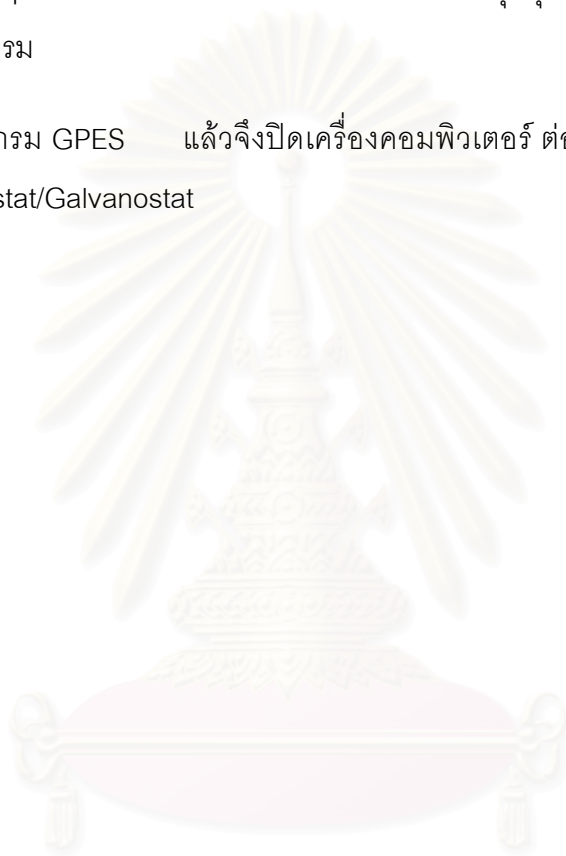
- เพื่อใช้วัดค่าความชื้นภายในแก๊สก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงที่ ส่วนวัดความชื้น

15. การศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงทำโดยการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) โดยวัดกระแสไฟฟ้าด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono methods (interval time >0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Amperometry แล้วจึงตั้งค่าความต่างศักย์เพื่อให้เครื่องวัดค่ากระแสที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิง
16. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ เซลล์เชื้อเพลิงรอกจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มีค่าคงที่ กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งเปิดที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat จึงกดปุ่ม start ที่ โปรแกรม GPES เพื่อเริ่มบันทึกค่ากระแสที่ได้ ณ ที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ ที่ตั้งไว้

3.8.2.2 ขั้นตอนภายหลังการทดลอง

1. เมื่อเสร็จสิ้นการวัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผลการทดลองที่ได้
2. ปิดสวิทซ์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่หัวถังแก๊สทุกถัง
3. ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัว และค่อยๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว เพื่อลดความดันภายในท่อที่มีแก๊สค้างอยู่ระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยวาล์วขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่ เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอกจนกระทั่งหน้าปัดวัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่หัวถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำในลักษณะเดียวกัน
4. เมื่อลดความดันในท่อแก๊สหมด จึงทำการปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว

5. ปิดสวิทช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิทช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า
6. ปิดสวิทช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิทช์ควบคุมแหล่งไฟฟ้า แล้วจึงปิดสวิทช์หลัก
7. กดปุ่ม Stop ที่โปรแกรม Lab-view ที่ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในส่วนระเหยน้ำ แล้วจึงปิดโปรแกรม
8. ปิดโปรแกรม GPES แล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ ต่อจากนั้นจึงปิดสวิทช์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การทดลองนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนชนิดต่างๆ สำหรับเป็นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวรองรับ ที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน อาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีและรวดเร็วขึ้น ปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของตัวรองรับที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

4.1.1 สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับ

ตัวรองรับที่นำมาใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้น ควรเป็นวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งโดยทั่วไปนิยมใช้คือ คาร์บอน ซึ่งคาร์บอนสามารถแบ่งได้เป็นหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดก็มีสมบัติที่ต่างกัน เมื่อใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีสมบัติต่างกัน เช่น ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

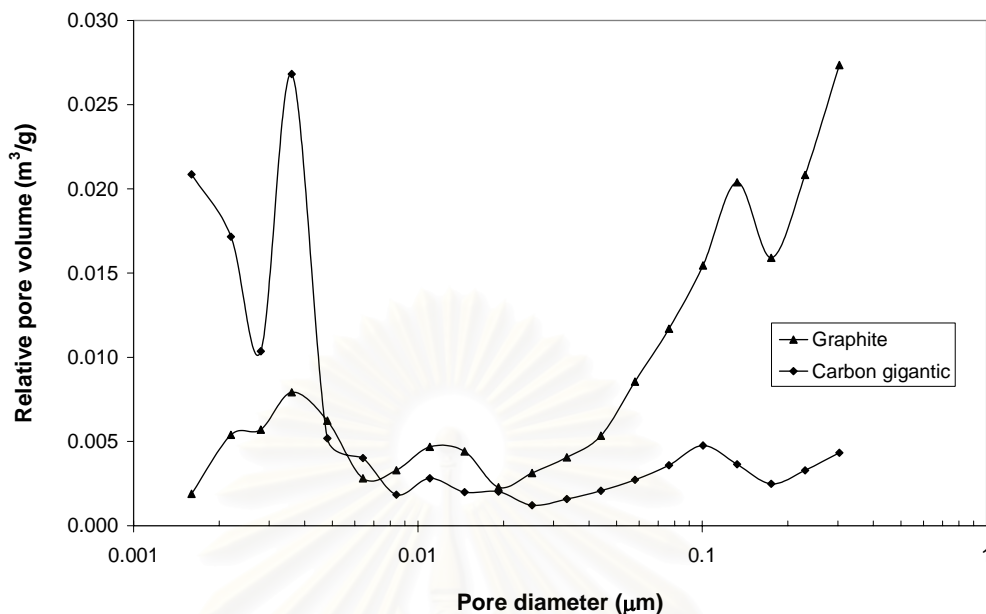
ในการทดลองได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับแต่ละชนิดก่อนที่จะนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติทางกายภาพที่วิเคราะห์ เช่น วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งตัวรองรับที่นำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีด้วยกัน 3 ชนิด คือ แกรไฟต์ ถ่านกัมมันต์ (คาร์บอนไอแกนติก) และคาร์บอนแบล็ค (คาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72)

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวรองรับแต่ละชนิดด้วยวิธีดูดซับแก๊สไนโตรเจน

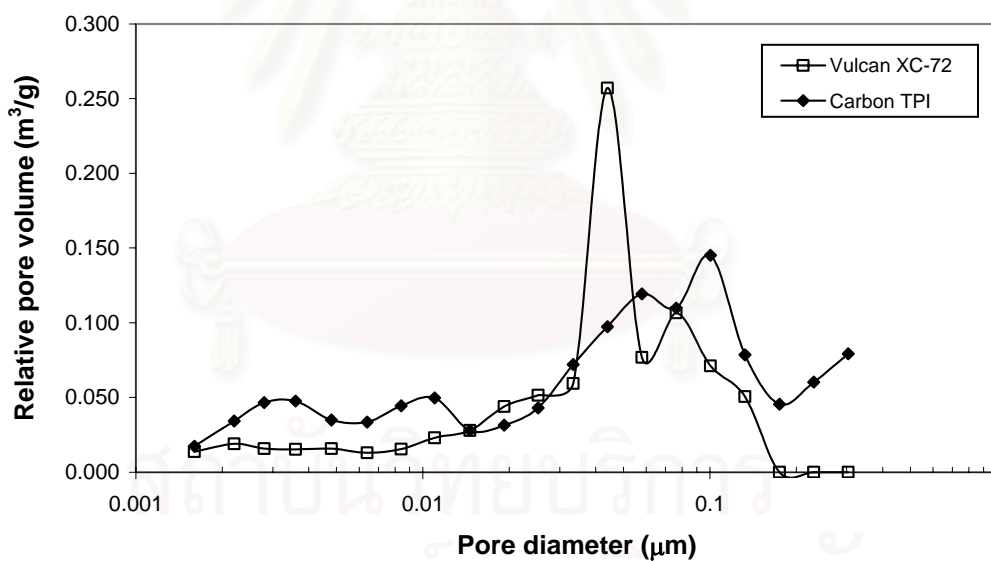
Carbon name	Type	Surface area (m ² /g)
แกรไฟต์	แกรไฟต์	13.12
คาร์บอนไอแกนติก	ถ่านกัมมันต์	793.54
คาร์บอนทีพีไอ	คาร์บอนแบล็ค	218.71
Vulcan XC-72	คาร์บอนแบล็ค	244.38

จากตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะพบว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน สามารถแบ่งเป็น 3 ช่วง คือ พื้นที่ผิวดำ คือ แกรไฟต์ มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 13.12 ตารางเมตร/กรัม พื้นที่ผิวปานกลาง คือ คาร์บอนแบล็ค และพื้นที่ผิวมาก คือ ถ่านกัมมันต์ มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 793.54 ตารางเมตร/กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โลหะที่ใช้โดยทั่วไปคือ แพลทินัม (Pt) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (nonporous solids) ทำให้มีพื้นที่ผิวดำ จึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปฉาบลงบนตัวรองรับ เนื่องจากตัวรองรับจะช่วยให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวมากขึ้น ซึ่งเป็นการช่วยให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ดังนั้นตัวรองรับที่ดีเมื่อนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วต้องสามารถช่วยทำให้โลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวสูง

จากรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนบนตัวรองรับที่นำมาใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะพบว่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุนบนตัวรองรับแต่ละชนิดจะไม่เหมือนกัน คือ แกรไฟต์จะมีขนาดรูพรุนขนาดใหญ่ที่สุดโดยมีขนาดมากกว่า 0.13 ไมโครเมตร ซึ่งถือว่ายู่ในช่วง Macropore ส่วนถ่านกัมมันต์ คาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72 จัดอยู่ในช่วง Mesopore โดยถ่านกัมมันต์มีขนาดรูพรุนเล็กที่สุดมีขนาดประมาณ 0.005 ไมโครเมตร และคาร์บอนแบล็คทั้งสองตัวมีขนาดรูพรุนที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งจะมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 0.015 - 0.1 ไมโครเมตร แต่ Vulcan XC-72 จะมีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าและมีการกระจายตัวที่แคบกว่าคาร์บอนทีพีไอ จากผลการทดลองพบว่าถ้าขนาดรูพรุนเล็กพื้นที่ผิวจะสูง ขนาดรูพรุนใหญ่พื้นที่ผิวจะต่ำ



รูปที่ 4.1 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนบนตัวรองรับ แกรไฟต์ และคาร์บอนไจแกนติก

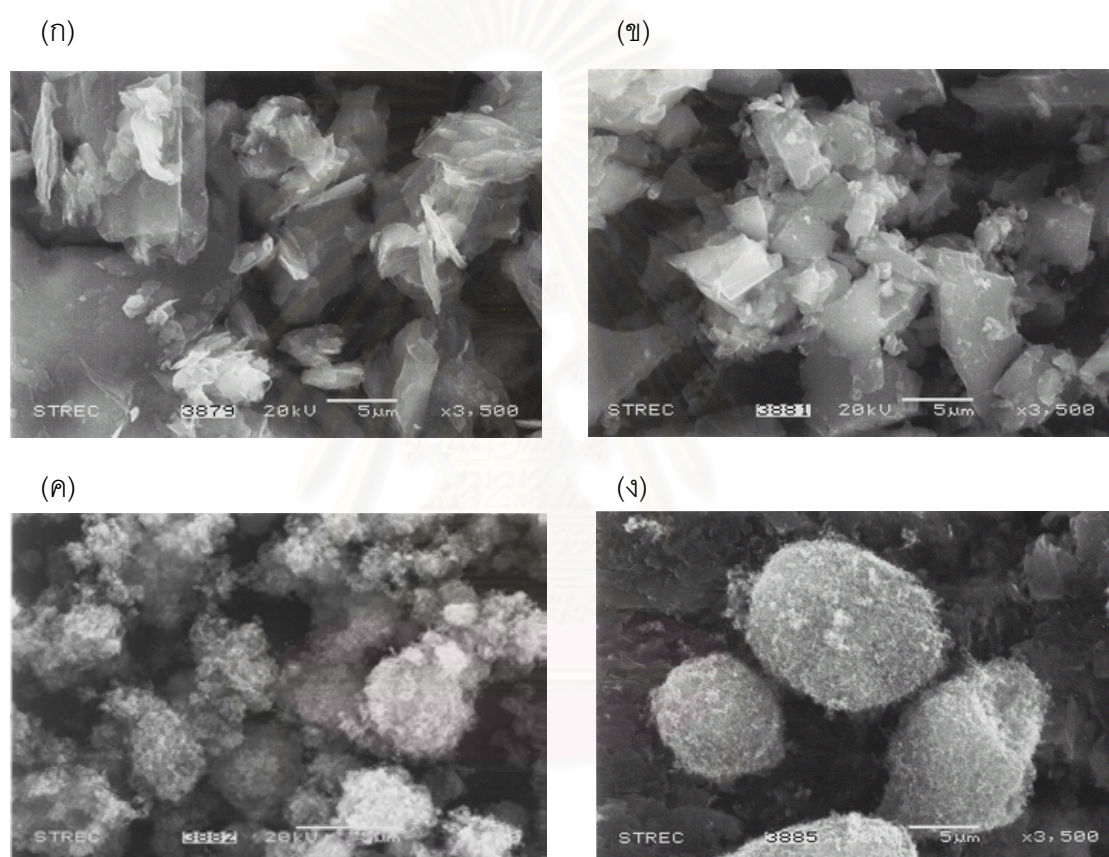


รูปที่ 4.2 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนบนตัวรองรับคาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72

ในการทดลองได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างและพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับมีความแตกต่างกันและสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะคือ ลักษณะพื้นที่ผิวก่อนข้างเรียบ คือตัวรองรับ

แกรไฟต์และคาร์บอนไอแกนติก (ถ่านกัมมันต์) และมีพื้นผิวเป็นปุย (fluffy) คือ ตัวรองรับคาร์บอนที่พีไอ และ Vulcan XC-72

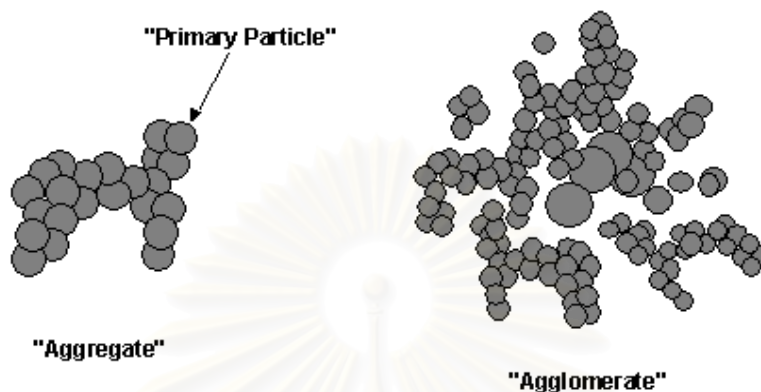
ลักษณะรูปร่างของตัวรองรับแต่ละชนิดมีก็มีความแตกต่างกัน คือ แกรไฟต์มีลักษณะเป็นเกล็ดรูปสี่เหลี่ยม คาร์บอนไอแกนติก มีรูปร่างเป็นก้อนลักษณะหลายเหลี่ยม ส่วนคาร์บอนที่พีไอ และ Vulcan XC-72 มีรูปร่างเป็นก้อนกลม โดยรูปร่างของแกรไฟต์และคาร์บอนไอแกนติกเกิดการเรียงซ้อนกันของระนาบคาร์บอน



รูปที่ 4.3 ลักษณะรูปร่างพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไอแกนติก, (ค) คาร์บอนที่พีไอ และ (ง) Vulcan XC-72

ส่วนรูปร่างของคาร์บอนแบล็ค เกิดจากการเรียงตัวหลายๆ ชั้นของแผ่นแกรไฟต์ (graphitic layer planes) เป็นวงขยายออกตามแนวรัศมี เกิดลักษณะเป็นอนุภาคเล็กๆ ที่เรียกว่า “โนดูล” (nodules) ซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 10-100 นาโนเมตร และการหลอมติด (fuse) ของ แต่ละ nodules เกิดเป็นกลุ่มก้อนกลมติดกันอย่างไม่เป็นระเบียบ มีรูปร่างคล้ายพวงองุ่น (grape-like structure) กลุ่มก้อนของอนุภาคที่อยู่ติดกันนี้เรียกว่า “แอ็กกรีเกต” (aggregates) ซึ่งจะมีขนาดอยู่

ในช่วง 50-500 นาโนเมตร และเมื่อแฉีกกรีเกตเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดมากกว่า 1 ไมโครเมตร จะเรียกว่า “แอ็กโกลเมอเรต” (agglomerate) แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 รูปร่างกลุ่มก้อนของอนุภาคของคาร์บอนแบล็ค [Accorsi, 1999]

4.1.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

ในการทดลองจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยวิธี impregnation และนำตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมได้ ไปวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.2.1 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นจะนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 จากผลการวิเคราะห์พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแกรไฟต์ให้ค่าพื้นที่ผิวน้อยที่สุดเท่ากับ 11.26 ตารางเมตร/กรัม พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนไอแกนดิกซึ่งมีขนาดรูพรุนเล็กที่สุดมีค่าเท่ากับ 729.00 ตารางเมตร/กรัม ส่วนของคาร์บอนทีพีไอและ Vulcan XC-72 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 87.64 ตารางเมตร/กรัม และ 91.59 ตารางเมตร/กรัม ตามลำดับ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้ให้ผลที่เป็นไปในทางเดียวกันกับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ เมื่อเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากับพื้นที่ผิวของตัวรองรับแต่จากการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าน้อยกว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

ซึ่งสอดคล้องกับจากงานวิจัยของ Park และคณะ (2003) ซึ่งได้ทำการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ โดยนำถ่านกัมมันต์มาผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยไฮโดรเจนไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อทำให้เกิดรูพรุนที่มีขนาดแตกต่างกัน จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ซึ่งมีพื้นที่ผิวและรูพรุนแตกต่างกันไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าน้อยกว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับก่อนนำไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของรูพรุนที่มีขนาดเล็ก (micropore) ของตัวรองรับและของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นว่ามีการลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเกาะกลุ่มกันเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ไปอุดตันรูพรุนที่มีขนาดเล็ก สำหรับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนไอแกนติกที่ลดลงไม่มากนักอาจมีสาเหตุมาจากลักษณะของรูพรุนของคาร์บอนไอแกนติก เช่น ความซับซ้อนและการเชื่อมต่อกันของรูพรุน

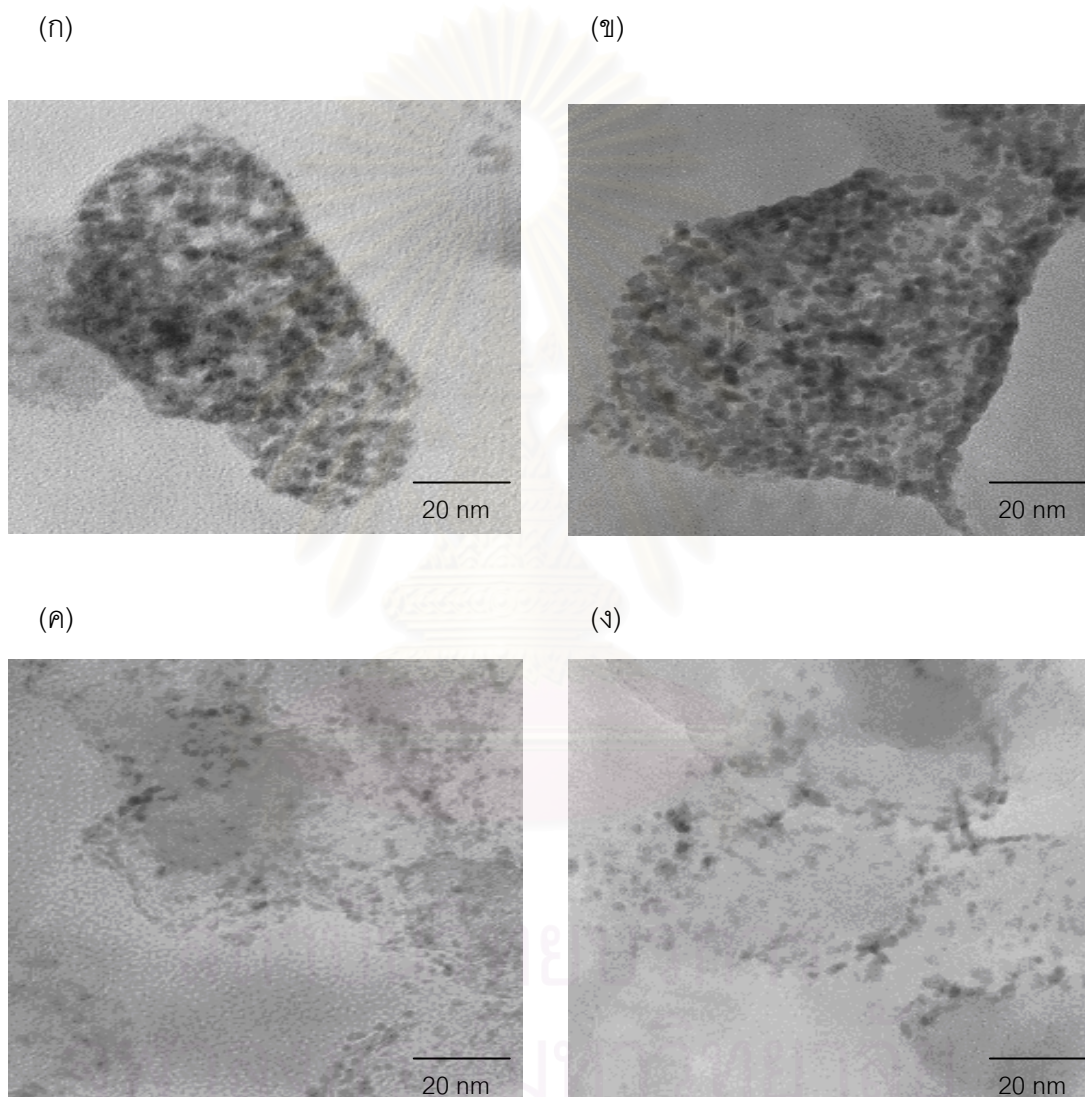
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ประมาณแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

Catalyst	Surface area(m ² /g)
20 wt.%Pt/Graphite	11.26
20 wt.%Pt/Carbon gigantic	729.00
20 wt.%Pt/Carbon TPI	87.64
20 wt.%Pt/Vulcan XC-72	91.59

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนนี้อาจไม่ใช่พื้นที่ผิวที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด เนื่องจากความเป็นจริงแล้วพื้นที่บางส่วนเท่านั้นที่สามารถดูดซับสารตั้งต้นในเชิงเคมีได้ ในขณะที่แก๊สไนโตรเจนจะถูกดูดซับเชิงกายภาพบนพื้นที่ผิวทั้งหมด โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมากส่วนหนึ่งของพื้นที่ผิวของตัวรองรับเท่านั้นที่จะปกคลุมด้วยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.2.2 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากทดลองจะนำมาทำการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วย เครื่อง Transmission Electron microscope (TEM) ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไนแอกแนติก, (ค) คาร์บอนที่พีไอ และ (ง) Vulcan XC-72

จากรูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ซึ่งจะพบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมได้มีขนาดแตกต่างกัน สามารถนำมาคำนวณหาขนาดเฉลี่ยของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมได้ (ภาคผนวก ก-1) และสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาคผนวก ก-2) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3

จากผลการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนตัวรองรับ Vulcan XC-72 ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กที่สุดเท่ากับ 2.75 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวโลหะเท่ากับ 101.95 ตารางเมตร/กรัม ส่วนแกรไฟต์ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ที่สุดเท่ากับ 3.32 และมีพื้นที่ผิวโลหะเท่ากับ 84.45 ตารางเมตร/กรัม จะเห็นว่าเมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจะมีค่าที่แตกต่างกันไม่มากนัก แต่เมื่อเปรียบเทียบเป็นพื้นที่ผิวโลหะจะเห็นว่าแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเมื่อพื้นที่ผิวโลหะมากขึ้นหมายถึงพื้นที่ในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีมากปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้น และจากค่าที่ได้จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมได้บนคาร์บอนทีพีโอและ Vulcan XC-72 จะให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เล็กกว่าที่เตรียมได้บนแกรไฟต์ และ คาร์บอนไจแกนติก เนื่องจากแกรไฟต์มีพื้นที่ผิวต่ำจึงมีโอกาสในที่จะเกิดการรวมตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้ที่บริเวณพื้นผิวภายนอก ส่วนของคาร์บอนไจแกนติกเกิดจากการที่คาร์บอนไจแกนติกมีขนาดรูพรุนที่เล็กมากทำให้การเข้าถึงรูพรุนขนาดเล็กเกิดได้ยากทำให้เกิดการรวมตัวกันที่ผิวภายนอก [Rodriguez-Reinoso,1998]

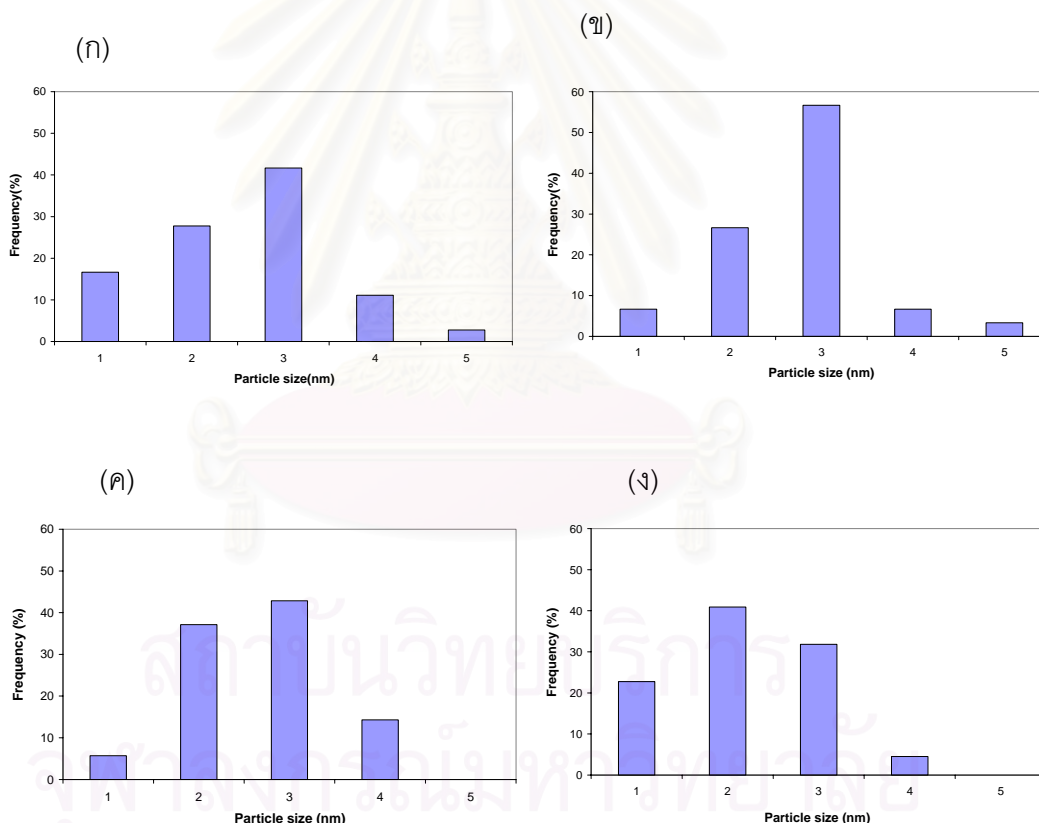
ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Mean Pt particle size (d,nm)	Metallic Surface area (m ² /g)
20 wt.%Pt/Graphite	3.23	84.45
20 wt.%Pt/Carbon gigantic	3.19	87.89
20 wt.%Pt/Carbon TPI	3.09	91.03
20 wt.%Pt/Vulcan	2.75	101.95

4.1.2.3 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับจะมีความสำคัญต่อความว่องไว (activity) ในการเกิดปฏิกิริยา คือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวมาก ทำให้พื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยามีเพิ่มขึ้นจากอะตอมที่ส่วนมุม (corner) และขอบ (edge) ของอนุภาคโลหะ

ในการทดลองได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Transmission Electron microscope เพื่อหาการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไจแกนติก, (ค) คาร์บอนทีพีไอ และ (ง) Vulcan XC-72

จากรูปที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนคาร์บอนทีพีไอมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 2-3 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาบน Vulcan XC-72 มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1-3 นาโนเมตร และคาร์บอนไจแกนติกมีการกระจายตัวของ

ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2-3 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนแกรไฟต์ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 1-3 นาโนเมตร เนื่องจากการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับขึ้นอยู่กับทั้งสมบัติทางกายภาพ เช่นพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนและสมบัติทางด้านเคมีของตัวรองรับ เช่น หมู่ฟังก์ชันของพื้นผิวคาร์บอน [Rodriguez-Reinoso,1998]

4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับนั้นมีขั้นตอนที่ต้องเผาไล่สิ่งเจือปนออก โดยในการทดลองจะทำการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

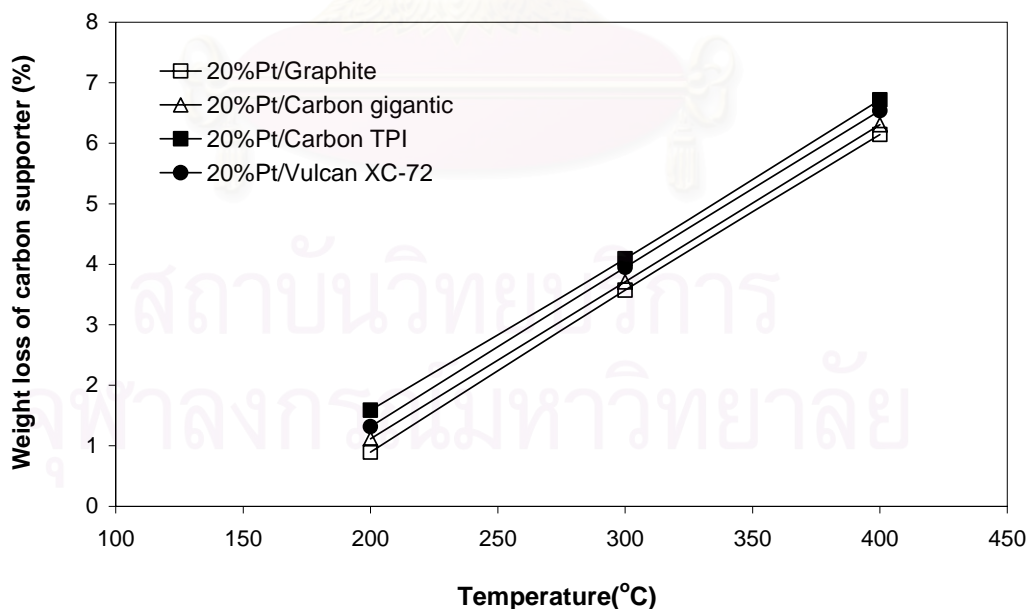
4.2.1 น้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไล่สิ่งเจือปนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะของอุณหภูมิที่เหมาะสมเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้จึงได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200, 300, 400, 600 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการทดลองได้ทำการศึกษาผลที่เกิดขึ้นโดยเลือกตัวรองรับแกรไฟต์และคาร์บอนทีพีไอ ซึ่งมีโครงสร้างแตกต่างกัน 2 ลักษณะ คือ โครงสร้างแบบแกรไฟต์และโครงสร้างแบบคาร์บอนแบล็ค ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผات่อน้ำหนักตัวรองรับที่มีโครงสร้างต่างกัน

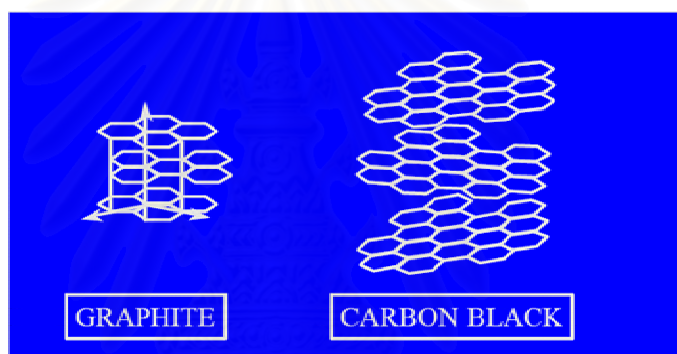
Temperature (°C)	น้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (%)	
	20 wt.%Pt/Graphite	20 wt.%Pt/Carbon TPI
200	0.90	1.59
300	3.57	4.10
400	6.14	6.72
600	62.49	65.74
800	94.25	98.01

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไล่สิ่งเจือปนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200-400 องศาเซลเซียส น้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวรองรับมีไม่มากนัก แต่เมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นระหว่าง 600- 800 องศาเซลเซียส จะพบว่าน้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวรองรับมีค่ามากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด น้ำหนักของตัวรองรับที่ลดลงเกิดจากการที่คาร์บอนถูกออกซิไดซ์จากออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นอุณหภูมิที่จะนำมาใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจึงควรอยู่ในช่วง 200 – 400 องศาเซลเซียส ดังนั้นในการทดลองเพื่อให้เกิดการสูญเสียปริมาณคาร์บอนน้อยที่สุด จึงได้ทำการเผาตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด คือ แกร์ไฟต์, คาร์บอนไจแกนติก, คาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72 ที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อใช้ตัวรองรับต่างชนิดกันน้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวรองรับมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น สังเกตได้ว่าตัวรองรับที่มีโครงสร้างลักษณะเดียวกันจะให้ผลของน้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวรองรับที่ใกล้เคียงกันดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาบนแกร์ไฟต์มีการสูญเสียไปของตัวรองรับต่อน้ำหนักตัวรับก่อนเผาใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนไจแกนติก ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนทีพีไอนั้นจะมีการสูญเสียไปของตัวรองรับต่อน้ำหนักตัวรองรับก่อนเผาใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาบน Vulcan XC-72



รูปที่ 4.7 แสดงอัตราส่วนน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับก่อนเผาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีโครงสร้างต่างชนิดกันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีโครงสร้างแบบแกรไฟต์นั้นมีการสูญเสียไปของตัวรองรับต่อน้ำหนักตัวรองรับก่อนเผาลดลงน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีโครงสร้างแบบคาร์บอนแบล็ค เนื่องจากโครงสร้างของแกรไฟต์มีความแข็งแรงมากกว่าโครงสร้างของคาร์บอนแบล็คดังแสดงในรูป 4.8 ซึ่งจะเห็นว่าลักษณะโครงสร้างของแกรไฟต์เป็นโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูงทำให้มีความแข็งแรงมากกว่าโครงสร้างที่ค่อนข้างไม่เป็นระเบียบของคาร์บอนแบล็ค จากเหตุผลดังกล่าวทำให้แกรไฟต์มีเสถียรภาพด้านความร้อน (thermal stability) ที่ดีกว่าคาร์บอนแบล็ค ในขณะเดียวกันก็ทำให้ปริมาณน้ำหนักร่างตัวของตัวรองรับแกรไฟต์และคาร์บอนไอแกนติกในการทดลองมีสูญเสียไปน้อยกว่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนคาร์บอนที่พีไอและ Vulcan XC-72



รูปที่ 4.8 โครงสร้างอะตอมของแกรไฟต์และคาร์บอนแบล็ค [Accorsi, 1999]

4.2.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยวิธีดูดซับแก๊สไนโตรเจน แสดงผลดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Temperature (°C)	Surface area (m ² /g)			
	Graphite	Carbon gigantic	Carbon TPI	Vulcan XC-72
200	10.02	673.81	83.55	89.97
300	8.82	627.50	80.58	86.36
400	7.45	603.24	79.31	84.76

จากตารางที่ 4.5 แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แสดงว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาทำให้ผนังของคาร์บอนบางส่วนถูกทำลายด้วยความร้อนทำให้รูพรุนขนาดเล็กมีขนาดใหญ่ขึ้น เป็นสาเหตุให้พื้นที่ผิวลดลง

4.2.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการทดลองได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ Vulcan XC-72 เป็นตัวแทน เนื่องจากมีสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 2.75 นาโนเมตร เป็น 2.83 นาโนเมตร แสดงว่าอุณหภูมิทำให้เกิดการรวมตัว (sintering) ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในบริเวณข้างเคียง เกิดเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นเป็นผลให้พื้นที่ผิวโลหะลดลงเล็กน้อย

ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

Temperature(°C)	Mean Pt particle size (d,nm)	Metallic Surface area (m ² /g)
uncalcine	2.75	101.95
200	2.78	100.85
300	2.80	100.13
400	2.83	98.38

4.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

การเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตรอน นั้นมีหลายวิธีด้วยกัน แต่สำหรับในการทดลองนี้จะใช้วิธี เพนทิง โดยอ้างอิงภาวะการทดลองที่ใช้ อ้างอิงถึงงานวิจัยของ สุกัญญา ทองคำ, 2547 ซึ่งทำการศึกษาริมาณของเนฟิออนและเทพลอน

ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า โดยพบว่าปริมาณเนฟลอนที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าอยู่ในช่วง 1.5-3.0 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (เทียบเท่ากับสารละลายเนฟลอนเข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ปริมาตร 0.17-0.35 มิลลิลิตร) และปริมาณเทฟลอนที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าอยู่ในช่วง 1.5 – 3 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (เทียบเท่ากับสารละลายเทฟลอนความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ปริมาตร 5-10 ไมโครลิตร)

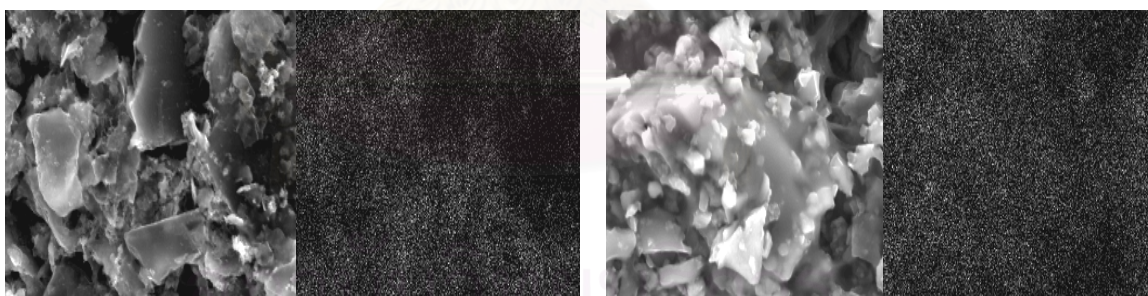
ดังนั้นในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจึงได้นำสภาวะดังกล่าวมาใช้ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้า จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์สมบัติ เช่น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ความหนาของขั้วไฟฟ้า สภาพต้านทานไฟฟ้า เป็นต้น

4.3.1 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า

การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าสามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.9 จากรูปแสดงการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่างชนิดกัน

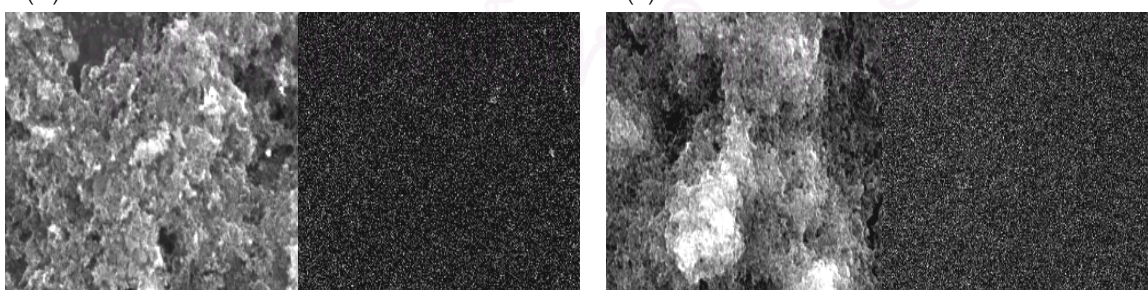
(ก)

(ข)



(ค)

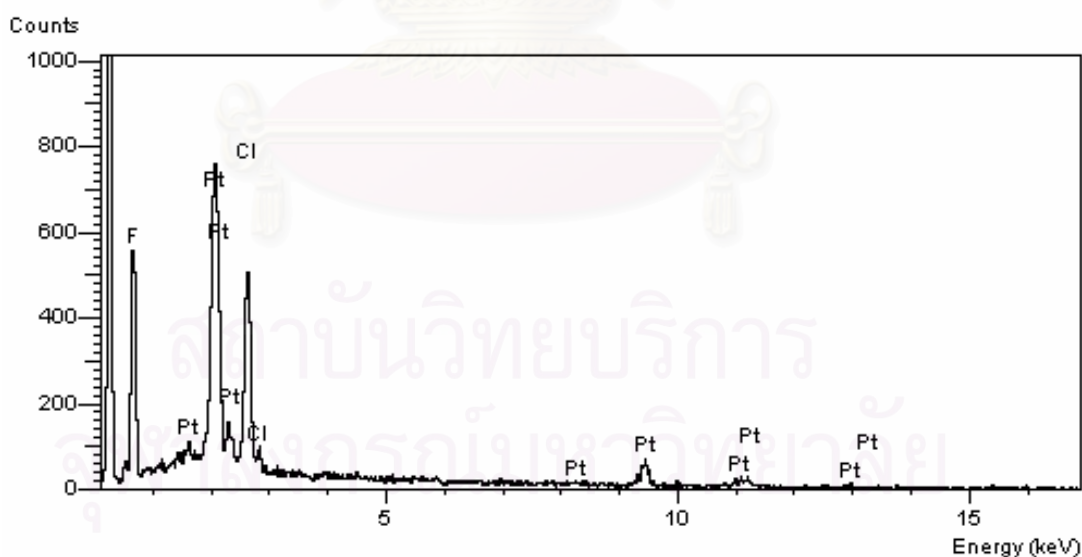
(ง)



รูปที่ 4.9 การวิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไฟเบอร์, (ค) คาร์บอนที่พีไอ และ (ง) Vulcan XC-72

โดยภาพทางซ้ายมือแสดงผิวหน้าของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ ลักษณะผิวหน้าของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าแสดงลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกันของตัวรองรับ โดยผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนแกรไฟต์ และคาร์บอนไจแกนติกยังคงมีลักษณะเป็นเกล็ดรูปสี่เหลี่ยมของแกรไฟต์และลักษณะเป็นก้อนหลายเหลี่ยมของคาร์บอนไจแกนติกให้เห็นอย่างชัดเจน ตามลำดับ

ส่วนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนที่พีไอและ Vulcan XC-72 มีลักษณะผิวหน้าที่เรียบขึ้น มีการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากโครงสร้างของคาร์บอนที่พีไอและ Vulcan XC-72 เกิดจากการรวมตัวของอนุภาคคาร์บอนที่มีขนาดเล็กทำให้มีการเชื่อมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีกว่า ภาพขวามือแสดงการกระจายตัวของแพลทินัมบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า จุดสีขาวแสดงตำแหน่งของแพลทินัม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมได้นั้นมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำการตรวจสอบตำแหน่งจุดสีขาวด้วยการวิเคราะห์ธาตุโดยใช้เทคนิค EDX แสดงดังรูปที่ 4.10 ซึ่งประกอบด้วยพีคของแพลทินัม คลอไรด์ และฟลูออรีน ที่มาจากองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้า พีคของแพลทินัมเกิดหลายตำแหน่งเนื่องจากแพลทินัมมีระดับพลังงานที่ต่างกันจึงทำให้เกิดสเปกตรัมได้หลายตำแหน่ง



รูปที่ 4.10 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72

4.3.2 ความหนาของขั้วไฟฟ้า

ความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ขึ้นกับองค์ประกอบต่างๆที่ประกอบเป็นขั้วไฟฟ้า โดยเฉพาะส่วนของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและโพลีเมอร์ โดยทำการวัดความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับชนิดต่างๆที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณคาร์บอนต่างๆ และความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ไม่ผ่านการเผา ที่ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร ผลการทดลอง แสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ไม่ผ่านการเผา

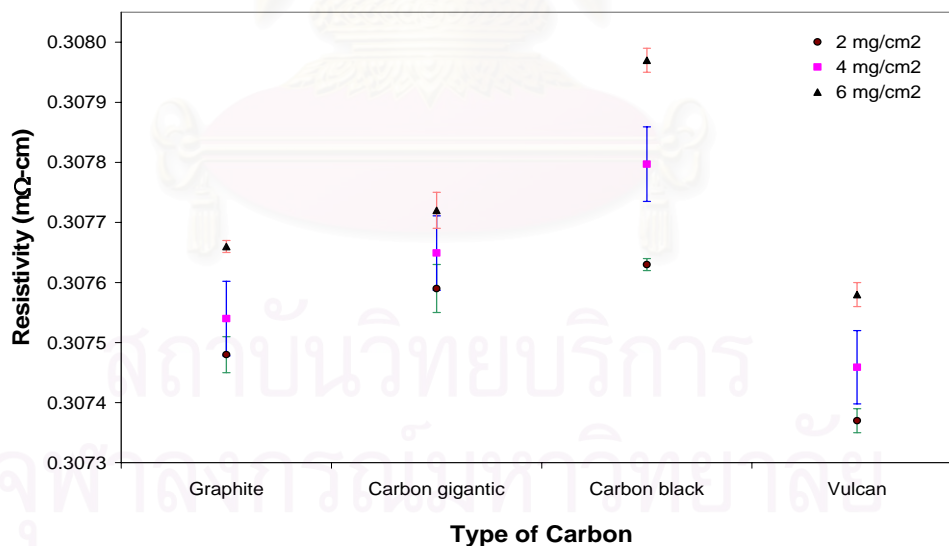
Supporters	Thickness (μm)			
	Supporters loading (mg/cm^2)			20 wt.%Pt/supporter
	2	4	6	
Graphite	240	245	251	241
Carbon gigantic	262	269	277	265
Pt/Carbon TPI	281	291	302	286
Pt/Vulcan XC-72	241	247	253	244

จากตารางที่ 4.7 แสดงความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากตัวรองรับแต่ละชนิด โดยพบว่าความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับแต่ละชนิดมีค่าต่างกัน เนื่องจากคาร์บอนแต่ละชนิดมีความหนาแน่นไม่เท่ากัน เช่น ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากคาร์บอนที่มีความหนาแน่นต่ำ ความหนาของขั้วไฟฟ้าที่ได้ย่อมมากกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากคาร์บอนที่มีความหนาแน่นสูง ความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดเรียงตามลำดับความหนาของขั้วไฟฟ้างี้ แกรไฟต์ < Vulcan XC-72 < คาร์บอนไจแกนติก < คาร์บอนทีพีไอ จากผลการทดลองเมื่อปริมาณตัวรองรับเพิ่มขึ้นค่าความหนาของขั้วไฟฟ้าก็เพิ่มขึ้นด้วย และความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่วิเคราะห์ได้มีความแตกต่างกัน เป็นผลเนื่องมาจากตัวรองรับที่ใช้ สอดคล้องกับความหนาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับ ซึ่งความหนาของขั้วไฟฟ้ามีผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนโปรตอนและการแพร่ผ่านของแก๊ส ส่งผลถึงประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้า

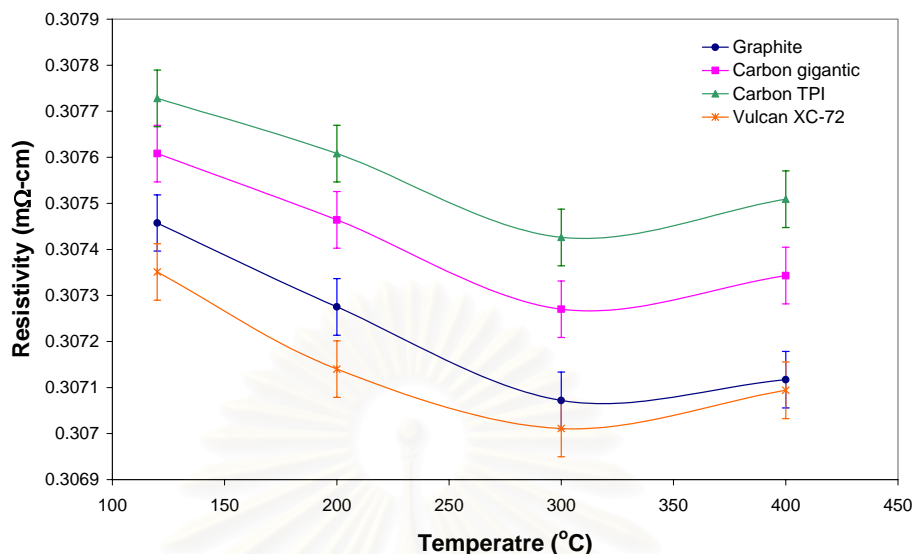
4.3.3 สภาพต้านทานไฟฟ้า

ความต้านทานของขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยความต้านทานที่เกิดจากชั้นแพร่ผ่านของแก๊ส (gas diffusion layer) โดยทั่วไปนิยมใช้กระดาษคาร์บอนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ และความต้านทานที่เกิดจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะมีผลต่อความต้านทานของขั้วไฟฟ้ามากกว่าเนื่องจากเป็นส่วนที่ประกอบด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่สามารถนำไฟฟ้าได้ และ โพลีเมอร์ที่ไม่นำไฟฟ้า

ในการทดลองได้ทำการศึกษาค่าของตัวรองรับที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสภาพต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ โดยนำตัวรองรับที่ไม่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยามาเตรียมขั้วไฟฟ้าแล้วทำการวัดสภาพต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค van der Pauw ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ที่ปริมาณคาร์บอนต่างๆกัน คือ 2 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร 4 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร และ 6 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.11 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับต่างชนิดกันโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ปริมาณคาร์บอนเท่ากับ 2, 4 และ 6 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.12 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร

จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับต่างชนิดกันจะให้ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่แตกต่างกัน โดยเรียงตามลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ Vulcan XC-72 < แกรไฟต์ < คาร์บอนไนโอเจนติก < คาร์บอนทีพีโอ สภาพต้านทานของขั้วไฟฟ้าต่างกันเนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่ต่างกันของตัวรองรับแต่ละชนิดกับความหนาของขั้วไฟฟ้า และจากการทดลองได้ทำการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดที่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผา ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12

จากรูปที่ 4.12 พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผามีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นถึงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเป็น 400 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเผาจะช่วยไล่สิ่งเจือปนทำให้ขั้วไฟฟ้ามีสภาพต้านทานลดลง แต่ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสให้ค่าความต้านทานที่ต่ำกว่าที่ 400 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่ 300 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมเล็กและกระจายตัวได้ดีกว่า (ภาคผนวก ข) โดยขั้วไฟฟ้าที่เตรียมบนตัวรองรับ Vulcan XC-72 มีสภาพความต้านไฟฟ้าต่ำที่สุดวัดได้ 3.0701×10^{-4} โอห์ม-เซนติเมตร และขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนทีพีโอ ที่ไม่ผ่านการเผา (ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส) ให้สภาพต้านทานสูงที่สุด เท่ากับ 3.0773×10^{-4} โอห์ม-เซนติเมตร จะพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบน Vulcan XC-72 ให้ค่าสภาพ

ด้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุด ส่วนบนแกรไฟต์ บนคาร์บอนไอแกนติก และบนคาร์บอนที่พีไอ จะมีค่ามากขึ้นตามลำดับในทุกอุณหภูมิ สอดคล้องกับสภาพด้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4 ประสิทธิภาพของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

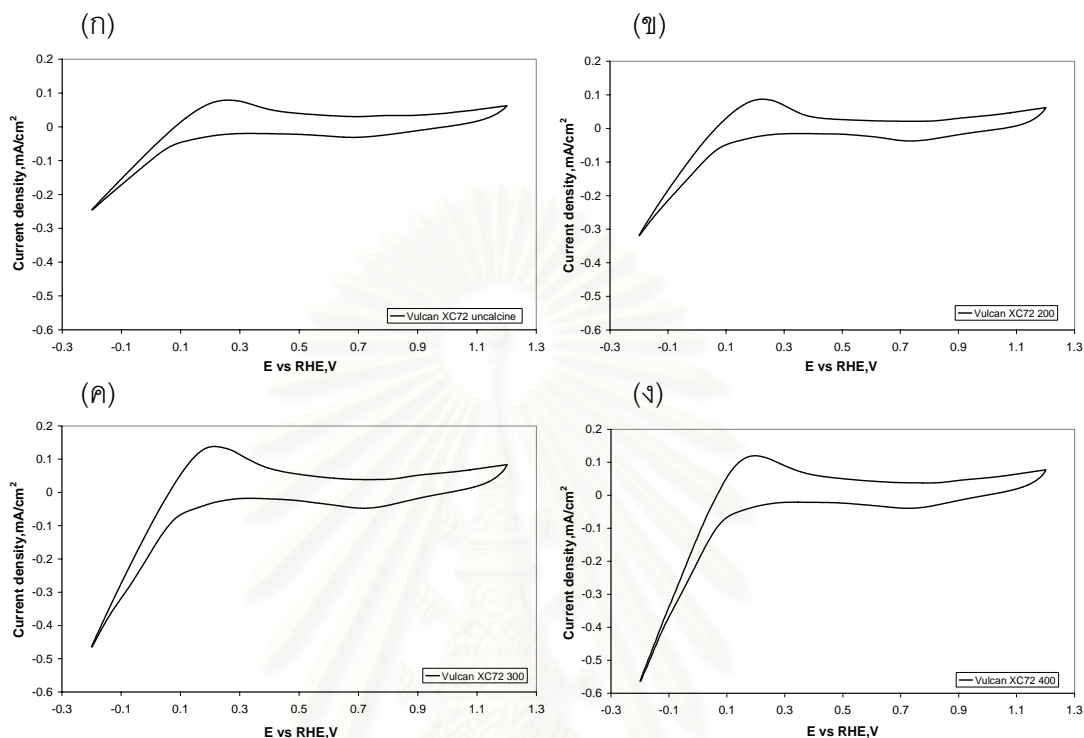
ประสิทธิภาพของการทำงานของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ดำเนินการโดยศึกษา การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับความหนาแน่นกระแสที่ได้จากปฏิกิริยา

4.4.1 ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าโดยการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่ประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด สามารถหาได้โดยทำการทดลองที่ ภาวะอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส โดยทางด้านขั้วแอโนดป้อนแก๊สไฮโดรเจน ด้วยอัตราการไหล 100 sccm ส่วนด้านแคโทดป้อนแก๊สไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหล 100 sccm scan rate 50 mV/S ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.13 จากการทดลองจะพบว่าตำแหน่งการเกิดไฮโดรเจนออกซิเดชันที่ได้จากการทดลองจะเกิดในช่วงความต่างศักย์เท่ากับ 0.1-0.4 โวลต์ การดูดซับ (adsorption) ไฮโดรเจน และการคาย(desorption) ไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้า สามารถคำนวณได้จากประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการคายไฮโดรเจน นั่นคือพื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่งการคายไฮโดรเจน (ภาคผนวก ก-3) ถ้ามีปริมาณจำนวนประจุไฟฟ้ามากหมายถึงพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยามีนีมาก

กราฟที่ได้จากรูปที่ 4.13 สามารถนำมาคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่งการเกิดการคายไฮโดรเจน ผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.8 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบน Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่งการคายไฮโดรเจนมากที่สุด รองลงมาคือที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 200 องศาเซลเซียส และไม่ผ่านการเผาตามลำดับ ซึ่งค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้แสดงถึงพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง ผลการทดลองที่ได้เป็นไปตามแนวโน้มสภาพความต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า สภาพ

ความต้านทานขั้วไฟฟ้าเรียงตามลำดับดังนี้ 300 องศาเซลเซียส < 400 องศาเซลเซียส < 200 องศาเซลเซียส < ไม่ผ่านการเผา

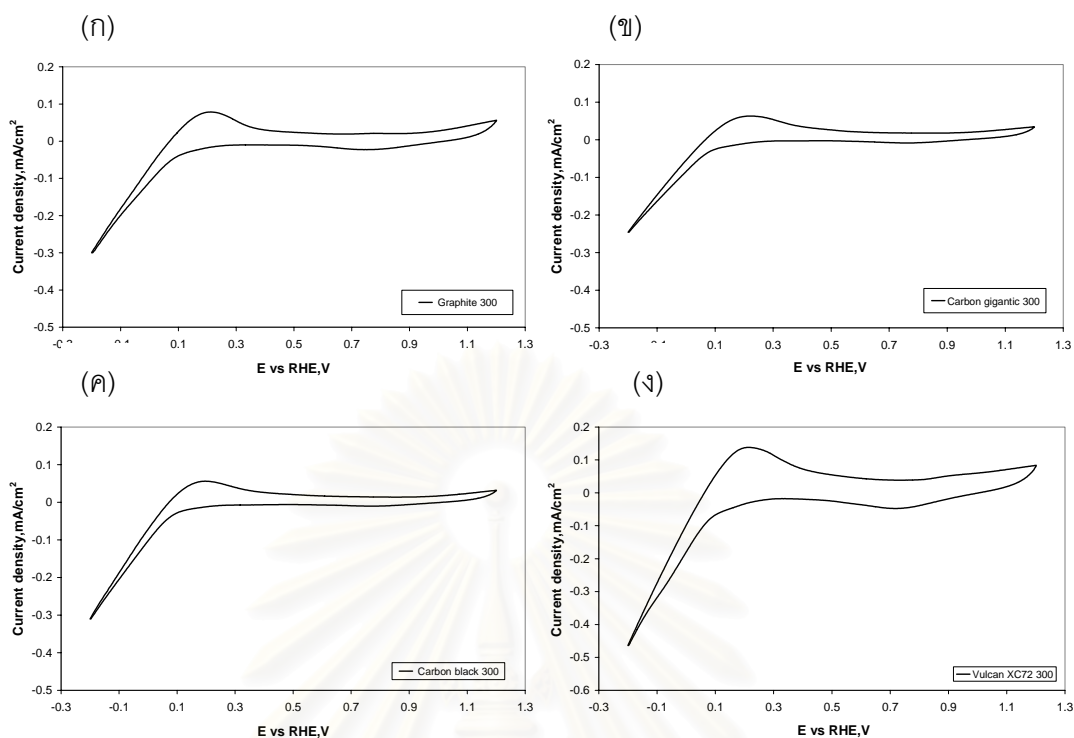


รูปที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์การเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียม 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก) ไม่ผ่านการเผา (ข) 200 องศาเซลเซียส (ค) 300 องศาเซลเซียส (ง) 400 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ปริมาณประจุจากการเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของ MEA ที่เตรียมจาก 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$Q_H(\text{mC}/\text{cm}^2)$
ไม่ผ่านการเผา	0.233
200	0.276
300	0.498
400	0.396

ผลการวิเคราะห์การเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของ MEA ที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด จากรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์การเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่างชนิดกันที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก) แกรไฟต์ (ข) คาร์บอนไจแกนติก (ค) คาร์บอนทีพีไอ (ง) Vulcan XC-72

พื้นที่ใต้กราฟที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนแสดงดังตารางที่ 4.9 สามารถเรียงตามลำดับดังนี้คือ Vulcan XC-72 > แกรไฟต์ > คาร์บอนไจแกนติก > คาร์บอนทีพีไอ ซึ่งผลที่ได้แสดงถึงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรออกซิเดชันของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียม ขั้วที่มีพื้นที่ผิวแพลทินัมมากก็ย่อมเกิดปฏิกิริยาได้ดี

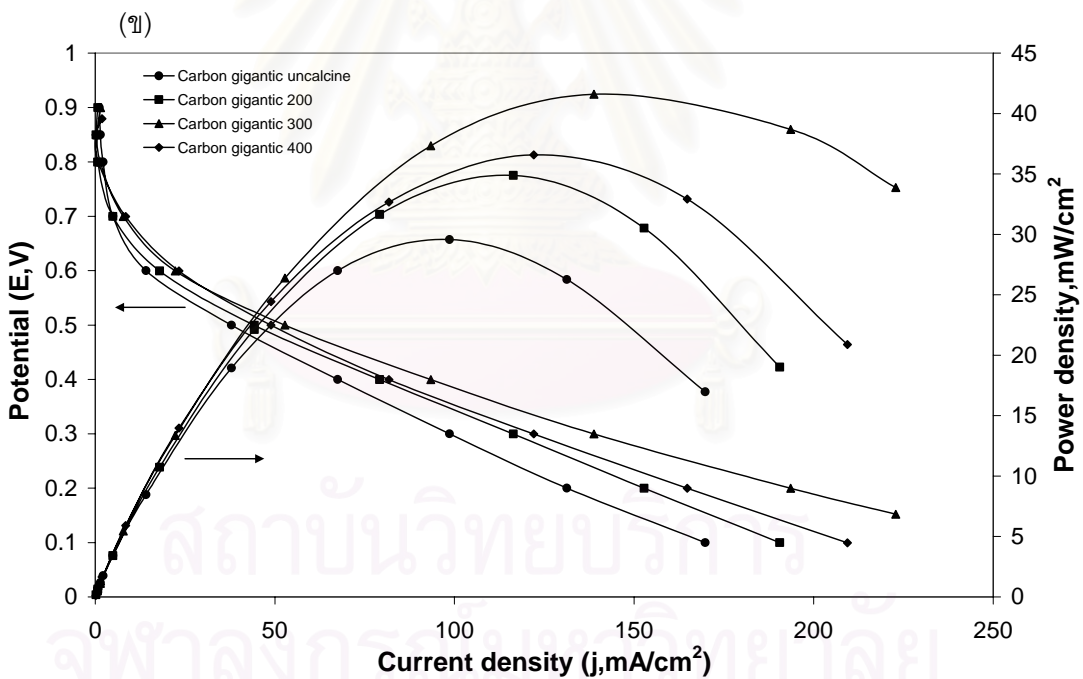
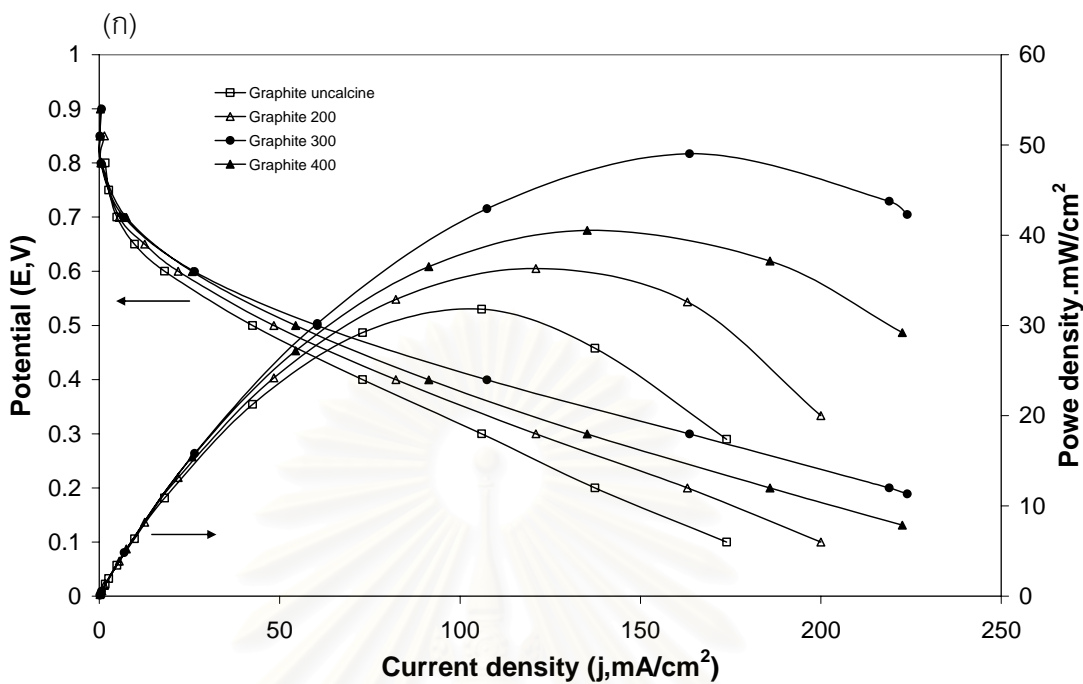
ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry ของ MEA ที่เตรียมจากแพลทินัมบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

Electrode	Q_H (mC/cm ²)
20 wt.%Pt/Graphite	0.246
20 wt.%Pt/Carbon gigantic	0.198
20 wt.%Pt/Carbon TPI	0.192
20 wt.%Pt/Vulcan XC-72	0.498

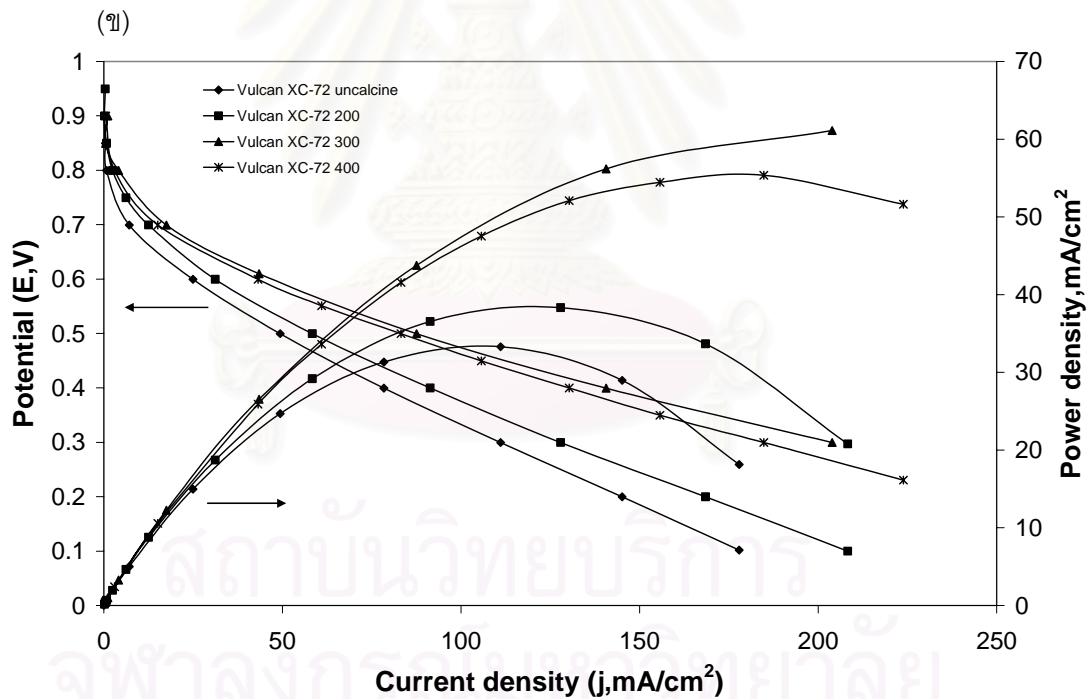
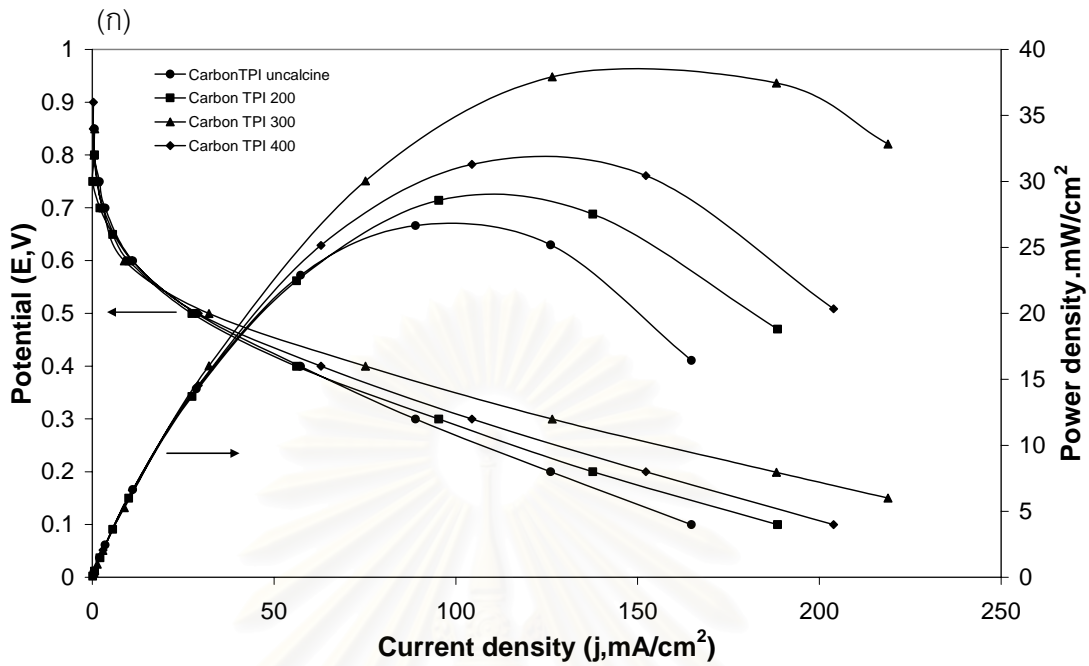
4.4.2 ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแส (โพลาริเซชัน)

ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นศึกษาจากความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแส โดยนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากตัวรองรับที่แตกต่างกันมาประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) และนำไปวัดค่าความหนาแน่นกระแสที่ความต่างศักย์ต่างๆ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.15 โดยภาวะที่ใช้ในการทดลองอ้างอิงถึงงานวิจัยของ พัฒนพงษ์ สงวนรักษ์, 2545 ซึ่งทำการศึกษาดังตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าภาวะที่เหมาะสมคือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 10 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 80 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงที่ 60 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ

ประสิทธิภาพการทำงานของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ที่ประกอบขึ้นจากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ แสดงผลดังรูปที่ 4.15 และ 4.16 พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ให้ความหนาแน่นกระแสสูงที่สุด รองลงมาเป็นที่ 400, 200 องศาเซลเซียส และไม่ผ่านการเผา ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับความต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าในหัวข้อที่ 4.3.3 ประสิทธิภาพของการทำงานของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดเพิ่มขึ้นเมื่อสภาพความต้านทานขั้วไฟฟ้าลดลง สภาพต้านทานไฟฟ้าก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า เนื่องจากความต้านทานที่เกิดขึ้นนั้นส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้า และส่งผลถึงค่าความหนาแน่นกระแสของเซลล์เชื้อเพลิง แต่จะเห็นว่าเส้นกราฟที่อุณหภูมิ 200 และไม่ผ่านการเผามีความชันมากในช่วงการเกิดโพลาริเซชันจากความต้านทาน (Ohmic loss) เนื่องจากความหนาแน่นของขั้วไฟฟ้าและสิ่งเจือปนทำให้เกิดความต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแส

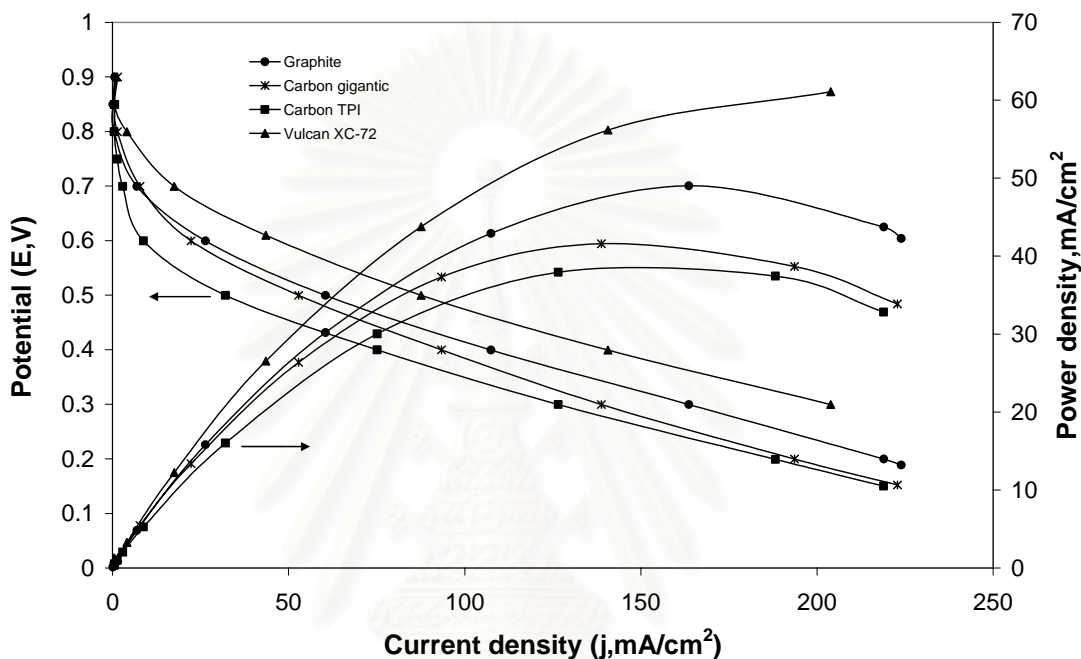


รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200, 300, 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผา ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก) แกรไฟต์, (ข) คาร์บอนไอแกนติก



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200, 300, 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผา ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร (ก) คาร์บอนทีพีไอ, (ข) Vulcan XC-72

ในการทดลองได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่างชนิดกันที่ผ่านการเผาที่ 300 องศาเซลเซียสเนื่องจากที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ขั้วไฟฟ้าให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดในทุกชนิดของตัวรองรับ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆที่ผ่านการเผาที่ 300 องศาเซลเซียส ปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร

โดยพบว่าเมื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่แตกต่างกันจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่ต่างกัน โดยจากการทดลองขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบน Vulcan XC-72 จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงที่สุด รองลงมาเป็นขั้วไฟฟ้าที่เตรียมบนแกรไฟต์ คาร์บอนไอแกนติก และคาร์บอนทีพีไอ ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับสภาพต้านทานของขั้วไฟฟ้า แต่จะเห็นว่ากราฟที่ได้ของคาร์บอนทีพีไอจะมีความชันมากในช่วงที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงหรือในช่วงที่เกิดโพลาไรเซชันทางเคมี ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าของคาร์บอนทีพีไอเกิดได้ช้ากว่าเนื่องจากพื้นที่ผิวที่สามารถเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัมมีปริมาณน้อย สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในหัวข้อที่ 4.4.1

นำผลการทดลองที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์มาสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.17 และหาค่าความหนาแน่นสูงสุดของกำลังไฟฟ้า ($Power_{max}$) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.10 จากตารางพบว่าหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงที่สุดเท่ากับ 61.10 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตรและ 20 wt.%Pt/Graphite, 20 wt.%Pt/Carbon gigantic และ 20 wt.%Pt/Carbon TPI ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับค่าสภาพต้านทานของขั้วไฟฟ้า และพื้นที่ผิวของแพลทินัมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 4.10 ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

Catalyst	Power (mW/cm ²)
20 wt.%Pt/Graphite	49.04
20 wt.%Pt/Carbon gigantic	41.59
20 wt.%Pt/Carbon TPI	37.94
20 wt.%Pt/Vulcan XC-72	61.10

4.4.3 ผลของปริมาณคาร์บอนที่แตกต่างกัน

โดยในการทดลองได้ทำการเลือกเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ Vulcan XC-72 เนื่องจากเป็นตัวรองรับที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวสูงและมีขนาดเล็ก และเมื่อนำไปเตรียมขั้วไฟฟ้ามักมีประสิทธิภาพสูง ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมจากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาข้างต้น โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

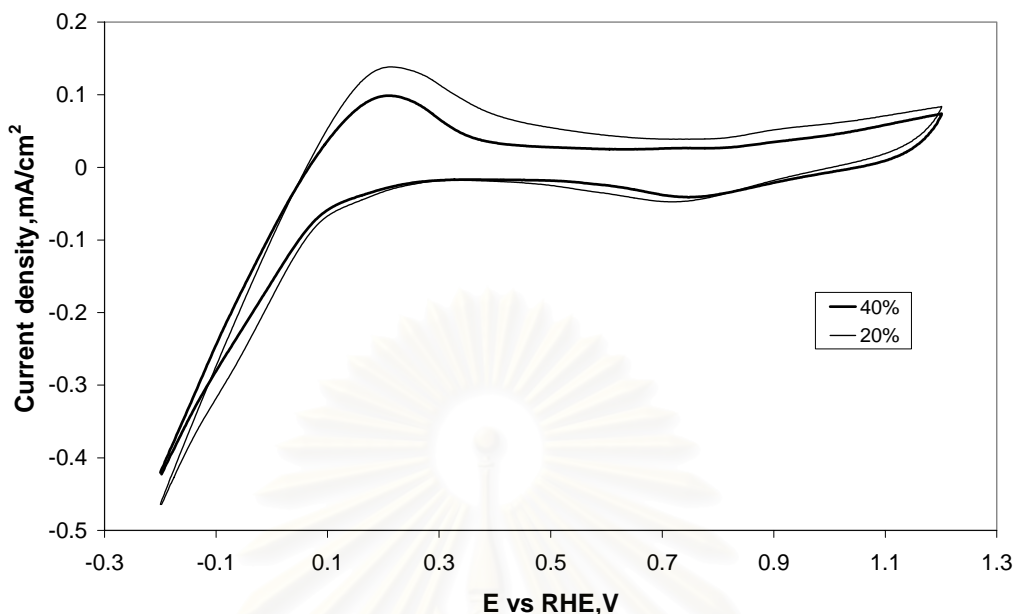
จากผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4.11 พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณร้อยละของแพลทินัมเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณแพลทินัมมากขึ้นแต่พื้นที่ผิวของตัวรองรับที่ช่วยในการกระจายตัวลดลงทำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคแพลทินัม สอดคล้องกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope (TEM) ที่พบว่าที่ปริมาณร้อยละแพลทินัมเพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมใหญ่ขึ้น ทำให้

พื้นที่ผิวของแพลทินัมลดลง และเมื่อนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าพบว่าขั้วที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นน้อยที่สุดเนื่องจากมีปริมาณตัวรองรับน้อยกว่าเมื่อเตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แต่ที่ปริมาณแพลทินัมร้อยละ 5 โดยน้ำหนักไม่สามารถเตรียมขั้วได้เนื่องจากตัวรองรับมีปริมาณมากทำให้เกิดการแตกและหลุดร่อนของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้าที่ได้นำไปอัดเป็น MEA เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้า แสดงผลดังรูปที่ 4.18

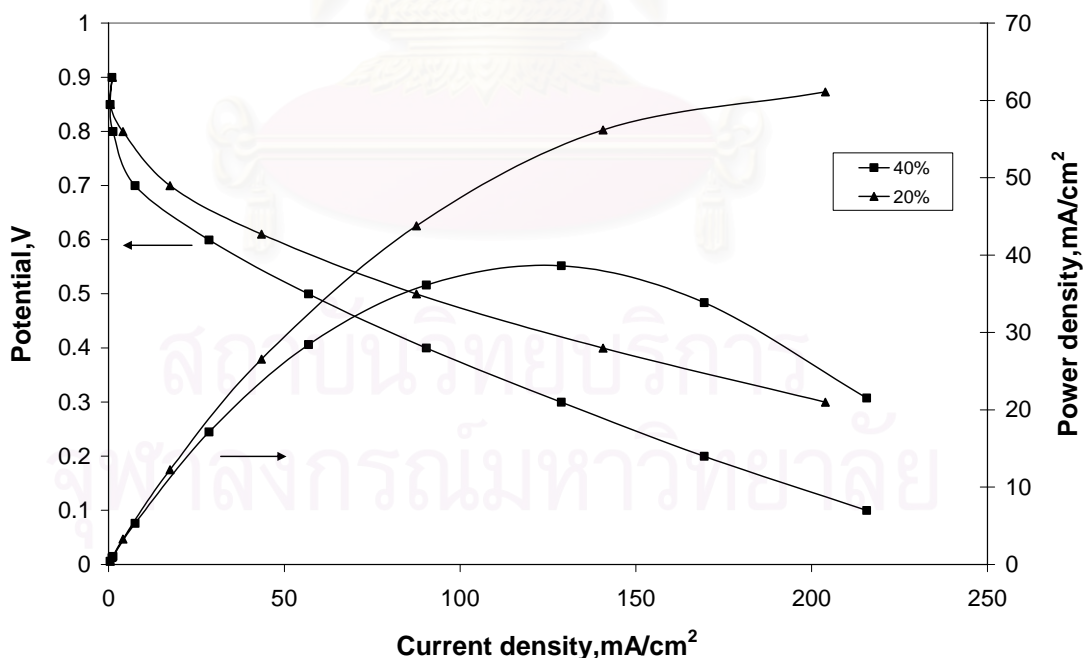
ตารางที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก และสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ที่ปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	5 wt.%	20 wt.%	40 wt.%
surface area	106.52	86.36	73.94
Pt particle size (nm)	2.68	2.75	3.14
Metal surface area	104.62	101.95	89.29
สมบัติของขั้วไฟฟ้า			
Thickness (μm)	-	243.2	240.1
Resistivity ($\text{m}\Omega\text{-cm}$)	-	0.30701	0.30714
Q_{H} (mC/cm^2)	-	0.498	0.286
Power density (mW/cm^2)	-	61.10	38.62

ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าที่ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาคายซับของไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลอง จะเกิดที่ประมาณ 0.0- 0.4 V ค่าประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ที่คำนวณได้เท่ากับ 0.286 มิลลิคูลอมป์/ตารางเซนติเมตร มีค่าน้อยกว่าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แสดงว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัมมากกว่าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ผลที่ได้สอดคล้องกับพื้นที่ผิวโลหะของแพลทินัมในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าสภาพต้านทานของขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์การเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมเท่ากับ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมเท่ากับ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/ตารางเซนติเมตร

จากการทดลองได้ทำการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมเท่ากับ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่าเส้นกราฟของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก มีความชันมากในช่วงของการเกิดโพลาริเซชันทางแคโทด แสดงว่ามีพื้นที่ผิวของแพลทินัมน้อย ส่งผลให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาต่ำและค่าความหนาแน่นกระแสมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับจำนวนประจุที่คำนวณได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก มีค่าเท่ากับ 38.62 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดที่ใช้ในการทดลองคือ แกรไฟต์, คาร์บอนไจแกนติก, คาร์บอนทีพีไอ และ Vulcan XC-72 มีสมบัติทางกายภาพที่ต่างกัน คือพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ คาร์บอนไจแกนติก > Vulcan XC-72 > คาร์บอนทีพีไอ > แกรไฟต์ และมีรูพรุนที่ต่างกันเรียงลำดับตามขนาดของรูพรุนจากมากไปน้อย ได้ดังนี้ แกรไฟต์ > คาร์บอนทีพีไอ > Vulcan XC-72 > คาร์บอนไจแกนติก จะเห็นว่าเมื่อรูพรุนมีขนาดเล็กพื้นที่ผิวที่มาก

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสอดคล้องกับพื้นที่ผิวของตัวรองรับซึ่งเรียงตามลำดับจากพื้นที่ผิวมากไปน้อยได้ดังนี้ คาร์บอนไจแกนติก > Vulcan XC-72 > คาร์บอนทีพีไอ > แกรไฟต์ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ Vulcan XC-72 ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กที่สุดเท่ากับ 2.75 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวโลหะเท่ากับ 101.95 ตารางเมตร/กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรยากาศควรอยู่ในช่วงไม่เกิน 400 องศาเซลเซียส เพราะถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปตัวรองรับคาร์บอนจะสลายตัวไปในปริมาณมาก และจากการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวของแพลทินัมลดลง น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าแล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติการกระจายตัวของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าพบว่ามี การกระจายตัวของแพลทินัมอย่างทั่วถึงบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับทั้ง 4 ชนิด มีเพียงลักษณะพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน สภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่วัดได้มีความแตกต่างกันเมื่อใช้ตัวรองรับต่างกันโดยเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ คาร์บอนทีพีไอ > คาร์บอนไจแกนติก > แกรไฟต์ > Vulcan XC-72 และเมื่อเทียบความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับชนิดเดียวกันแต่เผาที่อุณหภูมิต่างกันให้ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าเรียงตามลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ 300 องศาเซลเซียส > 400 องศาเซลเซียส > 200 องศาเซลเซียส > uncalcine โดยขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับ Vulcan XC-72

ที่ผ่านการเผาที่ 300 องศาเซลเซียส ให้สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดเท่ากับ 3.0701×10^{-4} Ohm-cm

ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อนำไปประกอบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างกันให้ประสิทธิภาพที่ต่างกัน ให้ประสิทธิภาพเรียงตามลำดับนี้คือ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส > 400 องศาเซลเซียส > 200 องศาเซลเซียส > ไม่ผ่านการเผา และได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ เมื่อชนิดของตัวรองรับต่างกันพบว่าขั้วไฟฟ้าที่มีตัวรองรับ Vulcan XC-72 ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด และหน่วยเยื่อแผ่นที่ประกอบขึ้นจากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 61.10 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน นั้นตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีสมบัติทางกายภาพที่ดี เช่น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม และเมื่อนำมาเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าต้องทำให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับคาร์บอนและอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของโปรตอน และอิเล็กตรอนจากผิวหน้าของแพลทินัมได้ ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นในโอกาสต่อไปควรทำการศึกษาปัจจัยอื่นดังนี้

1. ศึกษาผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน
2. ศึกษาชนิดของตัวทำละลายต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน
3. ศึกษาผลของวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีฉีดพ่นว่ามีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้า

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

เกศรา นุตาลัย และคณะ, รายงานการวิจัยการผลิตถ่านกัมมันต์จากดินพุดในห้องปฏิบัติการ, รายงานฉบับที่ 1 โครงการวิจัยที่ ภ30-14 โครงการวิจัยและพัฒนาดินพุดเพื่อประโยชน์ทางอุตสาหกรรม, กรุงเทพมหานคร: สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย.

พัฒนพงษ์ สงวนรักษ์, การออกแบบหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

สมชัย อัครทิวา, ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป, 2546.

สุกัญญา ทองคำ, ผลของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ, เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง, การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1 สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

ภาษาอังกฤษ

Accorsi, J., V. The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene, Cabot Corporation Billerica, Massachusetts, USA, November 18, 1999.

Antolini, E., Passos, R.R., Ticianelli, E.A. Effect of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cell, Journal of Power Sources. 109(2002):477-482.

Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., Packe, T. Carbon as supports for industrial precious metal catalyst, J. Appl Catalyst A: 173(1998):259-271.

EG&G Services Parson, Inc. Fuel cell Handbook 5st edition, U.S. Department of Energy office of Fossil Energy, 2000.

- Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. Preparation of Solid Catalyst, Germany, Wiley & Sons, 1999.
- Frelink, T., Visscher, W., Veen, J.A., R.van. The third anodic hydrogen peak on platinum; subsurface H₂ adsorption. *Electrochimica Acta* 40 (1995):545-549.
- Hoogers, G. Fuel cell Technology Handbook, USA, CRC press, 2003.
- Jordan, L.R., Shukla, A.K., Behring, T., Avery, N.R., Muddle, B.C., Forsyth, M. Diffusion layer parameters influence optimal fuel cell performance, *Journal of Power Sources* 86(2000):250-254.
- Larminie, J., Dicks, A. Fuel cell System Explained, England, John Wiley & Sons, 2000.
- Lee, Han-Kyu., Park, Jong-Ho., Kim, Do-Young., Lee, Tea-Hee. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC, *Journal of Power Sources* 131(2004):200-206.
- Litster, S., McLean, G. PEM fuel cell electrode, *Journal of Power Sources* 130(2004): 61-76.
- Manocha, S., M. Porous carbons, *Sadhana* 28(2003):335-348.
- Nordlund, J., Roessler, N., Lindbergh, G. The influence of electrode morphology on the performance of a DMFC anode, *J.Appl.Electrochem.*32(2002):259-265.
- Park, Gu-Gon., Yang, Tae-Hyun., Yoon, Young -Gi., Lee, Won-Young., Kim, Chang-Soo. Pore size effect of the DMFC catalyst supported on porous materials, *International J. Hydrogen Energy* 28(2003):645-650.
- Passalacqua, E., Squadrito, G., Lufrano, F., Patti, A., Giorgi, L. Effect of the diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cell electrodes, *J.Appl.Electrochem.*31(2001):449-454.
- Patrick, John W. Porosity in carbon: Characterization and Application, London, Edward Arnold, 1995.
- Radovic, L., R. Chemistry and Physics of Carbon, New York, Marcel Dekker, 1998.
- Rodriguez-Reinoso, F. The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysts, *Carbon* 36(1998):159-175.

- Shim, J., Yoo, Duck-Young., Lee, Ju-Seong. Characteristic for electrocatalytic properties and hydrogen-oxygen adsorption of platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell. *Electrochim. Acta* 45(2000):1943-1951.
- Song, J.M., Cha, S.Y., 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.
- Tian, J.H., Wang, F.B., Shan, ZH.Q., Wang, R.J., Zhang, J.Y. Effect of preparation condition of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cell, *J. Appl. Electrochim.* 34(2004):461-467.
- Uchida, M., Fukuoka, Y., Sugawara, U., Eda, N., and Ohta, A. Effect of Microstructure of carbon support in the catalyst layer on the performance of polymer-electrolyte fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* (1996):2245-2252.
- Vielstich, W., Leam, A., Gasteiger, H., A. Handbook of fuel cell-Fundamentals, Technology and Applications, Vol.2: Electrocatalysis, New York: John Willey&Sons,2003.
- Wang, J. Analytical Electrochemistry 2nd edition, New York:John Wiley&Sons,2000.
- Wang, X., Hsing, I-Ming., Yue, P.L. Electrochemical characterization of binary carbon supported electrode in polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources* 96(2001):282-287.
- Yoon, Y.-G., Park, G.-G., Yang, T.-H., Han, J.-H., Lee, W.-Y., Kim, C.-S. Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance, *International J. Hydrogen Energy* 28(2003):657-662.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ก-1 การคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\text{ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (d)} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2}$$

d = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

f_j = จำนวนอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคเท่ากับ d_i

ข้อมูลจากการทดลอง

ตารางที่ ก-1 ขนาดอนุภาคของแพลทินัมบนคาร์บอนที่พีไอที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM

ขนาดอนุภาค (d,nm)	จำนวนอนุภาค (f)
2	16
3	26
4	6

$$d = \frac{(16 \times 2^3) + (26 \times 3^3) + (6 \times 4^3)}{(16 \times 2^2) + (26 \times 3^2) + (6 \times 4^2)} = 3.09 \text{ nm}$$

∴ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา = 3.09 นาโนเมตร

ก-2 การหาพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยตั้งสมมุติฐานว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม

$$\text{หาพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา } (S) = \frac{6000}{\rho d}$$

s = พื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ρ = ความหนาแน่นของโลหะ (แพลทินัม เท่ากับ 21.4 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)

d = ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)

ข้อมูลจากการทดลอง

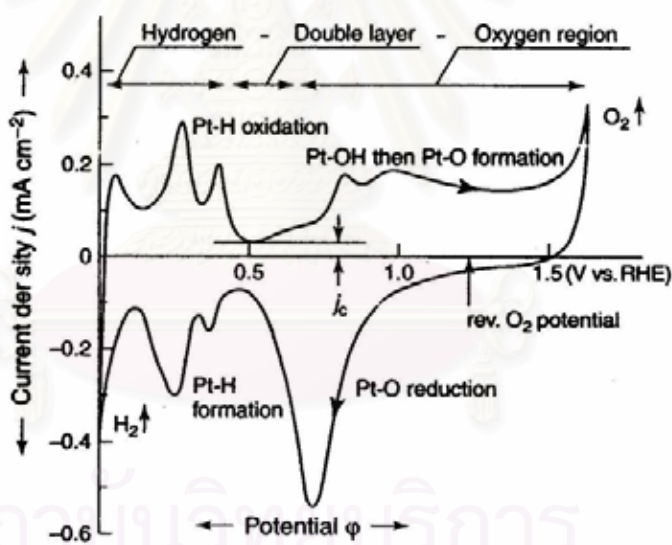
ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมบนคาร์บอนที่พีไอ 3.09 นาโนเมตร

$$s = \frac{6000}{2.14 \times 3.09} = 91.03 \text{ m}^2/\text{g}$$

∴ พื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนที่พีไอเท่ากับ 91.03 ตารางเมตร/กรัม

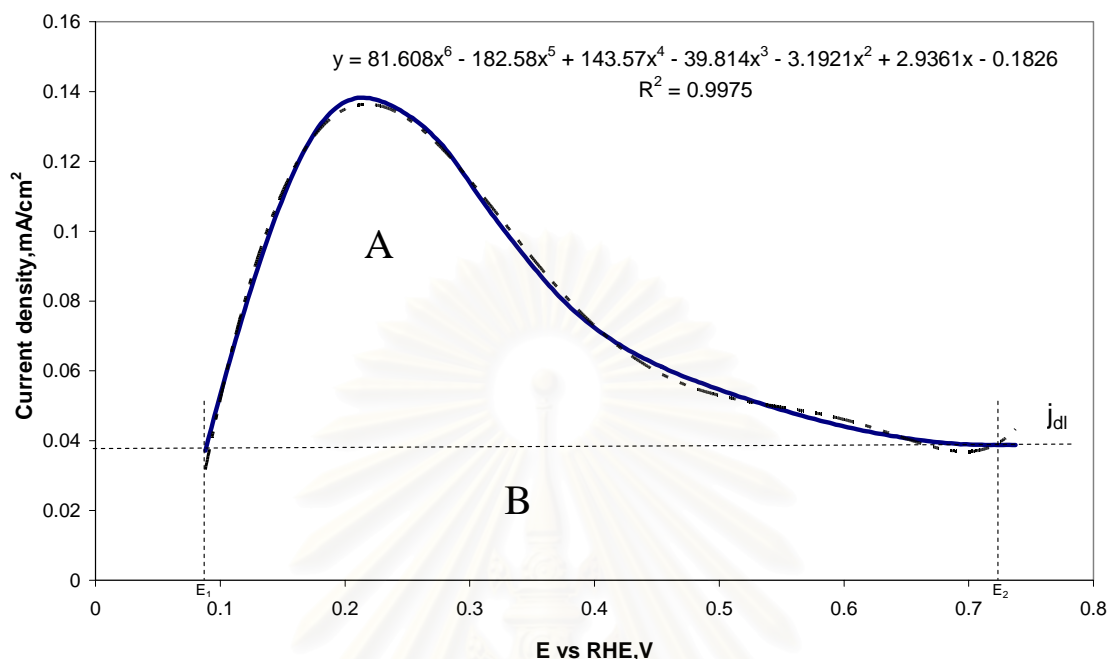
ก-3 การคำนวณจำนวนประจุ (Q_H) จากการวิเคราะห์ Cyclic Voltammetry

การวิเคราะห์ Cyclic Voltammetry เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า เช่น การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ดังรูปที่ ก-1 พบว่าที่ความต่างศักย์ 0.0 – 0.5 V เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Pt-H oxidation) ทำให้ไฮโดรเจนหลุดออกจากผิวหน้าของแพลทินัม ที่ความต่างศักย์ 0.5-0.55 V เป็นบริเวณที่พื้นที่ผิวของแพลทินัมไม่แสดงประจุ เรียกว่า double layer ที่ความต่างศักย์ 0.55-1.6 V ออกซิเจนจะเข้าไปจับกับแพลทินัม (Pt-O formation) เมื่อให้ความต่างศักย์ย้อนกลับโมเลกุลของออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Pt-O reduction) จนกระทั่งค่าความต่างศักย์เท่ากับค่าความต่างศักย์ที่ double layer (0.5-0.55 V) และเมื่อค่าความต่างศักย์ลดลง ไฮโดรเจนจะเข้าไปจับกับแพลทินัม (Pt-H formation) จนถึงความต่างศักย์เท่ากับ 0.0 V



รูปที่ ก-1 Cyclic voltammogram ของแพลทินัมในสารละลาย KOH ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ 20 °C และอัตราการป้อนความต่างศักย์ 100 mV/s [Vielstich, 1998]

การศึกษากการออกซิเดชันของไฮโดรเจน สามารถคำนวณจำนวนประจุที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน โดยพิจารณาที่พื้นที่ใต้พีคที่เกิดการคายซับไฮโดรเจน[Wang, 1995]



รูปที่ ก-2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนภายในเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิงเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 100 sccm อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 100 sccm

$$Q_H = \frac{1}{\nu} \int_{E_1}^{E_2} (j - j_{dl}) dE$$

โดยที่

Q_H = จำนวนประจุไฟฟ้า (C/cm²)

E_1, E_2 = ความต่างศักย์ที่ตำแหน่ง 1 และ 2 (V)

j = ความหนาแน่นกระแส (mA/cm²)

j_{dl} = ความหนาแน่นกระแสที่ double layer (mA/cm²)

ν = อัตราการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ (mV/s)

จากรูป ก-2 พื้นที่ใต้กราฟ ($\int_{E_1}^{E_2} (j - j_{dl}) dE$) หาได้จากการอินทิเกรตสมการเส้นแนวโน้มของพีคการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ในช่วง E_1 ถึง E_2

ข้อมูลการวิเคราะห์ Cyclic voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับ Vulcan XC-72 ที่ผ่านการเผาที่ 300 องศาเซลเซียส มีปริมาณแพลทินัม 1 mg/cm^2

$$\begin{aligned} \text{ความหนาแน่นกระแสที่ double layer} &= 0.038739 \text{ mA/cm}^2 \\ \text{อัตราการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์} &= 5 \times 10^{-2} \text{ V/s} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\begin{aligned} \text{พื้นที่ใต้กราฟที่ต้องการ (A)} &= (\text{พื้นที่ใต้กราฟที่อินทิเกรต}) - (\text{พื้นที่ B}) \\ &= (0.049187) - ((0.038739)(0.7155 - 0.08917)) \\ &= 0.024924 \text{ V} \cdot \text{mA/cm}^2 \end{aligned}$$

ดังนั้น

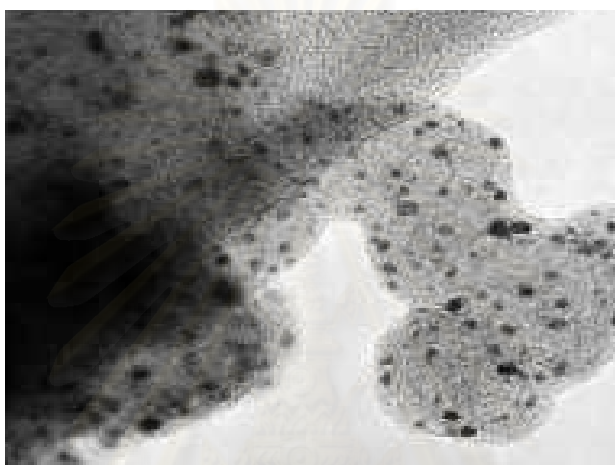
$$\begin{aligned} Q_H &= \frac{\text{Peak area (A)}}{v} \\ &= \frac{0.024924}{50} = 4.9848 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2 \end{aligned}$$

∴ ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีจำนวนประจุ $4.9848 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$

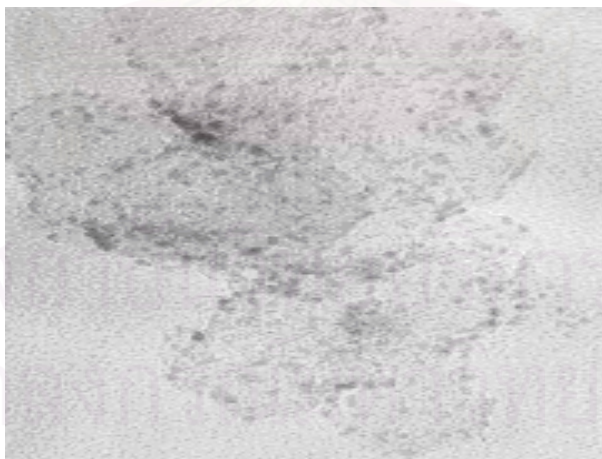
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

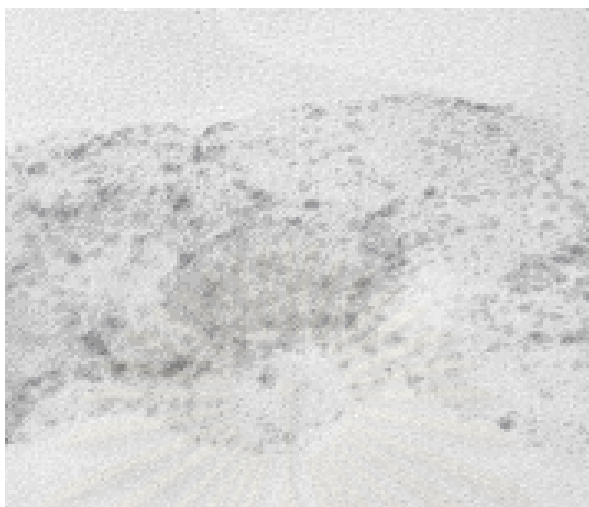
ผลการวิเคราะห์หาขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องTEM



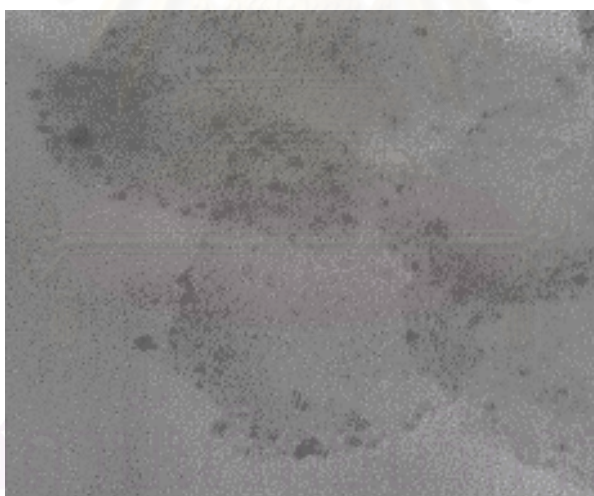
รูปที่ ข1 TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 40 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เมาที่ 300 องศาเซลเซียส



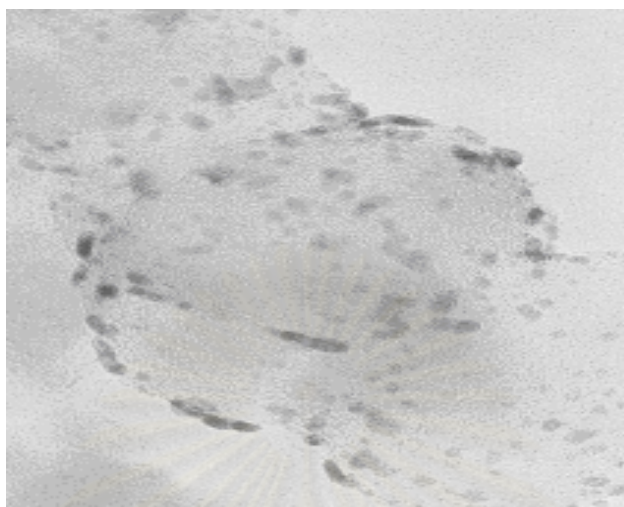
รูปที่ ข2 TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เมาที่ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ ๓3 TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เมาที่ 200 องศาเซลเซียส

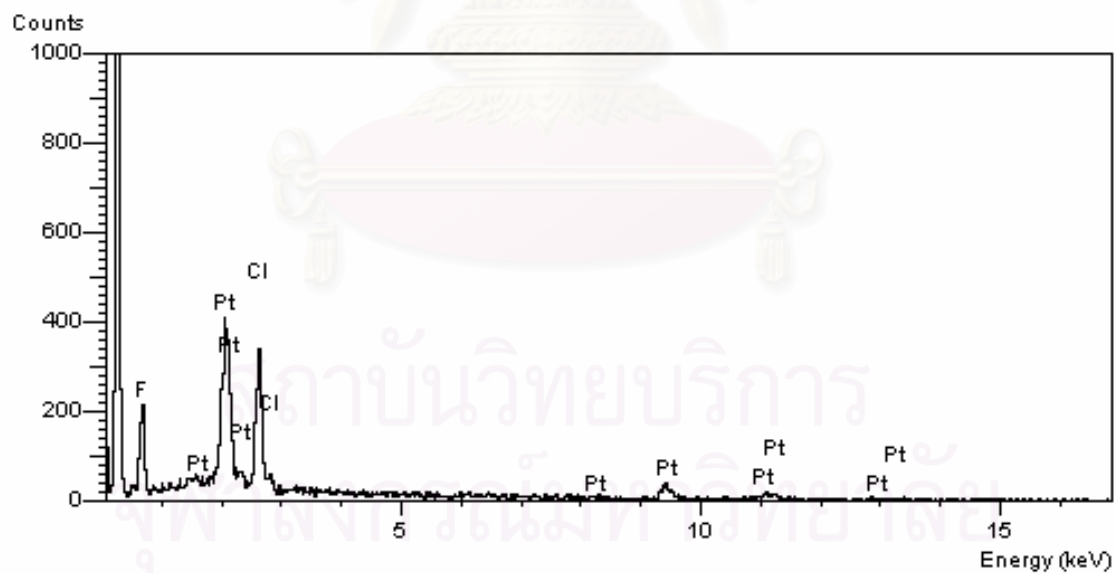


รูปที่ ๓4 TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan XC-72 เมาที่ 300 องศาเซลเซียส

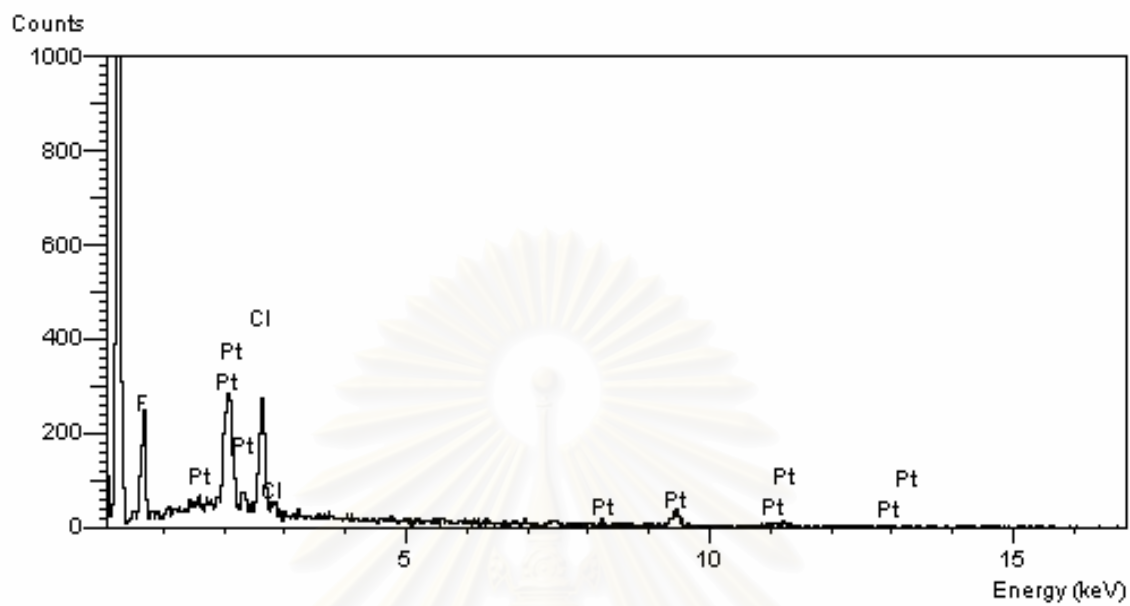


รูปที่ ๗5 TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Pt/Vulcan)จ-72เผาที่ 400 องศาเซลเซียส

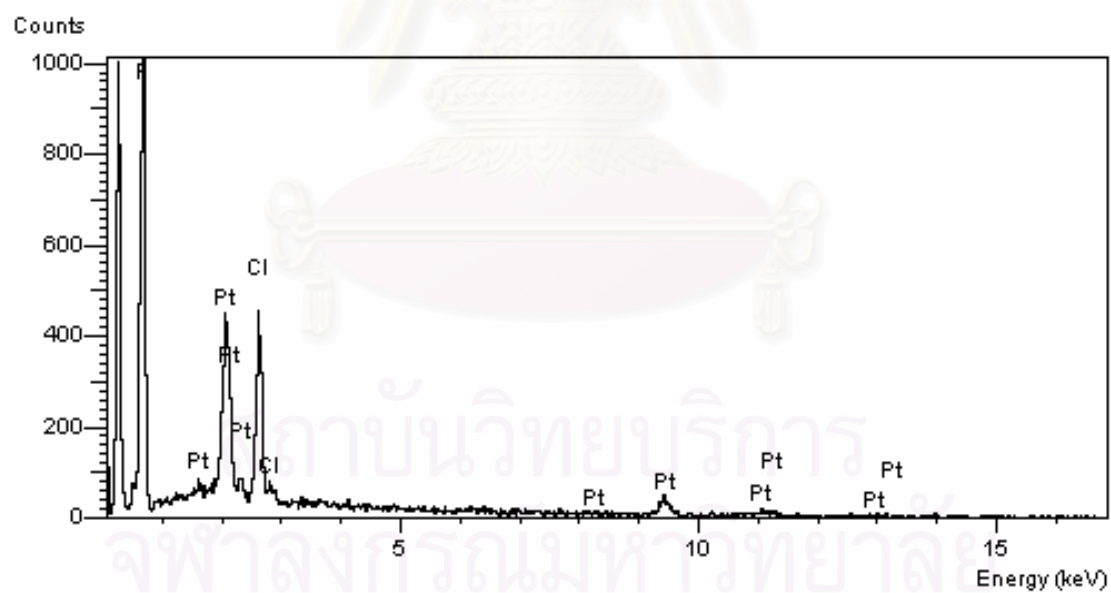
ผลการวิเคราะห์หาตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่อง SEM



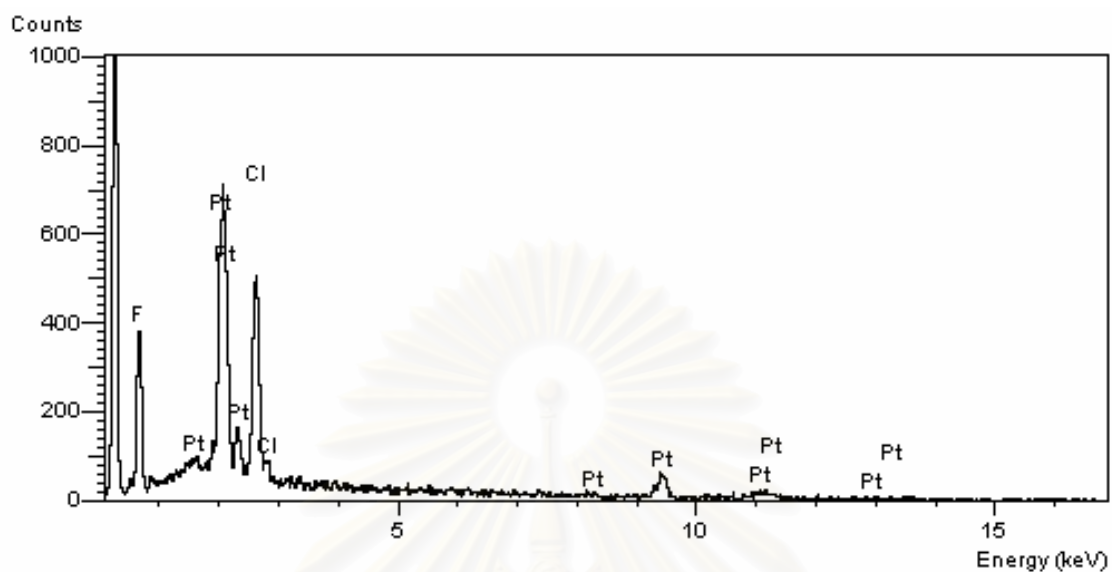
รูปที่ ๗6 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 40 wt.%Pt/Vulcan XC-72



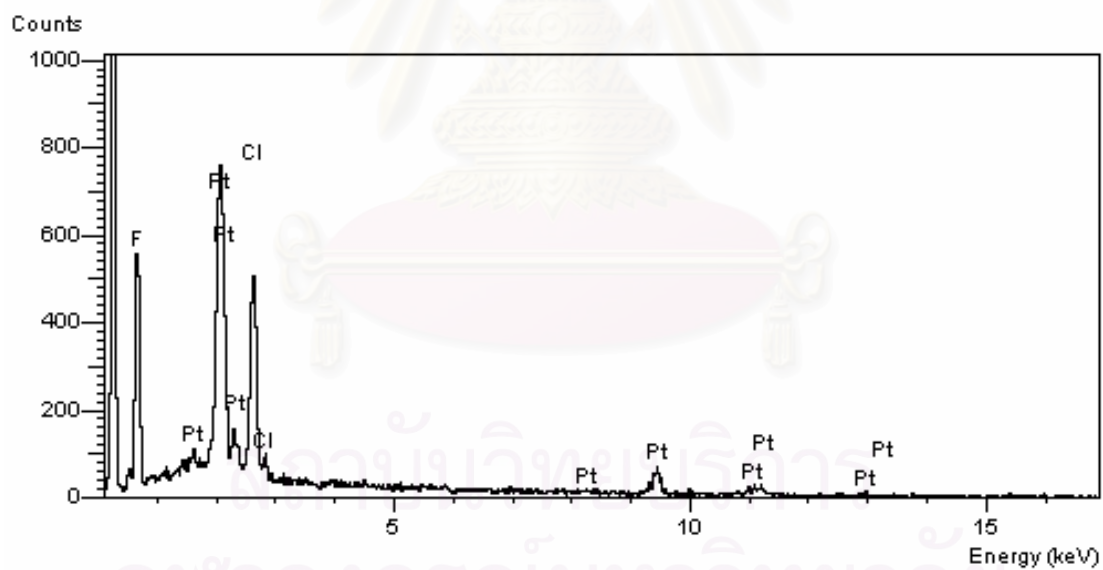
รูปที่ ๑๗ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pt/Graphite



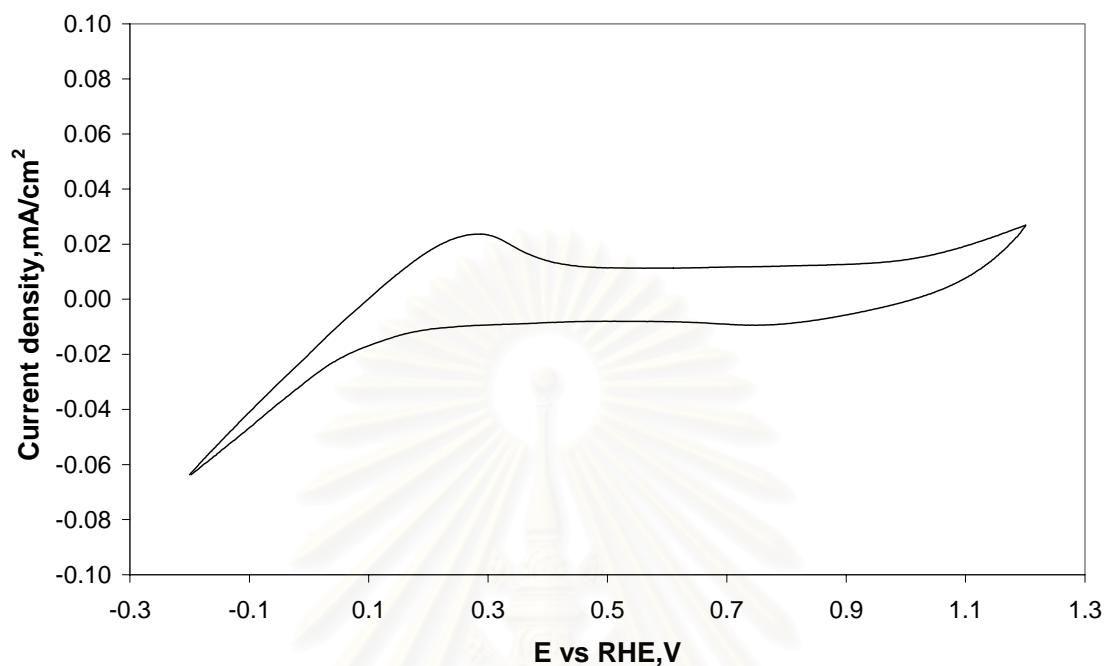
รูปที่ ๑๘ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pt/Carbon gigantic



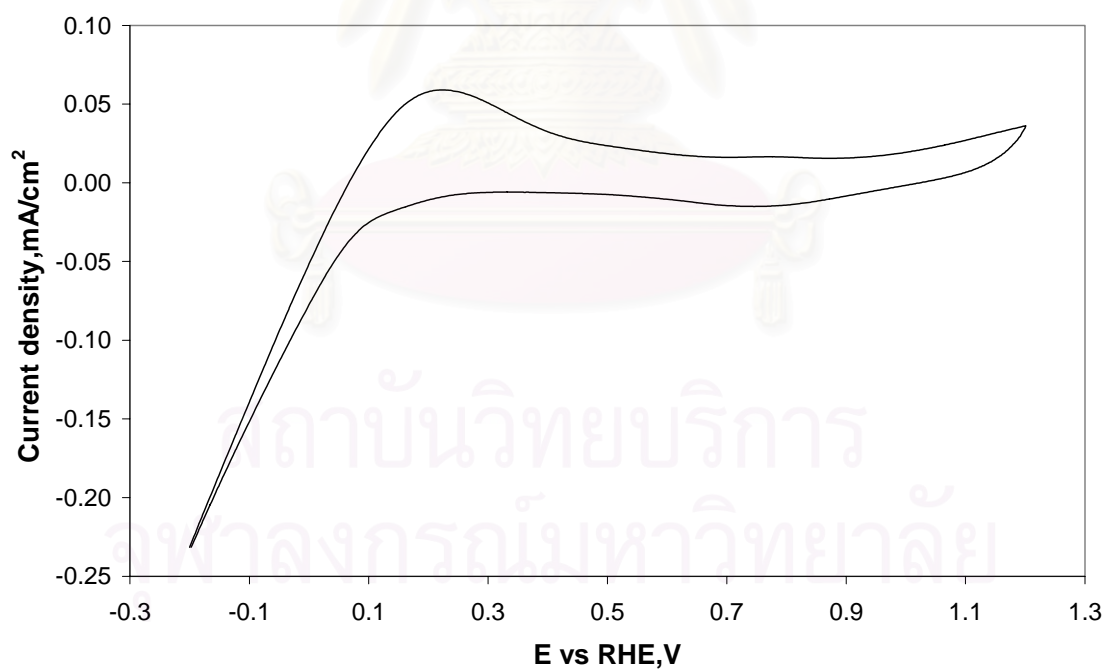
รูปที่ ๙ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pt/Carbon TPI



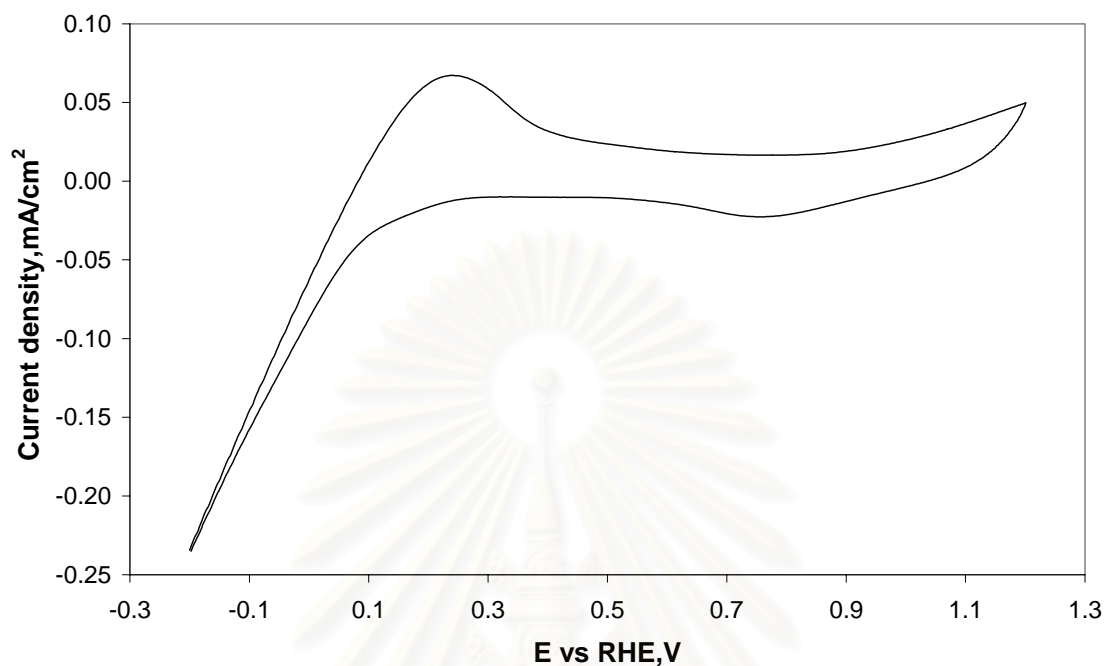
รูปที่ ๑๐ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pt/Vulcan XC-72



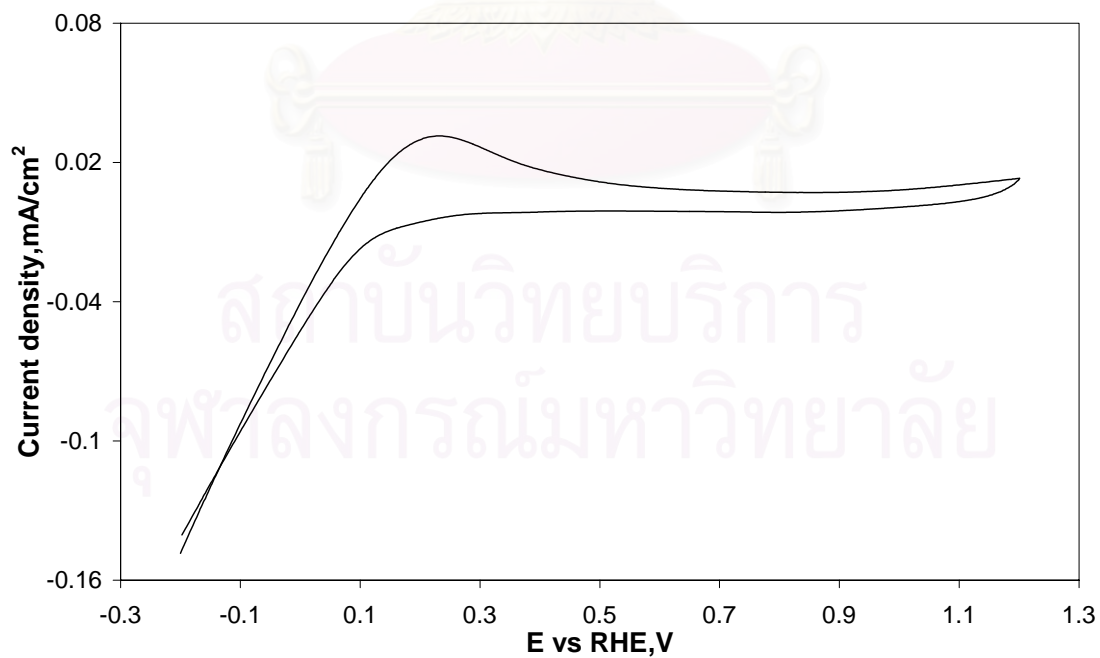
รูปที่ ๑11 Cyclic Voltammery ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Graphite ไม่ผ่านการเผา



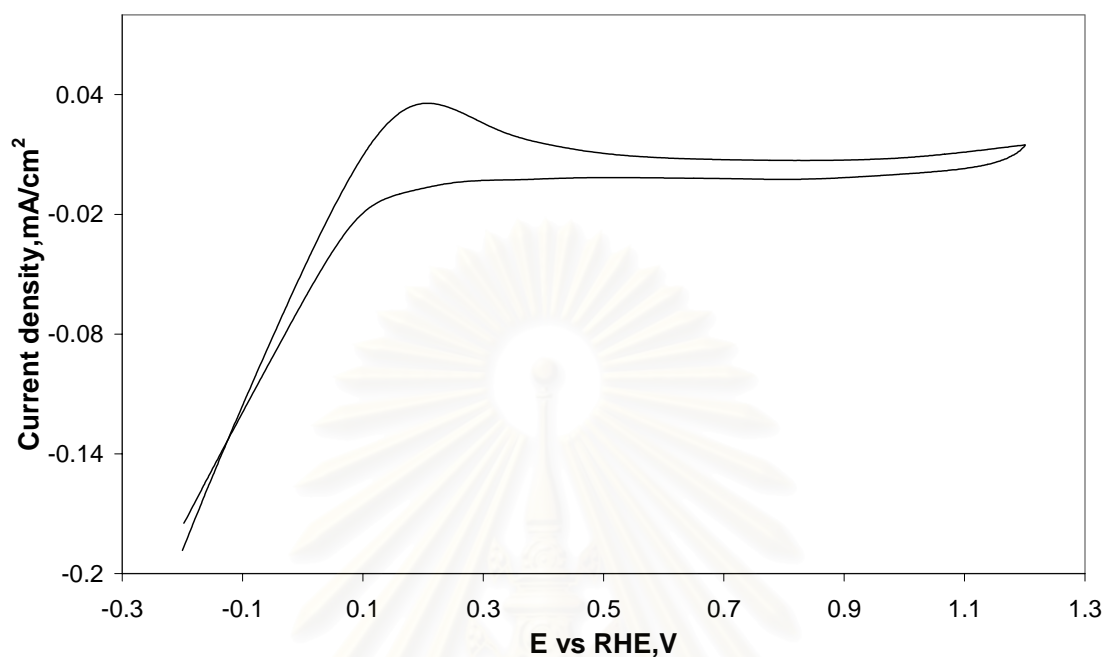
รูปที่ ๑12 Cyclic Voltammery ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Graphite ผ่านการเผาที่ 200 องศาเซลเซียส



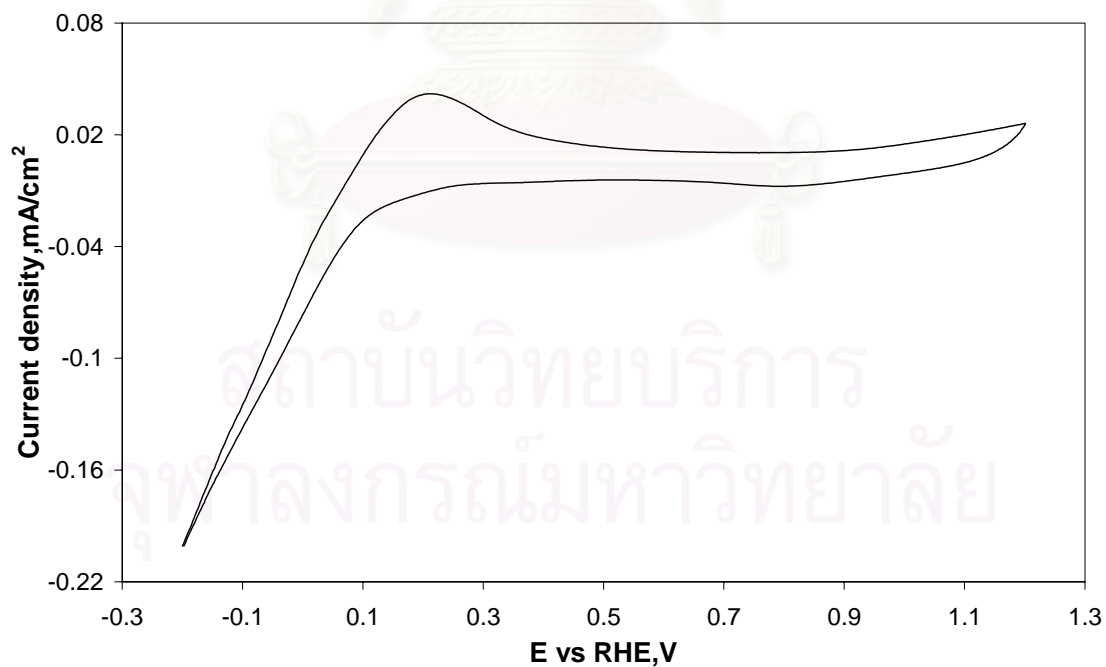
รูปที่ ๑13 Cyclic Voltammetry ของ ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Graphite ผ่านการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส



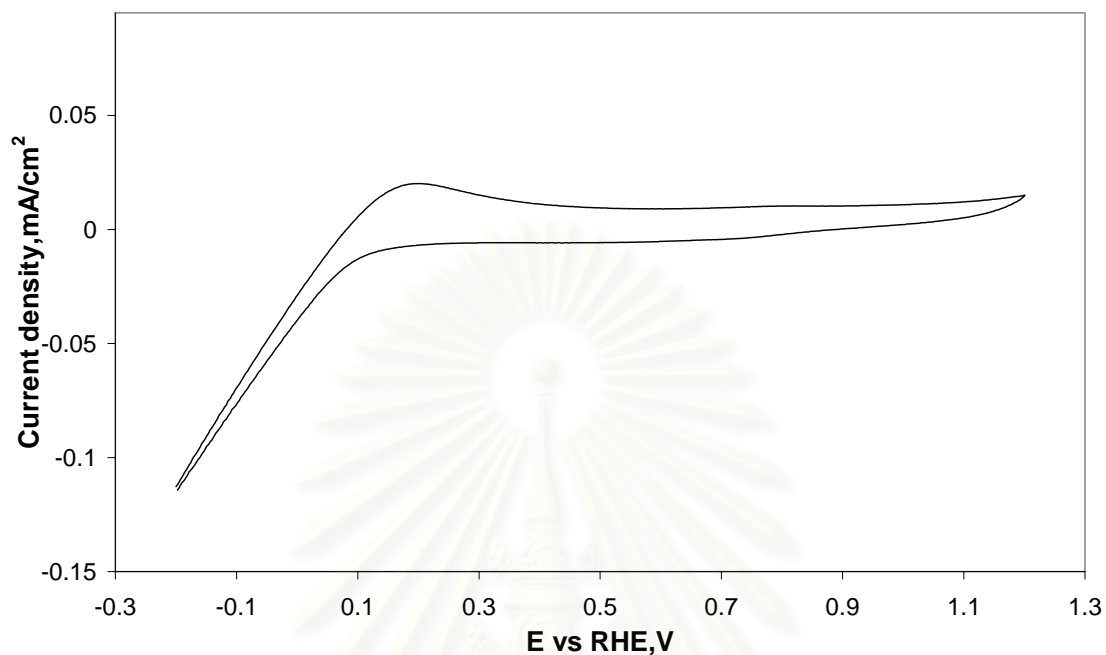
รูปที่ ๑14 Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Carbon TPI ไม่ผ่านการเผา



รูปที่ 115 Cyclic Voltammery ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Carbon TPI ผ่านการเผาที่ 200 องศาเซลเซียส

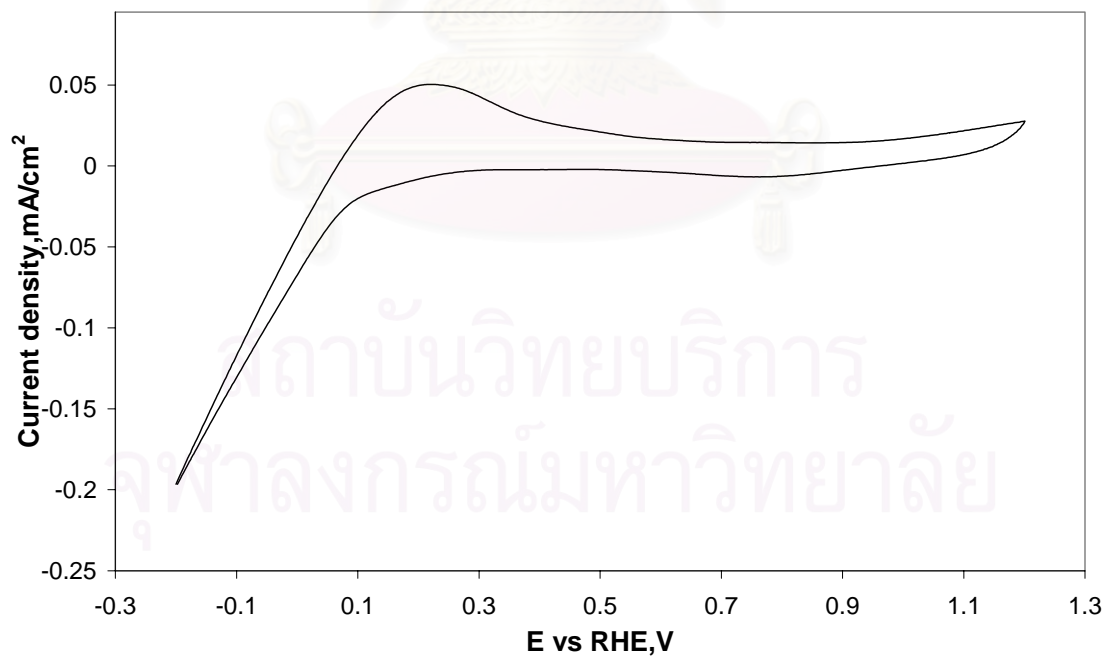


รูปที่ 116 Cyclic Voltammery ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Carbon TPI ผ่านการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส



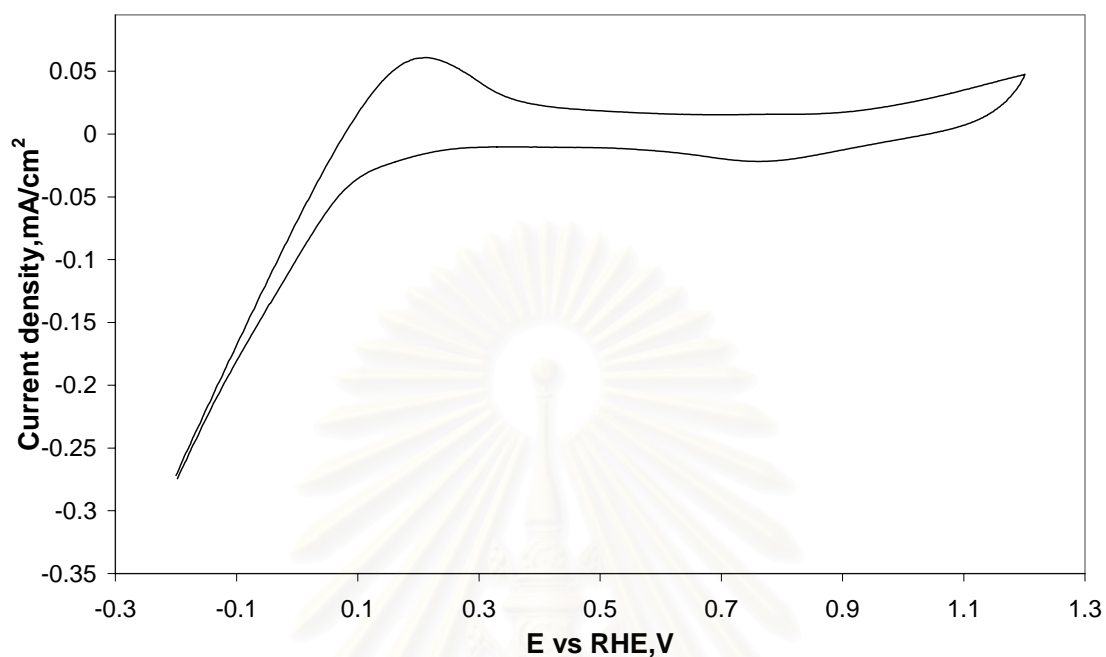
รูปที่ 117 Cyclic Voltammery ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Carbon gigantic ไม่ผ่านกา
ร

ร



รูปที่ 118 Cyclic Voltammery ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Carbon gigantic ผ่านการ
ร

ร



รูปที่ ๑19 Cyclic Voltammetry ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 20 wt.% Pt/Carbon gigantic ผ่านการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค1 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักที่สูญเสียไปของตัวรองรับชนิดต่างๆเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

Catalyst	Temperature (°C)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับก่อนเผา(mg)			น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับหลังเผา(mg)		
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	average	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	average
20 wt.%Pt/Graphite	200	501.1	503.5	502.3	500.1	497.3	498.7
	300	503.6	504.6	504.1	488.8	490.6	489.7
	400	503	502.2	502.6	478.4	477.4	477.9
	600	500.2	502.4	501.3	252	249.4	250.7
	800	502.2	502.8	502.5	122.9	124.3	123.6
20 wt.%Pt/Carbon TPI	200	502.4	504.8	503.6	499.3	495.1	497.2
	300	502.1	500.3	501.2	483.5	486.1	484.8
	400	504.9	503.7	504.3	477.9	476.5	477.2
	600	503	500.6	501.8	236.8	239	237.9
	800	502.7	505.1	503.9	107.6	110	108.8
20 wt.%Pt/Carbon gigantic	200	504.8	502	503.4	500.2	497.6	498.9
	300	500.6	503.2	501.9	489.1	484.9	487
	400	502.4	500.4	501.4	475.4	476.8	476.1
20 wt.%Pt/Vulcan XC-72	200	502.1	503.1	502.6	502.6	492	497.3
	300	504.5	502.5	503.5	503.5	471.7	487.6
	400	502	503.4	502.7	502.7	450.1	476.4

ตารางที่ ค8 ผลการวิเคราะห์สภาพความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวรองรับที่ ปริมาณตัวรองรับต่างกัน

Electrode	Loading (mg/cm ²)	Resistivity (mΩ-cm)		
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย
Graphite	2	0.3075	0.3075	0.3075
Carbon gigantic		0.3076	0.3076	0.3076
Carbon TPI		0.3064	0.3062	0.3063
Vulcan XC-72		0.3074	0.3074	0.3074
Graphite	4	0.3075	0.3076	0.3075
Carbon gigantic		0.3076	0.3077	0.3076
Carbon TPI		0.3077	0.3079	0.3078
Vulcan XC-72		0.3074	0.3075	0.3075
Graphite	6	0.3077	0.3077	0.3077
Carbon gigantic		0.3077	0.3078	0.3077
Carbon TPI		0.3080	0.3080	0.3080
Vulcan XC-72		0.3076	0.3076	0.3076
Carbon paper		0.2832	0.2833	0.2833

ตารางที่ ค9 ผลการวิเคราะห์สภาพความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

Electrode	Temperatre (°C)	Resistivity (mΩ-cm)		
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย
Pt/Graphite	uncalcine	0.307396	0.307518	0.307457
	200	0.307214	0.307336	0.307275
	300	0.307011	0.307133	0.307072
	400	0.307056	0.307178	0.307117
Pt/Carbon gigantic	uncalcine	0.307546	0.307670	0.307608
	200	0.307403	0.307525	0.307464
	300	0.307209	0.307331	0.307270
	400	0.307282	0.307404	0.307343
Pt/Carbon TPI	uncalcine	0.307666	0.307790	0.307728
	200	0.307546	0.307670	0.307608
	300	0.307365	0.307487	0.307426
	400	0.307447	0.307571	0.307509
Pt/Vulcan XC-72	uncalcine	0.307290	0.307412	0.307351
	200	0.307079	0.307201	0.307140
	300	0.306950	0.307072	0.307011
	400	0.307033	0.307155	0.307094

ตารางที่ ค2 ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ Vulcan XC-72

Flow rate of Hydrogen	=	10	sccm
Flow rate of Oxygen	=	80	sccm
Temperature of Humidifier	=	60	°C
Cell Temperature	=	60	°C
Pressure	=	1	atm

Potential(V)	Temperature											
	uncalcine			200			300			400		
	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average
0.90	0.01	0.03	0.02	0.05	0.32	0.19	0.18	0.32	0.25	0.09	0.24	0.17
0.85	0.44	0.52	0.48	0.56	0.96	0.76	0.57	0.81	0.69	0.45	0.68	0.57
0.80	0.69	0.82	0.76	1.02	2.76	1.89	3.22	4.98	4.10	2.56	3.44	3.00
0.70	6.8	7.47	7.14	10.53	14.52	12.52	15.78	19.22	17.50	12.69	17.51	15.10
0.60	22.65	27.28	24.97	29.87	32.54	31.20	42.56	44.44	43.50	40.53	45.87	43.20
0.50	49.11	49.69	49.40	57.62	59.18	58.40	85.96	89.24	87.60	79.89	86.51	83.20
0.40	77.63	79.17	78.40	89.56	93.24	91.40	137.65	143.60	140.62	118.21	142.39	130.30
0.30	110.58	111.62	111.10	125.78	130.02	127.90	180.23	227.57	203.90	163.34	206.18	184.76
0.20	143.23	146.97	145.10	167.21	169.79	168.50	227.51	-	-	220.92	226.88	223.90
0.15	176.02	179.78	177.90	205.55	211.05	208.30	-	-	-	-	-	-

ตารางที่ ค3 ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทีพีโอ

Flow rate of Hydrogen	=	10	sccm
Flow rate of Oxygen	=	80	sccm
Temperature of Humidifier	=	60	°C
Cell Temperature	=	60	°C
Pressure	=	1	atm

Potential(V)	Temperature											
	uncalcine			200			300			400		
	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average
0.85	0.09	0.15	0.12	0.11	0.54	0.32	0.35	0.43	0.39	0.15	0.31	0.23
0.80	0.45	0.57	0.51	0.51	0.66	0.59	0.41	0.49	0.45	0.42	0.69	0.56
0.75	1.53	2.40	1.97	1.23	1.05	1.14	1.01	1.65	1.33	0.96	1.10	1.03
0.70	2.56	4.44	3.50	1.85	2.35	2.10	2.32	3.60	2.96	1.89	3.92	2.91
0.60	10.89	11.31	11.10	8.96	11.04	10.00	10.54	11.46	11.00	7.23	10.37	8.80
0.50	25.45	31.75	28.60	24.36	30.44	27.40	30.58	33.57	32.07	27.63	30.57	29.10
0.40	55.98	58.62	57.30	54.69	57.71	56.20	70.17	80.13	75.15	60.12	65.68	62.90
0.30	86.55	91.27	88.91	93.85	96.75	95.30	117.54	135.55	126.55	101.54	107.26	104.40
0.20	125.36	126.84	126.10	136.74	138.66	137.70	167.25	212.53	189.89	149.77	154.83	152.30
0.10	162.58	167.02	164.80	185.62	191.38	188.50	205.64	231.70	218.70	197.37	210.43	203.90

ตารางที่ ค4 ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนไอแกนติก

Flow rate of Hydrogen	=	10	sccm
Flow rate of Oxygen	=	80	sccm
Temperature of Humidifier	=	60	°C
Cell Temperature	=	60	°C
Pressure	=	1	atm

Potential(V)	Temperature											
	uncalcine			200			300			400		
	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average
0.90	0.09	0.15	0.12	0.05	0.11	0.08	0.11	0.17	0.14	0.09	0.07	0.08
0.85	0.98	1.82	1.40	0.15	0.27	0.21	0.421	0.72	0.57	0.14	0.16	0.15
0.80	1.87	2.53	2.20	0.55	0.72	0.64	1.27	1.54	1.41	0.78	0.86	0.82
0.70	2.56	7.24	4.90	3.96	5.81	4.89	6.54	9.06	7.80	7.53	9.37	8.45
0.60	12.87	15.33	14.10	15.86	19.94	17.90	20.36	24.24	22.30	20.31	26.29	23.30
0.50	35.98	39.82	37.90	43.23	45.37	44.30	50.18	55.42	52.80	45.89	51.91	48.90
0.40	65.55	69.45	67.50	76.41	81.99	79.20	90.57	96.23	93.40	79.85	83.70	81.78
0.30	95.68	101.52	98.60	114.32	118.48	116.40	130.49	147.11	138.80	120.34	123.79	122.07
0.20	128.74	133.86	131.30	149.67	155.87	152.77	174.17	213.03	193.60	159.87	169.77	164.82
0.10	166.28	173.32	169.80	187.69	193.41	190.55	220.59	225.15	222.87	208.76	210.04	209.40

ตารางที่ ค5 ปริมาณความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแกรไฟต์

Flow rate of Hydrogen	=	10	sccm
Flow rate of Oxygen	=	80	sccm
Temperature of Humidifier	=	60	°C
Cell Temperature	=	60	°C
Pressure	=	1	atm

Potential(V)	Temperature											
	uncalcine			200			300			400		
	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average	Run 1	Run 2	average
0.90	0.05	0.11	0.08	0.06	0.08	0.07	0.04	0.14	0.09	0.08	0.18	0.13
0.85	0.09	0.13	0.11	0.1	2.70	1.40	0.08	0.18	0.13	0.16	0.25	0.20
0.80	1.17	2.17	1.67	0.39	0.52	0.45	0.34	0.63	0.48	0.52	0.93	0.72
0.70	3.59	6.21	4.90	4.58	6.54	5.56	5.21	8.59	6.90	6.84	8.15	7.50
0.60	14.36	21.84	18.10	19.87	23.93	21.90	24.56	28.24	26.40	21.29	30.20	25.75
0.50	39.65	45.35	42.50	45.22	51.58	48.40	58.76	62.14	60.45	52.36	56.48	54.42
0.40	70.52	75.48	73.00	79.64	84.76	82.20	98.27	116.62	107.44	87.51	95.18	91.35
0.30	101.48	110.52	106.00	116.75	125.25	121.00	141.73	185.51	163.62	128.74	141.75	135.25
0.20	130.21	144.59	137.40	158.63	167.37	163.00	180.52	257.41	218.97	170.14	201.66	185.90
0.10	168.53	179.27	173.90	189.76	210.24	200.00	221.13	226.73	223.93	218.63	226.57	222.60

ตารางที่ ค6 ผลการวิเคราะห์ความหนาของขั้วไฟฟ้าเมื่อเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับชนิดต่าง ๆ

Weight of catalyst	=	57.5 mg	60 wt.%PTFE	=	7.03 mg
Area of electrode	=	11.5 cm ²	EDGE	=	876 mg
5 wt.%Nafion	=	11.85 mg			

Catalysts	Temperatre (°C)	ความหนาของขั้วไฟฟ้า (µm)					
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	เฉลี่ย
20 wt.%Pt/Graphite	uncalcine	241	240	243	239	242	241.0
	200	242	238	241	240	243	240.8
	300	239	239	238	241	240	239.4
	400	241	240	239	239	236	239.0
20 wt.%Pt/Carbon gigantic	uncalcine	265	265	267	265	263	265.0
	200	265	264	265	265	264	264.6
	300	264	263	265	265	264	264.2
	400	264	263	265	264	263	263.8
20 wt.%Pt/Carbon TPI	uncalcine	286	288	284	286	286	286.0
	200	284	285	287	286	285	285.4
	300	285	284	285	287	283	284.8
	400	284	282	284	284	285	283.8
20 wt.%Pt/Vulcan XC-72	uncalcine	242	243	247	244	244	244.0
	200	245	246	243	241	243	243.6
	300	243	243	245	241	244	243.2
	400	242	243	244	243	243	243.0

ตารางที่ ค7 ผลการวิเคราะห์ความหนาของชั้นไฟฟ้าเมื่อเตรียมจากตัวรองรับที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

Area of electrode = 11.5 cm²

5 wt.%Nafion = 11.85 mg

60 wt.%PTFE = 7.03 mg

EDGE = 876 mg

Supporter	Loading (mg/cm ²)	ความหนาของชั้นไฟฟ้า (μm)					
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	เฉลี่ย
Graphite	2	240	241	239	241	240	240
Carbon gigantic		263	263	261	262	261	262
Carbon TPI		282	280	283	282	280	281
Vulcan XC-72		240	241	240	242	242	241
Graphite	4	245	248	244	243	245	245
Carbon gigantic		266	269	271	269	270	269
Carbon TPI		293	293	291	287	291	291
Vulcan XC-72		245	247	247	247	249	247
Graphite	6	252	252	251	250	251	251
Carbon gigantic		277	277	278	275	278	277
Carbon TPI		304	301	300	303	302	302
Vulcan XC-72		252	253	254	252	254	253
carbon paper		212	217	213	214	214	214

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววีณิตย์ บุญเที่ยร เกิดวันที่ 9 เดือนกุมภาพันธ์ พ.ศ.2523 จังหวัดเพชรบูรณ์ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ในปีการศึกษา 2544 ก่อนเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปี พ.ศ. 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย