

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์

นางสาวยุพา แซ่เจ็ง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF PLATINUM ALLOY CATALYST USING ELECTRODEPOSITION  
FOR PEM FUEL CELL

Miss Yupa Saejeng

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

|                      |  |
|----------------------|--|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์    | การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้า<br>สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์ |
| โดย                  | นางสาวยุพา แซ่เจ็ง   |
| สาขาวิชา             | เคมีเทคนิค   |
| อาจารย์ที่ปรึกษา     | อาจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชียร  |
| อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ ทุ่งสม   |

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรธน์ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(อาจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชียร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ ทุ่งสม)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์ชาติ)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี)

ยุพา แซ่เจ็ง : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพื้เอ็ม (PREPARATION OF PLATINUM ALLOY CATALYST USING ELECTRODEPOSITION FOR PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษา: อ.ดร. นิสิต ตัณฑวิเชียร, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร. มะลิ หุ่นสม, 121 หน้า.

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพื้เอ็ม คือ โลหะผสมแพลทินัมซึ่งเป็นโลหะหายากและมีราคาสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมของแพลทินัมเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถลดต้นทุนของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าบนผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิว โดยในการทดลองใช้การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า 2 แบบคือการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่และแบบเป็นช่วง โดยตัวแปรที่ศึกษาในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นประจุไฟฟ้าจากการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมคือที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จึงนำภาวะที่ได้ใช้เป็นค่าคงที่ในการศึกษาสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงต่อ ซึ่งจากการทดลองพบว่า การพอกพูนแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงจะให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ โดยภาวะที่เหมาะสมคือที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (Duty cycle ร้อยละ 5) ความถี่ 1 เฮิร์ตซ์ เวลาในการให้และหยุดกระแสไฟฟ้า 0.05 และ 0.95 วินาที โดยอัตราส่วนระหว่างโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ที่ได้คือ 88:12 ซึ่งได้ผลดีกว่าข้อวิเล็ทประกอบเมมเบรนทางการค้าที่อัดเอง และนำภาวะการเตรียมที่เหมาะสมไปหาอัตราส่วนระหว่างอะตอมของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์โดยการปรับค่าความเข้มข้นโลหะผสมต่าง ๆ พบว่าที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและโคบอลต์ที่ 82:18 ให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 325.13 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

ภาควิชา...เคมีเทคนิค...

สาขาวิชา...เคมีเทคนิค...

ปีการศึกษา 2550...

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4872423523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: PLATINUM-COBALT ALLOY / CATALYST / ELECTRODEPOSITION

YUPA SAEJENG: PREPARATION OF PLATINUM ALLOY CATALYST USING ELECTRODEPOSITION FOR PEM FUEL CELL. THESIS ADVISOR: NISIT TANTAVICHET, Ph.D., THESIS CO ADVISOR: ASST. PROF. MALI HUNSOM, Ph.D., 121 pp.

Platinum has been used extensively as the catalyst in proton exchange membrane fuel cell. However, due to its high price and limited resource, researches have been carried out to find other alternatives to reduce the amount of platinum used to decrease the cost of fuel cell. Alloying Pt with transition metals such as Cobalt to produce Pt-alloy catalyst is one of the possible choices. Electrodeposition has been found to have several advantages to deposit metal on the electrode surface such as its ease of preparation, ease of control deposited metal structure and low cost requirement. In this study, we prepare the Pt-Co/C alloy catalyst on pretreated carbon cloth electrode using electrodeposition process, which 2 patterns of applied current have been used to deposit the catalyst. One is direct current electrodeposition (DC) and the other is pulse current electrodeposition (PC). With DC electrodeposition, Pt-Co/C catalysts have been prepared at various current densities and charge densities. The results showed that at a current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$  and charge density of  $2 \text{ C/cm}^2$ , the prepared catalysts exhibits the best performance. For PC electrodeposition, using preliminary results found in DC electrodeposition, the optimum conditions for catalyst preparation were found to be with a peak current density of  $200 \text{ mA/cm}^2$ , frequency of 1 Hz, having 0.05 s on-time and 0.95 s off-time where the Pt and Co ratio is 88:12. By varying composition of Pt and Co in the solutions the results showed Pt:Co composition 82:18 obtained in the solution contain  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0.015 M and  $\text{CoSO}_4$  0.1 M gives the best performance which is  $325.13 \text{ mA/cm}^2$  at 0.6 volt.

Department ...Chemical Technology...

Student's signature.....

Field of study: ...Chemical Technology...

Advisor's signature.....

Academic year: ...2007...

Co Advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ช่วยเหลือ และชี้แนะแนวทางต่าง ๆ ในงานวิจัยให้สำเร็จไปได้ด้วยดีและกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พฤษชาทร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือในงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย โดยเฉพาะอย่างยิ่งพี่กฤติกา จารุทะวีย์ พี่ศศิการณ เอ็นดูและพี่บรรยง นาครำไพ ที่คอยให้ความช่วยเหลือต่างๆ จนงานวิจัยสำเร็จด้วยดี

ขอขอบคุณ คุณภาณุ พานิชการที่ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจ จนงานวิจัยผ่านไปได้อย่างดี

ขอขอบคุณ พี่น้องๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....                                      | ง    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....                                   | จ    |
| กิตติกรรมประกาศ.....                                      | ฉ    |
| สารบัญ.....   | ช    |
| สารบัญตาราง.....  | ฎ    |
| สารบัญภาพ.....  | ฐ    |
| บทที่   |      |
| 1 บทนำ.....   | 1    |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....                   | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....                          | 2    |
| 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....                        | 2    |
| 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....                         | 3    |
| 2 วารสารปริทัศน์.....                                     | 4    |
| 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....                                  | 4    |
| 2.1.1 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง.....           | 5    |
| 2.1.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....                         | 6    |
| 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....                          | 9    |
| 2.2.1 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....   | 10   |
| 2.2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....           | 11   |
| 2.2.2.1 ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน.....                  | 11   |
| 2.2.2.2 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า.....                           | 14   |
| 2.2.2.3 ตัวประสาน.....                                    | 15   |
| 2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรด..... | 15   |
| 2.3.1 ตัวรองรับคาร์บอน.....                               | 15   |
| 2.3.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....                        | 17   |
| 2.3.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ.....              | 17   |
| 2.3.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....      | 18   |

| บทที่   | หน้า |
|---|------|
| 2.3.5 ปริมาณสารละลายเนฟิออน.....  | 18   |
| 2.3.6 การสัมผัสกันของตัวเร่งปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์ในชั้นปฏิกิริยา.....                       | 19   |
| 2.3.7 การอัดด้วยความร้อนในการประกอบขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Hot pressing/assembly MEA)..... | 19   |
| 2.4 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mechanism of catalysis).....                               | 20   |
| 2.5 การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....  | 23   |
| 2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด.....  | 27   |
| 2.6.1 การสเปรย์ (Spray).....  | 27   |
| 2.6.2 การพิมพ์หรือการระบาย (Painting or Brushing).....  | 28   |
| 2.6.3 การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า(Electrodeposition).....   | 29   |
| 2.7 ทฤษฎีพื้นฐานของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า.....   | 30   |
| 2.7.1 การควบคุมการทำงานของกระบวนการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า.....                                | 31   |
| 2.7.2 การถ่ายโอนมวลสารและการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....  | 33   |
| 2.7.3 จลนพลศาสตร์ที่ขั้วอิเล็กโทรด (Electrode kinetics).....                                    | 35   |
| 2.8 การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....  | 37   |
| 2.8.1 กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve).....   | 37   |
| 2.8.2 อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....     | 40   |
| 2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....   | 44   |
| 3 อุปกรณ์และวิธีการดำเนินงานวิจัย.....  | 47   |
| 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....  | 47   |
| 3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....  | 47   |
| 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....   | 47   |
| 3.4 ระบบทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยว.....                                    | 48   |
| 3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....   | 49   |
| 3.6 ตัวแปรที่ศึกษา.....   | 49   |
| 3.7 วิธีดำเนินการวิจัย.....   | 49   |



| บทที่   | หน้า |
|---|------|
| 3.7.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพอกพูนด้วย<br>กระแสไฟฟ้า.....                                 | 49   |
| 3.7.1.1 การเตรียมชั้นตัวรองรับคาร์บอน.....  | 50   |
| 3.7.1.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์<br>ด้วยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)..... | 51   |
| 3.7.2 การปรับปรุงคุณภาพของเมมเบรน.....  | 52   |
| 3.7.3 การประกอบขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน<br>(Membrane Electrode Assembly, MEA).....                                   | 53   |
| 3.8 การวิเคราะห์สมบัติของขั้วอิเล็กโทรด.....  | 54   |
| 3.8.1 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....  | 54   |
| 3.8.2 การหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด.....   | 54   |
| 3.8.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด.....   | 54   |
| 3.8.4 การศึกษาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด.....  | 54   |
| 3.9 การวัดสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....  | 55   |
| 3.9.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม.....   | 55   |
| 3.9.2 ขั้นตอนก่อนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....   | 55   |
| 3.9.3 ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....   | 57   |
| 3.9.4 ขั้นตอนภายหลังการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....  | 58   |
| 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....   | 59   |
| 4.1 การเตรียมตัวรองรับคาร์บอน.....  | 59   |
| 4.1.1 ชนิดของตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 59   |
| 4.1.2 ผลของกลีเซอรอล.....   | 62   |
| 4.1.3 ผลของการรีดิวซ์.....  | 67   |
| 4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแส<br>ไฟฟ้า.....                                   | 70   |
| 4.2.1 ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแส<br>ไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่.....                          | 71   |

| บทที่   | หน้า  |     |
|---------|---|-----|
| 4.2.2   | ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง..... | 78  |
| 4.2.2.1 | ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด.....  | 78  |
| 4.2.2.2 | ความถี่.....  | 84  |
| 4.2.2.3 | ระยะเวลาที่หยุดให้กระแสไฟฟ้า.....   | 87  |
| 4.2.3   | ผลของอัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....  | 91  |
| 4.3     | การทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....                    | 100 |
| 5       | สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....  | 106 |
|         | รายการอ้างอิง.....  | 108 |
|         | ภาคผนวก.....  | 112 |
|         | ภาคผนวก ก.....  | 113 |
|         | ภาคผนวก ข.....  | 116 |
|         | ภาคผนวก ค.....  | 117 |
|         | ภาคผนวก ง.....  | 118 |
|         | ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....   | 121 |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.1 ตารางเปรียบเทียบสมบัติและลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ.....  | 9    |
| 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคโทดชนิดต่าง ๆ.....  | 21   |
| 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแอโนดชนิดต่าง ๆ.....  | 22   |
| 2.4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของการรีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม ที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิประมาณ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ)..... | 27   |
| 2.5 องค์ประกอบของวงจรสมมูลทางไฟฟ้า.....   | 43   |
| 4.1 องค์ประกอบ ขนาดอนุภาค และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่ศักยภาพไฟฟ้า 0.6 โวลต์.....   | 69   |
| 4.2 อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและโคบอลต์และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักยภาพไฟฟ้า 0.6 โวลต์.....   | 74   |
| 4.3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า อัตราส่วนโดยอะตอมและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ที่ศักยภาพไฟฟ้า 0.6 โวลต์.....   | 75   |
| 4.4 ค่าแลตทิซ ระยะห่างระหว่างอะตอม ขนาดอนุภาคที่ได้จาก การวิเคราะห์ XRD และอัตราส่วนระหว่างอะตอมของแพลทินัมและโคบอลต์ที่ได้จากเทคนิค EDX.....   | 78   |
| 4.5 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....   | 79   |
| 4.6 ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่าง ๆ ด้วยเทคนิค XRD.....  | 81   |
| 4.7 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการเตรียมต่างกัน.....   | 84   |
| 4.8 ความถี่ที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง โดยใช้ duty cycle ร้อยละ 5.....  | 85   |
| 4.9 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD และ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....   | 86   |
| 4.10 เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง.....   | 88   |

| ตารางที่   | หน้า |
|--|------|
| 4.11 อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ที่ได้จากเทคนิค EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการพอกพูนโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงใน สารละลายผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ..... | 92   |
| 4.12 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ที่ได้ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ที่อัตราส่วนของแพลทินัมและโคบอลต์ต่าง ๆ.....   | 96   |
| 4.13 ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่อัตราส่วนโดยอะตอมต่าง ๆ ด้วยเทคนิค XRD.....   | 97   |
| 4.14 การทดสอบและเปรียบเทียบค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....  | 103  |
| ก 1 ผลการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX.....  | 114  |
| ก 1 (ต่อ)ผลการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX.....   | 115  |

## สารบัญภาพ

| ภาพประกอบ  | หน้า |
|--|------|
| 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....   | 4    |
| 2.2 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง.....  | 5    |
| 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....  | 10   |
| 2.4 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....  | 11   |
| 2.5 โครงสร้างของซัลโฟเนตพลูออโรเอทีลีน หรือ เนฟออนเมมเบรน.....   | 12   |
| 2.6 บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของสารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา....                       | 16   |
| 2.7 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นทึบ) กับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นปะ)..... | 20   |
| 2.8 แบบจำลองของออกซิเจนบนพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่าง ๆ.....                                       | 24   |
| 2.9 วิธีทางของออกซิเจนบนพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดต่าง ๆ.....                                     | 25   |
| 2.10 กระบวนการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการสเปรย์.....                             | 28   |
| 2.11 กระบวนการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการทาหรือการระบาย...                       | 28   |
| 2.12 กระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยกระแสไฟฟ้า.....                                    | 29   |
| 2.13 กระบวนการเคมีไฟฟ้า.....   | 30   |
| 2.14 รูปแบบการควบคุมแบบเป็นช่วงในกระบวนการชุบ.....   | 32   |
| 2.15 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย.....   | 34   |
| 2.16 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....  | 38   |
| 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี.....                            | 40   |
| 2.18 Nyquist plot (ก) และ Bode plot (ข).....   | 42   |
| 2.19 Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี.....   | 43   |
| 3.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยวสำหรับทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....                         | 48   |
| 3.2 ระบบทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยวที่ใช้ในการทดลอง.....                               | 49   |
| 3.3 การต่อเซลล์ไฟฟ้าเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า.....             | 52   |

| ภาพประกอบ   | หน้า |
|---|------|
| 4.1 SEM (x100 และ x5000) แสดงพื้นผิวหน้าของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ: (ก) กระจกคาร์บอน (ข) ผ้าคาร์บอน (ค) กระจกคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน (ง) ผ้าคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน.....  | 60   |
| 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่าง ๆ.....   | 61   |
| 4.3 SEM (x5000) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนตัวรองรับคาร์บอนชนิดต่าง ๆ: (ก) กระจกคาร์บอน (ข) ผ้าคาร์บอน.....   | 62   |
| 4.4 SEM (x5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากส่วนผสมของผงคาร์บอนต่าง ๆ: (ก) ไม่เติมกลีเซอรอล (ข) เติมกลีเซอรอล.....  | 63   |
| 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากส่วนผสมของผงคาร์บอนต่างชนิดกัน.....   | 65   |
| 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากส่วนผสมของผงคาร์บอนต่างชนิดกัน.....  | 65   |
| 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากปริมาณกลีเซอรอลต่างกัน.....   | 66   |
| 4.8 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยเทคนิค EDX ก) ยังไม่ผ่านการรีดิวซ์ (ข) ผ่านการรีดิวซ์โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....  | 68   |
| 4.9 การวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ขั้วอิเล็กโทรดโดยเทคนิค XRD: (ก) ยังไม่ผ่านการรีดิวซ์ (ข) ผ่านการรีดิวซ์โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....                   | 69   |
| 4.10 รูป SEM (x15000) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ: (ก) 5 mA/cm <sup>2</sup> (ข) 10 mA/cm <sup>2</sup> (ค) 20 mA/cm <sup>2</sup> (ง) 50 mA/cm <sup>2</sup> ..... | 71   |
| 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการพอกพูนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ (เวลาที่ใช้ในการพอกพูนคงที่ที่ 200 วินาที).....  | 73   |

| ภาพประกอบ   | หน้า |
|---|------|
| 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์.....  | 75   |
| 4.13 SEM (x15000) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C ที่สภาวะต่าง ๆ : (ก) 10 mA/cm <sup>2</sup> และ 2 C/cm <sup>2</sup> (ข) 10 mA/cm <sup>2</sup> และ 4 C/cm <sup>2</sup> .....   | 76   |
| 4.14 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm <sup>2</sup> เป็นเวลา 200 วินาที (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....   | 77   |
| 4.15 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ : (ก)Pt/C (10 mA/cm <sup>2</sup> DC), (ข) Pt-Co/C (10 mA/cm <sup>2</sup> DC), (ค) Pt-Co/C (20 mA/cm <sup>2</sup> PC(ง) Pt-Co/C(50 mA/cm <sup>2</sup> PC), (จ) Pt-Co/C (200 mA/cm <sup>2</sup> PC)..... | 80   |
| 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ.....   | 82   |
| 4.17 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนซั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าที่ภาวะการเตรียมต่าง ๆ (ก) 10 mA/cm <sup>2</sup> DC (ข) 200 mA/cm <sup>2</sup> PC.....  | 83   |
| 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความความถี่ต่าง ๆ.....  | 85   |
| 4.19 รูป SEM (x15000) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความถี่ต่าง ๆ: (ก) 1 Hz (ข) 10 Hz และ (ค) 100 Hz.....  | 87   |
| 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ และปรับค่าระยะเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ.....  | 89   |
| 4.21 SEM แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าต่าง ๆ: (ก) 0.45 วินาที (ข) 0.95 วินาที (ค) 1.95 วินาที.....   | 91   |

## ภาพประกอบ

## หน้า

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.22 | SEM (x15000) เท่าแสดงลักษณะพื้นผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความเข้มข้นของแพลทินัมและโคบอลต์ต่าง ๆ: (ก) 0.02 M <sub>Pt</sub> +0.1 M <sub>Co</sub> (88:12) (ข) 0.02 M <sub>Pt</sub> +1 M <sub>Co</sub> (86:14) (ค) 0.015 M <sub>Pt</sub> +0.1 M <sub>Co</sub> (82:18) (ง) 0.01 M <sub>Pt</sub> +0.1 M <sub>Co</sub> (66:34) (จ) 0.005 M <sub>Pt</sub> +0.1 M <sub>Co</sub> (21:79) และ (ฉ) 0.001 M <sub>Pt</sub> +0.1 M <sub>Co</sub> (10:90)..... | 94  |
| 4.23 | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....   | 95  |
| 4.24 | การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์ต่าง ๆ : (ก) Pt <sub>88</sub> Co <sub>12</sub> /C (ข) Pt <sub>86</sub> Co <sub>14</sub> /C (ค) Pt <sub>88</sub> Co <sub>12</sub> /C (ง) Pt <sub>66</sub> Co <sub>34</sub> /C (จ) Pt <sub>66</sub> Co <sub>34</sub> /C (ฉ) Pt <sub>20</sub> Co <sub>80</sub> /C (ช) Pt <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> /C.....   | 97  |
| 4.25 | การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดที่มีอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ต่าง ๆ : (ก) 86:14 (ข) 66:34 (ค) 10:90.....  | 99  |
| 4.26 | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....   | 100 |
| 4.27 | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....   | 101 |
| 4.28 | กราฟอิมพีแดนซ์แสดงผลการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเองที่มีปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรเป็นขั้วแคโทดและขั้วอิเล็กโทรดจากบริษัท Electrochem, Inc. ที่มีปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นขั้วแอโนด.....   | 102 |
| 4.29 | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ภาวะเหมาะสมที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมกับโคบอลต์ 82:18 เทียบกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้า.....  | 104 |



ภาพประกอบ

หน้า

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.30 | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ภาวะเหมาะสมที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมกับโคบอลต์ 82:18 เทียบกับซัลโฟลิกโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้า..... | 104 |
| ค.1  | Nyquist จากการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์.....  | 117 |
| ง.1  | ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 88:12.....   | 118 |
| ง.2  | ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 86:14.....   | 118 |
| ง.3  | ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 82:18.....   | 119 |
| ง.4  | ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 66:34.....   | 119 |
| ง.5  | ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 20:80.....   | 120 |
| ง.6  | ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 10:90.....   | 120 |

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีในด้านต่าง ๆ มีการพัฒนาอย่างมาก โดยเฉพาะด้านอุตสาหกรรมรถยนต์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดพกพา รวมถึงโทรศัพท์มือถือ ทำให้มีความต้องการในการใช้พลังงานสูงขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นปัญหาที่อาจตามมาคือการขาดแคลนพลังงาน โดยเฉพาะพลังงานจากเชื้อเพลิงธรรมชาติ และปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงทำให้เกิดมลพิษขึ้น พลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ คือ พลังงานที่ได้มาจากเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เนื่องจากเป็นพลังงานที่สะอาด มีความปลอดภัย ประสิทธิภาพการทำงานสูงและก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมในปริมาณน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับพลังงานที่ได้จากการแปรรูปพลังงานส่วนใหญ่ที่กำลังใช้อยู่ เช่น น้ำมันปิโตรเลียม ถ่านหิน เป็นต้น

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process) ก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) ซึ่งผลพลอยได้ (Byproduct) คือ น้ำ และความร้อนออกมาโดยปราศจากการเผาไหม้ เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดสามารถแบ่งได้ตามวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์เชื้อเพลิงที่นิยมนำมาใช้งานและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากคือเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ (Proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC) เนื่องจากมีขนาดเล็กเหมาะสำหรับเป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์ที่มีการเคลื่อนที่ สามารถทำงานที่ภาวะอุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศ

เซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์จะประกอบด้วยสองส่วนหลัก ๆ คือ เมมเบรนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ และขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) โดยทั่วไปประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ขั้วอิเล็กโทรดก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญเพราะเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเกิดที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด [1] โดยทั่วไปประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกควบคุมด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด [2] เนื่องจากกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนประกอบด้วยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาหลายขั้น [3] จึงมีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไปตามกลไกใดขึ้นอยู่กับแอคทิวิตี (Activity) และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยานิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์คือโลหะแพลทินัม โดยโลหะแพลทินัมมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและทนต่อสภาพการกัดกร่อนได้ดี แต่มีราคาแพง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) ซึ่งอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า เป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่าย ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และยังสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูนควรจับบนขั้วอิเล็กโทรดได้แน่น เรียบและสม่ำเสมอ ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อพื้นผิวของโลหะที่พอกพูนได้มีหลายปัจจัย เช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า การกวนสารละลาย และองค์ประกอบของสารละลาย เป็นต้น

อย่างไรก็ตามโลหะแพลทินัมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งเป็นโลหะหายาก และมีราคาสูง ต้องนำเข้าจากต่างประเทศส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงมีราคาสูงไปด้วย จากงานวิจัยที่ผ่านมา [4-6] พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมของแพลทินัมสามารถลดต้นทุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ตลอดจนสามารถเพิ่มจลนพลศาสตร์ภายใน (Intrinsic kinetic) ของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ จึงมีความเป็นไปได้ในการนำโลหะผสมของแพลทินัมมาทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยโลหะที่ใช้จะเป็นพวกโลหะทรานซิชัน (Transition metals) ต่าง ๆ เช่น Cr, Mn, Co, Fe และ Ni เป็นต้น จึงเป็นที่มาของการศึกษาในงานวิจัยนี้โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของแพลทินัมกับโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดโดยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงแต่ราคาต่ำและเป็นการลดปริมาณการใช้โลหะแพลทินัม ตลอดจนลดต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มโดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า
2. หาภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง และราคาต่ำสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
2. เป็นพื้นฐานในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มต่อไปในอนาคต

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นหาข้อมูล ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มและการพอกพูนโลหะด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า
2. ศึกษาวิธีการทดลองและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
3. วางแผนการทดลองและเตรียมอุปกรณ์ต่าง ๆ เพื่อใช้ในการทดลอง
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมกับโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้าภายใต้ภาวะต่าง ๆ เช่น การควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ เวลาที่ใช้ในการพอกพูนโลหะ และอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและโคบอลต์ในสารละลาย
5. ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เช่น
  - องค์ประกอบของโลหะแต่ละชนิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray (EDX)
  - ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Transmission electron microscope (TEM)
  - โครงสร้างพื้นผิว และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM)
  - ลักษณะโครงสร้างผลึกของโลหะด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมภายใต้ภาวะต่าง ๆ ไปทดสอบสมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
7. วิเคราะห์ข้อมูล และสรุปผลการทดลอง
8. เขียนวิทยานิพนธ์

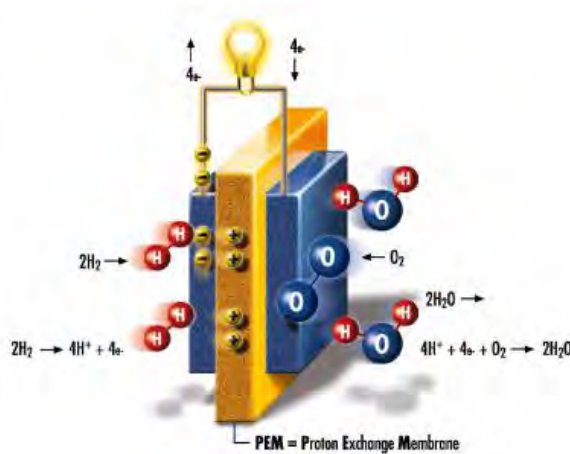
## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง [7]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) เป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ไปเป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรงด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ แต่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่ขั้วอิเล็กโทรดแต่ละด้าน เมื่อต่อขั้วอิเล็กโทรดจะก่อให้เกิดการไหลเวียนของอิเล็กตรอน โดยทั่วไปแล้วเชื้อเพลิง (Fuel) หลักที่ใช้คือแก๊สไฮโดรเจน โดยมีแก๊สออกซิเจนเป็นสารออกซิแดนต์ (Oxidant) ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนนั้นเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดและปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด อิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดผ่านวงจรไปที่ขั้วแคโทดเพื่อทำปฏิกิริยาได้เป็นกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่

2.1



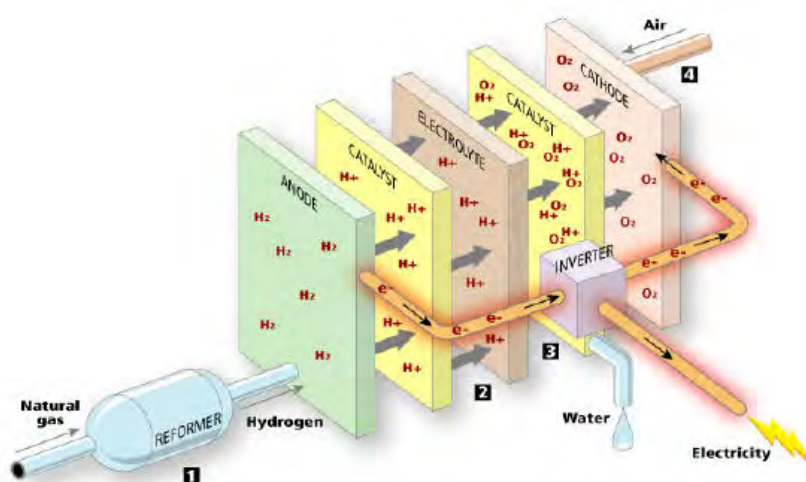
รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [8]

ปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีการรายงานครั้งแรกโดยศาสตราจารย์คริสเตียน เฟรเดอริก เซอนบาย (Christian Friedrich Schoenbein) ในปี ค.ศ.1839 ว่ามีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยใช้กรดซัลฟิวริกและลวดแพลทินัม อีกหนึ่งเดือนถัด

มา เซอร์วิลเลียม โกรว์ฟ (Sir William Grove) รายงานการศึกษาถึงแบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมและสังกะสี เมื่อใช้กรดซัลฟิวริกและไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งถือว่าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเครื่องแรกในโลก หลังจากนั้นก็ได้มีการพัฒนาขึ้นมาอย่างรวดเร็วอีกครั้งในกลางศตวรรษที่ 20 โดยที่ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นได้จากประสิทธิภาพทางเคมี โดยอาศัยหลักการทางเทอร์โมไดนามิกซึ่งไม่เกี่ยวข้องกับวัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot cycle) ที่เป็นตัวควบคุมประสิทธิภาพการทำงานในเครื่องกำเนิดพลังงานจากความร้อน เช่น ระบบกังหันแก๊สและเครื่องยนต์สันดาปภายใน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงผลิตกระแสไฟฟ้าได้จากปฏิกิริยาเคมีโดยตรง ประสิทธิภาพการทำงานจึงสูงถึงร้อยละ 85 ในทางทฤษฎี ทั้งนี้เชื้อเพลิงที่นำมาใช้จะต้องนำมาคิดหาค่าประสิทธิภาพที่แท้จริงด้วยหากต้องการการแปรสภาพก่อนการใช้งาน

### 2.1.1 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง

ส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ขั้วลบหรือแอโนด ขั้วบวกหรือแคโทด สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และเชื้อเพลิงซึ่งเป็นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วย (i) ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดจะเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นโปรตอน ( $H^+$ ) และอิเล็กตรอนอิสระที่จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่ (ii) ปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดจะรวมแก๊สออกซิเจนและโปรตอนให้กลายเป็นน้ำ ซึ่งก่อให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนที่เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้างดแสดงในรูปที่ 2.2 ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถให้กระแสไฟฟ้าโดยตรงและให้น้ำเป็นผลผลิตของระบบ และไม่มีการปลดปล่อยสารที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง [9]

ในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด ออกซิเจนจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดและเคลื่อนที่ผ่านทางอิเล็กโทรไลต์ซึ่งใช้ออกซิเจนไอออนเป็นตัวเคลื่อนที่ (Charge carrier) ในอิเล็กโทรไลต์ บางชนิดอาจใช้ไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) เป็นตัวเคลื่อนที่ก็ได้

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าเป็นแบบกระแสตรง ดังนั้นในการนำพลังงานจากไฟฟ้าที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้าทั่วไป จึงจำเป็นต้องมีเครื่องอินเวอร์เตอร์ (Inverter) เพื่อเปลี่ยนไฟฟ้ากระแสตรงที่ได้จากเชื้อเพลิงเป็นกระแสสลับก่อนที่จะถูกนำไปใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้าต่อไป

### 2.1.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [10]

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิด โดยทุกชนิดจะให้ไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current) ที่สามารถนำไปใช้ในเครื่องใช้ไฟฟ้าต่าง ๆ ได้เหมือนกัน โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งโดยใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นเกณฑ์ ซึ่งสามารถแบ่งได้ตามรายละเอียดดังนี้

**1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)** เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงถึงร้อยละ 70 องค์การนาซาเคยใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศในโครงการอพอลโลและโครงการเจมินี เชื้อเพลิงที่ใช้กับเซลล์ชนิดนี้ คือไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์ โดยมีสารอิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบของแอลคาไลน์ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide(KOH)) สภาวะอุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 50 - 200 องศาเซลเซียส

**ข้อดี** มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงและสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ (เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) มีราคาถูก

**ข้อเสีย** เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ซึ่งมีราคาแพงทำให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีราคาสูง ปกติการใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำกัดอยู่เฉพาะงานในด้านอวกาศเท่านั้น

**2. เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (Proton Exchange Membrane, PEMFC)** เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบแผ่นพอลิเมอร์ (Polymer) บางทำงานในสภาวะอุณหภูมิต่ำประมาณ 30-80 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 40-50 สามารถให้พลังงานไฟฟ้าได้ตั้งแต่ช่วง 50-250 กิโลวัตต์

**ข้อดี** เนื่องจากเซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง จึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและมีปัญหาการกัดกร่อนน้อยเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคารบ้านเรือนและรถยนต์

**ข้อเสีย** ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงเท่านั้น และโลหะแพลทินัมที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงอีกทั้งแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนก็มีราคาสูงอีกด้วย

**3. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)** ใช้กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยปัจจุบันมีการผลิตเซลล์แบบนี้ออกมาเพื่อจำหน่ายในเชิงพาณิชย์แล้ว เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกทำงานในช่วงอุณหภูมิประมาณ 220 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้กรดฟอสฟอริกจะนำประจุไฟฟ้าได้น้อย เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถใช้เชื้อเพลิงที่มีสารประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ถึงร้อยละ 1.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 40 แต่สามารถใช้ประโยชน์จากไอน้ำร้อนที่เกิดขึ้นโดยนำไปใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าร่วม (Cogeneration) ต่อได้

**ข้อดี** เป็นเซลล์ที่สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิดแต่น้ำมันเชื้อเพลิง แต่ต้องกำจัดกำมะถันในน้ำมันออกให้เหลืออยู่น้อยที่สุดก่อน

**ข้อเสีย** ยังต้องใช้โลหะแพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นสารเร่งปฏิกิริยา เซลล์มีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์ชนิดอื่น เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์คือกรดฟอสฟอริกในสถานะของเหลว ดังนั้นชิ้นส่วนภายในจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี

**4. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)** เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารประกอบของเกลือ เช่น สารลิเทียมคาร์บอนเนต (Lithium carbonate) โซเดียมคาร์บอนเนต (Sodium carbonate) หรือโปตัสเซียมคาร์บอนเนต (Potassium Carbonates) ที่หลอมเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิการทำงานของเซลล์ประมาณ 650 องศาเซลเซียส เซลล์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 60 และหากใช้ร่วมกับระบบผลิตกระแสไฟฟ้าความร้อนร่วมแล้วจะมีประสิทธิภาพสูงถึงร้อยละ 85

**ข้อดี** เนื่องจากเซลล์ทำงานที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงสามารถประยุกต์ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ แก๊สโพรเพน น้ำมันดีเซล เป็นต้น

**ข้อเสีย** ที่สภาวะอุณหภูมิสูงจะมีการกัดกร่อนค่อนข้างมากจึงไม่เหมาะกับการใช้งานในเครื่องใช้ขนาดเล็กที่ต้องการกำลังไฟฟ้าน้อยกว่าเมกกะวัตต์



**5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) เซลล์ชนิดนี้ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่เป็นของแข็ง ทำจากสารประกอบเซรามิก เช่น แคลเซียม (Calcium) หรือ เซอร์โคเนียม (Zirconium) เป็นต้น มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 60 และหากนำมาใช้กับระบบการผลิตกระแสไฟฟ้าความร้อนร่วมแล้ว จะให้ประสิทธิภาพสูงถึงร้อยละ 85 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่สภาวะอุณหภูมิ 500 -1000 องศาเซลเซียส**

**ข้อดี** เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่สภาวะอุณหภูมิสูงมาก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ต้องใช้ระบบรีฟอร์มเมอร์ ในการเปลี่ยนสภาพเชื้อเพลิงจึงอาจช่วยลดต้นทุนในการสร้างระบบรีฟอร์มเมอร์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิดเพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี

**ข้อเสีย** เซลล์ที่ทำงานในสภาวะอุณหภูมิสูงต้องเสียเวลาในการอุ่นเครื่องนาน และจำเป็นต้องสร้างผนังหนาเพื่อป้องกันความร้อนที่แผ่ออกมา

นอกจากเซลล์เชื้อเพลิงที่กล่าวมาแล้วยังมีเซลล์อีกชนิดที่เรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนสารเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell, DMFC) โดยพัฒนามาจากเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มซึ่งมีหลักการทำงานเหมือนกัน แต่ต่างกันที่ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดคือ ใช้แก๊สเชื้อเพลิงเมทานอลแทนแก๊สไฮโดรเจน โดยที่เมทานอลจะถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงโดยตรงโดยไม่ต้องผ่านสารเข้าระบบรีฟอร์มเมอร์ แต่มีแนวโน้มที่สามารถจะพัฒนาให้ใช้กับอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กหรือในรถยนต์ได้ เนื่องจากเชื้อเพลิงอยู่ในสภาวะของเหลวซึ่งง่ายต่อการต่อการเก็บ ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 40 ทำงานที่สภาวะอุณหภูมิตั้งแต่ 20 – 90 องศาเซลเซียส

**ข้อดี** เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่สภาวะอุณหภูมิต่ำและมีข้อได้เปรียบเนื่องจากการเก็บเชื้อเพลิงที่อยู่ในสภาวะของเหลวได้สะดวก จึงเหมาะสมที่จะพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น คอมพิวเตอร์แล็ปท็อป โทรศัพท์มือถือ นอกจากนี้ยังเหมาะที่จะนำมาใช้กับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าแบบเต็มเมทานอลโดยตรง

**ข้อเสีย** โลหะแพลทินัมที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพง

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบสมบัติและลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [11]

| ชนิดของ<br>เซลล์เชื้อเพลิง | อิเล็กโทรไลต์        | ไอออนที่<br>เคลื่อนที่        | อุณหภูมิ<br>ในการใช้งาน<br>(องศาเซลเซียส) | ลักษณะการใช้งาน  |
|----------------------------|----------------------|-------------------------------|---|--|
| AFC                        | โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ | OH <sup>-</sup>               | 50-200                                    | ใช้ในยานอวกาศ เช่น ยานอพอลโล กระจายอวกาศ                                 |
| PEMFC                      | แผ่นเมมเบรนพอลิเมอร์ | H <sup>+</sup>                | 30-100                                    | ใช้ในยานพาหนะ อุปกรณ์ที่มีการเคลื่อนที่และระบบ CHP* ขนาดเล็ก             |
| DMFC                       | แผ่นเมมเบรนพอลิเมอร์ | H <sup>+</sup>                | 20-90                                     | ใช้ในระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่มีเการเคลื่อนที่ซึ่งสามารถใช้งานได้เป็นเวลานาน |
| PAFC                       | กรดฟอสฟอริก          | H <sup>+</sup>                | ~220                                      | ใช้ในระบบ CHP* ขนาด 200 kW   |
| MCFC                       | คาร์บอนเนตหลอมเหลว   | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | ~650                                      | เหมาะสำหรับระบบ CHP* ขนาดกลางถึงขนาดใหญ่                                 |
| SOFC                       | เซรามิกซ์            | O <sup>2-</sup>               | 500-1000                                  | เหมาะสำหรับระบบ CHP* ทุกขนาด (2 kW – multi kW)                           |

\*CHP = Combined heat and power

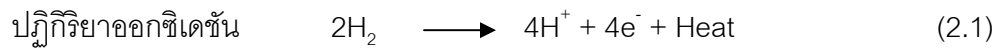
## 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานที่มีการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีภาวะการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ คือ อยู่ในช่วง 30-100 องศาเซลเซียส ความดัน 1 – 2 บรรยากาศ และมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูง

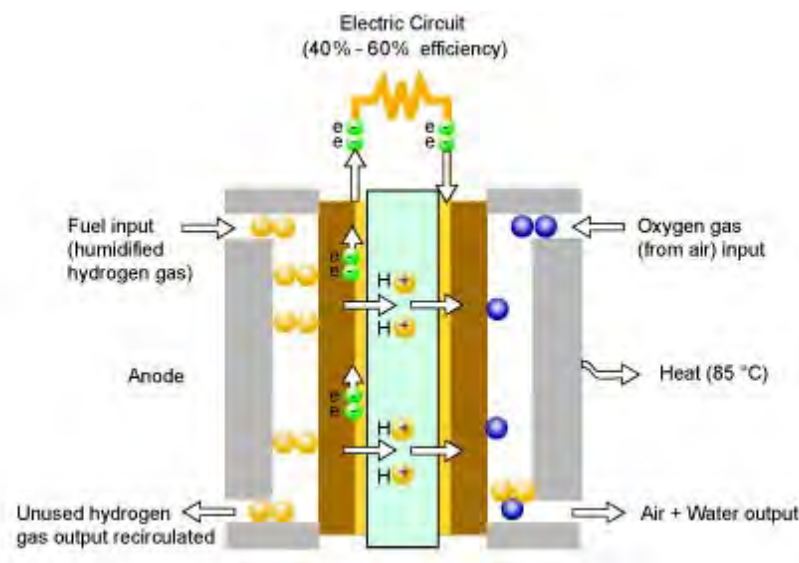
เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มประกอบด้วยแผ่นเมมเบรนที่เป็นพอลิเมอร์ของแข็ง (ซัลโฟเนทพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลิน) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือเป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดสองขั้วที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์ร่วมกับแก๊สทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายโปรตอนซึ่งขึ้นอยู่กับความชื้นในเมมเบรน ดังนั้นแก๊สที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้นที่พอเหมาะ เพราะกระบวนการนำไอออนของเมมเบรนจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อเมมเบรนมีความชื้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อจำกัดคือไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม

## 2.2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแสดงดังรูปที่ 2.3 เชื้อเพลิงซึ่งถูกนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแอโนด ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดขึ้นโดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นโปรตอน อิเล็กตรอนและความร้อน จะถูกผลิตออกมาดังสมการที่ (2.1)



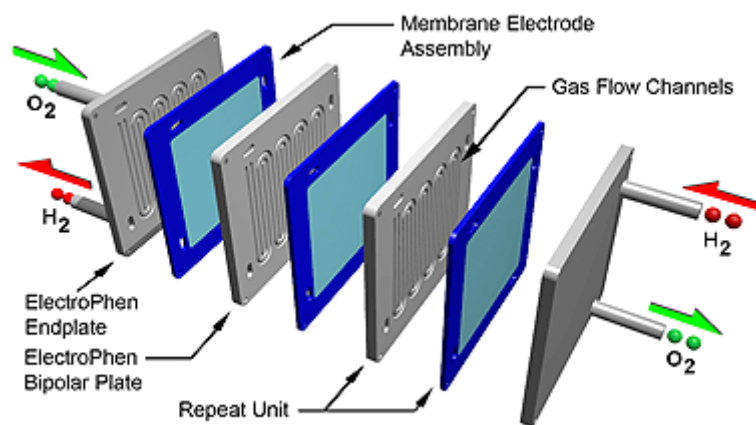
โปรตอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน ซึ่งมีประสิทธิภาพในการนำโปรตอนสูง (High proton conductivity) แต่ไม่สามารถนำอิเล็กตรอน (Electron barrier) ได้ ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกเพื่อใช้เป็นกระแสไฟฟ้า โดยที่โปรตอนและอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด เพื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้ามาอย่างช้าดังกล่าว ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ดังสมการที่ (2.2) และได้ปฏิกิริยารวมแสดงดังสมการที่ (2.3)



รูปที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [12]

## 2.2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ประกอบด้วย 3 ส่วนสำคัญ [13] คือ ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane electrode assembly, MEA) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Flow field plate) และตัวประสาน (Seal) แสดงดังรูปที่ 2.4



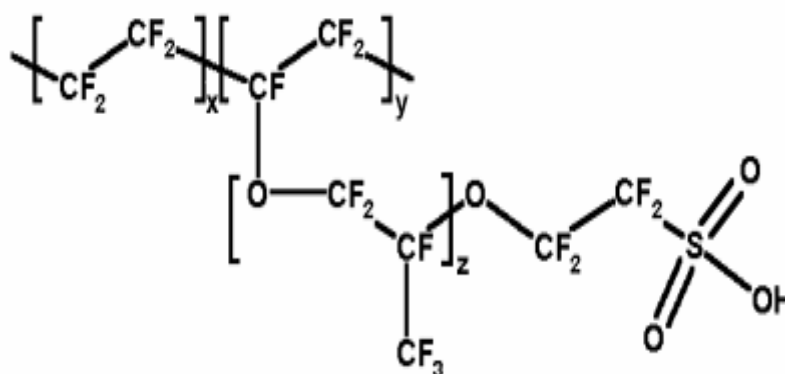
รูปที่ 2.4 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ [14]

### 2.2.2.1 ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน

ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์ ขั้วอิเล็กโทรด และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอิเล็กโทรไลต์มีลักษณะเป็นแผ่นบางเป็นสารจำพวกพอลิเมอร์ ที่ด้านข้างของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะถูกประกบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีรูพรุน 2 ขั้ว คือขั้วแอโนดและขั้วแคโทดซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บริเวณผิวของขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองแสดงดังรูปที่ 2.4 โดยองค์ประกอบหลักของขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน มีรายละเอียดดังนี้

- อิเล็กโทรไลต์ [11]

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์จะใช้อิเล็กโทรไลต์ คือ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเมมเบรนทำหน้าที่ช่วยถ่ายโอนโปรตอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด โดยโครงสร้างหลักของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นพอลิเมอร์ของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน (sulfonated tetrafluorethylene) หรือชื่อทางการค้า คือ เนฟิออน (Nafion membrane) แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทีลีน หรือ เนฟลอนเมมเบรน [15]

โดยโครงสร้างซัลโฟเนตฟลูออโรเอทีลีนประกอบด้วย 3 ส่วนใหญ่ ๆ คือ

- (1) สารจำพวกพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีน (Polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE เป็นแกนหลักของโครงสร้างโดยเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนจะส่งผลให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงทนทาน ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีและเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี
- (2) สายโซ่  $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$  ทำหน้าที่เชื่อมระหว่างแกนหลักกับส่วนซัลโฟนิกไอออน
- (3) กรดซัลโฟนิกที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็นหมู่  $SO_3^-$  ในส่วนปลายช่วงนี้เป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยที่บริเวณนี้แรงยึดเหนี่ยวพันธะระหว่างหมู่  $SO_3^-$  กับไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) ค่อนข้างอ่อนทำให้ไฮโดรเจนไอออนในเมมเบรนสามารถเคลื่อนที่ได้

ลักษณะทั่วไปของเมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสภาพนำโปรตอนสูง มีสมบัติขวางกั้น (Barrier property) อีเล็กตรอนที่ดี มีความแข็งแรงทางกลที่ดี มีความทนทานต่อความร้อนและสารเคมี เมมเบรนจะต้องมีอันตรกิริยากับน้ำ และให้เกิดสภาพนำที่ดีในสภาวะไฮเดรชัน (Hydration) และต้องยอมให้มีการส่งผ่านน้ำที่เพียงพอเพื่อป้องกันการเกิดโพลาริเซชัน ซึ่งเหล่านี้จะมีผลต่อประสิทธิภาพของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

การส่งผ่านของโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม จะเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยโมเลกุลของน้ำที่ซบเคลื่อนไปในระหว่างสายโซ่ในเมมเบรน ดังนั้นในเมมเบรนต้องมีน้ำเพื่อที่จะให้เกิดการพาประจุผ่านเมมเบรนไปได้ ข้อจำกัดนี้ทำให้เมมเบรนชนิดนี้ไม่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำได้ เนื่องจากน้ำจะระเหยออกไปทำให้สภาพนำของโปรตอนลดลง

ในทางตรงกันข้ามถ้ามีน้ำมากเกินไปจะทำให้น้ำท่วมเซลล์ซึ่งเหล่านี้จะเป็นปัญหาต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

### ● ขั้วอิเล็กโทรด

ขั้วอิเล็กโทรดเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ซึ่งบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Reaction zone) ประกอบด้วย 3 ภูมิภาค (Three-phase boundary) คือแก๊ส อิเล็กโทรไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขั้วอิเล็กโทรดประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) โดยมีรายละเอียดดังนี้

1. ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) [16] เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งชั้นแพร่ของแก๊สจะต้องมีความต้านทานกระแสไฟฟ้าต่ำหรือความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าสูงและมีความเป็นรูพรุนสูงเพื่อเป็นทางผ่านเข้าออกของแก๊สเชื้อเพลิงและน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา โดยทั่วไปมักทำมาจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) นำมาทำเป็นกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) หรือนำมาทอเป็นผ้าเรียกว่า ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) โดยชั้นแพร่ของแก๊สมีหน้าที่ดังนี้

- (i) เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องการไหลของแก๊ส (Flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ติดกัน
- (ii) เป็นเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส
- (iii) เป็นตัวนำไฟฟ้าเพื่อนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อจะได้ครบวงจรได้กระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง
- (iv) ส่งผ่านความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เพื่อกำจัดออกจากเซลล์
- (v) เป็นตัวรองรับเชิงกล (Mechanical support) เพื่อป้องกันการซ้อนทับกันระหว่างขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนกับช่องการไหลของแก๊ส

2. ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) เป็นชั้นที่มีการเกิดปฏิกิริยาซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ในอุณหภูมิปกติจะไม่เกิดการแตกตัวเป็นไอออนเนื่องจากโมเลกุลมีความเสถียรมาก จำเป็นจะต้องมีตัวกระตุ้นเพื่อให้เกิดการแตกตัว เช่น การเพิ่มอุณหภูมิหรือเติมสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดพลังงานกระตุ้น (Activation energy,  $E_a$ )

ซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นโลหะมีสกุล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) พาลาเดียม (Pd) หรือ นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มากที่สุด คือ แพลทินัม แต่เนื่องจากแพลทินัมมีราคาสูง จึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาและพัฒนาใช้โลหะผสมของแพลทินัมเพื่อช่วยลดต้นทุน และเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

ขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายประเภท แต่ที่นิยมนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ คือ ขั้วอิเล็กโทรดแบบพรุน (Porous Electrode) ซึ่งเป็นขั้วอิเล็กโทรดแบบแก๊สแพร่ (Gas diffusion electrode) ผลิตจากวัสดุที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า บางและมีรูพรุนโดยจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ (Active site) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งเชื่อมติดกับวัสดุที่ใช้เป็นตัวนำไฟฟ้า เนื่องจากต้องพาอิเล็กตรอนไปยังอีกฝั่งของปฏิกิริยา โดยขั้วอิเล็กโทรดต้องมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสูงและเชื่อมต่อกับสารตั้งต้นและอิเล็กโทรไลต์

ข้อดีของขั้วอิเล็กโทรดแบบพรุนคือ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าร้อยละ 90 และจะเกิดได้ดีมากขึ้นหากอิเล็กโทรไลต์บาง ความหนาของอิเล็กโทรไลต์จะอยู่ในช่วง 10 – 100 มิลลิเมตร ทั้งนี้ยังขึ้นกับความเรียบ การกระจายตัวและความหนาของชั้นปฏิกิริยา การทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นทำได้โดยเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst loading) และบริเวณเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์เป็นขั้วอิเล็กโทรดแบบพรุนนิยมใช้กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) หรือผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) ที่มีความเป็นรูพรุน เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูงและเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี

### 2.2.2.2 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate) [13]

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) ทำหน้าที่เป็นขั้วบวกหรือขั้วลบอย่างใดอย่างหนึ่งและอีกประเภทหนึ่งคือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วบวก และขั้วลบในเวลาเดียวกัน ที่ใช้กันมากในเซลล์เชื้อเพลิงแบบแถว (Stack cell) ซึ่งแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้วเป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ และทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากเซลล์หนึ่งไปยังอีกเซลล์หนึ่งหรือออกสู่ภายนอก แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีช่องทางไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) ซึ่งจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นเพื่อเป็นช่องทางให้

แก๊สเคลื่อนที่ผ่านต่อไปยังขั้วอิเล็กโทรด อีกทั้งยังช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส ช่วยระบายความร้อน และช่วยการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา ช่องทางการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า โดยรูปแบบของช่องทางการไหลจะคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง รูปแบบที่นิยมใช้ เช่น เซอร์เพนไทน์ (Serpentine) แบบขนาน (Parallel) แบบไม่ต่อเนื่อง (Discontinuous) และแบบเส้นเวียนก้นหอย (Spiral) เป็นต้น

วัสดุที่นิยมนำมาผลิตเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ที่ไม่มีรูพรุน (Non-porous graphite) โลหะ (Metal) และวัสดุคอมโพสิต (Composite material) โดยวัสดุแต่ละชนิดมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกัน โดยการเลือกวัสดุที่นำมาใช้เป็นแผ่นสะสมกระแสควรคำนึงถึงความสามารถในการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดีเป็นสิ่งสำคัญ นอกจากนี้จะพิจารณาถึงความแข็งแรงทนทานต่อแรงกดอัด และปฏิกิริยาเคมี สามารถขึ้นรูปได้ง่ายและราคาไม่แพง ซึ่งโดยทั่วไปแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบแกรไฟต์ที่ไม่มีรูพรุนเป็นที่นิยมใช้เนื่องจากมีการนำไฟฟ้าได้ดี เสถียรภาพทางเคมีและความหนาแน่นต่ำ แต่จะมีข้อเสียคือ การขึ้นรูปยากและราคาแพง

### 2.2.2.3 ตัวประสาน

ตัวประสาน (Seal) ทำขึ้นจากยางซิลิโคนมีหน้าที่เป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแอนโนดให้ยึดติดกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน ทำนองเดียวกันยางซิลิโคนก็จะเป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแคโทดยึดติดกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน

ในเซลล์เชื้อเพลิงแถวประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวหลายเซลล์ต่อกัน โดยแผ่นทำความเย็นอยู่ระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเป็นช่วง ๆ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนอยู่ตรงกลาง โดยมีตัวประสานประกอบทั้งสองด้านและมีแผ่นช่องทางการไหลประกอบอีกหนึ่งที่ปลายสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแถวจะถูกประกบด้วยแผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) เป็นแผ่นสุดท้ายดังแสดงดังรูปที่ 2.4

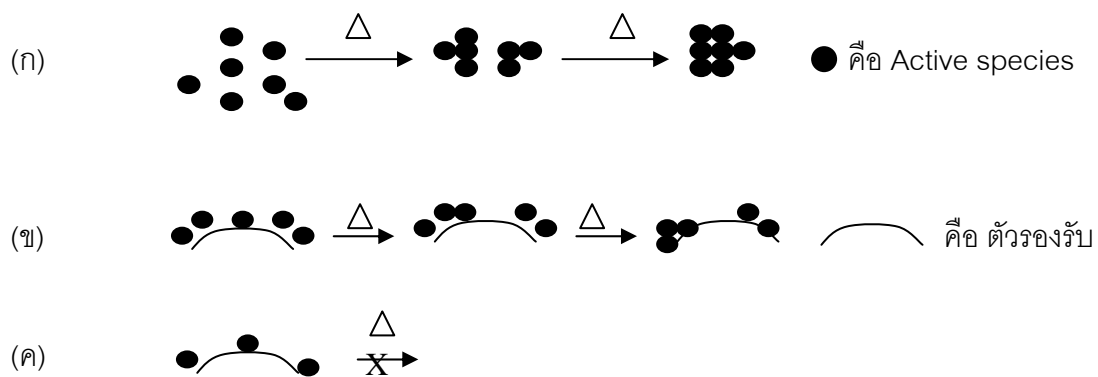
## 2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรด

### 2.3.1 ตัวรองรับคาร์บอน

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพลังงานสูงจะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Active species) เท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วยในกรณีที่สารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา เป็นสารที่มีราคาแพง ดังนั้นเพื่อให้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุดจะต้องเตรียม



ตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่บนพื้นผิวมากที่สุด โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็ก ๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มาก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงขนาดเล็ก ๆ เหล่านี้จะเกิดการหลอมรวมกันแสดงดังรูปที่ 2.6(ก) อีกทางเลือกที่นิยมทำคือ นำเอา สารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาไปเคลือบบนวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงแสดงดังรูปที่ 2.6(ข) และ 2.6(ค) คือ ตัวรองรับซึ่งจะทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งยังลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของ สารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของสารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา [17]

(ก) ไม่มีตัวรองรับ สารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาหลอมรวมตัวกันได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน

(ข) มีตัวรองรับ สารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาความเข้มข้นสูงจะหลอมรวมตัวกันที่อุณหภูมิสูง

(ค) มีตัวรองรับ สารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นต่ำจะหลอมรวมตัวกันน้อย

ในการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ จะต้องพิจารณาถึงตัวรองรับที่ใช้ให้เหมาะสม จึงทำให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ตัวรองรับที่ใช้กันอยู่ทั่วไปมีหลายชนิด เช่น ผงคาร์บอน อะลูมินา ซิลิกา เป็นต้น สำหรับในเซลล์เชื้อเพลิงตัวรองรับที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในขณะนี้ คือผงคาร์บอน เพราะคาร์บอนมีความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้า และมีความพรุนสูงช่วยในการเคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิงและโปรตอน และยังช่วยดูดซับน้ำภายในระบบเพื่อป้องกันการเกิดชั้นฟิล์มของน้ำที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความต้านทานในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นตัวรองรับเข้าไปขั้วอิเล็กโทรดมีส่วนทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและทำให้ความหนาของขั้วอิเล็กโทรดเพิ่มขึ้น มีผลให้การแพร่ของเชื้อเพลิงไปยังบริเวณเกิดปฏิกิริยายากยิ่งขึ้น อัตราเกิดปฏิกิริยาช้าลง ดังนั้นการเลือกชนิดและปริมาณของตัวรองรับควรเลือกให้เหมาะสมกับขั้วอิเล็กโทรดที่ต้องการ

### 2.3.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่นิยมใช้กันคือ แพลทินัม เนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อน และทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรดเสถียรและว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สออกซิเจน และไฮโดรเจนได้ดีกว่าโลหะตระกูลสูงชนิดอื่น ๆ เช่น ทองโรเดียมหรือพาลาเดียม เป็นต้น นอกจากการใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังมีการใช้โลหะผสมของแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย เพราะโลหะผสมของแพลทินัมทนต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าแพลทินัม การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดนั้นจะต้องคำนึงถึงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density,  $j_0$ ) ของโลหะที่ใช้ปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมาก การลดลงของศักย์ไฟฟ้าจะลดลงน้อยในทางตรงกันข้ามปฏิกิริยาที่มีค่า  $j_0$  น้อย การลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าจะลดลงมาก นอกจากนั้นยังต้องพิจารณาถึงสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานานรวมถึงการเกาะติดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ นอกจากชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสิ่งที่ต้องพิจารณาเป็นสำคัญ คือ สมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาอันได้แก่ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Active surface area) ขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด และสมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรด

### 2.3.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาด พื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยา หากใช้สารละลายที่มีปริมาณของโลหะมากจะทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ ในทางตรงกันข้ามถ้าหากใช้สารละลายที่มีปริมาณของโลหะน้อยจะทำให้เกิดอนุภาคขนาดเล็ก จากการศึกษา [18] พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณที่มากขึ้น โดยใช้ตัวรองรับและสภาวะการเตรียมเดียวกันจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลในการช่วยลดการเกิดโพลาริเซชันทางเคมี และโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน

### 2.3.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อความพรุนและขนาดของรูพรุนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและซั้วอิเล็กโทรด [19] คือ ถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปก็จะมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่และมีความพรุนต่ำและอาจมีส่วนทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้จึงควรใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำเกินไป ขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็ก ความพรุนจะสูง แต่อาจต้องใช้เวลาในการทำงานนานเกินไป การหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการรีดิวซ์นั้นสามารถใช้เครื่อง TPR (Temperature-Programmed Reduction)

นอกจากอุณหภูมิแล้ว ระยะเวลาในการรีดิวซ์และการเผ่า (Calcinations) ก็มีผลเช่นเดียวกับอุณหภูมิ คือมีผลต่อขนาดรูพรุนและความหนาแน่นที่ทราบกันดีว่าความพรุนมีผลต่อการเคลื่อนที่ขององค์ประกอบต่าง ๆ ในซั้วอิเล็กโทรด ดังนั้นควรพยายามทำให้ซั้วอิเล็กโทรดมีความพรุนที่เหมาะสมและเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรด

### 2.3.5 ปริมาณสารละลายเนฟออน [3]

สารละลายเนฟออนเป็นส่วนผสมอีกตัวหนึ่งที่มีความสำคัญสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็มนเนฟออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) โดยเนฟออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้การสัมผัสของ 3 เฟสของแก๊สเชื้อเพลิงอิเล็กโทรไลต์ (เนฟออน) และตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยรักษาความชื้นและป้องกันการสูญเสียน้ำของเมมเบรน ปริมาณเนฟออนที่เหมาะสมในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญต่อสมรรถนะที่ดีของเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากเนฟออนช่วยในการเคลื่อนที่ของโปรตอน สามารถช่วยลดค่าความต้านทานไฟฟ้า (Ohmic) และค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของการถ่ายโอนมวล (Mass transport overpotential) ในอิเล็กโทรดได้ ถ้าปริมาณของเนฟออนน้อยมาก ๆ จะส่งผลให้การสัมผัสของอิเล็กโทรไลต์กับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ดีและส่งผลให้สมรรถนะของซั้วอิเล็กโทรดไม่ดีและถ้าปริมาณของเนฟออนมากเกินไปก็เป็นสาเหตุให้สมรรถนะของซั้วอิเล็กโทรดลดลง เนื่องจากจะเป็นตัวขัดขวางตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา ขัดขวางรูพรุนของซั้วอิเล็กโทรด ลดความสามารถในการซึมผ่านได้ของแก๊ส (Gas permeability) และเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของการถ่ายโอนมวล

### 2.3.6 การสัมผัสกันของตัวเร่งปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์ในชั้นปฏิกิริยา [18]

โครงสร้างและองค์ประกอบของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อความต้านทาน การเคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิงและพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจะต้องคำนึงถึง

- 1) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีขนาดเล็กประมาณ 2 – 4 นาโนเมตร
- 2) คาร์บอนที่ใช้เป็นตัวรองรับจะต้องมีพื้นที่ผิวและความพรุนสูง
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องเข้าไปเกาะบนตัวรองรับได้ง่าย
- 4) ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องสัมผัสกับอนุภาคตัวรองรับใกล้เคียง เพื่อช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าในชั้นปฏิกิริยา
- 5) มีการเชื่อมต่อกันระหว่างชั้นปฏิกิริยากับชั้นอิเล็กโทรไลต์
- 6) มีช่องว่างการไหลของแก๊สไปยังบริเวณตัวเร่งปฏิกิริยาและบริเวณอิเล็กโทรไลต์
- 7) มีเทพลอนเป็นองค์ประกอบหากชั้นปฏิกิริยาไม่บาง เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของแก๊สและนำน้ำออกจากระบบ

### 2.3.7 การอัดด้วยความร้อนในการประกอบขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Hot pressing/assembly of MEA) [3]

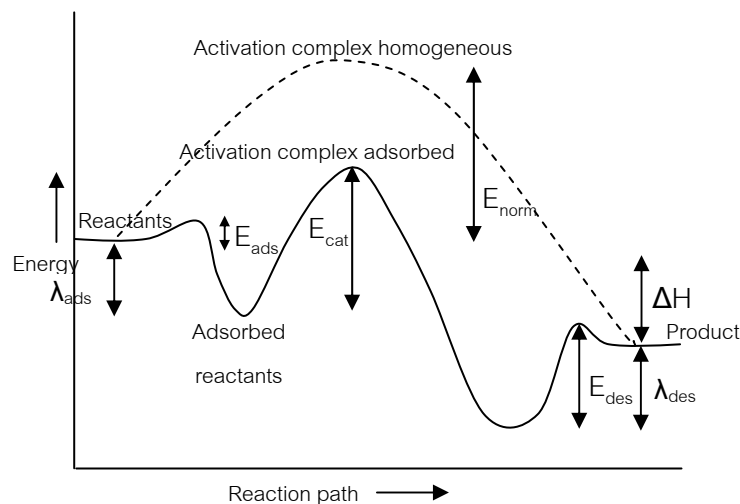
โดยทั่วไปขั้วอิเล็กโทรดหรือชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะสร้างขึ้นโดยเทคนิคการอัดพิมพ์ (Decal method) หรือการเคลือบ (Coating) โดยตรงบนเมมเบรนหรือชั้นแก๊สแพร่ โดยอุณหภูมิที่ใช้อัดด้วยความร้อนควรมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้วของเนฟลอนเมมเบรนคือประมาณ 150° C (อุณหภูมิที่เมมเบรนเนฟลอนเริ่มเสื่อมสภาพ) เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว เมมเบรนจะมีการแลกเปลี่ยนโปรตอนและการสัมผัสของไอออนกับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปกติ และที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียสจะทำให้เมมเบรนสูญเสียสมบัติในการรักษา น้ำ (Water retention) ทำให้มีความเป็นกรดมากขึ้น ส่งผลให้ไอออนมีสมบัติแย่งและทำให้ขั้วอิเล็กโทรดแยกออกจากเมมเบรน ดังนั้นการอัดด้วยความร้อนโดยทั่วไปจะให้ความดันในช่วง 5000 – 15000 กิโลปาสคาล อุณหภูมิ 120 – 160 องศาเซลเซียส และเวลา ประมาณ 1 – 5 นาที ในการอัดขั้วอิเล็กโทรดบนเมมเบรนต้องแน่ใจว่าขั้วอิเล็กโทรดยึดติดกับเมมเบรนอย่างแข็งแรง และเพื่อป้องกันไม่ให้เมมเบรนแห้งเกินไปขณะอัดด้วยความร้อน จึงมีกระบวนการที่เรียกว่า การอัดด้วยไอน้ำ (Steam pressing) โดยการนำเมมเบรนจุ่มในน้ำและทำการป้องกันไม่ให้น้ำไหลออก จากนั้นนำไปอัดด้วยความร้อนที่ความดันไอน้ำ

## 2.4 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mechanism of catalysis)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ทำหน้าที่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยา โดยที่ตัวมันเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีซึ่งจะสัมพันธ์กับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา กล่าวคือระดับพลังงานกระตุ้นจะแสดงถึงความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาใดมีระดับพลังงานกระตุ้นต่ำ ปฏิกิริยานั้นจะเกิดได้ง่ายและเร็ว ในทางตรงกันข้ามถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นสูง ปฏิกิริยานั้นจะเกิดได้ยากและช้า เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบจะทำให้ระดับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น [20]

ตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงมีหน้าที่ 3 อย่างคือ ดูดซับแก๊ส (Adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ทั้งนี้การดูดซับแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการยึดเหนี่ยวได้หลายแบบ เช่น แบบโควาเลนต์ (Covalent bond) เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา นั่นคือการเปลี่ยนแปลงเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยา ให้เปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ และเมื่อเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยลงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นทึบ) กับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นปะ)

ในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นที่ผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดเท่านั้น ดังนั้นการยืดเกาะ และการกระจายตัวของปฏิกิริยาบนพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดจึงส่งผลอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) คำนวณได้จากสมการที่ (2.4) [21]

$$j = j_0 e^{\frac{2\alpha F}{RT}(E-V)} \quad (2.4)$$

โดยที่

|          |   |
|----------|---|
| V        | คือ ศักย์ไฟฟ้าในเซลล์ (โวลต์)                             |
| E        | คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นผันกลับได้ (โวลต์)                  |
| T        | คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)                             |
| $\alpha$ | คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ                           |
| R        | คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.3145 จูลต่อโมลเคลวิน)              |
| F        | คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 คูลอมบ์ต่อโมลต่อโมล)       |
| j        | คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)           |
| $j_0$    | คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (แอมแปร์ต่อตารางเมตร) |

จากตารางที่ 2.2 และ 2.3 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาแคโทดและแอโนดชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะชนิดเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะสองชนิด (Bi-metallic electrocatalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะสามชนิด (Ternary electrocatalyst) สำหรับใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม

ตารางที่ 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคโทดชนิดต่าง ๆ [13]

|         | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะชนิดเดียว | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะสองชนิด |
|---------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Pt/C    | X                                    |                                    |
| Pt-Ni/C |                                      | X                                  |
| Pt-Co/C |                                      | X                                  |

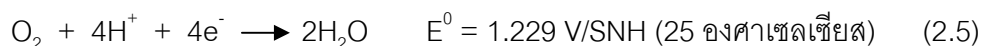
ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแอนโนดชนิดต่าง ๆ [13]

|                           | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น<br>โลหะชนิดเดียว | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น<br>โลหะสองชนิด | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น<br>โลหะสามชนิด |
|---------------------------|--|--|--|
| Pt/C                      | X  |  |  |
| Pt-Co/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Cr/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Fe/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Ir/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Mn/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Mo/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Ni/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Pd/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Rh/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Ru/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-V/C                    |  | X                                      |  |
| Pt-Pd/C                   |  | X                                      |  |
| Pt-Ru-Al <sub>4</sub>     |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Mo/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Cr/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Ir/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Mn/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Co/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Nb/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Ni/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Pd/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Rh/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-W/C                 |  |  | X                                      |
| Pt-Ru-Zr/C                |  |  | X                                      |
| Pt-Re-(MgH <sub>2</sub> ) |  |  | X                                      |

## 2.5 การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [22]

เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็มเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้า เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด (ช้ากว่าปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดประมาณ  $10^5$  เท่า) ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง จะถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ฝั่งแคโทด [21] ส่งผลให้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางตั้งตั้งแต่ปี 1960 เกี่ยวกับวิถีทางและกลไกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาหลายขั้นตอน (Multi-step reaction) ซึ่งในสารละลายที่เป็นกรดจะเกิดขึ้นได้ 2 วิถีทาง คือ วิถีทางตรงและวิถีทางเปอร์ออกไซด์ ขึ้นอยู่กับการทำงานและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- วิถีทางตรงหรือวิถีทาง 4 อิเล็กตรอน (Direct 4-Electrons Pathway) จะประกอบด้วย การเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียว โดยออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์กลายเป็นน้ำได้โดยตรง ดังปฏิกิริยาที่ (2.5) วิถีทางนี้มักเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะตระกูลสูง เช่น แพลทินัม พาลาเดียม (Palladium) และเงิน (Silver) โลหะออกไซด์ เช่น เพอร์รอฟสกาย (Perovskites) และไพโรคลอน (Pyrochlores) และ โลหะแทรนซิชันที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ (Transition-metal macrocyclics) บางชนิด เช่น ไอรอนเตตระซัลโฟเนตฟาทาโลไซเอมีน (Iron tetrasulfonated phthalocyanine) และ ไดโคบอลต์เฟซทูเฟซไดเปอร์ฟิรินคอมเพล็กซ์ (Dicobalt face-to face diporphyrin complexes) บนแกรไฟต์

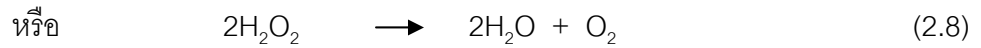
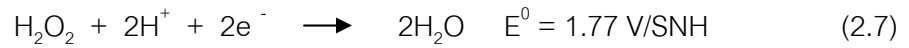


- วิถีทางเปอร์ออกไซด์หรือวิถีทาง 2 อิเล็กตรอน (Peroxide pathway or 2-electrons pathway) ประกอบด้วย การเกิดเปอร์ออกไซด์ในเฟสสารละลาย ถ้าวิถีทางนี้แยกจำแนกในสารละลายผลก็คือออกซิเจนจะเกิดการหมุนเวียนผ่านปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ (2.6) ถึง (2.8) ขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และปฏิกิริยารวมคือ วิถีทาง 4 อิเล็กตรอน ส่วนมากวิถีทางนี้จะเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกแกรไฟต์ คาร์บอนและปรอท (Mercury) โลหะออกไซด์ของนิกเกิลและโคบอลต์ โลหะแทรนซิชันที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่บางตัว เช่น โคบอลต์เตตระซัลโฟเนตฟาทาโลไซเอมีน (Cobalt tetrasulfonated phthalocyanine) และโคบอลต์เตตระเมทอกซีฟิรินเปอร์ฟิริน (Cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin)

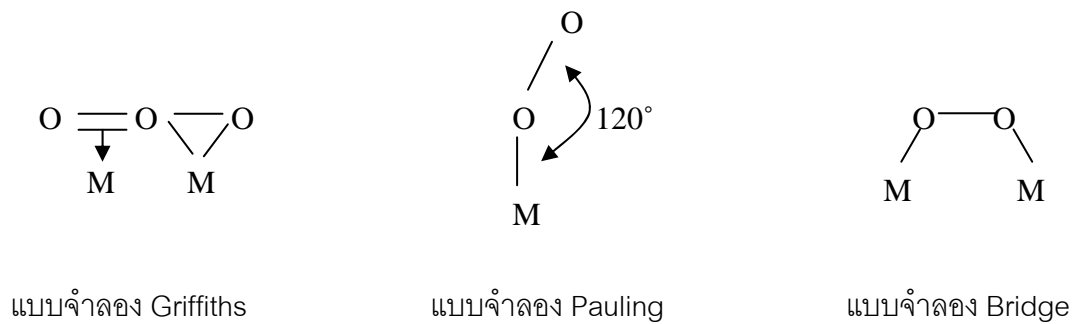




โดยเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน 2 อิเล็กตรอนต่อไป



การเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะเริ่มต้นจากการเกิดการดูดซับของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยแบบจำลองอันตรกิริยาสำหรับออกซิเจนบนพื้นผิวดังกล่าวของโลหะออกไซด์แทรนซิชัน 3 แบบจำลอง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 คือ



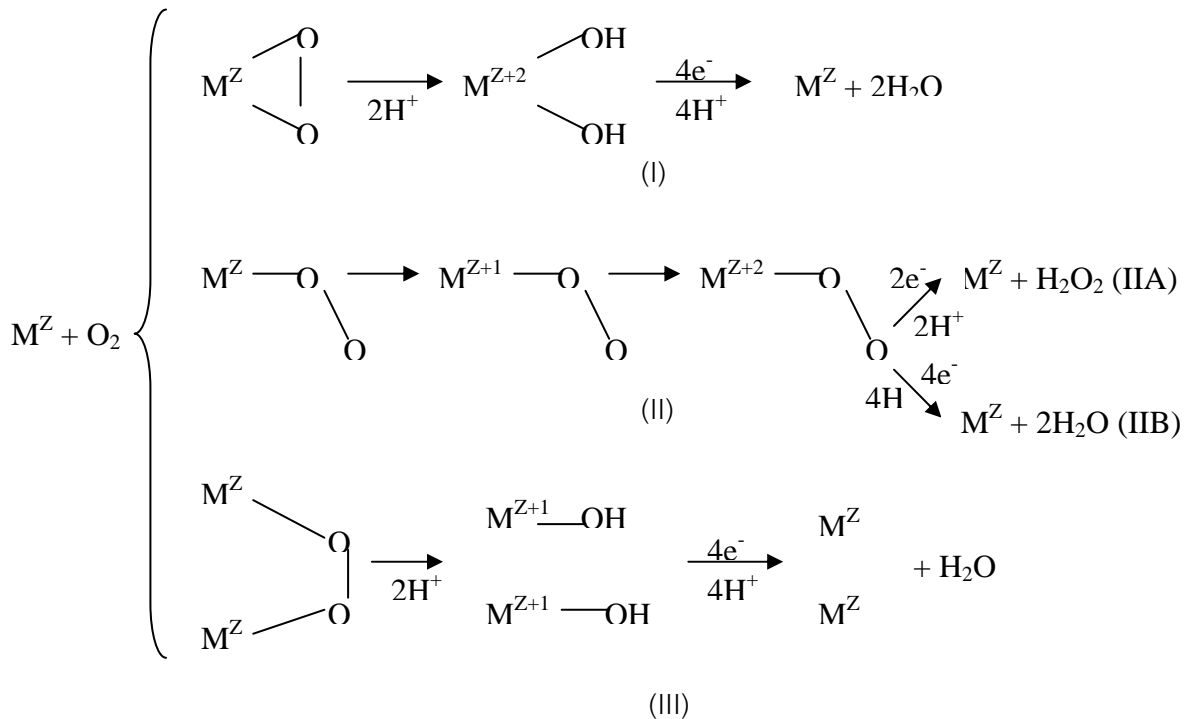
รูปที่ 2.8 แบบจำลองของออกซิเจนบนพื้นผิวดังกล่าวของโลหะชนิดต่าง ๆ [22]

1. แบบจำลอง Griffiths โดยโมเลกุลออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยาด้านข้างของวงจร  $\pi$  ( $\pi$ -orbital) ของตัวเองและเกิดอันตรกิริยากับส่วนที่ว่างในวงจร  $d_{x^2}$  ( $d_{x^2}$ -orbital) ของธาตุแทรนซิชันไฮดรอกไซด์หรืออะตอมโลหะ พันธะ O-O เป็นพันธะอย่างอ่อน ซึ่งการเพิ่มความยาวของพันธะจะทำให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะกับออกซิเจนแข็งแรงขึ้นและเป็นสิ่งที่กำหนดการดูดซับออกซิเจน ซึ่งสามารถทำได้โดยการจำลองการเพิ่มโปรตอน และการเพิ่มวาเลนซ์ของโลหะแทรนซิชัน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาตามวิถีทางที่ (1) แสดงดังรูปที่ 2.9

2. แบบจำลอง Pauling โมเลกุลออกซิเจนจะเกิดอันตรกิริยากับข้อไฟฟ้าในตำแหน่งปลายสุดด้วย  $\pi$  ออบิทัลของออกซิเจนเกิดอันตรกิริยากับ  $d_{x^2}$  ออบิทัลของโลหะแทรนซิชัน การถ่ายโอนประจุบางส่วนกับโครงสร้างของซูปเปอร์ออกไซด์และเกิดเปอร์ออกไซด์ระหว่างกลางคือจะเกิดการดูดซับออกซิเจน ผลผลิตที่ได้นี้คือน้ำซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา โดยวิถีทาง 4

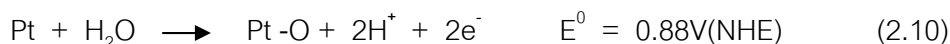
อิเล็กตรอน ส่วนเปอร์ออกไซด์เกิดจากปฏิกิริยาโดยวิธีทาง 2 อิเล็กตรอน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาตามวิธีทางที่ (II) แสดงดังรูปที่ 2.9

3. แบบจำลอง Bridge คือจะเกิดการดูดซับด้านข้างของออกซิเจน ซึ่งจะเกิดการดูดซับที่สองบริเวณด้วยการเติมบางส่วนของ d ออบิตอลสำหรับพันธะกับ  $\pi$  ออบิตอลของออกซิเจนตามวิธีทางที่ (III) แสดงดังรูปที่ 2.9 อันตรกิริยาโดยแบบจำลองแบบ Bridge ให้ผลออกซิเดชันและรีดักชันของบริเวณที่ดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาค่อยๆเปลี่ยนไปกับแบบวิธีทางที่ (I)



รูปที่ 2.9 วิธีทางของออกซิเจนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดต่าง ๆ [22]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม หรือ Pt-based ยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจาก Pt-based electrocatalysts มีความทนทานต่อการกัดกร่อนในสภาวะการทำงานอีกทั้งมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนและปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็นแบบเส้นทาง 4 อิเล็กตรอน แสดงดังสมการที่ (2.9) ซึ่งจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงที่สุดแต่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรมเปิด (Open circuit voltage, OCV) จะต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับการเกิดออกซิเจนรีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เนื่องจากการเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ออกไซด์และการเกิดเป็นแพลทินัมออกไซด์ (PtO) แสดงดังสมการที่ (2.10) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด



กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะเริ่มจาก

1. เกิดการดูดซับแก๊สออกซิเจนบนพื้นผิวของแพลทินัม (Oxygen gas adsorption)
2. เกิดการถ่ายเทประจุ (Chare transfer)
3. เกิดการแตกของพันธะระหว่างออกซิเจนกับออกซิเจน (Breaking of O-O bond)
4. เกิดการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์ (Desorption)

แต่กลไกปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนแพลทินัมที่เกิดขึ้นค่อนข้างซับซ้อนเนื่องจาก Oxygen reduction intermediate มีอยู่หลายชนิด จึงสามารถมีหลายกลไกในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็มทำงานที่อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำ ดังนั้นปัญหาที่เกิดขึ้น คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนค่อนข้างช้า ปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยาทั้งทางฝั่งแคโทดและแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกำลังได้รับการปรับปรุงประสิทธิภาพเนื่องจากราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมค่อนข้างสูง จึงส่งผลกระทบต่อราคาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเพื่อทดแทนแพลทินัม แต่พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยายังต่ำมากเมื่อเทียบกับแพลทินัม พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะจำพวกโลหะผสมของแพลทินัมสามารถเพิ่ม Intrinsic kinetic ของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ โดยโลหะที่ใช้จะเป็นโลหะจำพวกโลหะทรานซิชัน เช่น Cr, Mn, Fe, Co และ Ni โดยทำให้รวมตัวกันเข้าไปอยู่ในผลึกแลตทิซ (Crystal lattice) ของแพลทินัม ทำให้ระยะห่างของอะตอมของแพลทินัมสั้นลง ส่งผลให้แอททิวิตีมีค่าสูงขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงจะทำการศึกษการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงหรือดีกว่าแพลทินัม โดยนำแพลทินัมมาเตรียมเป็นโลหะผสมแพลทินัม โดยพิจารณาจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะผสมของแพลทินัม ดังแสดงในตารางที่ 2.4 [11] จากตารางจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะทำการศึกษตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์

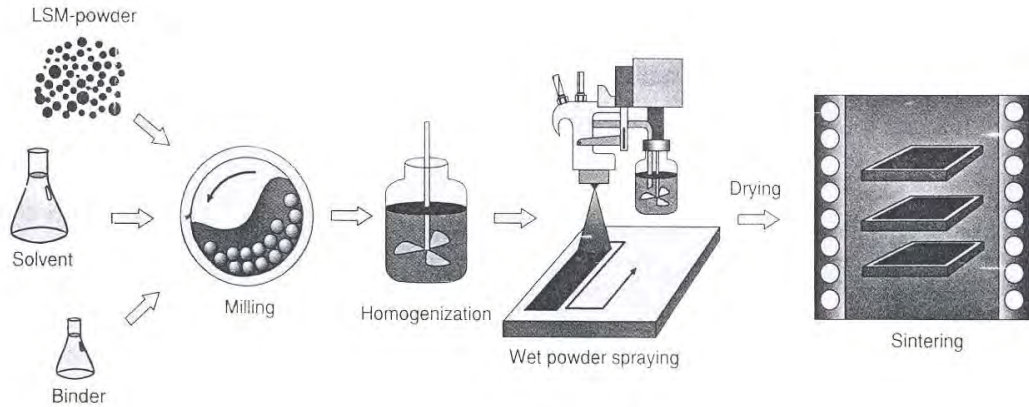
ตารางที่ 2.4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของการรีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีซีเอ็ม ที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิประมาณ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ) [11]

| ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา | สารอิเล็กโทรไลต์ | $J_0$ (A/cm <sup>2</sup> ) |
|----------------------|------------------|----------------------------|
| Pt/C                 | เนฟิออน          | $3 \times 10^{-9}$         |
| Pt-Mn/C              | เนฟิออน          | $6 \times 10^{-9}$         |
| Pt-Cr/C              | เนฟิออน          | $9 \times 10^{-9}$         |
| Pt-Fe/C              | เนฟิออน          | $7 \times 10^{-9}$         |
| Pt-Co/C              | เนฟิออน          | $6 \times 10^{-9}$         |
| Pt-Ni/C              | เนฟิออน          | $5 \times 10^{-9}$         |

## 2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด

### 2.6.1 การสเปรย์ (Spray)

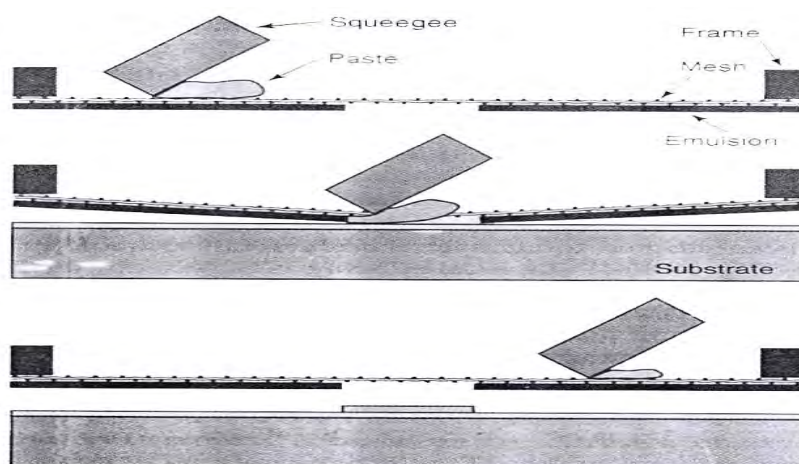
กระบวนการสเปรย์สารละลายที่ใช้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความละเอียดสูง ผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำไปสเปรย์บนแผ่นรองรับ แผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ โดยทั่วไปมักใช้กระดาษคาร์บอน หรือผ้าคาร์บอน ขั้นตอนการทำแสดงดังรูปที่ 2.10 โดยเริ่มจากนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปพ่นบนตัวรองรับ เกิดการระเหยของสารละลายระหว่างการสเปรย์ ทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับ ความชื้นที่เหลือในสารผสมจะต้องมีความหนืดต่ำ เพื่อให้เกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนแผ่นรองรับ หลังจากนั้นนำไประเหยให้แห้ง โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมด้วยวิธีนี้คือ ความหนืด (Viscosity) ของสารผสมก่อนการสเปรย์และระยะเวลาในการแห้ง (Drying time) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น



รูปที่ 2.10 กระบวนการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการสเปรย์ [1]

## 2.6.2 การพิมพ์หรือการระบาย (Painting or Brushing)

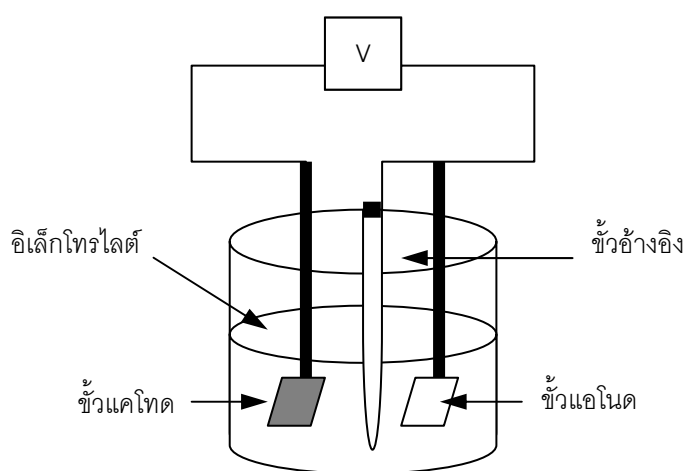
กระบวนการทำใช้สารละลายที่มีส่วนผสมเหมือนกับการสเปรย์แต่สารผสมจะมีความหนืดสูงกว่าการสเปรย์ และต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง โดยนำสารผสมไปทาบนแผ่นรองรับด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ แผ่นรองรับที่มีความพรุนที่นิยมใช้ได้แก่ กระดาษคาร์บอน หรือ ผ้าคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับเป็นขั้วอิเล็กโทรดจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์ แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการอัดขั้วอิเล็กโทรดเข้ากับเมมเบรนจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่นิยมใช้จะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอน โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพิมพ์ [3]

### 2.6.3 การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)

วิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า คือการทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการ ในที่นี้คือขั้วอิเล็กโทรด(กระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอน) ขั้นตอนการพอกพูนเริ่มจากจุ่มขั้วอิเล็กโทรดลงในสารละลายที่มีโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน จากนั้นป้อนกระแสไฟฟ้าให้ชิ้นงานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ได้เป็นชั้นโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพอกพูนบนผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดโดยโลหะที่ต้องการพอกพูนควรจับบนขั้วอิเล็กโทรดได้แน่น เรียบ สม่ำเสมอ ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังรูปที่ 2.12 จากนั้นจึงนำไปล้างให้ปราศจากไอออนต่างๆ แล้วทำให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก



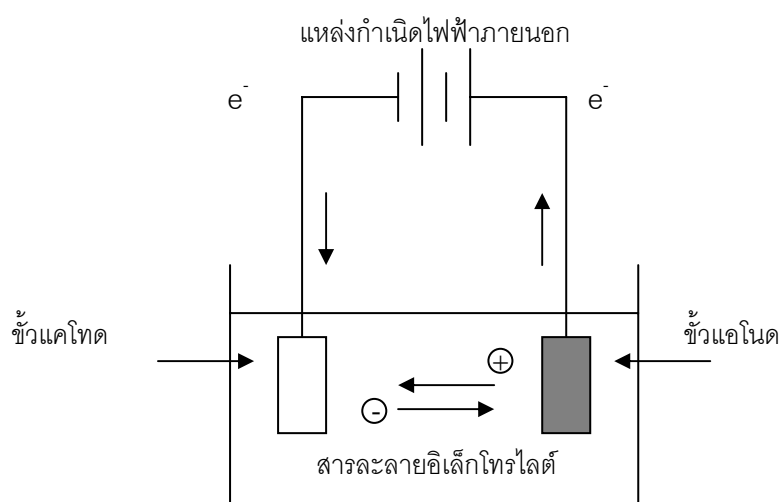
รูปที่ 2.12 กระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยกระแสไฟฟ้า [1]

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อลักษณะการพอกพูน ได้แก่ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างการพอกพูน โดยทั่วไปพลังงานศักย์ที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้ามากเกินไป จึงเหมือนเป็นการเร่งการพอกพูนของสารทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบ การที่ไอออนในสารละลายมีการเคลื่อนไหวตลอดเวลาด้วยแรงกวนสารละลายหรือการหมุนของขั้วอิเล็กโทรด มีส่วนช่วยให้การพอกพูนของสารเป็นไปได้ดี สม่ำเสมอ เนื่องจากการเคลื่อนไหวของสารละลายมีส่วนช่วยในการนำพาของโลหะที่ต้องการพอกพูนไปยังขั้วอิเล็กโทรด การเพิ่มอุณหภูมิในสารละลายในระหว่างการพอกพูน มีส่วนช่วยการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเร่งการพอกพูนของสารที่ขั้วอิเล็กโทรด แต่ทั้งนี้ขึ้นกับลักษณะและภาวะในการเกิดปฏิกิริยาของสารสาเหตุหนึ่งของการทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบ หลุดง่าย เพราะเกิดแก๊สขึ้นระหว่างการพอกพูน การเกิดรีดักชันให้แก๊สไฮโดรเจนในระหว่างการพอกพูน แม้ฟองแก๊สทำให้เกิดการพาไอออนดีขึ้นแต่ขณะเดียวกันก็สกัดกั้นการพอกพูนของสารบนขั้วอิเล็กโทรด

สำหรับในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้วิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าหรือวิธีทางเคมีไฟฟ้า จึงกล่าวถึงรายละเอียดของเซลล์เคมีไฟฟ้าดังนี้

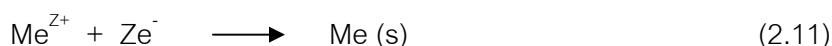
## 2.7 ทฤษฎีพื้นฐานของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า [23-25]

หลักการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งกระบวนการเคมีไฟฟ้า คือ กระบวนการที่เปลี่ยนแปลงพลังงานทางไฟฟ้าเพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี การเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้นได้โดย การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้วที่ต่อกับเครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกแสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 กระบวนการเคมีไฟฟ้า

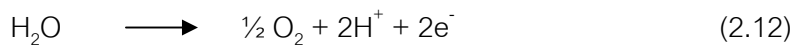
ระหว่างการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปผ่านขั้วอิเล็กโทรดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันของไอออนที่แต่ละขั้ว โดยไอออนที่ทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดส์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทดดังสมการที่ (2.11)



โดยที่ Me คือ โลหะ และ Z คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ร่วมในการเกิดปฏิกิริยา

เรียกขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือขั้วลบว่า “ขั้วแคโทด (Cathode)” ส่วนขั้วทางขวามือ ในรูปที่ 2.13 โมเลกุลหรือไอออนของสารรีดิวซ์ในสารละลายจะเกิดออกซิไดส์ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนออก

สู่ระบบที่ขั้วแอโนด ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดระหว่างการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าแสดงดังสมการที่ (2.12)



เรียกขั้วอิเล็กโทรดที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือขั้วบวกว่า “ขั้วแอโนด (Anode)” ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ จากขั้วแอโนดผ่านสายไฟของแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกสู่ขั้วแคโทด

### 2.7.1 การควบคุมการทำงานของกระบวนการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า

โดยทั่วไป การควบคุมกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าสามารถทำได้ 2 แบบ คือ

- (i) การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า (Controlled-potential method) เช่น ควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Potentiostatic mode) การทำงานแบบต่อเนื่องแบบเป็นเส้นตรง (Linear potential sweep voltammetry) การทำงานแบบเป็นวง (Cyclic voltammetry) ควบคุมศักย์ไฟฟ้าเป็นช่วง (Voltammetric pulse)
- (ii) การทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้า (Controlled-Current) เช่น ควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ (Galvanostatic mode) ควบคุมกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง ๆ (Galvanostatic pulse)

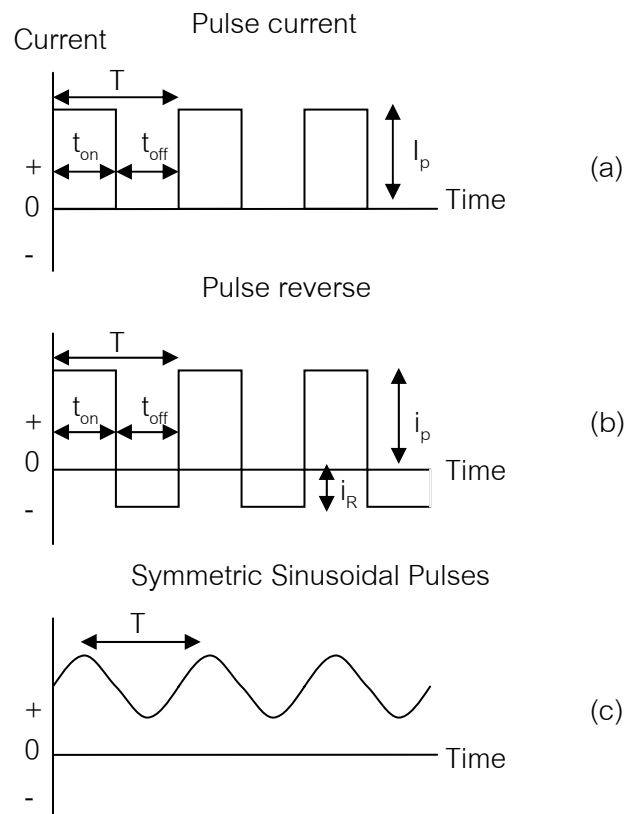
การควบคุมกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าทั้ง 2 แบบที่กล่าวมาข้างต้นสามารถนำไปใช้ในการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าได้หลายรูปแบบ [26] โดยในที่นี้จะกล่าวถึงการพอกพูนโลหะโดยการควบคุมด้วยกระแสไฟฟ้า ดังนี้

- การให้กระแสไฟฟ้าคงที่ตลอดการพอกพูน (Direct current electrodeposition) ซึ่งถ้าสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่เปลี่ยนแปลง จะได้ผลการชุบเคลือบที่สม่ำเสมอ แต่ถ้าสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนแปลงไปจะทำให้ลักษณะของผิวเคลือบไม่สม่ำเสมอ การยึดเกาะไม่ดี
- การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (Pulse current electrodeposition) เป็นการให้กระแสไฟฟ้าแบบให้และหยุดเป็นช่วงแสดงดังรูปที่ 2.14(a) โดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบนี้พบว่าพื้นที่ผิวการชุบมีการยึดเกาะที่ดีขึ้น แต่ลักษณะของพื้นที่ผิวที่ได้ขึ้นกับช่วงระยะเวลาให้และหยุดกระแสไฟฟ้า นอกจากนั้นระหว่างการหยุดกระแสไฟฟ้าจะเป็นช่วง



เวลาให้ไอออนของโลหะสามารถถ่ายเทจากสารละลาย (Bulk solution) มายังผิวหน้าของอิเล็กโทรดได้ ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถช่วยในการถ่ายโอนมวลสารในระบบ

- การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (Pulse reverse electrodeposition) คือให้กระแสไฟฟ้าแบบให้เกิดปฏิกิริยา การชุบและกระแสไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ เพื่อให้มีการละลายโลหะส่วนเกินที่ถูกพอกพูนบางส่วนออก แสดงดังรูปที่ 2.14(b) ซึ่งจะให้ผลการชุบคล้ายกับการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง ๆ
- การให้กระแสไฟฟ้าแบบคลื่น (Symmetric sinusoidal pulses electrodeposition) ดังแสดงในรูปที่ 2.14(c) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิด ปฏิกิริยาการชุบให้เร็วและช้าเป็นจังหวะ



รูปที่ 2.14 รูปแบบการควบคุมแบบเป็นช่วงในกระบวนการชุบ [26]

ข้อดีของการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง คือ มีตัวแปรที่สามารถควบคุมได้มากขึ้น (Controlling variable) เช่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ ( $I_p$ ) เวลาที่ใช้ในการให้ ( $t_{on}$ ) หรือหยุดกระแสไฟฟ้า ( $t_{off}$ ) ความถี่ในการให้และหยุดกระแสไฟฟ้า (f) ดังนั้นการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง จึงสามารถปรับตัวแปรเหล่านั้น เพื่อให้ได้โลหะที่พอกพูนให้มีคุณสมบัติตามต้องการ เมื่อเปรียบเทียบกับ การให้กระแสหรือศักย์ไฟฟ้าคงที่ซึ่งมีตัวแปรที่สามารถควบคุมได้เพียงตัวเดียวเท่านั้น (คือกระแสไฟฟ้า

ที่ใช้) และตัวแปรที่ใช้ในการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (2.13)

$$i_{avg} = (\theta)(i_p) \quad (2.13)$$

โดยที่  $i_{avg}$  คือ กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (แอมแปร์) ซึ่งได้มาจากการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่  
 $i_p$  คือ กระแสไฟฟ้าสูงสุด (แอมแปร์)  
 $\theta$  คือ Duty cycle (%) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของเวลาแสดงดังสมการที่ (2.14)

$$\theta(\%) = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} (100) \quad (2.14)$$

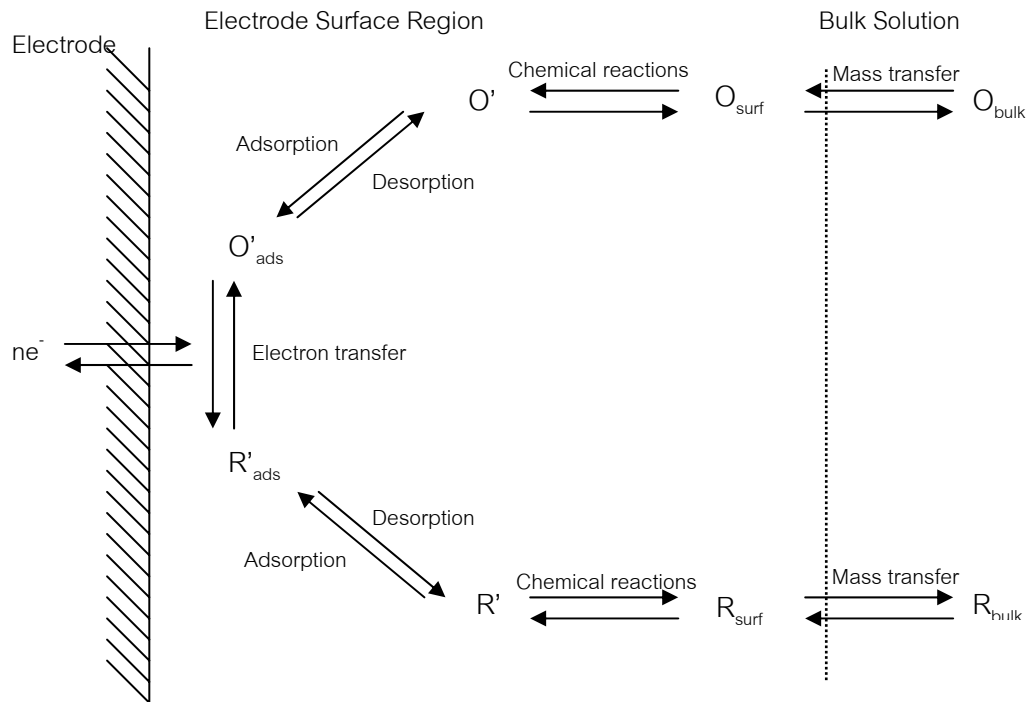
$$f = \frac{1}{T} \quad (2.15)$$

$$T = t_{on} + t_{off} \quad (2.16)$$

โดยที่  $t_{on}$  คือ เวลาที่ให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)  
 $t_{off}$  คือ เวลาที่หยุดให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)  
 $T$  คือ เวลาทั้งหมดใน 1 รอบ (วินาที)  
 $f$  คือ ความถี่ (เฮิรตซ์)

## 2.7.2 การถ่ายโอนมวลสารและการเกิดปฏิกิริยาเคมี

นอกจากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโทรดดังสมการ  $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$  การเกิดปฏิกิริยาโดยรวมประกอบด้วยการถ่ายโอนมวลสารจากสารละลาย (Bulk solution) ไปยังพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดอีกด้วยแสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย [23]

การถ่ายโอนมวลสารเป็นถ่ายโอนตัวออกซิไดส์ในสารละลายสู่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด [25] การถ่ายโอนมวลสารในสารละลายประกอบไปด้วย 3 กลไกด้วยกันคือ ไมเกรชัน (migration) การแพร่ (diffusion) และการพา (convection) โดยสามารถอธิบายแต่ละกระบวนการได้ดังนี้

- การแพร่ (Diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นของสารละลาย อัตราเร็วในการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น
- การพา (Convection) ของไอออนหรือโมเลกุลเข้าหาหรือออกจากขั้วอิเล็กโทรดเกิดขึ้นได้เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของสารละลายภายในระบบ
- ไมเกรชัน (Migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลายนั้นซึ่งแตกต่างจากระบบอื่นที่อนุภาคไม่มีประจุ (ไม่เป็นไอออน) โดยไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าขั้วแคโทดและไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของอนุภาคเข้าหาหรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของขั้วอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดนั้น ซึ่งมีผลให้การไหลของกระแสในวงจรนั้นเพิ่มขึ้นหรือลดลงไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีไอออนที่มีประจุเท่ากัน

จำนวนมากอยู่รวมกันจะเกิดการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน ทำให้มีการสูญเสีย กระแสส่วนหนึ่งไปในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

### 2.7.3 จลนพลศาสตร์ที่ขั้วอิเล็กโทรด (Electrode kinetics)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรด เป็นอัตราส่วนโดยตรงกับกระแสไฟฟ้า ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law)

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (2.17)$$

$$\frac{Q}{nF} = N \quad (2.18)$$

$$v = \frac{dN}{dT} = \frac{i}{nF} \quad (2.19)$$

เมื่อ  $i$  คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)  
 $Q$  คือ ประจุไฟฟ้า (คูลอมป์)  
 $v$  คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (โมลต่อวินาที)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดจะซับซ้อนกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพราะปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดเป็นปฏิกิริยาเกิดที่พื้นที่ระหว่างผิวของขั้วอิเล็กโทรดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับการถ่ายโอนมวลสารสู่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด และผลของพื้นที่ผิวอาจส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในหน่วยของโมลต่อวินาทีต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวแสดงดังสมการที่ (2.20)

$$v = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (2.20)$$

เมื่อ  $j$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)

เมื่อให้กระแสไฟฟ้าค่าหนึ่งเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะที่แคโทดปริมาณของโลหะที่เกิดปฏิกิริยานั้นสามารถหาค่าได้โดยกฎของฟาราเดย์ ซึ่งสามารถเขียนแสดงดังสมการที่ (2.21)

$$m = \frac{sMt}{nF} \quad (2.21)$$

เมื่อ  $m$  คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี (กรัม)  
 $s$  คือ จำนวนโมลของตัวออกซิไดส์ตามสมการเคมี  
 $M$  คือ มวลโมเลกุล (กรัมต่อกรัมโมล)

สมการดังกล่าวจะใช้ได้เมื่อเป็นกระบวนการควบคุมค่ากระแสไฟฟ้าให้คงที่ แต่ในกรณีที่กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองไม่คงที่ ต้องหาค่ากระแสไฟฟ้าโดยประมาณตลอดการทดลองดังสมการ

$$Q = \int_0 I dt \quad (2.22)$$

มวลของสารที่คำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีหมายความว่า กระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่ให้แก่ระบบถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนโลหะทั้งหมด ในทางปฏิบัติปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบไม่ได้ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการทั้งหมด เนื่องจากสูญเสียไปในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อาทิเช่น การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการวัดประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current Efficiency,  $\phi_c$ ) แสดงดังสมการที่ (2.23)

$$\phi_c = \frac{\text{Actual Mass}}{\text{Theoretical Mass}} \quad (2.23)$$

ส่วนความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวออกซิไดส์ในสารละลาย ขึ้นอยู่กับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารละลายและผิวหน้าของขั้วแคโทด ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา ( $K_{rxn}$ ) และความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ โดยที่ตัวแปรทั้งสองต่างก็ขึ้นกับค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทด ( $\Delta E^\circ_{rxn}$ ) ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยสมการของเนิร์นสต์ (Nernst's equation) ดังสมการที่ (2.24)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (2.24)$$

เมื่อ  $E$  คือ ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ณ สภาวะใด ๆ (โวลต์)

|              |     |  |
|--------------|-----|--|
| $E^\circ$    | คือ | ค่าความต่างศักย์มาตรฐานระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด (โวลต์)  |
| $R$          | คือ | ค่าที่ของแก๊สเท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลต่อเคลวิน)              |
| $T$          | คือ | อุณหภูมิ (เคลวิน)  |
| $n$          | คือ | จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา (ประจุต่อโมล)      |
| $F$          | คือ | ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96500 (แอมแปร์ – วินาทีต่อประจุ)  |
| $[ox],[red]$ | คือ | ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ตามลำดับ (โมลต่อลิตร) |

ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ว่า ค่าความต่างศักย์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าพลังงานอิสระ (Gibbs free Energy) แสดงดังสมการที่ (2.25)

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ = RT \ln k \quad (2.25)$$

|       |                  |     |  |
|-------|------------------|-----|--|
| เมื่อ | $\Delta G^\circ$ | คือ | พลังงานอิสระของกิบส์ (กิโลจูล)                             |
|       | $k_{rxn}$        | คือ | ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา                                 |
|       | $E^\circ$        | คือ | ค่าความต่างศักย์มาตรฐานระหว่างขั้วแคโทดและสารละลาย (โวลต์) |

ค่าพลังงานอิสระนี้สามารถอธิบายแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ได้ว่าเมื่อพลังงานอิสระเป็นลบปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นเองได้ ดังนั้นเพื่อให้เป็นไปตามกฎศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต้องมีค่าเป็นบวก จึงจะมีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยา

## 2.8 การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

การศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถศึกษาได้จากกราฟโพลาริเซชัน และค่าความต้านทานเชิงซ้อน

### 2.8.1 กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve)

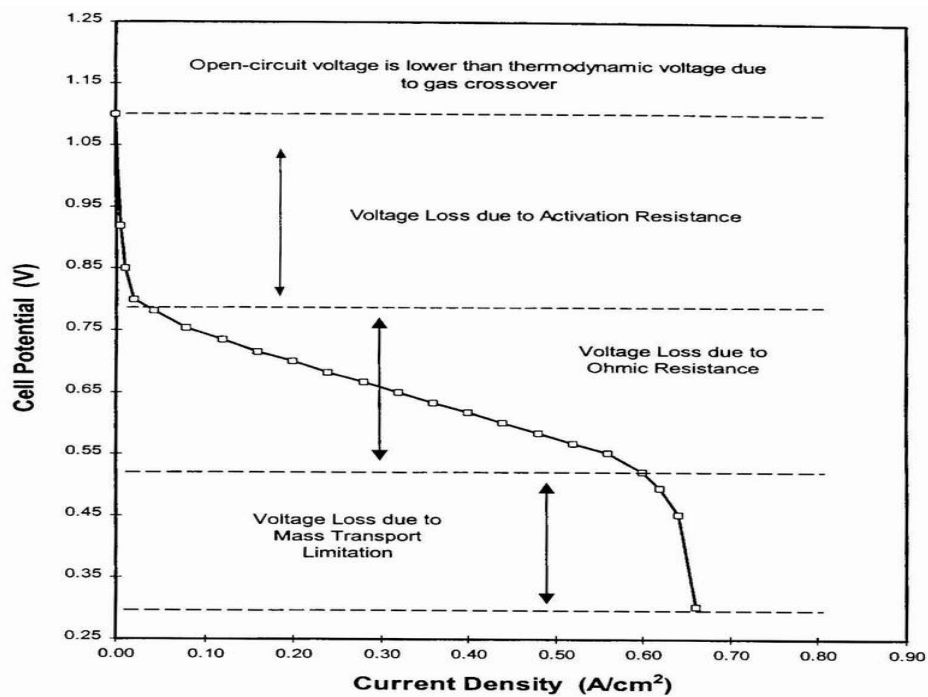
ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอธิบายได้จากกราฟโพลาริเซชันซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่ผลิตจากเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าต่างๆ แต่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมี

ค่าที่ลดลงไม่เท่ากับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี หรือที่ได้จากกระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีประมาณ 1.299 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้กับวงจรภายนอกกับค่าความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Over potential) การลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพลาริเซชัน โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง ( $E_{cell}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.26)

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \tag{2.26}$$

- โดยที่  $E_{cell}^o$  คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)
- $\eta_{act} = \varepsilon_c + \varepsilon_a$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากการสูญเสียพลังงาน (โวลต์)
- $\eta_{ohm} = IR$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์)
- $\eta_{conc}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความเข้มข้น (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง มาเขียนกราฟโพลาริเซชันจะได้กราฟแสดงดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [13]

จากรูปที่ 2.16 พบว่าเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ เรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit potential) โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี ซึ่งความแตกต่างนี้เกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Crossover) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเมมเบรน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนทางฝั่งขั้วแคโทด จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current) [11] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทดเช่นเดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของแก๊สออกซิเจน ก็จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง

เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.16 พบว่าเกิดการลดลงของศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากการสูญเสียพลังงาน เนื่องจากกลไกต่างๆ โดยเมื่อสังเกตจากกราฟจะพบว่าสามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาริเซชันได้เป็น 3 ช่วงคือ  $\eta_{act}$

1. โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) หรือ Activation losses ( $\eta_{act}$ ) เป็นค่าการสูญเสียพลังงาน เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากการเอาชนะพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ซึ่งมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลาริเซชันทางเคมีมาก การลดค่าโพลาริเซชันทางเคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง การเพิ่มความดัน เป็นต้น

2. โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) ( $\eta_{ohm}$ ) เกิดจากความต้านทานในแต่ละองค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรดและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน

3. โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization) ( $\eta_{conc}$ ) เกิดเนื่องจากปริมาณเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดส์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วจนไม่เพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรด ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นขาดแคลน เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนิร์นสต์ ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่พบปัญหานี้เกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดส์จะเกิดปัญหานี้ขึ้นเนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่ามาก ดังนั้นเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์จำเป็นจะต้องมีการออกแบบช่องทางเดินแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ เพื่อให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณขั้วอิเล็กโทรดให้มากที่สุด ทางด้านไฮโดรเจนก็มีโอกาสที่ทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้เช่นกัน อาจเกิดจากกรณีที่

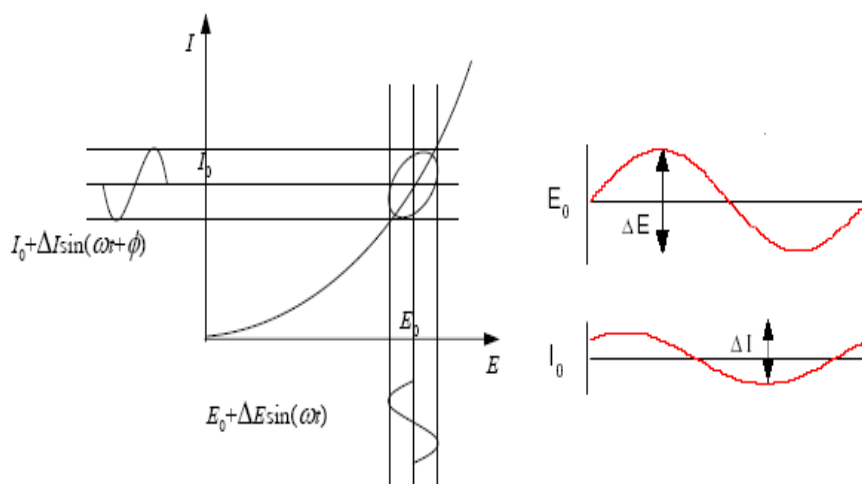


ไฮโดรเจนที่ใช้ได้มาจากกระบวนการรีฟอร์มมิง โดยกระบวนการผลิตไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้กับระบบได้อย่างต่อเนื่องทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนบริเวณผิวขั้วอิเล็กโทรดลดลงทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมากขึ้น

## 2.8.2 อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [16]

ค่าความต้านทานเชิงซ้อนในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถบ่งบอกถึงสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ การวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนทำโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์-สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) โดย EIS เป็นวิธีที่ใช้ในการศึกษาหาสมบัติต่าง ๆ ทางไฟฟ้าของวัสดุ และเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบไฟฟ้าเคมีโดยอาจจะช่วยในการแยกแยะอิทธิพลของลักษณะทางกายภาพ และปรากฏการณ์ทางเคมีที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งในการทำงาน

หลักการของเทคนิค EIS มีหลักการคล้ายกับวิธีอิมพีแดนซ์ทั่วไป โดยทำการป้อนสัญญาณกระตุ้นของแรงเคลื่อนไฟฟ้าในรูปฟังก์ชันไซน์ที่มีค่าแอมพลิจูดต่ำไปยัง ระบบภายใต้การวิเคราะห์และวัดการตอบสนองในรูปของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ที่สนใจ จากรูปที่ 2.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า ของระบบไฟฟ้าเคมีในเชิงทฤษฎี โดยที่  $I_0$  คือ กระแสไฟฟ้ากระแสตรง  $E_0$  คือ ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง  $\omega$  คือ ความถี่เชิงมุม  $t$  คือเวลา และ  $\phi$  คือ การเลื่อนเฟส (Phase shift)



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าของระบบเคมีไฟฟ้าในเชิงทฤษฎี [27]

ค่าอิมพีแดนซ์เป็นปริมาณเชิงซ้อนระหว่างขนาดและการเลื่อนเฟสซึ่งขึ้นกับความถี่ของสัญญาณ โดยทั่วไปในระบบเคมีไฟฟ้าจะใช้ช่วงความถี่ประมาณ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ ไปจนถึง 0.1 เฮิร์ตซ์ โดยสามารถเขียนได้ในรูป

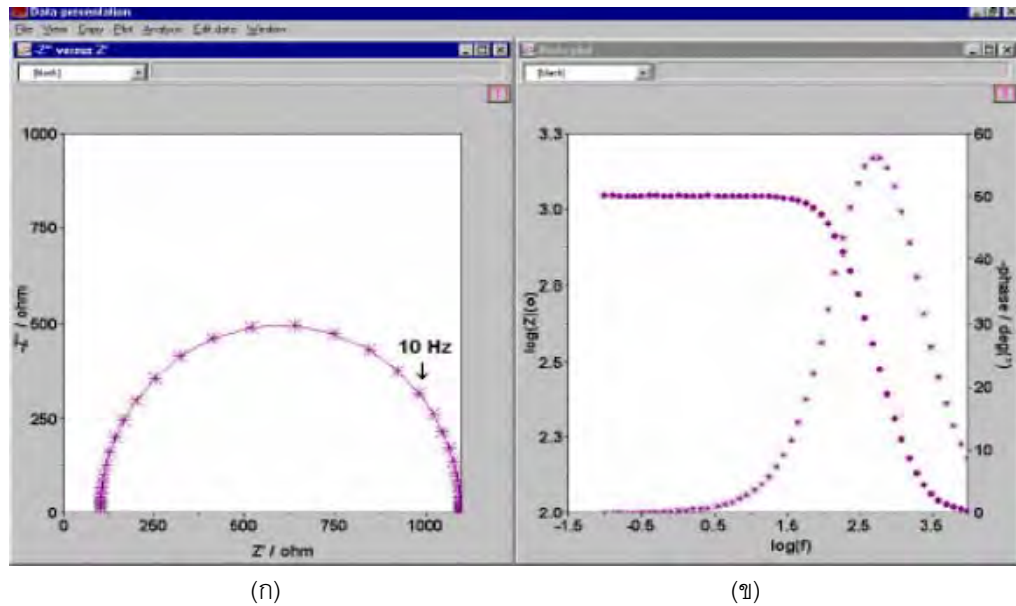
$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad (2.27)$$

เมื่อ  $|Z(\omega)|$  คือขนาดของอิมพีแดนซ์ที่ความถี่  $\omega$  และ  $\phi(\omega)$  คือการเลื่อนเฟสที่ความถี่  $\omega$  สำหรับพิกัดคาร์ทีเซียน อิมพีแดนซ์เขียนได้ในรูป

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (2.28)$$

เมื่อ  $Z_r(\omega)$  คือส่วนจริง (Real part) ของอิมพีแดนซ์ที่ความถี่  $\omega$  และ  $Z_j(\omega)$  คือส่วนจินตภาพ (Imaginary part) ที่ความถี่  $\omega$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ เรียกว่า Nyquist plot ดังแสดงในรูปที่ 2.18 (ก) ข้อดีของ Nyquist plot คือสามารถแสดงภาพรวมของข้อมูลได้อย่างรวดเร็วและยังสามารถอธิบายได้ในเชิงคุณภาพ โดยที่แกนของส่วนจริงจะมีค่าเท่ากับแกนของส่วนจินตภาพเพื่อจะไม่ไปบิดเบือนรูปร่างของเส้นกราฟ ทั้งนี้รูปร่างของเส้นกราฟมีความสำคัญในการอธิบายเชิงคุณภาพของข้อมูล ข้อเสียของ Nyquist plot คือการไม่ได้แสดงมิติของความถี่ ทางหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหาสามารถทำได้โดยการระบุค่าความถี่ลงบนกราฟ ส่วนค่าสัมบูรณ์ของอิมพีแดนซ์และการเลื่อนของเฟสจะเขียนได้ในรูปฟังก์ชันของความถี่โดยทั้งสองกราฟสามารถเขียนรวมกันได้ในรูปของ Bode plot ดังแสดงในรูปที่ 2.18 (ข) ซึ่งจะทำให้การแสดงผลของข้อมูลมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.18 Nyquist plot (น) และ Bode plot (ข) [16]

เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองอิมพีแดนซ์ จะประกอบไปด้วยขั้วอิเล็กโทรดจำนวน 2, 3 หรือ 4 ขั้ว เซลล์พื้นฐานที่สุดจะประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดจำนวน 2 ขั้ว ในที่นี้จะขอกล่าวถึงโครงสร้างของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรด 3 ขั้ว ซึ่งเป็นเซลล์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายที่สุด คือขั้วอิเล็กโทรดทำงาน (Working electrode) ขั้วอิเล็กโทรดร่วม (Counter electrode) และขั้วอิเล็กโทรดชนิดที่สามนี้ คือขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) ซึ่งถูกนำมาใช้ในการกำหนดศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดทำงานให้มีความแน่นอน เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสัมบูรณ์ของขั้วอิเล็กโทรดเดี่ยวไม่สามารถวัดค่าได้ การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบเคมีไฟฟ้าจึงใช้ขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงเป็นหลักในการทำงาน เพราะฉะนั้นขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงจึงควรมีความผันกลับ (Reversible) ไปมาได้ และศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงควรมีค่าคงที่ตลอดระยะเวลาที่ทำการวัด

โดยทั่วไปการทดลองอิมพีแดนซ์จะทำภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า ซึ่งในงานวิจัยก็ใช้วิธีการนี้ รูปแบบของการวัดศักย์ไฟฟ้าจะทำการทดลองโดยการกำหนดศักย์ไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่ง แล้วเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในรูปฟังก์ชันไซน์เข้าไปรบกวนศักย์ไฟฟ้าและนำไปใช้กับเซลล์ ค่ากระแสไฟฟ้าจะถูกวัดเพื่อนำไประบุค่าอิมพีแดนซ์ของระบบ

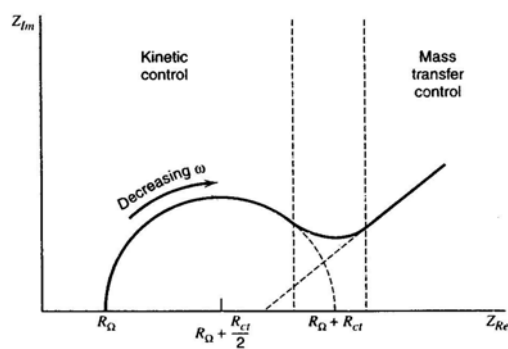
วงจรสมมูลทางไฟฟ้าได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการแปลข้อมูลอิมพีแดนซ์ โดยวงจรสมมูลทางไฟฟ้าสร้างขึ้นมาจากองค์ประกอบที่เป็นที่รู้จักกันดี เช่น ความต้านทาน ตัวเก็บประจุ และ ขดลวดเหนี่ยวนำ รวมไปถึงองค์ประกอบอื่นๆ เช่น Constant phase element อิมพีแดนซ์

แบบวาเบิร์กและอิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์ ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะต่อกันแบบอนุกรมหรือขนาน เพื่อให้วงจรสมมูลทางไฟฟ้ามีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ทั้งนี้องค์ประกอบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบของวงจรสมมูลทางไฟฟ้า

| องค์ประกอบของวงจร                         | อิมพีแดนซ์                                     | การเลื่อนของเฟส |
|---|--|-----------------|
| ความต้านทาน (Resistance, $R$ )            | $R$  | 0               |
| ตัวเก็บประจุ (Capacitance, $C$ )          | $\frac{1}{j\omega C}$                          | -90             |
| ขดลวดเหนี่ยวนำ (Inductance, $L$ )         | $j\omega L$                                    | +90             |
| Constant Phase Element, $CPE$             | $\frac{1}{(j\omega C)^\alpha}$                 | -               |
| อิมพีแดนซ์แบบวาเบิร์ก (Warburg Impedance) | $\frac{R}{\sqrt{j\omega}}$                     | -               |
| อิมพีแดนซ์แบบแทนเจนต์ (Tangent Impedance) | $\frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}}$ | -               |

ในการทำงานจริงลักษณะของกราฟอิมพีแดนซ์จะควบคุมด้วยระบบ 2 ระบบ คือ ควบคุมจากการเคลื่อนที่ของประจุ (Kinetic control) และควบคุมจากการเคลื่อนที่ของสาร (diffusion control) ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ถ้าปฏิกิริยาเกิดช้า แสดงว่า  $R_{ct}$  มีค่ามากและการเคลื่อนที่ของสารไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ในทางกลับกันถ้า  $R_{ct}$  มีค่าน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานไฟฟ้าและความต้านทานของวาเบิร์ก แสดงว่าระบบเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายจึงควบคุมด้วยการเคลื่อนที่ของสาร



รูปที่ 2.19 Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี [1]

## 2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Antolini และคณะ [4] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C โดยวิธี Alloying และวิธี Borohydride โดยศึกษาผลของ Geometric factor และ Electronic factor ต่อค่าแอกทิวิตีในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยใช้ X-ray diffraction (XRD) และ X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) จากผลของ XRD แสดงให้เห็นว่ามีการเลื่อน ของ Diffraction peak ไปทาง  $2\theta$  มากขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่แสดงว่าเกิดการหดตัวของขนาดอนุภาค โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์จะมีความยาวพันธะระหว่างแพลทินัลดลง และเมื่อนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C มีค่าแอกทิวิตีในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

Hector และคณะ [5] ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมแพลทินัม ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยวิธี Ultrasonically blending ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำโลหะผสมแพลทินัม ไปเกาะอยู่บนผงคาร์บอน (Valcan XC-72) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ Pt/C , Pt-Fe/C, Pt-V/C, Pt-Ni/C ที่อัตราส่วนของ Pt:Ni คือ 1:1 และ 3:1 และ Pt-Co/C ที่อัตราส่วนของ Pt:Co คือ 1:1 และ 3:1 ตามลำดับ เมื่อเรียงลำดับแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้อยไปมากได้ดังนี้ Pt/C < Pt-Ni/C < Pt-V/C < Pt-Co/C < Pt-Fe/C และอัตราส่วนของแพลทินัมอัลลอยด์ที่มีแอกทิวิตีสูง ๆ คือ Pt:Co คือ 3:1 และ Pt:Ni คือ 1:1 และโลหะผสมแพลทินัมมีเสถียรภาพมากกว่าแพลทินัมบริสุทธิ์ แต่โลหะผสมแพลทินัมจะมีการเสื่อมสภาพที่ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น

Chu และคณะ [28] ได้ประดิษฐ์เส้นลวดระดับนาโนขึ้นด้วยเทคนิคการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า โดยใช้โลหะผสมแพลทินัมคือ Pt-Fe , Pt-Co และ Pt-Ni โดยใช้แก้วที่เคลือบด้วย ITO (ฟิล์ม Tin-doped indium oxide) และ FTO (ฟิล์ม Fluorine-doped tin oxide) เป็นแผ่นรองโดยมีฟิล์มอะลูมินาซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็กประมาณ 4-25 nm เคลือบติดโดยการก่อตัวเกิดจากการทำแอนโนไดซ์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก เกิดเป็นขั้วเทียมเพลดติเล็กโทรดสำหรับการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า จากสารละลายโลหะผสม Fe-Pt ,Co-Pt และ Ni-Pt ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเมื่อนำไปทดสอบด้วย XRD ก็ให้เห็นพีคของทั้ง Co Ni Fe และ Pt และได้ความหนาแน่นสูง มีประสิทธิภาพดีขึ้นหลังจากการทำแอนโนไดซ์

**Ping และคณะ [6]** ศึกษาการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยวิธี Wet chemistry procedure เพื่อศึกษาประสิทธิภาพ และความทนทานในการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยเปรียบเทียบขั้วแคโทดที่เตรียมจากแพลทินัมบริสุทธิ์และแพลทินัมผสม PtCo/C ในอัตราส่วน Pt:Co คือ 2.5:1 และ Pt/C เป็นขั้วแอโนด จากการทดลองพบว่า ลักษณะพีค XRD ที่ได้ของ Pt/C และ PtCo/C เหมือนกันแต่พีคของ Pt/C กว้างกว่า PtCo/C โดยที่จะไม่สามารถเห็นพีคเดี่ยวของ Co ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าโคบอลต์ไปรวมตัวกับแพลทินัมเกิดเป็นโลหะผสมขึ้น แต่จากข้อมูลของ ICP ยืนยันว่ามี Co อยู่ และจากการศึกษาระยะห่างระหว่างอะตอมและขนาดอนุภาคพบว่าขนาดผลึกของ PtCo/C ใหญ่กว่าขนาดผลึกของ Pt/C และระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมใน PtCo/C น้อยกว่าใน Pt/C แสดงว่าอะตอมโคบอลต์เข้าไปลดระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมลงซึ่งเป็นการเพิ่มเอกติวิตีของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน และจากการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพบว่า ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จาก PtCo/C MEA สูงกว่า Pt/C ในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.1 – 1 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก PtCo/C เมื่อนำมาประกอบเป็นขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน มีความทนทานต่อการใช้งานที่ต่อเนื่องเป็นระยะเวลานานมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก Pt/C โดยที่ Pt/C จะมีการสูญเสียประสิทธิภาพ และศักย์ไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก PtCo/C เมื่อผ่านการใช้งานอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลานาน นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังพบว่า การเติมโคบอลต์ลงไปทำให้เมมเบรนมีการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย

**Kyoung และคณะ [29]** ทำการศึกษาการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้า โดยมีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ในการเตรียมจะแบ่งเป็น 2 ชั้น คือชั้นอิเล็กโทรดที่มีคาร์บอน กับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งชั้นอิเล็กโทรดนั้นเตรียมจาก ผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) PTFE isopropyl alcohol และกลีเซอรอลโดยนำไปทาลงบนผ้าคาร์บอน ส่วนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลทินิก ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) เข้มข้น 18 มิลลิโมลต่อลิตร จากนั้นศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ คือ การให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่และศึกษาการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ภาวะต่าง ๆ คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 – 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เวลาให้และหยุดกระแสไฟฟ้า 10 และ 500 มิลลิวินาที จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง จะให้ขนาดอนุภาค 15 อังสตรอมซึ่งเล็กกว่าการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ ซึ่งกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเวลาให้และหยุดกระแสไฟฟ้า 100 และ 300 มิลลิวินาที ให้ประสิทธิภาพสูงสุด คือ ที่ 0.7 โวลต์ มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 320 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

Jyoko และ Schwarzacher [30] ศึกษาการเตรียมโครงสร้างระดับนาโนของ Co/Pt และ CoNi/Pt หลาย ๆ ชั้นโดยวิธีการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า ภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า โดยมี Pt(111) ที่มีโครงสร้างแบบ FCC เป็นตัวรองรับ (Substrate) จากการทดลองพบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ฟิล์มของโลหะเกิดการเกาะติดเป็นชั้น ๆ คือ -0.65 โวลต์ โดยที่ศักย์ไฟฟ้าที่น้อยกว่า -0.30 โวลต์ จะทำให้ฟิล์มของโลหะเกิดเป็นชั้นของผสม (Alloy) ขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วย Atomic force microscope (AFM) พบว่าลักษณะชั้นของฟิล์มโลหะที่เตรียมได้เป็นแบบ FCC โดย CoNi/Pt จะเป็นเนื้อเดียวกัน เกรนที่ได้มีความละเอียด (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร) และขอบเขตของเกรนจะแหลม ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ FCC-HCP Co/Pt มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 นาโนเมตร จากการศึกษาพบว่าโลหะนิกเกิลจะป้องกันการสูญเสียของโลหะโคบอลต์ระหว่างการเกาะติดกับแพลทินัม และช่วยในกระบวนการก่อตัวเป็นผลึกทำให้เกิดการก่อตัวเป็นผลึกสูงชันซึ่งทำให้เกิดฟิล์มของโลหะเกาะเป็นชั้น ๆ ในระดับนาโนเมตร

Jyoko และคณะ [31] เตรียมฟิล์มหลายชั้นของโลหะ Co/Pt ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า โดยใช้ Pt(111) เป็นตัวรองรับ จากการศึกษาด้วย Reflection electron microscopy (REM) พบว่าฟิล์มของแพลทินัมกับโคบอลต์ซ้อนกันเป็นชั้น ๆ และจากภาพตัดขวางของ Transmission electron microscopy (TEM) จะเห็นความหนาเป็นชั้น ๆ ของ Pt (40 nm)/Co (60 nm) และ Pt (5 nm)/Co(5 nm) ซึ่งจากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าวิธีการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่ดีและเหมาะสม ดูจากการจัดเรียงตัวของชั้นของโลหะที่ซ้อนกันสนิทและได้ความหนาตามที่ต้องการ

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

| ชื่อสาร   | บริษัท     |
|---|------------|
| กรดเฮกซะคลอโรโรแพลตินิก<br>(Hexachloroplatinic acid hydrate, 98%, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) | Fluka      |
| โคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต<br>(Cobalt(II)sulfate heptahydrate, 97.5%, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ )  | Fluka      |
| เนฟิออน (Nafion117, 5%wt)   | Fluka      |
| เนฟิออนเมมเบรน (Nafion 115)   | Fluka      |
| ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)  | Fluka      |
| พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt)                                    | Aldrich    |
| ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogenperoxide, 30%)  | Carlo Erba |
| กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98%)   | Lab-scan   |
| แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.999%)   | Praxair    |
| แก๊สออกซิเจน (Oxygen 99.999%)   | Praxair    |
| แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.99%)  | Praxair    |

#### 3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

|                              | บริษัท   |
|------------------------------|----------|
| ผงคาร์บอน                    | Gigantic |
| ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth)    | E-TEK    |
| กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) | E-TEK    |

#### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. ตู้อบ
2. เต้าเผา



3. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
4. ไมโครปิเปต
5. โถดูดความชื้น
6. อ่างให้ความร้อน (Water bath)
7. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
8. อ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath)
9. เครื่องปั่นกวน (Stirrer)
10. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ

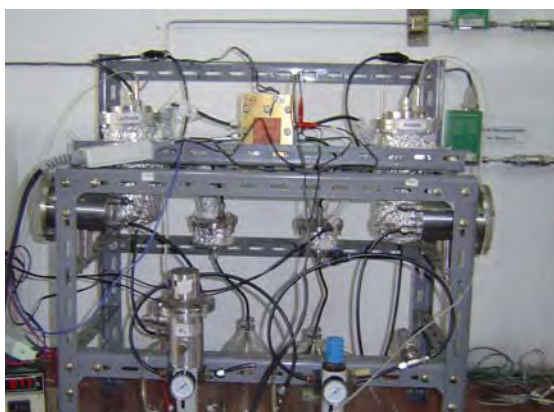
### 3.4 ระบบทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยว

ในการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยว นำขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ ประกอบเข้ากับเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ดังรูป 3.1 แล้วนำไปต่อกับระบบทดสอบแสดงดังรูป 3.2 ซึ่งประกอบด้วย

1. Hardware ของบริษัท Electrochem สำหรับใส่ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane Electrode Assembly) เพื่อทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง
2. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท Autolab
3. เครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุม เครื่อง Potentiostat/Galvanostat
4. อุปกรณ์ทำความชื้น (Humidifier)
5. เครื่องควบคุมอัตราการไหล (Mass flow controller)
6. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
7. เครื่องควบคุมความดันแก๊ส (Back pressure)
8. ท่อทางเดินแก๊สสแตนเลส (Pipe lines)



รูปที่ 3.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยวสำหรับทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้



รูปที่ 3.2 ระบบทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เดี่ยวที่ใช้ในการทดลอง

### 3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท Autolab รุ่น PG STATO 30
2. โปรแกรม Frequency Response Analysis, FRA version 4.9
3. เครื่อง Scanning Electron Microscope ของบริษัท Jeol รุ่น JSM 6400
4. เครื่อง X-rays diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover
5. เครื่อง Transmission Electron Microscope ของบริษัท Jeol รุ่น JEM 2100

### 3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

1. องค์ประกอบที่เหมาะสมของชั้นตัวรองรับที่ยังไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

### 3.7 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.7.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การเตรียมชั้นตัวรองรับคาร์บอนที่ยังไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และการเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.7.1.1 การเตรียมชั้นตัวรองรับคาร์บอน (Carbon electrode) [32]

ชั้นตัวรองรับคาร์บอนเป็นชั้นที่มีความสำคัญสำหรับขั้วอิเล็กโทรด เพราะช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด และช่วยกระจายแก๊สเชื้อเพลิงระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและชั้นแก๊สแพร่เป็นการเพิ่มสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยแบ่งเป็นสองส่วนคือส่วน ไม่ชอบน้ำและส่วนที่ชอบน้ำ ซึ่งมีปริมาณรวม 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

#### 1. ส่วนไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic layer)

1. นำน้ำกลั่น 0.436 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 11.04 ไมโครลิตร ใน ปีกเกอร์ นำไปเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
2. เติมสารละลายไอโซโพรพานอล 0.87 มิลลิลิตร นำไปเขย่าในอ่างอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที
3. นำผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) อบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนจำพวกสารอินทรีย์
4. เติมผงคาร์บอน 23.18 มิลลิกรัม นำไปเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที
5. นำผ้าคาร์บอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้น
6. นำสารละลายผสมที่เตรียมได้ทำให้ทั่วผ้าคาร์บอนขนาด 5 ตารางเซนติเมตร โดยในขณะที่ทำต้องเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกตลอดเวลา ทาจนสารละลายใน ปีกเกอร์หมด
7. นำผ้าคาร์บอนที่ทำแล้วไปอบที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะได้ ชั้นคาร์บอนส่วนแรกซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ปริมาณ 1.2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

#### 2. ส่วนชอบน้ำ (Hydrophilic layer)

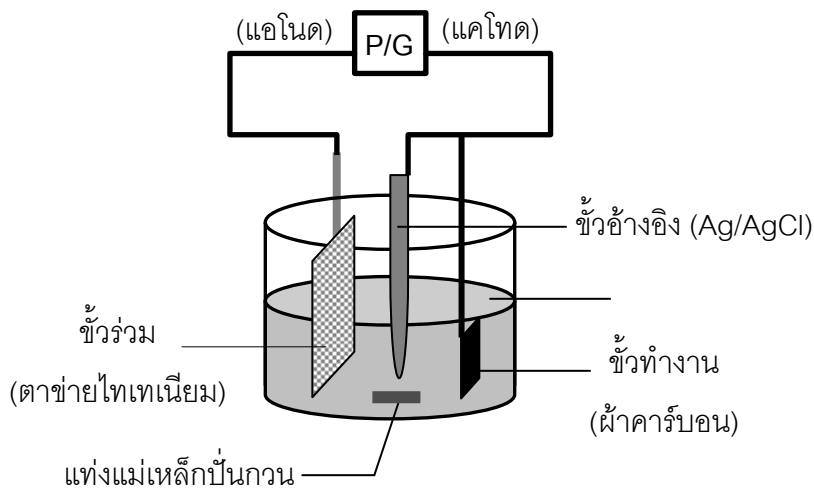
1. เตรียมสารละลายผสมเหมือนดังแสดงในส่วนไม่ชอบน้ำ ข้อ 1-3 จากนั้นเติม กลีเซอรอลลงไป 4 ไมโครลิตร นำไปเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2. นำมาทาที่บนส่วนแรก (ส่วนไม่ชอบน้ำ) ให้ทั่ว โดยในขณะที่ต้องเขย่าในอ่างอัลตราโซนิกตลอดเวลา ทาจนสารละลายในบีกเกอร์หมด
3. นำผ้าคาร์บอนไปอบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก็จะได้เป็นชั้นที่สอง ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ ปริมาณ 0.7 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

### 3.7.1.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ด้วยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)

1. เตรียมสารละลายผสมกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับโคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรตความเข้มข้นต่าง ๆ
2. ต่อเซลล์ตามรูป 3.3 โดยต่อผ้าคาร์บอนเป็นขั้วแคโทด (Working electrode) ตาข่ายไทเทเนียมเป็นขั้วแอโนด (Counter electrode) และขั้วซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) กวนสารละลายด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า
3. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
4. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES
  - การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่ เลือกวิธีแบบ Chrono methode (Interval time > 0.1s) และเลือกวิธีแบบ Potentiometry (galvanostatic)
  - การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง ๆ เลือกวิธีแบบ Chrono methode (Interval time < 0.1s) และเลือกวิธีแบบ Potentiometry (galvanostatic)
5. ตั้งค่ากระแสไฟฟ้าและเวลาที่จะใช้ในการพอกพูนแต่ละครั้ง
6. กด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด Start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มทำการพอกพูนโลหะ
7. เมื่อทำการพอกพูนโลหะเสร็จให้ปิด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อหยุดการทำงานของเซลล์
8. ถอดเซลล์ออก นำผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเคลือบด้วยแพลทินัมกับโคบอลต์ไปอบ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งน้ำหนัก เพื่อหา

น้ำหนักร่างปฏิบัติที่พอกพูนได้ (น้ำหนักหลัง - น้ำหนักก่อนการพอกพูน)  
เก็บข้อมูลเล็กโทรดไว้ในสมุดความ เพื่อรอการใช้งานต่อไป



รูปที่ 3.3 การต่อเซลล์ไฟฟ้าเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดโดยการพอกพูนด้วย  
กระแสไฟฟ้า

### 3.7.2 การปรับปรุงคุณภาพของเมมเบรน [1]

1. นำเมมเบรนแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปน
2. นำเมมเบรนแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
3. นำเมมเบรนแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
4. นำเมมเบรนแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำซ้ำ 3 ครั้งเพื่อล้างคลอไรด์ไอออน
5. นำเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วนำมาแช่ในน้ำกลั่นเพื่อรอการใช้งานต่อไป

### 3.7.3 การประกอบขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane Electrode Assembly, MEA) [33]

1. นำแผ่นพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอนหรือพอลิยูรีเทนที่มีความหนาไม่มาก ตัดตรงกลางให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2.25 x 2.25 เซนติเมตร
2. นำกาบสองหน้ามาแปะที่มุมทั้งสี่ของแผ่นพลาสติกแล้วนำไปแปะลงบนแผ่นสแตนเลสอันหนึ่ง
3. ทาสารละลายเนฟิออนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ให้ทั่ว โดยทาด้วยแปรงที่มีขนตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้ปริมาณ 0.8 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
4. นำขั้วอิเล็กโทรดที่ทาสารละลายเนฟิออนแล้วมาวางบนแผ่นพลาสติก
5. นำเมมเบรนที่ปรับสภาพแล้ววางบนขั้วอิเล็กโทรดที่กึ่งกลางของเมมเบรน
6. นำขั้วอิเล็กโทรดจากบริษัท Electrochem, Inc. ทำตามขั้นตอนที่ 3
7. นำมาประกบกับอีกด้านของเมมเบรน โดยวางให้ตรงกับขั้วอิเล็กโทรดที่ประกบกับเมมเบรนในขั้นตอนที่ 5
8. นำแผ่นสแตนเลสอีกหนึ่งแผ่นมาประกบกับบนเมมเบรนกับขั้วอิเล็กโทรด ก่อนกดอัดด้วยความร้อนด้วยเครื่องกดอัดร้อน-เย็น (Compression mold)
9. วางแผ่นสแตนเลสทั้งสองบนแท่นกดอัดของเครื่องกดอัดร้อน-เย็น
10. เปิดเครื่องกดอัดร้อน-เย็นและกดอัดด้วยความร้อน โดยใช้ความดัน 65 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2.5 นาที และกดอัดด้วยความเย็น โดยใช้ความดัน 65 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 2.5 นาที
11. เก็บชุดขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการทดสอบสมรรถนะต่อไป

### 3.8 การวิเคราะห์สมบัติของซั้วอิเล็กโทรด

สมบัติของซั้วอิเล็กโทรดมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม ดังนั้นสมบัติพื้นฐานของซั้วอิเล็กโทรดที่ควรศึกษาประกอบด้วยสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

#### 3.8.1 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาการกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่กำลังขยาย 500-15,000 เท่า

#### 3.8.2 การหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรด

ศึกษาหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรดโดยใช้เครื่อง Energy Dispersive X-ray (EDX) ที่กำลังขยาย 500 เท่า

#### 3.8.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรด

ศึกษาโครงสร้าง ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรด นอกจากนั้นยังสามารถนำมาใช้ในการหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

#### 3.8.4 การศึกษาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรด

ศึกษาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรดโดยใช้เครื่อง Transmission electron microscope (TEM)

### 3.9 การวัดสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

#### 3.9.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

1. ประกอบขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน ขนาดพื้นที่ทำปฏิกิริยา 5 ตารางเซนติเมตร เข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้งสองด้าน โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในการเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทดและใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้าจากบริษัท Electrochem, Inc. (ปริมาณโลหะแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) อยู่ด้านแอนโนด
2. ใช้แผ่นยางซิลิโคนบางเพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส โดยนำมาวางไว้ระหว่างแผ่นขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนกับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้งสองด้าน
3. ยึดตรึงแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ประกบกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน ทั้งสองด้านเข้าด้วยกันโดยใช้หนีต และถัดจากแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าจะมีแผ่นปิดท้าย (End plate) ประกบอยู่ทั้งสองด้าน จากนั้นจึงใช้ประแจปอนด์เพื่อทำการอัดส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยกันโดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรงนิ้ว
4. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Test station) และทำการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

#### 3.9.2 ขั้นตอนก่อนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ตรวจสอบวาล์วขาเข้า (Intake Valve) ของแก๊สแต่ละชนิด ให้เปิดเปิดในทิศทางตามต้องการ เพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สชนิดต่าง ๆ และวาล์วขาออก (Relieve Valve) ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่าง ๆ ในหน่วยทดสอบ ให้อยู่ในสภาพที่พร้อมทำการทดลอง
3. ตรวจสอบระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำของระบบให้มีความชื้น โดยดูจากส่วนจัดหาน้ำให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม (สูงกว่าขีดบอกระดับน้ำเดิมเล็กน้อย เมื่อระดับน้ำลดจากระดับเดิมมาก ควรเติมน้ำให้ได้เท่ากับขีดบอกระดับน้ำเดิม)
4. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังแก๊สทุกถังให้อยู่ตำแหน่งปิด
5. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อกับขั้วอิเล็กโทรดที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ว่าให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
6. ตรวจสอบเทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ



7. เปิดเครื่องตรวจแก๊สไฮโดรเจนเพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในกรณีที่เกิดการรั่วของแก๊สไฮโดรเจน
8. เปิดสวิตช์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 15 นาที ก่อนทำการทดลอง
9. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลองกดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
10. ปิดสวิตช์ที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตช์หลัก (Main switch) แล้วจึงเปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงแล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงเป็น 60 องศาเซลเซียส และเปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง ตั้งค่าอุณหภูมิของส่วนระเหยน้ำของด้านแอโนด 65 องศาเซลเซียสและด้านแคโทด 60 องศาเซลเซียส รอจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้
11. ตั้งค่าอัตราการไหลตามต้องการที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สที่ 100 sccm ทั้งแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน ส่วนของแก๊สไฮโดรเจนจะใช้ทั้งสองช่องโดยเปลี่ยนทางเดินของแก๊ส โดยใช้วาล์วเข้าเป็นตัวควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส
12. เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดถังแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัวถังของแก๊สแล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตามต้องการซึ่งโดยปกติเท่ากับ 20 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว แล้วจึงมาเปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องรับอัตราการไหลแต่ละช่องเพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่หน่วยทดสอบ
13. ก่อนจะทำการทดลอง ควรผ่านแก๊สไฮโดรเจนกับหน่วยทดสอบประมาณ 20 นาที โดยตั้งอัตราการไหลของแก๊สทั้งสองช่องไว้ที่ 100 sccm ก่อนด้วยสาเหตุดังนี้
  - เพื่อเป็นการไล่สิ่งสกปรกค้างอยู่ในหน่วยทดสอบออกก่อน
  - เพื่อตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายในหน่วยทดสอบ
  - เพื่อใช้วัดค่าความชื้นภายในแก๊สก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงที่ส่วนวัดความชื้น
14. ก่อนการวัดสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ควรมีการทำให้ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนที่เตรียมได้นั้นมีความพร้อมก่อนการทดสอบโดยทำการ Run-in เพื่อให้ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนมีความพร้อมหรือมีความชื้นที่เพียงพอก่อนทำการทดสอบโดยการตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าเป็น 1 ชั้นที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลาอย่างน้อย 4 ชั่วโมง ปรับค่าความดันภายในระบบโดยการหมุน regulator ประมาณ 2 รอบ เพื่อเพิ่มความดัน

ในระบบให้ได้ประมาณ 14.7 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่ 60 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของส่วนระเหยน้ำทางด้านแอโนด 65 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของส่วนระเหยด้านแคโทด 60 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับการทดสอบจริง

15. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มีค่าคงที่ กดปุ่ม Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ให้อยู่ในตำแหน่งเปิดจึงกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม GPES เพื่อเริ่มบันทึกค่ากระแสที่ได้ ณ ที่ค่าความต่างศักย์ต่าง ๆ ที่ตั้งไว้

### 3.9.3 ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

หลังจากทำการ Run-in เพื่อให้ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนมีความชื้นที่เพียงพอสำหรับการทดสอบจริงแล้วปรับความดันในระบบให้เหลือประมาณ 6 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จากนั้นจึงทำการศึกษาสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งทำได้ 2 รูปแบบคือ

1. การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับค่าความต่างศักย์หรือโพลาริเซชัน (Polarization) โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono methods (interval time > 0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Amperometry จากนั้นตั้งค่าความต่างศักย์เพื่อให้เครื่องวัดค่ากระแสจากเซลล์เชื้อเพลิง ตั้งค่าความต่างศักย์แต่ละขั้นใช้เวลาประมาณ 500 วินาที จากนั้นทำการทดสอบซ้ำโดยตั้งค่าเหมือนเดิม ทำจนกระทั่งกระแสไฟฟ้าที่ได้คงที่ นำผลการทดลองไปสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า
2. การศึกษาในรูปของอิมพีแดนซ์ (Impedance) โดยใช้โปรแกรม Frequency respond analyzer ,FRA เลือกวิธีแบบ Potential และเลือกวิธีแบบ Single potential ตั้งช่วงความถี่ตั้งแต่ 10 มิลลิเฮิรตซ์ -10 มิลลิเฮิรตซ์ ตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ จากนั้นกด Cell Enable และกด Start ที่ตัวโปรแกรม

### 3.9.4 ขั้นตอนภายหลังการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

1. เมื่อเสร็จสิ้นการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผลการทดลองที่ได้
2. ปิดสวิทช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหลแล้วจึงปิดวาล์วที่หัวถังแก๊สทุกถัง
3. ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัวและค่อย ๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว เพื่อลดความดันจากแก๊สที่ค้างอยู่ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยที่วาล์วขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งเกจที่วัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึงศูนย์ทั้งขาเข้าและขาออกแล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่งทำในลักษณะเดียวกัน
4. เมื่อลดความดันในท่อแก๊สหมดจึงทำการปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว
5. ปิดสวิทช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิทช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า
6. ปิดสวิทช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิทช์ควบคุมแหล่งไฟฟ้าแล้วจึงปิดสวิทช์หลัก
7. กดปุ่ม Stop ที่โปรแกรม Lab-View ที่ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในส่วนระเหยน้ำแล้วจึงปิดโปรแกรม
8. ปิดโปรแกรม GPES แล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ จากนั้นจึงปิดสวิทช์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนซัลโฟเนตไอออนิกโพลีเมอร์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม

ในงานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกศึกษาในส่วนของตัวรองรับเพื่อใช้สำหรับการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยกระแสไฟฟ้า และส่วนที่สองเป็นส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า โดยศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ รูปแบบของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความถี่ เวลาให้และหยุดกระแสไฟฟ้า ตลอดจนองค์ประกอบของโลหะผสมแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา

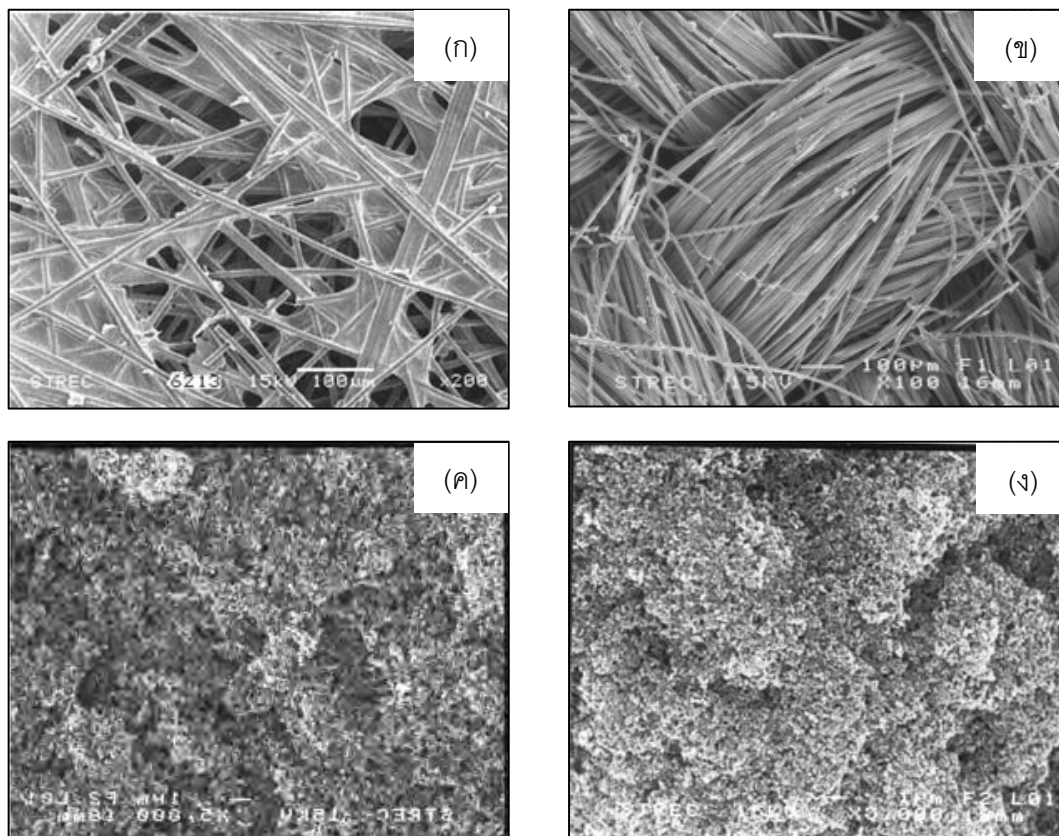
#### 4.1 การเตรียมตัวรองรับคาร์บอน

ตัวรองรับที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ตัวรองรับพวกคาร์บอน เพราะคาร์บอนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและมีความพรุนสูง ช่วยในการเคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิงและโปรตอน และยังช่วยดูดซับน้ำภายในระบบเพื่อป้องกันการเกิดชั้นฟิล์มของน้ำที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำความต้านทานในระบบสูงขึ้นส่งผลให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาชนิดของตัวรองรับ คือ กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) และผ้าคาร์บอน (Carbon cloth)

##### 4.1.1 ชนิดของตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของชนิดของคาร์บอนที่ใช้เป็นตัวรองรับต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยตัวรองรับที่ใช้ในการศึกษาคือกระดาษคาร์บอน ผ้าคาร์บอน โดยลักษณะพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนดังกล่าวสามารถแสดงด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ดังรูปที่ 4.1 (ก) และ (ข) ที่กำลังขยาย 100 เท่า และรูปที่ 4.1 (ค) และ (ง) แสดงโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของกระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนที่ทาดัวยผงคาร์บอน (ผงคาร์บอนผสมกับพอลิเอทเธอไรเซอโรเททิล

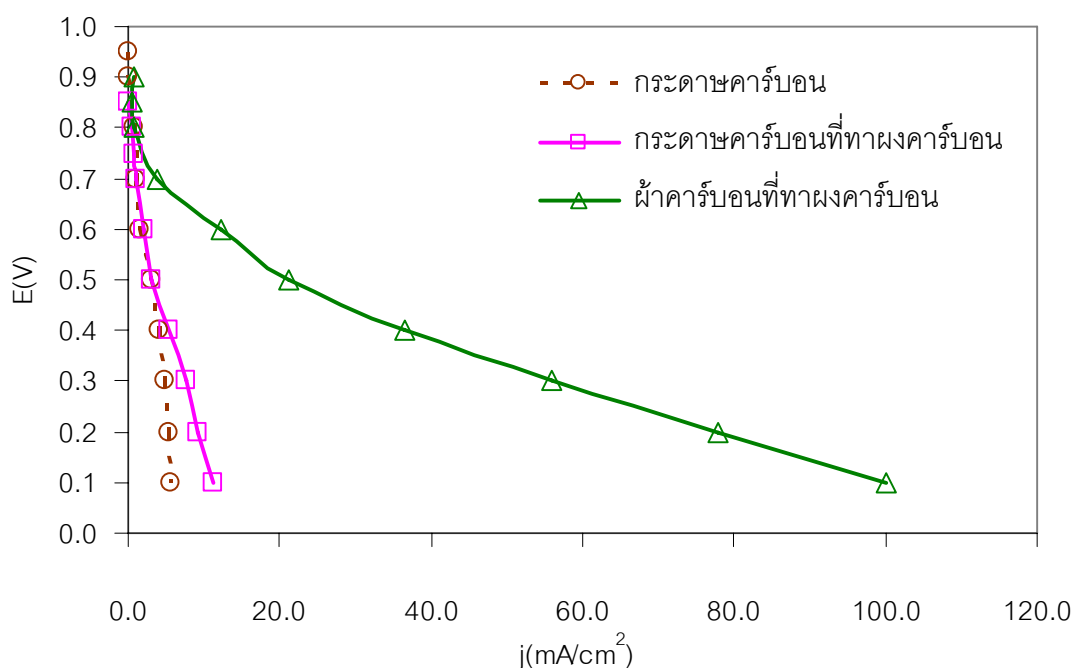
ลีนและไอโซไพรพานอล) ปริมาณ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่กำลังขยาย 5000 เท่า พบว่า กระจกคาร์บอนไม่มีการถักทอเป็นเส้นใย (Non-woven) ส่วนผ้าคาร์บอนมีลักษณะการถักทอที่เป็น เส้นใย (Woven) ซึ่งมีความเป็นระเบียบของรูพรุนมากกว่ากระจกคาร์บอน ทำให้สามารถส่งผ่านแก๊ส เชื้อเพลิงได้ดี [34] และเมื่อทาผงคาร์บอนจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.1 รูป SEM (x100 และ x5000) แสดงพื้นผิวหน้าของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ: (ก) กระจกคาร์บอน (ข) ผ้าคาร์บอน (ค) กระจกคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน (ง) ผ้าคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน

จากนั้นนำตัวรองรับคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอนทั้ง 2 ชนิดมาเตรียมขั้วอิเล็กโทรดโดยการพอกพูนโลหะผสมแพลทินัมและโคบอลต์ด้วยกระแสไฟฟ้า โดยสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เตรียมจากสารละลายผสมของกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกเฮกซะไฮเดรต ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และโคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ในสารละลายปริมาตร 75

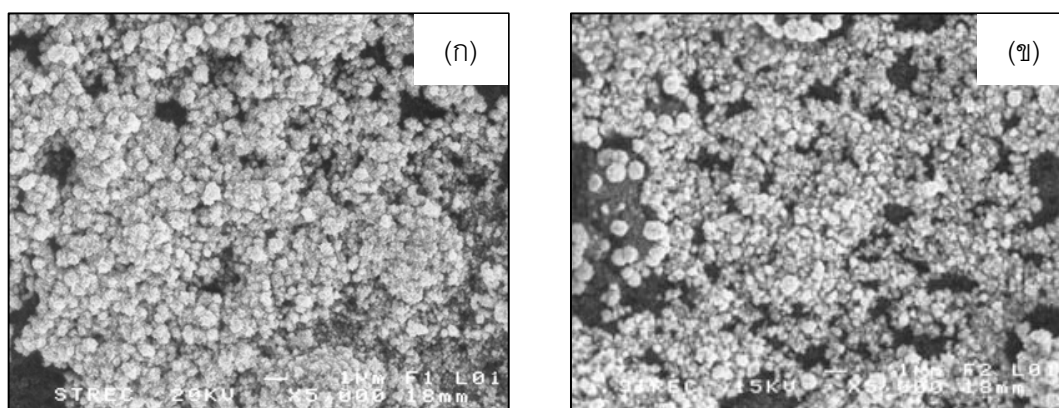
มิลลิเมตร พอกพูนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 200 วินาที [29] และนำขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ ไปทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยว โดยกราฟโพลารไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าบนตัวรองรับที่เป็นกระดาษคาร์บอน กระดาษคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน กับผ้าคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่าง ๆ

จากรูปเมื่อเปรียบเทียบกราฟโพลารไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอนที่มีและไม่มีผงคาร์บอน พบว่าตัวรองรับที่เป็นกระดาษคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอนส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าการใช้ตัวรองรับที่เป็นกระดาษคาร์บอนอย่างเดียวเนื่องจากการทาผงคาร์บอนทำให้มีพื้นที่ในการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างตัวรองรับที่เป็นกระดาษคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอนและผ้าคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน พบว่าในช่วงโพลารไรเซชันเนื่องจากความต้านทานผ้าคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอนให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดคือประมาณ 18.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง

เซนติเมตรที่ 0.6 โวลต์ เนื่องจากผ้าคาร์บอนมีลักษณะเป็นเส้นใยที่ถักทอ มีความเป็นระเบียบของรูพรุนสูง มีสมบัติในการกระจายแก๊สเชื้อเพลิงได้ดี ยึดหยุ่นสูง รองรับแรงได้ดี ทนทานและมีสภาพนำไฟฟ้ามากกว่ากระดาษคาร์บอน (ผ้าคาร์บอนและกระดาษคาร์บอนมีสภาพนำไฟฟ้า 20000 และ 500 ซีเมนต์ต่อเมตร ตามลำดับ) [34] เมื่อพิจารณาช่วงโพลาริเซชันทางเคมี พบว่าตัวรองรับที่เป็นผ้าคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอนให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่ากระดาษคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่า โดยดูจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่า ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เป็นผ้าคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอนมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอนที่ทาผงคาร์บอน เนื่องจากผ้าคาร์บอนมีสภาพการนำไฟฟ้าสูง ความต้านทานต่ำจึงส่งผ่านกระแสไฟฟ้าได้ดี เมื่อพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดเล็ก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวรองรับที่เป็นผ้าคาร์บอนที่มีการทาผงคาร์บอน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม



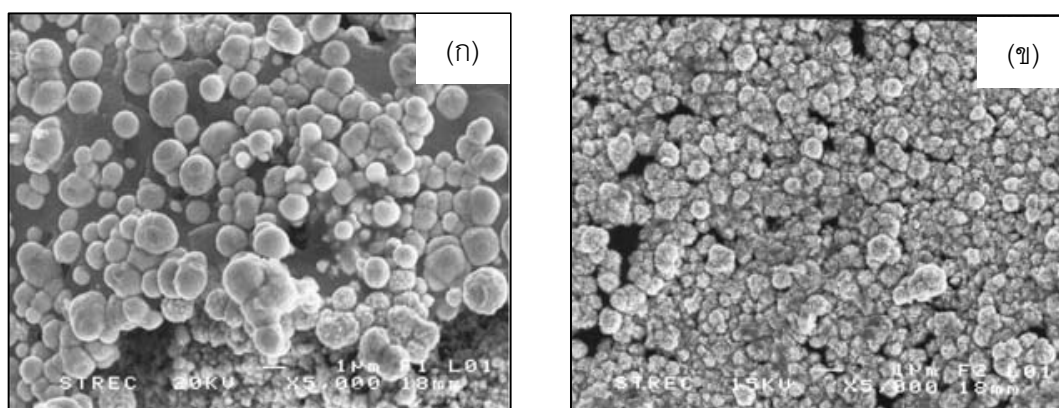
รูปที่ 4.3 รูป SEM (x5000) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมบนตัวรองรับคาร์บอนชนิดต่าง ๆ: (ก) กระดาษคาร์บอน (ข) ผ้าคาร์บอน

#### 4.1.2 ผลของกลีเซอรอล

ในหัวข้อนี้จะศึกษาผลของการเติมกลีเซอรอลในการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เนื่องจากกลีเซอรอลมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydrophilic alcoholic hydroxyl group, -OH) ในโครงสร้างซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic layer) ทำให้มีสมบัติในการละลายน้ำ [36] ช่วยในการเคลื่อนที่ของโปรตอนและยังช่วยดูดซับน้ำภายในระบบ จึงสามารถช่วยป้องกันการเกิดชั้นฟิล์มของน้ำ

บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การเตรียมชั้นผงคาร์บอนและการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระแสไฟฟ้า

สำหรับการเตรียมชั้นผงคาร์บอนจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การเตรียมส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic layer) เพื่อป้องกันน้ำท่วมเซลล์และส่วนชอบน้ำ (Hydrophilic layer) ซึ่งเป็นส่วนของกลีเซอรอลก็จะได้เป็นชั้นตัวรองรับคาร์บอนที่ยังไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยกระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า โดยเตรียมจากสารละลายผสมกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกเฮกซะไฮเดรต ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และโคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรพอกพูนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 200 วินาที นำไปวิเคราะห์ด้วย SEM แสดงดังรูปที่ 4.4 และทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยว แสดงดังรูปที่ 4.5 และ 4.6



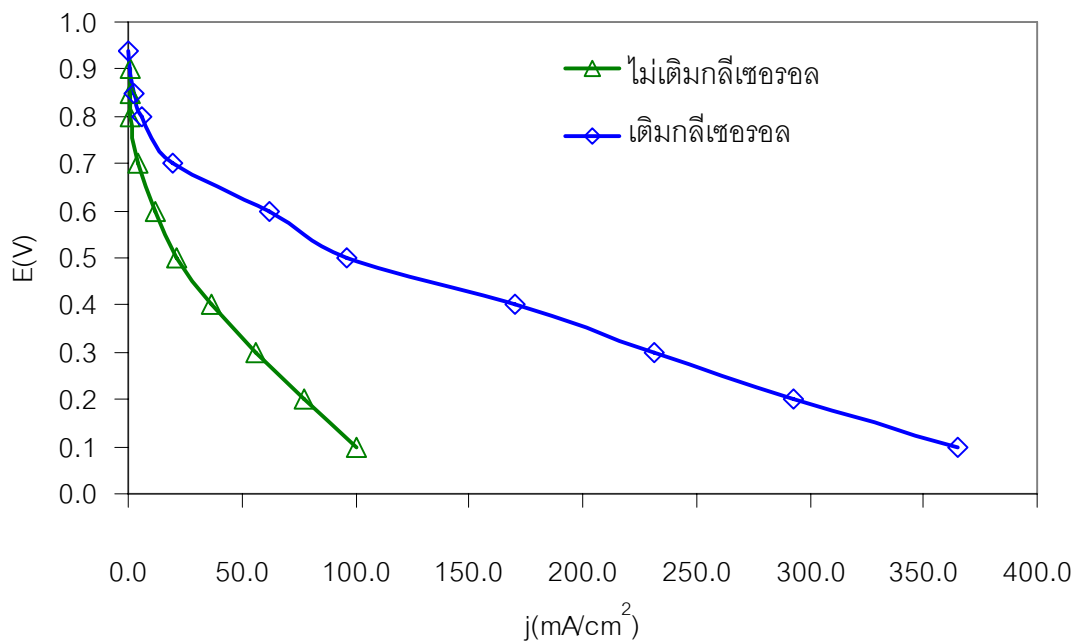
รูปที่ 4.4 รูป SEM (x5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากส่วนผสมของผงคาร์บอนต่าง ๆ : (ก) ไม่เติมกลีเซอรอล (ข) เติมกลีเซอรอล

จากรูปที่ 4.4 แสดงผลการเติมกลีเซอรอลลงไปในส่วนผสมของผงคาร์บอนเพื่อนำไปทาบนชั้นตัวรองรับคาร์บอนเมื่อเทียบกับการไม่เติมกลีเซอรอล พบว่าการที่ชั้นตัวรองรับคาร์บอนมีกลีเซอรอลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้มีการกระจายตัวของอนุภาคดี ไม่เกาะเป็นกลุ่มก้อน และขนาดอนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลง เพราะการเติมกลีเซอรอลเป็นการเพิ่มในส่วนชั้นที่ชอบน้ำให้กับตัวรองรับคาร์บอนซึ่งช่วยในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีการดึงดูอนุภาคของตัว

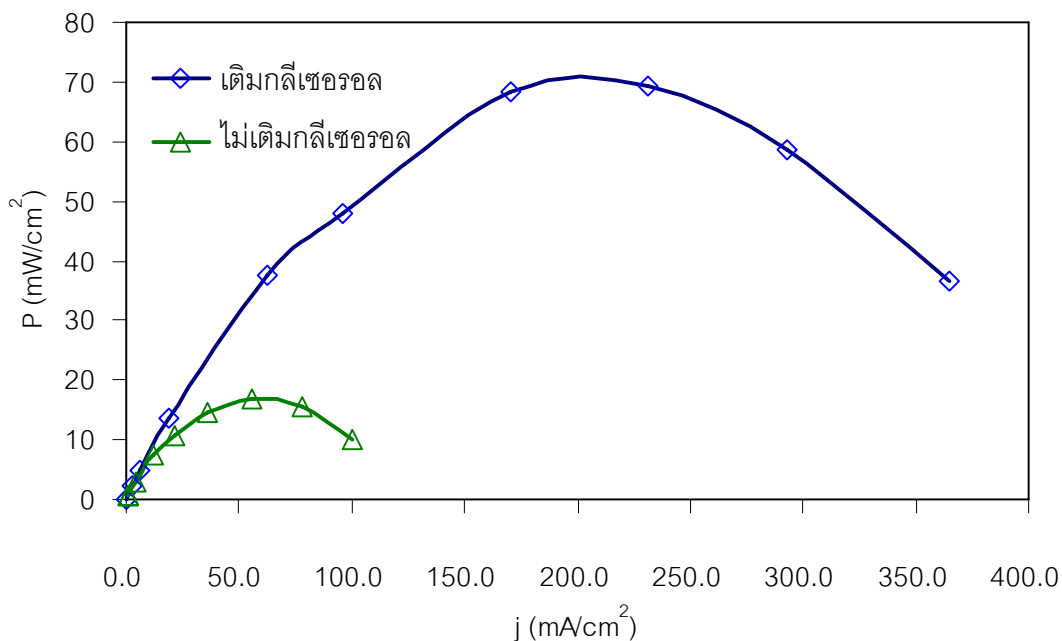


เร่งปฏิกิริยามาเกาะที่พื้นผิวคาร์บอนมากกว่าที่จะเกาะกันเอง [45] และกลีเซอรอลยังเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic solvent) ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการทำชั้นผงคาร์บอนด้วย

ผลการทดสอบสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแสดงดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าตัวรองรับที่มีการเติมกลีเซอรอลเข้าไปทำให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีมากขึ้น ซึ่งการเติมกลีเซอรอลมีผลต่อทั้งช่วงที่เกิดโพลาริเซชันทางเคมี และโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน โดยเมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า 0.7 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดโพลาริเซชันทางเคมี พบว่ามีการลดลงของกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ไม่มีการเติมกลีเซอรอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตัวรองรับที่มีการเติมกลีเซอรอลเนื่องจากการเติมกลีเซอรอลทำให้เกิดการเปียก (Wetting) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพอกพูนและเกาะติดบนพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดได้ดีขึ้น มีการกระจายตัวดี และมีส่วนช่วยให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีขนาดเล็ก (รูปที่ 4.4) ทำให้มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าการที่ไม่ได้เติมกลีเซอรอล และเมื่อพิจารณาช่วงศักย์ไฟฟ้าที่น้อยกว่า 0.7 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานในระบบ พบว่าเส้นกราฟที่ได้จากตัวรองรับที่ไม่เติมกลีเซอรอลมีความชันค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับตัวรองรับที่มีการเติมกลีเซอรอลแสดงว่ามีการสูญเสียประสิทธิภาพเนื่องจากความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic loss) มาก เนื่องจากการเติมกลีเซอรอลจะเป็นการเพิ่มส่วนที่ชอบน้ำในขั้วอิเล็กโทรดทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนเข้าไปทำปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแคโทด และทำให้เมมเบรนมีความชื้นมากขึ้นสามารถเก็บความชื้นได้ดี นอกจากนี้ชั้นที่ชอบน้ำยังช่วยดูดซับน้ำภายในระบบเพื่อป้องกันการเกิดชั้นฟิล์มของน้ำที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นส่งผลให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้นตามไปด้วย ซึ่งถ้าพิจารณาที่ 0.6 โวลต์ ตัวรองรับที่มีการเติมชั้นกลีเซอรอลให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 62.42 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่ตัวรองรับที่ไม่มีการเติมกลีเซอรอลให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 12.30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

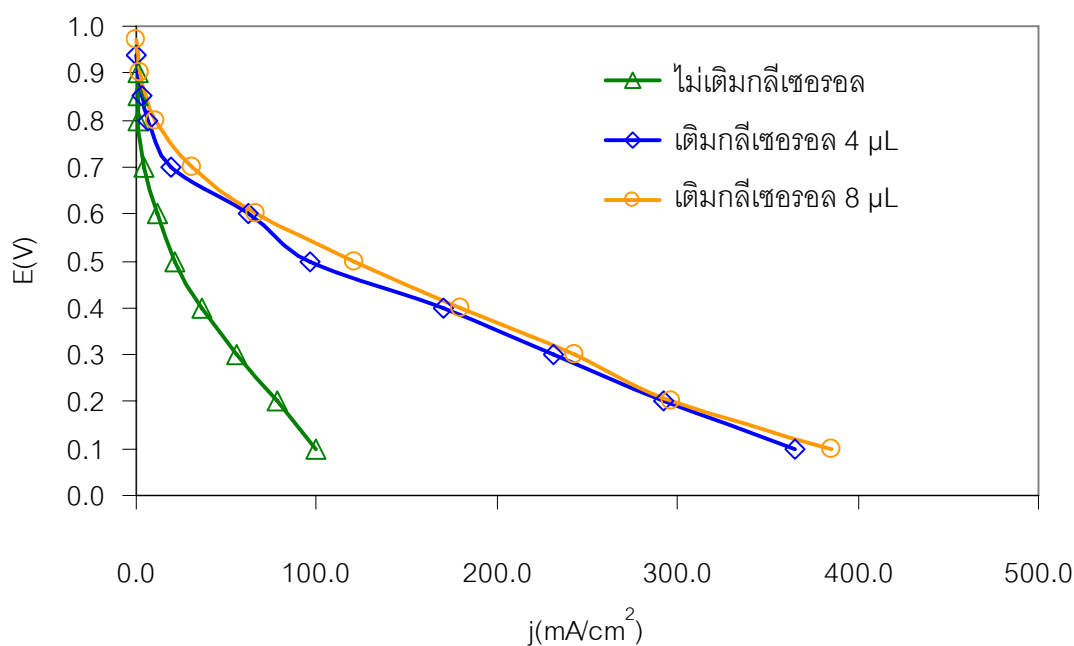


รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากส่วนผสมของผงคาร์บอนต่างชนิดกัน



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากส่วนผสมของผงคาร์บอนต่างชนิดกัน

และเมื่อศึกษาผลของปริมาณกลีเซอรอล โดยเพิ่มปริมาณของกลีเซอรอลเข้าไปในส่วนผสมของผงคาร์บอน โดยเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลขึ้นเป็น 2 เท่า คือ จากเดิมใช้ปริมาณกลีเซอรอล 4 ไมโครลิตรเพิ่มเป็น 8 ไมโครลิตร และนำไปทดสอบสมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรด พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงดังรูปที่ 4.7 แสดงว่าปริมาณกลีเซอรอลในช่วงที่ศึกษาไม่ได้มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ปริมาณกลีเซอรอลที่ 4 ไมโครลิตร เพื่อเป็นการประหยัดต้นทุนในการทำงาน



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากปริมาณกลีเซอรอลต่างกัน

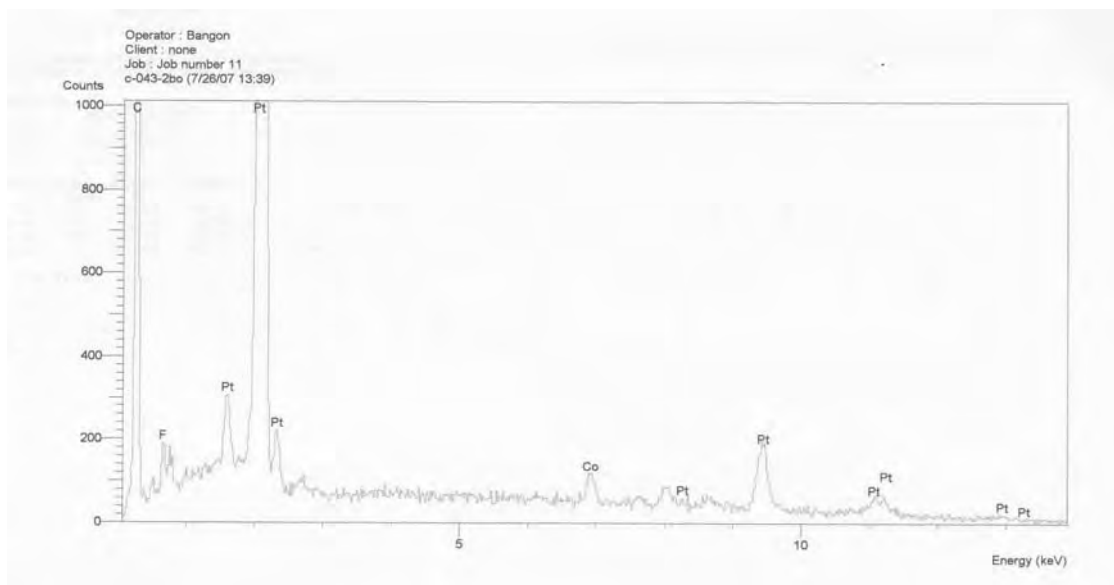
จากการศึกษาผลของกลีเซอรอลในงานวิจัยนี้ พบว่ากลีเซอรอลทำให้สมรรถนะของขั้วอิเล็กโทรดดีขึ้น แต่ไม่ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณกลีเซอรอลโดยละเอียด ซึ่งอาจเป็นงานที่ศึกษาต่อไปในอนาคต

### 4.1.3 ผลของการรีดิวซ์

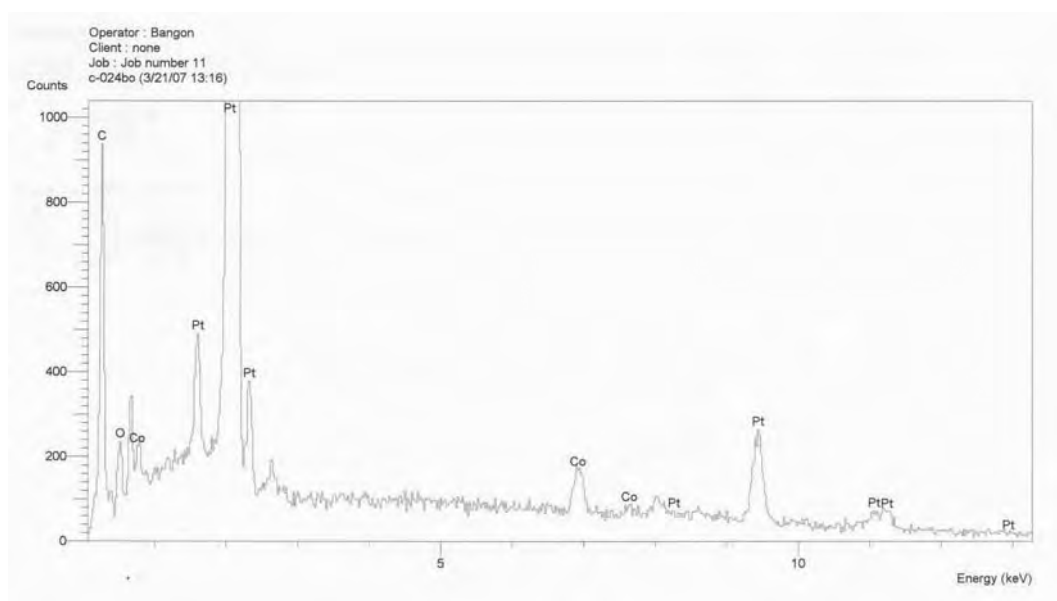
ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซัลโฟนิกแอซิด ขั้นตอนการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนหรือการผ่านแก๊สไฮโดรเจนไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมเป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากการผ่านแก๊สไฮโดรเจนทำให้สารประกอบอื่นที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกพร้อมไฮโดรเจน เป็นผลทำให้โลหะที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปธาตุไม่ใช่สารประกอบ [1] ซึ่ง Kim และคณะ [37] ทำการผ่านแก๊สไฮโดรเจนยังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเป็นการกำจัดสารประกอบและสิ่งเจือปนอื่น ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของการรีดิวซ์ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าตั้งขั้นตอนข้างต้นมาทำการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [29] โดยศึกษาผลของการรีดิวซ์ต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ได้ นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX และ XRD แสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ โดยวิเคราะห์ผลขององค์ประกอบจากเทคนิค EDX ขนาดอนุภาคจากเทคนิค XRD และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์จากกราฟโพลาริเซชัน เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มาทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 4.1

จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX (รูปที่ 4.8) เมื่อทำการผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีฟีดของฟลูออรีนที่หายไป เนื่องจากการรีดิวซ์ทำให้โลหะอยู่ในรูปธาตุมากขึ้น โดยผลวิเคราะห์จากเทคนิค XRD (รูปที่ 4.8) พบว่าฟีดตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ผ่านการรีดิวซ์เลื่อนไปทางมุมที่  $2\theta$  มากขึ้นซึ่งแสดงว่าเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสมมากขึ้น [6,42-44] และเมื่อพิจารณาความสูงของฟีดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโคบอลต์ที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนมีความสูงของฟีดต่ำลง เมื่อเทียบกับฟีดที่ไม่มีกรรดิิวซ์ แสดงถึงปริมาณโลหะแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ (111) ลดลงและเมื่อดูขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องจากเกิดการรวมตัวกัน (Agglomeration) ของอนุภาคระหว่างการรีดิวซ์

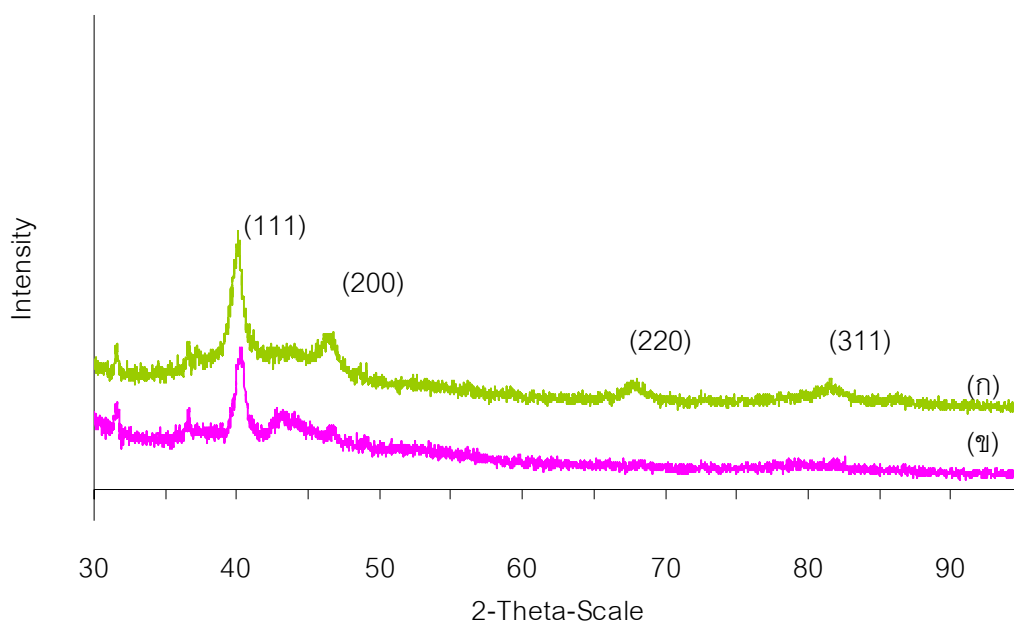


(ก)



(ข)

รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยเทคนิค EDX: (ก) ยังไม่ผ่านการรีดิวซ์ (ข) ผ่านการรีดิวซ์โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.9 การวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนซั้วอิเล็กโทรดโดยเทคนิค XRD: (ก) ยังไม่ผ่านการรีดิวซ์ (ข) ผ่านการรีดิวซ์โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบ ขนาดอนุภาค และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

| สภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา | อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt:Co (%) ที่ได้จากเทคนิค EDX | ขนาดอนุภาค(nm) จาก XRD | ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|----------------------------------|--|------------------------|--|
| ผ่านแก๊สไฮโดรเจน (300 °C 2 ชม.)  | 90:10  | 18.63                  | 18.53  |
| ไม่ผ่านแก๊สไฮโดรเจน              | 92:8   | 15.47                  | 62.42  |

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งที่ผ่านการรีดิวซ์และไม่ผ่านการรีดิวซ์ ไปประกอบเป็นซั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน และทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ใน

การเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยว โดยทำการทดสอบค่าโพลาริเซชันเพื่อเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ โดยด้านแอโนดเป็นขั้วอิเล็กโทรดทางการค้าจากบริษัท Electrochem, Inc. พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ไม่ผ่านการรีดิวซ์โดยแก๊สไฮโดรเจนจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ คือ 62.42 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 18.53 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ตารางที่ 4.1) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ไม่ผ่านแก๊สไฮโดรเจน มีสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ผ่านแก๊สไฮโดรเจนเนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ผ่านแก๊สไฮโดรเจนเกิดการรวมตัวเป็นก้อนดังที่รายงานข้างต้น ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง [39] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยไม่มีขั้นตอนการรีดิวซ์

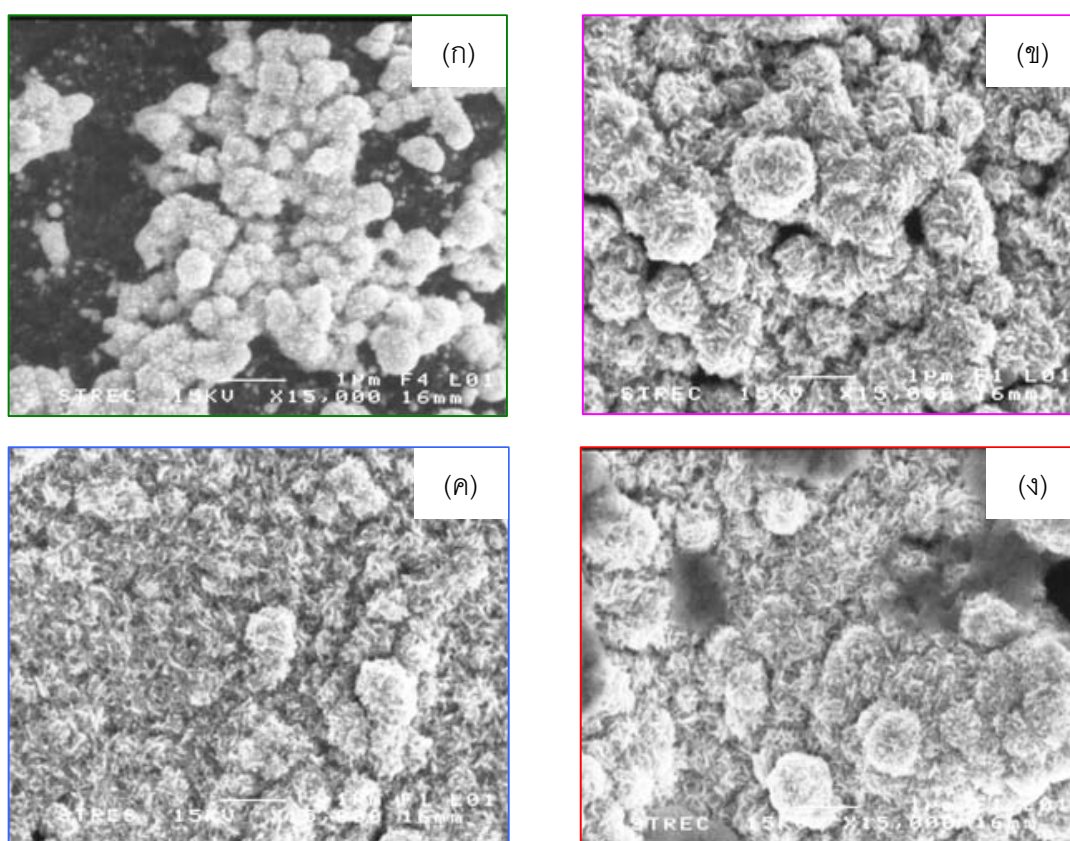
#### 4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

จากการศึกษาถึงการเตรียมตัวรองรับข้างต้น ทำให้ได้ภาวะที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคือ ผ้าคาร์บอนที่มีการทาผงคาร์บอนที่มีทั้งส่วนที่ไม่ชอบน้ำและส่วนชอบน้ำรวมกันในปริมาณ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่มีขั้นตอนการรีดิวซ์ด้วยการผ่านแก๊สไฮโดรเจน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียม 2 วิธี คือ แบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่ (Direct current electrodeposition) และแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (Pulse current electrodeposition) โดยศึกษาถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ในการเตรียมต่อสมบัติของขั้วอิเล็กโทรดที่ได้ เช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าและภาวะของการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (Pulse condition) โดยเริ่มจากการศึกษาภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่ก่อนเพื่อหาความหนาแน่นประจุไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสม จากนั้นจึงนำภาวะที่ได้ที่ดีที่สุดมาศึกษาหาภาวะในการเตรียมแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงต่อไป

#### 4.2.1 ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่

การศึกษาค้นคว้าของความสัมพันธ์ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยทำการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่ จะศึกษาในช่วง 5-50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยเวลาในการพอกพูนคงที่ คือ 200 วินาที



รูปที่ 4.10 รูป SEM ( $\times 15000$ ) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ : (ก)  $5 \text{ mA/cm}^2$  (ข)  $10 \text{ mA/cm}^2$  (ค)  $20 \text{ mA/cm}^2$  (ง)  $50 \text{ mA/cm}^2$

โดยใช้สารละลายผสม  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร และ  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย



15000 เท่า และทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยวเพื่อหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักยภาพไฟฟ้า 0.6 โวลต์

รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ กัน พบว่าลักษณะของผลึกที่ได้เป็นแบบมีกิ่งก้านสาขา (Dendrite) ซึ่งเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (รูปที่ 4.10(g)) จะเห็นว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดมีน้อย เนื่องจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนต่ำ ทำให้มีอัตราการเกิดของอนุภาคโลหะ (Nuclei) ต่ำ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวยังไม่ทั่วถึง เมื่อพอกพูนโลหะที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มเป็น 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่ามีปริมาณโลหะที่เกาะอยู่เพิ่มขึ้นเพราะความหนาแน่นประจุไฟฟ้ามากขึ้น (เวลาที่ใช้ในการพอกพูนคงที่) ทำให้มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น และมีการกระจายตัวที่ทั่วถึงมากขึ้นตามกฎของฟาราเดย์ และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นประจุไฟฟ้าแสดงดังสมการที่ (4.1)

$$m = \frac{Mwit}{nF} = \frac{MwQ}{nF} \quad (4.1)$$

โดยที่  $m$  = มวลของสารที่จะเกิดปฏิกิริยา (กรัม)

$Q$  = ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)

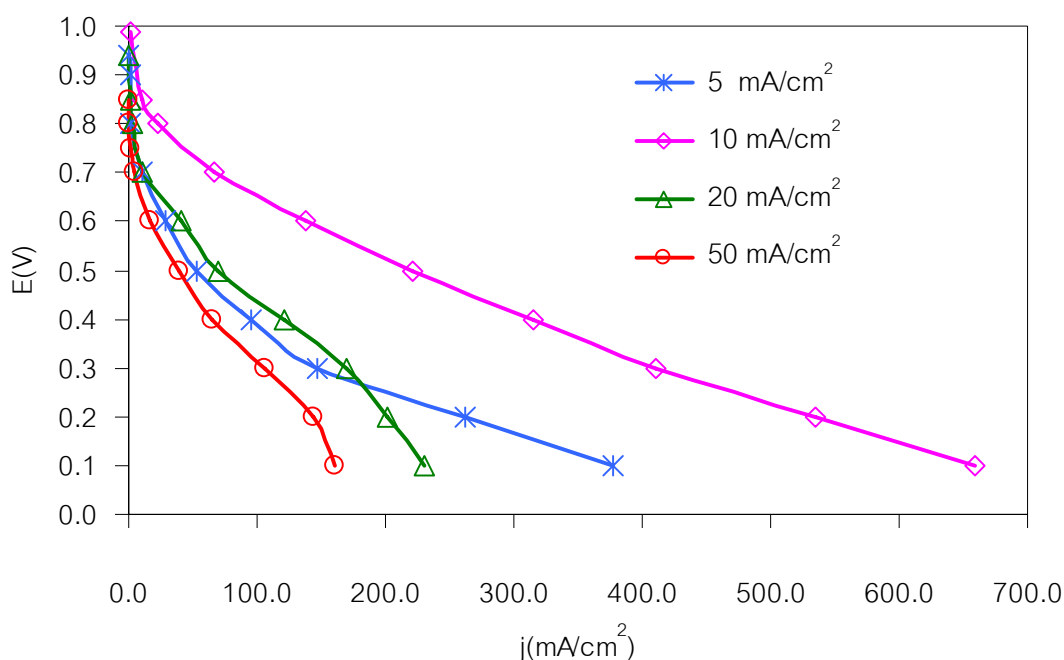
$i$  = ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

$t$  = เวลาในการพอกพูน (วินาที) ซึ่งคงที่ที่ 200 วินาที สำหรับการทดลองนี้

แต่ถ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงเกินไป (มากกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นจนเกิดการบังกันเอง ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง และการส่งผ่านแก๊สเชื้อเพลิงได้ยากขึ้น นอกจากนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนสูงเกินไปยังทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือมีฟองแก๊สเกิดขึ้นมากและฟองแก๊สจะไปบดบังพื้นที่ผิวของขั้วอิเล็กโทรด ทำให้เกิดการพอกพูนของโลหะบนโลหะเองแทนที่จะพอกพูนโลหะบนขั้วอิเล็กโทรด และเป็นการพอกพูนเข้าใกล้การพอกพูนแบบถูกควบคุมโดย

การถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer control) ซึ่งจะทำให้ได้ผลึกขนาดใหญ่และไม่เกาะติดแน่นบนขั้วอิเล็กโทรด

ผลการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ (5-50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) แสดงดังรูปที่ 4.11 โดยดูจากโพลาริเซชันทางเคมีและโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน พบว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (5 เป็น 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีอัตราการเกิดของอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณมากขึ้น และเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนเป็น 20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณมากขึ้นจนเกิดการบังกันเองซึ่งถึงแม้ว่าจะมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นเนื่องจากความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนเพิ่มขึ้น แต่ไม่ได้ใช้ประโยชน์ในการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการพอกพูนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ (เวลาที่ใช้ในการพอกพูนคงที่ที่ 200 วินาที)

ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและโคบอลต์และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

| ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูน (mA/cm <sup>2</sup> ) | น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม (mg/cm <sup>2</sup> ) | อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt:Co (%) ที่ได้จากเทคนิค EDX | ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|---|--|--|---|
| 5   | 0.4320   | 90:10  | 28.63   |
| 10  | 0.6812   | 88:12  | 138.49  |
| 20  | 0.9580   | 88:12  | 38.94   |
| 50  | 0.1017   | 79:21  | 16.53   |

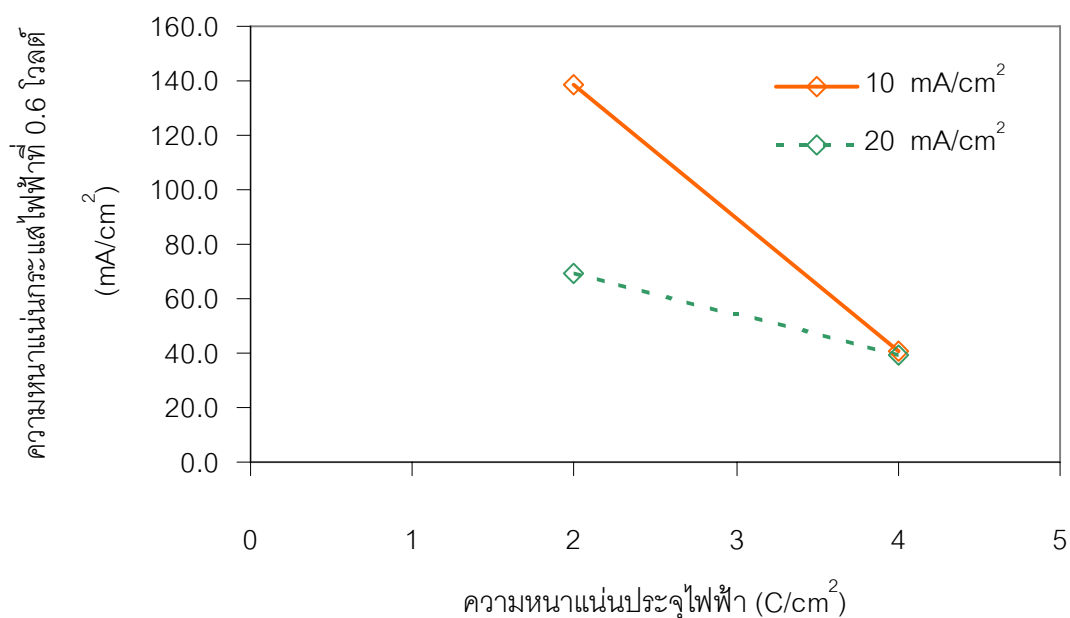
เมื่อดูผลขององค์ประกอบของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ที่ได้จาก EDX พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนในช่วง 5-20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มีอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ใกล้เคียงกันแสดงถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนช่วงนี้ไม่ได้มีผลโดยตรงกับอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ก็ไม่ได้ขึ้นกับอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัม แต่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนเพิ่มขึ้นเป็น 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรส่งผลให้มีปริมาณโคบอลต์มากขึ้น และทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ลดลง ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการที่กระแสไฟฟ้าสูงเกินไปทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น (รูปที่ 4.10(ง)) และอัตราส่วนของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลโดยรวมให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าต่ำลงอย่างเห็นได้ชัดถึงแม้ว่าจะมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวนมาก(ดูจากน้ำหนักที่สูงที่สุด) และเมื่อพิจารณาจากกราฟโพลาริเซชันในช่วงโพลาริเซชันทางเคมี พบว่าอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์ไม่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

ในส่วนต่อไปจึงศึกษาผลของทั้งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ควบคู่กันไป โดยดูผลจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ที่ได้จากกราฟโพลาริเซชันที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยวโดยภาวะที่ใช้ในการเตรียมแสดงดังตารางที่ 4.3 และทำการวิเคราะห์จาก EDX เพื่อหาอัตราส่วน

ระหว่างโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์ โดยผลการทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยดูจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 4.12

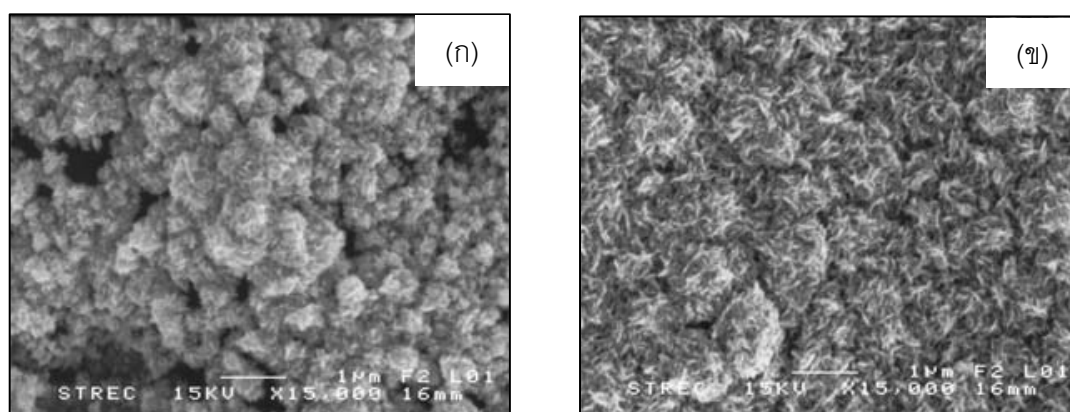
ตารางที่ 4.3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า อัตราส่วนโดยอะตอมและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

| ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูน (mA/cm <sup>2</sup> ) | ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้พอกพูน (C/cm <sup>2</sup> ) | น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (mg/cm <sup>2</sup> ) | อัตราส่วนโดยอะตอมของ Pt:Co (%) ที่ได้จากเทคนิค EDX | ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|---|--|---|--|---|
| 10  | 2  | 0.6812  | 88:12  | 138.49  |
| 20  | 2  | 0.5940  | 82:18  | 68.93   |
| 10  | 4  | 1.3910  | 80:20  | 40.58   |
| 20  | 4  | 0.9580  | 88:12  | 38.94   |



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์

เมื่อพิจารณาผลความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เตรียมโดยให้ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 2 และ 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์มากกว่าที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 มากกว่าขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมที่ 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนผ้าคาร์บอนที่พอกพูนได้เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา โดยมีพื้นที่ที่ให้สารตั้งต้นเข้าไปทำปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าที่ 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมีความหนาแน่นมากเกินไป ทำให้ความสามารถในการเข้าถึงของออกซิเจนเป็นไปได้ยากดังแสดงในรูปที่ 4.13

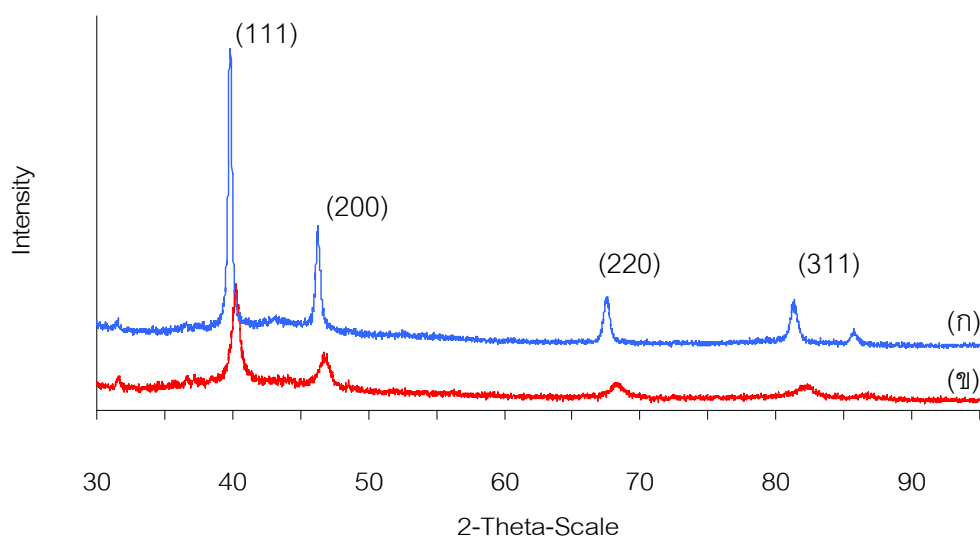


รูปที่ 4.13 รูป SEM (x15000) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาPt-Co/C ที่สภาวะต่าง ๆ : (ก) 10 mA/cm<sup>2</sup> และ 2 C/cm<sup>2</sup> (ข) 10 mA/cm<sup>2</sup> และ 4 C/cm<sup>2</sup>

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX เมื่อเตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ คือ 88:12 และที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรคือ 80:20 และ 82:18 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสมรรถนะที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (โดยดูจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์) ไม่ได้มีผลอันเนื่องมาจากอัตราส่วนระหว่างโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์โดยตรงเพียงอย่างเดียวแต่น่าจะเป็นเหตุผลร่วมกับการกระจายตัวของผลึก ขนาดและโครง

สร้างของโลหะผสมที่พอกพูนด้วย โดยค่าที่เหมาะสมในการพอกพูนโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์คือที่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้พอกพูน คือ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตรและ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์ XRD โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงได้ดังรูปที่ 4.14 และ ตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีพีคของแพลทินัม (111) เลื่อนไปทางที่ มุม  $2\theta$  สูงขึ้น คือมีค่าแลตทิซ (Lattice parameter) ลดลง นั่นแสดงว่าโลหะโคบอลต์เกิดการรวมตัว กับโลหะแพลทินัมมากขึ้น เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาค (ตารางที่ 4.4) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และมีระยะห่างระหว่าง อะตอมลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชัน ของออกซิเจนดีขึ้น เนื่องจากการเติมโลหะโคบอลต์ลงไปทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมลดลง ทำให้ ความแข็งแรงในการดูดซับระหว่างแพลทินัมกับออกซิเจนกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Hydroxide compounds) ลดลงจึงทำให้การรีดักชันของสารมัธยันตร์ (Intermediate species) ที่มี ออกซิเจนเกิดได้ง่ายขึ้น [37]



รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm<sup>2</sup> เป็นเวลา 200 วินาที (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

ตารางที่ 4.4 ค่าแลตทิซ ระยะห่างระหว่างอะตอม ขนาดอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD และ อัตราส่วนระหว่างอะตอมของแพลทินัมและโคบอลต์ที่ได้จากเทคนิค EDX

| ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา | XRD               |                               |                    | EDX                           |
|----------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|
|                      | ค่าแลตทิซ<br>(nm) | ระยะห่างระหว่าง<br>อะตอม (nm) | ขนาดอนุภาค<br>(nm) | อัตราส่วนระหว่าง<br>อะตอม (%) |
| Pt/C                 | 0.3920            | 0.22621                       | 10.89              | 100                           |
| Pt-Co/C              | 0.3880            | 0.22399                       | 12.23              | 88:12                         |

#### 4.2.2 ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง

ภาวะที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง เป็นการพัฒนาผลการทดลองมาจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ โดยมีตัวแปรที่ใช้ในการควบคุมสภาวะการทดลองมากขึ้นเพื่อให้ได้การพอกพูนที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่มีตัวแปรที่ศึกษา คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ในขณะที่การพอกพูนกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง มีตัวแปรให้ศึกษาคือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (Peak current density,  $i_p$ ) ระยะเวลาการให้กระแสไฟฟ้า (On-time,  $t_{on}$ ) ระยะเวลาหยุดให้กระแสไฟฟ้า (Off-time,  $t_{off}$ )

ในการทดลองจึงทำการศึกษาค่าผลของตัวแปรต่าง ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (Average current density,  $i_{avg}$ ) คงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 2 คูอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งได้นำมาจากสภาวะที่เหมาะสมในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่

##### 4.2.2.1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด

การศึกษาค่าผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ให้สามารถให้ได้สูงกว่าแบบให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่เพราะ

ระหว่างการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (Off-time) จะมีการเคลื่อนที่ของไอออนของโลหะจากสารละลาย (Bulk solution) มาที่บริเวณผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด (Electrode surface) ทำให้ความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารละลายที่บริเวณผิวอิเล็กโทรดสูงขึ้น ทำให้สามารถให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้นได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการพอกพูนแบบถูกควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer control) โดยในการทดลองจะศึกษาในช่วง 20-200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์ และเวลาในการพอกพูน ( $T_{total}$ ) คงที่ ซึ่งก็คือความหนาแน่นประจุคงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ควรจะคงที่) แต่ Duty cycle เปลี่ยนไปตามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด เพื่อศึกษาสมบัติและสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ในการเตรียมใช้สารละลายผสม  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร และ  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรเช่นเดิม ค่าตัวแปรที่ใช้ในการทดลองการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

| ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | เวลาให้กระแสไฟฟ้า<br>(s) | เวลาหยุดกระแสไฟฟ้า<br>(s) | Duty cycle (%) | ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (mg/cm <sup>2</sup> ) |        |
|--|--------------------------|---------------------------|----------------|--|--------|
|  |                          |                           |                | การชั่งน้ำหนัก   | EDX    |
| 10 (DC)  | -                        | -                         | -              | 0.681  | 0.5986 |
| 20 (PC)  | 0.05                     | 0.05                      | 50             | 0.499  | 0.4012 |
| 50 (PC)  | 0.02                     | 0.08                      | 20             | 0.509  | 0.4372 |
| 200 (PC)   | 0.005                    | 0.095                     | 5              | 0.488  | 0.3302 |

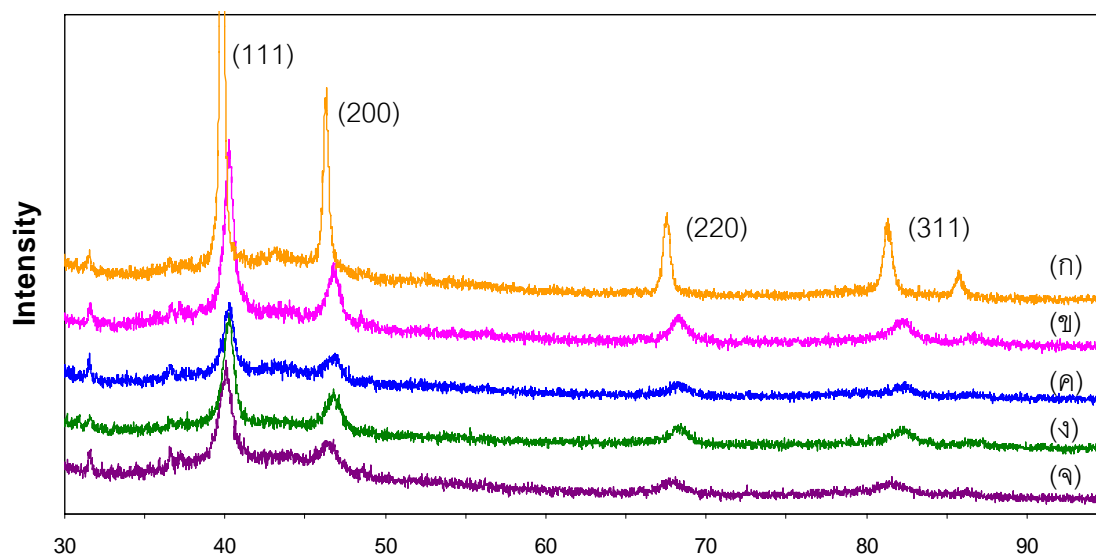
หมายเหตุ : DC คือ การให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่

PC คือ การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

การหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (Catalyst loading) ที่เตรียมได้ทำได้โดยการชั่งน้ำหนักก่อนและหลังการพอกพูน (หลังการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) และคำนวณจากเทคนิค EDX ซึ่งพบว่าค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันแสดงดังตารางที่ 4.5 และนำ



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาลักษณะผลึกและขนาดอนุภาคจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ :

(ก) Pt/C (10 mA/cm<sup>2</sup> DC), (ข) Pt-Co/C (10 mA/cm<sup>2</sup> DC), (ค) Pt-Co/C (20 mA/cm<sup>2</sup> PC)  
(ง) Pt-Co/C(50 mA/cm<sup>2</sup> PC), (จ) Pt-Co/C (200 mA/cm<sup>2</sup> PC)

ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จากรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีการจัดเรียงตัวของอะตอม 4 รูปแบบคือ (111) (200) (220) และ (311) ตามลำดับ โดยอะตอมของโลหะแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ (111) จะมีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเนื่องจากการจัดเรียงตัวแบบ (111) อะตอมจะใกล้ชิดกัน ระยะห่างระหว่างแกนสั้นกว่าการจัดเรียงตัวแบบอื่นและการดูดซับอะตอมของออกซิเจนลงบนแพลทินัมนั้นเป็นการดูดซับแบบด้านข้าง (Lateral adsorption) จึงทำให้แพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ (111) จะมีค่าแอกทิวิตีสูงกว่การจัดเรียงตัวแบบอื่น ๆ [6]

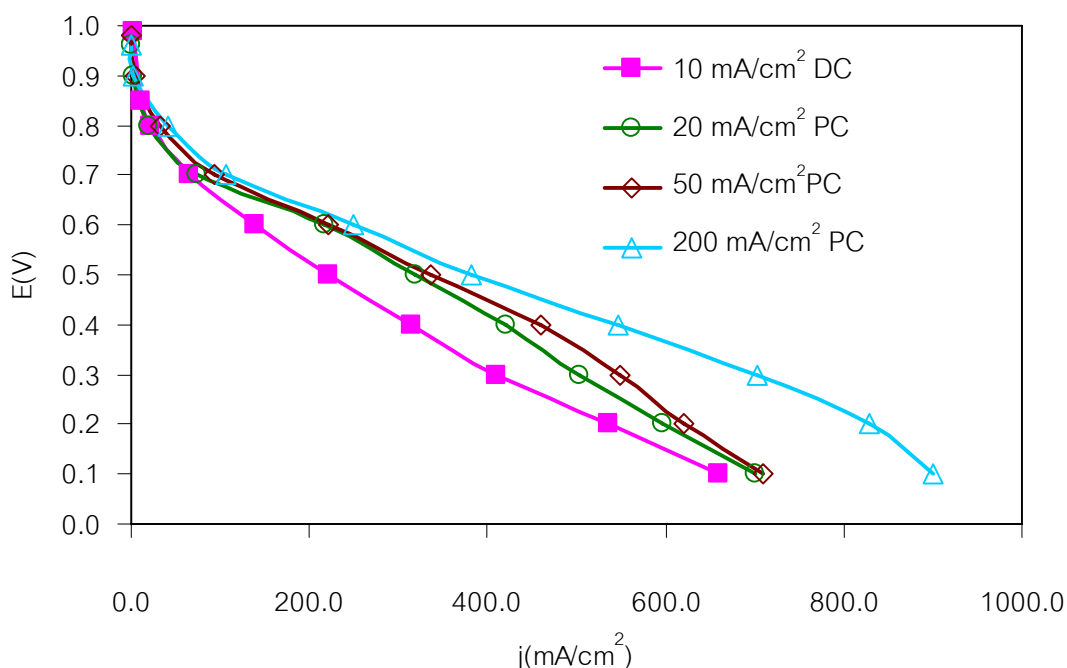
ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบ XRD พบว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมเลื่อนไปทางที่มุม  $2\theta$  สูงขึ้น แสดงว่าเกิดการหดตัวของแลตทิซของแพลทินัม ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดการสอดแทรก (Interpenetration) ของโลหะแทรนซิชันที่มีขนาดเล็กกว่าโลหะแพลทินัม (ขนาดอะตอมของ

โลหะแพลทินัม 1.38 อังสตรอม ขนาดอะตอมของโลหะโคบอลต์ 1.25 อังสตรอม) [40] นั้นแสดงว่าเกิดการรวมตัวของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์เป็นโลหะผสมขึ้น [6,42-44] และค่าระยะห่างระหว่างอะตอมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

ตารางที่ 4.6 ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่าง ๆ ด้วยเทคนิค XRD

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                    | XRD               |                                  |                        | EDX                           |
|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|
|                                     | ค่าแลตทิซ<br>(nm) | ระยะห่าง<br>ระหว่างอะตอม<br>(nm) | ขนาด<br>อนุภาค<br>(nm) | อัตราส่วนระหว่าง<br>อะตอม (%) |
| Pt/C (10 mA/cm <sup>2</sup> DC)     | 0.3920            | 0.22621                          | 10.89                  | 100                           |
| Pt-Co/C (10 mA/cm <sup>2</sup> DC)  | 0.3880            | 0.22399                          | 12.23                  | 88:12                         |
| Pt-Co/C (20 mA/cm <sup>2</sup> PC)  | 0.3878            | 0.22378                          | 12.22                  | 90:10                         |
| Pt-Co/C (50 mA/cm <sup>2</sup> PC)  | 0.3877            | 0.22376                          | 10.82                  | 88:12                         |
| Pt-Co/C (200 mA/cm <sup>2</sup> PC) | 0.3876            | 0.22350                          | 8.95                   | 89:11                         |

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ภายใต้สภาวะต่าง ๆ ดังตารางที่ 4.6 ไปวัดสมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิง โดยให้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 100 sccm อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิทำงานของเซลล์เท่ากับ 60-65 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงในกราฟโพลาริเซชันรูปที่ 4.16



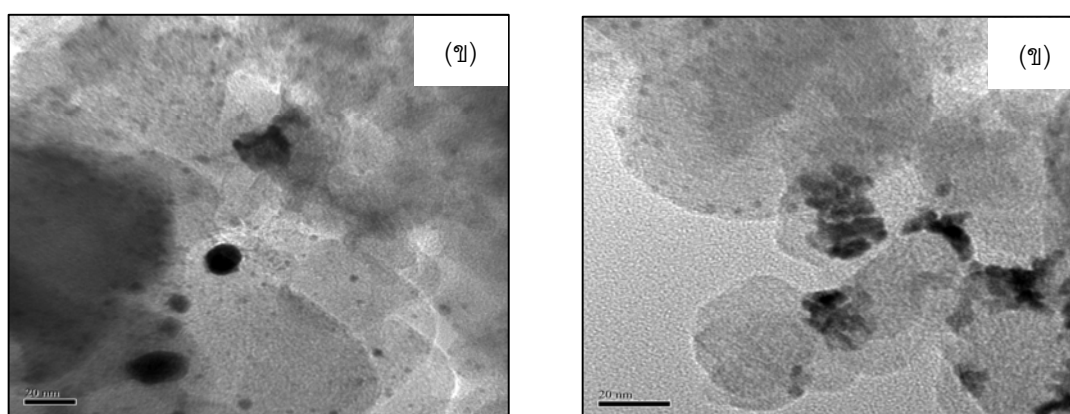
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.16 พบว่าการพอกพูนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงให้สมรรถนะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดสูงกว่าแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการเตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ต่ำกว่า (20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากกระบวนการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าจะเป็นกระบวนการที่แข่งขันกันระหว่างกระบวนการเกิดนิวเคลียสของโลหะ (Nucleation process) และกระบวนการโตของอนุภาคของโลหะ (Grain growth process) เมื่อพอกพูนโลหะโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงจะทำให้มีพลังงานเพื่อให้เกิดอัตราการเกิดนิวเคลียสใหม่ (Nucleation rate) ของโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดเพิ่มขึ้นทำให้มีการสร้างนิวเคลียสของโลหะขนาดเล็ก ๆ เป็นจำนวนมากกระจายตัวไปทั่วพื้นผิวของอิเล็กโทรดแทนที่จะทำให้นิวเคลียสที่มีอยู่แล้วขยายตัวเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้นซึ่งส่งผลให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดเล็กลง ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ซึ่งการที่ตัวเร่ง

ปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง ส่งผลต่อเนื้อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นกว่า การพอกพูนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่ำ ๆ

โดยเมื่อพิจารณาในส่วนของโพลาริเซชันทางเคมี พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบให้ กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าการเตรียมแบบให้กระแสไฟฟ้าแบบ คงที่โดยที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงที่ความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรซึ่งมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม แพลทินัมโคบอลต์ 0.488 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรมีขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กที่สุด ซึ่งให้ค่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า คือ 248.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และจากการเตรียมแบบให้ กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ ซึ่งมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ 0.681 มิลลิกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 138.49 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรมีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด (ตารางที่ 4.6) ซึ่งทำให้มีพื้นที่ผิวมากทำ ให้มีสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ การเตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า อื่น ๆ

เพื่อเป็นการยืนยันขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ จึงนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM เพื่อดูขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ เทียบกับค่าที่ได้จาก XRD แสดงดังรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.7



รูปที่ 4.17 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูน ด้วยกระแสไฟฟ้าที่สภาวะการเตรียมต่าง ๆ (ก) 10 mA/cm<sup>2</sup> DC (ข) 200 mA/cm<sup>2</sup> PC

ตารางที่ 4.7 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการเตรียมต่างกัน

| ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน (mA/cm <sup>2</sup> ) | ขนาดอนุภาคของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (nm) |       |
|--|--|-------|
|  | TEM                                      | XRD   |
| 10 mA/cm <sup>2</sup> DC                                     | 14.21                                    | 12.23 |
| 200 mA/cm <sup>2</sup> PC                                    | 7.45                                     | 8.95  |

หมายเหตุ ผลการวิเคราะห์จาก XRD คัดจาก Pt (111)

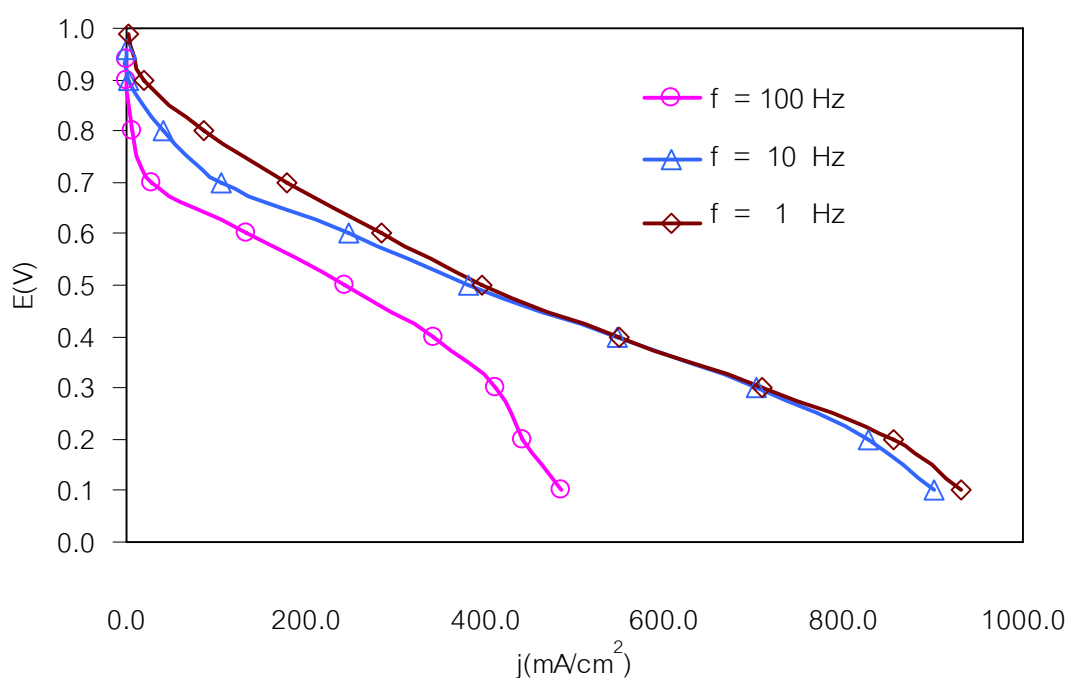
จากรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่า ขนาดอนุภาคที่ได้จาก 2 เทคนิคมีความใกล้เคียงกัน (แตกต่างกันน้อยกว่า 20%) โดยที่ขนาดอนุภาคที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่ จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอนุภาคที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง แสดงให้เห็นว่าเมื่อพอกพูนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ทำให้มีอัตราการเกิดนิวเคลียสของโลหะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีขนาดอนุภาคเล็กลง

#### 4.2.2.2 ความถี่

การศึกษาผลของความถี่ต่อสมรรถนะและลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเลือกภาวะที่เหมาะสมในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง ๆ คือ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หรือ Duty cycle ร้อยละ 5 จากนั้นจึงศึกษาผลของความถี่ในการพอกพูนในช่วง 1-100 เฮิร์ตซ์ แสดงดังตารางที่ 4.8 โดยสามารถหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดจากผลต่างระหว่างน้ำหนักก่อนและหลังการพอกพูนและได้จากเทคนิค EDX (ตารางที่ 4.8) จากนั้นนำไปทดสอบสมรรถนะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดจากกราฟโพลาริเซชัน แสดงดังรูปที่ 4.18 และทดสอบสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความถี่ต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค XRD และหาองค์ประกอบของโลหะจากเทคนิค EDX แสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.8 ความถี่ที่ใช้ในการการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงโดยใช้ Duty cycle ร้อยละ 5

| ความถี่<br>(Hz) | เวลาให้<br>กระแสไฟฟ้า<br>(s) | เวลาหยุด<br>กระแสไฟฟ้า<br>(s) | ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) |        |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|--------|
|                 |                              |                               | การชั่งน้ำหนัก  | EDX    |
| 1               | 0.05                         | 0.95                          | 0.495   | 0.4580 |
| 10              | 0.005                        | 0.095                         | 0.488   | 0.3302 |
| 100             | 0.0005                       | 0.0095                        | 0.412   | 0.3539 |



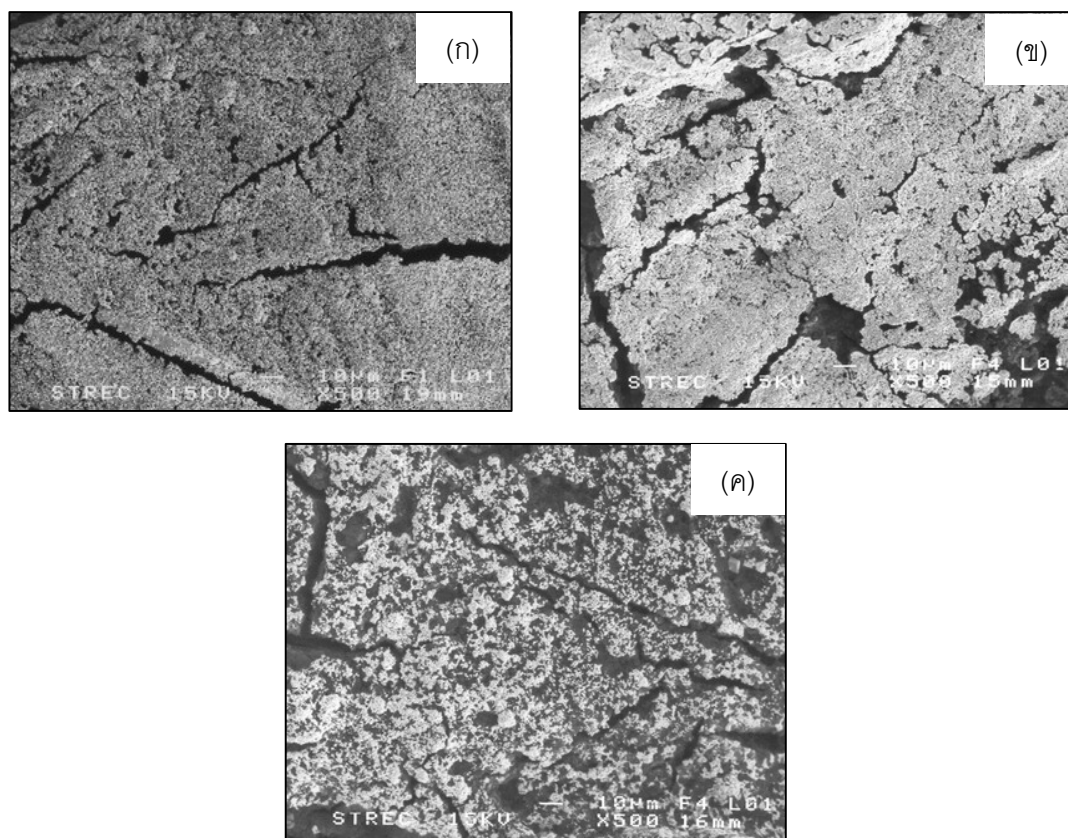
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความถี่ต่าง ๆ

โดยเมื่อพิจารณาในส่วนของโพลาริเซชันทางเคมี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความถี่ต่ำ ๆ คือ ที่ 1 และ 10 เฮิร์ตซ์มีสมรรถนะดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความถี่ 100 เฮิร์ตซ์ ซึ่งสอดคล้องกับ

ผลการวิเคราะห์จากเทคนิค XRD (ตารางที่ 4.9) โดยพบว่าการเตรียมที่ความถี่ 1 เฮิร์ตซ์ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัมน้อยส่งผลให้แรงปฏิกริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าที่ 10 และ 100 เฮิร์ตซ์ โดยจากผลการทดลองพบว่าที่ความถี่ 1 และ 10 เฮิร์ตซ์ทำให้มีเวลาในการเกิดและจัดเรียงตัวของอนุภาคโลหะเหมาะสมมากกว่าที่ความถี่ 100 เฮิร์ตซ์ เนื่องจากการพอกพูนที่ความถี่ต่ำจะมีช่วงเวลาในการให้และหยุดกระแสไฟฟ้าที่ช้ากว่าที่ความถี่สูง และตัวเร่งปฏิกริยาที่พอกพูนได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูป 4.19 ซึ่งผลของความถี่ที่ใช้น่าจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกริยาที่พอกพูนได้ เนื่องจากที่ความถี่ต่ำ ๆ ทำให้มีเวลาในการพอกพูนที่เหมาะสมมากกว่าที่ความถี่สูงเกินไปซึ่งอาจทำให้มีเวลาในการพอกพูนน้อยเกินไป และการถ่ายเทของไอออนของโลหะในสารละลายมายังผิวหน้าอิเล็กโทรดมีน้อย โดยในงานวิจัยนี้ได้ค่าความถี่ที่เหมาะสม คือ 1 เฮิร์ตซ์ โดยให้เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า 0.05 วินาทีและเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้า 0.95 วินาที เพื่อนำไปศึกษาผลของเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงต่อไป

ตารางที่ 4.9 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD และ EDX ของตัวเร่งปฏิกริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์

| ความถี่ (Hz) | EDX                                |                           | XRD             |
|--------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------|
|              | อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง Pt:Co (%) | ระยะห่างระหว่างอะตอม (nm) | ขนาดอนุภาค (nm) |
| 1            | 88:12                              | 0.22335                   | 9.11            |
| 10           | 89:11                              | 0.22350                   | 8.95            |
| 100          | 90:10                              | 0.22398                   | 10.24           |



รูปที่ 4.19 รูป SEM (x15000) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความถี่ต่าง ๆ: (ก) 1 Hz (ข) 10 Hz และ (ค) 100 Hz

#### 4.2.2.3 ระยะเวลาที่หยุดให้กระแสไฟฟ้า

สำหรับการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง พบว่าช่วงเวลาในการให้และหยุดกระแสไฟฟ้าซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติของโลหะที่มาพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรด โดยช่วงเวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (On-time) เป็นช่วงเวลาในการเกิด (Nuclei) และช่วงเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้า (Off-time) จะเป็นช่วงเวลาที่มีการจัดเรียงตัวหรือการจัดเรียงสมดุลงใหม่ของอนุภาคที่พอกพูนระหว่างการให้กระแสไฟฟ้า นอกจากนั้นยังเป็นเวลาที่ไอออนของโลหะสามารถถ่ายเทจากสารละลาย (Bulk solution) มายังผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดได้ [41] ซึ่งเป็นการช่วยในการถ่ายโอนมวลสารในระบบ ดังนั้นในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าต่อลักษณะ

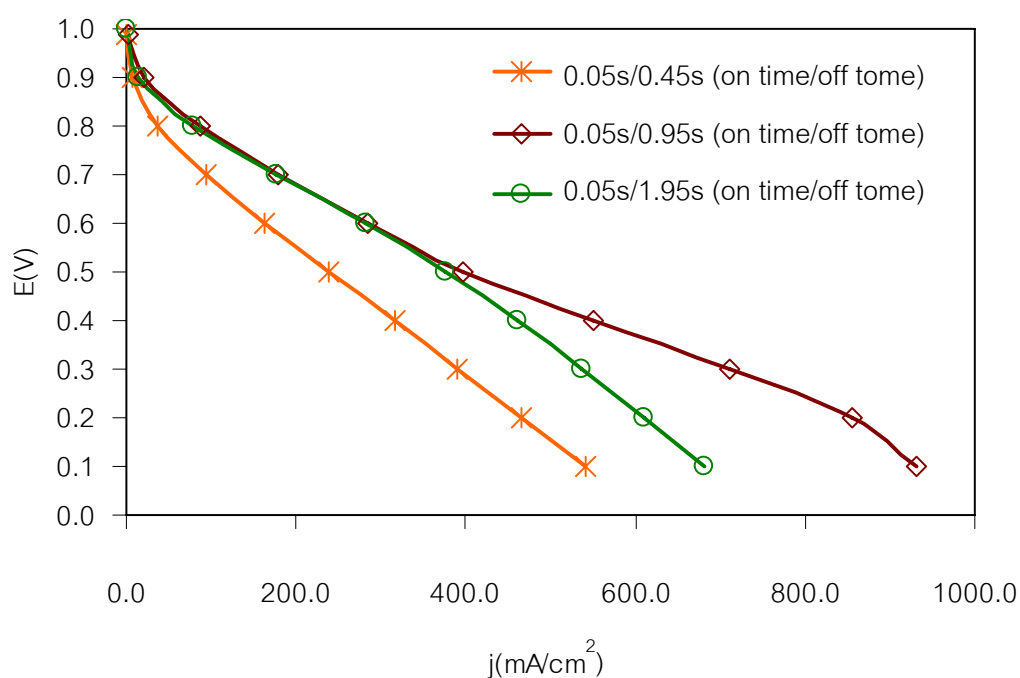


ทางกายภาพและสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง จากภาวะที่เหมาะสมข้างต้น โดยให้ระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ในการพอกพูนครั้งที่ 0.05 วินาที และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ และปรับเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าในช่วง 0.45-1.95 วินาที โดยความหนาแน่นประจุทั้งหมดคงที่ในทุกการทดลอง คือ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร สภาวะที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 เวลาของการหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง

| เวลาหยุด<br>กระแสไฟฟ้า<br>(s) | เวลาให้<br>กระแสไฟฟ้า<br>(s) | ความหนาแน่น<br>กระแสไฟฟ้า<br>สูงสุด<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | Duty<br>Cycle<br>(%) | ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ |        |
|-------------------------------|------------------------------|--|----------------------|------------------------------------|--------|
|                               |                              |  |                      | การชั่งน้ำหนัก                     | EDX    |
| 0.45                          | 0.05                         | 200  | 10                   | 0.422                              | 0.3885 |
| 0.95                          | 0.05                         | 200  | 5                    | 0.495                              | 0.4580 |
| 1.95                          | 0.05                         | 200  | 2.5                  | 0.446                              | 0.4012 |

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้หาได้จากการชั่งน้ำหนักก่อนและหลังการพอกพูน หรือได้จากเทคนิค EDX แสดงได้จากตารางที่ 4.10 และเมื่อนำไปทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า โดยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็นขั้วแคโทด ขั้วแพลทินัมทางการค้าปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จากบริษัท Electrochem Inc. เป็นขั้วแอโนด ความดันของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็น 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สทั้งสองคือ 100 sccm ที่อุณหภูมิ 60-65 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 100 แสดงดังรูปที่ 4.20

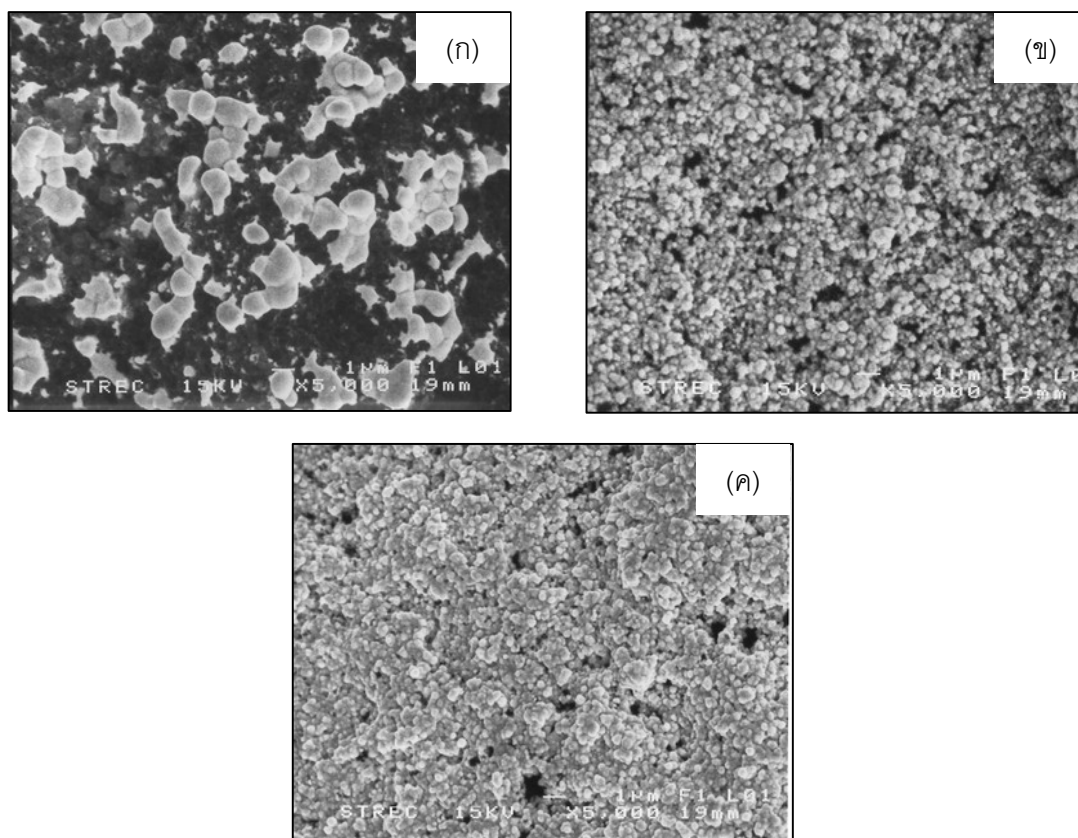


รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ และปรับค่าระยะเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ

จากกราฟโพลาริเซชันพบว่า เมื่อลดระยะเวลาการหยุดจาก 0.95 เป็น 0.45 วินาที ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง เพราะเมื่อให้ระยะเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้าลดลง ส่งผลให้มีเวลาให้ไอออนของโลหะในสารละลายถ่ายเทมายังบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดต่ำลง ทำให้บริเวณผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรดมีปริมาณโลหะต่ำเกินไปจนทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดเข้าใกล้การพอกพูนแบบถูกควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer control) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราการเกิดเป็นโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดต่ำลง อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ แสดงดังรูปที่ 4.21 (ก) และมีการจัดเรียงตัวที่ไม่สม่ำเสมอเนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันในสภาวะแบบควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสารจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน) มากยิ่งขึ้น ส่งผลให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้น้อยลง ซึ่งแสดงในตาราง 4.10 ดังนั้นปัจจัยของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น (พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง) การกระจายและการจัดเรียงตัวที่ไม่สม่ำเสมอเป็นกลุ่มก้อน และปริมาณที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จึง

ส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะนี้ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในทางตรงกันข้ามการเพิ่มระยะเวลาการหยุดกระแสไฟฟ้าจาก 0.95 เป็น 1.95 วินาที ส่งผลให้เกิดการถ่ายเทมวลสารของไอออนของโลหะไปสู่พื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดได้ดีขึ้น มีไอออนของโลหะที่พื้นผิวอิเล็กโทรดมากส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการพอกพูนที่ดี และไม่เป็นการเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนภายใต้สภาวะที่ถูกควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร ทำให้ลักษณะทางกายภาพโดยรวม (รูปที่ 4.21(ข) และ(ค)) และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ค่อนข้างจะใกล้เคียงกัน แต่การเพิ่มของระยะเวลาการหยุดกระแสไฟฟ้าจาก 0.95 เป็น 1.95 วินาที อาจส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่แตกต่างกันเนื่องจากในขบวนการ Electrocrystallization ช่วงระยะเวลาการหยุดกระแสไฟฟ้าที่ยาวขึ้นจะเป็นโอกาสให้อนุภาคที่พอกพูนได้รวมตัวกัน (รูป 4.21(ค)) เป็นเหตุให้พื้นที่ผิวลดลงและความสามารถในการยอมให้แก๊สออกซิเจนผ่านได้ลดลง ตลอดจนบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาที่เป็น 3 วัฏภาค (Three-phase boundary) ต่ำลง และเมื่อนำมาทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวเมื่อพิจารณาในช่วงโพลาริเซชันทางเคมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า 1.95 และ 0.95 วินาที ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกันเนื่องจากอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาจากช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน พบว่าการเพิ่มระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าจนถึงระดับหนึ่ง (1.95 วินาที) ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้มีช่องว่างลดลง ทำให้การส่งผ่านแก๊สและการจัดการน้ำลดลง จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่สภาวะที่ใช้ระยะเวลาหยุดกระแสไฟฟ้า 1.95 วินาทีที่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่สภาวะที่ใช้ระยะเวลาหยุดกระแสไฟฟ้า 0.95 วินาที

จากผลการทดลองจึงสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์สามารถช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนเกิดได้ดี ที่สภาวะการเตรียมแบบให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรหรือ duty cycle ร้อยละ 5 ความถี่ 1 เฮิร์ตซ์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกสภาวะดังกล่าวเพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะผสมโคบอลต์ที่เหมาะสมต่อไป



รูปที่ 4.21 รูป SEM แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าต่าง ๆ: (ก) 0.45 วินาที (ข) 0.95 วินาที (ค) 1.95 วินาที

#### 4.2.3 ผลของอัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

โลหะทรานซิชัน (Transition metals) เช่น โคบอลต์กับโลหะแพลทินัมสามารถรวมกันเป็นโลหะผสมเพื่อเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยที่โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์สามารถปรับปรุงสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงและช่วยให้มีความทนทานภายใต้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอิลที่ดื้อขึ้น [42-44] ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยอะตอมที่มีผลต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอิล โดยเตรียมจากสารละลายผสมกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกเฮกซะไฮเดรต ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น 0.001-0.02 โมลต่อลิตร และโคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น 0.1-1 โมลต่อลิตร ภายใต้สภาวะการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความหนาแน่น

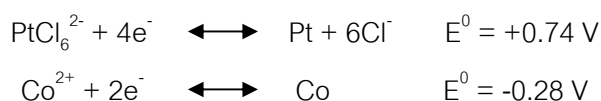
กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนคือ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (duty cycle ร้อยละ 5 ) ความถี่ 1 เฮิรตซ์ เวลาที่ให้และหยุดกระแสไฟฟ้าคือ 0.05 และ 0.95 วินาที เพื่อให้ได้ส่วนประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอัตราส่วนโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ระหว่าง 88:12 และ 10:90 โดยอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ที่พอกพูนสามารถวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX แสดงดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ที่ได้จากเทคนิค EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการพอกพูนโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงในสารละลายผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

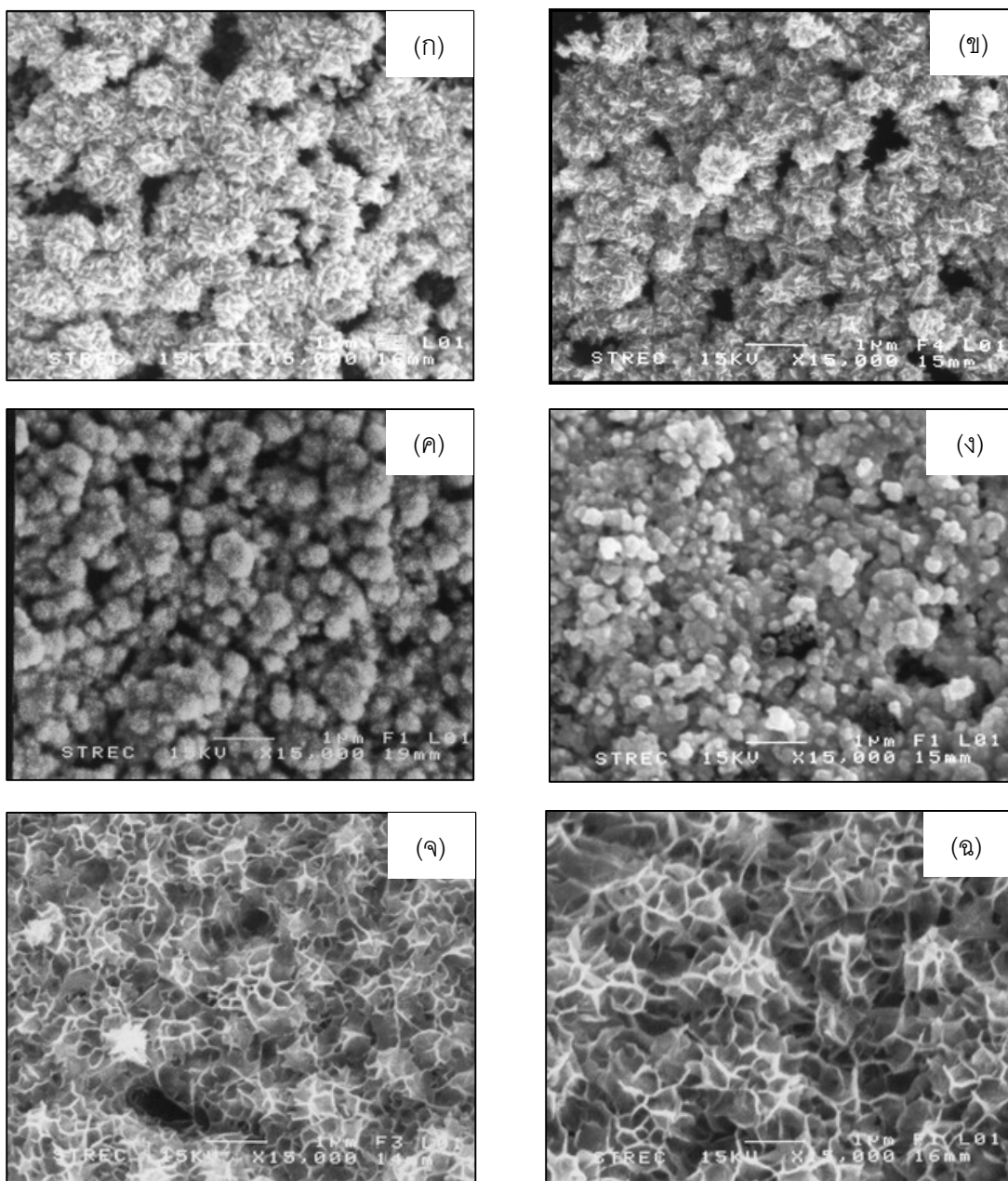
| ความเข้มข้นสารละลาย<br>(mol/l)                      |                                      | อัตราส่วนโดยอะตอม<br>ระหว่าง Pt:Co (%)<br>จาก EDX | ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) |        |
|---|--------------------------------------|---|---|--------|
| H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O | CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O |   | การชั่งน้ำหนัก  | EDX    |
| 0.02  | 1                                    | 86:14   | 0.481   | 0.4559 |
| 0.02  | 0.1                                  | 88:12   | 0.495   | 0.4580 |
| 0.015   | 0.1                                  | 82:18   | 0.451   | 0.3915 |
| 0.01  | 0.1                                  | 66:34   | 0.420   | 0.3468 |
| 0.005   | 0.1                                  | 21:79   | 0.435   | 0.3691 |
| 0.001   | 0.1                                  | 10:90   | 0.406   | 0.3909 |

ตารางที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายผสมกับอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ พบว่าเมื่อให้ความเข้มข้นของสารละลายของแพลทินัมคิงที่ 0.02 โมลต่อลิตรและความเข้มข้นสารละลายของโคบอลต์เพิ่มขึ้นจาก 0.1 โมลต่อลิตรเป็น 1 โมลต่อลิตร อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ที่พอกพูนได้เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยคือจาก 88:12 เป็น 86:14 แต่เมื่อให้ความเข้มข้นสารละลายของโคบอลต์คิงที่ 0.1 โมลต่อลิตร และลดความเข้มข้นสารละลายของแพลทินัมลงจาก 0.02 เป็น 0.015 0.01 0.005 และ 0.001 โมลต่อลิตร พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์อย่างเห็นได้ชัด จาก 88:12 เป็น 82:18 66:34 20:80 และ 10:90 ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อพิจารณาร่วมกัน

ระหว่างสมการของบัตเลอร์-โวลเมอร์ (Butler-Volmer equation) และสมการของเนินสต์ซึ่งมีผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density,  $j_0$ ) และตัวแปรตัวอื่น ๆ สำหรับแต่ละสมการของโลหะโคบอลต์และโลหะแพลทินัม ซึ่งถึงแม้ว่าความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์เพิ่มขึ้น แต่จากผลของตัวแปรอื่น ๆ ในสมการ ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงน้อย ส่งผลให้อัตราส่วนโดยอะตอมไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ในกรณีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นโลหะแพลทินัมเมื่อพิจารณาพร้อมกับตัวแปรอื่น ๆ ในสมการแล้วทำให้มีการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามาก ส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างอะตอมมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าการเปลี่ยนความเข้มข้นโลหะโคบอลต์ แสดงว่าอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ขึ้นกับความเข้มข้นสารละลายของแพลทินัมมากกว่าสารละลายโคบอลต์ และเมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาจากค่าศักย์มาตรฐานรีดักชัน ( $E^0$ ) ของโลหะทั้งสองชนิดพบว่าค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของโลหะแพลทินัมมากกว่าทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่าโลหะโคบอลต์ ดังนั้นในการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์โดยที่ให้ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมคงที่ ทำให้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักในทางกลับกันเมื่อลดความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมโดยให้สารละลายโคบอลต์คงที่ ทำให้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่า โดยค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของโลหะทั้งสองชนิด คือ

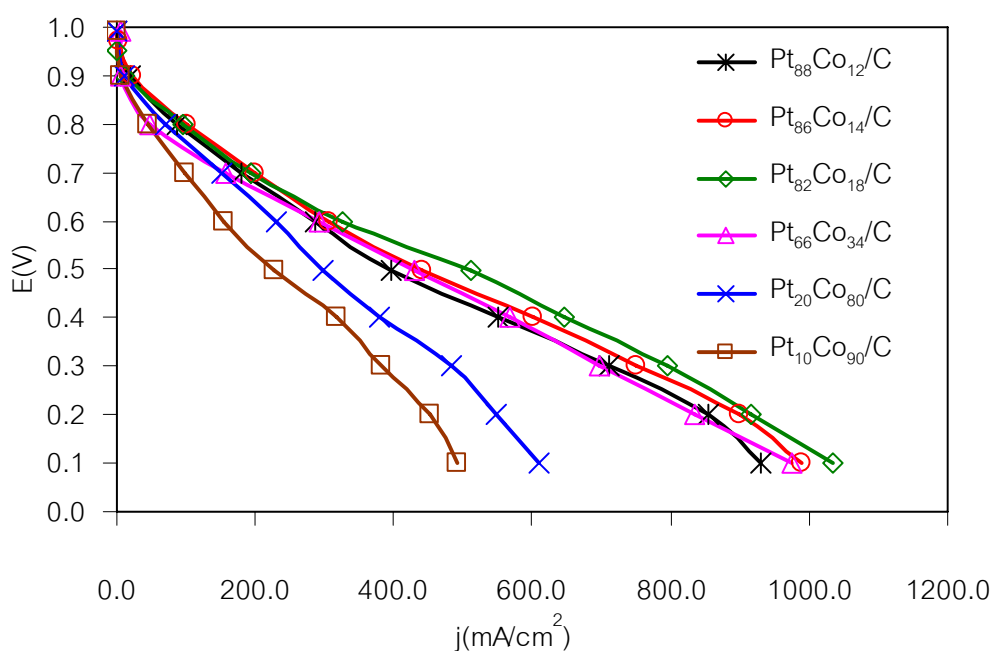


เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูปที่ 4.22 พบว่าปริมาณโลหะโคบอลต์ที่พอกพูนได้มีผลต่อโครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้ เมื่อปริมาณโคบอลต์ที่พอกพูนได้เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีขนาดเล็กลง แต่ถ้าปริมาณของโคบอลต์มากเกินไป (ร้อยละ 21 และน้อยกว่า) ซึ่งจะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่รวมตัวเป็นผลึกแต่จะอยู่ในลักษณะแตกออกเป็นเส้น ๆ แขนงดังแสดงในรูป 4.22 (จ) และ (ข) ส่งผลให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ลดลง (รูปที่ 4.23) เนื่องจากโครงสร้างเปลี่ยนไปและปริมาณแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์น้อยเกินไป



รูปที่ 4.22 รูป SEM ( $\times 15000$ ) เท่าแสดงลักษณะพื้นผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ความเข้มข้นของแพลทินัมและโคบอลต์ต่าง ๆ: (ก)  $0.02 M_{Pt} + 0.1 M_{Co}$  (88:12) (ข)  $0.02 M_{Pt} + 1 M_{Co}$  (86:14) (ค)  $0.015 M_{Pt} + 0.1 M_{Co}$  (82:18) (ง)  $0.01 M_{Pt} + 0.1 M_{Co}$  (66:34) (จ)  $0.005 M_{Pt} + 0.1 M_{Co}$  (21:79) และ (ฉ)  $0.001 M_{Pt} + 0.1 M_{Co}$  (10:90)

การที่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ มีขนาดเล็กส่งผลให้สามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยรวมดีขึ้น (ที่อัตราส่วน 82:18) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.23 แต่ที่อัตราส่วน 66:34 ถึงแม้ว่าขนาดอนุภาคจะเล็กลงขณะเดียวกันปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมก็ลดลงมากด้วย (ตารางที่ 4.12) ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ลดลงเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 82:18 โดยเมื่อพิจารณาปริมาณแพลทินัม (Pt loading) ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 66:34 น้อยลงจาก 0.4356 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรเป็น 0.2773 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร (ตารางที่ 4.12) แต่ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงยังอยู่ในระดับเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ที่อัตราส่วน 88:12 และ 86:14 เมื่อพิจารณาปริมาณแพลทินัม (Pt loading) ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ลดลงถือว่าเป็นผลการวิจัยที่มีอนาคตที่เราสามารถลดปริมาณแพลทินัม (ซึ่งเป็นโลหะที่หายากและมีราคาแพง) ที่ใช้แต่ยังสามารถได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดีเทียบเท่ากับกรณีที่มีปริมาณแพลทินัมมากกว่า



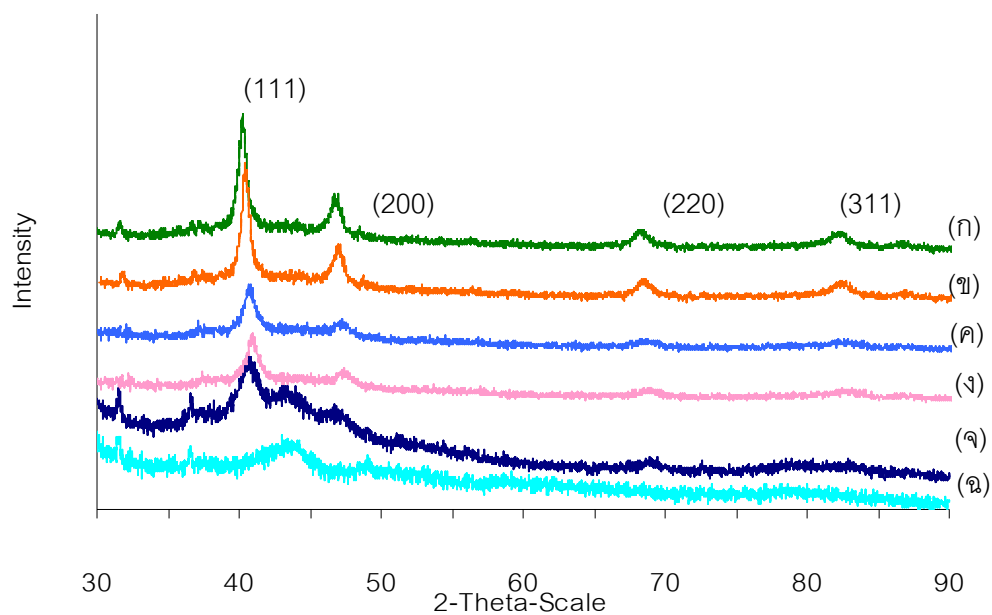
รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ



ตารางที่ 4.12 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ที่อัตราส่วนของแพลทินัมและโคบอลต์ต่าง ๆ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                     | อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง Pt:Co (%) จาก EDX | ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (mg/cm <sup>2</sup> ) |              |             | ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ |
|--------------------------------------|--|--|--------------|-------------|------------------------------------|
|                                      |  | โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์                       | โลหะแพลทินัม | โลหะโคบอลต์ |                                    |
|                                      |  | Pt <sub>88</sub> Co <sub>12</sub> /C         | 88:12        | 0.495       |                                    |
| Pt <sub>86</sub> Co <sub>14</sub> /C | 86:14                                      | 0.481  | 0.4136       | 0.0673      | 300.7                              |
| Pt <sub>82</sub> Co <sub>18</sub> /C | 82:18                                      | 0.451  | 0.3698       | 0.0811      | 325.1                              |
| Pt <sub>66</sub> Co <sub>34</sub> /C | 66:34                                      | 0.420  | 0.2773       | 0.1429      | 291.6                              |
| Pt <sub>20</sub> Co <sub>80</sub> /C | 20:80                                      | 0.435  | 0.0870       | 0.3480      | 230.4                              |
| Pt <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> /C | 10:90                                      | 0.406  | 0.0406       | 0.3654      | 155.1                              |

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.24 พบว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะโคบอลต์มากขึ้นพีคของแพลทินัมเลื่อนไปทางที่มุม  $2\theta$  มากขึ้น เนื่องจากโลหะโคบอลต์รวมตัวกับโลหะแพลทินัมมากขึ้น เมื่อพิจารณาพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt<sub>20</sub>Co<sub>80</sub>/C และ Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub>/C พบว่ามีพีคของแพลทินัมที่ตำแหน่ง (111) และตำแหน่งอื่นๆ ลดลง และพีคมีลักษณะกว้างซึ่งแสดงว่ามีความเป็น amorphous เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt<sub>20</sub>Co<sub>80</sub>/C และ Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub>/C มีปริมาณแพลทินัมลดลงอย่างมาก เมื่อพิจารณาค่าแลตทิซ และระยะห่างระหว่างอะตอมจากตารางที่ 4.13 พบว่าเมื่อปริมาณโลหะโคบอลต์มากขึ้นค่าแลตทิซ และระยะห่างระหว่างอะตอมลดลง [40]



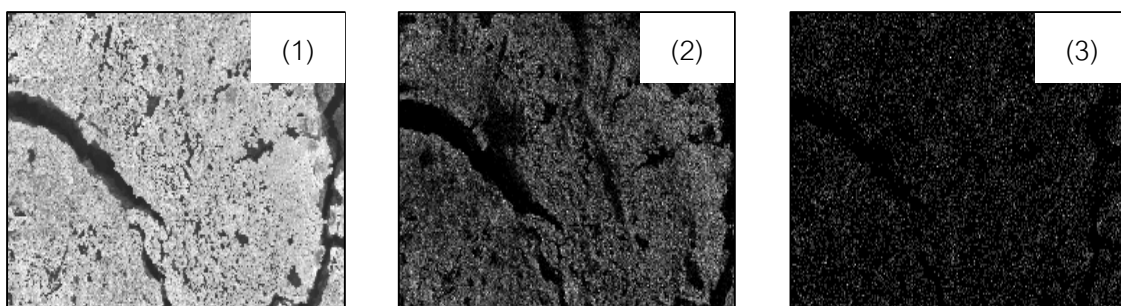
รูปที่ 4.24 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์ต่าง ๆ :

(ก)  $\text{Pt}_{88}\text{Co}_{12}/\text{C}$  (ข)  $\text{Pt}_{86}\text{Co}_{14}/\text{C}$  (ค)  $\text{Pt}_{88}\text{Co}_{12}/\text{C}$  (ง)  $\text{Pt}_{66}\text{Co}_{34}/\text{C}$  (จ)  $\text{Pt}_{66}\text{Co}_{34}/\text{C}$   
 (ฉ)  $\text{Pt}_{20}\text{Co}_{80}/\text{C}$  (ฉ)  $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}/\text{C}$

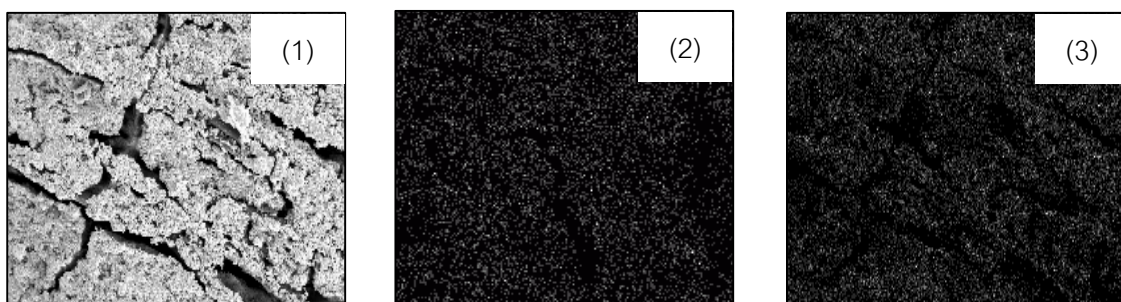
ตารางที่ 4.13 ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่อัตราส่วนโดยอะตอมต่าง ๆ ด้วยเทคนิค XRD

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                        | EDX                       |                | XRD                       |                 |
|---|---------------------------|----------------|---------------------------|-----------------|
|   | อัตราส่วนระหว่างอะตอม (%) | ค่าแลตทิซ (nm) | ระยะห่างระหว่างอะตอม (nm) | ขนาดอนุภาค (nm) |
| $\text{Pt}_{88}\text{Co}_{12}/\text{C}$ | 88:12                     | 0.3880         | 0.2234                    | 9.11            |
| $\text{Pt}_{86}\text{Co}_{14}/\text{C}$ | 86:14                     | 0.3878         | 0.2206                    | 8.87            |
| $\text{Pt}_{82}\text{Co}_{18}/\text{C}$ | 82:18                     | 0.3874         | 0.2198                    | 8.47            |
| $\text{Pt}_{66}\text{Co}_{34}/\text{C}$ | 66:34                     | 0.3870         | 0.2121                    | 7.72            |
| $\text{Pt}_{20}\text{Co}_{80}/\text{C}$ | 20:80                     | 0.3841         | 0.2101                    | 12.56           |
| $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}/\text{C}$ | 10:90                     | 0.3744         | 0.2081                    | 17.47           |

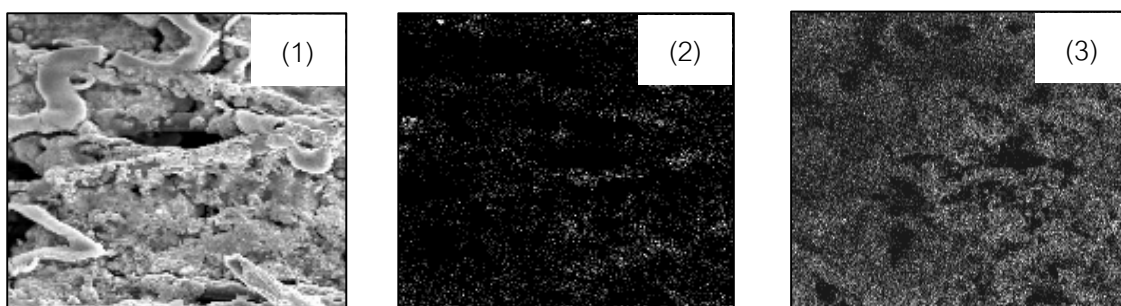
การกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ศึกษาด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า ซึ่งแสดงการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าของโลหะทั้งสองชนิด เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมล์ต่อตารางเซนติเมตร duty cycle ร้อยละ 5 ความถี่ 1 เฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 200 วินาที ซึ่งเป็นสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ต่าง ๆ กัน จึงเป็นผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมและโคบอลต์เป็นองค์ประกอบในปริมาณที่แตกต่างกันโดยอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์คือ 86:14 66:34 และ 10:90 ตามลำดับแสดงดังรูปที่ 4.25 จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์กระจายตัวสม่ำเสมอและเป็นการกระจายตัวทั้งแผ่นขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งแสดงว่าการเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าทำให้โลหะทั้งสองชนิดผสมกันได้ดี โดยที่จุดสีขาวแทนอนุภาคของโลหะบนผ้าคาร์บอน โดยรูป 4.25 (1) แสดงพื้นผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดแต่ละชนิด รูป 4.25 (2) แสดงการกระจายตัวของแพลทินัม และรูป 4.25 (3) แสดงการกระจายตัวของโคบอลต์ โดยรูปที่แสดงนั้น (รูปที่ 4.25) การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดที่เมื่ออัตราส่วนของโคบอลต์มากขึ้น ความหนาแน่นของจุดสีขาวรูปกลางซึ่งเป็นจุดที่แสดงตำแหน่งของแพลทินัมก็ลดลง และจากรูปด้านขวาความหนาแน่นของจุดสีขาวรูปกลางซึ่งเป็นจุดที่แสดงตำแหน่งของโคบอลต์เพิ่มขึ้นด้วย



(ก)



(ข)

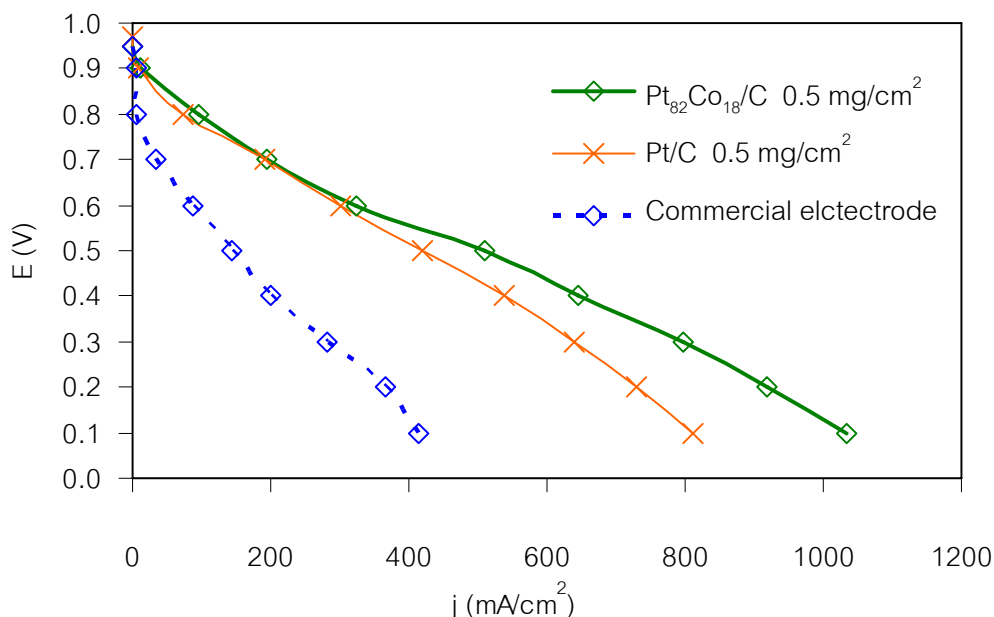


(ค)

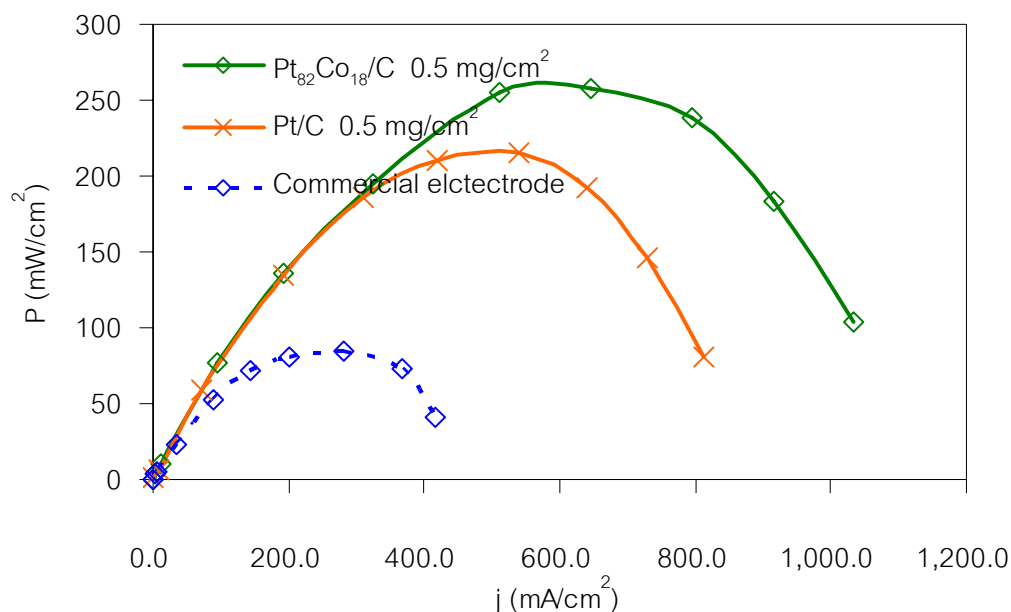
รูปที่ 4.25 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนซัลโฟนิคโพลีอิเมอร์ทที่มีอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ต่าง ๆ (x500) : (ก) 86:14 (ข) 66:34 (ค) 10:90

#### 4.3 การทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม

การเปรียบเทียบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ที่เตรียมที่สภาวะเหมาะสม คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร duty cycle ร้อยละ 5 ความถี่ 1 เฮิรตซ์ เป็นเวลา 200 วินาที อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ 82:18 กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมที่เตรียมจากภาวะเดียวกันซึ่งมีปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และขั้วอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมของบริษัท Electrochem, Inc. ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่นำมาอัดเป็นขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนเอง ทำการทดลองในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวโดยขั้วแอโนดจะใช้ขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem, Inc ที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ขั้วแคโทดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเอง และทดสอบในภาวะอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนเท่ากันที่ 100 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60-65 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ แสดงดังรูป 4.26



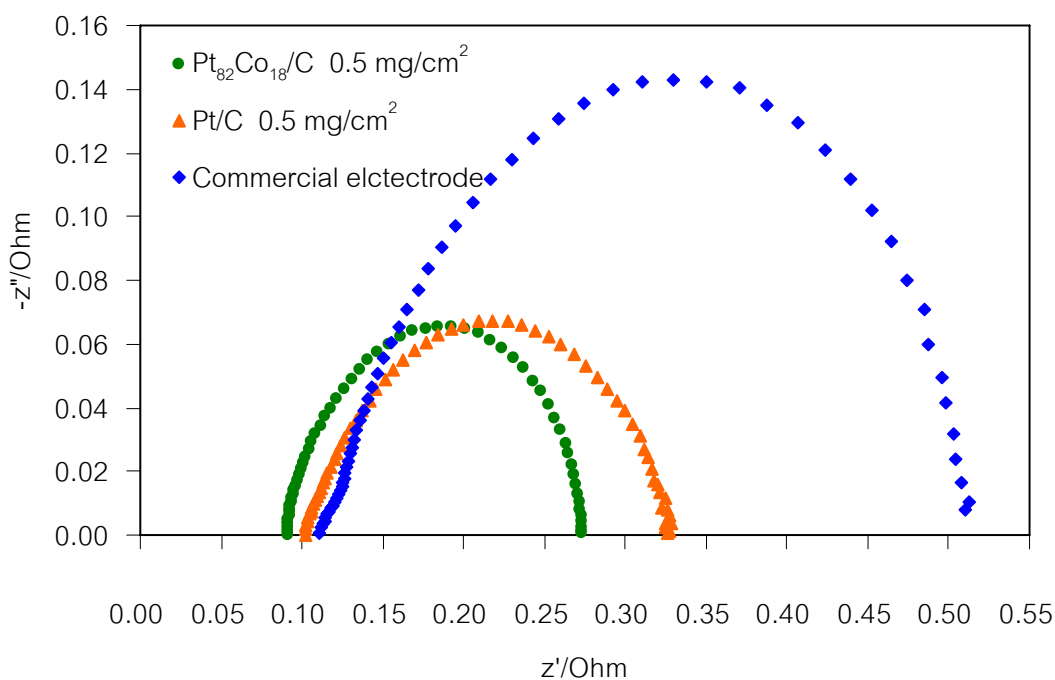
รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

รูปที่ 4.26 แสดงกราฟโพลาริเซชันของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ และรูปที่ 4.27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรที่เตรียมที่ภาวะเดียวกัน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณโลหะแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณโลหะแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งแสดงว่าการเติมโลหะโคบอลต์ลงไปช่วยเพิ่มสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ และเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ของบริษัท Electrochem, Inc จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าขั้วอิเล็กโทรดของบริษัท Electrochem, Inc นั้นแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีปริมาณของโลหะแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูน

ด้วยกระแสไฟฟ้า มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมากกว่าขั้วอิเล็กโทรดของ บริษัท Electrochem, Inc ที่มีปริมาณของโลหะแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เพื่อเข้าใจกลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจึงวิเคราะห์การทำงานของใช้อิมพีแดนซ์ โดยอาศัยโปรแกรม Frequency Response Analysis (FRA) แสดงดังรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 กราฟอิมพีแดนซ์แสดงผลการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเองที่มีปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรเป็นขั้วแคโทด และขั้วอิเล็กโทรดจากบริษัท Electrochem, Inc. ที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นขั้วแอโนด

รูปที่ 4.28 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานจินตภาพ (-Z'') กับค่าความต้านทานจริง (Z') ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม วิเคราะห์โดยใช้ FRA ในช่วงความถี่ 10 mHz-10 kHz ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ ที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน 100 sccm แก๊สทั้งสองชนิดผ่านระบบให้ความชื้นก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงโดยมีความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และความดันของแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ จากกราฟสามารถอ่านค่าความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance,  $R_{\Omega}$ ) ได้

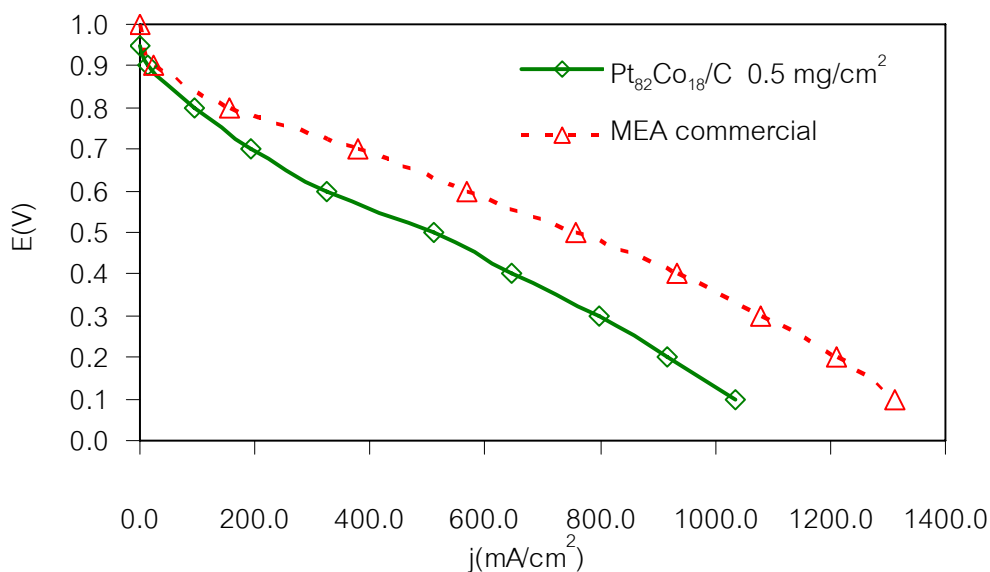
จากแกน x หรือแกนค่าความต้านทานจริง และค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ (Cathode Faradic Resistance,  $R_{f,c}$ ) สามารถอ่านได้จากขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลม แสดงดังตารางที่ 4.14 พบว่าขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมเองทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีความต้านทานโอห์มิกประมาณ 0.08-0.10 โอห์ม ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากเตรียมที่ภาวะเดียวกัน และมีค่าความต้านทานโอห์มิกน้อยกว่าขั้วอิเล็กโทรดของบริษัท Electrochem, Inc จึงทำให้ค่าความต้านทานของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมนั้นน้อยกว่าขั้วอิเล็กโทรดของบริษัท Electrochem, Inc และเมื่อเรียงลำดับค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุของขั้วอิเล็กโทรดชนิดต่าง ๆ สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ Electrochem, Inc > Pt > Pt<sub>82</sub>Co<sub>18</sub>/C นั้นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt<sub>82</sub>Co<sub>18</sub>/C สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับการทดสอบโพลาราไรเซชัน

ตารางที่ 4.14 การทดสอบและเปรียบเทียบค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

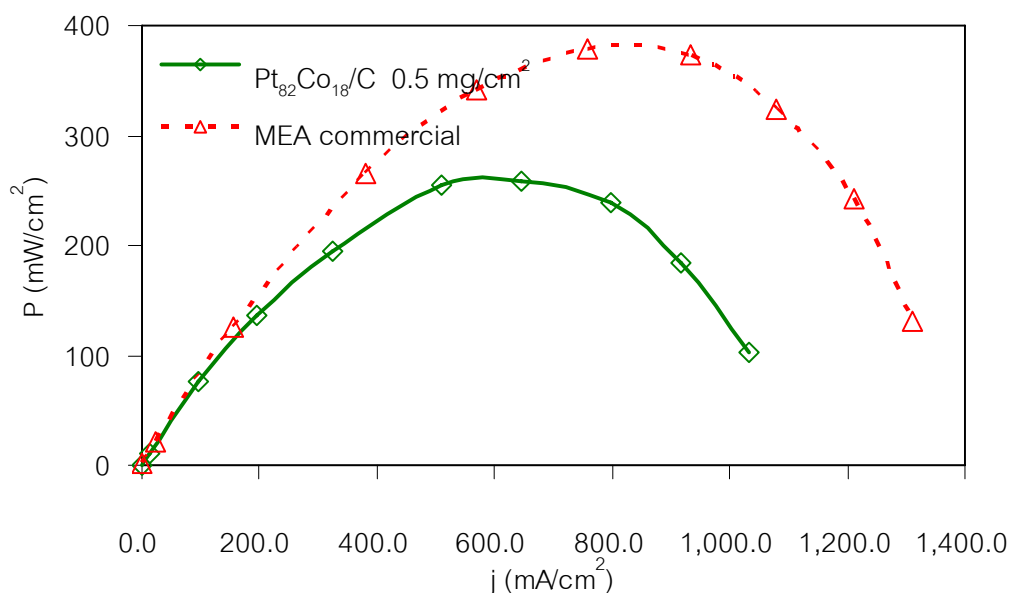
| ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด                | ความต้านทานโอห์มิก<br>(Ohm) | ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ<br>(Ohm) |
|--------------------------------------|-----------------------------|--|
| Pt <sub>82</sub> Co <sub>18</sub> /C | 0.08                        | 0.19   |
| Pt/C                                 | 0.10                        | 0.23   |
| Electrochem, Inc.                    | 0.12                        | 0.39   |

จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากภาวะที่เหมาะสมซึ่งมีปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรโดยมีอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ 82:18 โดยให้ขั้วอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเองเป็นขั้วแคโทด และใช้ขั้วอิเล็กโทรดจากบริษัท Electrochem, Inc. เป็นขั้วแอโนดเปรียบเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้า (MEA Commercial) ทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากกราฟโพลาราไรเซชันแสดงดังรูป 4.29 และกราฟ 4.30





รูปที่ 4.29 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ภาวะเหมาะสมที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมกับโคบอลต์ 82:18 เทียบกับกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้า



รูปที่ 4.30 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมที่ภาวะเหมาะสมที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมกับโคบอลต์ 82:18 เทียบกับกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้า

รูปที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (88:12) ที่เตรียมที่สภาวะเหมาะสม และรูปที่ 4.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (88:12) ที่เตรียมที่สภาวะเหมาะสม โดยเปรียบเทียบกับซั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้า พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เป็น 325.13 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่ซั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็น 569.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด 378.3 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมเองให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด 258.0 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

จากผลการเปรียบเทียบดังกล่าว จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งในรูปแบบของโลหะแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (82:18) ยังมีสมรรถนะน้อยกว่าซั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้าอยู่พอสมควร โดยที่เมื่อพิจารณาโดยละเอียดแล้วพบว่าในช่วงโพลาริเซชันทางเคมีสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าที่ศึกษาในงานวิจัยนี้น้อยกว่าเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสมรรถนะในช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานซึ่งแสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นทางเลือกหนึ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนซั้วอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ส่วนในช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานที่มีเกิดขึ้นในปริมาณที่สูงนั้น น่าจะเกิดขึ้นในขั้นตอนการอัดเป็นซั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมรรถนะการทำงานที่ลดลงของเซลล์เชื้อเพลิงในรูปแบบ Ohmic loss ซึ่งเป็นงานที่อยู่นอกเหนือในงานวิจัยนี้ ดังนั้นในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงต่อไปในอนาคต จึงควรให้ความสำคัญต่อขั้นตอนการอัดเป็นซั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนเพื่อพัฒนาให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีสมรรถนะการทำงานโดยรวมที่ดีขึ้น

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่ายซึ่งสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณน้อยและให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี จากการศึกษากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า พบว่ามีตัวแปรอยู่หลายตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เช่น ชนิดของคาร์บอนที่ใช้เป็นตัวรองรับ การเติมกลีเซอรอลเข้าไปในขั้นตอนการเตรียมผงคาร์บอน จากการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมคือการใช้ผ้าคาร์บอนที่มีการทาผงคาร์บอนลงไป ซึ่งมีส่วนผสมของ ผงคาร์บอน ไอโซโพรพานอล พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน และกลีเซอรอลที่ปริมาณโดยรวม 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยผลของการเติมกลีเซอรอลช่วยทำให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเนื่องจากกลีเซอรอลมีสมบัติที่ขบน้ำทำให้สามารถดูดซึมน้ำได้ดี ป้องกันการเกิดชั้นฟิล์มของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยในการเคลื่อนที่ของโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้ไม่ควรจะผ่านขั้นตอนการรีดิวซ์โดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพราะทำให้อนุภาคของโลหะเกิดการรวมตัวและมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งแตกต่างจากกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า 2 รูปแบบ คือ การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่และแบบเป็นช่วง โดยขั้นแรกเริ่มจากการศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นประจุไฟฟ้าในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ก่อน ซึ่งพบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงเกินไปส่งผลให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดภายใต้การควบคุมมวลสาร ทำให้ได้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหญ่ แต่ถ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำเกินไปจะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสใหม่ของโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดต่ำเกินไป ส่งผลให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่เช่นกัน ดังนั้นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าควรควบคุมให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม (ในงานวิจัยนี้คือ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคที่เหมาะสม ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ในการศึกษาผลของความหนาแน่นประจุไฟฟ้า พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ค่าหนึ่ง ถ้าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้ามากเกินไปจะทำให้ขั้วอิเล็กโทรดมีการบ่งกันเองทำให้มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ลดลงขณะที่ความหนาแน่นของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น โดยไม่มีการเพิ่มสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากทำให้แก๊สเชื้อเพลิงผ่านได้

ยาก ส่งผลให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จากการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมคือ ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 2 คู่ออมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยนำไปเป็นค่าคงที่ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงต่อไป

ในการศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมแบบพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยดูผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด ความถี่ระยะเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้า พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (Duty cycle ร้อยละ 5) ให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด เนื่องจากที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า สูง ๆ ส่งผลให้มีอัตราการเกิดอนุภาคของโลหะมากขึ้นทำให้โลหะที่เกิดมีขนาดเล็ก โดยความถี่ที่เหมาะสมคือ 1 เฮิรตซ์ และเวลาในการให้และหยุดกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมคือ 0.05 และ 0.95 วินาที และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ภาวะที่เหมาะสมไปทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีเอ็ลมี ภาวะที่ใช้คือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 sccm อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเท่ากับ 60-65 องศาเซลเซียส สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดูจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการเตรียมที่สภาวะที่เหมาะสม โดยพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง จะให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่เนื่องจากมีตัวแปรในการปรับเปลี่ยนเพื่อให้ได้ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติตามต้องการได้มากกว่า โดยเมื่อนำภาวะการเตรียมที่เหมาะสม (ให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง) ไปหาอัตราส่วนระหว่างอะตอมของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์โดยการปรับค่าความเข้มข้นโลหะผสมต่าง ๆ พบว่าที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมและโคบอลต์ที่ 82:18 ให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ ได้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 325.13 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

การเปรียบเทียบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจากกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (82:18) ที่เตรียมได้ที่ภาวะเหมาะสมกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนทางการค้า พบว่าในช่วงโพลาริเซชันทางเคมีมีสมรรถนะต่างกันเพียงเล็กน้อย ซึ่งแสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นทางเลือกหนึ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีเอ็ลมี และเมื่อพิจารณาในช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีสมรรถนะแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดอาจเกิดเนื่องจกขั้นตอนในการอัดเป็นขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนซึ่งส่งผลสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงซึ่งเป็นงานที่อยู่นอกเหนือในงานวิจัยนี้ ดังนั้นในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงต่อไปในอนาคต จึงควรให้ความสำคัญต่อขั้นตอนการอัดเป็นขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนเพื่อพัฒนาให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีสมรรถนะการทำงานโดยรวมที่ดีขึ้น



## รายการอ้างอิง

- [1] สุกัญญา ทองคำ, สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี, เก็จวลี พฤกษาทรร. ผลของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน. วารสารวิจัยวิทยาศาสตร์ (Section T) 3, 3 (2547): 181-194.
- [2] Su, A., Weng, F.B., Hsu C.Y., Chen, Y.M. Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006): 1031.
- [3] Wolf, V., Hubert A.G., Arnold L. Handbook of fuel cells-Fundamentals Technology and Application, Vol. 2: Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons. (2003): 444-453.
- [4] Antolini, E., Salgado, J.R.C., Giz, M.J., Gonzalez E.R. Effect of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells. Journal of power sources 30 (2005):1213-1220.
- [5] Hector, R., Mercado, C., Popov, B.N. Stability of platinum based alloy cathode catalyst in PEM fuel cell. Journal of power sources 2005.
- [6] Ping, Y., Pemberton, M., Plasse, P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. Journal of power sources 144 (2005): 11-20.
- [7] เซลล์เชื้อเพลิง (ออนไลน์). แหล่งที่มา  
[http://asia.geocities.com/webmaster\\_uware/t\\_page01.htm/](http://asia.geocities.com/webmaster_uware/t_page01.htm/)
- [8] Fuel cell (On-line).Available from  
[www.nicholl.co.uk/shop.php/fuel-cells/c\\_24.html](http://www.nicholl.co.uk/shop.php/fuel-cells/c_24.html)
- [9] เซลล์เชื้อเพลิง (ออนไลน์). แหล่งที่มา  
<http://students.bath.ac.uk/en2dg/Fuelcell.htm>
- [10] เซลล์เชื้อเพลิง (ออนไลน์). แหล่งที่มา  
[http://www.mtec.or.th/th/news/cool\\_stuff/cool42.html](http://www.mtec.or.th/th/news/cool_stuff/cool42.html)
- [11] Larminie, J., and Dick, A. Fuel cell systems explained. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- [12] Fuel cell (On-line).Available from  
<http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/Images/FuelCellBasic.gif>
- [13] Metha, V., and Cooper, J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and Manufacturing. Journal of Power Sources 114 (2003): 32-53.

- [14] Membrane electrode assembly (On-line). Available from [www.tkk.fi/.../fuelcell/posters/fuelcells.html](http://www.tkk.fi/.../fuelcell/posters/fuelcells.html)
- [15] Nafion (On-line). Available from <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>.
- [16] Barbir, F. PEM fuel cells. California: Elsevier Academic Press. 2005.
- [17] Bond, G.C. Heterogeneous Catalyst: Principles and Applications. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford, U.K. Clarendon Press. 1987.
- [18] Moreira, J., Delangle, P., Ocampo, A.L., Sebastian, P.J., Montoya, J.A., Castellanos, R.H., Synthesis characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell. Journal of Hydrogen energy 29 (2004): 915-920.
- [19] อาทิตย์ กฤษยาสกุล. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าฐานทองสำหรับออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2548.
- [20] วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. ค่ะตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียส-หลักทฤษฎีและการประยุกต์. กรุงเทพฯ สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2534.
- [21] Lipkowsky, J., and Ross, P.N. Electroanalysis. New York: John Wiley & Sons. 1972.
- [22] Kinoshita, K. Electrochemical Oxygen Technology. New York: John Wiley & Sons. 1992.
- [23] Bard, A.J., and Faulker, L.R. Electrochemical Methods Fundamentals and Application. New York : John Wiley & Sons. 1980.
- [24] Samuel, F. The Principle of Electrodeposition. 2<sup>nd</sup> edition. London: Sir Isaac Pitman & Sons. 1949.
- [25] Sawyer, D.T., Sobkowiak, A., Roberts, J.L. Electrochemistry for Chemists. 2<sup>nd</sup> edition. New York: John Wiley & Sons. 1995.
- [26] Prentice, G. Electrochemical engineering principle. USA: Hall. 1991.
- [27] Electrochemical impedance spectroscopy Theory: A Primer (On-line). Available from: <http://www.gamry.com/App Notes/EIS Primer.htm>
- [28] Chu, S.Z., Inoue, S., Wada, K., Kurashima, K. Fabrication of integrated arrays of ultrahigh density magnetic nanowires on glass by anodization and electrodeposition. Electrochimica Acta 51 (2005): 820-826.
- [29] Kyoung, H.C., Han, S.K., Tae, H.L. Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition. Journal of power sources 75 (1998): 230-235.

- [30] Jyoko, Y., and Schwarzacher, W. Characterization of electrodeposited magnetic Co/Pt multilayered nanostructures. Electrochimica Acta 47 (2001): 371-378.
- [31] Jyoko, Y., Kashiwabara, S., Hayashi, Y. Preparation and characterization of electrodeposited Pt/Co multilayer. Journal of Magnetism and Magnetic Material 156 (1996): 35-37.
- [32] Kim, H., Subramanian, N.P., Popov, B.N. Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition. Journal of power sources 138 (2004):14-24.
- [33] บรรยง นาครำไพ. การประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2548.
- [34] Yun, W., Wang, C.Y., and Chen, K.S. Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica Acta 52 (2007): 3965-3975.
- [35] ศศิการณณ์ เอ็นดู. การพัฒนาอิเล็กโทรดเพื่อการจัดการน้ำในหน่วยชั้นเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2549.
- [36] Glycerol (On-line). Available from <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>
- [37] Kim, H., and Popov, B.N. Development of Novel Method for preparation of PEMFC electrodes. Electrochemical and Solid-State Letters 7 (2004): A71-A74.
- [38] วีนิตย์ บุญเทียร. ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2547.
- [39] Lei, Z.K. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts. Electrochimica Acta 52 (2007): 3088-3094.
- [40] ชนนิกันต์ เล็กขาว. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัมสำหรับออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2548.
- [41] Atomic size (On-line). Available from [http://dl.clackamas.cc.or.us/ch104-07/atomic\\_size.htm](http://dl.clackamas.cc.or.us/ch104-07/atomic_size.htm)



- [42] Lopes, T., Antolini, F.C., Colmati, F., Gonzalez E.R. Carbon supported Pt-Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. Journal of power sources 164 (2007):111-114.
- [43] Huang, Q., Yang, H., Tang, Y., Lu, T., Akins, D.L. Carbon supported Pt-Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction. Electrochemistry communications 8 (2006): 1220-1224.
- [44] Salgado, J.R.C., Antolini, E., Gonzalez, E.R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. Physics chem.B 108 (2004): 17767-17774.
- [45] Chisaka, M., and Daiguji, H. Effect of glycerol on micro/nano structures of catalyst layer in polymer electrolyte membrane fuel cells. Electrochimica acta 51 (2006): 4828-4833.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณหาปริมาณแพลทินัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

การหาปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า ทำโดยนำพื้นที่ใต้กราฟของแพลทินัมทั้งหมดมารวมกัน และคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก โดยการคำนวณปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า ทำโดยการนำร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX คูณด้วยน้ำหนักของชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในสมการ

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

|        |                      |   |
|--------|----------------------|---|
| โดยที่ | $Pt \text{ loading}$ | คือ ปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)     |
|        | $\%Pt$               | คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX |
|        | $(CL)_{actual}$      | คือ น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัม)         |
|        | A                    | คือ พื้นที่ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางเซนติเมตร)               |

## ข้อมูลจากการทดลอง

|   |                    |
|---|--------------------|
| ร้อยละของแพลทินัมจาก EDX: (%Pt)                 | 75.85              |
| น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา: $(CL)_{actual}$ | 3.5121 มิลลิกรัม   |
| พื้นที่ผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด: (A)            | 6.9 ตารางเซนติเมตร |

$$Pt \text{ loading} = \frac{(75.85)(3.5121)}{(6.9)(100)} = 0.437 \text{ mg / cm}^2$$

ตาราง ก1. ผลการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX

| Electrode | (CL) actual (mg/cm <sup>2</sup> ) | (%catalyst) | Catalyst loading (mg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|-----------------------------------|-------------|--|
| C-005     | 1.440                             | 79.81       | 1.170                                  |
| C-008     | 1.058                             | 79.25       | 0.810                                  |
| C-009     | 1.142                             | 79.78       | 1.0168                                 |
| C-011     | 0.6812                            | 85.22       | 0.5986                                 |
| C-013     | 0.9580                            | 85.32       | 0.8674                                 |
| C-014     | 1.0167                            | 87.57       | 0.9097                                 |
| C-015     | 1.1391                            | 81.33       | 1.1644                                 |
| C-016     | 0.594                             | 50.43       | 0.3172                                 |
| C-017     | 0.590                             | 73.23       | 0.4383                                 |
| C-020     | 0.509                             | 75.85       | 0.4372                                 |
| C-022     | 0.499                             | 64.78       | 0.3336                                 |
| C-024     | 0.488                             | 65.30       | 0.3302                                 |
| C-027     | 0.412                             | 84.74       | 0.3539                                 |
| C-028     | 0.550                             | 79.13       | 0.4374                                 |
| C-034     | 0.495                             | 91.54       | 0.4580                                 |
| C-040     | 0.446                             | 89.95       | 0.4012                                 |
| C-043     | 0.4215                            | 88.33       | 0.3885                                 |

ตาราง ก1.(ต่อ) ผลการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX

| Electrode | (CL) actual (mg/cm <sup>2</sup> ) | (%catalyst) | Catalyst loading (mg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|-----------------------------------|-------------|--|
| C-043     | 0.481                             | 88.33       | 0.4559                                 |
| C-046     | 0.406                             | 89.82       | 0.3909                                 |
| C-047     | 0.435                             | 82.36       | 0.3691                                 |
| C-048     | 0.4203                            | 80.11       | 0.3468                                 |
| C-053     | 0.451                             | 86.80       | 0.3915                                 |

## ภาคผนวก ข

## ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction

การคำนวณขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการวิเคราะห์ X-ray diffraction สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer Equation

$$L = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}}$$

|        |                       |  |
|--------|-----------------------|--|
| โดยที่ | $L$                   | คือ ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)                                    |
|        | $\lambda_{k\alpha 1}$ | คือ ความยาวคลื่นของ X-rays ในที่นี้คือ $1.54056 \text{ \AA}$ |
|        | $\beta_{2\theta}$     | คือ ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของ Pt (111) (เรเดียน)     |
|        | $\theta$              | คือ Bragg angle ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)               |

การคำนวณขนาดของโลหะแพลทินัมจากข้อมูลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-rays diffraction ของซั้วอิเล็กโทรดทางการค้า ดังนี้

$$\beta_{2\theta} = 1.71 \text{ เรเดียน}$$

$$2\theta = 39.806 \text{ องศา} \quad \text{ดังนั้น} \quad \theta = 19.903 \text{ องศา} \quad \text{หรือ} \quad 0.314 \text{ เรเดียน}$$

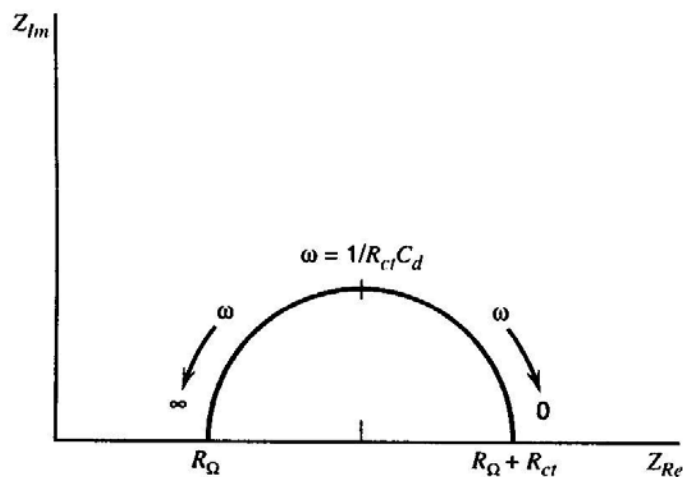
$$\cos \theta = \cos(0.314) = 0.999$$

แทนค่าในสมการที่ (ง.1) จะได้

$$L = \frac{0.9 \times 15.4}{1.71 \times 0.999} = 8.11 \text{ นาโนเมตร}$$

## ภาคผนวก ค

การคำนวณความต้านทานจากการทดสอบความต้านทานเชิงซ้อน



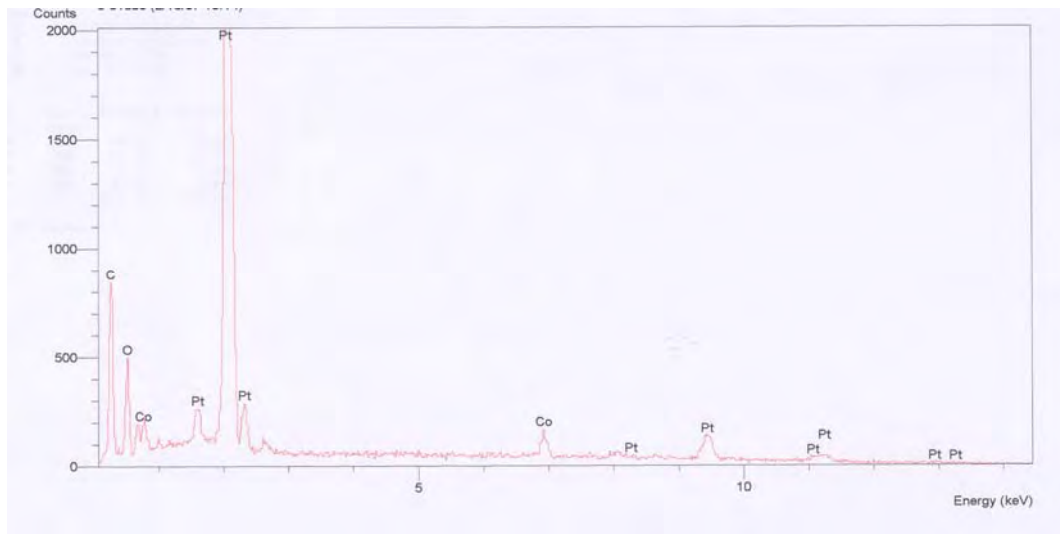
รูปที่ ค.1 กราฟ Nyquist จากการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์

การหาค่าความต้านทานโอห์มมิก ( $R_{\Omega}$ ) สามารถหาได้จากกราฟ Nyquist โดยหาจากค่าตัดแกนนอนที่บริเวณความถี่สูง ในส่วนของค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ โดยในทางทฤษฎีสามารถหาได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางของส่วนโค้งครึ่งวงกลม

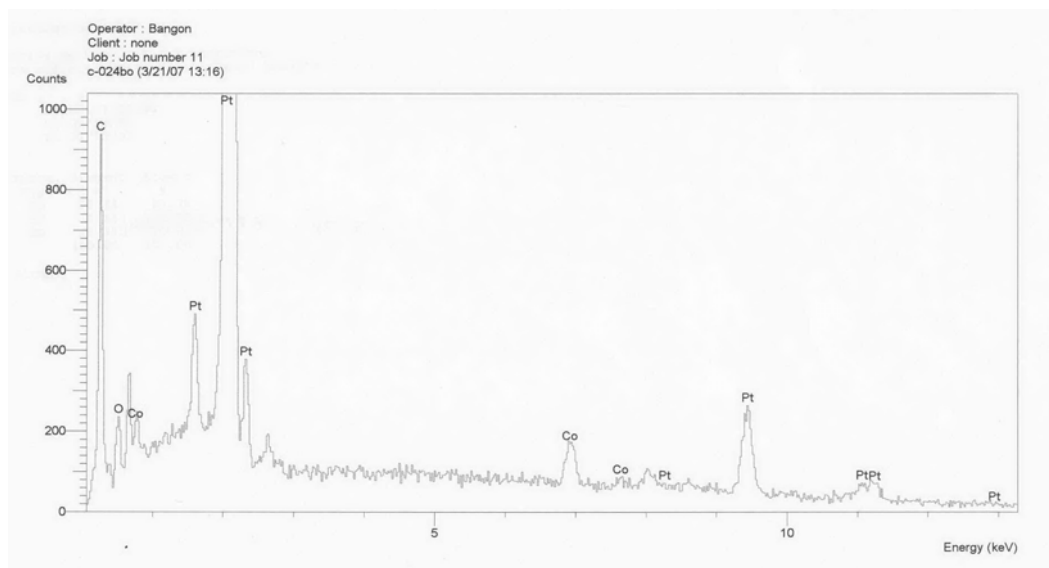
## ภาคผนวก ง

## ผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX ของซัลไฟด์โคบอลต์ที่เตรียมด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งได้อัตราส่วนระหว่างอะตอมของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ต่าง ๆ

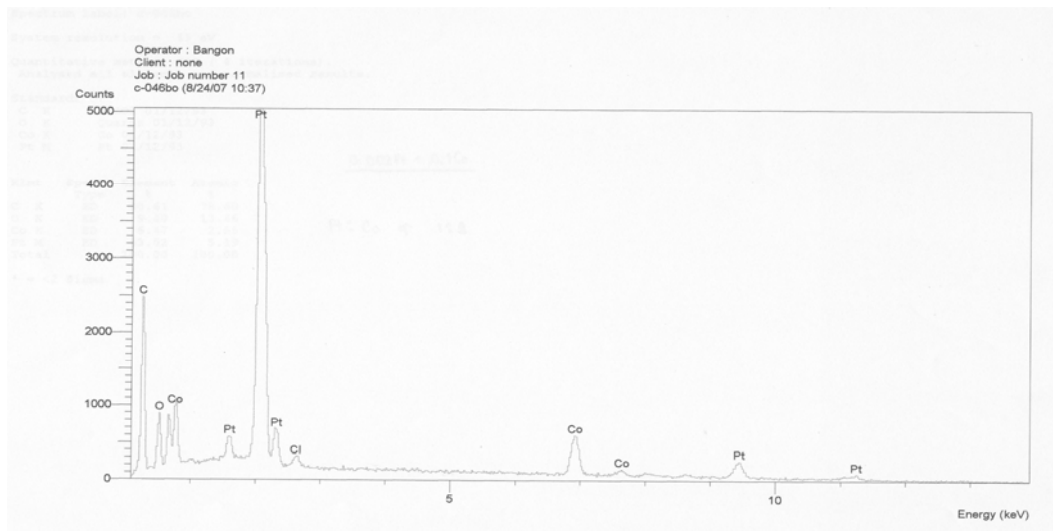


รูปที่ ง.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 88:12

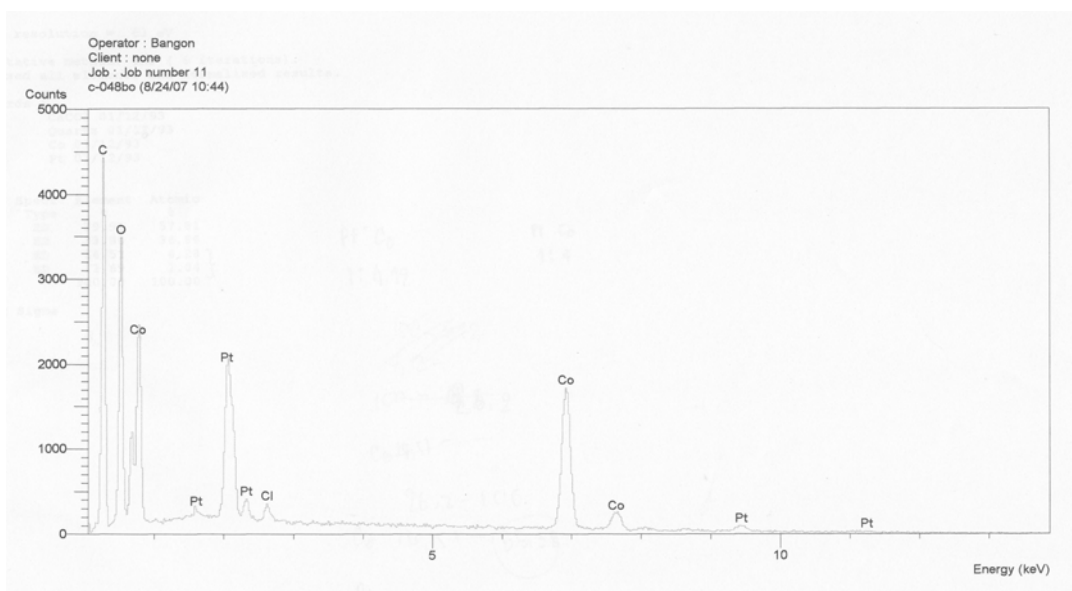


รูปที่ ง.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 86:14

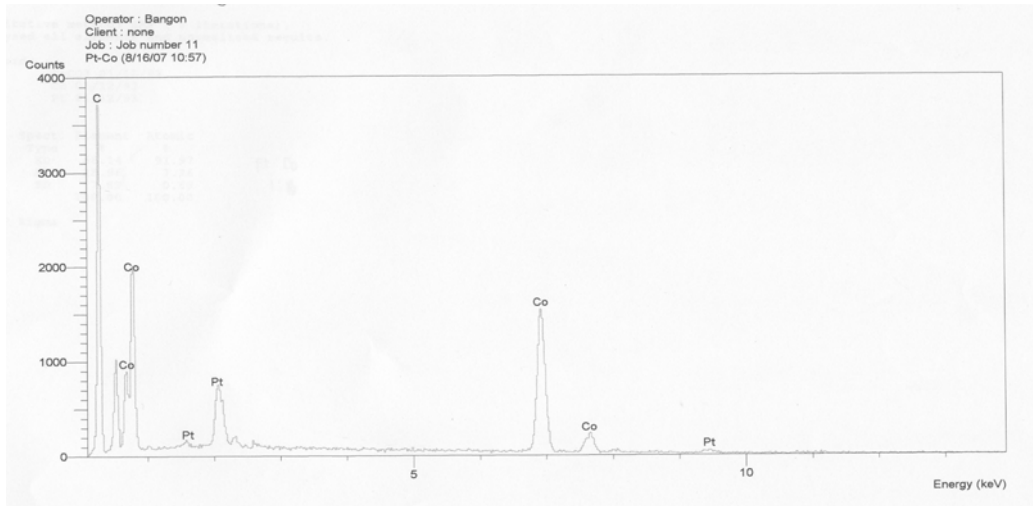




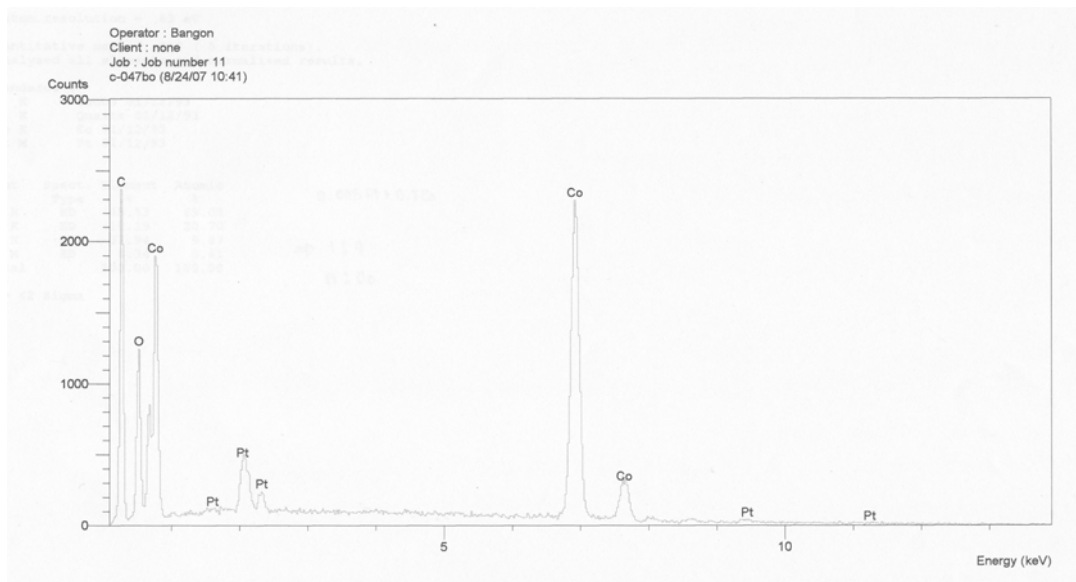
รูปที่ ง.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 82:18



รูปที่ ง.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 66:34



รูปที่ ๓.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 20:80



รูปที่ ๓.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน 10:90

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวยุพา แซ่เจ็ง เกิดวันที่ 25 ตุลาคม 2526 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสายน้ำผึ้ง จ.กรุงเทพฯ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี อุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตที่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อปีการศึกษา 2548