

การปรับปรุงสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับข้าวแอนด์เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์
ที่ทันทานคาร์บอนมอนนอกไซด์



นางสาวกาญจนา พงษ์ศักดิ์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ภาควิชา เคมีเทคนิค


คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6928-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

IMPROVEMENT OF CATALYST PERFORMANCE FOR CO TOLERANT PEM FUEL CELL ANODES



Miss Kanchana Phongsak

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6928-8

นางสาวกาญจนา พงษ์ศักดิ์: การปรับปรุงสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็มที่ทนทานคาร์บอนมอนอกไซด์. (IMPROVEMENT OF CATALYST PERFORMANCE FOR CO TOLERANT PEM FUEL CELL ANODES) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุกษาท 136 หน้า. ISBN 974-17-6928-8 .

ในงานวิจัยนี้ศึกษาหาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อปรับปรุงสมรรถนะตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วไฟฟ้าแอโนดให้มีความทนทานแกีสคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนเข้ามาที่กระแสเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากโลหะแพลทินัมสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี แต่เมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนเปื้อนเข้ามาในกระแสเชื้อเพลิงแม้ในปริมาณที่น้อยมากก็สามารถทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอย่างชัดเจน ในงานวิจัยนี้ใช้โลหะผสมแพลทินัมสองและสามชนิดบนตัวรองรับคาร์บอนไอแกนติก โลหะที่ใช้คือ รูทีเนียม พาลลาเดียม ดีบุก และโมลิบดีนัม ซึ่งเตรียมโดยวิธีเตรียมแบบฝังโดยตรง และปรับปรุงคุณภาพตัวเร่งด้วยการเผาในบรรยากาศเฉื่อยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมตรวจสอบสมบัติและโครงสร้างด้วย TPR การดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบทรานสมิสชัน และเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดเตรียมโดยวิธีกัดอัดด้วยความร้อนโดยใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ส่วนในล้านส่วน เพื่อทดสอบความทนทานคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแบบสามชนิดให้ผลดีกว่าสองชนิด และดีกว่าแพลทินัม โดยขั้นตอนการปรับปรุงสมบัติและสัดส่วนของโลหะผสมมีผลต่อความสามารถในการทนทานคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิง และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRuSn/C และ PtRuMo/C ในอัตราส่วน 1:1:0.22 โดยอะตอมให้ผลความทนทานแกีสคาร์บอนมอนอกไซด์ดีที่สุดในงานวิจัยนี้เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมชนิดและสัดส่วนอื่นๆ

ภาควิชา ...เคมีเทคนิค...

สาขาวิชา ...เคมีเทคนิค...

ปีการศึกษา ...2547...

ลายมือชื่อผู้สมัคร.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4572215023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: CO TOLERANCE/ PEM FUEL CELL/ PT ALLOY CATALYST

KANCHANA PHONGSAK: IMPROVEMENT OF CATALYST PERFORMANCE FOR CO TOLERANT PEM FUEL CELL ANODES. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. SANGOB TIP PONGSTABODEE, Ph.D., THESIS COADVISOR : ASST. PROF. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D. 136 pp. ISBN 974-17-6928-8.

The objectives of this work were to study the effects of conditions of catalysts preparation and to improve CO tolerance of anode catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Platinum (Pt) catalyst was highly active but its performance could be deteriorated by the presence of CO, even the minute amount in part per million, in the H₂-fuel stream. Pt, binary Pt-alloy and ternary Pt-alloy on Carbon-gigantic were chosen as catalysts in this work. The catalysts prepared by impregnation method, were calcined under inert atmosphere at temperature of 350°C for 2 hrs. and then were reduced in hydrogen atmosphere at 400°C for 2 hrs. Pt-alloy/C catalysts were characterized by temperature program reduction (TPR), chemisorption of hydrogen and CO, and transmission electron microscopy (TEM). The morphology of the samples was characterized using X-ray diffraction (XRD). Membrane and electrode assemblies (MEAs) with metal loading 1 mgcm⁻² were fabricated and performance of CO tolerance being tested in PEM fuel cell operation at 60°C with H₂ fuel containing 20 ppm CO. Ru, Sn, Mo and Pd could enhance H₂ electro-oxidation activity. It was indicated that CO tolerance of ternary Pt-alloy were higher than that of binary Pt-alloy and Pt catalyst, respectively. Pretreatment of catalysts and ratio of Pt-alloy had a significant effect on the CO tolerance. As a CO tolerant PEM fuel cell anode catalysts, PtRu-MO/C and PtRu-Sn/C in atomic ratio of 1:1:0.22, attain improved performance compared to Pt/C, binary Pt-alloy/C and ternary Pt-alloy/C with the ratio chosen in this work.

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

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

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

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเพราะได้รับความกรุณาจากหลายๆฝ่าย ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ผศ. ดร. เกียรติ ฤกษ์นาถ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม เป็นอย่างสูง ที่ให้คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือในทุกสิ่ง ตลอดจนเป็นกำลังใจให้ผู้เขียน จนวิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ศ.ดร. ภัทรพรธน ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ และ ผศ.ดร. ชันทอง สุนทรภา ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการคุมสอบ และให้คำแนะนำและแก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ อ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย ที่กรุณาให้คำปรึกษาทางด้านการวิจัย อีกทั้งยังถ่ายทอดประสบการณ์อันเป็นประโยชน์ต่อการวิจัยในครั้งนี้ด้วย

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือในการวิเคราะห์จาก วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเจ้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง และ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) เจ้าหน้าที่วิจัย และเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้โอกาสผู้เขียนได้ใช้เครื่องมือที่ทันสมัยและส่งเสริมการวิจัยของผู้เขียนให้ออกมาได้ อย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ทางด้านเงินทุนในการทำงานวิจัยจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) และทุนสนับสนุนงานวิจัยเพื่อการตีพิมพ์เผยแพร่วิทยานิพนธ์ จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อสุจินต์ พงษ์ศักดิ์ คุณแม่คอราราชอน พงษ์ศักดิ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษาและเป็นกำลังใจที่สำคัญเรื่อยมา

ขอบคุณ พี่อ้น พี่แอม และน้องเซอร์รี่ ที่เป็นกำลังใจและคอยช่วยเหลือกันเสมอ

ขอบคุณ คุณชุตีกร ชุกลิน คุณณฤชยาพร ทินกร คุณวินิตย์ บุญเทียร คุณทิพย์วิมล เกิดอิม คุณกิตติยา ทศนบรรจง คุณภูษงค์ อารักษ์เวชกุล คุณศิริรนาภา อานามนารถ คุณสุธินี บุญอนันต์วงศ์ และเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคนที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจซึ่งกันและกัน จนงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ณ
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขอบเขตและวิธีการดำเนินการวิจัย.....	3
2. วารสารปริทัศน์	
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.3 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.4 การจำแนกประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง.....	8
2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	10
2.6 อิเล็กโทรไลต์.....	11
2.7 ขั้วไฟฟ้า.....	14
2.8 หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	15
2.9 ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.9.1 ตัวรองรับ.....	16
2.9.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17

บทที่	หน้า
2.10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.10.1 ขั้นตอนการทำแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.10.2 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน.....	20
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
3. วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.1.1 แก๊ส.....	24
3.1.2 สารเคมีและครุภัณฑ์.....	24
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	25
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	26
3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	26
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
- ตัวรองรับ.....	27
- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหนึ่งชนิดบนคาร์บอน.....	28
- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดบนคาร์บอน.....	32
- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามชนิดบนคาร์บอน.....	34
3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
- Micromeritics Autochem II 2920 V1.00.....	35
- เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน.....	36
- Brunauer-Emmett-Teller.....	36
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน.....	37
- Scanning Electron Microscope.....	37
3.4.3 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	37
- การปรับปรุงคุณภาพเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	37
- การปรับปรุงคุณภาพของกระดาษคาร์บอน.....	38

บทที่	หน้า
- การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	38
- การประกอบ MEA.....	40
3.4.4 การทดสอบสมบัติในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง.....	41
- เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว.....	42
- ระบบการไหลของแก๊ส.....	43
- หน่วยควบคุมอุณหภูมิ.....	45
- ระบบให้ความชื้นกับแก๊ส.....	45
- เครื่อง Potentiostat/Galvanostat.....	45
- ขั้นตอนการทดลองเพื่อวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	46
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 ตัวรองรับ.....	50
4.2 การหาภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
4.2.1 การศึกษาผลของบรรยากาศในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
4.2.2 การศึกษาผลอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
4.2.3 การศึกษาผลเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
4.2.4 การศึกษาผลของการรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.2.5 การศึกษาลักษณะผลึก, การกระจายตัว และ ขนาดของโลหะ.....	57
4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิด.....	62
4.3.1 พื้นที่ผิว BET.....	62
4.3.2 Temperature-Programmed Reduction (TPR).....	62
4.3.3 การดูดซับทางเคมี.....	65
4.3.4 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกซ์ชัน.....	67
4.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM).....	72
4.3.6 ภาพถ่าย Scanning Electron Microscope (SEM).....	73
4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด.....	74
4.4.1 การดูดซับทางเคมี (Hydrogen and CO chemisorption).....	74

บทที่	หน้า
4.4.2	75
4.4.3	76
4.5	77
4.5.1	77
4.5.2	78
4.6	79
4.6.1	79
4.6.2	80
4.6.3	81
4.6.4	88
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1	92
5.2	93
รายการอ้างอิง	94
ภาคผนวก	98
ภาคผนวก ก การคำนวณ	99
ก-1	99
ก-2	100
ก-3	102
ก-4	105
ก-5	106
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ SEM และ TEM ของซั้วไฟฟ้า	107
ข-1	107

บทที่	หน้า
ข-2 ผลการถ่ายภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	108
ข-3 ผลการถ่ายภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า.....	114
ภาคผนวก ค ข้อมูลการทดลอง.....	117
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	136



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ข้อมูลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	9
2.2	ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ.....	9
2.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ	10
3.1	แก๊สที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.2	สารเคมีและครุภัณฑ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนในการเผาที่ภาวะต่างๆ.....	28
3.4	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนเพื่อศึกษาบรรยากาศในการเผา.....	29
3.5	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนเพื่อศึกษาอุณหภูมิในการเผา.....	30
3.6	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนเพื่อศึกษาเวลาในการเผา.....	30
3.7	เกลือของโลหะที่ใช้ในการเตรียมโลหะผสมสองชนิด.....	32
3.8	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับคาร์บอน.....	32
3.9	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-พาลลาเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน.....	33
3.10	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-ดีบุกบนตัวรองรับคาร์บอน.....	33
3.11	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับคาร์บอน.....	33
3.12	เกลือของโลหะที่ใช้ในการเตรียมโลหะผสมสามชนิด.....	34
3.13	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม-ดีบุกบนตัวรองรับคาร์บอน.....	34
3.14	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับคาร์บอน.....	34
4.1	ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Pulse chemisorption ของ 20wt.% Pt/C ที่บรรยากาศเผาต่างๆกัน ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับไม่เผา.....	52
4.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C วิธี Pulse chemisorption ที่ผ่านการเผาและรีดิวส์แก๊สไฮโดรเจน.....	56
4.3	ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C วิธี Pulse chemisorption ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้ว เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาและตัวเร่งปฏิกิริยาจากบริษัท Electrochem.....	57

ตารางที่	หน้า	
4.4	เปรียบเทียบขนาดโลหะแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธีวิเคราะห์ต่างๆ.....	61
4.5	ผลการทำ Pulse chemisorption ของ Pt-Ru/C.....	65
4.6	ผลการทำ Pulse chemisorption ของ Pt-Sn/C, Pt-Mo และ Pt-Pd/C.....	66
4.7	ผลการคำนวณขนาดอนุภาคจากสมการ Debye-Scherrer ที่ตำแหน่ง Pt(2 2 0)	70
4.8	ผลการคำนวณขนาดอนุภาคของโลหะจาก TEM.....	73
4.9	ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ และการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทำ Pulse chemisorption ของ PtRu-Sn/C และ PtRu-Mo/C.....	74
4.10	กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ผลิตได้ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิด.....	87
4.11	กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ผลิตได้ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด.....	89
ก-1	ขนาดอนุภาคของ Pt/C จากภาพถ่าย TEM.....	105
ค-1	ผลจากการทดสอบการดูดซับทางเคมีของ Pt/C ในการเผาที่ภาวะต่างๆ.....	117
ค-2	พื้นที่ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม.....	118
ค-3	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA จากบริษัท Electrochem...	118
ค-4	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA ที่ทำการอัดด้วยความร้อนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดจากบริษัท Electrochem.....	119
ค-5	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem.....	120
ค-6	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Ru/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	121

ตารางที่	หน้า	
ค-7	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Pd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	122
ค-8	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	123
ค-9	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	124
ค-10	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี PtRu-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	125
ค-11	ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี PtRu-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	126
ค-12	ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA จากบริษัท Electrochem.....	127
ค-13	ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA ที่ทำการอัดด้วยความร้อนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดจากบริษัท Electrochem.....	127
ค-14	ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem.....	128
ค-15	ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Ru/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	129
ค-16	ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Pd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	130

ตารางที่	หน้า
ค-17 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	131
ค-18 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	132
ค-19 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี PtRu-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	133
ค-20 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี PtRu-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง.....	134

สารบัญญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.2	ปรากฏการณ์ที่มีผลต่อการลดลงของความต่างศักย์บนกราฟโพลาริเซชัน.....	7
2.3	การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM	11
2.4	โครงสร้างของเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน.....	12
2.5	โครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทิลีน.....	12
2.6	โครงสร้างของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซึมน้ำเอาไว้.....	13
2.7	รูปแบบเริ่มแรกของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนกับรูปแบบใหม่ของขั้วไฟฟ้าซึ่งสามารถทำให้ปริมาณความต้องการของแพลทินัลดลง 10 เท่า.....	16
2.8	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	18
3.1	เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	38
3.2	ขั้วไฟฟ้าขนาด 5 ตารางเซนติเมตร.....	39
3.3	หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด หรือ MEA	40
3.4	แผนภาพจำลองระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	41
3.5	เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	42
3.6 (ก)	แผ่นสะสมกระแสการไหลของแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิง.....	43
3.6 (ข)	ช่องทางการไหลของแก๊ส.....	43
3.7	ชุดวาล์วขาเข้า และวาล์วขาออก.....	44
3.8	เครื่อง Potentiostat/Galvanostat.....	45
4.1	ผลการทดลองที่ได้จากการทำ Pulse chemisorption.....	51
4.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยการดูดซับทางเคมีเพื่อศึกษาผลของบรรยากาศในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
4.3	ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยการดูดซับทางเคมีเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54

รูปที่	หน้า
4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยการดูดซับทางเคมีเพื่อศึกษาผลของเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
4.5 (ก) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C จากวิธีแบบฝังตรง ไม่ผ่านการเผา.....	57
4.5 (ข) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C ที่ผ่านการเผาในเตาเผา อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง.....	57
4.5 (ค) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C ที่ผ่านในแก๊สไนโตรเจน อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง.....	57
4.6 (ก) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C ที่ถูกเผาด้วยอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	58
4.6 (ข) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C ที่ถูกเผาด้วยอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส.....	58
4.7 (ก) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C ที่ถูกเผาด้วยอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง.....	58
4.7 (ข) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C ที่ถูกเผาด้วยอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง.....	58
4.7 (ค) ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ 20%wt. Pt/C ที่ถูกเผาด้วยอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมง.....	58
4.8 (ก) ภาพถ่าย SEM ศึกษาการกระจายตัวของแพลทินัม แสดงผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
4.8 (ข) ภาพถ่าย SEM ศึกษาการกระจายตัวของแพลทินัม แสดงตำแหน่งของแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
4.9 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C.....	59
4.10 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C 20 wt% ภายใต้ภาวะการเผาต่างๆ.....	60
4.11 TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C.....	61

รูปที่	หน้า	
4.12	TRP ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C, Ru/C และ Pt ₁ Ru ₁ /C.....	63
4.13	TRP ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt ₁ Pd ₁ /C ₁	64
4.14	TRP ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C, Sn/C และ Pt ₁ Sn ₁ /C.....	64
4.15	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru/C.....	67
4.16	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Pd/C.....	68
4.17	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Sn/C.....	69
4.18	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Mo/C.....	69
4.19	รูปแบบ XRD ของ Pt(2 2 0) ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C และ PtSn/C.....	71
4.20	ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt ₁ M ₁ /C (M= Ru, Pd, Sn, Mo) ที่กำลังขยาย 1 ล้านเท่า.....	72
4.21	ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt ₁ M ₁ /C (M= Ru, Pd, Sn, Mo) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	73
4.22	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu-Sn/C.....	75
4.23	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu-Mo/C.....	75
4.24	รูปแบบ XRD ของ Pt(2 2 0) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRuSn/C.....	76
4.25	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ M ₁ /C (M= Ru, Pd, Sn, และ Mo) 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร บนขั้วไฟฟ้า กำลังขยาย 5,000 เท่า..	77
4.26	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ Ru ₁ M ₁ /C (M= Sn และ Mo) 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร บนขั้วไฟฟ้า กำลังขยาย 5,000 เท่า.....	78
4.27	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสวิกกับความต่างศักย์ เปรียบเทียบสถานะการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน.....	79
4.28	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ เมื่อมี 20 ppm แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้ามากระแสเชื้อเพลิงไฮโดรเจน.....	80
4.29	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt/C และ Pt ₁ Ru ₁ /C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	81

รูปที่	หน้า	
4.30	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt_1M_1/C (M= Ru, Pd, Sn, และ Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	83
4.31	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt_1M_1/C (M= Ru, Pd, Sn, และ Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	83
4.32	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt-Pd/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	84
4.33	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt-Sn/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	85
4.34	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt-Mo/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	85
4.35	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Sn_{0.25}/C$ และ $Pt_1Mo_{0.25}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	86
4.36	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ PtRu-M/C (M= Sn, Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	88
4.37	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ PtRu-M/C (M= Sn, Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂	88
4.38	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ และ $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂ เปรียบเทียบกับ Pt/C เชื้อเพลิง H ₂	90
4.39	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ และ $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H ₂ เปรียบเทียบกับ Pt/C เชื้อเพลิง H ₂	90
4.40	ความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ และ $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H ₂ เปรียบเทียบกับ Pt/C และขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem.....	91

รูปที่		หน้า
ข-1	ภาพถ่าย SEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Ru ₁ Mo ₁ /C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	107
ข-2	ภาพถ่าย SEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Ru ₁ Sn ₁ /C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	107
ข-3	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt/C ที่ไม่ได้เผา กำลังขยาย 1,000,000 เท่า.	108
ข-4	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Pd _{0.33} /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า.....	108
ข-5	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Sn _{0.33} /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า.....	108
ข-6	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Sn _{0.25} /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า.....	109
ข-7	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Ru ₁ Sn ₁ /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า....	109
ข-8	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Ru ₁ Sn _{0.22} /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า.	109
ข-9	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Mo _{0.50} /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า.....	110
ข-10	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Ru ₁ Mo ₁ /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า...	110
ข-11	ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. ของ Pt ₁ Ru ₁ Mo _{0.22} /C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า	110
ข-12	EDS 20%wt. Pt/C จาก TEM.....	111
ข-13	EDS 20%wt. Pt ₁ Ru ₁ /C จาก TEM.....	111
ข-14	EDS 20%wt. Pt ₁ Pd ₁ /C จาก TEM.....	112
ข-15	EDS 20%wt. Pt ₁ Sn ₁ /C จาก TEM.....	112
ข-16	EDS 20%wt. Pt ₁ Ru ₁ Sn ₁ /C จาก TEM.....	113
ข-17	EDS 20%wt. Pt ₁ Mo ₁ /C จาก TEM.....	113
ข-18	EDS 20%wt. Pt ₁ Ru ₁ Mo ₁ /C จาก TEM.....	114
ข-19	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ Pd _{0.33} /C 1 มิลลิกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร.....	115
ข-20	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ Sn _{0.33} /C 1 มิลลิกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร.....	115
ข-21	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ Sn _{0.25} /C 1 มิลลิกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร.....	115
ข-22	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ Mo _{0.25} /C 1 มิลลิกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร.....	116

รูปที่		หน้า
ข-23	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ Ru ₁ Sn _{0.22} /C 1 มิลลิกรัม ต่อตารางเซนติเมตร.....	116
ข-24	ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ₁ Ru ₁ Mo _{0.22} /C 1 มิลลิกรัม ต่อตารางเซนติเมตร.....	116
ค-1	ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA ที่วัดด้วยความร้อนโดยใช้ ขั้วไฟฟ้าแอโนด Pt/C ที่เตรียมขึ้นเองเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem.....	128
ค-2	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt/C และ Pt ₁ Ru ₁ /C ในเชื้อเพลิง H ₂ /20 ppm CO.....	129
ค-3	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt-Pd/C ในเชื้อเพลิง H ₂ /20 ppm CO.....	130
ค-4	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt-Sn/C ในเชื้อเพลิง H ₂ /20 ppm CO.....	131
ค-5	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt-Mo/C ใน เชื้อเพลิง H ₂ /20 ppm CO.....	132
ค-6	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของ Pt ₁ Pd _{0.33} /C, Pt ₁ Ru ₁ Mo _{0.22} /C และ Pt ₁ Ru ₁ Sn _{0.22} /C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H ₂ เปรียบเทียบกับ Pt/C เชื้อเพลิง H ₂	133

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานมากขึ้นเรื่อยๆ และแหล่งพลังงานเหล่านี้ในวันจะหมดไป พลังงานที่ใช้มักจะมีผลมาจากกระบวนการที่ยังคงก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง ทำให้เกิดมลพิษขึ้นทั้งจากกากของเสียที่ได้จากการเผาไหม้หรือมลพิษทางอากาศ จึงได้มีการค้นคว้าและพัฒนาหาแหล่งพลังงานเพิ่มเติม โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานที่ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะ เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปพลังงานที่ดีอีกทางหนึ่งที่สามารถให้พลังงานที่สะอาดไร้มลพิษใดๆ เมื่อเทียบกับแหล่งพลังงานอื่นๆ แม้ว่าในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงยังคงให้พลังงานไฟฟ้าในระดับไม่สูงพอ และค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตยังคงมีราคาสูง แต่แนวโน้มในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ผ่านมา ได้มีการปรับปรุงคุณภาพเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้พลังงานและมีประสิทธิภาพสูงขึ้นเรื่อยๆ

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical process) ได้ผลิตผลเป็นพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนโดยปราศจากกระบวนการเผาไหม้ (combustion) เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตขึ้นเป็นหน่วยเล็กๆ แล้วนำมาต่อเข้าด้วยกันในกรณีที่ต้องการเพิ่มกำลังการผลิตกระแสไฟฟ้า และสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตรงตามเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้า (electrode) ในเซลล์เชื้อเพลิงจะไม่ถูกใช้หมดไป ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีประสิทธิภาพในการให้พลังงานสูง และเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการศึกษาและพัฒนาอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติพิเศษที่เหมาะสมกับการใช้งานในรถยนต์และอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็ก คือสามารถทำงานที่สภาวะอุณหภูมิและความดันต่ำ จึงไม่ยุ่งยากในการเตรียมการทำงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะไม่มีเสียงดังรบกวนเนื่องจากไม่มีอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนที่เคลื่อนที่ ลดปัญหาอันเนื่องมาจากแรงเสียดทาน รวมถึงปัญหาของการซ่อมบำรุงรักษา การ

ทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้นโดย ป้อนแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความชื้นเข้าทางขั้วแอโนด และแก๊สออกซิเจนที่มีความชื้นเข้าทางขั้วแคโทด โดยมีแผ่นพอลิเมอร์ของแข็งซึ่งทำหน้าที่เป็น อิเล็กโทรไลต์ ออกซิเจนจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ได้จากขั้วแอโนดและไฮโดรเจนไอออนที่แพร่ ผ่านอิเล็กโทรไลต์สู่ขั้วแคโทด ได้น้ำและความร้อนเป็นผลิตภัณฑ์ แต่เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ เป็นเชื้อเพลิง นำมาจากการแปรรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่น มีเทน เป็นต้น เป็นเหตุให้ แก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ได้มีการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แม้ในปริมาณระดับน้อย มากๆแต่ส่งผลเสียอย่างยิ่งต่อโลหะแพลทินัมซึ่งนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้แก่ขั้วไฟฟ้า ทำให้ ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง วิธีการหลีกเลี่ยงปัญหานี้มีสองแนวทางหลักคือ 1) การทำให้ แก๊สไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์สูงขึ้นโดยเพิ่มขั้นตอนการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนเข้าสู่ ระบบเซลล์เชื้อเพลิง และ 2) ลดผลกระทบแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนโดยการเพิ่ม ประสิทธิภาพให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า

การใช้โลหะผสมแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนโลหะแพลทินัมเป็นทางเลือกในการ แก้ปัญหาแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงที่มีการศึกษาและค้นคว้ากันอย่างกว้างขวาง โลหะ ชนิดที่สองซึ่งถูกนำมาใช้เป็นโลหะผสมที่นิยมศึกษามีหลายชนิด ซึ่งโลหะที่สนใจในงานวิจัยนี้ได้แก่ รูทีเนียม (Ru) เนื่องจากโลหะผสม Pt-Ru ได้รับความนิยมในงานวิจัยต่างๆอย่างมาก [Kawaguchi et al., 2005 และ Liu et al., 2005] พบว่าอัตราส่วน 1:1 โดยอะตอม ให้ประสิทธิภาพในการเร่ง ปฏิกิริยาในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าอัตราส่วนอื่นๆ โลหะพาลลาเดียม (Pd) เป็น โลหะอีกหนึ่งชนิดที่ได้มีการศึกษาเนื่องจากมีสมบัติคล้ายคลึงกับแพลทินัมเป็นอย่างมาก แต่มี ข้อเสียตรงที่ไม่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ดีบุก (Sn) โมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) ได้รับความสนใจนำมาใช้เป็นโลหะผสมกับแพลทินัมเนื่องจาก ธาตุเหล่านี้ชอบจับกับสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ [Hou et al., 2003 และ Zhou et al., 2004] และยังสามารถทำงานในการเร่งปฏิกิริยาแก่ขั้วแอโนดได้ดีในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ แอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิง ในงานวิจัยได้นำธาตุเหล่านี้มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง แบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเช่นกัน [Götz และ Wendt, 1998]

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษานิตและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มความทนทานแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ และเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอนในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนเปื้อนเข้ามาในกระแสเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดย โลหะที่ใช้คือ แพลทินัม รูทีเนียม พาลลาเดียม ดีบุก และโมลิบดีนัม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะผสมบนขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. ศึกษาชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ทนทานแกีสคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีผลต่อสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่สามารถทนทานแกีสคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในกระแสแก๊สเชื้อเพลิงเพื่อเพิ่มสมรรถนะให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

1.4 ขอบเขตและวิธีการดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องในเรื่องเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. ศึกษาวิธีการทดลอง และการใช้เครื่องมือต่างๆ
3. ศึกษาปัจจัยที่มีต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
 - สภาพะในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา
 - อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา
 - เวลาที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม, ขั้วไฟฟ้า และศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้
5. เตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane and electrode assemblies, MEAs) และศึกษาในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง
7. เขียนรายงานวิจัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

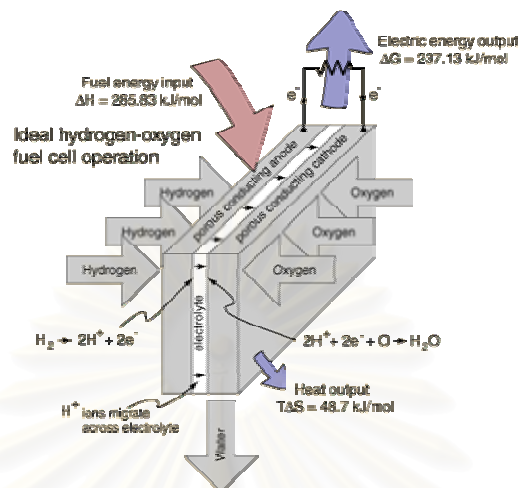
เซลล์เชื้อเพลิงคือ เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) มีลักษณะการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ โดยเซลล์เชื้อเพลิงทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตรงตามความต้องการของเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ผลที่ได้จากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงคือ น้ำและความร้อน แก๊สที่ปล่อยออกจากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ต่ำกว่าระดับมาตรฐานความปลอดภัยที่กำหนดโดยกองควบคุมมลพิษ

แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถนำมาประยุกต์เป็นต้นแบบใช้ในรถยนต์หรือเป็นผลิตกระแสไฟฟ้าได้แล้วก็ตาม แต่ยังมีปัญหาด้านเทคนิคที่ต้องได้รับการแก้ไข เช่น ประสิทธิภาพการทำงาน, ราคา, ระบบภายในเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึงที่มาของเชื้อเพลิง เป็นต้น จึงยังคงมีการพัฒนาส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

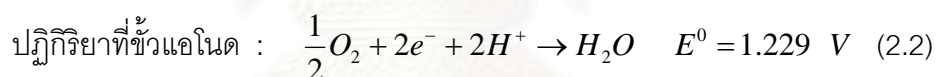
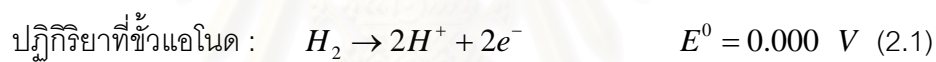
2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [ทรงวุฒิ, 2546]

เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน คือ ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว โดยการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเริ่มต้นโดยขั้วแอโนดได้รับเชื้อเพลิง ซึ่งเป็นแก๊สธรรมชาติหรือแก๊สไฮโดรเจน เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ซึ่งโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนแตกตัวให้อิเล็กตรอน (e^-) และโปรตอน (H^+) ดังแสดงในสมการที่ 2.1 โดยโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทดได้ เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์มีสมบัตินำโปรตอนได้ ส่วนอิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ผ่านตัวนำไฟฟ้าออกจากด้านนอกเพื่อไปยังขั้วแคโทด เมื่อขั้วแคโทดได้รับแก๊สออกซิเจน รวมตัวกับอิเล็กตรอนและโปรตอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction)

ที่ชั่วแคโทด ดังแสดงในสมการที่ 2.2 ซึ่งผลรวมของปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ และเกิดความร้อนขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [พิชญ์, 2525]



จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น ก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) โดยที่ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เสมือนแหล่งปฏิกิริยา (Reaction site) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเคมีของเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์

ศักย์ไฟฟ้าที่ผลิตขึ้นจากเซลล์เชื้อเพลิง ขึ้นอยู่กับค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy) ของเชื้อเพลิง, ค่าแอกติวิตี (Activity) ของสารตั้งต้น ตลอดจนกระแสไฟฟ้าที่ถูกดึง เมื่อนำแต่ละเซลล์มาต่อเข้าด้วยกันแบบอนุกรม แรงดันไฟฟ้าก็จะมีค่าสูงขึ้นตามจำนวนเซลล์ที่ต่อกัน หลังจากการต่อรวมตัวกันแล้วจะได้อัตรากระแสเป็นฟังก์ชันกับขนาดของพื้นที่ที่ทำปฏิกิริยา หรือพื้นที่ผลิตกระแสไฟฟ้า สำหรับการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์นั้น คุณสมบัติของแรงดันไฟฟ้ากับกระแสที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงนั้นสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามความต้องการในการใช้งาน โดยออกแบบจำนวนเซลล์ที่ต่ออนุกรมและขนาดของพื้นที่ผลิตกระแสไฟฟ้า หรือพื้นที่ทำปฏิกิริยาของ Stack cell ให้เหมาะสมกับกำลังไฟฟ้านำไปใช้งาน แต่ถ้าในงานบางลักษณะที่ต้องการ

กำลังไฟฟ้าสูงๆ จะต้องนำ Stack cell แต่ละชุดมาต่อเข้าด้วยกันทั้งในลักษณะอนุกรม หรือขนาน เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้าตามที่ต้องการ

2.3 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [ทรงวุฒิ, 2546 และ สุกัญญา, 2547]

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอธิบายได้จากกราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าที่ผลิตจากเซลล์เชื้อเพลิง โดยประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความต่างศักย์คร่อมเซลล์เชื้อเพลิง หรือความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า (Power density) ซึ่งหาได้จากผลคูณระหว่างความต่างศักย์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density)

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับวงจรภายนอก ความต่างศักย์คร่อมเซลล์ก็ลดลง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า โพลาริเซชัน หรือ Over potential โดยที่ความต่างศักย์ประกอบด้วย ความต่างศักย์คร่อมเซลล์และความต่างศักย์คร่อมวงจรรภายนอกดังสมการ

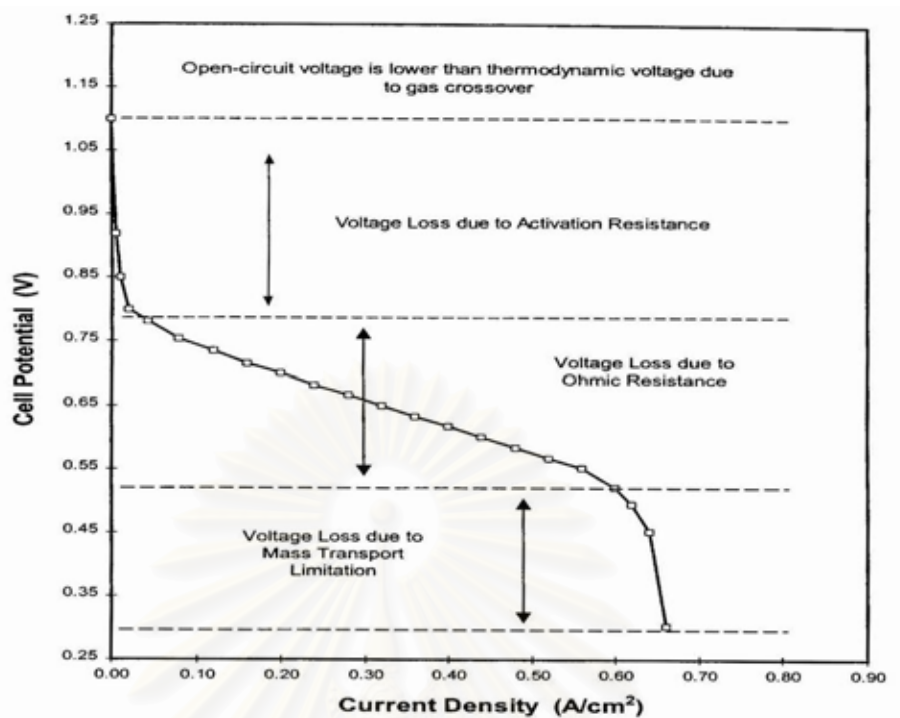
$$E = IR + Ir \quad (2.3)$$

เมื่อ R คือ ความต้านทานของวงจรรภายนอก

r คือ ความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง

จากสมการ (2.3) แสดงให้เห็นว่า ขณะเปิดวงจรเซลล์เชื้อเพลิงมีความต่างศักย์เท่ากับ E โวลต์ แต่เมื่อนำวงจรรภายนอกมาต่อเพื่อปิดวงจร ปรากฏว่า ความต่างศักย์คร่อมเซลล์เหลือเท่ากับ IR โวลต์ ซึ่งความต่างศักย์ส่วนที่ลดลงไปคือ ความต่างศักย์ที่คร่อมความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงเอง มีค่าเท่ากับ Ir โวลต์ ดังนั้นในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะสูญเสียกำลังไฟฟ้าไปเท่ากับ $I^2 r$ วัตต์ ถ้าสามารถลดความต้านทานภายในของเซลล์ลงได้ การสูญเสียพลังงานก็จะลดลง

การเกิดโพลาริเซชันขณะเกิดการดึงกระแสจากเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีผลให้ความต่างศักย์คร่อมเซลล์ลดลง สามารถแบ่งช่วงการโพลาริเซชันได้ 3 ช่วง ตามช่วงการลดลงของความต่างศักย์คร่อมเซลล์เชื้อเพลิงตามรูปที่ 2.2 ได้ดังนี้



รูปที่ 2.2 ปรัชญาการณที่มีผลต่อการลดลงของความต่างศักย์บนกราฟโพลาร์ไรเซชัน
[สุกัญญา, 2547]

เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.2 พบว่ามีการลดลงของศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากการเกิดโพลาร์ไรเซชัน โดยเมื่อสังเกตจากกราฟจะพบว่าสามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาร์ไรเซชันออกได้เป็น 3 ช่วงคือ โพลาร์ไรเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) โพลาร์ไรเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) และโพลาร์ไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization)

โดยโพลาร์ไรเซชันทางเคมีเกิดเนื่องจากผลของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากอัตราเร็วของปฏิกิริยา การลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้า อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำ จะเกิดโพลาร์ไรเซชันในทางเคมีมาก

โพลาร์ไรเซชันเนื่องจากความต้านทานเกิดขึ้นจากความต้านทานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วน เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแส ความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่น วิธีในการลดโพลาร์ไรเซชันเนื่องจากความ

ต้านทาน ในส่วนของขั้วไฟฟ้าทำได้โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสให้มีค่าการนำสูง ๆ เพื่อลดแรงต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ส่วนของอิเล็กโทรไลต์ ควรออกแบบให้มีขนาดบาง เพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มความชื้นในอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น

โพลีเมอร์เชนเนื่องจากความเข้มข้น เกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดส์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลง เนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่าง ๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนิร์นสต์ ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่มีปัญหาเกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดส์จะเกิดปัญหานี้ขึ้นเนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์จำเป็นต้องมีการออกแบบช่องทางเดินแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ เพื่อให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าให้มากที่สุด ทางด้านไฮโดรเจนก็มีโอกาสที่ทำให้เกิดโพลีเมอร์เชนเนื่องจากความเข้มข้นได้เช่นกัน เกิดจากกรณีที่ไฮโดรเจนที่ใช้เป็นไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) ไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้กับระบบได้อย่างต่อเนื่องทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าลดลงทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมากขึ้น

2.4 การจำแนกประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงจัดแบ่งตามประเภทอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cells, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง (Solid polymer fuel cells, SPFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFC) นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถแบ่งตามอุณหภูมิการทำงานได้ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิต่ำ ทำงานในช่วงอุณหภูมิต่ำ 80-200 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เป็นต้น ซึ่งเหมาะที่จะใช้กับยานอวกาศและรถยนต์ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูง จะทำงานที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เป็นต้น ซึ่งเหมาะในกรณีที่ต้องการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อน

ในปริมาณมาก ที่สภาวะอุณหภูมิสูง พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นมาก จึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะตระกูลสูง เช่น แพลทินัม [เอกสารประกอบการประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, 2543]

เพื่อความเข้าใจเกี่ยวกับความแตกต่างของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด จึงได้มีการอธิบายรายละเอียดของเซลล์เชื้อเพลิง ดังตารางที่ 2.1-2.3

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

เซลล์เชื้อเพลิง	Mobile ion	อุณหภูมิการทำงาน	อิเล็กโทรไลต์
AFC	OH^-	50-200 °C	30-50% KOH
PEMFC	H^+	60-100 °C	Polymer membrane
PAFC	H^+	~220 °C	Conc. Phosphoric acid
MCFC	CO_3^{2-}	~650 °C	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$
SOFC	O^{2-}	500-1000 °C	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขณะทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดเป็นไปดังตารางที่ 2.2 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ

เซลล์เชื้อเพลิง	ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด	ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด
AFC	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
PEMFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ

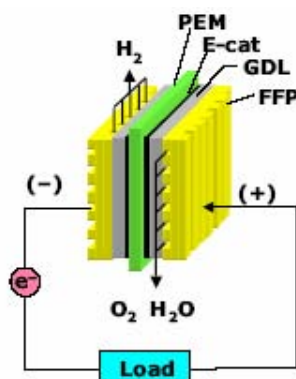
เซลล์เชื้อเพลิง	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด
AFC	Pt, Ag	Pt, Ag
PEMFC	Pt	Pt/Ru
PAFC	Pt	Pt/Cr/Co, Pt/Ni
MCFC	Ni, Ni/Cr	Li/NiO
SOFC	Ni/ZrO ₂	LaSrMnO ₃

เนื่องจากการวิจัยนี้เกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังนั้นจึงให้รายละเอียดเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังนี้

2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [ทรงวุฒิ, 2546 และ Laminie, 2000]

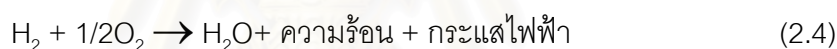
เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง (Proton Exchange Membrane, PEM) เริ่มพัฒนาขึ้นโดยบริษัท General Electric ในปี ค.ศ. 1960 [Watkins, 1993] เพื่อใช้งานในโครงการอวกาศของสหรัฐอเมริกา หรือ องค์การนาซา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะกับการใช้งานที่ต้องเคลื่อนที่หรือใช้แหล่งจ่ายไฟแบบประจำที่ (stationary power generator) เช่น รถยนต์ เนื่องจากให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) สูง ไม่ก่อให้เกิดมลพิษและสามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (60–100 องศาเซลเซียส) ความดัน 1-2 atm ในปัจจุบันการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM ยังคงดำเนินต่อไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้สูงขึ้น

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยแผ่นพอลิเมอร์ของแข็ง (ซัลโฟเนทโพลีเตตระฟลูออโรเอทีลิน) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือเป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์ร่วมกับแก๊สทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเยื่อแผ่นจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกระบวนการนำไอออนของเยื่อแผ่นจะเกิดได้ยากหากเยื่อแผ่นไม่มีความชื้น



รูปที่ 2.3 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM [เอกสารประกอบการเรียนวิชา
เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง, 2547]

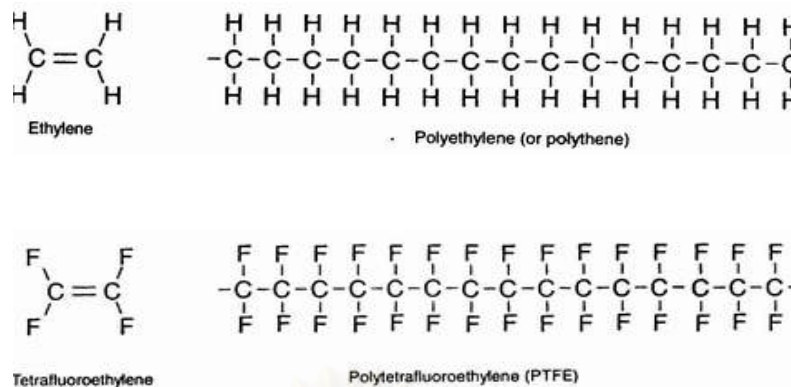
ความชื้นเป็นตัวกลางในการพาไฮโดรเจนไอออนให้เคลื่อนผ่านเยื่อแผ่นเมมเบรนจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทด เนื่องจากเมมเบรนมีคุณสมบัติในการนำไอออนได้ดีเมื่อมีความชื้น และปฏิกิริยาสุทธิของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM แสดงได้ดังสมการ (2.4)



2.6 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) [สุกัญญา, 2547 และ Laminie, 2000]

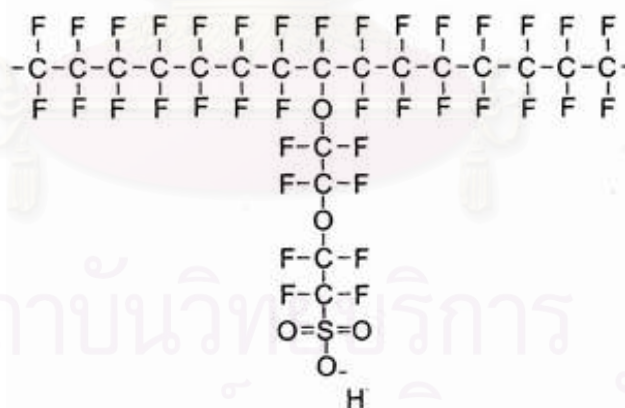
เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือ ฟลูออโรเอทิลีน (Fluoroethylene)

การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลของเอทิลีนเรียกกระบวนการนี้ว่า เปอร์ฟลูออรีเนชัน (Perfluorination) ได้โครงสร้างที่เรียกว่า เตตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่า พอลิตีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนทำให้พอลิเมอร์มีความทนทาน



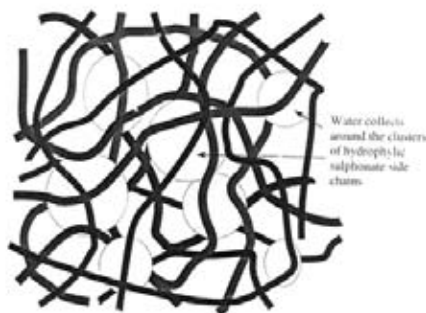
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน [Larminie, 2000]

นอกจากนี้การเตรียมอิเล็กโทรไลต์จะทำโดยการเพิ่มสัดส่วนของซัลโฟเนต (Sulfonate) ซึ่งได้มาจากกรดซัลโฟนิก (Sulfonic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 กระบวนการนี้เป็นที่นิยมในกระบวนการทางเคมีอย่างมาก ตัวอย่างเช่น ในกระบวนการทำผลิตภัณฑ์เพื่อทำความสะอาดโมเลกุลของกรดซัลโฟนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็นหมู่ SO_3^- ในส่วนปลายช่วงนี้เป็นช่วงที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของน้ำไว้



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทิลีน [Larminie, 2000]

ในส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic regions) จะทำหน้าที่ในการดูดซับน้ำไว้ใน อิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยส่วนนี้จะมีแรงพันธะในการยึดกันระหว่างหมู่ SO_3^- กับ H^+ อ่อนลง ทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซึมน้ำเอาไว้ [Larminie, 2000]

อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM จะมีลักษณะเป็นเมมเบรนพอลิเมอร์เหมือนพลาสติก มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากมีกลุ่มของซัลโฟนิก (sulfonic group) ประกอบอยู่ที่ปลายสายโซ่ของเมโกลกุลของกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (perfluorosulfonic acid) จึงมักเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane, PEM) โดยคุณสมบัติของเมมเบรนพอลิเมอร์ที่ถูกใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีดังต่อไปนี้

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

บริษัท Dupont ได้พัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion) ซึ่งประกอบด้วยพอลิเมอร์ของกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก ซึ่งโดยทั่วไปเมมเบรน Nafion จะทนต่อกรดเข้มข้นและตัวออกซิเดนต์ และมีค่าการนำไอออนไฮโดรเนียม (Hydronium ions) ได้เมื่อมีน้ำอยู่ในเมมเบรน

ประมาณ 20% โดยน้ำหนัก สามารถทนความแตกต่างของความดันได้มากกว่า 70 atm และทำงานที่ความดันสูงถึง 200 atm และมีความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันภายใต้อุณหภูมิ 25–150 องศาเซลเซียส

2.7 ขั้วไฟฟ้า (Electrode) [สุกัญญา, 2547 และ Appleby, 1998]

ขั้วไฟฟ้าที่ดีควรมีความต้านทานต่ำหรือความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงและความพรุนสูง ความพรุนของขั้วไฟฟ้าช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและช่วยให้การเคลื่อนที่ของสารไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- 1) โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่จากชั้นแก๊สแพร่ (Gas diffusion layer) ไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์
- 2) แก๊สเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า การดูดซับของแก๊สขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนขั้วไฟฟ้า
- 3) โมเลกุลของแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไอออนบวกหรือโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของโปรตอนขึ้นกับความหนาของอิเล็กโทรไลต์

การเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาไปยังตัวนำไฟฟ้าและตัวเก็บประจุ ในขณะเดียวกันไอออนจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรไลต์ เกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์และแพร่ออกจากระบบไป ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงใช้คาร์บอน

ในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ แอโนดและแคโทด บางครั้งอาจมีขั้วที่ 3 คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก (cathode) โปรตอนจะเคลื่อนที่เข้ามาและตัวออกซิไดซ์จะรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนขั้วที่ทำหน้าที่เป็นขั้วลบ (anode) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ไอออนบวกและอิเล็กตรอน โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติดังนี้ นำไฟฟ้าได้ดี ความพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาทนต่อความเป็นพิษ เช่น แพลทินัม หรือโลหะอัลลอยด์ของแพลทินัม ต้องพยายามให้ผิวขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์มากที่สุดเพื่อลดความต้านทาน ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่สามารถทำงานได้จะต้องสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าโดยตรง ในเซลล์เชื้อเพลิงมักจะใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าเนื่องจากผ

แกรไฟต์จะมีจุดหลอมเหลวสูงและเป็นตัวนำไฟฟ้าได้ดี เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ภายใต้ผลึกได้

2.8 หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane and Electrode Assembly, MEA) [ทรงวุฒิ, 2546]

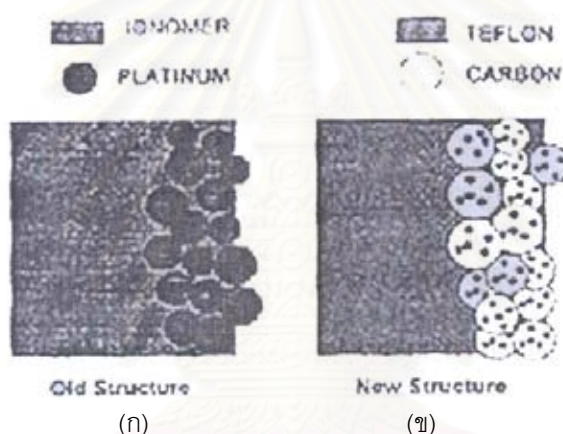
หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าประกบเข้ากับเมมเบรนโดยใช้วิธีกดอัดด้วยความร้อน (Hot pressing) โดยขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีความสำคัญอย่างมาก เนื่องจากทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำและมีประสิทธิภาพสูง ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับตำแหน่งการเรียงตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีการเรียงตัวแบบ three-phase boundary ซึ่งหมายถึงพื้นผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาและเมมเบรนหรืออิเล็กโทรไลต์ โดยพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาใน three-phase boundary ต้องมีค่ามากกว่าพื้นที่ของขั้วไฟฟ้า [Terrance, 2000]

โดยส่วนใหญ่ขั้วไฟฟ้าสำหรับนำมาประกบเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดทำมาจากกระดาษหรือผ้าคาร์บอน ซึ่งนำมาผ่านกระบวนการทำให้ผิวหน้าของกระดาษคาร์บอนอิมมัตว (Impregnating) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของน้ำหมึก (Carbon ink) ซึ่งน้ำหมึกประกอบไปด้วยแพลทินัมที่เสริมความแข็งแรงด้วยอนุภาคคาร์บอนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ ผสมกับ Nafion emulsion เรียกกระดาษคาร์บอนที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการทำให้อิมมัตวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาว่า gas diffusion electrode จากนั้นนำมาประกบเข้ากับเมมเบรน ด้วยกรรมวิธีกดอัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิเข้าใกล้จุดเปลี่ยนสถานะของเมมเบรน หรือประมาณ 130 องศาเซลเซียส ด้วยแรงกด 50-100 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร [Pozio *et al.*, 2000] จะได้หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดเพื่อนำไปทดสอบในระบบเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

2.9 ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) [สุกัญญา, 2547]

ในการสร้างขั้วไฟฟ้าแบบใหม่ที่มีชั้นตัวเร่งปฏิกิริยายึดติดบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนสามารถทำได้ 2 แบบ คือการนำแพลทินัมจำนวนมากอัดด้วยความร้อน (Hot Processing) ให้ติดลงไปโดยตรงบนเยื่อแผ่น แสดงดังรูปที่ 2.7(ก) โดยค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอัดมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิ

การเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิการเสื่อมสภาพ (Degradation temperature) ของเยื่อแผ่น ขั้วไฟฟ้าแบบนี้มีสมรรถนะการทำงานปานกลางต้องการแพลทินัมประมาณ 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ต่อมาภายหลัง Los Alamos National Laboratory ได้พัฒนาเทคโนโลยีการทำขั้วไฟฟ้าแบบชั้นฟิล์มบาง (มีความหนา 4-5 ไมโครเมตร) โดยนำแพลทินัมาเกาะบนตัวรองรับ ก่อนจากนั้นนำไปเกาะบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังรูปที่ 2.7(ข) โดยสามารถเตรียมได้โดยวิธีการการฝังโดยตรง (Direct impregnation method) การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบชั้นฟิล์มบางจะให้สมรรถนะการทำงานดีกว่าการใช้แพลทินัมดำอัดด้วยความร้อน เนื่องจากแพลทินัมที่ใช้มีปริมาณน้อยกว่าถึง 10 เท่า แต่ให้ความหนาแน่นกระแสที่มากกว่าถึง 3 เท่า วิธีการนี้เป็นวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีการกระจายตัวของแพลทินัมสูง จึงเป็นการลดปริมาณการใช้แพลทินัม



รูปที่ 2.7 รูปแบบเริ่มแรกของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนกับรูปแบบใหม่ของขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถทำให้ปริมาณความต้องการของแพลทินัลดลง 10 เท่า [Norbeck, 1996]

2.9.1 ตัวรองรับ (Supporter) [Ertl, 1999]

ตัวรองรับที่ใช้กันอย่างแพร่หลายขณะนี้คือ คาร์บอน เพราะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและมีความพรุนสูง ช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและโปรตอนได้ง่าย และยังช่วยดูดซับน้ำภายในระบบเพื่อป้องกันการเกิดชั้นฟิล์มของน้ำที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความต้านทานในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น การเพิ่มชั้นรองรับเข้าไปในขั้วไฟฟ้ามีส่วนทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและทำให้ความหนาของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้น มีผลทำให้การแพร่ของเชื้อเพลิงไปยังบริเวณ

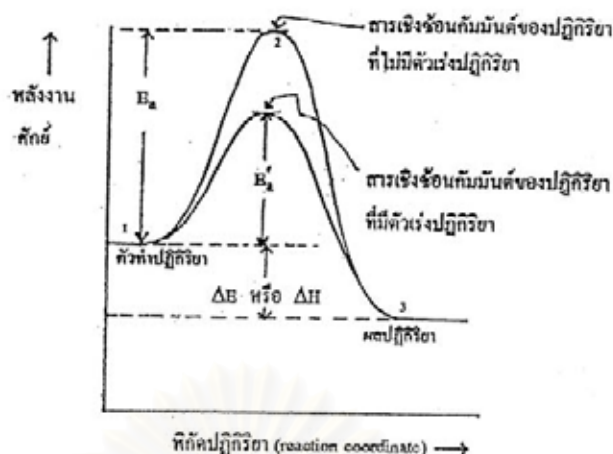
เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง ดังนั้นการเลือกชนิดของตัวรองรับควรเลือกให้เหมาะสมกับข้อไฟฟ้าที่ต้องการ เพราะตัวรองรับหน้าที่สำคัญคือ

- 1) ช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) ช่วยในการยึดเกาะระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับอนุภาคตัวรองรับให้ใกล้เคียง
- 3) เพิ่มความแข็งแรงของข้อไฟฟ้า

2.9.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [ทรวงูฒิ, 2546]

จากการศึกษาพลังงานเคมีหมายถึง ผลรวมของพลังงานในรูปแบบของ ความร้อน หรืองานในรูปแบบต่างๆ เมื่อสารเคมีตั้งต้นตั้งแต่ 2 สารขึ้นไปทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารใหม่ขึ้นมา เช่น กรดของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ซึ่งถ้านำแก๊สทั้งสองมาผสมกันในอุณหภูมิปกติจะไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้นเนื่องจากโมเลกุลมีความเสถียรมาก ยกเว้นแต่ถ้าจะมีบางสิ่งมาเป็นตัวกระตุ้นจึงจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ อย่างเช่น ให้ความร้อนระหว่างที่แก๊สไฮโดรเจนผสมกับออกซิเจนหรือเติมสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น โดยสารที่เติมลงไปนั้นไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง สารที่ช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้โดยตัวเองไม่เปลี่ยนแปลงเป็นสารอื่นและปริมาณคงเดิมเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด เรียกสารนั้นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ การทำให้พลังงานกระตุ้น (Activation energy) E_a น้อยลง

จากรูปที่ 2.8 การที่ $E'_a < E_a$ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วแต่สำหรับความร้อนของปฏิกิริยา จะมีค่าเท่าเดิมเสมอไม่ว่าปฏิกิริยานั้นจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ โดยพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นนั้น เนื่องมาจากการจัดเรียงตัวใหม่ของอิเล็กตรอนที่สารผลิตภัณฑ์ (Product) ซึ่งต่างไปจากการจัดเรียงขณะยังเป็นสารตั้งต้น ซึ่งรูปแบบการจัดเรียงตัวจะเป็นลักษณะที่ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำกว่าสารตั้งต้นซึ่งผลต่างของพลังงานตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ก็คือ พลังงานความร้อนที่ได้ออกมาจากปฏิกิริยา โดยจากรูปที่ 2.8 เป็นการอธิบายถึงระดับพลังงานของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา [วิโรจน์, 2540]

โดยที่ E_a : พลังงานกระตุ้นเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
 E'_a : พลังงานกระตุ้นเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย ณ จุดที่ 1 พลังงานของอิเล็กตรอนอยู่ที่ ground state ไม่มีปฏิกิริยาใดๆ เกิดขึ้นและเมื่อมีพลังงานกระตุ้นให้แก่สารตั้งต้นทำให้ระดับพลังงานเพิ่มไปสู่ ณ จุดที่ 2 แต่ในกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะช่วยลดระดับพลังงานกระตุ้นลงจาก E_a มาเป็น E'_a กระบวนการการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น จากนั้นจะได้สารผลิตภัณฑ์ออกมาพร้อมกับปล่อยพลังงานออกมาในรูปแบบต่างๆ โดยระดับพลังงานสุดท้ายจะตกมาอยู่ ณ จุดที่ 3 โดยผลรวมของพลังงานที่ปล่อยออกมาเท่ากับผลบวกของพลังงานกระตุ้น (E_a) และพลังงานอิสระ (ΔH) โดย

ถ้า ΔH เป็นบวก จะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

ถ้า ΔH เป็นลบ จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนซึ่งสามารถใช้ Pt, Pd, Ni และ Fe เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจับกับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีมาก ทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนแตกเป็นอะตอม ซึ่งอะตอมของไฮโดรเจนมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามาก และยิ่งพื้นที่ผิวมากปฏิกิริยาก็ยิ่งเกิดได้เร็วขึ้น

2.10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [วิทยา, 2534]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธี แต่จะขอกล่าวถึงวิธีการเตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม หรือการฝังโดยตรง (Impregnation) เพราะเป็นวิธีที่ง่ายในการเตรียม โดยมีขั้นตอนดังนี้

- (1) ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว (Precursor) หรือการทำให้สะอาดโดยทำในตัวกลางที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous medium)
- (2) ขั้นตอนการทำให้แห้ง (Drying)
- (3) ขั้นตอนการทำแคลซิเนชัน (Calcination) เป็นการเผาให้เป็นถ่าน
- (4) ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction)

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโลหะนั้นขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวนอนจะทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ ส่วนพื้นที่ผิวของรูพรุนซึ่งเป็นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนกับปริมาตรของรูพรุน อัตราเร็วของปฏิกิริยาอะตอมไฮโดรเจนเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ผิวของส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยา (Active phase) ดังนั้นในการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอะตอมไฮโดรเจนจึงจำเป็นต้องทำให้อนุภาคของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ค่าการกระจาย (Dispersion) หรือ สัดส่วนพื้นผิว (Fraction exposed) มากสำหรับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญได้แก่ โลหะไนเบล ซึ่งมีราคาแพงมากแต่มีความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง เช่น แพลทินัม พัลลาเดียม เป็นต้น

ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวย หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้เกลือของโลหะถูกเคลื่อนย้ายมาบริเวณปาก รูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวยไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform distribution) บนแกนพวย จะต้องระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง โดยใช้อุณหภูมิระหว่าง 100-200 องศาเซลเซียส

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีแกนพวย ได้แก่

- (1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย
- (2) สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด
- (3) อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้เป็นอย่างดีโดยกระบวนการซินเทอริง (Sintering)

- (4) แกนพุงของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมขึ้นโดยการนำเอาตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) ไปต่อติดเข้ากับโลหะ

2.10.1 ขั้นตอนการทำแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา [Ertl, 1999]

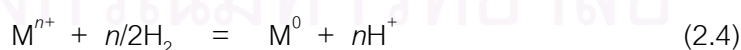
หลังจากขั้นตอนการทำให้แห้ง การทำแคลซิเนชันหรือการเผา เป็นการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ความร้อนเพื่อให้อยู่ในรูปแบบที่ต้องการใช้งาน การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้ในหลายบรรยากาศของแก๊ส การเผาในบรรยากาศที่มีอากาศหรือออกซิเจน ทำให้โลหะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ หรือการเผาในบรรยากาศแก๊สเฉื่อยเพื่อป้องกันไม่ให้โลหะทำปฏิกิริยากับแก๊สอื่นภายนอก ขั้นตอนการเผาทำขึ้นเพื่อเป็นการได้สารประกอบอื่นๆ จากขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารประกอบออกแกนิคส์ และไอออนอื่นๆ ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

ทั้งนี้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ภายหลังจากขั้นตอนนี้ ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศของแก๊สที่ใช้ในการเผา เนื่องจากการเผาในภาวะที่ไม่เหมาะสมสามารถทำให้เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนของโลหะ และลดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลง

2.10.2 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน [Ertl, 1999]

ขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือการรีดักชัน ทำโดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจน เพื่อให้เกิดการรีดักชันสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซีคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากกรดของโลหะคลอไรด์ เช่น กรด chloroplatinic เพื่อให้โลหะอยู่ในสภาพโลหะที่สมบูรณ์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยารีดักชัน คือ



2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สุกัญญา ทองคำ (2004) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pt/C บนตัวรองรับคาร์บอน ใจแกนติก โดยวิธีเตรียมแบบฝังโดยตรง และนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านการรีดิวส์แก๊สไฮโดรเจนที่ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อ ปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการกระจายตัวของโลหะร้อยละ 56.97 และมีขนาดอนุภาค 1.99 นาโนเมตร ตรวจสอบโดยการทำ Pulse Chemisorption ทำการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยวิธีการพิมพ์เปรียบเทียบกับกรพอกพูนด้วยไฟฟ้า ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติของขั้วไฟฟ้า เช่น ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของเนฟลอนและเทฟลอน จากการศึกษาพบว่า ปริมาณของเนฟลอนและเทฟลอนมีผลต่อค่าความหนา ความต้านทานของขั้วไฟฟ้า โดยปริมาณของเนฟลอนและเทฟลอนที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1.5 - 3.0 mg/cm² การศึกษา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาอัลลอยด์ของแพลทินัม พบว่าขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดมีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา สม่ำเสมอทั่วผิวน้ำของขั้วไฟฟ้าและพบว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นความหนาแน่นค่า เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความต้านทานมีค่าลดลง ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันสามารถเรียงความต้านทานของขั้วไฟฟ้าได้ดังนี้ Pt-Ru/C < Pt/C < Pt-Co/C < Pt-Ni/C ประสิทธิภาพการทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแพลทินัมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้ามีค่า เพิ่มขึ้น สำหรับขั้วไฟฟ้าอัลลอยด์ให้ประสิทธิภาพต่ำกว่าของขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเมื่อทำงานใน เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์ สามารถเรียงประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ได้ดังนี้ Pt-Ru/C > Pt-Co/C > Pt-Ni/C

Götz และ Wendt (1998) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt/M (M= Ru, Sn, Mo และ W) และ PtRuM/C (M= Sn, Mo และ W) ในอัตราส่วน 1:1 และ 1:1:1 ตรวจสอบวัดส่วนที่เตรียม ได้โดย EDX ทำการเตรียมโดยเปรียบเทียบสองวิธีคือ วิธีเตรียมแบบฝังโดยตรง โดยใช้ 5% vol Isopropanol ในน้ำเป็นตัวทำละลายสารละลายโลหะ วิธีนี้ได้ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 2-3 นาโนเมตร และวิธีเตรียมอีกแบบหนึ่งคือ วิธีคอลลอยด์ ให้อนุภาคเฉลี่ย 1.7 นาโนเมตร เตรียม MEA โดยวิธี Hot spray โดยมีโลหะบนขั้วไฟฟ้า 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยมี สารละลาย Tetrabutylammonium hydroxide เป็นเทฟลอนและเนฟลอนเป็นตัวช่วยเกาะ การ ทดลองในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM ที่อุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิง 85 องศาเซลเซียส และเซลล์เชื้อเพลิง ที่ใช้ Methanol เป็นเชื้อเพลิง โดยในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM ทำงานในภาวะ 150 ppm CO ใน ไฮโดรเจน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิด ประสิทธิภาพเรียงลำดับดังนี้ PtRu/C > PtSn/C

> PtMo/C > Pt และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด PtRu/C < PtRuMo/C < PtRuW < PtRuSn/C โดยให้ประสิทธิภาพการทำงานต่างกันเล็กน้อย

Zhou และคณะ (2003-2004) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในขั้วไฟฟ้าแอโนด เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ DMFC เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแพลทินัมโดยใช้โลหะ M= Ru, Sn, Pd และ W เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดที่สองและสามบนตัวรองรับคาร์บอน XC-72 ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ XRD, TEM และ XPS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้อยู่ในลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน และมีขนาดอนุภาคประมาณ 2-4 นาโนเมตร จาก XRD พบว่า โลหะผสม PtSn/C และ PtW/C ทำให้ Lattice parameter ของ Pt เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเพิ่ม Ru และ Pd ทำให้ Lattice parameter ของ Pt ลดลง และ XRD ของ Pt และโลหะผสม Pt พบว่าในตำแหน่ง Pt[2 2 0] ของโลหะผสมชนิดต่างๆ มีเคลื่อนที่ออกไปจากตำแหน่งเดิม และโลหะผสมสามชนิดของ PtRuM/C ให้พีคที่มีลักษณะเตี้ยลงและมีความกว้างมากขึ้นกว่าโลหะผสมสองชนิด และมากกว่า Pt/C ซึ่งบ่งบอกถึงโครงสร้างที่เปลี่ยนไปจากเดิมเมื่อกลายเป็นโลหะผสม เมื่อนำมาใช้งานในการทดสอบสมบัติเซลล์เชื้อเพลิง DMFC พบว่าประสิทธิภาพเป็นไปตามลำดับดังนี้ Pt1Sn1/C > Pt1Ru1/C > Pt1W1/C > Pt1Pd1/C > Pt/C และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดของ PtRu กับ Mo และ W พบว่า PtRuW/C ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดและดีกว่า Pt1Sn1/C

Hou และคณะ (2003) ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ PtRu-H_xMeO₃/C โดย Me คือ W และ Mo ในอัตราส่วน 20wt.%Pt, 10wt.%Ru และ H_xMeO₃ ใน PtRu-H_xMeO₃/C 20wt.% บนคาร์บอน XC-27R เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในขั้วไฟฟ้าแอโนด เพื่อใช้งานแทนโลหะแพลทินัมเดี่ยว เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี Composite support method วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วย XRD และ TEM พบว่า โลหะมีการกระจายตัวสูง มีขนาดอนุภาคโลหะประมาณ 1.9-2.4 นาโนเมตร พื้นที่ผิวประมาณ 130 ตารางเมตรต่อกรัม และโลหะผสมจะอยู่ในรูปอสัณฐานมากกว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM ทดสอบที่ภาวะการทำงานของเซลล์ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 0.2 MPa เมื่อทำการทดลองในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนบริสุทธิ์ให้ผลโพลาริเซชันใกล้เคียงกัน และเมื่อเปรียบเทียบกับการทำงานในเชื้อเพลิง H₂/50 ppm CO และ 100 ppm CO/H₂ ประสิทธิภาพเรียงลำดับดังนี้ PtRu/C < PtRuW/C < PtRuMo/C ทั้งในการทำงานทั้งสองกรณี

Zhang และคณะ (2004) ทำการเตรียมและและศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru บนตัวรองรับคาร์บอน XC-72® สำหรับใช้งานเป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง เตรียมโดยวิธี Incipient wetness co-impregnation ในสัดส่วนต่างๆ และใช้ Temperature Programmed Reduction (TPR) ของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อศึกษาความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เกิดขึ้น โดยคุณสมบัติที่เกิด Hydrogen consumption สูงสุดของโลหะผสม Pt-Ru อยู่ในช่วงการเกิดของ Pt และ Ru เดียว กราฟมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาของโลหะทั้งสอง ตำแหน่งของ Hydrogen consumption สูงสุดที่เกิดขึ้นบอถึงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูป M^{n+} ไปอยู่ในสถานะเวเลนซ์ (M^0) ได้ และเมื่อทดสอบการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า Ru มีการดูดซับไฮโดรเจนได้น้อย แต่สามารถดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่า Pt ถึงร้อยละ 30 จึงเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเพื่อใช้ดึง CO ให้จับพันธะแทนที่จะจับกับ Pt ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีการกระจายตัวที่ดี อยู่ในช่วงร้อยละ 20-30 และมีขนาดอนุภาค 2-3 นาโนเมตร

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 แก๊ส

แก๊สต่างๆที่ใช้ในงานวิจัยแสดงตารางที่ 3.1 พร้อมทั้งแสดงร้อยละความบริสุทธิ์ของแก๊สแต่ละชนิด และบริษัทที่ผลิต

ตารางที่ 3.1 แก๊สที่ใช้ในงานวิจัย

แก๊ส	บริษัท
แก๊สไฮโดรเจน (ความบริสุทธิ์ 99.999%)	บริษัท ไทยอินดัสเตรียล แก๊ส จำกัด มหาชน
แก๊สออกซิเจน (ความบริสุทธิ์ 99.999%)	บริษัท ไทยอินดัสเตรียล แก๊ส จำกัด มหาชน
แก๊สไนโตรเจน (ความบริสุทธิ์ 99.99%)	บริษัท ไทยอินดัสเตรียล แก๊ส จำกัด มหาชน
แก๊สผสมไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ppm	บริษัท ไทยอินดัสเตรียล แก๊ส จำกัด มหาชน

3.1.2 สารเคมีและครุภัณฑ์

สารเคมีและครุภัณฑ์ที่จำเป็นในการทำงานวิจัยนี้ ได้แสดงในตารางที่ 3.2 ดังนี้

ตารางที่ 3.2 สารเคมีและครุภัณฑ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี/ครุภัณฑ์	บริษัท
ผงคาร์บอน (Activated carbon powder)	Gigantic (ใจแกนติก)
กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)	Fluka Chemie A.G., Switzerland
รูทีเนียมคลอไรด์ ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$)	Fluka Chemie A.G., Switzerland
พาลลาเดียมคลอไรด์ ($PdCl_2$)	Fluka Chemie A.G., Switzerland

สารเคมี	บริษัท
ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Fluka Chemie A.G., Switzerland
แอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรท ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	UNIVAR, Ajax Finechem, Australia
เอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (Ethylene glycol dimethyl ether, EDGE)	Fluka Chemie A.G., Switzerland
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)	Merck, Germany
ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)	CARLO ERBA
สารละลายเนฟิออน (5%wt Nafion 117 solution)	Electrochem Inc., USA
โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (60%wt Polytetrafluoroethylene)	Aldrich
กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid)	BHD Laboratory, England
กระดาษคาร์บอน (Toray carbon paper)	Electrochem Inc., USA
ขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อ	Electrochem Inc., USA
ตารางเซนติเมตร (Electrode)	
เยื่อแผ่นเมมเบรน (Nafion 115 membrane)	Electrochem Inc., USA

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

- ตู้อบ (Oven) Binder ED-115
- เตาเผา (Muffle Furnace) Lenton AWF 12/12
- เตาเผาแบบท่อ (Tube Furnace) Carbolite MTF12/25/250/201
- เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tube Reactor)
- อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath) PRODIGY Italiana MILANO
- อ่างอัลตราโซนิก (Ultra sonic bath) BRANSONIC 521
- เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (Balance) Precisa XT220A
- ไมโครปิเปต (Transfer pipette) Treff Lab.
- โถดูดความชื้น (Dessicator)
- เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- Potentiostat/Galvanostat: Autolab Module PGSTAT30
จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- Micromeritics Autochem II 2920 V1.00
จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- Rigaku X-ray diffractometer จากวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- Autosorb-1 surface area analyzer (BET) จากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- Scanning Electron Microscope (SEM) using JEOL JSM-5800 LV
จากศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- Transmission Electron Microscope JEOL 2010: (TEM)
จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)
- Compression Mold จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย

ขั้นตอนดำเนินงานในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนหลัก คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาหาภาวะการเตรียมที่เหมาะสม และนำภาวะนั้นไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิด (PtM/C M=Ru, Pd, Sn, Mo) และสามชนิด (PtRuM/C M=Sn, Mo) ต่อไป, การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้, การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด, การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane and Electrode Assemblies, MEAs) และการทดสอบสมบัติในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell activity testing)

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการฝังโดยตรง (Impregnation method) เนื่องจากเป็นวิธีที่เตรียมขึ้นได้ง่าย และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติที่ดี โดยทำการศึกษาหาภาวะการเตรียมที่ดีจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอน และจากนั้นนำภาวะการเตรียมที่ได้มาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมต่อไป

➤ ตัวรองรับ

ผงคาร์บอนไจแกนติก (Carbon-gigantic) ขนาดเล็กกว่า 7 ไมโครเมตรถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับในงานวิจัยนี้ เป็นคาร์บอนที่ได้จากการเผาอะลามะพร้าวและนำไปกระตุ้นด้วยไอน้ำ โดยเป็นการใช้วัตถุดิบที่หาได้ง่ายในประเทศ ในขณะที่งานวิจัยอื่นมักใช้ คาร์บอน Vulcan XC-72® เป็นตัวรองรับ

ทำการปรับปรุงคุณภาพตัวรองรับด้วยการนำผงคาร์บอนไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน เพื่อไล่ความชื้นและสิ่งปนเปื้อน ทำการทดสอบสมบัติของตัวรองรับด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนด้วย Brunauer–Emmett–Teller (BET)

➤ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับโดยวิธีเตรียมแบบฝังโดยตรง ทำการเตรียมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน มีขั้นตอนดังนี้ [สุกัญญา, 2547]

1. ชั่งผงคาร์บอนตามการคำนวณในภาคผนวก ก ลงในปิกเกอร์
2. ปิเปตต์สารละลายโลหะเฮกซะคลอโรแพลทินิกที่ละลายในร้อยละ 5 ของไอโซโพรพานอลในน้ำที่ได้เตรียมไว้ ปริมาณตามที่คำนวณลงในปิกเกอร์
3. นำปิกเกอร์ที่มีผงคาร์บอนและสารละลายโลหะไปให้ความร้อนในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส ใช้แท่งแก้วคนเพื่อให้สารละลายกระจายตัวได้ดีในผงคาร์บอน จนกระทั่งสารละลายแห้ง นำปิกเกอร์ออกจากอ่างควบคุมอุณหภูมิ
4. นำปิกเกอร์เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
5. นำผงคาร์บอนเก็บใส่ภาชนะ และใส่ในหม้อดูดความชื้น เพื่อรอการเผา (Calcination) และรีดิวส์ (Reduction) ต่อไป

หลังจากการฝังโดยตรงแล้ว นำตัวเร่งปฏิกิริยามาหาภาวะการเผาที่เหมาะสมโดยทำการศึกษาถึง บรรยากาศในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการปรับปรุงคุณภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำไปรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน

➤ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหนึ่งชนิดบนคาร์บอน

ในหัวข้อนี้เป็นการทดลองเพื่อหาภาวะการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอน 18 ตัวอย่าง ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนในการเผาที่ภาวะต่างๆ

ตัวอย่าง	บรรยากาศการเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการเผา (ชั่วโมง)	การรีดิวส์แก๊ส ไฮโดรเจน
1	(ไม่เผา)	-	-	-
2	อากาศ	300	2	-
3	อากาศ	350	2	-
4	อากาศ	350	3	-
5	อากาศ	350	5	-
6	อากาศ	450	2	-
7	อากาศ	550	2	-
8	ไนโตรเจน	300	2	-
9	ไนโตรเจน	300	5	-
10	ไนโตรเจน	350	2	-
11	ไนโตรเจน	350	2	✓
12	ไนโตรเจน	350	3	-
13	ไนโตรเจน	350	5	-
14	ไนโตรเจน	450	2	-
15	ไนโตรเจน	450	5	-
16	ไนโตรเจน	550	2	-
17	ไนโตรเจน	550	3	-
18	ไนโตรเจน	550	5	-

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ไปทดสอบสมบัติการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ด้วยเครื่องมือ Micromeritics Autochem II วิธี Pulse chemisorption ด้วยแก๊สไฮโดรเจน โดยการศึกษาทั้งสามตัวแปรจะเป็นไปตามหัวข้อ ก-ง

ก. การศึกษาผลของบรรยากาศในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ในหัวข้อนี้จะทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของอากาศโดยนำไปเผา ในอากาศโดยใช้เตาเผาธรรมดา (Muffle Furnace) เพื่อเปรียบเทียบกับการเผาใน บรรยากาศแก๊สเฉื่อย (ในงานวิจัยนี้ใช้แก๊สไนโตรเจน) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อและ ผ่านแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที และเปรียบเทียบการเผาที่สอง สภาวะคือ 2 และ 5 ชั่วโมงเพื่อเปรียบเทียบกัน ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนเพื่อศึกษาบรรยากาศในการ เผา ในการเผา

ตัวอย่าง	บรรยากาศการเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการเผา (ชั่วโมง)
1	(ไม่เผา)	-	-
3	อากาศ	350	2
10	ไนโตรเจน	350	2
5	อากาศ	350	5
13	ไนโตรเจน	350	5

ข. การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผา จะทำการทดลองเผาในช่วง 300 ถึง 550 องศาเซลเซียส เพราะคาร์บอนไม่สามารถถูกเผาที่อุณหภูมิสูงมากนัก (ประมาณ 650 องศาเซลเซียส) เนื่องจากคาร์บอนจะเสื่อมสภาพและเปลี่ยนรูปกลายเป็นเถ้า และจะ ทำการเปรียบเทียบการทดลองเป็นสามชุดคือ ทำการเผาในอากาศที่ 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับเผาในไนโตรเจนที่ 2 ชั่วโมง และเผาที่ 5 ชั่วโมงเพื่อดูอันตรกิริยาของ อุณหภูมิและเวลาด้วย ข้อมูลของภาวะการเผาของตัวอย่างต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนเพื่อศึกษาอุณหภูมิในการเผา

ตัวอย่าง	บรรยากาศการเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการเผา (ชั่วโมง)
2	อากาศ	300	2
3	อากาศ	350	2
6	อากาศ	450	2
7	อากาศ	550	2
8	ไนโตรเจน	300	2
10	ไนโตรเจน	350	2
14	ไนโตรเจน	450	2
16	ไนโตรเจน	550	2
9	ไนโตรเจน	300	5
13	ไนโตรเจน	350	5
15	ไนโตรเจน	450	5
18	ไนโตรเจน	550	5

ค. การศึกษาผลของเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของเวลาในการเผา ทำการทดลองเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2, 3 และ 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบการทดลองสามชุดคือ เผาในอากาศและในไนโตรเจนที่ 350 องศาเซลเซียส เพื่อดูบรรยากาศการเผา และเผาเปรียบเทียบที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เพื่อดูอัตราการเกิดของเวลาและอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนเพื่อศึกษาเวลาในการเผา

ตัวอย่าง	บรรยากาศการเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการเผา (ชั่วโมง)
3	อากาศ	350	2
4	อากาศ	350	3
5	อากาศ	350	5

ตัวอย่าง	บรรยากาศการเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการเผา (ชั่วโมง)
10	ไนโตรเจน	350	2
12	ไนโตรเจน	350	3
13	ไนโตรเจน	350	5
16	ไนโตรเจน	550	2
17	ไนโตรเจน	550	3
18	ไนโตรเจน	550	5

ง. ผลของการรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน

ภายหลังจากการทดลองในหัวข้อ ก-ค จะทำให้ได้ภาวะการเผาที่เหมาะสม และในหัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาผลของการรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน หลังจากขั้นตอนการเผาที่ได้ศึกษาไป โดยควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ 0.5 มิลลิลิตร ต่อนาที ภายใต้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [สุกัญญา, 2547] และใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อในการผ่านแก๊ส เพื่อดูผลของการรีดิวส์ด้วยไฮโดรเจนเปรียบเทียบกับไมรีดิวส์

หลังจากการศึกษาหัวข้อต่างๆ (ก-ง) นี้แล้ว บรรยากาศ, อุณหภูมิ และเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลการทดลองที่เหมาะสมจะถูกนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทั้งสองชนิดและสามชนิดในหัวข้อต่อไป

➤ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิดบนคาร์บอน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt-based alloy /C) ใช้วิธีแบบฝังโดยตรงเช่นเดียวกับหัวข้อที่ผ่านมา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิดที่เตรียมขึ้น ได้แก่ โลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม (Platinum-Ruthenium, Pt-Ru), แพลทินัม-พาลลาเดียม (Platinum-Palladium, Pt-Pd), แพลทินัม-ดีบุก (Platinum-Tin, Pt-Sn), และแพลทินัม-โมลิบดีนัม (Platinum-Molybdenum, Pt-Mo) โดยใช้เกลือของโลหะดังแสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 เกลือของโลหะที่ใช้ในการเตรียมโลหะผสมสองชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เกลือของโลหะ
Pt-Ru	RuCl_3
Pt-Pd	PdCl_2
Pt-Sn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pt-Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

อัตราส่วนของการเตรียมโลหะผสมต่างๆเป็นไปตามหัวข้อ จ-ญ และใช้ภาวะการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาตามผลที่ได้จากหัวข้อ ก-ง ตามลำดับ

จ. โลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม

ตารางที่ 3.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่าง	อัตราส่วนโดยอะตอม	บรรยากาศการเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการเผา (ชั่วโมง)	การรีดิวส์แก๊สไฮโดรเจน (400 องศาเซลเซียส , 2 ชั่วโมง)
16	1:1	*	*	*	*

จ. โลหะผสมแพลทินัม-พาลลาเดียม

ตารางที่ 3.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-พาลลาเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่าง	อัตรา ส่วนโดย อะตอม	บรรยากาศ การเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาใน การเผา (ชั่วโมง)	การรีดิวซ์แก๊สไฮโดรเจน (400 องศาเซลเซียส , 2 ชั่วโมง)
17	1:1	*	*	*	*
18	1:0.33	*	*	*	*

ข. โลหะผสมแพลทินัม-ดีบุก

ตารางที่ 3.10 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-ดีบุกบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่าง	อัตรา ส่วนโดย อะตอม	บรรยากาศ การเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาใน การเผา (ชั่วโมง)	การรีดิวซ์แก๊สไฮโดรเจน (400 องศาเซลเซียส , 2 ชั่วโมง)
19	1:1	*	*	*	*
20	1:0.33	*	*	*	*
21	1:0.25	*	*	*	*

ค. โลหะผสมแพลทินัม-โมลิบดีนัม

ตารางที่ 3.11 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่าง	อัตรา ส่วนโดย อะตอม	บรรยากาศ การเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาใน การเผา (ชั่วโมง)	การรีดิวซ์แก๊สไฮโดรเจน (400 องศาเซลเซียส , 2 ชั่วโมง)
22	1:1	*	*	*	*
23	1:0.50	*	*	*	*
24	1:0.25	*	*	*	*

* คือการใช้ภาวะในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจากผลในหัวข้อ ก-ง

➤ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดบนคาร์บอน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดบนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ได้แก่ โลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม-ดีบุก (Pt-Ru-Sn) และแพลทินัม-รูทีเนียม-โมลิบดีนัม (Pt-Ru-Mo) โดยใช้เกลือของโลหะดังตารางที่ 3.12

ตารางที่ 3.12 เกลือของโลหะที่ใช้ในการเตรียมโลหะผสมสามชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เกลือของโลหะ
Pt-Ru-Sn	RuCl_3 และ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pt-Ru-Mo	RuCl_3 และ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ณ. โลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม-ดีบุก

ตารางที่ 3.13 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม-ดีบุกบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่าง	อัตราส่วน โดย อะตอม	บรรยากาศ การเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาใน การเผา (ชั่วโมง)	การรีดิวซ์แก๊สไฮโดรเจน (400 องศาเซลเซียส , 2 ชั่วโมง)
25	1:1:1	*	*	*	*
26	1:1:0.22	*	*	*	*

ญ. โลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม-โมลิบดีนัม

ตารางที่ 3.14 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่าง	อัตราส่วน โดย อะตอม	บรรยากาศ การเผา	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาใน การเผา (ชั่วโมง)	การรีดิวซ์แก๊สไฮโดรเจน (400 องศาเซลเซียส , 2 ชั่วโมง)
27	1:1:1	*	*	*	*
28	1:1:0.22	*	*	*	*

* คือการใช้ภาวะในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจากผลในหัวข้อ ก-ง

ภายหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนภายใต้ภาวะการเตรียมที่เหมาะสม รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมบนคาร์บอนทั้งหมด 13 ตัวอย่าง จะถูกนำไปศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือต่างๆ ดังหัวข้อ 3.4.2 และเตรียมขึ้นรูปเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดต่อไป

3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากที่กล่าวมาแล้วว่าสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังนั้นสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควรศึกษาใช้เครื่องมือต่างๆ ดังนี้

➤ Micromeritics Autochem II 2920 V1.00 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเฉพาะในการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ของสารที่เราต้องการศึกษา เครื่องมือนี้สามารถวิเคราะห์ได้ 5 วิธีได้แก่ Temperature Programmed Desorption (TPD), Temperature Programmed Reduction (TPR), Temperature Programmed Oxidation (TPO), Temperature Programmed Reaction, Pulse Chemisorption และ BET Surface area ทำการทดลองโดยบรรจุสารที่ต้องการวิเคราะห์ลงในเครื่องปฏิกรณ์แก้วรูปตัวยู (U-shaped glass reactor) ที่ได้บรรจุ Quartz wool ไว้รองรับสารนั้นๆ ทั้งด้านบนและล่าง ป้อนโปรแกมการให้อุณหภูมิ และอัตราการไหลของแก๊สชนิดต่างๆ และเครื่องมือจะทำการวิเคราะห์ให้ค่าต่างๆโดย Gas Chromatograph (GC) ซึ่งมี Thermal Conductivity Detector (TCD) เป็นดีเทคเตอร์ในงานวิจัยใช้ 2 วิธีในการศึกษา คือ

- Temperature Programmed Reduction (TPR) ทำการไล่แก๊สให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอาร์กอน (Ar) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และทำการผ่านแก๊ส 10% โดยปริมาตรของไฮโดรเจนในอาร์กอน อัตราการไหล 22 มิลลิลิตรต่อนาที โดยให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัตราการให้ความร้อนคงที่ (ในงานวิจัยนี้ใช้อัตราให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที) ควบคุมการไหลของแก๊สด้วย mass flow controlling system (MKS Baratron model 5850) เพื่อศึกษาหาอุณหภูมิรีดักชันมาตรฐาน (Standard reduction temperature) ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
- Pulse chemisorption การทดลองโดยไล่แก๊สด้วยอาร์กอน (Ar) หรือฮีเลียม (He) และทำการป้อน แก๊สที่ต้องการวิเคราะห์เข้าไป เช่น ทำ Hydrogen pulse

chemisorption ใช้ 10% โดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนในอาร์กอน และ Carbonmonoxide pulse chemisorption ใช้ 10% โดยปริมาตรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในฮีเลียม เข้าไปที่ละพัลส์ (pulse) โดยศึกษาสมบัติการดูดซับทางเคมีของสารตัวอย่าง วิธีนี้ใช้หาค่าปริมาตรสะสมของแก๊ส (Cumulative volume), รั้อยละการกระจายตัวของโลหะ (%Dispersion), พื้นที่ผิวของโลหะ (Metal surface area) และขนาดอนุภาค (Active particle diameter) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

- เอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometer) หรือเรียกสั้นๆว่า XRD เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ (X-ray) ที่ทราบความยาวคลื่น (λ) ไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกันโดยมีดีเทคเตอร์เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกันจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ โดยสามารถวิเคราะห์หาเฟส, หาปริมาณความเป็นผลึกสัมพัทธ์ และสามารถหาขนาดของผลึกได้โดยใช้สมการ Debye-Scherrer ดังสมการ 3.1 โดยในงานวิจัยนี้ใช้ scan rate 3 องศาต่อนาที ในช่วง 15 ถึง 90 องศา

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ	λ	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร);
	K	ค่าคงที่ Debye-Scherrer (0.9);
	β	Full Width at Half Maximum (FWHM) ของพีคที่สนใจ;
	θ	Bragg angle of the reflection (องศา); และ
	t	ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)

- Brunauer–Emmett–Teller (BET) ใช้คำนวณหา Surface area และ Pore size โดยการทำให้ N_2 adsorption/desorption ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส โดยเครื่องมือ Autosorb-1 surface area analyzer

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION (Transmission Electron Microscope, TEM) เครื่องมือรุ่น JEOL 2010 Electron microscope โดยใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) แบบเทอร์มิออนิก ชนิด LaB₆ ทำงานที่ 200 keV ใช้ในการถ่ายภาพกำลังขยายสูงเพื่อหาขนาดของโลหะและการกระจายตัวของขนาดโลหะ (particle size distribution) บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ และใช้การทำ EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Unit) เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ
- Scanning Electron Microscope (SEM) ใช้เครื่องมือ JEOL JSM-5800 LV วิเคราะห์ที่ 15 kV เพื่อถ่ายภาพศึกษาโครงสร้าง, ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาและข้อผิดพลาดที่เตรียมได้ โดยการทำการ mapping และ EDX ดูการกระจายตัวของโลหะแต่ละชนิดบนขั้วไฟฟ้า

3.4.3 การเตรียมหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด

หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด หรือ MEA ประกอบด้วยเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และขั้วไฟฟ้า 2 ด้าน คือ แอโนดและแคโทด ซึ่งขั้วไฟฟ้าประกอบด้วย ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer)

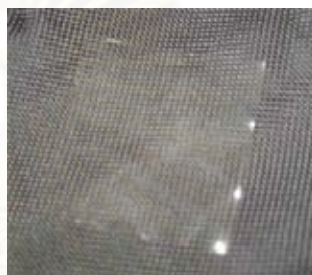
ในงานวิจัยนี้ ใช้กระดาษคาร์บอน (Toray carbon paper) เป็นชั้นแพร่ของแก๊ส โดยต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของกระดาษคาร์บอนก่อนนำไปใช้ และสำหรับชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้เตรียมโดยวิธีการพิมพ์ (Printing) ตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนกระดาษคาร์บอน

- การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [สุกัญญา, 2547]

ตัดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ขนาดประมาณ 6x6 ตารางเซนติเมตร รูปที่ 3.1 โดยในงานวิจัยนี้ใช้เยื่อแผ่นเมมเบรน Naffion 115 จากบริษัท Electrochem

1. นำเยื่อแผ่นแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อ่างควบคุมอุณหภูมิ
2. นำเยื่อแผ่นแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์

3. นำเยื่อแผ่นแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
4. นำเยื่อแผ่นแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อดังคลอไรด์ไอออน
5. นำเยื่อแผ่นออกมาวางบนผ้าสะอาดเช่น ผ้าสำลี และเก็บในโถดูดความชื้นเพื่อรอทำการอัดเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ต่อไป



รูปที่ 3.1 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

➤ **การปรับปรุงคุณภาพของกระดาษคาร์บอน [สุกัญญา, 2547]**

1. ตัดกระดาษคาร์บอนให้มีขนาดประมาณ 2.25x2.25 ตารางเซนติเมตร
2. นำกระดาษคาร์บอนแช่ลงในสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ความเข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 30 นาที
3. นำกระดาษคาร์บอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
4. เผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เก็บกระดาษคาร์บอนที่มีผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าต่อไป

➤ **การเตรียมขั้วไฟฟ้า [สุกัญญา, 2547]**

ในงานวิจัยนี้เตรียมขั้วไฟฟ้าขนาด 5 ตารางเซนติเมตร โดยมีร้อยละ 20 ของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน (1.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) การเตรียมขั้วไฟฟ้ามี่ด้วยกัน

หลายวิธี แต่วิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ การระบาย (Painting) ซึ่งต้องเตรียมหมึกคาร์บอน โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

1. ชั่งผงตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนใจแกนติกร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ใส่ในขวดที่มีฝาปิด
2. หยดสารละลายเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (EGDE) ลงในขวดข้างต้น 1 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดอย่างรวดเร็ว
3. นำขวดปิดฝาใส่ลงในอ่างอัลตราโซนิก (Ultra sonic bath) เป็นเวลา 10 นาที
4. หยดสารละลายเนฟิออนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักปริมาตร 0.35 มิลลิลิตร ลงในขวดตัวอย่าง เขย่าเบาๆ ขณะหยด
5. นำขวดตัวอย่างใส่ในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที
6. หยดสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ลงในขวดตัวอย่างปริมาตร 0.01 มิลลิลิตร
7. นำขวดตัวอย่างใส่ในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที

จากนั้นนำหมึกคาร์บอนมาระบายบนกระดาษคาร์บอนที่ได้ทำการปรับปรุงแล้ว ดังขั้นตอนต่อไปนี้

1. นำแผ่นกระดาษคาร์บอนวางบนแผ่นพลาสติก ใช้ฟู่กันจุ่มหมึกคาร์บอน ระบายลงบนกระดาษคาร์บอน ทิ้งให้แห้งแล้วจึงระบายซ้ำทำจนกระทั่งสารตัวอย่างหมด
2. นำชิ้นตัวอย่างที่ได้ไปอบที่ 30 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที
3. นำชิ้นตัวอย่างที่ได้ไปอบที่ 140 องศาเซลเซียส ในตู้อบเป็นเวลา 60 นาที
4. จะได้ขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เก็บขั้วไฟฟ้าไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งาน



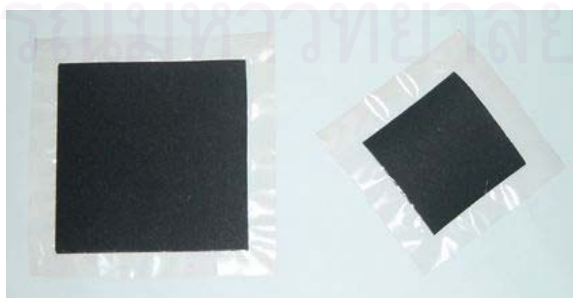
รูปที่ 3.2 ขั้วไฟฟ้าขนาด 5 ตารางเซนติเมตร

ขั้วไฟฟ้าที่ได้ สามารถนำไปตรวจสอบการกระจายตัวของโลหะและวิเคราะห์ธาตุบนขั้วไฟฟ้า โดยใช้เครื่องมือ Scanning Electron Microscope (SEM) และทำการยิง EDX เพื่อวิเคราะห์ธาตุ

➤ การประกอบ MEA (Membrane Electrode Assembly) [สุกัญญา, 2547]

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาความทนทานแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นเองในขั้วแอโนด สำหรับขั้วแคโทด ใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีโลหะแพลทินัมบนกระดาษคาร์บอนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จากบริษัท Electrochem มาใช้ในการประกอบ MEA

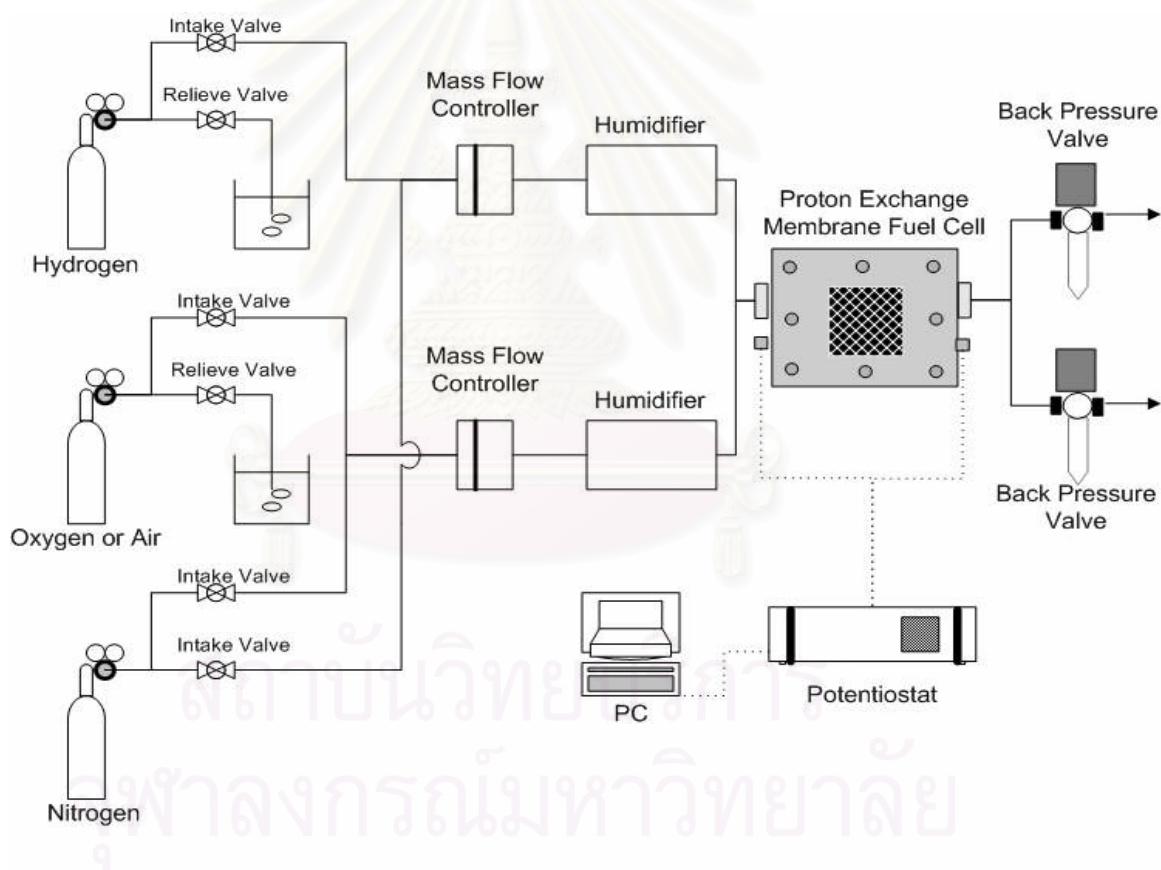
1. นำขั้วไฟฟ้าแอโนดที่เตรียมได้ และขั้วแคโทดมาประกบทั้งสองด้านของเยื่อแผ่นที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วในลักษณะแซนด์วิช (Sandwich) นำแผ่นพลาสติกกันความร้อนรองด้านนอกของขั้วไฟฟ้า ประกบอีกครั้งด้วยแผ่นเหล็ก
2. อัดด้วยความร้อน โดยใช้ความดัน 50 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 นาที
3. อัดด้วยความเย็น โดยใช้ความดัน 50 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 นาที
4. นำ MEA ที่เตรียมได้ (รูปที่ 3.3) ออกจากเครื่องอัดความร้อน นำมาหาลอย แยกโดยวัดความต้านทาน หาก MEA แดก จะมีความต้านทานเข้าใกล้ศูนย์
5. เก็บ MEA ที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบสมรรถนะ MEA ที่เตรียมได้ มีพื้นที่เกิดปฏิกิริยาเฉพาะด้านแอโนดเท่ากับ 5 ตารางเซนติเมตร



รูปที่ 3.3 หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด หรือ MEA

3.4.4 การทดสอบสมบัติในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell activity testing)

ในระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว (PEM single cell), ระบบการไหลของแก๊ส (Gas flow system), หน่วยควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller), ระบบให้ความชื้นกับแก๊ส (Humidifier), และเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์หสสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งได้แก่ เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และประเมินด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์โดยใช้โปรแกรม Electrochemical Spectroscopy (GPES) ดังแสดงในรูปที่ 3.4

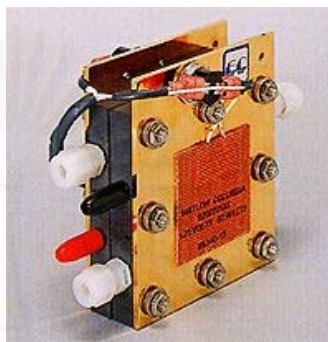


รูปที่ 3.4 แผนภาพจำลองระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

[พัฒน์พงษ์, 2545]

➤ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว (PEM single cell)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นเซลล์เชื้อเพลิงของบริษัท Electrochem. จากประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น FC05-01SP-REF ดังรูปที่ 3.5

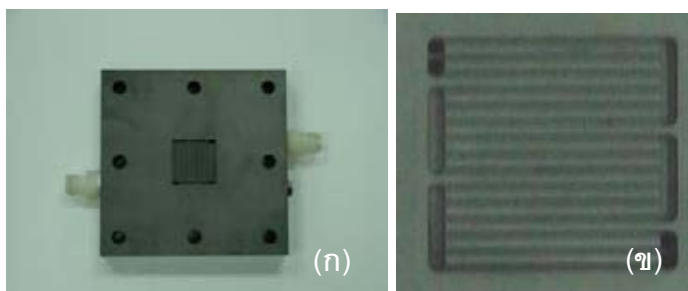


รูปที่ 3.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน มีส่วนประกอบสำคัญคือ

- หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ดังที่กล่าวในหัวข้อ 3.4.3
- แผ่นสะสมกระแสและการไหลของแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิง (Flow field plate) ทำจากแกรไฟต์ มีช่องทางการไหลของแก๊สอยู่บริเวณขั้วไฟฟ้า ลักษณะการไหลของช่องทางการไหลของแก๊ส แสดงดังรูปที่ 3.6 ภายนอกมีข้อต่อเทฟลอน (Teflon) สำหรับข้อต่อแก๊สขาเข้าและขาออก มีขั้วต่อสำหรับใช้วัดค่ากระแสและความต่างศักย์ที่ได้ พร้อมช่องใส่เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) เพื่อใช้วัดอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง และด้านนอกจะมีแผ่นโลหะประกบอีกชั้นหนึ่ง โดยมีแผ่นให้ความร้อนติดอยู่ทั้งสองข้าง เพื่อทำหน้าที่ให้ความร้อนแก่เซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งแผ่นให้ความร้อนจะต่อกับส่วนควบคุมอุณหภูมิเพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง

ประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดเข้ากับแผ่นสะสมกระแสด้วยแรง 40 lb f



รูปที่ 3.6 (ก) แผ่นสะสมกระแสและการไหลของแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิง
(ข) ช่องทางการไหลของแก๊ส

➤ ระบบการไหลของแก๊ส (Gas flow system)

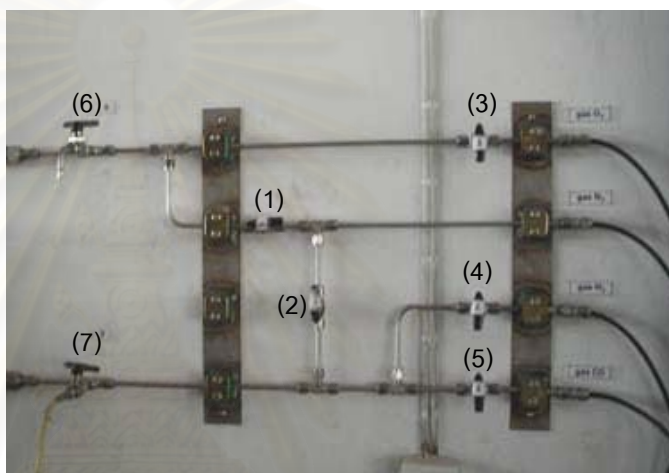
ระบบการไหลของแก๊ส มีส่วนประกอบดังนี้

- ถังแก๊ส ซึ่งประกอบด้วย
 - แก๊สไฮโดรเจน ใช้เป็นเชื้อเพลิงบริสุทธิ์ด้านแอโนดในระบบ เซลล์เชื้อเพลิง
 - แก๊สผสมไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ppm เป็นเชื้อเพลิงเพื่อจุดประสงค์ในงานวิจัยนี้
 - แก๊สออกซิเจน ใช้เป็นเชื้อเพลิงด้านแคโทด, และ
 - แก๊สไนโตรเจน ใช้ในการไล่แก๊ส (purge) ในระบบ

และแก๊สทุกถังจะติดตั้งเครื่องควบคุมความดันแก๊ส (Pressure Regulator) การปรับความดันโดยหมุนตัวปรับความดันทวนเข็มนาฬิกาเพื่อลดความดัน และหมุนตามเข็มนาฬิกาเพื่อเพิ่มความดันของแก๊ส

- เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สของบริษัท MKS Instrument รุ่น MKS Type M100B จากประเทศสหรัฐอเมริกา โดยจะติดตั้งเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สไว้ถัดจากวาล์วเข้า มี 2 เครื่องสำหรับแก๊สขาเข้าทางด้านแอโนดและแคโทด จากนั้นต่อกับเครื่องกรองอนุภาคขนาด 0.5 ไมครอนเมตร ตั้งค่าและอ่านค่าอัตราการไหลจากเครื่องวัดอัตราการไหลแบบ 4 ช่องควบคุม รุ่น MKS Type 247D Four-Channel Readout

- ชุดวาล์วขาเข้า (Intake valve) และวาล์วขาออก (Relieve valve) ประกอบด้วย 7 ตัว ดังรูปที่ 3.7 วาล์ว อยู่ในตำแหน่งระหว่างถังแก๊สกับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยวาล์วขาเข้ามี 5 ตัวทำหน้าที่ป้องกันการไหลย้อนกลับของแก๊สในกรณีที่ความดันในระบบมากกว่าภายในถังแก๊สและช่วยป้องกันการปะปนกันของแก๊ส และวาล์วขาออกมี 2 ตัวทำหน้าที่ช่วยลดความดันภายในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส โดยวาล์วทั้งหมดเป็น Ball valve ขนาด $\frac{1}{4}$ นิ้ว



รูปที่ 3.7 ชุดวาล์วขาเข้า และวาล์วขาออก

ชุดของวาล์วประกอบด้วย

- (1) วาล์วขาเข้าของแก๊สไนโตรเจนด้านแคโทด
- (2) วาล์วขาเข้าของแก๊สไนโตรเจนด้านแอโนด
- (3) วาล์วขาเข้าของแก๊สออกซิเจนด้านแคโทด
- (4) วาล์วขาเข้าของแก๊สไฮโดรเจนด้านแอโนด
- (5) วาล์วขาเข้าของแก๊สไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ppm ด้านแอโนด
- (6) วาล์วขาออกของแก๊สออกซิเจนหรือไนโตรเจนด้านแคโทด
- (7) วาล์วขาออกของแก๊สไฮโดรเจนหรือไนโตรเจนด้านแอโนด

➤ **หน่วยควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller)**

หน่วยควบคุมอุณหภูมิทำหน้าที่ควบคุมการจ่ายไฟให้ตัวทำความร้อนใน 3 ส่วน ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงและส่วนระเหยน้ำ 2 ตัว ซึ่งแผงควบคุมจะใช้คอมพิวเตอร์ในการสั่งงานในส่วนระเหยน้ำทั้ง 2 ตัวโดยผ่านโปรแกรม Lab-View version 5.1

➤ **ระบบให้ความชื้นกับแก๊ส (Humidifier)**

ระบบให้ความชื้นกับแก๊ส ทำหน้าที่เพิ่มความชื้นให้แก๊สก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากความชื้นเป็นปัจจัยสำคัญต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่น แลกเปลี่ยนโปรตอน

➤ **เครื่อง Potentiostat/Galvanostat**

เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 ของบริษัท AUTOLAB ดังรูปที่ 3.8 ใช้ศึกษาเคมีไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ โดยใช้ในการป้อนความต่างศักย์ตั้งแต่ 1.0 ถึง 0.1 โวลต์และวัดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง และควบคุมด้วยโปรแกรม GPES



รูปที่ 3.8 เครื่อง Potentiostat/Galvanostat

➤ ขั้นตอนการทดลองเพื่อวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ขั้นตอนก่อนการทดลอง

1. ตรวจสอบวาล์วขาเข้า-ออก (วาล์วหมายเลข 1-7 รูปที่ 3.7) ของแก๊สแต่ละชนิดให้ปิด-เปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการ เพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สชนิดต่างๆ และวาล์วขาออกให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ ในหน่วยทดสอบให้อยู่ในสภาพพร้อมทำการทดลอง
3. ตรวจสอบระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำของระบบให้สูงขึ้น โดยดูจากส่วนจัดหาน้ำให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม
4. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด
5. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 2 ขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ว่าให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
6. ตรวจสอบเทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ
7. เปิดเครื่องตรวจแก๊สไฮโดรเจนเพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในกรณีที่เกิดการรั่วของแก๊สไฮโดรเจน
8. เปิดสวิตช์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 15 นาทีก่อนทำการทดลอง
9. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง พร้อมเปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
10. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมอุณหภูมิภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเปิดโปรแกรม Lab-view เพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในส่วนระเหยน้ำ ตั้งค่าอุณหภูมิ ตามต้องการ (ในงานวิจัยนี้ตั้งค่า 60 องศาเซลเซียส) และกดปุ่ม start ที่โปรแกรม
11. เปิดสวิตช์ที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตช์หลัก (Main Switch) แล้วจึงเปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงตามต้องการ (ในงานวิจัยนี้ตั้งค่า 60 องศา

เซลเซียส) และเปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวภายในหน่วยทดสอบ เซลล์เชื้อเพลิง รวจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้

12. ทำการป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบก่อนด้วยสาเหตุดังนี้

- เพื่อเป็นการไล่สิ่งสกปรกที่ตกค้างอยู่ภายในหน่วยทดสอบออกก่อน
- เพื่อตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายในหน่วยทดสอบ
- เพื่อใช้วัดค่าความชื้นภายในแก๊สก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงที่ส่วนวัดความชื้น

โดยตั้งค่าอัตราการไหลที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส 200 sccm ที่ทั้ง 2 ด้าน คือ Channel 1 (แคโทด) และ Channel 2 (แอโนด) และทำการเปิดวาล์วหมายเลข 1 และ 2 โดยตรวจสอบให้แน่ใจว่าวาล์ว 3-7 อยู่ในตำแหน่งปิด และเปิดแก๊สไนโตรเจนที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกเท่ากับ 20 psi

13. รวจนอุณหภูมิของระบบได้ตามที่ตั้งค่าไว้ ใช้เวลาประมาณ 30 นาที

ขั้นตอนการทดลอง

การศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ในรูปแบบการศึกษาโพลาร์ไรเซชัน โดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono methods (interval time > 0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Amperometry แล้วจึงตั้งค่าความต่างศักย์ (ตั้งได้สูงสุด 10 ค่า ตั้งแต่ 0.90-0.10 โวลต์) เพื่อให้เครื่องวัดค่ากระแสจากเซลล์เชื้อเพลิง นำผลการทดลองไปสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและความต่างศักย์

1. เมื่อได้อุณหภูมิตามที่ตั้งไว้แล้ว จึงปิดสวิตช์ของเครื่องอัตราการไหลของแก๊ส ทั้ง 2 ช่อง ปิดวาล์วหัวถังของแก๊สไนโตรเจน, ปิดวาล์ว 1 และ 2, และเปิดวาล์ว 6 และ 7 เพื่อลดความดันภายในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (รวจนกระทั่งเกจที่วัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊ส, วาล์ว 6 และ 7)

2. ตั้งค่าอัตราการไหลของช่องที่ 1 สำหรับแก๊สออกซิเจน และช่องที่ 2 สำหรับแก๊สไฮโดรเจน ที่ 100 sccm
 3. เปิดวาล์ว 3 และ 4 (สำหรับการทำปฏิกิริยาแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนบริสุทธิ์)
 4. เปิดแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกเท่ากับ 20 psi
 5. เปิดสวิตช์ของเครื่องอัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 ช่อง แก๊สทั้งสองจะเข้าสู่ระบบเซลล์เชื้อเพลิง
 6. รอจนกระทั่งความต่างศักย์ในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มีค่าคงที่ กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งเปิดที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat จึงกดปุ่ม start ที่โปรแกรม GPES เพื่อเริ่มบันทึกค่ากระแส ณ ที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ ที่ตั้งไว้
 7. เมื่อเสร็จสิ้นการวัดค่ากระแสที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผลการทดลองที่ได้
- ** สำหรับการทดลองในระบบที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ ใช้แก๊สผสมไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ppm แทนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ และในข้อ 3. ใช้วาล์ว 5 แทนวาล์ว 4

ขั้นตอนภายหลังการทดลอง

1. ปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่หัวถังแก๊สทุกถัง
2. ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัว (วาล์ว 1-5) และค่อยๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว (วาล์ว 6 และ 7) เพื่อลดความดันจากแก๊สที่ค้างอยู่ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยที่วาล์วขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งเกจที่วัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำในลักษณะเดียวกัน
3. เมื่อลดความดันในท่อแก๊สหมด จึงทำการปิดวาล์วขาออก 7 และ 8
4. ปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า

5. ปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งไฟฟ้า แล้วจึงปิดสวิตช์หลัก
6. กดปุ่ม Stop ที่โปรแกรม Lab-View ที่ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในส่วนระเหยน้ำ แล้วจึงปิดโปรแกรม
7. ปิดโปรแกรม GPES แล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ ต่อจากนั้นจึงปิดสวิตช์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อศึกษาหาภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (ภายใต้ภาวะบรรยากาศ, อุณหภูมิ และเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน เพื่อหาภาวะการเผาที่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคุณภาพดี) จากนั้นนำภาวะการเตรียมที่เหมาะสมมาทำการเตรียมโลหะผสมแพลทินัม ศึกษาสมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าแอโนดของหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) ที่มีความทนทานแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนเข้ามาในกระแสเชื้อเพลิงในระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

4.1 ตัวรองรับ

การทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนใช้ตัวรองรับคาร์บอน และในงานวิจัยทั่วไปมักใช้คาร์บอน Vulcan XC-72® ซึ่งมีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 135 ตารางเมตรต่อกรัม [Zhang et al., 2004] และสำหรับงานวิจัยนี้ใช้คาร์บอนใจแกนติก (Gigantic) ซึ่งมีพื้นที่ผิว 729.03 ตารางเมตรต่อกรัม และมีการปรับปรุงคุณภาพของตัวรองรับโดยการทำความร้อนโดยนำคาร์บอนใจแกนติกไปเผาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสทำให้มีพื้นที่ผิว BET เพิ่มขึ้นเป็น 793.65 ตารางเมตรต่อกรัม ทั้งนี้เนื่องจากการเผาเป็นการไล่สิ่งปลอมปนที่เกาะบนผิวหน้าของตัวรองรับคาร์บอน

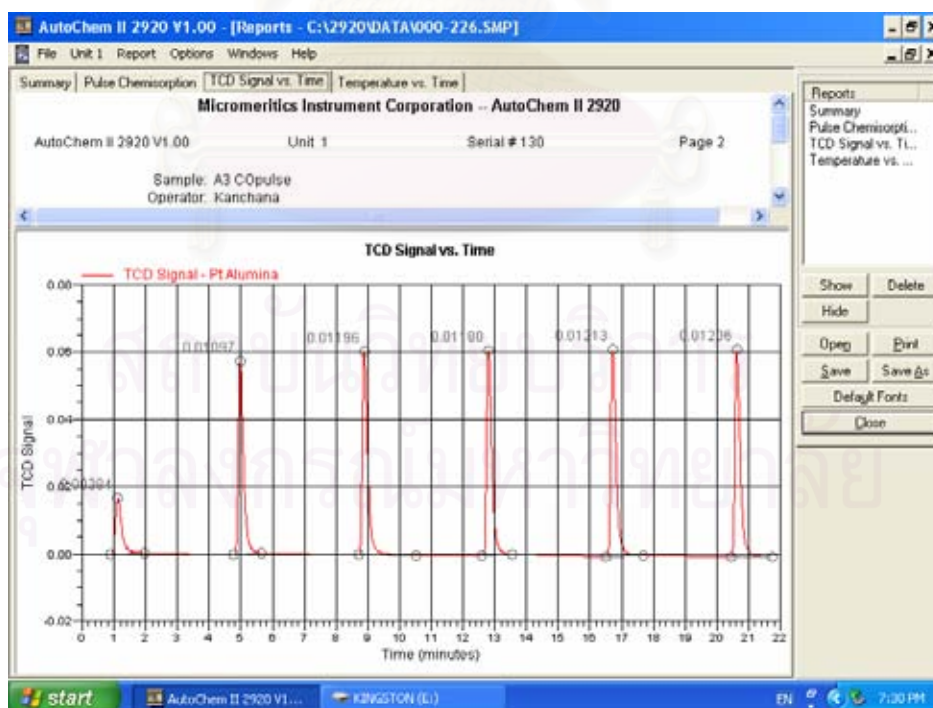
4.2 การหาภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ในขั้นตอนการเผาและการรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนที่สำคัญขั้นตอนหนึ่งในการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีผลถึงประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิง [Olivera et al., 2003] ดังนั้นการทดลองในหัวข้อนี้ทำการเตรียมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน โดยวิธีเตรียมแบบฝังโดยตรง และทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาโดยการเผาภายใต้บรรยากาศ, อุณหภูมิ และเวลาที่ต่างกันดังแสดงในตารางที่ 3.3 ทำการวิเคราะห์สมบัติด้วยการทดสอบการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ด้วยแก๊สไฮโดรเจน โดยแบ่งขั้นตอนในการหาสภาวะที่เหมาะสมดังแสดงในหัวข้อต่อไป

4.2.1 การศึกษาผลของบรรยากาศในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ภายหลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีฝังโดยตรง นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาในเตาเผา (ภายใต้บรรยากาศอากาศ) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง ทำการเปรียบเทียบกับเผาภายใต้บรรยากาศเฉื่อย และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเครื่อง Micromeritics AutoChem II ด้วยวิธี Pulse Chemisorption ให้กราฟลักษณะดังรูปที่ 4.1 ซึ่งบอกถึงปริมาณแก๊สที่ทำปฏิกิริยาในแต่ละพัลส์ (pulse) และผลการวิเคราะห์จากเครื่องมือนี้สามารถคำนวณให้ข้อมูลออกมา 4 ชุด ได้แก่ ปริมาตรสะสมของแก๊ส (Cumulative volume, mL/g STP), ร้อยละการกระจายตัวของโลหะ (% Dispersion), พื้นที่ผิวของโลหะ (Metal surface area, m^2/g metal) และขนาดอนุภาคของโลหะ (Active particle diameter, nm) ผลการทดลองที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลการทดลองที่ได้จากการทำ Pulse chemisorption

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากวิธี Pulse Chemisorption ของ 20 wt.% Pt/C ที่บรรยากาศการเผาต่างๆกันที่ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับไม่เผา

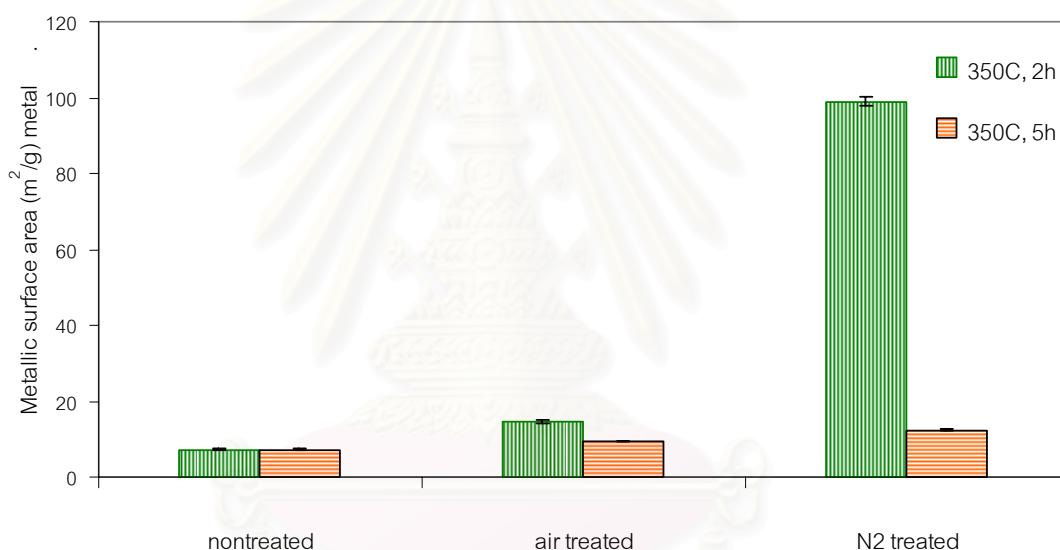
	ปริมาตรสะสม ของแก๊ส (mL/g STP)	ร้อยละการกระจาย ตัวของโลหะ (%)	พื้นที่ผิวของโลหะ (m ² /g)	ขนาดอนุภาค โลหะ (nm)
(ไม่เผา)	0.56	2.93	7.24	38.63
อากาศ	1.36	5.92	14.63	19.12
ไนโตรเจน	4.60	40.08	98.98	2.83

จากตารางที่ 4.1 ค่าของร้อยละการกระจายตัวของโลหะ (% Metal Dispersion) บอกร่องการกระจายตัวของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับ ตัวเลขมีค่ามากคือโลหะมีการกระจายตัวดีบนตัวรองรับนั้น ซึ่งสามารถตรวจสอบโดยภาพถ่ายของ TEM และ SEM สำหรับปริมาตรสะสมของแก๊สและพื้นที่ผิวของโลหะมีความสัมพันธ์กัน โดยถ้ามีพื้นที่ผิวของโลหะมาก จะมีปริมาตรสะสมของแก๊สมากตามไปด้วย สำหรับขนาดของอนุภาคโลหะนั้นจะแปรผกผันกับค่าของข้อมูลใน 3 ชุดแรก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะสามารถเข้าไปเกาะอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับได้ดี ทำให้มีการกระจายตัวของโลหะที่ดี และการที่โลหะมีขนาดเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับแก๊สได้มากกว่าโลหะที่มีขนาดใหญ่ ความสัมพันธ์ของผลข้อมูลทั้งสี่ชุดที่ได้มานำเสนอในรูปของกราฟแท่งเพื่อให้ง่ายในการทำความเข้าใจถึงแนวโน้มของข้อมูลที่ได้จากการทดลองของหัวข้อนี้และหัวข้อต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 4.2 -4.4

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เผา, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาในบรรยากาศของอากาศ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาทำให้โลหะมีขนาดอนุภาคเล็กลง และมีปริมาตรสะสมของแก๊สเพิ่มมากขึ้น โดยการเผาในไนโตรเจนให้ค่าปริมาตรสะสมของแก๊ส, ร้อยละการกระจายตัวของโลหะ, พื้นที่ผิวของโลหะ และขนาดอนุภาคโลหะที่ดีกว่า เนื่องจากขั้นตอนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาทำขึ้นเพื่อทำความสะอาดผิวหน้าของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ เพราะหลังจากขั้นตอนการเตรียมอาจมีสิ่งปลอมปนหรือหมู่ฟังก์ชันบางหมู่ที่ต้องใช้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าบรรยากาศในการกำจัด เช่น หมู่คาร์บอนิล, หมู่คาร์บอนิล (carbonyl group), หมู่แลคโตน (lactone group) เป็นต้น [Guerrero-Ruiz et al., 1998] การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศอากาศซึ่งมีออกซิเจนอยู่ด้วย ทำให้ตัว

รองรับคาร์บอนสามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้สูญเสียตัวรองรับบางส่วนไป หรือออกซิเจนอาจทำให้โลหะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโลหะออกไซด์ได้ ซึ่งอาจมีผลต่อการนำไฟฟ้าเมื่อนำมาใช้เป็นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าต่อไป

จากนั้นทำการทดลองโดยเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะอื่นเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลอง โดยเปลี่ยนเป็นการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 5 ชั่วโมง และเพื่อให้เข้าใจได้ง่ายจะรายงานผลการทดลองด้วยข้อมูลชุดของพื้นที่ผิวของโลหะ ในลักษณะกราฟแท่ง พบว่าได้ผลการทดลองเป็นแนวโน้มเดียวกันคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนให้พื้นที่ผิวของโลหะสูงกว่า และเวลาในการเผาที่ 2 ชั่วโมงดีกว่าการเผาที่ 5 ชั่วโมง ซึ่งการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาต่างกัน จะนำมาอธิบายในหัวข้อ 4.2.3 ต่อไป

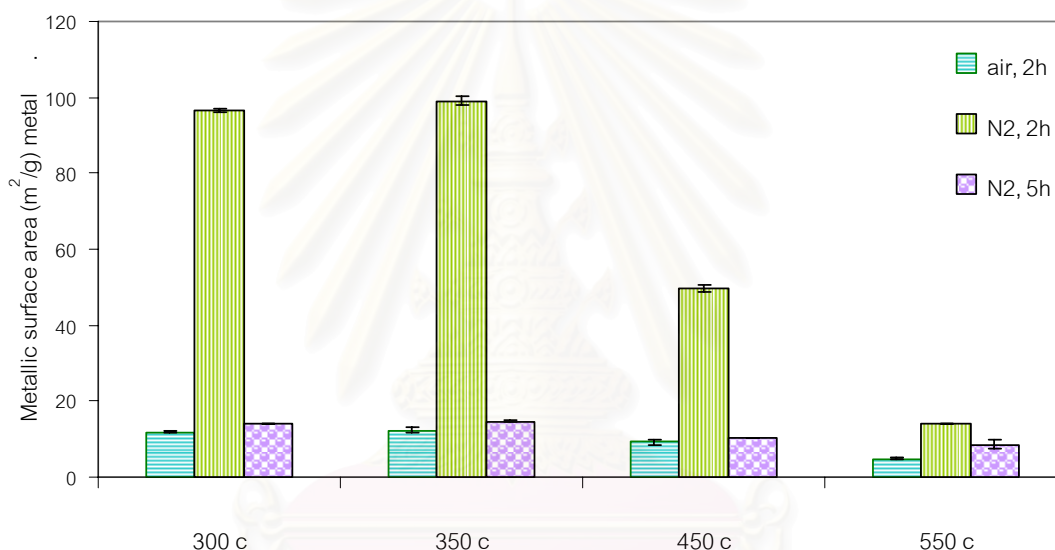


รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยการดูดซับทางเคมีเพื่อศึกษาผลของบรรยากาศในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 300, 350, 450 และ 550 องศาเซลเซียส ในภาวะต่างๆ คือ เผาในอากาศ 2 ชั่วโมง, เผาในแก๊สไนโตรเจน 2 และ 5 ชั่วโมง เพื่อเปรียบเทียบ จากผลการทดลองพบว่า การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ทำให้คาร์บอนเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ อุณหภูมิสูงเกินกว่า 650 องศาเซลเซียสทำให้คาร์บอนเกิดการเผาไหม้และสลายตัวได้

จากกราฟรูปที่ 4.3 เมื่อพิจารณาการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาให้สมบัติในการดูดซับทางเคมีดีขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ การเผาจาก 300 ไปเป็น 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างภายในรูพรุนของคาร์บอนและโครงสร้างของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปเป็น 450 องศาเซลเซียสพบว่าพื้นที่ผิวของโลหะมีค่าลดลง และขนาดของอนุภาคมีค่าเพิ่มขึ้น (ภาคผนวก ค) เนื่องจากมีการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเมื่อถึงสิ้นสุดการให้ความร้อน ตัวรองรับและโลหะเกิดการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วและโลหะมีแนวโน้มที่สามารถเกิดการรวมตัวเป็นก้อนขึ้นได้ ทำให้พื้นที่ผิวของโลหะมีค่าลดลง

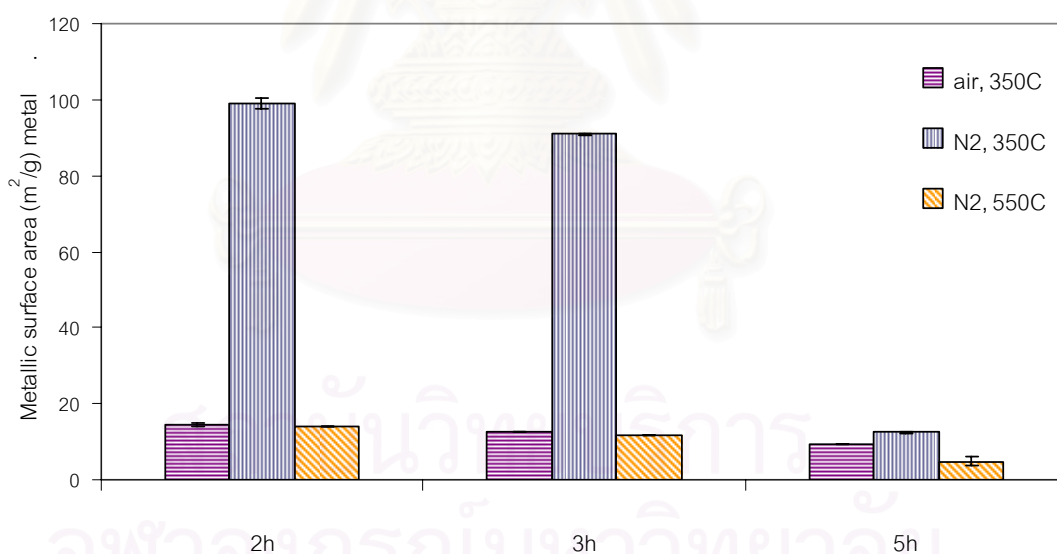


รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยการดูดซับทางเคมีเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

และเมื่อเปลี่ยนภาวะการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเผาในไนโตรเจน พบว่า ให้ค่าพื้นที่ผิวของโลหะสูงกว่าเผาในอากาศ ให้ผลสอดคล้องกับหัวข้อ 4.2.1 เนื่องจากการเผาในไนโตรเจนไม่ทำให้สูญเสียตัวรองรับไปเมื่อเทียบกับเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศ และเมื่อเพิ่มเวลาเผาเป็น 5 ชั่วโมง ก็ยังพบว่าให้แนวโน้มผลการทดลองเป็นไปในทิศทางเดียวกัน คือ การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียสให้ผลการดูดซับทางเคมีที่ดีที่สุด แต่เมื่อเพิ่มเวลาการเผาจะทำให้พื้นที่ผิวของโลหะลดลง ซึ่งได้ศึกษาผลของเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในหัวข้อถัดไป

4.2.3 การศึกษาผลเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ในหัวข้อนี้ศึกษาเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2, 3 และ 5 ชั่วโมง ในภาวะต่างๆ กันคือ เผาในอากาศที่ 350 องศาเซลเซียส และเผาในไนโตรเจนที่ 350 และ 550 องศาเซลเซียส เพื่อเปรียบเทียบ ผลการทดลองดังรูปที่ 4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาในอากาศ 350 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 เป็น 3 ชั่วโมงทำให้พื้นที่ผิวของโลหะลดลงเล็กน้อย และเมื่อเพิ่มเวลาการเผาเป็น 5 ชั่วโมงยิ่งส่งผลให้ค่าลดลงอย่างมาก เนื่องจากการให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานานทำให้รูพรุนภายในคาร์บอนหายไปและทำให้อนุภาคโลหะเข้ามาใกล้กันมากขึ้น (สามารถตรวจสอบได้จากภาพถ่าย SEM ในหัวข้อ 4.2.5) จึงทำให้พื้นที่ผิวของโลหะมีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับเผาที่ 550 องศาเซลเซียส หรือเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสให้ผลของเวลาในการเผาเป็นแนวโน้มเช่นเดียวกัน โดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2 ชั่วโมงให้ผลการทดลองต่างจาก 3 ชั่วโมงเล็กน้อย และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาในไนโตรเจนที่ 350 องศาเซลเซียส ให้ผลที่ดีที่สุด และสอดคล้องกับการศึกษาในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์หีสสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยการดูดซับทางเคมีเพื่อศึกษาผลของเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของภาวะบรรยากาศ, อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศไนโตรเจน ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ให้ผลของการดูดซับทางเคมีด้วยแก๊สไฮโดรเจน คือ ปริมาตรสะสมของแก๊ส,

ร้อยละการกระจายตัวของโลหะ, พื้นที่ผิวของโลหะ และขนาดอนุภาคของโลหะที่ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับภาวะการเผาอื่น ๆ ที่ได้เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ ดังนั้นจะได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาในภาวะนี้ไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนในหัวข้อต่อไป เพื่อปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสมบัติที่ดีที่สุด

4.2.4 การศึกษาผลของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้สารประกอบอื่นที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกพร้อมกับไฮโดรเจน เพื่อให้โลหะที่เกาะอยู่บนตัวเร่งรับเปลี่ยนจากสารประกอบอื่นไปอยู่ในรูปธาตุ [วิทยา, 2534] ในงานวิจัยนี้ทำการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตร ต่อนาที [สุกัญญา, 2547] และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านและไม่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยวิธี Pulse chemisorption ที่ผ่านการเผาและรีดิวซ์แก๊สไฮโดรเจน

	ปริมาตรสะสม ของแก๊ส (mL/g STP)	ร้อยละการกระจาย ตัวของโลหะ (%)	พื้นที่ผิวของ โลหะ (m ² /g)	ขนาดอนุภาค โลหะ (nm)
(ไม่เผา)	0.56	2.93	7.24	38.63
ไนโตรเจน 350°C, 2h	4.60	40.08	98.98	2.83
ไนโตรเจน 350°C, 2h + H ₂ 400°C, 2h	13.20	64.75	169.21	2.08

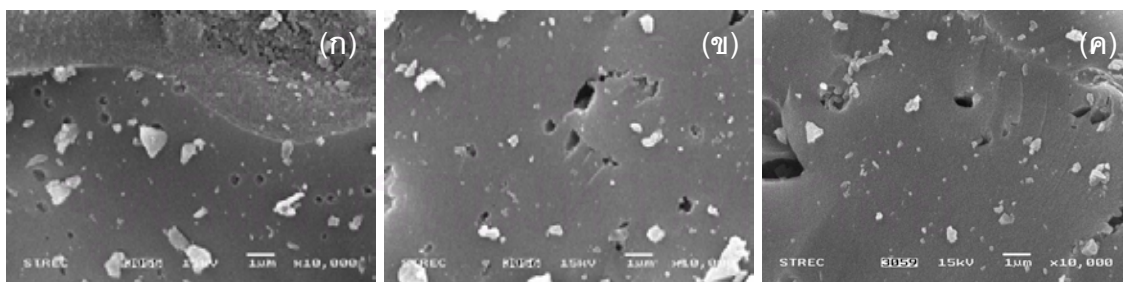
การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนช่วยปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น โดยอนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กลงจาก 2.83 นาโนเมตร เป็น 2.08 นาโนเมตรทำให้พื้นที่ผิวของโลหะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 169.21 ตารางเมตรต่อกรัมของโลหะ และร้อยละการกระจายตัวของโลหะเพิ่มขึ้นถึง 64.75 และได้ทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาจากบริษัท Electrochem และงานวิจัยที่ผ่านมา แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่า งานวิจัยนี้มีการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ให้มีความดี เป็นภาวะที่เหมาะสมในการใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมต่อไป

ตาราง 4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยวิธี Pulse chemisorption ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้ว เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาและตัวเร่งปฏิกิริยาจาก บริษัท Electrochem

	ปริมาตรสะสม ของแก๊ส (mL/g STP)	ร้อยละการกระจาย ตัวของโลหะ (%)	พื้นที่ผิวของ โลหะ (m ² /g)	ขนาดอนุภาค โลหะ (nm)
งานวิจัยนี้ (ไนโตรเจน 350°C, 2h + H ₂ 400°C, 2h)	13.20	64.75	169.21	2.08
H ₂ 250°C, 4h + 350°C, 1h [สุกัญญา, 2547]	13.09	56.97	140.70	1.99
Electrochem Co.	12.27	53.38	131.85	2.12

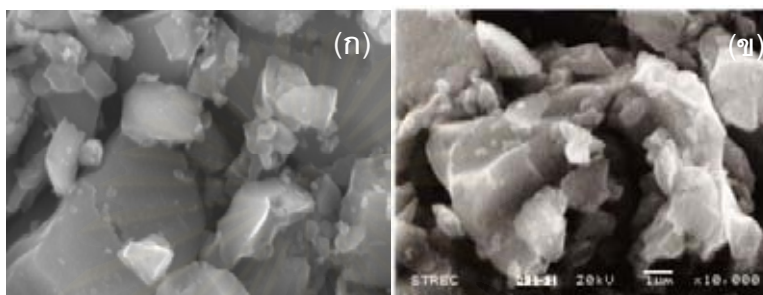
4.2.5 การศึกษาลักษณะผลึก, การกระจายตัว และขนาดของโลหะ

ในการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนโดยการถ่ายภาพใช้เครื่องมือ JEOL JSM-5800 LV (SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับและโลหะเมื่อเผาที่ภาวะบรรยากาศต่างกัน ดังรูปที่ 4.5 (ก)-(ค) โดยอนุภาคสีขาวคือโลหะแพลทินัมและสีดำคือตัวรองรับคาร์บอน

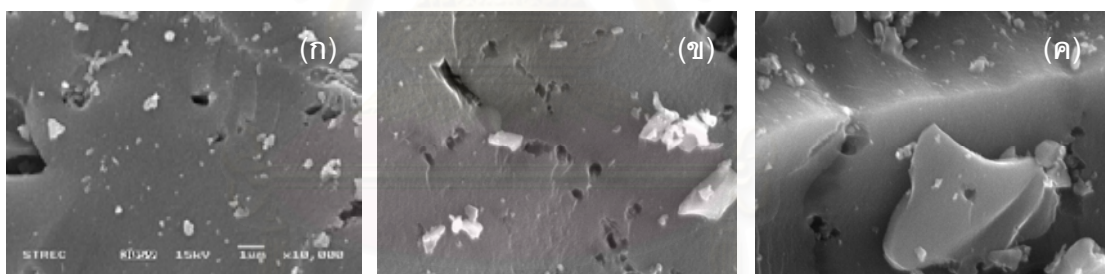


รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายจากเครื่องมือ SEM ของ 20%wt. Pt/C (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีเตรียมวิธีแบบฝังโดยตรง ไม่ผ่านการเผา (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในอากาศ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในแก๊สไนโตรเจน, อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนที่เผาในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนให้ขนาดเล็กกว่าไม่เผาและเผาในอากาศ และจากการถ่ายภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นคือ 450 และ 550 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.6(ก) และ (ข) ที่กำลังขยายเท่ากัน พบว่าแพลทินัมมีการจับตัวกันเป็นก้อนที่ใหญ่ขึ้น เป็นผลทำให้มีพื้นที่ในการเร่งปฏิกิริยาน้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาการดูดซับทางเคมี



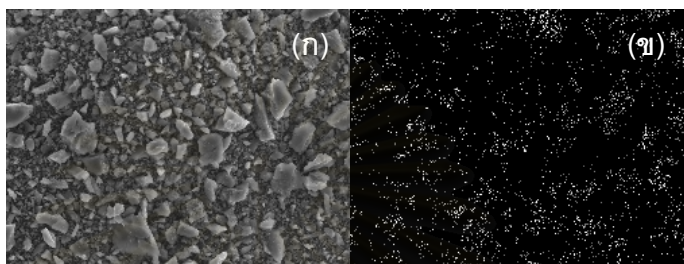
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของ 20%wt. Pt/C ที่ถูกเผาในบรรยากาศไนโตรเจนด้วยอุณหภูมิ (ก) 450 (ข) 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กำลังขยาย 10,000 เท่า



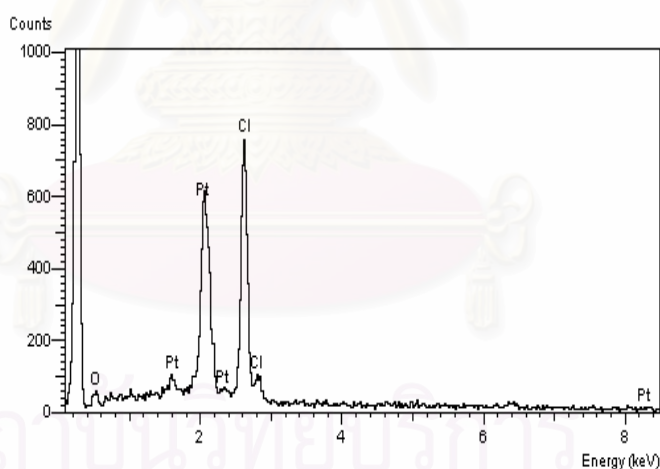
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของ 20%wt. Pt/C ที่ถูกเผาในบรรยากาศไนโตรเจนด้วยอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (ก) 2 (ข) 3 (ค) 5 ชั่วโมง กำลังขยาย 10,000 เท่า

และเมื่อเปรียบเทียบการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.7 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเผาเป็นเวลานานจะมีสภาพรูพรุนของตัวรองรับที่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งส่งผลกระทบต่อภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ซึ่งให้ผลสอดคล้องเมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการศึกษาการดูดซับทางเคมีเช่นกัน

จากนั้นได้ทำการศึกษาการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 4.8 ภาพ (ก) คือภาพผิวหน้าของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า และภาพ (ข) แสดงการทำ mapping ของภาพทางด้านซ้าย โดยจุดสีขาวบนพื้นดำคือโลหะแพลทินัม พบโลหะแพลทินัมกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนตัวรองรับคาร์บอน และทำ EDX เป็นการวิเคราะห์ธาตุเพื่อยืนยันการมีโลหะแพลทินัมในตำแหน่งต่างๆบนตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 4.10

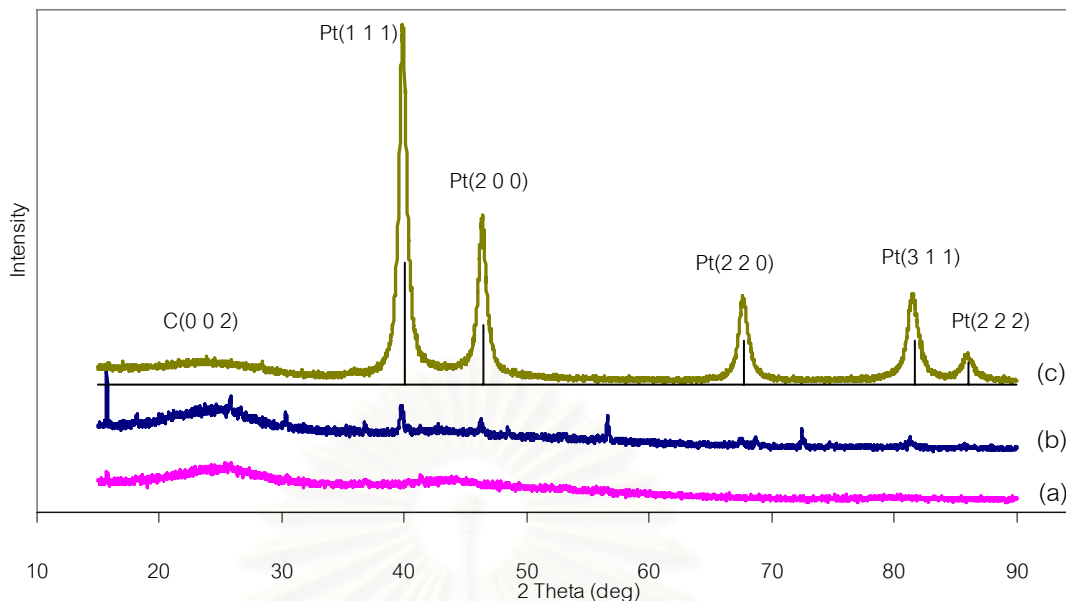


รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ศึกษาการกระจายตัวของแพลทินัม (ก) ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) ตำแหน่งของแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา กำลังขยาย 500 เท่า



รูปที่ 4.9 EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

นอกจากการศึกษาดูระดับทางเคมีแล้ว ขนาดและลักษณะผลึกของโลหะแพลทินัมก็มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นจึงทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วย เอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD-pattern) โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีฝังโดยตรง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยการเผาในอากาศและในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนแล้วนำไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน ได้ผลดังรูปที่ 4.10

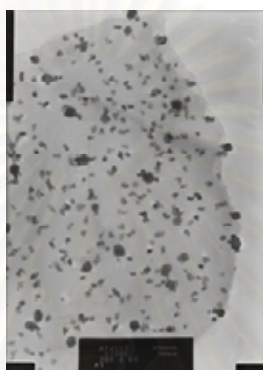


รูปที่ 4.10 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C 20 wt% ภายใต้ภาวะการเผาต่างๆ
(a) ไม่เผา, (b) เผาในอากาศ และ (c) เผาในไนโตรเจนและรีดิวส์ไฮโดรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนมีโครงสร้างผลึกของตัวรองรับคาร์บอนไอแกนติกที่ตำแหน่งประมาณ 25 องศา ในระบบการจัดเรียงตัวแบบ C(0 0 2) และโลหะแพลทินัมมีระบบการจัดเรียงตัว 5 ระนาบ ได้แก่ Pt(1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) และ (2 2 2) แบบ face centered cubic (fcc)

ผลจาก XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาภายใต้แก๊สไนโตรเจนและรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน มีความเป็นผลึกของโลหะมากกว่าอีก 2 ตัวอย่าง โดยมีการจัดเรียงในระบบ (1 1 1) มากที่สุด การจัดเรียงตัวของอะตอมมีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา การจัดเรียงตัวแบบ (1 1 1) อะตอมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่าการจัดเรียงตัวแบบ (2 0 0) ดังนั้น การจัดเรียงแบบ (1 1 1) จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการจัดเรียงตัวแบบ (2 0 0) [Lipkowski, 1998] ขนาดของผลึกโลหะในแต่ละระบบสามารถคำนวณได้จากสมการ Debye-Scherrer (สมการ 3.1) ผลึกโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนในระบบ (1 1 1) มีขนาด 2.09 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับการเผาในอากาศและไม่เผามีขนาด 18.64 และ 33.48 นาโนเมตร ซึ่งได้ผลต่างจากการดูดซับทางเคมีเล็กน้อย

ทั้งนี้การศึกษาขนาดผลึกโลหะ มักใช้การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ทรานสมิซชัน (TEM) ทำการถ่ายภาพกำลังขยายสูง 1 ล้านเท่า ดังรูปที่ 4.11 และ สุ่มนับขนาดของโลหะ (จุดสีดำ) เป็นจำนวน 150 ตำแหน่ง พบว่าขนาดของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และเผาในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 2.16 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโลหะด้วย Hydrogen Chemisorption และ XRD พบว่าผลการทดลองที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.11 TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบขนาดโลหะแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธีวิเคราะห์ต่างๆ

สภาวะในการเผา	Pulse Chemisorption (นาโนเมตร)	XRD (นาโนเมตร)		TEM (นาโนเมตร)
		Pt(1 1 1)	Pt(2 2 0)	
(ไม่เผา)	38.63	33.48	33.86	30.23
อากาศ 350°C, 2h	19.12	18.64	18.44	-
ไนโตรเจน 350°C, 2h + ไฮโดรเจน 400°C, 2h	2.08	2.09	2.11	2.16

ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับงานวิจัยนี้ในหัวข้อต่อไป จึงเตรียมโดยวิธีฝังโดยตรง แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงทำการทดสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิด

เมื่อได้ภาวะการเตรียมที่เหมาะสมแล้ว จึงทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โดยโลหะที่ใช้คือ รูทีเนียม (Ru), พาลลาเดียม (Pd), ดีบุก (Sn) และโมลิบดีนัม (Mo) ในสัดส่วนต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.8-3.11 และทำการศึกษาสมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

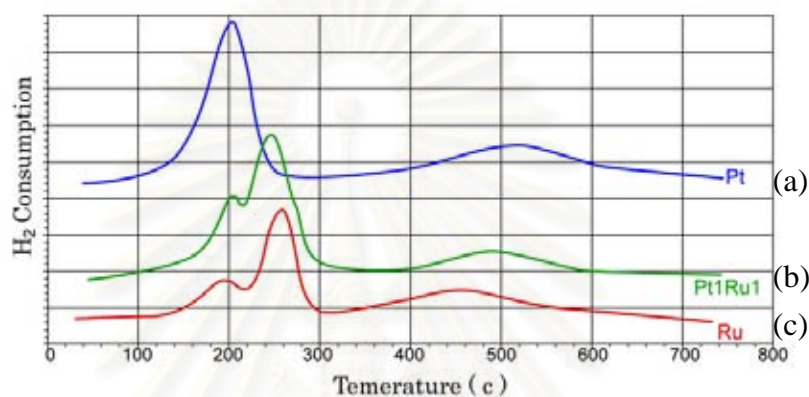
4.3.1 พื้นที่ผิว BET

พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิดบนคาร์บอน ในอัตราส่วน 1:1 โดยอะตอม แสดงในตารางที่ ค2 เป็นการตรวจสอบสมบัติการดูดซับทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ซึ่งแสดงถึงพื้นที่ผิวภายนอกที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเกาะอยู่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ เพราะโลหะซึ่งมีขนาดเล็กมากเกาะอยู่บนและในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนทำให้มีค่าพื้นที่ผิวลดลง โดยพื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 700-780 ตารางเมตรต่อกรัม ยกเว้นพื้นที่ของ Pt_1Mo_1/C ที่มีพื้นที่น้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้อาจเกิดเนื่องจากโลหะที่เตรียมได้มีขนาดเล็กมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นทำให้สามารถอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับได้มากกว่า หรืออีกนัยหนึ่งอาจเตรียมได้ขนาดใหญ่กว่าชนิดอื่นทำให้โลหะไปบดบังรูพรุนของตัวรองรับทำให้พื้นที่ BET มีค่าต่ำกว่า ดังนั้นจึงควรศึกษาสมบัติต่างๆเพิ่มเติมเพื่อวิเคราะห์ข้อมูลต่อไป และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมในสัดส่วนอื่นๆ ได้ให้ค่าพื้นที่ผิว BET ในช่วงเดียวกัน ทั้งนี้ค่าที่ได้จากพื้นที่ผิว BET เป็นพื้นที่ผิวของตัวรองรับ เนื่องจากโลหะที่เกาะบนตัวรองรับมีขนาดเล็กมาก และแก๊สที่ใช้ในการดูดซับ/คายซับ (adsorption/desorption) มีขนาดใหญ่กว่าบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ของโลหะ ดังนั้นการวิเคราะห์พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการดูดซับทางเคมี ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 4.3.3

4.3.2 Temperature-Programmed Reduction (TPR)

การตรวจสอบความเป็นโลหะผสม (Alloy) ทำได้หลายวิธี และวิธีที่สามารถตรวจสอบได้โดยง่ายวิธีหนึ่งคือการทำ Temperature-Programmed-Reduction (TPR) จากรูปที่ 4.12 แสดง TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอน (เส้น a) พบสัญญาณของ Maximum Hydrogen Consumption 1 ตำแหน่งที่อุณหภูมิ 203 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่

มีการเกิดรีดักชันจาก Pt^{4+} ไปเป็น Pt^0 ในรูปโลหะ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะรูทีเนียมบนคาร์บอน (เส้น c) พบสัญญาณ 2 ตำแหน่งคือที่ 195 และ 261 องศาเซลเซียส เป็นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ $RuCl_3$ ไปเป็นสถานะเวเลนซ์ศูนย์ (zero-valent state) ของรูทีเนียม คือ Ru^{3+} ไปเป็น Ru^0 ซึ่งคุณสมบัติที่ต่างกันเป็นผลจากขนาดของผลึกโลหะที่เป็นสารตั้งต้น ก่อนผลึก $RuCl_3$ ขนาดใหญ่จะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า $RuCl_3$ ขนาดเล็กที่กระจายตัวได้ดี [Guerrero-Ruiz et al., 1998]

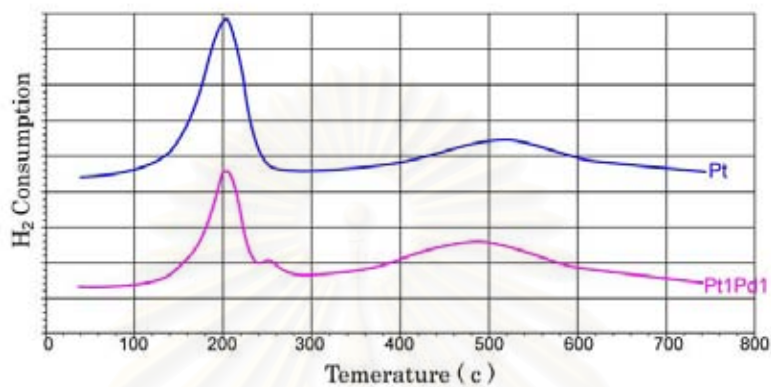


รูปที่ 4.12 TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C, Ru/C และ Pt₁Ru₁/C

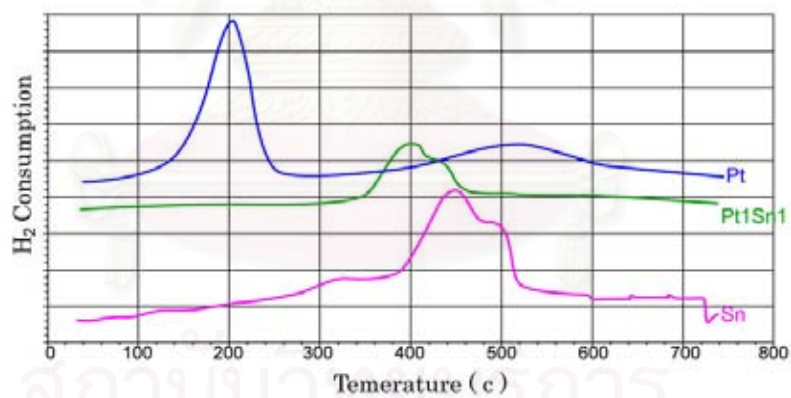
และ (เส้น b) คือ TPR ของโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม (อัตราส่วน 1:1 โดยอะตอม) มีสัญญาณของ Hydrogen Consumption ที่ 240 องศาเซลเซียส และมีไหล่ของสัญญาณ (shoulder) ที่ 207 องศาเซลเซียส ซึ่งลักษณะสัญญาณของโลหะผสมสองชนิดนี้มีการเคลื่อนจากแพลทินัมไปตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 35-40 องศาเซลเซียส ซึ่งบ่งชี้ถึงอันตรกิริยาของโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมในลักษณะเกิดพันธะไอออนิกกันทำให้โลหะทั้งสองอยู่ใกล้กันมาก แสดงถึงโครงสร้างที่เปลี่ยนไปอยู่ในรูปโลหะผสม [Zhong et al., 2004]

TPR ของโลหะผสมแพลทินัม-พาลลาเดียม และแพลทินัม-ดีบุกบนคาร์บอน แสดงในรูปที่ 4.13 สามารถอธิบายได้ในลักษณะเดียวกับที่กล่าวไปข้างต้น และเนื่องจากพาลลาเดียมเป็นธาตุโลหะมีตระกูล (Noble metal) ที่อยู่ในคอลัมน์เดียวกับแพลทินัม เพราะฉะนั้นจึงมีสมบัติคล้ายคลึงกันมาก รวมถึงผล TPR ดังนั้นสำหรับโลหะผสมแพลทินัม-พาลลาเดียม เกิดการรีดักชันของโลหะผสมที่อุณหภูมิเดียวกันแต่มีไหล่ของสัญญาณที่ตำแหน่ง 257 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นจุดที่แตกต่างของโลหะแพลทินัม และโลหะผสมแพลทินัม-พาลลาเดียม สำหรับ TPR ของโลหะผสมแพลทินัม-ดีบุก (รูปที่ 4.14) เนื่องจากดีบุกเป็นธาตุโลหะทรานซิชันในหมู่ Rare earth ซึ่ง

มีหลายสถานะซึ่งไม่คงตัว [Jiang et.al., 2004] ไม่สามารถถ่วงน้ำหนักให้อยู่ในสถานะเวเลนซ์ศูนย์ได้ TPR ของดีบุกจึงมีลักษณะไม่มี baseline เมื่อเป็นโลหะผสมของแพลทินัม-ดีบุกจึงมีลักษณะดังกล่าว เช่นเดียวกับในงานวิจัยของ Neri et al. (2002)



รูปที่ 4.13 TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt₁Pd₁/C



รูปที่ 4.14 TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C, Sn/C และ Pt₁Sn₁/C

4.3.3 การดูดซับทางเคมี (Hydrogen and CO chemisorption)

จากผล TPR ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม (Pt-Ru) เกิดการรีดักชันสูงสุดที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสขึ้นไป ดังนั้นการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เพียงพอให้โลหะทั้งสองมีการเปลี่ยนแปลงสภาพจากสารตั้งต้น (M^{n+}) ไปเป็นโลหะสถานะเวเลนซ์ศูนย์ (M^0) และเรียกอุณหภูมินี้ว่า อุณหภูมิรีดักชันมาตรฐาน หรือ Standard Reduction temperature [Zhang et al., 2004] ซึ่งในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมินี้มาเป็นสภาวะในการทำ Pulse chemisorption เพื่อศึกษาการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน (โดยใช้แก๊สร้อยละ 10 โดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนในอาร์กอน) และการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (โดยใช้แก๊สร้อยละ 10 โดยปริมาตรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์) ต่อโลหะผสม Pt-Ru และผลการทดลองดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการทำ Pulse chemisorption ของ Pt-Ru/C

ตัวเร่งปฏิกิริยา	H ₂ chemisorption		CO chemisorption		ร้อยละการกระจายตัวของโลหะ (%)	ขนาดอนุภาคโลหะ (nm)
	ปริมาตรสะสมของแก๊ส (mL/g STP)	พื้นที่ผิวของโลหะ (m ² /g)	ปริมาตรสะสมของแก๊ส (mL/g STP)	พื้นที่ผิวของโลหะ (m ² /g)		
Pt/C	13.20	169.24	19.44	184.56	64.75	2.08
Pt ₁ Ru ₁ /C	8.212	102.35	22.01	202.10	54.33	-
Ru/C	1.42	17.12	28.45	211.78	32.14	3.77

โลหะแพลทินัมให้ผลการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจนที่ดีมาก และสูงกว่ารูทีเนียมถึง 10 เท่าแสดงถึงแพลทินัมชอบเกิดพันธะจับกับไฮโดรเจน ดังนั้นจึงเหมาะสมที่ใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง ในทางกลับกันผลการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของแพลทินัมก็สูงเช่นกัน และสูงกว่าการดูดซับไฮโดรเจน ซึ่งแสดงว่าเมื่อมีแก๊สผสมทั้งสองชนิดนี้เข้าทำปฏิกิริยา แพลทินัมจะเลือกจับทั้งไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งส่งผลทำให้การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว เพราะคาร์บอนมอนอกไซด์จะไปบดบังพื้นที่ผิวของแพลทินัมไม่ให้เร่งการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนได้ โลหะรูทีเนียมให้ผลการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดีกว่าแพลทินัม [Guerrero-Ruiz et al., 1998 และ Zhong et al, 2004] ดังนั้นจึงสามารถเลือกรูทีเนียมมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแพลทินัมได้ โดยสังเกต

ได้จากผลการดูดซับทางเคมีของโลหะผสม Pt₁Ru₁/C ที่สามารถจับแก๊สทั้งสองชนิดได้ดี และให้ผลการกระจายตัวของโลหะที่ดี สำหรับผลการดูดซับทางเคมีของโลหะผสมอื่นให้ผลดังตารางที่ 4.6

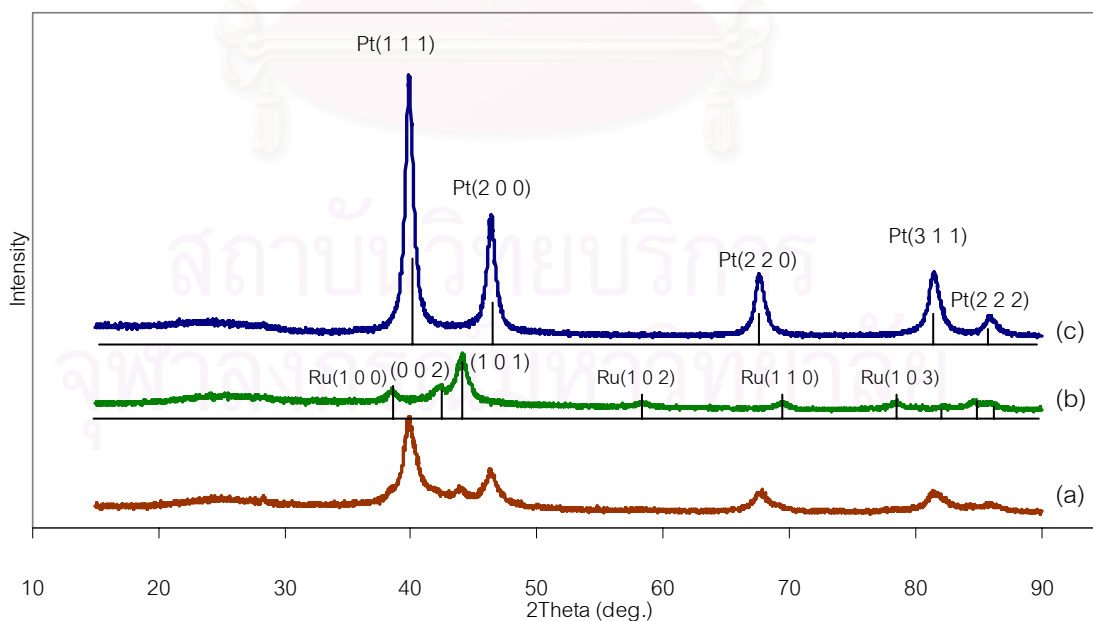
ตารางที่ 4.6 ผลการทำ Pulse chemisorption ของ Pt-Sn/C, Pt-Mo และ Pt-Pd/C

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	H ₂ chemisorption		CO chemisorption		ร้อยละการ กระจายตัว ของโลหะ (%)	ขนาด อนุภาค โลหะ (nm)
	ปริมาตรสะสม ของแก๊ส (mL/g STP)	พื้นที่ผิว ของ โลหะ (m ² /g)	ปริมาตรสะสม ของแก๊ส (mL/g STP)	พื้นที่ผิว ของ โลหะ (m ² /g)		
Pt/C	13.20	169.24	19.44	184.56	64.75	2.08
Pt ₁ Pd ₁ /C	12.55	145.65	19.52	189.20	50.78	-
Pt ₁ Pd _{0.33} /C	11.34	135.55	23.77	198.54	51.42	-
Pd/C	10.55	133.66	13.11	166.56	57.74	3.72
Pt/C	13.20	169.24	19.44	184.56	64.75	2.08
Pt ₁ Sn ₁ /C	7.14	110.23	15.99	170.11	49.02	-
Pt ₁ Sn _{0.33} /C	6.36	103.20	22.11	196.12	48.77	-
Pt ₁ Sn _{0.25} /C	6.12	101.25	24.01	198.91	56.67	-
Sn/C	1.579	63.56	27.39	210.33	47.71	3.81
Pt/C	13.20	169.24	19.44	184.56	64.75	2.08
Pt ₁ Mo ₁ /C	5.61	97.13	17.02	176.55	50.22	-
Pt ₁ Mo _{0.50} /C	4.32	90.12	28.78	233.01	51.78	-
Pt ₁ Mo _{0.25} /C	5.78	97.98	25.22	206.45	48.32	-
Mo/C	1.77	66.01	30.22	240.05	52.22	2.32

โลหะพาลลาเดียม ดีบุก และโมลิบดีนัมให้ค่าการดูดซับทางเคมีดังตารางที่ 4.6 พบว่า ดีบุกและโมลิบดีนัมดูดซับไฮโดรเจนไม่ดีแต่ให้ผลดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี เนื่องจากโลหะสองชนิดนี้ชอบจับกับสารประกอบที่มีออกซิเจน ผลจากตารางนี้สามารถบอกแนวโน้มของการเกิดพันธะแบบหนึ่งต่อหนึ่งของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในการทำงานจริงในระบบเซลล์เชื้อเพลิงนั้น ทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์พร้อมกัน จะเกิดปฏิกิริยาในลักษณะแข่งขันกันเกิด

4.3.4 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

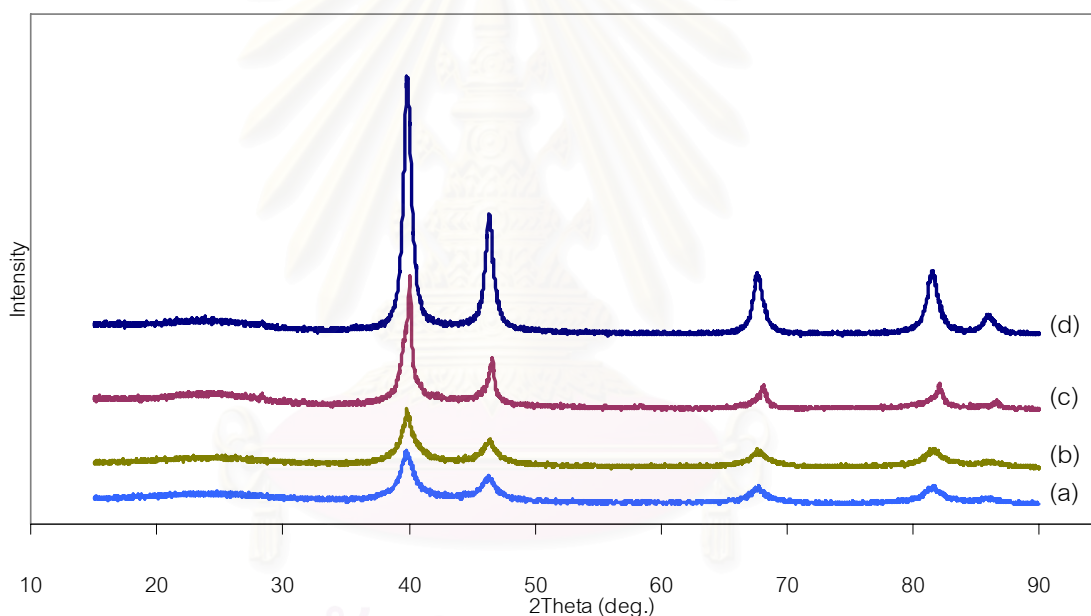
จากกราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันสามารถศึกษาความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของโลหะแต่ละชนิดได้ รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโลหะแพลทินัม (c) มีการจัดเรียงตัวของผลึกในรูปแบบ Pt(1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) และ (2 2 2) และรูทีเนียมบนคาร์บอน (b) ซึ่งมีรูปแบบที่แตกต่างกัน มีการจัดเรียงตัวของผลึกในรูปแบบ Ru(1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) และ (2 0 1) ของ hcp lattice [Zhaolin et al., 2005] และ (a) เมื่อเป็นโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม (Pt₁Ru₁/C) ให้เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่มีรูปแบบบางตำแหน่งเป็นของแพลทินัม และบางตำแหน่งเป็นของรูทีเนียม แสดงว่าโลหะบางส่วนยังไม่เกิดเป็นโลหะผสม ซึ่งโลหะแต่ละตัวทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้ในลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกัน (co-catalysts) ที่อยู่ในลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน [Götz และ Wendt, 1998] เช่น ตำแหน่ง Pt(1 1 1) อยู่ที่บริเวณประมาณ 39.8 องศา ส่วน Ru(1 0 1) ที่ประมาณ 44 องศา แต่ในเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโลหะผสม Pt-Ru พบว่าตำแหน่ง Pt(1 1 1) ที่เกิดขึ้นเลื่อนไปที่ค่ามากกว่าคือประมาณ 40.2 องศา [Bock et al., 2005] อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่ามีบางตำแหน่งที่เกิดขึ้นใหม่ เป็นการยืนยันโครงสร้างการเกิดเป็นโลหะผสมเนื่องจากการเกิดเป็นผลึกร่วมกัน (co-crystallization) ของแพลทินัมและรูทีเนียมคลอไรด์ในขั้นตอนการทำให้แห้งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [Zhong et al., 2004]



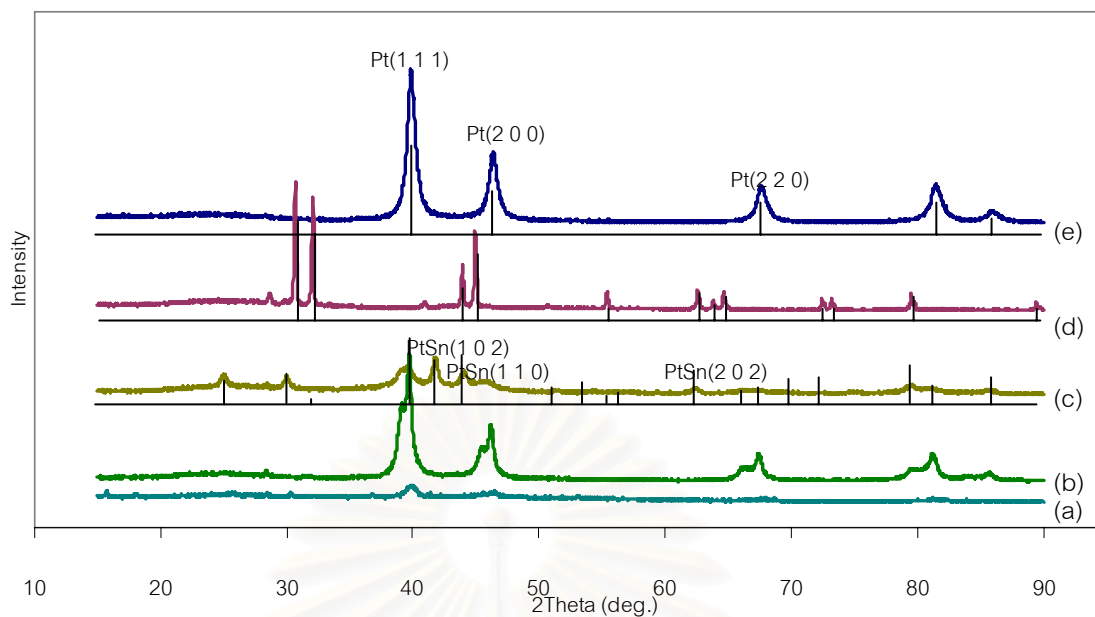
รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Ru/C (a) Pt₁Ru₁/C, (b) Ru/C, (c) Pt/C

เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของโลหะผสมของ Pt-Pd/C แสดงดังรูปที่ 4.16 เนื่องจากพาลลาเดียมเป็นธาตุที่อยู่ในแถวเดียวกับแพลทินัม มีแหล่งกำเนิดและคั่นพบในที่เดียวกัน มีสมบัติที่มีความใกล้เคียงกันหลายอย่าง และผลเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันให้ลักษณะที่คล้ายคลึงกันมาก แต่เมื่อขยายพิกัดพบว่าจุดสูงสุดของพีคอยู่คนละตำแหน่ง มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นเมื่อเป็นโลหะผสม Pt-Pd/C จึงไม่เห็นลักษณะแตกต่าง

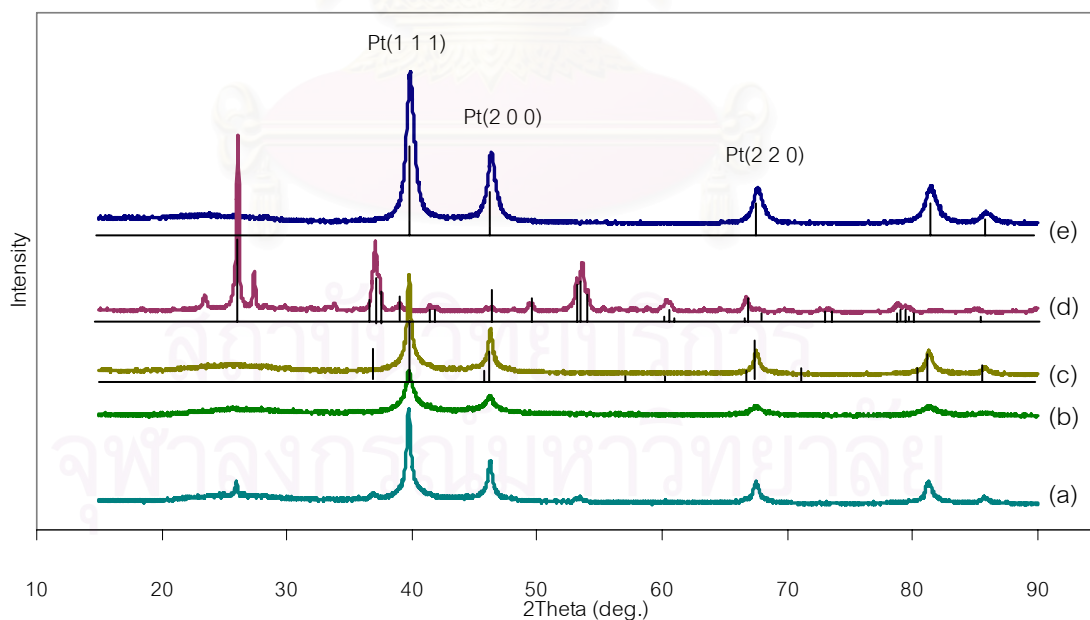
สำหรับโลหะผสม Pt-Sn/C รูปที่ 4.17 และ Pt-Mo/C รูปที่ 4.18 มีความแตกต่างจาก XRD ของ Pt และ Ru เนื่องจาก Sn และ Mo เป็นโลหะทรานซิชันที่มีหลายสถานะออกซิเดชัน



รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Pd/C (a) Pt₁Pd_{0.33}/C, (b) Pt₁Pd₁/C, (c) Pd/C, (d) Pt/C

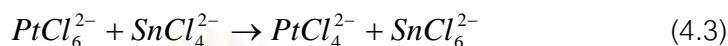
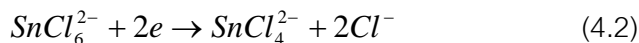
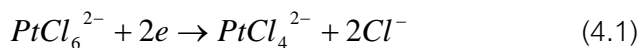


รูปที่ 4.17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Sn/C (a) $Pt_1Sn_{0.25}/C$, (b) $Pt_1Sn_{0.33}/C$, (c) Pt_1Sn_1/C , (d) Sn/C, (e) Pt/C



รูปที่ 4.18 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Mo/C (a) $Pt_1Mo_{0.25}/C$, (b) $Pt_1Mo_{0.50}/C$, (c) Pt_1Mo_1/C , (d) Mo/C, (e) Pt/C

ในกรณีโลหะผสมแพลทินัม-ดีบุก โลหะแพลทินัมในสถานะ Pt^{6+} (เมื่ออยู่ในรูปสารประกอบคลอไรด์) สามารถถูกรีดิวส์ไปเป็น Pt^{2+} หรือ $PtCl_4^{2-}$ ในรูปแบบ multi-nuclear complex เพื่อทำปฏิกิริยากับ $SnCl_2$ แสดงดังปฏิกิริยาด้านล่างดังนี้ [Jiang et al., 2004]



และ Pt^{4+} จะถูกรีดิวส์เป็น Pt^0 ในขณะที่ Sn^{2+} หรือ Sn^{4+} จะไม่สามารถเปลี่ยนเป็นสถานะเวเลนซ์ศูนย์เนื่องจากเป็นโลหะทรานซิชัน ดังนั้น Sn^{2+} (Sn^{4+}) และ Pt^{4+} เกิดเป็นโลหะผสมขึ้นได้ ในรูปที่ 4.17 แสดงเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโลหะผสม Pt-Sn/C บางตำแหน่ง เช่น PtSn(1 0 2), PtSn(1 1 0) และ PtSn(2 0 2) เป็นต้น

ข้อมูลที่น่าสนใจของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันอีกจุดหนึ่ง คือ ที่ตำแหน่ง 2 Theta ประมาณ 60-75 องศาซึ่งเป็นตำแหน่งของ Pt(2 2 0) ถูกเลือกมาใช้คำนวณหาขนาดของอนุภาคโลหะโดยใช้สมการ Debye-Scherrer เนื่องจากมีการพบการสะท้อนที่ตำแหน่งนี้ในโลหะผสมทุกๆ ตัวอย่าง (ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ไม่พบในโลหะอื่นนอกจากแพลทินัม) ได้ผลดังตารางที่ 4.7

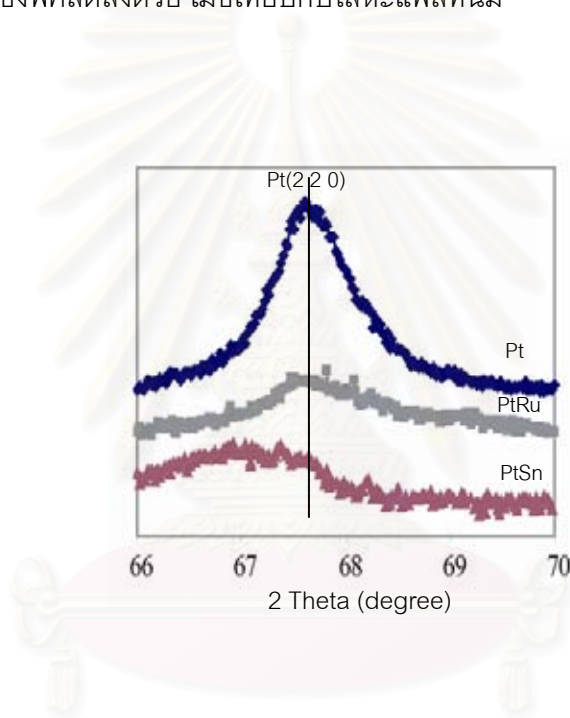
ตารางที่ 4.7 ผลการคำนวณขนาดอนุภาคจากสมการ Debye-Scherrer ที่ตำแหน่ง Pt(2 2 0)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (nm)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (nm)
Pt/C	2.11	Pt ₁ Pd ₁ /C	2.14
Pt ₁ Ru ₁ /C	2.75	Pt ₁ Pd _{0.33} /C	2.26
Pt ₁ Sn ₁ /C	3.26	Pt ₁ Mo ₁ /C	2.97
Pt ₁ Sn _{0.33} /C	2.65	Pt ₁ Mo _{0.50} /C	2.86
Pt ₁ Sn _{0.25} /C	2.35	Pt ₁ Mo _{0.25} /C	2.75

ขนาดของโลหะที่คำนวณได้มีอยู่ในช่วง 1.8-3.0 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็ก แต่ขนาดที่รายงานนี้เป็นการคำนวณจากข้อมูลที่ได้ในเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของ Pt(2 2 0) เพียงตำแหน่งเดียว ในขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังโดยตรงเป็นวิธีเตรียมที่ไม่สามารถ

ควบคุมขนาดของอนุภาคให้เท่ากันได้ ดังนั้นจึงควรตรวจสอบขนาดของอนุภาคโลหะด้วยวิธีอื่นด้วย โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM)

ที่ตำแหน่ง Pt(2 2 0) สามารถตรวจสอบความเป็นโลหะผสมได้ด้วย โดยการขยายกราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโลหะผสม ดังรูปที่ 4.19 จุดสูงสุดของพีค Pt(2 2 0) ของโลหะแพลทินัมอยู่ที่ตำแหน่ง 67.7 องศา เปรียบเทียบกับของโลหะผสม Pt-Ru/C และ Pt-Sn/C พีคมีลักษณะกว้างขึ้น (Peak broadening) และเคลื่อนไปทางด้านซ้ายที่ตำแหน่ง 67.5 และ 66.9 องศา ตามลำดับ เป็นผลจากอันตรกิริยาที่เกิดระหว่างแพลทินัมและโลหะอื่น [Zhou et al., 2004] และมี Intensity ของพีคลดลงด้วย เมื่อเทียบกับโลหะแพลทินัม

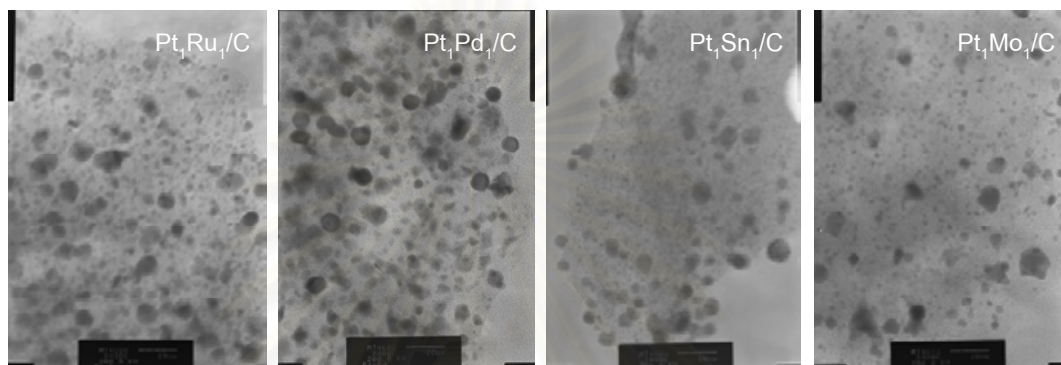


รูปที่ 4.19 รูปแบบ XRD ของ Pt(2 2 0) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu/C และ PtSn/C

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION (TEM)

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM สามารถถ่ายภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยกล้องถ่ายภาพกำลังขยายสูง ด้วยกำลัง 200 keV เพื่อตรวจสอบขนาดของอนุภาคโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ และตรวจสอบการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับจากภาพถ่าย ดังแสดงในรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt_1M_1/C ($M = Ru, Pd, Sn, Mo$) ที่กำลังขยาย 1 ล้านเท่า

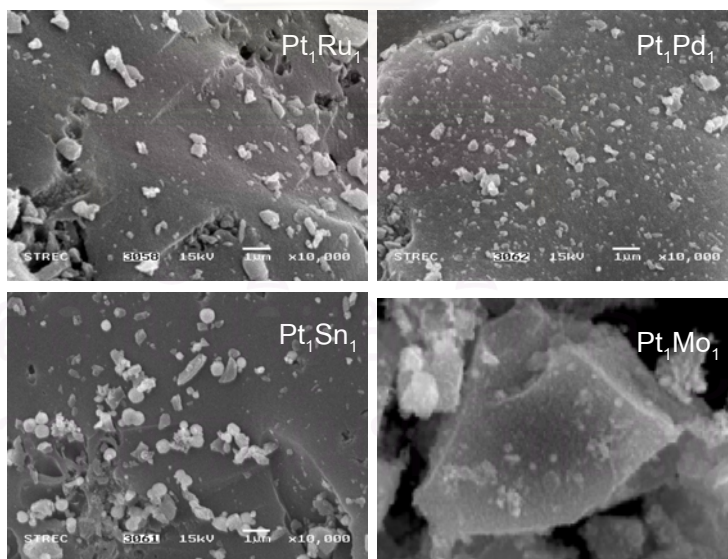
จากภาพถ่าย จุดสีดำคือโลหะ จะเห็นว่าโลหะมีการกระจายตัวที่ติดบนตัวรองรับคาร์บอนและมีขนาดทั้งใหญ่และเล็ก สามารถวิเคราะห์ธาตุด้วยการยิง EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Unit) และผลการทดลองพบทั้งโลหะแพลทินัมและโลหะอีกชนิด (Ru, Pd, Sn, Mo) แต่จากภาพถ่ายไม่สามารถบอกได้ว่าตำแหน่งใดคือโลหะชนิดใด หรือตำแหน่งใดคือโลหะผสม และขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของโลหะผสมหาได้จากการคำนวณในภาคผนวก ก ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.8 สำหรับโลหะผสมแพลทินัมในอัตราส่วน 1:1 พบว่าเมื่อมีการเติม Ru, Pd และ Sn ทำให้ขนาดของโลหะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และการเติม Mo ทำให้โลหะมีขนาดเล็กลง เป็นลำดับดังนี้ $Pt_1Mo_1/C < Pt/C < Pt_1Sn_1/C < Pt_1Ru_1/C < Pt_1Pd_1/C$ โดยอยู่ในช่วง 1.9-2.8 นาโนเมตร ขนาดของโลหะจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการเติมโลหะชนิดที่สองลงในสัดส่วนอื่นๆ โดยการเติม promoter ที่เหมาะสมในสัดส่วนที่พอเหมาะจะช่วยทำให้โลหะมีขนาดเล็กลง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการคำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer อนุภาคของ $Pt-Sn/C$ และ $Pt-Mo/C$ ที่ได้จาก TEM มีขนาดเล็กกว่า เนื่องจาก XRD ไม่สามารถตรวจหาอนุภาคขนาดเล็กมากๆ ได้ ในขณะที่ภาพถ่าย TEM สามารถมองเห็นได้ทั้งอนุภาคเล็กและใหญ่ [Hou et al., 2003]

ตาราง 4.8 ผลการคำนวณขนาดอนุภาคของจาก TEM

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (nm)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (nm)
Pt/C	2.16	Pt ₁ Pd ₁ /C	2.82
Pt ₁ Ru ₁ /C	2.56	Pt ₁ Pd _{0.33} /C	1.93
Pt ₁ Sn ₁ /C	2.33	Pt ₁ Mo ₁ /C	1.99
Pt ₁ Sn _{0.33} /C	2.12	Pt ₁ Mo _{0.50} /C	1.87
Pt ₁ Sn _{0.25} /C	2.10	Pt ₁ Mo _{0.25} /C	1.71

4.3.6 ภาพถ่าย Scanning Electron Microscope (SEM)

การถ่ายภาพโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เป็นการดูลักษณะภายนอกกว่าเป็นผลึกหรือรูปร่างอย่างไร ดังแสดงในรูปที่ 4.21 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีรูปร่างและการกระจายตัวบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt₁M₁/C (M= Ru, Pd, Sn, Mo) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด

ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดของ PtRu-M/C โดย M คือ ดีบุก (Sn) และ โมลิบดีนัม (Mo) จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามสัดส่วนในตารางที่ 3.13-3.14 และตรวจสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

4.4.1 การดูดซับทางเคมี (Hydrogen and CO chemisorption)

คุณสมบัติการดูดซับทางเคมีบอกถึงความสามารถในการเกิดพันธะกับแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.9

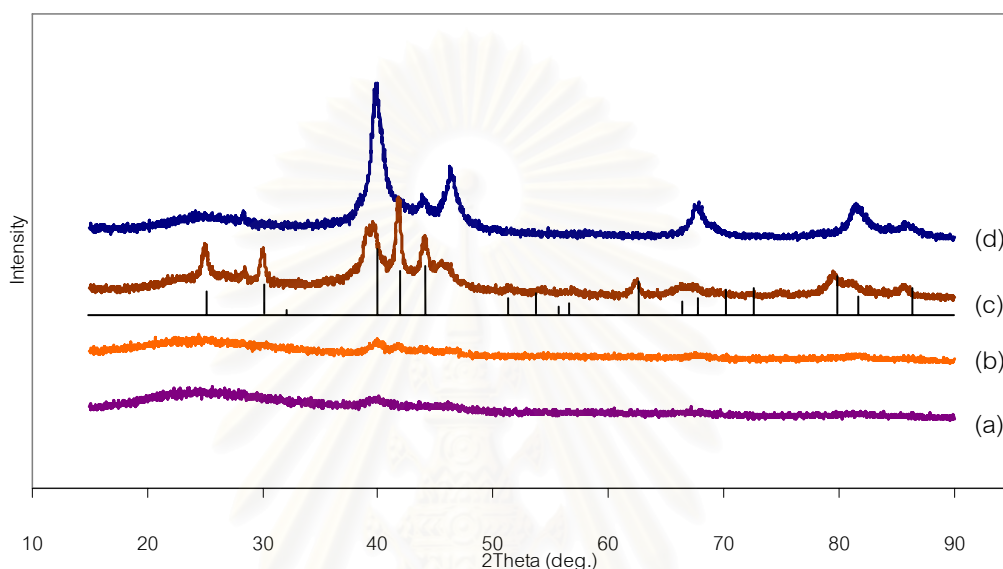
ตาราง 4.9 ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ และการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทำ Pulse chemisorption ของ PtRu-Sn/C และ PtRu-Mo/C

ตัวเร่งปฏิกิริยา	H ₂ chemisorption		CO chemisorption		ร้อยละการกระจายตัวของโลหะ (%)
	ปริมาตรสะสมของแก๊ส (mL/g STP)	พื้นที่ผิวของโลหะ (m ² /g)	ปริมาตรสะสมของแก๊ส (mL/g STP)	พื้นที่ผิวของโลหะ (m ² /g)	
Pt/C	13.19705	169.24	19.4441	184.56	64.75
Pt ₁ Ru ₁ /C	8.21151	102.35	22.0078	202.10	54.33
Pt ₁ Ru ₁ Sn ₁ /C	7.65611	112.51	19.9211	188.54	49.51
Pt ₁ Ru ₁ Sn _{0.22} /C	7.66444	113.44	29.2455	211.54	52.45
Pt ₁ Ru ₁ Mo ₁ /C	7.94541	115.70	20.2155	190.52	53.44
Pt ₁ Ru ₁ Mo _{0.22} /C	8.10655	120.51	31.0350	225.45	57.44

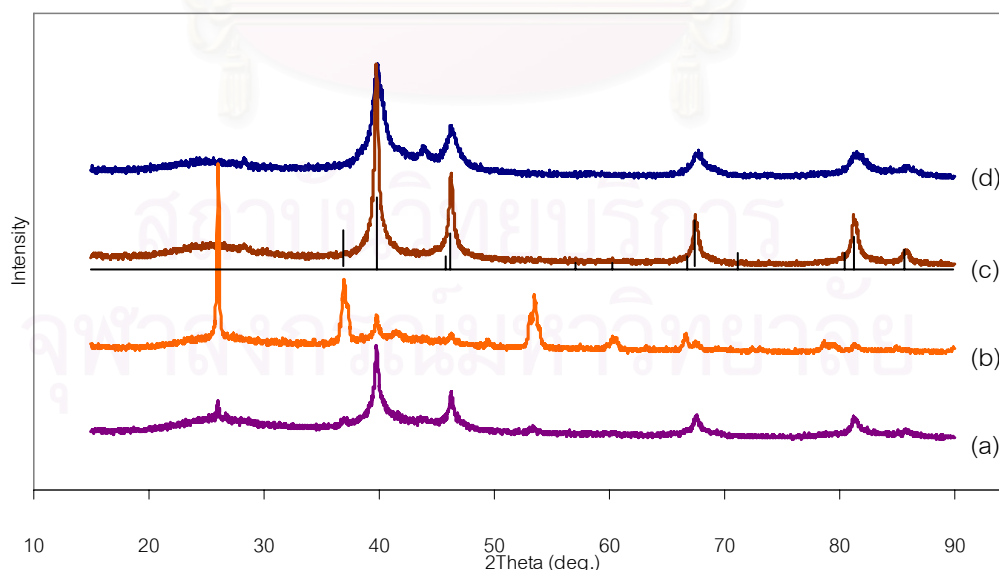
การเติมโลหะชนิดที่สามโดยใช้ Sn หรือ Mo ลงในโลหะผสม Pt-Ru/C ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou et al. (2003) ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดในอัตราส่วน 1:1:0.22 โดยปริมาตรของ Pt-Ru-M ให้ผล CO chemisorption มากกว่า Pt/C และ PtRu/C และมากกว่าโลหะผสมสองชนิด จึงน่าจะมีความทนทานแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงจริง ทั้งนี้ขนาดอนุภาคของโลหะผสมที่เตรียมได้มีความสำคัญเช่นกัน และได้ทำการวิเคราะห์ในหัวข้อต่อไป

4.4.2 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)

รูปแบบเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของโลหะผสมสามชนิดของ PtRuSn/C และ PtRuMo/C แสดงในรูปที่ 4.22 และ 4.23 พบว่าการเติมโลหะชนิดที่สามลงในโลหะผสม PtRu มีผลทำให้เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันมีลักษณะของของแข็งอสัณฐาน (Amorphous) มากขึ้นกว่าการเป็นโลหะชนิดเดียว สังเกตได้จากพีคมีลักษณะไม่เด่นชัดและยอดพีคไม่แหลมคม

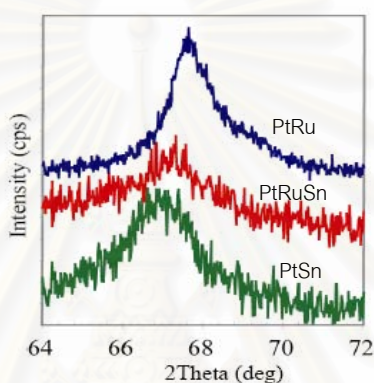


รูปที่ 4.22 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu-Sn/C
(a) $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$, (b) $Pt_1Ru_1Sn_1/C$, (c) Pt_1Sn_1/C , (d) Pt_1Ru_1/C



รูปที่ 4.23 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRu-Mo/C
(a) $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$, (b) $Pt_1Ru_1Mo_1/C$, (c) Pt_1Mo_1/C , (d) Pt_1Ru_1/C

เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดนี้ มีรูปแบบที่พืดไม่เด่นชัดนัก พืดบางตำแหน่งเป็นของแพลทินัม, บางตำแหน่งเป็นของรูทีเนียม และบางตำแหน่งเป็นของโลหะออกไซด์ของโลหะชนิดที่สาม ถึงแม้ว่าลักษณะภายนอกจะมองเห็นเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ได้รับอิทธิพลของการบดบังกันเองของโลหะจึงเห็นพืดมีลักษณะไม่คมชัด และเมื่อขยายเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมดีบุก ขยายพืดของรูปที่ 4.22 ในช่วงตำแหน่ง Pt(2 2 0) ดังรูปที่ 4.4 จะเห็นว่า PtRuSn/C มีลักษณะพืดที่เตี้ยลงและกว้างขึ้นเมื่อเทียบกับอีก PtRu/C และ PtSn/C และพืดเกิดการเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิมของโลหะผสมสองชนิด ไปอยู่ที่ประมาณ 67.4 องศา



รูปที่ 4.24 รูปแบบ XRD ของ Pt(2 2 0) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม PtRuSn/C

เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดนี้ ไม่สามารถให้ข้อมูลของพืด ณ ตำแหน่ง Pt(2 2 0) เพื่อการคำนวณขนาดของอนุภาค ตามสมการ Debye-Scherrer ได้ ดังนั้นการตรวจสอบขนาดอนุภาคจึงใช้ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM) ในหัวข้อต่อไป

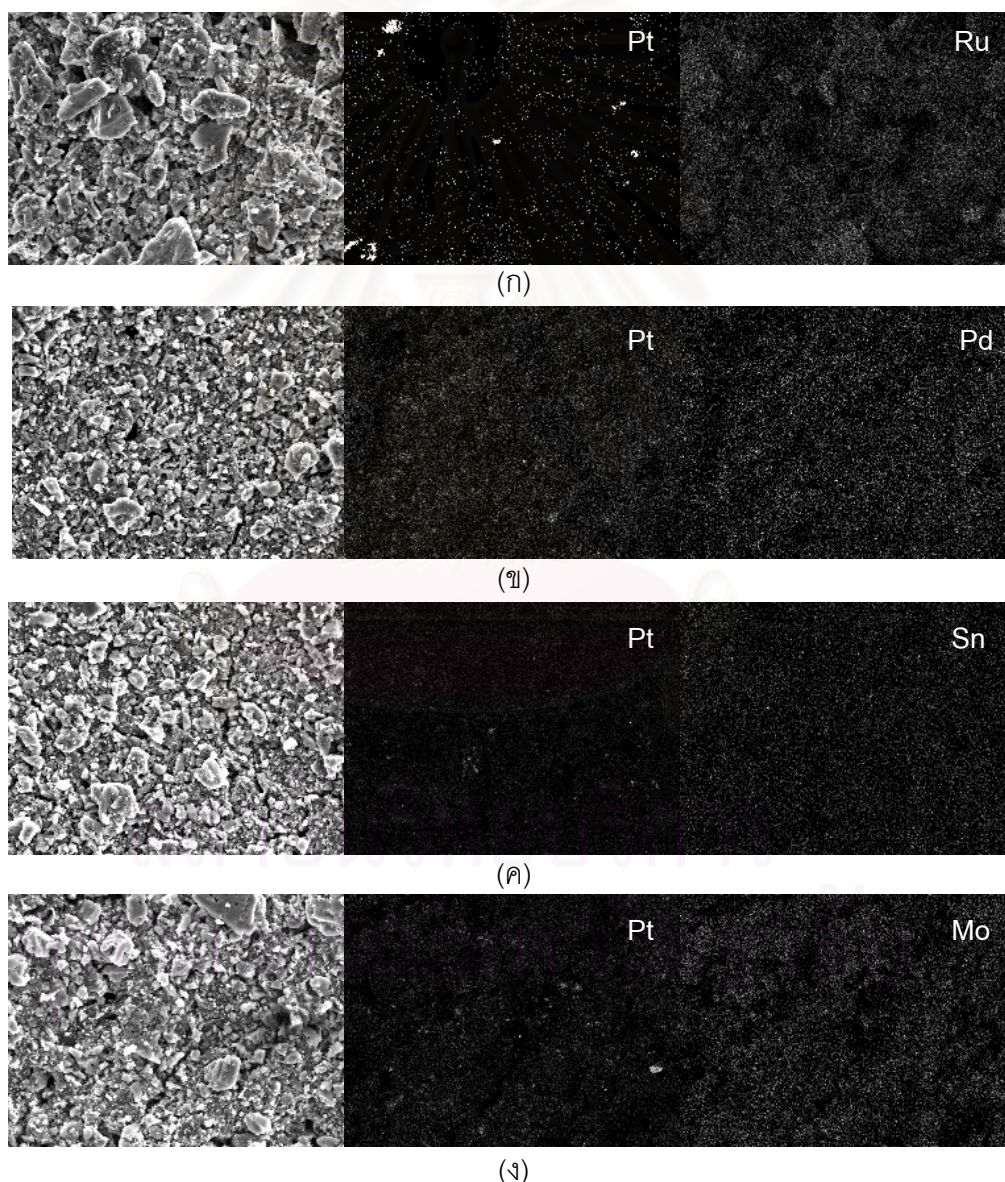
4.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM)

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (ภาคผนวก ข) ทำให้สามารถหาขนาดของอนุภาคโลหะได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิดนี้มีขนาดใกล้เคียงกัน ประมาณ 1.6-1.8 นาโนเมตร โลหะที่มีขนาดเล็กมีพื้นที่เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยามาก ทำให้มีแอกทิวิตีสูงซึ่งสอดคล้องกับผลการดูดซับทางเคมีที่กล่าวไปแล้ว และเหมาะในการนำไปทดสอบใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป สำหรับการตรวจสอบธาตุที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวิเคราะห์ EDS สามารถพบทั้งโลหะแพลทินัม, รูทีเนียมและโลหะอีกชนิด (Sn, Mo)

4.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า

ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM ทำได้โดยนำหมึกคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระบายนบนกระดาษคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าที่ได้จะต้องมีการกระจายตัวบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าอย่างสม่ำเสมอ ศึกษาการกระจายตัวของโลหะบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการถ่ายภาพ SEM และทำ mapping เพื่อตรวจสอบชนิดของโลหะบนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.5.1 กระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิด

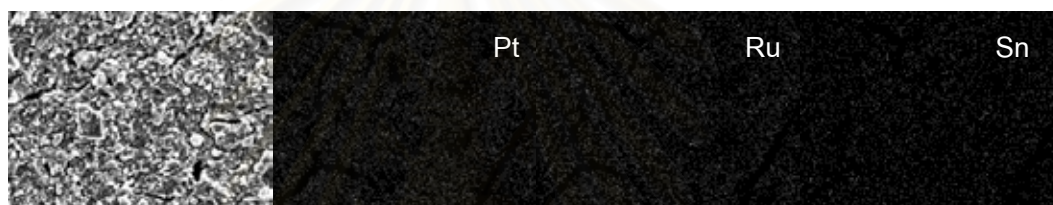


รูปที่ 4.25 ภาพถ่ายภาพทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1M_1/C (ก) Pt_1Ru_1/C (ข) Pt_1Pd_1/C (ค) Pt_1Sn_1/C (ง) Pt_1Mo_1/C 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร บนขั้วไฟฟ้า กำลังขยาย 5,000 เท่า

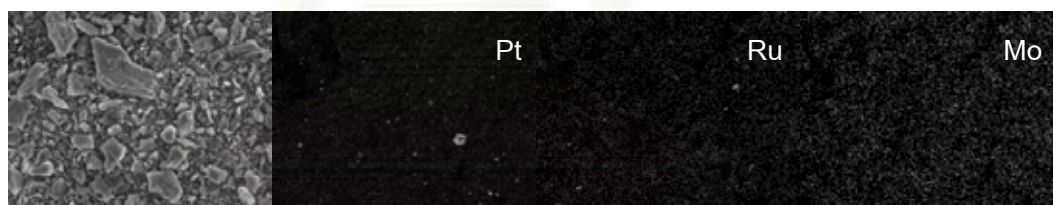
การศึกษาการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนชั้นตัวเร่งบนขั้วไฟฟ้าโดยวิธีการพิมพ์ แสดงดังรูปที่ 4.25 ภาพซ้ายมือแสดงผิวหน้าของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพกลางแสดงตำแหน่งของแพลทินัม และภาพขวามือแสดงตำแหน่งของโลหะชนิดที่สอง (จุดสีขาวคือตำแหน่งของโลหะ) บนขั้วไฟฟ้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่ว่ตลอดทั้งผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จึงสามารถนำไปใช้งานสำหรับการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

และสำหรับการกระจายตัวของโลหะในสัดส่วนอื่นๆ พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของแพลทินัมบนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นความหนาแน่นของแพลทินัมเพิ่มขึ้น (ภาคผนวก ข-3)

4.5.2 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.26 ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Ru_1M_1/C$ (ก) $Pt_1Ru_1Sn_1/C$ (ข) $Pt_1Ru_1Mo_1/C$ (M= Sn และ Mo) 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร บนขั้วไฟฟ้า กำลังขยาย 5,000 เท่า

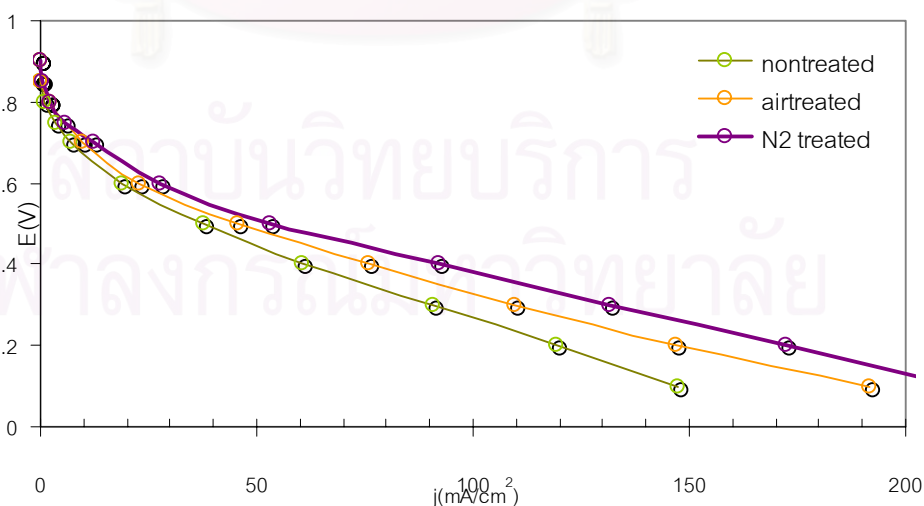
อธิบายได้เช่นเดียวกับหัวข้อ 4.5.1 จากการทำ mapping ของขั้วไฟฟ้าที่มีโลหะผสมสามชนิดเป็นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถพบทั้ง Pt, Ru และโลหะชนิดที่สาม ที่มีการกระจายตัวของโลหะแต่ละชนิดตลอดทั่วทั้งแผ่น

4.6 การทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่มีต่อการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

การวัดประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าจะศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยในงานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้เป็นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) ในขั้วไฟฟ้าแอโนด สำหรับขั้วไฟฟ้าทางด้านแคโทดใช้ขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem เพื่อเตรียมเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEA) โดยใช้สภาวะการทำงาน อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่ากับ 100 sccm, ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100, อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่ไหลลงไปคือ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

4.6.1 ผลจากการหาภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังที่กล่าวในหัวข้อแรก ได้มีการหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำมาใช้เป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วไฟฟ้า และสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมคือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาจากสภาวะการเตรียมนี้มาเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด และวัดประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง ในการทำงานภาวะแก๊สเชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เปรียบเทียบกับ MEA ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยไม่เผา และผ่านการเผาในเตาเผาที่การเตรียมในภาวะเดียวกัน

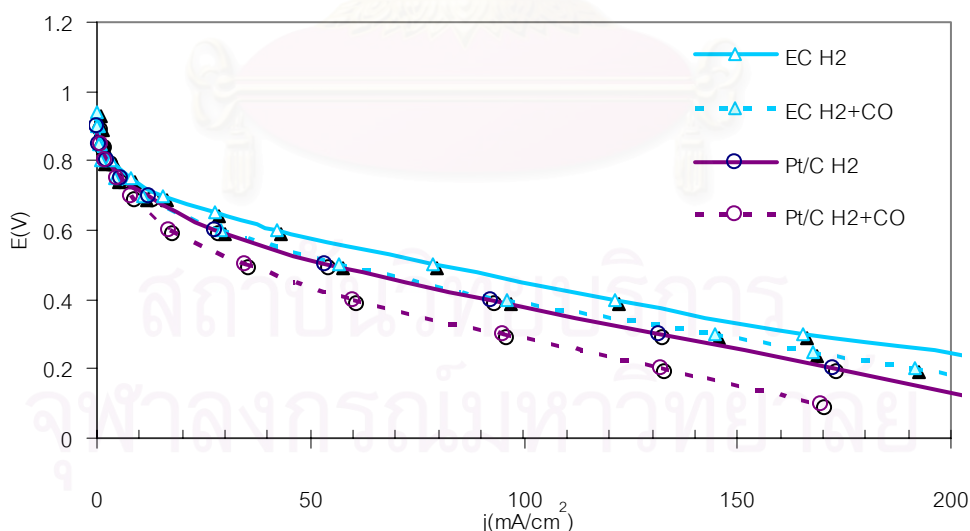


รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ เปรียบเทียบสภาวะการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน

จากกราฟความสัมพันธ์รูปที่ 4.27 แสดงให้เห็นว่าสภาวะการเผาและการรีดิวซ์ของแก๊สไฮโดรเจน มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยให้ผลโพลารไรเซชันของการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศไนโตรเจนดีที่สุด ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทำ Pulse Chemisorption การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้คุณภาพที่ดีทำได้ตั้งแต่การเลือกวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และหาสภาวะการเตรียมที่เหมาะสม จากนั้นสามารถทำการปรับปรุงคุณภาพตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

4.6.2 ผลของการมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้ามาในกระแสเชื้อเพลิง

แก๊สที่ปนเปื้อนเข้ามาในขั้นตอนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งส่งผลเสียอย่างมากต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกาะบนผิวหน้าแพลทินัม ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมไม่สามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนได้ และการมีคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ปนเปื้อนเข้ามากับเชื้อเพลิงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงถึงร้อยละ 25 [Götz และ Wendt, 1998] หรือบางกรณีทำให้ประสิทธิภาพอาจลดลงมากกว่านั้น [Qi et al., 2002 และ Elisabete et al., 2005]

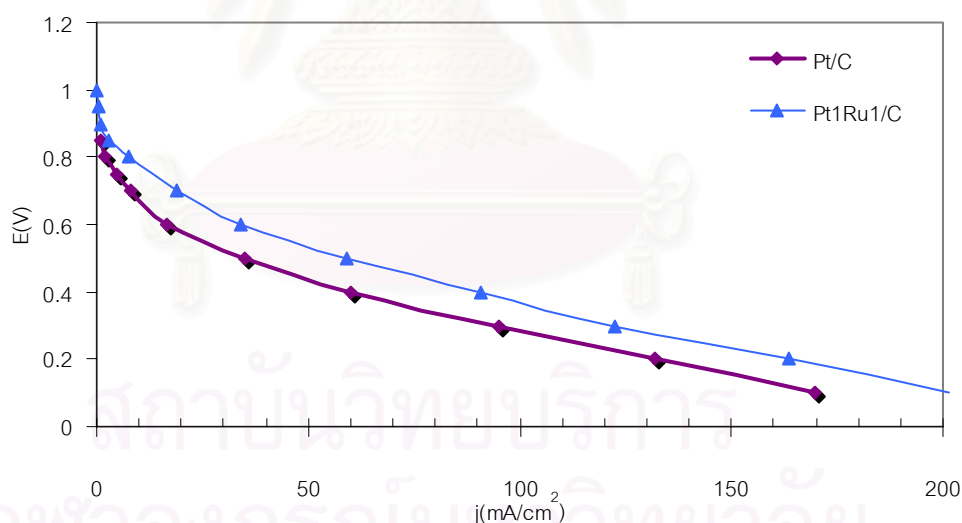


รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ เมื่อมี 20 ppm แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้ามากระแสเชื้อเพลิงไฮโดรเจน

จากกราฟรูปที่ 4.28 เส้นสีฟ้าคือการใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดจากบริษัท Electrochem นำมาประกอบเป็น MEA เองด้วยวิธีการอัดร้อน และเส้นสีม่วงคือการใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดที่เตรียมขึ้นเอง จากกราฟทั้งสองชุดแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีคาร์บอนมอนอกไซด์เข้ามาในกระแสเชื้อเพลิง แม้จะในปริมาณน้อยมาก ระดับ 20 ppm ก็ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ยกตัวอย่างเช่น ที่ 0.4 โวลต์ ค่าความหนาแน่นกระแสที่ผลิตได้ลดลงถึงเกือบร้อยละ 30 และให้กำลังไฟฟ้าลดลงถึง 0.07 วัตต์

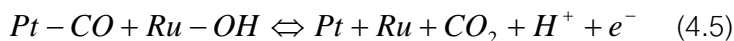
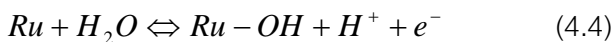
4.6.3 การใช้โลหะผสมสองชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าแอโนด

งานวิจัยที่ผ่านมามักเลือกโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม (Pt-Ru/C) ในอัตราส่วนต่างๆ มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแทนโลหะแพลทินัม [Qi และ Kaufman, 2003] เนื่องจาก Ru-site ชอบรับกลุ่มของสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (Oxygen-containing species) และช่วยเพิ่มการออกซิเดชันของ CO ที่ Pt-site เรียกว่า “Bifunctional effect” และการมี Ru อยู่จะเปลี่ยนแปลงสมบัติทาง electronic ของ Pt เรียกว่า “Electronic effect” [Zhong et al., 2004]

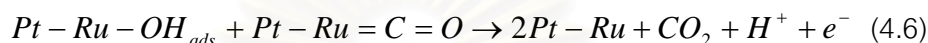


รูปที่ 4.29 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt/C และ Pt₁Ru₁/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/ H₂

ผิวหน้าของ Ru จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำและเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกาะกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ตามสมการด้านล่างนี้ [Elisabete et al., 2005]



จากทั้งสองปฏิกิริยานี้ ทำให้สามารถเกิดการแตกตัวเพื่อให้ได้โปรตอนเพิ่มขึ้น จากไอ้ น้ำคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้าไป ทำให้ได้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น หรืออาจเกิดปฏิกิริยาในลักษณะของปฏิกิริยาผสมดังสมการ (4.6) [Liu et al., 2005]

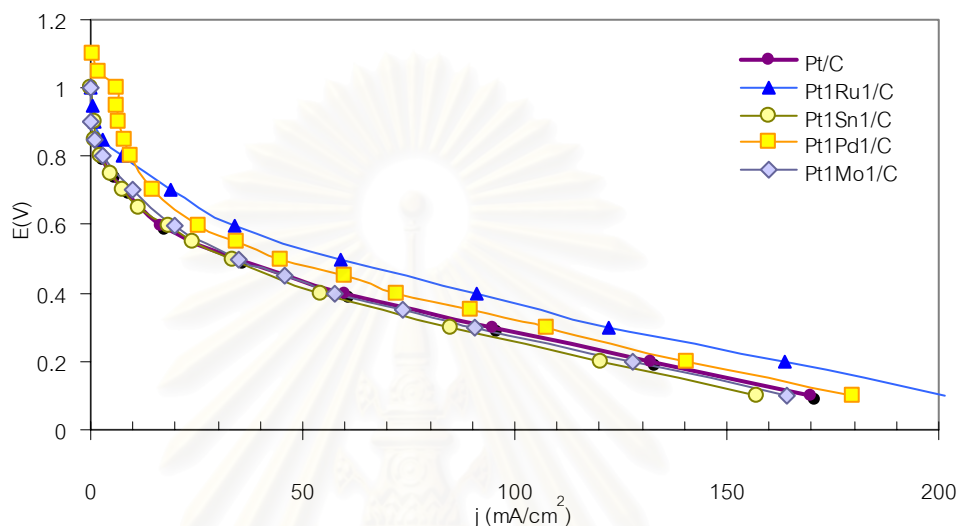


จากกราฟรูป 4.30 พบว่าการใช้โลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม (Pt₁Ru₁/C) ในการเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน สามารถเพิ่มความทนทานคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากกว่าแพลทินัม โดยที่ความต่างศักย์ 0.4 โวลต์ ให้ประสิทธิภาพดีกว่าแพลทินัมประมาณ 45 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากการทำ CO chemisorption ที่โลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียมให้ผลการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ดีกว่าแพลทินัมเดี่ยว

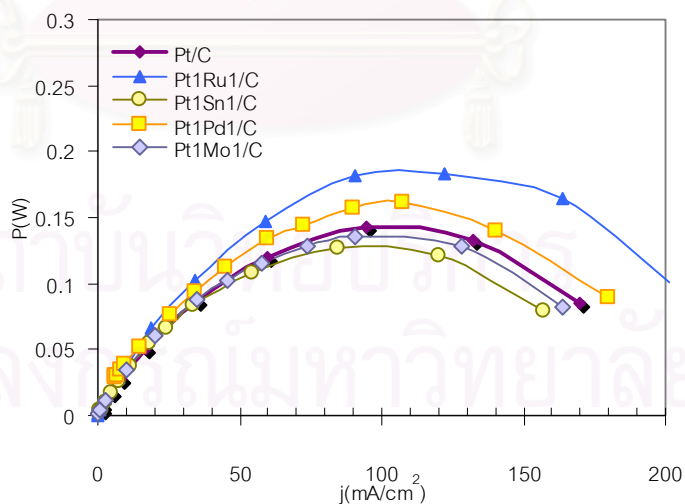
นอกจากนี้ยังมีการใช้โลหะอื่นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแพลทินัม ในงานวิจัยนี้ศึกษาการใช้โลหะพาลลาเดียม ซึ่งเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่โลหะมีตระกูลและอยู่ในแถวเดียวกับแพลทินัม และสนใจธาตุในหมู่ Rare earth ได้แก่ ดิบุกและโมลิบดีนัม ซึ่งมีความสามารถในการจับกับกลุ่มธาตุที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงมีแนวโน้มที่สามารถจับกับ CO ได้ง่ายตามผลการวิเคราะห์ทางการดูดซับทางเคมีที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น

รูปที่ 4.30 และ 4.31 แสดงประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงในรูปกระแสไฟฟ้า และกำลังไฟฟ้าเมื่อใช้ของโลหะผสม PtM/C (M= Ru, Pd, Sn, และ Mo) อัตราส่วน 1:1 โดยอะตอมทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ppm ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนทางด้านแอโนด พบว่าประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งคือค่ากระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้า เรียงลำดับจากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้ Pt₁Ru₁/C > Pt₁Pd₁/C > Pt₁/C > Pt₁Mo₁/C > Pt₁Sn₁/C และผลที่ได้ก็เป็นแนวโน้มเดียวกับผล CO chemisorption เช่นกัน

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองต่างๆ เพื่อลดพลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_a) ในปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันจึงลด E_a ได้ไม่เท่ากัน ทำให้ความต่างศักย์เริ่มต้นที่ได้กระแสไฟฟ้าไม่เท่ากัน โดย Pt-Pd/C ให้กระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 1 โวลต์ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ในช่วงโพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) แต่ให้ประสิทธิภาพรวมได้น้อยกว่าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₁Ru₁/C



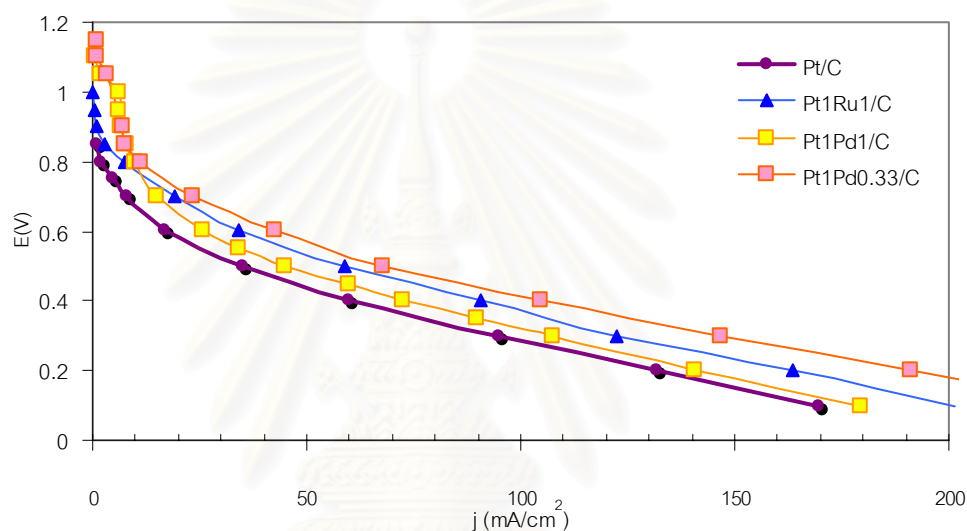
รูปที่ 4.30 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt₁M₁/C (M = Ru, Pd, Sn, และ Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂



รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt₁M₁/C (M = Ru, Pd, Sn, และ Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂

กำลังไฟฟ้าสูงสุดของ Pt₁Ru₁/C คือ 0.19 วัตต์ ซึ่งแตกต่างจากของ Pt₁Pd₁/C คือ 0.16 วัตต์ ที่ความต่างศักย์ 0.3 โวลต์

งานวิจัยของสุกัญญาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจึงเพิ่มสัดส่วนของแพลทินัมต่อโลหะชนิดที่สองในอัตราส่วนต่างๆ กัน ผลการทดลองดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.32-4.34

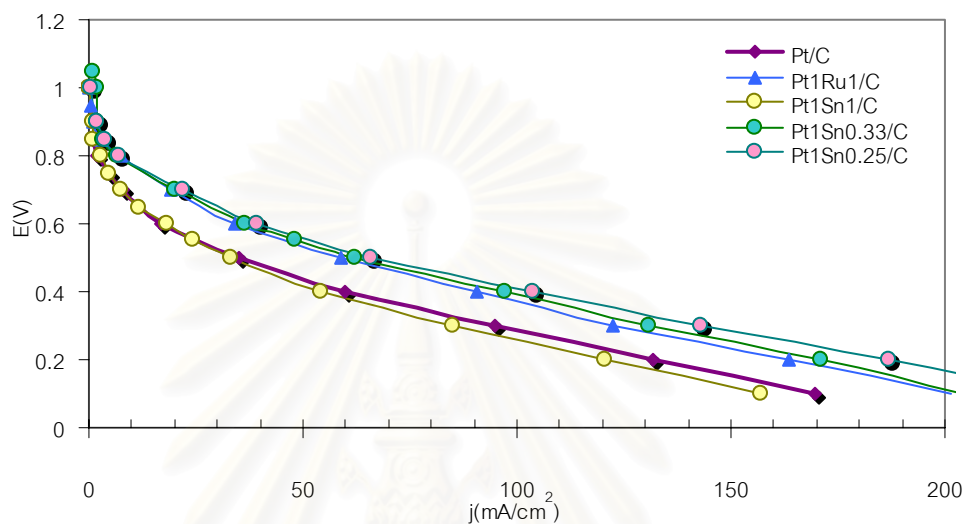


รูปที่ 4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt-Pd/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂

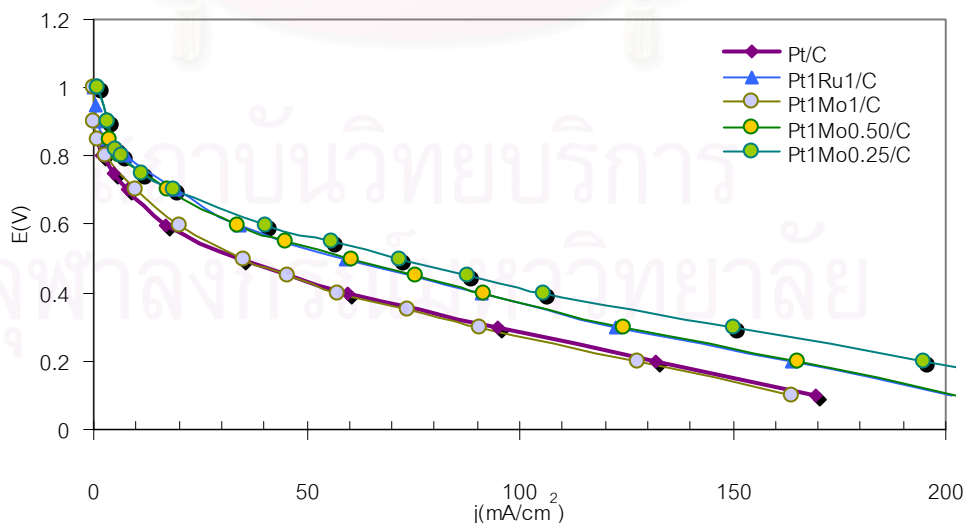
ในงานวิจัยของ Papageopoulos et al. (2002) พบว่าในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง เมื่อใช้โลหะผสม Pt-Pd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ผลใกล้เคียงกับการใช้ Pt/C แต่เมื่อมีคาร์บอนมอนอกไซด์เข้ามา 100 ppm พบว่าการเพิ่ม Pd ช่วยทำให้ประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้นมาก โดยถ้ามีคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 50 ppm โลหะผสม Pt-Pd/C ในช่วงแคโทดจะให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าได้สูงกว่า Pt/C ถึงสองเท่าทีเดียว

สำหรับโลหะผสม Pt-Sn/C และ Pt-Mo/C ให้ผลการทดลองเป็นแนวโน้มเดียวกัน คือ เมื่อมีการเพิ่มปริมาณสัดส่วนของ Pt ขึ้น ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เพิ่มขึ้น [Zhou et al., 2004] จากกราฟ เป็นไปตามลำดับดังนี้ $Pt_1M_1 < Pt_1M_{0.33} < Pt_1M_{0.50} < Pt_1M_{0.25}$ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของอนุภาคโลหะที่ได้ศึกษาจาก TEM มาแล้วพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยามาก จะให้ประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิงที่ดีกว่าขนาดอนุภาคใหญ่เช่นกัน

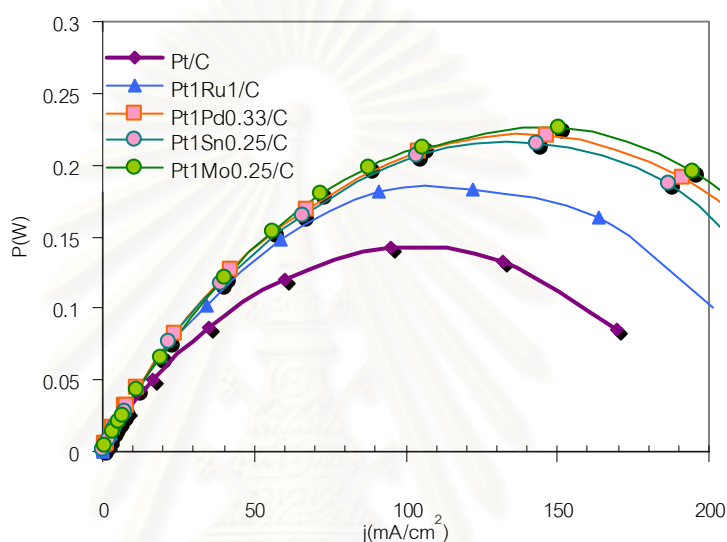


รูปที่ 4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt-Sn/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂



รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ Pt-Mo/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂

และพบว่า $Pt_1Pd_{0.33}/C$ ให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ $Pt_1Mo_{0.25}/C$ และ $Pt_1Sn_{0.25}/C$ ที่ความต่างศักย์ 0.4 โวลต์ สามารถให้ความหนาแน่นกระแสถึง 100 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดย $Pt_1Pd_{0.33}/C$ และ $Pt_1Mo_{0.25}/C$ สามารถให้ค่าความหนาแน่นกระแสเกือบ 200 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรที่ความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ และจากกราฟรูปที่ 4.34 พบว่า $Pt_1Mo_{0.50}/C$ ให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ Pt_1Ru_1/C โดย Pt_1Ru_1/C ดีกว่าเล็กน้อย



รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Sn_{0.25}/C$ และ $Pt_1Mo_{0.25}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂

กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ได้ในการใช้โลหะผสมสองชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแก๊สเซลล์เชื้อเพลิงด้านแอโนด แสดงดังตาราง 4.10

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง 4.10 กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ผลิตได้ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂ ของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	กำลังไฟฟ้าสูงสุด (วัตต์)	ความต่างศักย์ที่ให้ค่า กำลังไฟฟ้าสูงสุด (โวลต์)
Electrode from Electrochem co.	0.250	0.28
Pt/C	0.145	0.28
Pt ₁ Ru ₁ /C	0.186	0.335
Pt ₁ Pd ₁ /C	0.162	0.32
Pt ₁ Pd _{0.33} /C	0.220	0.32
Pt ₁ Sn ₁ /C	0.128	0.278
Pt ₁ Sn _{0.33} /C	0.200	0.35
Pt ₁ Sn _{0.25} /C	0.218	0.35
Pt ₁ Mo ₁ /C	0.138	0.37
Pt ₁ Mo _{0.50} /C	0.189	0.335
Pt ₁ Mo _{0.25} /C	0.228	0.315

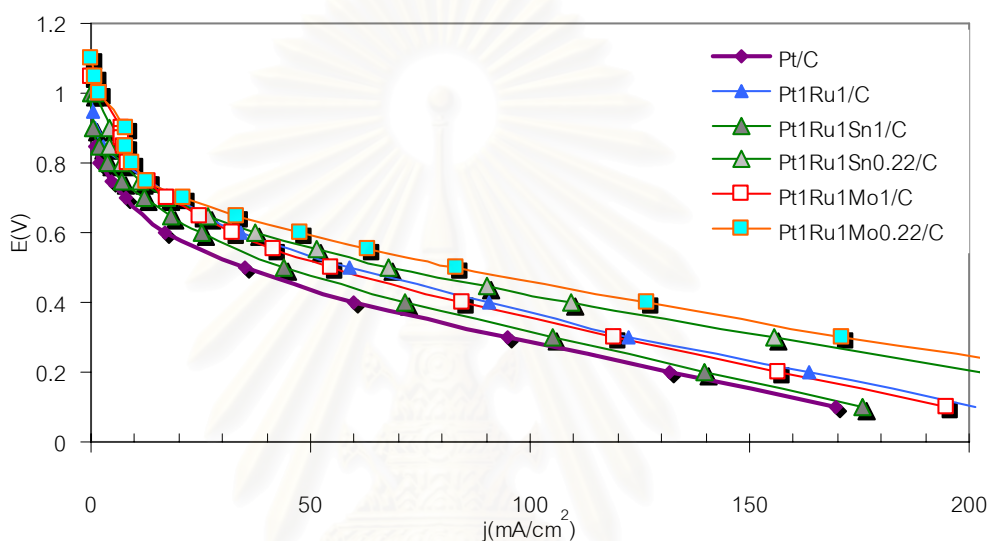
สำหรับงานวิจัยนี้ ค่าความต่างศักย์ที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดของแพลทินัมคือ 0.28 โวลต์, สำหรับโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียม คือ 0.335 โวลต์, แพลทินัม-พาลลาเดียม คือ 0.32 โวลต์, แพลทินัม-ดีบุก คือ 0.35 โวลต์ และแพลทินัม-โมลิบดีนัมอยู่ที่ 0.32 โวลต์ และสามารถให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดมากกว่า 200 มิลลิวัตต์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₁Pd_{0.33}/C, Pt₁Sn_{0.25}/C และ Pt₁Mo_{0.25}/C

เป็นที่น่าสังเกตว่าการมีโลหะอีกชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแพลทินัมช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทานทานคาร์บอนมอนอกไซด์ให้แก่เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน แต่สัดส่วนการเพิ่มโลหะชนิดที่สองต้องเป็นในปริมาณน้อย เนื่องจากหน้าที่หลักของตัวเร่งปฏิกิริยาของระบบเซลล์เชื้อเพลิงคือทำหน้าที่แตกตัวแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้โปรตอน เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อไป และปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เพียง 20 ppm เท่านั้น ดังนั้นในกระแสเชื้อเพลิงที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณน้อยจึงไม่จำเป็นต้องใช้ปริมาณโลหะตัวที่สองมากนัก ดังนั้นในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด จึงทำการเพิ่มดีบุกและโมลิบดีนัมลงใน แพลทินัม-รูทีเนียม โดยอัตราส่วนที่ทำการศึกษาคือ 1:1:1 และ 1:1:0.22 โดย

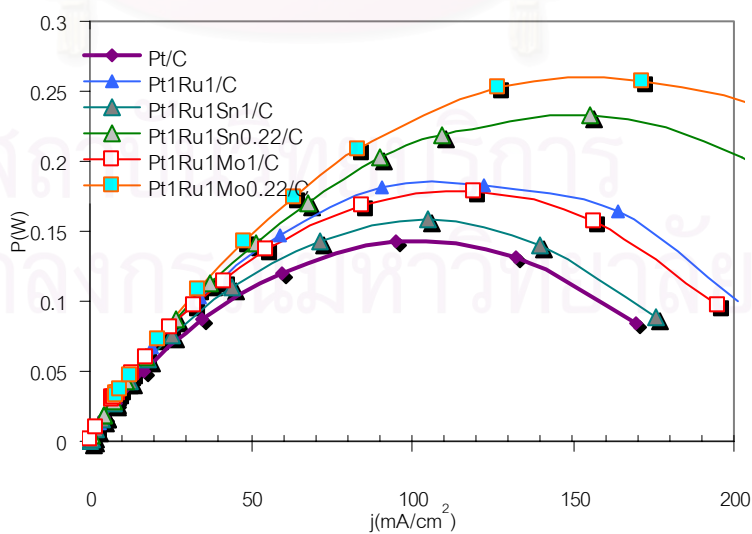
อะตอม

4.6.4 การใช้โลหะผสมสามชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าแอโนด

การเพิ่มโลหะชนิดที่สามลงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในขณะที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ปนเปื้อนเข้ามาในกระแสเชื้อเพลิง เพื่อให้ระบบมีประสิทธิภาพการทำงานที่ดี และคาดว่าให้ผลดีกว่าโลหะผสมสองชนิด ผลจากการเพิ่มดีบุกและโมลิบดีนัมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด ให้ผลดังกราฟรูปที่ 4.36-4.37 และตารางที่ 4.11



รูปที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ PtRu-M/C (M= Sn, Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂



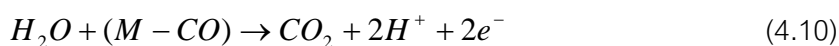
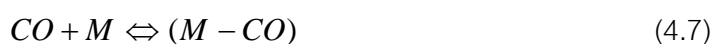
รูปที่ 4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ PtRu-M/C (M= Sn, Mo) ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂

ตาราง 4.11 กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ผลิตได้ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂ ของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด

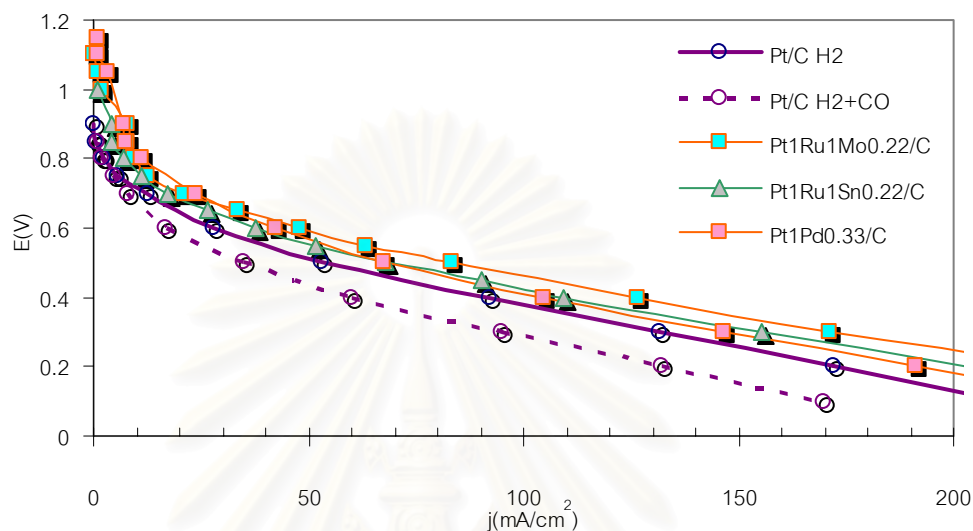
ตัวเร่งปฏิกิริยา	กำลังไฟฟ้าสูงสุด (วัตต์)	ความต่างศักย์ที่ให้ค่า กำลังไฟฟ้าสูงสุด (โวลต์)
Electrode from Electrochem co.	0.250	0.28
Pt ₁ Ru ₁ Sn ₁ /C	0.159	0.30
Pt ₁ Ru ₁ Sn _{0.22} /C	0.236	0.30
Pt ₁ Ru ₁ Mo ₁ /C	0.130	0.31
Pt ₁ Ru ₁ Mo _{0.22} /C	0.261	0.35

การเพิ่ม Sn หรือ Mo ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Hou et al. (2003) และในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามชนิด ในอัตราส่วน 1:1:0.22 ให้ประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ดีกว่าอัตราส่วน 1:1:1 เมื่อมีคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ppm ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Pt₁Ru₁Sn_{0.22}/C ให้ค่าความหนาแน่นกระแส 120 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และสำหรับ Pt₁Ru₁Mo_{0.22}/C ให้ค่า 135 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรที่ความต่างศักย์ 0.4 โวลต์ และให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดถึง 0.236 และ 0.261 วัตต์

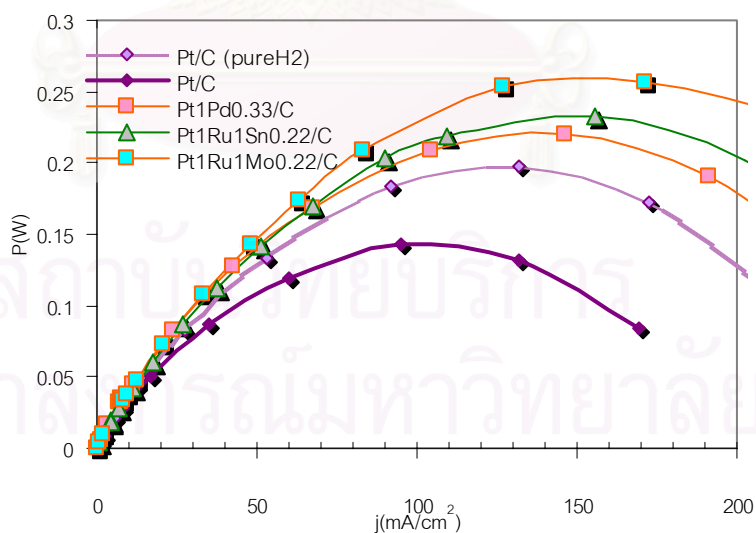
โลหะผสมที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดในภาวะการทำงานที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์คือ Pt₁Pd_{0.33}/C, Pt₁Ru₁Mo_{0.22}/C และ Pt₁Ru₁Sn_{0.22}/C และยังให้ประสิทธิภาพการทำงานที่ดีกว่า Pt/C ในสภาวะการทำงานแก๊สเชื้อเพลิงบริสุทธิ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.38 และ 4.39 ทั้งนี้เนื่องจากโลหะที่จับกับ CO สามารถเกิดปฏิกิริยากับความชื้นที่เข้ามาในระบบเกิดเป็นปฏิกิริยาดังสมการ (4.7)-(4.10) ด้านล่างนี้ [Richard et al., 2003]



ปฏิกิริยาที่ (4.7) พื้นผิวของโลหะจับโมเลกุลแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, (4.8) เป็นปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรเจน, (4.9) เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด และ (4.10) เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งไม่เป็นพิษแก่ระบบ

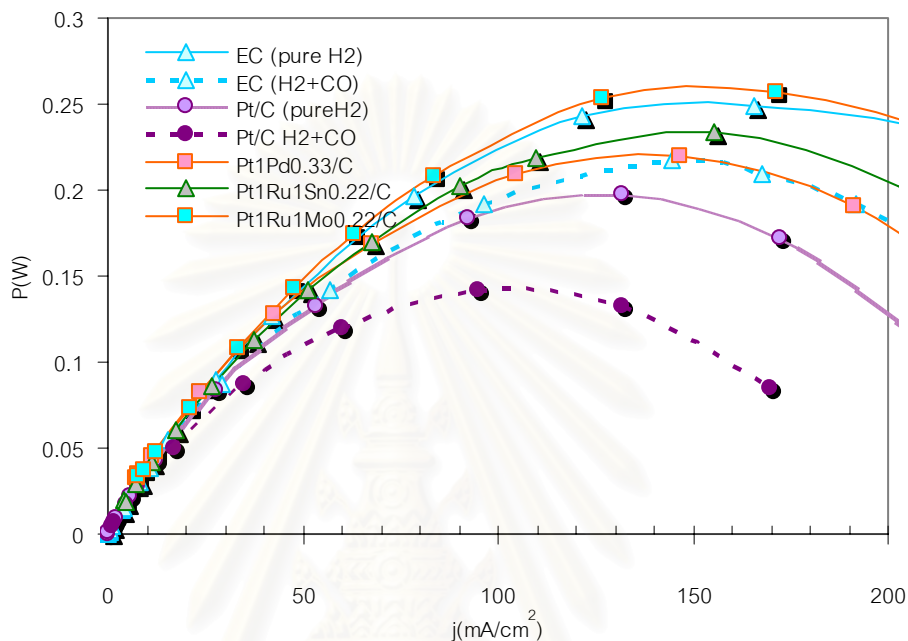


รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ และ $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H_2 เปรียบเทียบกับ Pt/C เชื้อเพลิง H_2



รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ และ $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H_2 เปรียบเทียบกับ Pt/C เชื้อเพลิง H_2

และเมื่อเปรียบเทียบกับ MEA ที่ประกอบเองโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสองด้านจากบริษัท Electrochem แสดงในรูปที่ 4.40 พบว่า MEA ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ ให้ประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่าการใช้ขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem เมื่อทำงานในแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนบริสุทธิ์



รูปที่ 4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของ $Pt_1Pd_{0.33}/C$, $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ และ $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$ ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂ เปรียบเทียบกับ Pt/C และขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

เมื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนใจแกนดิกพบว่า ภาวะแวดล้อม อุณหภูมิ และเวลาในขั้นตอนการเผา (Calcination) ตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา อาทิเช่น สมบัติการดูดซับทางเคมี, พื้นที่ผิว, ลักษณะความเป็นผลึก, และขนาดอนุภาคของโลหะ เป็นต้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ใช้วิธีเตรียมแบบฝังโดยตรง (Impregnation method) ภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา คือ นำไปเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนคาร์บอนใจแกนดิก ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ที่มีค่าปริมาตรสะสม (Cumulative volume) เท่ากับ 13.20 ml/g STP, ร้อยละการกระจายตัวของโลหะ (Metal Dispersion) เท่ากับ 64.75%, พื้นที่ผิวของโลหะ เท่ากับ 169.21 m²/g metal, และมีขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ย 2.16 นาโนเมตร ซึ่งจากการเตรียมวิธีนี้เมื่อตรวจสอบด้วยภาพถ่ายจาก TEM และ SEM พบว่า ให้การกระจายตัวของโลหะที่ดี

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมสองชนิดของ Pt-Ru, Pt-Pd, Pt-Sn, Pt-Mo และสามชนิดของ PtRu-Sn, PtRu-Mo ที่มีการเตรียมโดยใช้ภาวะที่ได้ศึกษามาข้างต้น ได้ถูกนำมาทดสอบสมบัติต่างๆ เช่น ตรวจสอบความเป็นโลหะผสมโดยเทคนิค Temperature-Programmed-Reduction (TPR) และ เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) พบว่าอุณหภูมิ ณ ตำแหน่ง Maximum Hydrogen Consumption ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีค่าเปลี่ยนไปจากโลหะชนิดเดียว และจาก XRD พบกราฟที่ต่างไปจากรูปแบบของโลหะแพลทินัมหรือโลหะชนิดที่สอง อีกทั้งยังพบว่าพีคมีลักษณะกว้าง เตี้ยลง และมีการเลื่อนออกไปจากตำแหน่งที่ควรอยู่เดิม เช่น ที่ตำแหน่ง 60-75 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งของ Pt(2 2 0) การศึกษาขนาดอนุภาคของโลหะผสมจาก TEM มีขนาด 1.5-2.9 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาสูง ในส่วนของการตรวจสอบการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า โลหะเหล่านี้มีความสามารถในการจับกับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าแพลทินัม

การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยวิธีพิมพ์ มีปริมาณโลหะบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ตรวจสอบโดยการถ่ายภาพ SEM และวิเคราะห์ธาตุพบว่า มีการกระจายตัวของโลหะแต่ละชนิดทั่วทั้งชิ้นงานที่เตรียม และขั้วไฟฟ้าแอโนดที่เตรียมได้ไปประกอบกับขั้วไฟฟ้าแคโทดและเมมเบรนเพื่อเตรียมเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (MEAs) ด้วยการอัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 50 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1.50 นาที และในการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงภาวะที่ใช้คือ อัตราการไหลของเชื้อเพลิงด้านแอโนดและแคโทดเท่ากับ 100 sccm หรือ 0.004 โมลต่อนาที อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงและระบบให้ความชื้นเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ 20 ppm เป็นเชื้อเพลิงด้านแอโนด และออกซิเจนด้านแคโทด ในการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทนทานแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนของโลหะแพลทินัมที่มีต่อโลหะอีกชนิดมีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในภาวะที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเมื่อปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้นทำให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ดังนี้ $Pt_1M_{0.25} > Pt_1M_{0.33} > Pt_1M_{0.50} > Pt_1M_1$ โดยที่ M คือ Pd, Sn และ Mo และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสองชนิดที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดคือ $Pt_1Mo_{0.25}/C > Pt_1Sn_{0.25}/C > Pt_1Pd_{0.33}/C$ ตามลำดับ ซึ่งสามารถให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ถึง 0.22 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความต่างศักย์ 0.32 โวลต์

สำหรับตัวเพิ่มโลหะชนิดที่สามให้กับโลหะผสมแพลทินัม-รูทีเนียมพบว่า การเพิ่มดีบุกและโมลิบดีนัมในปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนเปื้อนเข้ามา 20 ppm โดย $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดถึง 0.261 วัตต์ ที่ความต่างศักย์ 0.35 โวลต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเตรียมแบบฝังโดยตรงเป็นวิธีเตรียมที่ได้รับความนิยมมากเนื่องจากขั้นตอนไม่ยุ่งยาก แต่วิธีนี้ไม่สามารถกำหนดขนาดอนุภาคและควบคุมการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับของปฏิกิริยาได้ การใช้ตัวทำละลายนอกเหนือจากน้ำทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีสมบัติที่ต่างออกไป ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยวิธีการพิมพ์ (Printing) การระบายหมึกคาร์บอนลงบนกระดาษคาร์บอนด้วยพู่กัน ต้องมีความชำนาญในการระบายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายทั่วทั้งกระดาษคาร์บอน อาจทำการปรับปรุงโดยใช้เทคนิคอื่น เช่น การพ่นละออง (Spray)

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- ทรงวุฒิ นิรัญศิริ, การสร้างชั้นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2546.
- พัฒนพงษ์ สงวนวัชร, การออกแบบหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- พิษณุ เจริญสมศักดิ์, เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2525.
- วิทยา เรืองพรวิสุทธิ, คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียส – หลักทฤษฎีและการประยุกต์, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- วิโรจน์ ปิยวัชรพันธุ์, เคมีเชิงฟิสิกส์, กรุงเทพฯ: โอเดียนสโตร์ (พิมพ์ครั้งที่1), 2540.
- สุกัญญา ทองคำ, ผลของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงศ์ และคณะ. เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1 สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

ภาษาอังกฤษ

- Appleby, A.J., and Foulkes, F.R. Fuel cell handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- Bock, C., Blakely, M.A., and MacDougall, B. Characteristics of adsorbed CO and CH₃OH oxidation for Pt/Ru catalyst systems, Electrochimica Acta 50(2005): 2401-2414.

- Elisabete, I.S., Valdecir, A.P., Marcelo, d.C., Ernesto, R.G., and Edson, A.T. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon, Journal of Electroanalytical Chemistry 575(2005): 53-60.
- Ertl, G., Knözinger, H., and Weitkamp Preparation of Solid Catalyst. New York: Wiley-VCH, 1999
- Götz, M., and Wendt, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, Electrochimica Acta 43(1998): 3637-3644.
- Guerrero-Ruiz, A., Badenes, P., and Rodríguez-Ramos, I. Study of some factor affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalyst, Applied Catalysis A: General 173(1998): 313-321.
- Hou, Z., Yi, B., Yu, H., Lin, Z., and Zhang, H. CO tolerance electrocatalyst of PtRu- H_xMeO_3/C (Me = W, Mo) made bt composite support method, Journal of Power Sources 123(2003): 116-125.
- Jiang, L., Sun, G., Zhou, Z., and Xin, Q. Preparation and characterization of Pt/Sn anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell, Catalysis Today 93-95(2004): 665-670.
- Larminie, J., and Simader, G. Fuel cell systems explained. Chichester: John Willey & Sons, 2000.
- Lipkowski, J., and Ross, P.N. Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 1998
- Neri, G., Milone, C., Galvagno, S., Pijpers, A.P.J., Schwank, J. Characterization of Pt-Sn/carbon hydrogenation catalysts, Applied Catalysis A: General. 227(2007): 105-115.
- Norberk, M., Heffel, J.W., Durbin, T.D. Tabbara, B., Bosden, J.M., and Montano, M.C. Hydrofen Fuel for Surface Transportation. :Society of Automotive Engineers, Inc (1996)

- Oliveira Neto, A., Franco, E.G., Aricó, E., Linardi, M., Gonzalez, E.R. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method, Journal of the European Ceramic Society. 23(2003): 2987-2992.
- Papageorgopolos, D.C., Keijzer, M., Veldhuis, J.B.J., and de Bruijn, F.A. CO tolerance of Pd rich platinum palladium carbon supported electrocatalysts for PEMFC applications, Journal of the Electrochemical Society, in press. ECN-RX---02--028 (2002): 1-22.
- Paganin, V.A., Ticianelli, E.A., and Gonzalez, E.R. Development of small polymer electrolyte fuel cell stacks, Journal of Power Sources 70(1998): 55-58.
- Pozio, A., Giorgi, L., Antolini, E., and Passalacqua, E. Electrooxidation of H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anode for polymer electrolyte fuel cell, Electrochimica Acta. 46 (2000): 555 – 561.
- Qi, Z., He, C., Kaufman, A. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode, Journal of Power Source. 111(2002): 239-247.
- Qi, Z., and Kaufman, A. CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells, Journal of Power Source, 113(2003): 115-123.
- Richard, C.U., Andrea, F.G., and Sanjeev, M. Electrocatalysis of reformat tolerance in proton exchange membranes fuel cell: Part I, Journal of Electroanalytical Chemistry 554-555(2003): 307-324.
- Terrance, W. Dynamic Electrochemistry Transport, and Mechanistic Insight, Proceedings of the Fuel Cell Technology Workshop 24-26. 10. 2000, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand, (2000).
- Watkins, D.S. Fuel Cell Systems. New York: Plenum Press, 1993.
- Zhang Y.J., Maroto-Valiente, A., Rodriguez-Ramos, I., Qin Xin, and Guerrero-Ruiz, A. Synthesis and characterization of carbon black supported Pt-Ru alloy as a model catalyst for fuel cells, Catalysis Today 93-95(2004): 619-626.

- Zhaolin, L., Xing, Y.L., Xiaodi, S., Jim, Y.L., and Leong, M.G. Preparation and characterization of Pt/C and Pt-Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells, Journal of Power Sources (2005)
- Zhigang, Q., Chunzhi, H., and Arthur, K. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode, Journal of Power Sources 111(2002): 239-247.
- Zhigang, Q., and Arthur, K. CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells, Journal of Power Sources 113(2003): 115-123.
- Zhou, W., Zhou, Z., Song, S., Li, W., Sun, G., Tsiakaras, P., and Li, Q. Pt based anode catalyst for direct ethanol fuel cells, Applied Catalysis B: Environmental 46(2003): 273-285.
- Zhou, W.J., Li, W.Z., Song, S.Q., Zhou, Z.H., Jiang, L.H., Sun, G.Q., Xin, Q., Pouliaitis, K., Kontou, S., and Tsiakaras, P. Bi- and tri- metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, Journal of Power Sources 131(2004): 217-223.
- Zhou, W.J., Song, S.Q., Li, W.Z., Sun, G.Q., Xin, Q., Kontou, S., Pouliaitis, K., and Tsiakaras, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, Solid State Ionics 175(2004): 797-803.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ก-1 การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน

ในงานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเตรียมแบบฝังโดยตรง เตรียมร้อยละ 20 ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน โดยโลหะที่นำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะคลอไรด์ซึ่งเป็นของแข็ง จึงนำมาเตรียมเป็นสารละลายมาตรฐานในความเข้มข้นหนึ่ง และอาศัยการคำนวณปริมาณสารละลายโลหะที่ต้องการใช้ดังนี้

ตัวอย่างการคำนวณ 20 wt.% Pt/C ปริมาณ 1 กรัม

<u>ขั้นตอนที่1</u>	ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C 100 mg	มี Pt	20 mg	มี C	80 mg
	ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C 1000 mg	มี Pt	200 mg	มี C	800 mg

ขั้นตอนที่2 เตรียมสารละลายโลหะ โดยใช้ 1 g ของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปรับปริมาตรเป็น 25 ml

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีมวลโมเลกุล 517.9268 g/gmole และ

Pt มีมวลโมเลกุล 195.08 g/gmole

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 517.9268 mg มี Pt 195.08 mg

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1000 mg มี Pt $\frac{195.08}{517.9268} \times 1000 = 376.6555$ mg

คิดเป็นความเข้มข้น $\frac{376.6555}{25} = 15.0662$ mg/ml

Pt 15.0662 mg มาจากสารละลาย $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 ml

เพราะฉะนั้น Pt 200 mg มาจากสารละลาย $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{1}{15.0662} \times 200 = 13.2747 \text{ ml}$$

ดังนั้น 20 wt.% Pt/C 1 g เตรียมโดย ชั่งผงคาร์บอน 800 mg และปิเปตสารละลาย $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเข้มข้น 15.0662 mg/ml ปริมาณ 13.2747 ml

ก-2 การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแบบสองชนิดบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่างการคำนวณ 20 wt.% Pt-Ru/C อัตราส่วน 1:1 โดยอะตอม ปริมาณ 1 กรัม

<u>ขั้นตอนที่1</u>	ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C100 mg	มี Pt+Ru 20 mg	มี C 80 mg
	ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C1000 mg	มี Pt+Ru 200 mg	มี C 800 mg

<u>ขั้นตอนที่2</u>	Pt	มีมวลโมเลกุล	195.08	g/gmole	
	Ru	มีมวลโมเลกุล	101.07	g/gmole	
			Pt	:	Ru
			1	:	1
					by atomic
หรือ			$1 \times (6.02 \times 10^{23})$:	$1 \times (6.02 \times 10^{23})$
					atomic by mole
เท่ากับ			1	:	1
					atomic by mole
เทียบเป็นน้ำหนัก			$1 \times \frac{195.08}{195.08}$:	$1 \times \frac{101.07}{195.08}$
เท่ากับ			1	:	0.5181
					by weight
ต้องการน้ำหนัก Pt+Ru เท่ากับ			200 mg	ดังนั้น	
			Pt	:	Ru
			$1 \times \left(\frac{200}{1+0.5181} \right)$:	$0.5181 \times \left(\frac{200}{1+0.5181} \right)$ mg
เท่ากับ			131.7436	:	68.2544 mg
เพราะฉะนั้น คิดเป็น			Pt 131.7436 mg	และ	Ru 68.2544 mg

ขั้นตอนที่3

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ มีมวลโมเลกุล 517.9268 g/gmole และ Pt มีมวลโมเลกุล 195.08 g/gmole

$RuCl_3 \cdot 2H_2O$ มีมวลโมเลกุล 243.4656 g/gmole และ Ru มีมวลโมเลกุล 101.07 g/gmole

เตรียมสารละลายโลหะ Pt โดยใช้ 1 g ของ $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ปรับปริมาตรเป็น 25 ml

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & 517.9268 \text{ mg} \quad \text{มี Pt} \quad 195.08 \text{ mg} \\ \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & 1000 \quad \text{mg} \quad \text{มี Pt} \quad \frac{195.08}{517.9268} \times 1000 = 376.6555 \text{ mg} \\ \text{คิดเป็นความเข้มข้น} & \frac{376.6555}{25} = 15.0662 \text{ mg/ml} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Pt } 15.0662 \text{ mg} & \text{ มาจากสารละลาย } \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 1 \text{ ml} \\ \text{เพราะฉะนั้น} & \text{ Pt } 131.7436 \text{ mg} \text{ มาจากสารละลาย } \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ & \frac{1}{15.0662} \times 131.7436 = 8.7443 \text{ ml} \end{aligned}$$

เตรียมสารละลายโลหะ Ru โดยใช้ 1 g ของ $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปรับปริมาตรเป็น 25 ml

$$\begin{aligned} \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & 243.4656 \text{ mg} \quad \text{มี Ru} \quad 101.07 \text{ mg} \\ \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & 1000 \quad \text{mg} \quad \text{มี Ru} \quad \frac{101.07}{243.4656} \times 1000 = 415.1305 \text{ mg} \\ \text{คิดเป็นความเข้มข้น} & \frac{415.1305}{25} = 16.6052 \text{ mg/ml} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ru } 16.6052 \text{ mg} & \text{ มาจากสารละลาย } \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 1 \text{ ml} \\ \text{เพราะฉะนั้น} & \text{ Ru } 68.2544 \text{ mg} \text{ มาจากสารละลาย } \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ & \frac{1}{16.6052} \times 68.2544 = 4.1104 \text{ ml} \end{aligned}$$

ดังนั้น 20 wt.% PtRu/C (1:1 โดยอะตอม) 1 g เตรียมโดย ชั่งผงคาร์บอน 800 mg และปิเปตสารละลาย $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเข้มข้น 15.0662 mg/ml ปริมาณ 8.7443 ml และสารละลาย $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเข้มข้น 16.6052 mg/ml ปริมาณ 4.1104 ml

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก-3 การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมแบบสามชนิดบนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวอย่างการคำนวณ 20 wt.% PtRu-Sn/C อัตราส่วน 1:1:1 โดยอะตอม ปริมาณ 1 กรัม

<u>ขั้นตอนที่1</u>	ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu-Sn/C 100 mg	มี Pt+Ru+Sn 20 mg	มี C 80 mg
	ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu-Sn/C 1000 mg	มี Pt+Ru+Sn 200 mg	มี C 800 mg

<u>ขั้นตอนที่2</u>	Pt	มีมวลโมเลกุล	195.08	g/gmole	
	Ru	มีมวลโมเลกุล	101.07	g/gmole	
	Sn	มีมวลโมเลกุล	118.71	g/gmole	
	Pt	:	Ru	:	Sn
	1	:	1	:	1
	หรือ $1 \times (6.02 \times 10^{23})$:	$1 \times (6.02 \times 10^{23})$:	$1 \times (6.02 \times 10^{23})$
	เท่ากับ 1	:	1	:	1
	เทียบเป็นน้ำหนัก				
	$1 \times \frac{195.08}{195.08}$:	$1 \times \frac{101.07}{195.08}$:	$1 \times \frac{118.71}{195.08}$
	เท่ากับ 1	:	0.5181	:	0.6085
					by weight

ต้องการน้ำหนัก Pt+Ru+Sn เท่ากับ 200 mg ดังนั้น

$$1 \times \left(\frac{200}{1 + 0.5181 + 0.6085} \right) : 0.5181 \times \left(\frac{200}{1 + 0.5181 + 0.6085} \right) : 0.6085 \times \left(\frac{200}{1 + 0.5181 + 0.6085} \right)$$

เท่ากับ 94.0468 : 48.7257 : 57.2275 mg

เพราะฉะนั้น คิดเป็น Pt 94.0468 mg, Ru 48.7257 mg และ Sn 57.2275 mg

ขั้นตอนที่ 3

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	มีมวลโมเลกุล	517.9268 g/gmole	และ Pt	มีมวลโมเลกุล	195.08 g/gmole
$\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	มีมวลโมเลกุล	243.4656 g/gmole	และ Ru	มีมวลโมเลกุล	101.07 g/gmole
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	มีมวลโมเลกุล	225.63 g/gmole	และ Sn	มีมวลโมเลกุล	118.71 g/gmole

เตรียมสารละลายโลหะ Pt โดยใช้ 1 g ของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปรับปริมาตรเป็น 25 ml

$$\begin{aligned} & \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 517.9268 \text{ mg} \quad \text{มี Pt} \quad 195.08 \text{ mg} \\ & \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 1000 \quad \text{mg} \quad \text{มี Pt} \quad \frac{195.08}{517.9268} \times 1000 = 376.6555 \text{ mg} \\ & \text{คิดเป็นความเข้มข้น} \quad \frac{376.6555}{25} = 15.0662 \text{ mg/ml} \\ & \text{Pt } 15.0662 \text{ mg} \text{ มาจากสารละลาย } \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 1 \text{ ml} \\ & \text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{Pt } 94.0468 \text{ mg} \text{ มาจากสารละลาย } \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ & \quad \quad \quad \frac{1}{15.0662} \times 94.0468 = 6.2422 \text{ ml} \end{aligned}$$

เตรียมสารละลายโลหะ Ru โดยใช้ 1 g ของ $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปรับปริมาตรเป็น 25 ml

$$\begin{aligned} & \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 243.4656 \text{ mg} \quad \text{มี Ru} \quad 101.07 \text{ mg} \\ & \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 1000 \quad \text{mg} \quad \text{มี Ru} \quad \frac{101.07}{243.4656} \times 1000 = 415.1305 \text{ mg} \\ & \text{คิดเป็นความเข้มข้น} \quad \frac{415.1305}{25} = 16.6052 \text{ mg/ml} \\ & \text{Ru } 16.6052 \text{ mg} \text{ มาจากสารละลาย } \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 1 \text{ ml} \\ & \text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{Ru } 48.7257 \text{ mg} \text{ มาจากสารละลาย } \text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ & \quad \quad \quad \frac{1}{16.6052} \times 48.7257 = 2.9344 \text{ ml} \end{aligned}$$

เตรียมสารละลายโลหะ Sn โดยใช้ 1 g ของ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปรับปริมาตรเป็น 25 ml

$$\begin{aligned} \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 225.63 \quad \text{mg} \quad \text{มี Sn} \quad 118.71 \quad \text{mg} \\ \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 1000 \quad \text{mg} \quad \text{มี Sn} \quad \frac{118.71}{225.63} \times 1000 = 526.13 \quad \text{mg} \\ \text{คิดเป็นความเข้มข้น} \quad \frac{526.13}{25} = 21.05 \quad \text{mg/ml} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sn } 21.05 \quad \text{mg} \quad \text{มาจากสารละลาย SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 1 \quad \text{ml} \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{Sn } 57.2275 \quad \text{mg} \quad \text{มาจากสารละลาย SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \frac{1}{21.05} \times 57.2275 = 2.7185 \quad \text{ml} \end{aligned}$$

ดังนั้น 20 wt.% PtRuSn/C (1:1:1 โดยอะตอม) 1 g เตรียมโดย ชั่งผงคาร์บอน 800 mg และปิเปต สารละลาย $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเข้มข้น 15.0662 mg/ml ปริมาณ 8.7443 ml, สารละลาย $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเข้มข้น 16.6052 mg/ml ปริมาณ 4.1104 ml และสารละลาย $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเข้มข้น 21.05 mg/ml ปริมาณ 2.7185 ml

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก-4 การคำนวณอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM สามารถคำนวณหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (d_{av}) จากสูตร

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

d = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา

f_i = จำนวนอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคเท่ากับ d_i

ตัวอย่างการคำนวณขนาดอนุภาคของแพลทินัมบนคาร์บอน

ตารางที่ ก-1 แสดงขนาดอนุภาคของ Pt/C จากภาพถ่าย TEM

ขนาดอนุภาค (d, nm)	จำนวนอนุภาค (f_i)
1.5	19
2	19
2.5	52
3	20
3.5	18
4	8
5	4

$$d = \frac{(19 \times 1.5^3) + (19 \times 2^3) + (52 \times 2.5^3) + (20 \times 3^3) + (18 \times 3.5^3) + (8 \times 4^3) + (4 \times 5^3)}{(19 \times 1.5^2) + (19 \times 2^2) + (52 \times 2.5^2) + (20 \times 3^2) + (18 \times 3.5^2) + (8 \times 4^2) + (4 \times 5^2)} = 2.16 \text{ nm}$$

เพราะฉะนั้นเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ Pt/C เท่ากับ 2.16 นาโนเมตร

ก-5 การคำนวณพื้นที่ผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณได้จากสูตรด้านล่าง [Hou และคณะ, 2003]

$$(S) = \frac{6 \times 10^3}{\Phi \rho}$$

(S) = พื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางเมตรต่อกรัม

ρ = ความหนาแน่นของโลหะ (Pt 21.4, Ru 12.2, Pd 12, Sn 7.3 และ Mo 10.2
กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

Φ = ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)

ตัวอย่างการคำนวณพื้นที่ผิวโลหะของแพลทินัมบนคาร์บอน

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ Pt/C เท่ากับ 2.16 นาโนเมตร

$$s = \frac{6000}{2.06 \times 21.4} = 136.10 m^2 / g$$

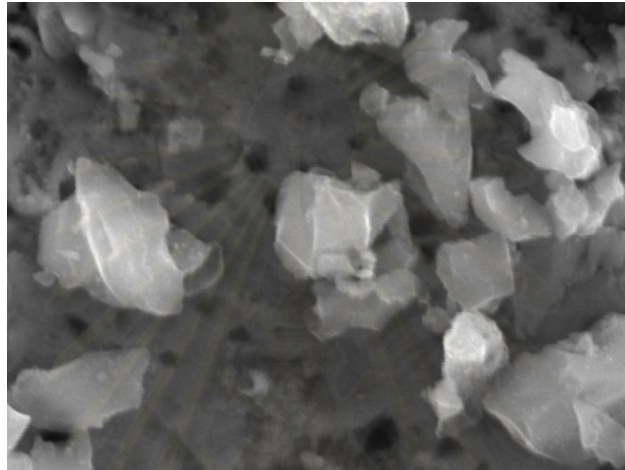
เพราะฉะนั้นพื้นที่ผิวโลหะของ Pt/C เท่ากับ 136.10 ตารางเมตรต่อกรัม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

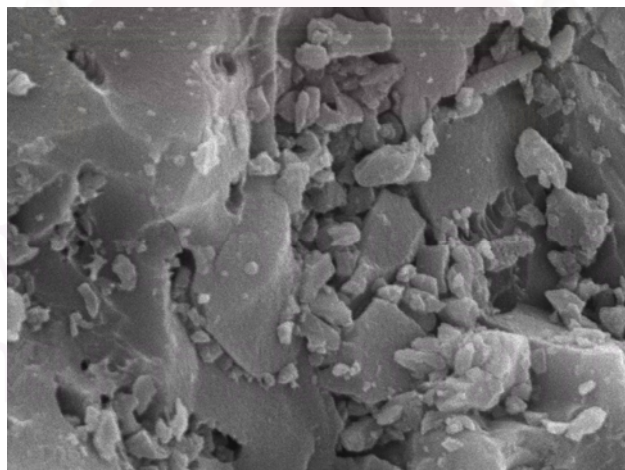
ภาคผนวก ข

ผลการทดลอง

ข-1 ผลการถ่ายภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา

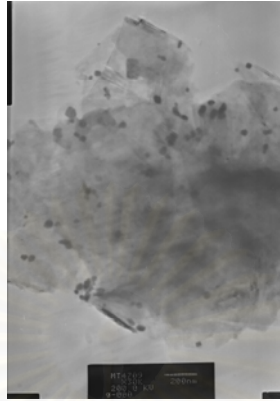


รูปที่ ข1 ภาพถ่าย SEM ของ 20%wt. Pt₁Ru₁Mo₁/C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

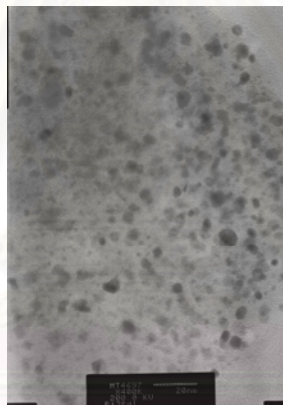


รูปที่ ข2 ภาพถ่าย SEM ของ 20%wt. Pt₁Ru₁Sn₁/C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

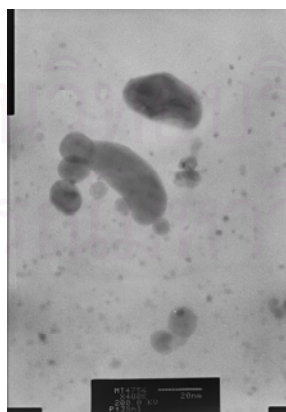
ข-2 ผลการถ่ายภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา



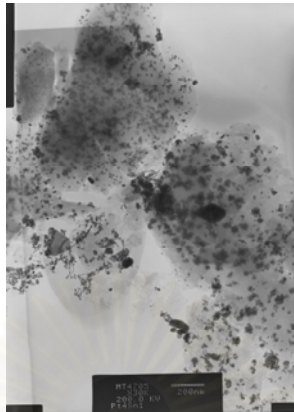
รูปที่ ข3 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt/C ที่ไม่ได้เผา กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



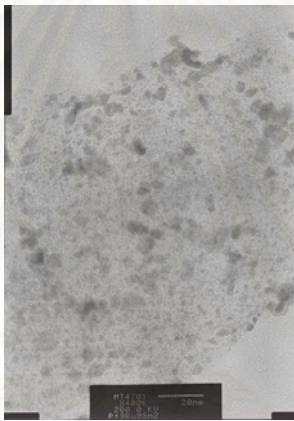
รูปที่ ข4 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Pd_{0.33}/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



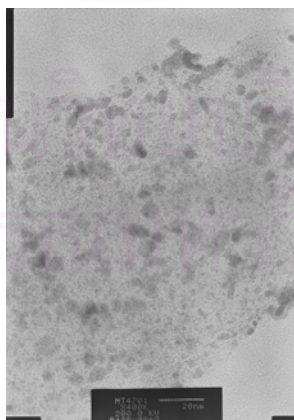
รูปที่ ข5 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Sn_{0.33}/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



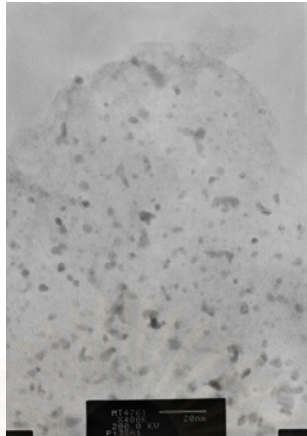
รูปที่ ๖6 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Sn_{0.25}/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



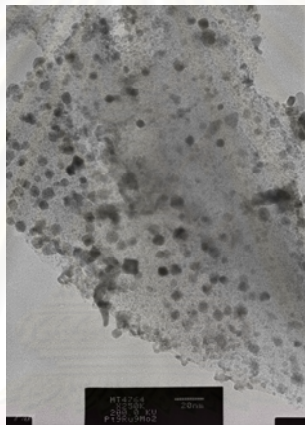
รูปที่ ๖7 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Ru₁Sn₁/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



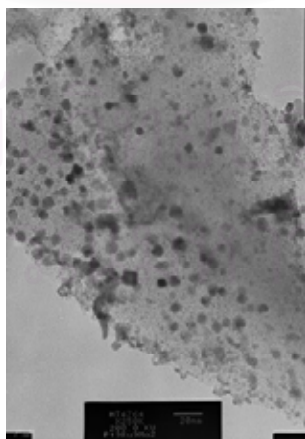
รูปที่ ๖8 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Ru₁Sn_{0.22}/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



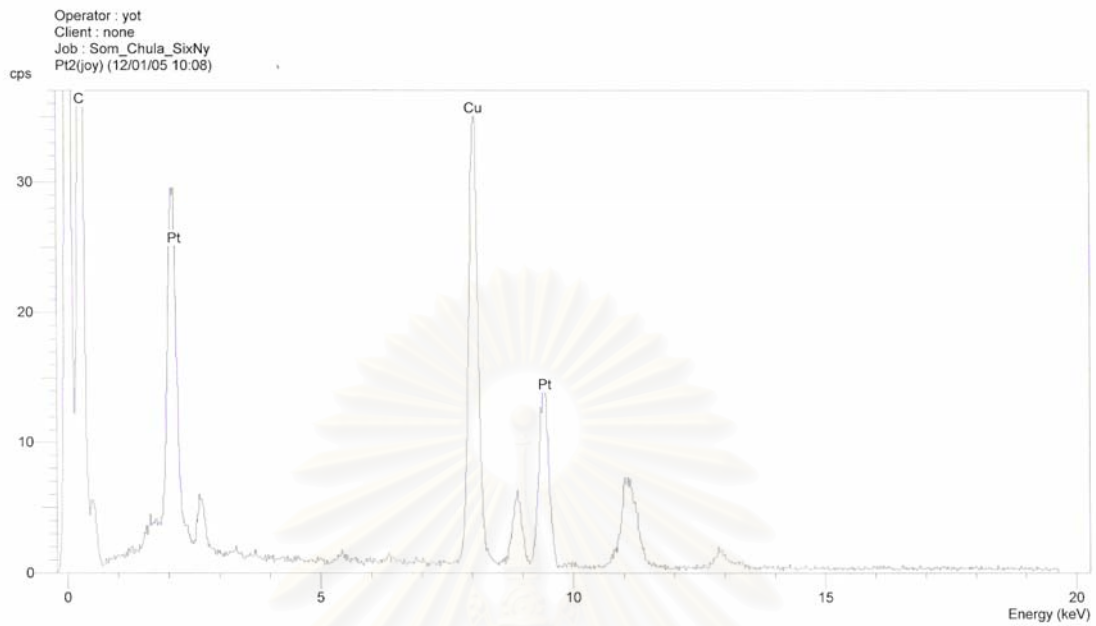
รูปที่ ๗9 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Mo_{0.50}/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



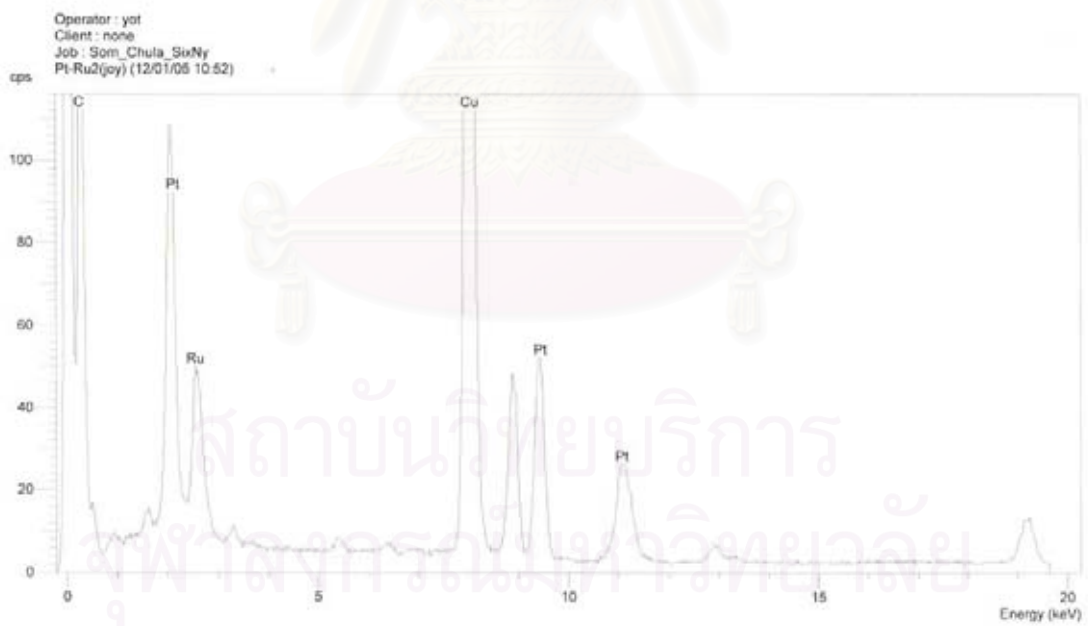
รูปที่ ๗10 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Ru₁Mo₁/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



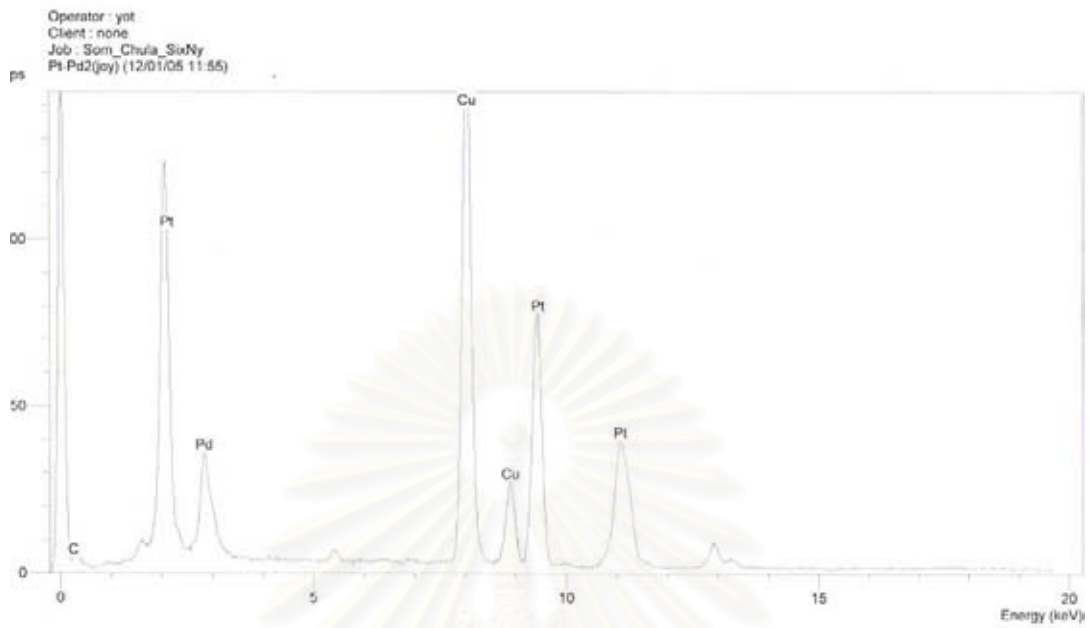
รูปที่ ๗11 ภาพถ่าย TEM ของ 20%wt. Pt₁Ru₁Mo_{0.22}/C กำลังขยาย 1,000,000 เท่า



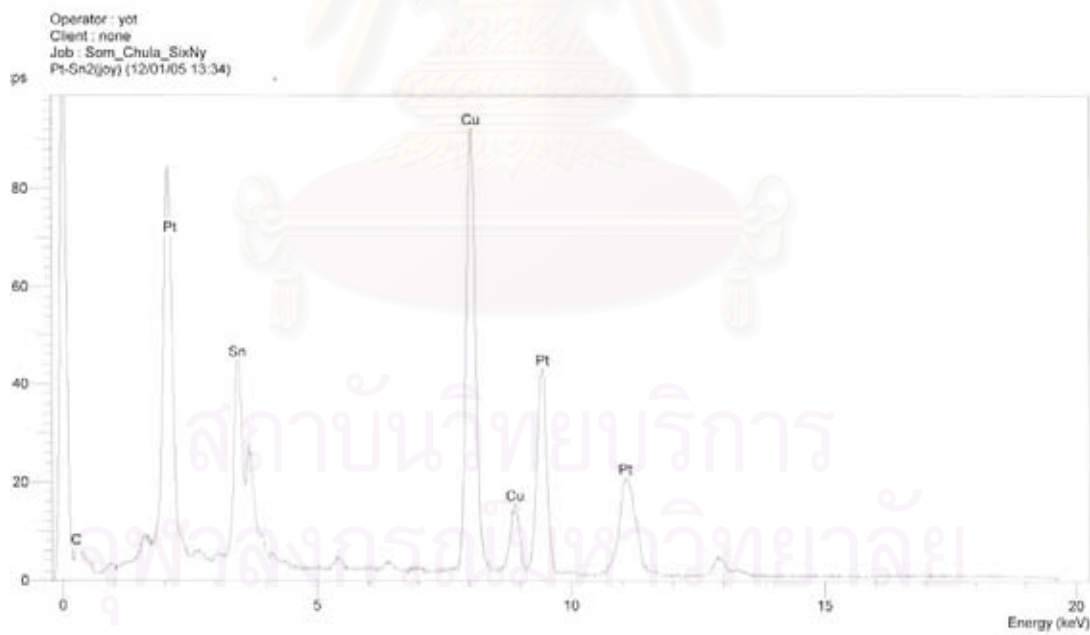
รูปที่ ๑12 EDS 20%wt. Pt₁/C จาก TEM



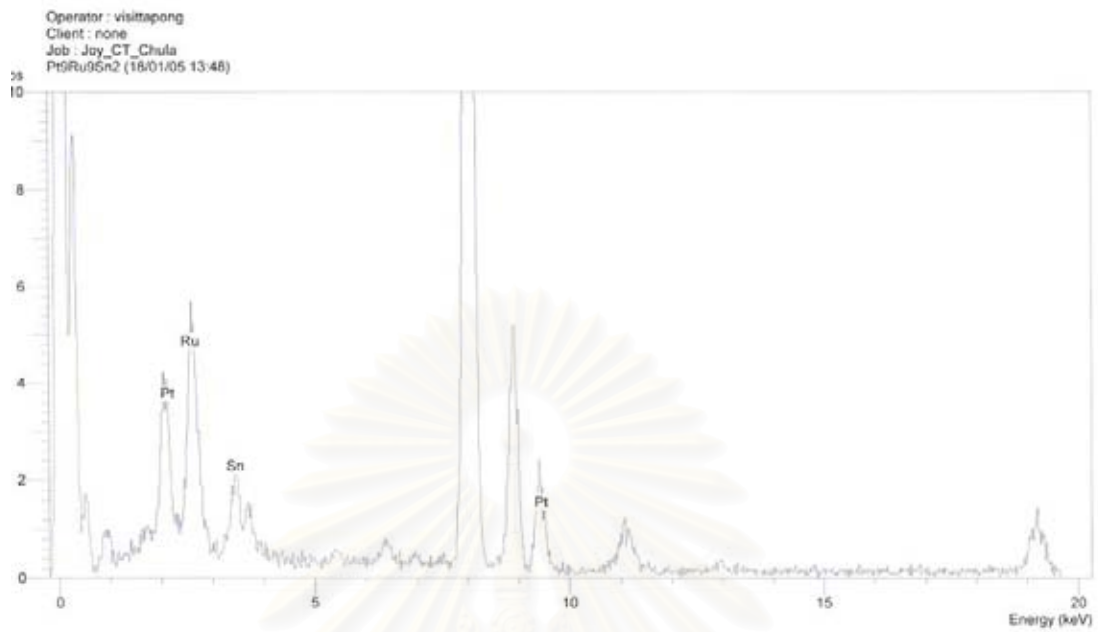
รูปที่ ๑13 EDS 20%wt. Pt₁Ru₁/C จาก TEM



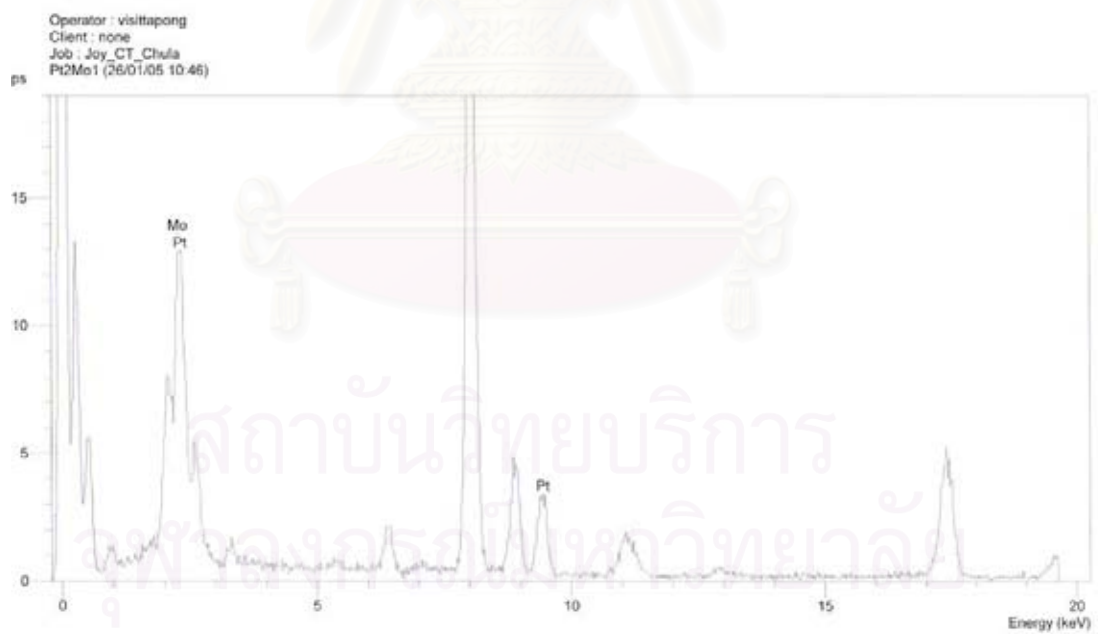
รูปที่ ๑๑๔ EDS 20%wt. Pt₁Pd₁/C จาก TEM



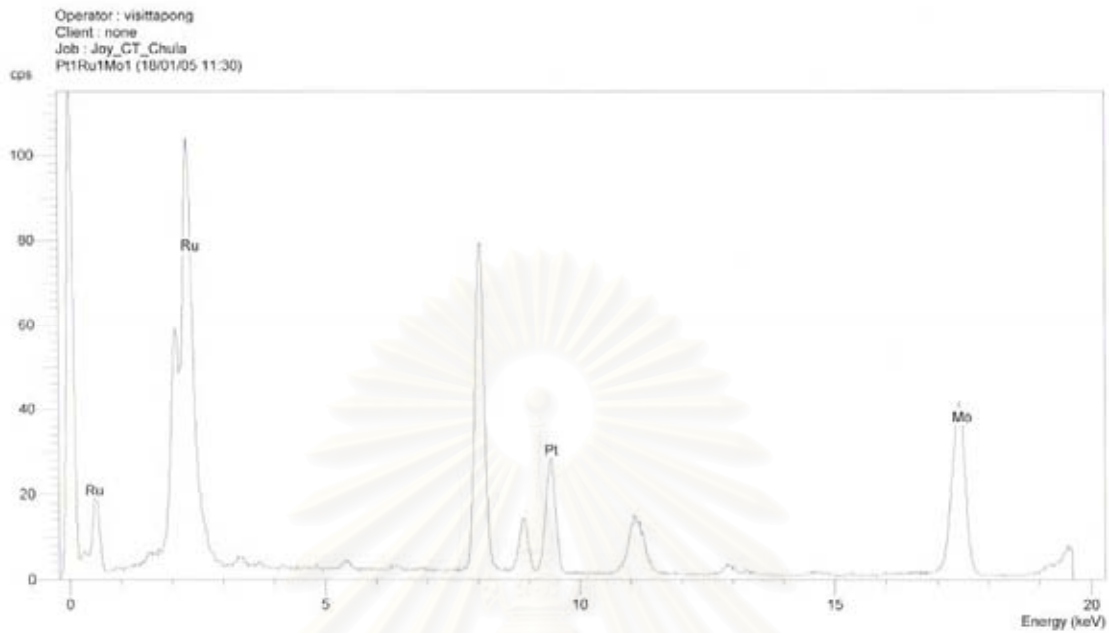
รูปที่ ๑๑๕ EDS 20%wt. Pt₁Sn₁/C จาก TEM



รูปที่ ๑16 EDS 20%wt. Pt₁Ru₁Sn₁/C จาก TEM



รูปที่ ๑17 EDS 20%wt. Pt₁Mo₁/C จาก TEM



รูปที่ ๑๑๘ EDS 20%wt. Pt, Ru,Mo,/C จาก TEM

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

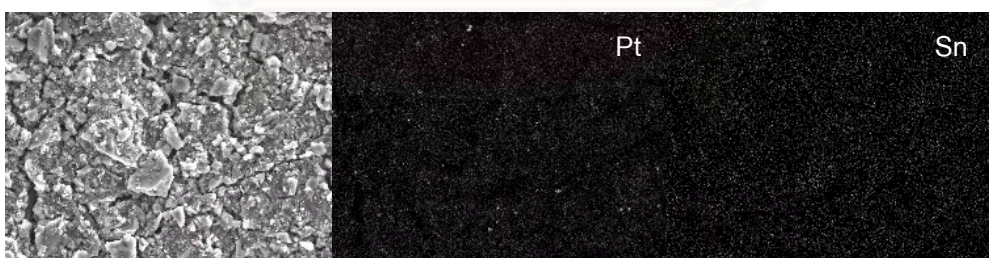
ข-3 ผลการถ่ายภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า



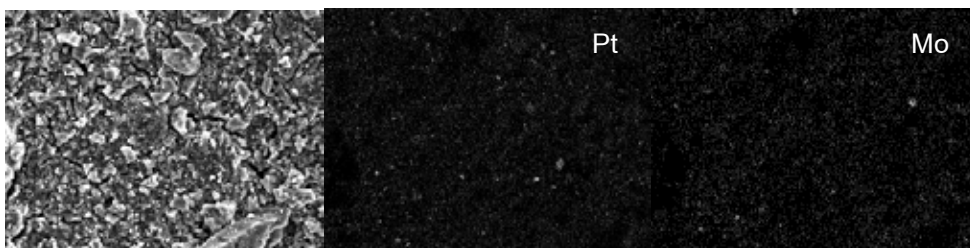
รูปที่ ข19 ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Pd_{0.33}/C$ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร



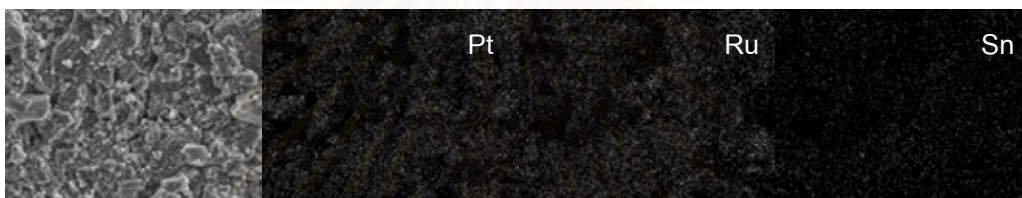
รูปที่ ข20 ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Sn_{0.33}/C$ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร



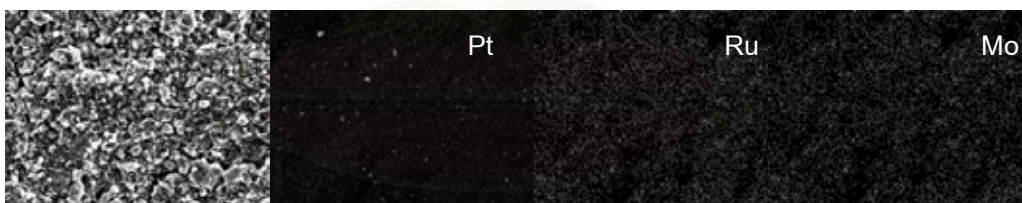
รูปที่ ข21 ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Sn_{0.25}/C$ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ ข22 ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Mo_{0.25}/C$ 1 มิลลิกรัมต่อ
ตารางเซนติเมตร



รูปที่ ข23 ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Ru_1Sn_{0.22}/C$ 1 มิลลิกรัมต่อ
ตารางเซนติเมตร



รูปที่ ข24 ภาพถ่ายการทำ mapping ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt_1Ru_1Mo_{0.22}/C$ 1 มิลลิกรัมต่อ
ตารางเซนติเมตร

ภาคผนวก ค

ตารางที่ ค1 ผลจากการทดสอบการดูดซับทางเคมีของ Pt/C ในการเผาที่ภาวะต่างๆ

ตัวอย่าง	การเผา (Calcination)		การรีดิวซ์ในแก๊สไฮโดรเจน	ปริมาณเศษผงของแก๊ส (mL/g STP)	ร้อยละการกระจายตัวของโลหะ (%)	พื้นที่ผิวของโลหะ (m ² /g)			%SD	ขนาดอนุภาค (nm)
	environment	T (°C)				t (h)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2		
1	-	-	-	0.55920	2.9320	7.0224	7.4608	7.2416	0.3100	38.6268
2	air	300	2	1.27650	5.5433	14.0066	13.9242	13.9654	0.0583	20.4875
3	air	350	2	1.36086	5.9224	14.2465	15.0079	14.6272	0.5384	19.1232
4	air	350	3	1.25450	5.6896	12.5534	12.5844	12.5689	0.0219	25.56176
5	air	350	5	0.92560	3.6754	9.5005	9.3863	9.4434	0.0808	47.8663
6	air	450	2	0.95660	5.6650	10.0264	10.8658	10.4561	0.6077	25.616
7	air	550	2	0.78440	3.3125	8.70564	8.57856	8.6421	0.0899	33.1534
8	N ₂	300	2	4.36050	37.3484	96.7721	96.3143	96.5432	0.3237	3.0322
9	N ₂	300	5	0.53230	4.9976	11.8204	11.9792	11.8998	0.1123	23.1764
10	N ₂	350	2	4.60452	40.0774	98.1451	99.8241	98.9846	1.1872	2.8259
11	N ₂	350	2	13.19705	64.7545	168.7212	169.6966	169.2089	0.6897	2.076
12	N ₂	350	3	4.24300	37.5685	90.7543	90.9977	90.876	0.1721	4.0767
13	N ₂	350	5	0.57650	5.1018	12.2722	12.5142	12.3932	0.1711	22.5704
14	N ₂	450	2	3.96540	28.5445	49.12354	50.51766	49.8206	0.9858	5.6145
15	N ₂	450	5	0.49555	5.0566	9.2458	9.2028	9.2243	0.0304	40.55563
16	N ₂	550	2	1.30506	5.6796	14.1054	13.9498	14.0276	0.1100	19.9407
17	N ₂	550	3	1.15664	5.2699	11.5564	11.81488	11.68564	0.1828	26.56878
18	N ₂	550	5	0.35450	1.2243	4.1545	5.6191	4.8868	1.0356	52.3532

ตารางที่ ค2 พื้นที่ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)
Pt/C	746.20
Pt ₁ Ru ₁ /C	705.57
Pt ₁ Pd ₁ /C	726.14
Pt ₁ Sn ₁ /C	771.83
Pt ₁ Mo ₁ /C	408.01
Pt ₁ Ru ₁ Sn ₁ /C	639.47
Pt ₁ Ru ₁ Mo ₁ /C	439.11

ตารางที่ ค3 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA จากบริษัท Electrochem

อัตราการไหลของ H₂ = 100 sccm
 อัตราการไหลของ O₂ = 100 sccm
 อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = 60 °c
 อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = 60 °c
 ความดัน = 1 บรรยากาศ

Pt/C	Current density (mA/cm ²)				
	Pure H ₂				
E/V	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
1.00	0.5990	0.6027	0.6112	0.6043	0.01
0.95	0.8118	0.8565	0.8307	0.8330	0.02
0.90	2.8300	2.8001	2.8878	2.8393	0.04
0.85	11.1107	10.6012	11.1201	10.9440	0.30
0.80	29.8760	30.1013	29.5007	29.8260	0.30
0.75	56.1323	57.0027	55.1731	56.1027	0.92
0.70	88.5610	88.4432	87.3318	88.1120	0.68
0.65	123.1036	124.4437	125.7688	124.4387	1.33
0.60	161.5226	161.7833	161.4362	161.5807	0.18
0.50	230.1133	225.1487	212.4381	222.5667	9.12

ตารางที่ ค4 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA ที่ทำการอัดด้วยความร้อนโดยใช้หัวไฟฟ้าแอโนดและแคโทดจากบริษัท Electrochem

อัตราการไหลของ H₂ = 100 sccm
 อัตราการไหลของ 20ppm CO/H₂ = 100 sccm
 อัตราการไหลของ O₂ = 100 sccm
 อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = 60 °c
 อุณหภูมิของระบบให้ความร้อน = 60 °c
 ความดัน = 1 บรรยากาศ

Pt/C	Current density (mA/cm ²)										
	Pure H ₂					E/V	20 ppm CO/H ₂				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
0.95	0.0774	0.1134	0.1029	0.0979	0.02	0.95	0.0548	0.0581	0.0557	0.0562	0.00
0.90	0.3309	0.3225	0.3171	0.3235	0.01	0.90	0.1511	0.1517	0.1454	0.1494	0.00
0.85	1.0704	1.0424	1.0567	1.0565	0.01	0.85	0.4495	0.4849	0.4711	0.4685	0.02
0.80	3.2993	3.4192	3.3447	3.3544	0.06	0.80	1.0089	1.1023	0.9584	1.0232	0.07
0.75	8.0013	8.1455	7.8124	7.9864	0.17	0.75	4.1432	4.1468	4.1378	4.1426	0.00
0.70	15.5411	15.5722	15.7137	15.6090	0.09	0.70	10.8455	11.0700	10.8455	10.9203	0.13
0.65	27.1113	27.7335	27.5232	27.4560	0.32	0.60	28.9413	29.1342	29.3373	29.1376	0.20
0.60	43.0314	41.3135	42.0211	42.1220	0.86	0.50	95.9622	96.6130	95.8928	96.1560	0.40
0.50	76.9951	80.1802	78.9325	78.7026	1.60	0.40	145.1792	143.0179	145.0021	144.3997	1.20
0.40	123.03	120.9737	119.9622	121.3220	1.56	0.30	167.154	168.117	167.471	167.581	0.49
0.30	166.061	164.838	165.732	165.544	0.63	0.20	191.8111	192.3232	191.2201	191.7848	0.55
0.20	221.732	220.217	222.011	221.32	0.97	0.15	214.0071	215.8811	214.8488	214.9123	0.94

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค5 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem

อัตราการไหลของ H₂ = 100 sccm
 อัตราการไหลของ 20ppm CO/H₂ = 100 sccm
 อัตราการไหลของ O₂ = 100 sccm
 อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = 60 °c
 อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = 60 °c
 ความดัน = 1 บรรยากาศ

Pt/C	Current density (mA/cm ²)										
	Pure H ₂					E/V	20 ppm CO/H ₂				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
0.90	0.1217	0.1220	0.1166	0.1201	0.00	0.90	0.8441	0.8324	0.8168	0.8311	0.01
0.85	0.2444	0.2420	0.2378	0.2414	0.00	0.85	0.9751	1.0325	1.1424	1.0500	0.09
0.80	2.2267	2.2338	2.2295	2.2300	0.00	0.80	1.6832	1.6737	1.6654	1.6741	0.01
0.75	5.8578	5.6881	5.7782	5.7747	0.08	0.75	4.6378	4.6602	4.6640	4.6540	0.01
0.70	12.3502	12.3741	12.3602	12.3615	0.01	0.70	7.8559	7.8621	7.8626	7.8602	0.00
0.60	27.7664	27.7706	27.7823	27.7731	0.01	0.60	16.6614	16.6952	16.7437	16.7001	0.04
0.50	53.3122	53.2248	53.2130	53.2500	0.05	0.50	34.5437	34.8811	35.2221	34.8823	0.34
0.40	92.1104	92.3524	91.7826	92.0818	0.29	0.40	59.8448	60.7115	58.9925	59.8496	0.86
0.30	131.4507	132.0200	131.5126	131.6611	0.31	0.30	94.7483	94.8613	95.0472	94.8856	0.15
0.20	174.07	170.8058	171.7841	172.2201	1.68	0.20	132.117	131.784	132.063	131.988	0.18
0.10	213.0300	212.702	212.567	212.766	0.24	0.10	169.5232	170.0721	169.2047	169.6000	0.44

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค6 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Ru/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

อัตราการไหลของ $20\text{ppm CO}/\text{H}_2 = 100 \text{ sccm}$

อัตราการไหลของ $\text{O}_2 = 100 \text{ sccm}$

อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = $60 \text{ }^\circ\text{C}$

อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = $60 \text{ }^\circ\text{C}$

ความดัน = 1 บรรยากาศ

E/V	Current density (mA/cm^2)				
	Pt, Ru, /C				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
1.00	0.0842	0.0722	0.0695	0.0753	0.01
0.95	0.2414	0.2503	0.2544	0.2487	0.01
0.90	0.9012	0.8895	0.8961	0.8956	0.01
0.85	2.9394	2.9782	2.9774	2.9650	0.02
0.80	7.4002	7.4122	7.3624	7.3916	0.03
0.70	19.0774	19.1128	18.8698	19.0200	0.13
0.60	33.9625	34.4211	34.1243	34.1693	0.23
0.50	59.0620	59.0028	59.0441	59.0363	0.03
0.40	89.6803	91.0552	91.0078	90.5811	0.78
0.30	121.9895	122.3178	122.8030	122.3701	0.41
0.20	163.208	163.7445	164.3038	163.7520	0.55
0.10	200.7875	201.447	202.003	201.413	0.61

สถาบันวิจัยและพัฒนา
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค7 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Pd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

อัตราการไหลของ 20ppm CO/H₂ = 100 sccm

อัตราการไหลของ O₂ = 100 sccm

อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = 60 °c

อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = 60 °c

ความดัน = 1 บรรยากาศ

E/V	Current density (mA/cm ²)										
	Pt, Pd ₁ /C					E/V	Pt, Pd _{0.33} /C				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
1.10	0.6541	0.6054	0.7094	0.6563	0.05	1.15	0.9202	0.9405	0.9752	0.9453	0.03
1.05	2.0409	1.9904	1.9723	2.0012	0.04	1.1	1.0426	1.0258	1.0915	1.0533	0.03
1.00	6.0310	6.0111	5.9879	6.0100	0.02	1.05	3.2054	3.1007	3.0404	3.1155	0.08
0.95	6.1002	6.0774	6.0603	6.0793	0.02	1.00	7.0494	6.7221	6.5520	6.7745	0.26
0.90	6.6874	6.6644	6.6438	6.6652	0.02	0.90	7.1175	7.1954	7.1974	7.1701	0.05
0.85	8.1025	8.0632	8.0344	8.0667	0.03	0.85	7.6397	7.6622	7.6601	7.6540	0.01
0.80	9.5914	9.5774	9.5832	9.5840	0.01	0.80	11.2230	11.2526	11.2486	11.2414	0.02
0.70	14.7484	14.7627	14.7452	14.7521	0.01	0.70	22.9267	23.5443	24.1970	23.5560	0.64
0.60	25.6522	26.0012	25.2672	25.6402	0.37	0.60	43.2074	41.9959	42.4467	42.5500	0.61
0.55	34.3200	34.3321	34.3721	34.3414	0.03	0.50	68.0325	66.6519	68.0004	67.5616	0.79
0.50	44.7440	44.7676	45.0210	44.8442	0.15	0.40	104.5320	104.2210	104.8760	104.5430	0.33
0.45	59.6011	59.9220	59.8799	59.8010	0.17	0.30	146.0078	147.0708	146.5495	146.5427	0.53
0.40	72.0958	72.2040	72.3128	72.2042	0.11	0.20	191.2067	191.2435	191.3010	191.2504	0.05
0.35	89.8324	89.8445	89.8434	89.8401	0.01	0.10	238.1128	234.0740	237.4464	236.5444	2.17
0.30	108.1670	107.5829	106.9925	107.5808	0.59						
0.20	140.7020	140.4223	140.3190	140.4811	0.20						
0.10	178.8826	179.638	180.467	179.662	0.79						

ตารางที่ ค8 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

อัตราการไหลของ 20ppm CO/H₂ = 100 sccm

อัตราการไหลของ O₂ = 100 sccm

อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = 60 °c

อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = 60 °c

ความดัน = 1 บรรยากาศ

E/V	Current density (mA/cm ²)																
	Pt, Sn ₁ /C					E/V	Pt, Sn _{0.33} /C					E/V	Pt, Sn _{0.25} /C				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
1.00	0.0537	0.0297	0.0225	0.0353	0.02	1.05	0.9554	0.9600	0.9781	0.9645	0.01	1.00	0.2487	0.2154	0.3027	0.2556	0.04
0.90	0.8810	0.8876	0.9020	0.8902	0.01	1.00	1.8714	1.9200	1.8786	1.8900	0.03	0.90	1.9954	1.9828	1.9654	1.9812	0.02
0.85	1.0275	1.1024	1.1722	1.1007	0.07	0.90	1.9824	1.9844	1.9786	1.9818	0.00	0.85	3.7747	3.7414	3.8272	3.7811	0.04
0.80	2.5448	2.6764	2.5311	2.5841	0.08	0.85	3.2975	3.2484	3.2674	3.2711	0.02	0.80	7.1230	7.0099	7.0021	7.0450	0.07
0.75	4.6612	4.6566	4.6644	4.6607	0.00	0.80	6.6645	6.6694	6.6821	6.6720	0.01	0.70	22.0104	22.1212	22.0304	22.0540	0.06
0.70	7.5511	7.5268	7.5433	7.5404	0.01	0.70	20.2241	20.2193	20.2178	20.2204	0.00	0.60	39.1667	39.4741	38.8272	39.1560	0.32
0.65	11.5484	11.5589	11.5492	11.5515	0.00	0.60	36.4420	36.3582	35.9228	36.2410	0.28	0.50	66.2324	65.9024	66.0650	66.0666	0.17
0.60	18.3321	18.3502	18.3299	18.3374	0.01	0.55	48.1230	48.7676	47.8669	48.2525	0.46	0.40	103.5426	103.4741	103.6669	103.5612	0.10
0.55	24.3474	24.1452	24.2034	24.2320	0.10	0.50	62.4575	62.7747	61.2184	62.1502	0.82	0.30	143.2202	143.2010	142.7768	143.0660	0.25
0.50	32.4802	33.2596	34.1023	33.2807	0.81	0.40	97.1705	96.9620	96.7874	96.9733	0.19	0.20	187.1211	187.0443	187.0026	187.0560	0.06
0.40	54.3902	54.2601	54.5263	54.3922	0.13	0.30	131.0444	131.1201	131.0111	131.0585	0.06	0.10	224.0659	224.0302	224.0208	224.0390	0.02
0.30	84.5220	84.7712	85.3192	84.8708	0.41	0.20	170.9898	171.4423	170.7821	171.0714	0.34						
0.20	120.4201	120.6022	120.3277	120.4500	0.14	0.10	204.6144	204.4447	204.1715	204.4102	0.22						
0.10	157.4211	156.923	157.334	157.226	0.27												

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค9 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี Pt-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

อัตราการไหลของ 20ppm CO/H₂ = 100 sccm

อัตราการไหลของ O₂ = 100 sccm

อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = 60 °c

อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = 60 °c

ความดัน = 1 บรรยากาศ

E/V	Current density (mA/cm ²)																
	Pt, Mo ₁ /C					E/V	Pt, Mo _{0.50} /C					E/V	Pt, Mo _{0.25} /C				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
1.00	0.0042	0.0014	0.0100	0.0052	0.00	1.00	0.7204	0.7115	0.8307	0.7542	0.07	1.00	0.9204	0.9244	0.8918	0.9122	0.02
0.90	0.1708	0.1649	0.1779	0.1712	0.01	0.90	3.0785	3.0202	3.1575	3.0854	0.07	0.90	3.1065	3.3234	3.2166	3.2165	0.11
0.85	0.8667	0.8840	0.8599	0.8702	0.01	0.85	3.5112	3.5378	3.5416	3.5302	0.02	0.85	5.1203	5.0021	5.0756	5.0660	0.06
0.80	2.7634	3.1107	2.7959	2.8900	0.19	0.80	5.9438	5.8774	5.9421	5.9211	0.04	0.80	6.2325	6.6114	6.3741	6.4060	0.19
0.70	9.7664	9.8453	9.7301	9.7806	0.06	0.70	17.4467	18.0211	16.8342	17.4340	0.59	0.75	11.3201	11.4044	11.4059	11.3768	0.05
0.60	19.9224	20.0074	20.1032	20.0110	0.09	0.60	34.5734	33.1230	33.6766	33.7910	0.73	0.70	18.3464	19.4612	18.7745	18.8607	0.56
0.50	34.4842	34.9985	35.4903	34.9910	0.50	0.55	45.2110	45.1128	45.1430	45.1556	0.05	0.60	40.1796	40.7892	40.3524	40.4404	0.31
0.45	45.4954	45.5646	45.5663	45.5421	0.04	0.50	60.9212	60.1095	61.0114	60.6807	0.50	0.55	55.4230	56.1217	56.3971	55.9806	0.50
0.40	56.9634	57.4700	57.9775	57.4703	0.51	0.45	75.4432	75.7474	75.6727	75.6211	0.16	0.50	71.2889	71.9232	72.0112	71.7411	0.39
0.35	72.9748	73.7127	73.9937	73.5604	0.53	0.40	91.3440	91.1004	91.6962	91.3802	0.30	0.45	87.7274	86.9997	86.7992	87.8421	0.91
0.30	90.8814	91.1181	90.3426	90.7807	0.40	0.30	124.0234	123.8432	124.8684	124.2450	0.55	0.40	106.0220	105.7244	105.4136	105.7200	0.30
0.20	127.0235	128.5690	128.0808	127.8911	0.79	0.20	166.7400	164.0602	165.5210	165.4404	1.34	0.30	149.5914	151.0203	150.1125	150.2414	0.72
0.10	164.1421	164.0745	163.9934	164.0700	0.07	0.10	200.9144	203.0032	202.7424	202.2200	1.14	0.20	193.7894	194.6646	195.7090	194.7210	0.96
												0.10	237.0619	236.6612	236.8881	236.8704	0.20

ตารางที่ ค10 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี PtRu-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

อัตราการไหลของ 20ppm CO/H₂ = 100 sccm

อัตราการไหลของ O₂ = 100 sccm

อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = 60 °c

อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = 60 °c

ความดัน = 1 บรรยากาศ

E/V	Current density (mA/cm ²)										
	Pt, Ru, Sn ₁ /C					E/V	Pt, Ru, Sn _{0.22} /C				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
1.00	0.0041	0.0020	0.0008	0.0023	0.00	1.00	0.7285	0.7322	0.7053	0.7220	0.01
0.90	0.3112	0.3345	0.3149	0.3202	0.01	0.90	4.2954	4.2014	4.3462	4.2810	0.07
0.85	1.8788	1.9921	2.4024	2.0911	0.28	0.85	4.3991	4.3595	4.4234	4.3940	0.03
0.80	4.2176	3.7443	3.8911	3.9510	0.24	0.80	7.2010	7.2292	7.0234	7.1512	0.11
0.75	7.1120	7.1955	7.4137	7.2404	0.16	0.75	11.4387	11.1813	11.2203	11.2801	0.14
0.70	12.0460	12.3474	12.3599	12.2511	0.18	0.70	17.1801	17.3411	17.2078	17.2430	0.09
0.65	18.2325	17.8732	18.3143	18.1400	0.23	0.65	26.6112	26.8201	26.4905	26.6406	0.17
0.60	25.0214	25.7232	24.7672	25.1706	0.50	0.60	37.7625	37.5112	37.4102	37.5613	0.18
0.50	42.3487	44.8954	45.1801	44.1414	1.56	0.55	51.0020	52.0426	51.3150	51.4532	0.53
0.40	71.4908	71.2637	72.0215	71.5920	0.39	0.50	67.6011	67.0743	68.7258	67.8004	0.84
0.30	105.3425	105.2610	105.2065	105.2700	0.07	0.45	90.7700	90.1422	89.5741	90.1621	0.60
0.20	140.4308	139.3207	140.0112	139.9209	0.56	0.40	109.7002	109.2814	109.5220	109.5012	0.21
0.10	174.9871	176.445	175.9921	175.8081	0.75	0.30	155.1232	156.0636	155.3141	155.5003	0.50
						0.20	202.2928	202.3678	202.4227	202.3611	0.07
						0.10	247.9636	248.9426	249.7380	248.8814	0.89

ตารางที่ ค11 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ MEA โดยมี PtRu-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

อัตราการไหลของ $20\text{ppm CO/H}_2 = 100 \text{ sccm}$

อัตราการไหลของ $\text{O}_2 = 100 \text{ sccm}$

อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง = $60 \text{ }^\circ\text{C}$

อุณหภูมิของระบบให้ความชื้น = $60 \text{ }^\circ\text{C}$

ความดัน = 1 บรรยากาศ

E/V	Current density (mA/cm^2)										
	Pt,Ru,Mo ₁ /C					E/V	Pt,Ru,Mo _{0.22} /C				
	Run 1	Run 2	Run 3	average	SD		Run 1	Run 2	Run 3	average	SD
1.05	0.1256	0.1615	0.1779	0.1550	0.03	1.1	0.0023	0.0156	0.0011	0.0063	0.01
1	2.0055	1.0545	2.5368	1.8656	0.75	1.05	0.7133	0.6505	0.7437	0.7025	0.05
0.90	6.8954	7.1525	6.4421	6.8300	0.36	1	1.8699	2.0001	2.1450	2.0050	0.14
0.85	7.2635	7.5430	7.6005	7.4690	0.18	0.90	7.3520	7.8525	8.0884	7.7643	0.38
0.80	8.3426	8.5784	8.8340	8.5850	0.25	0.85	7.7845	7.8651	8.0054	7.8850	0.11
0.75	12.9220	12.8912	13.0059	12.9397	0.06	0.80	9.2553	9.4551	9.5556	9.4220	0.15
0.70	17.1499	17.2435	17.3347	17.2427	0.09	0.75	13.0014	12.3312	12.3474	12.5600	0.38
0.65	24.9798	24.8954	25.0408	24.9720	0.07	0.70	20.5655	20.9414	21.1337	20.8802	0.29
0.60	30.8575	33.0021	33.1025	32.3207	1.27	0.65	33.1418	33.2632	33.7740	33.3930	0.34
0.55	41.5010	41.0203	41.8407	41.4540	0.41	0.60	47.5991	48.2112	47.6527	47.8210	0.34
0.50	54.7820	55.0210	54.6270	54.8100	0.20	0.55	63.6211	63.2204	62.9088	63.2501	0.36
0.40	84.1203	84.7471	84.9929	84.6201	0.45	0.50	83.3411	84.0232	82.6599	83.3414	0.68
0.30	119.6272	119.0210	118.9878	119.2120	0.36	0.40	125.9036	126.7504	127.1469	126.6003	0.64
0.20	156.3431	156.7323	156.8768	156.6507	0.28	0.30	172.0026	170.2649	171.0955	171.1210	0.87
0.10	194.9447	194.4401	194.8952	194.7600	0.28	0.20	223.0126	223.9203	224.4377	223.7902	0.72
						0.10	274.0129	273.5101	273.8788	273.8006	0.26

ตารางที่ ค12 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA จากบริษัท Electrochem

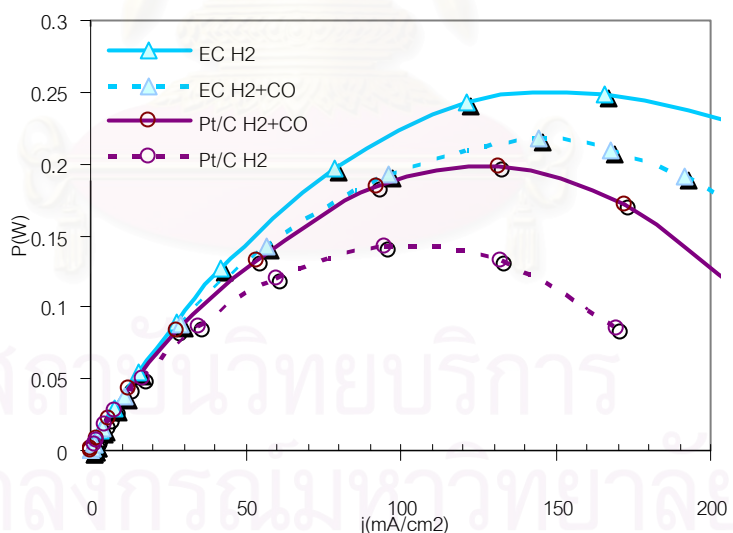
E/V	Pure H ₂	
	j_{av} (mA/cm ²)	P (W)
1.00	0.6043	0.0030
0.95	0.8330	0.0040
0.90	2.8393	0.0128
0.85	10.9440	0.0465
0.80	29.8260	0.1193
0.75	56.1027	0.2104
0.70	88.1120	0.3084
0.65	124.4387	0.4044
0.60	161.5807	0.4847
0.50	222.5667	0.5564

ตารางที่ ค13 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA ที่ทำการอัดด้วยความร้อน โดยใช้หัวไฟฟ้าแอโนดและแคโทดจากบริษัท Electrochem

E/V	Pure H ₂		E/V	20 ppm CO/H ₂	
	j_{av} (mA/cm ²)	P (W)		j_{av} (mA/cm ²)	P (W)
0.95	0.0979	0.0005	0.95	0.0562	0.0003
0.90	0.3235	0.0015	0.90	0.1494	0.0007
0.85	1.0565	0.0045	0.85	0.4685	0.0020
0.80	3.3544	0.0134	0.80	1.0232	0.0041
0.75	7.9864	0.0299	0.75	4.1426	0.0155
0.70	15.6090	0.0546	0.70	10.9203	0.0382
0.65	27.4560	0.0892	0.60	29.1376	0.0874
0.60	42.1220	0.1264	0.50	96.1560	0.2404
0.50	78.7026	0.1968	0.40	144.3997	0.2888
0.40	121.3220	0.2426	0.30	167.5808	0.2514
0.30	165.5440	0.2483	0.20	191.7848	0.1918
0.20	221.3201	0.2213	0.15	214.9123	0.1612

ตารางที่ ค14 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem

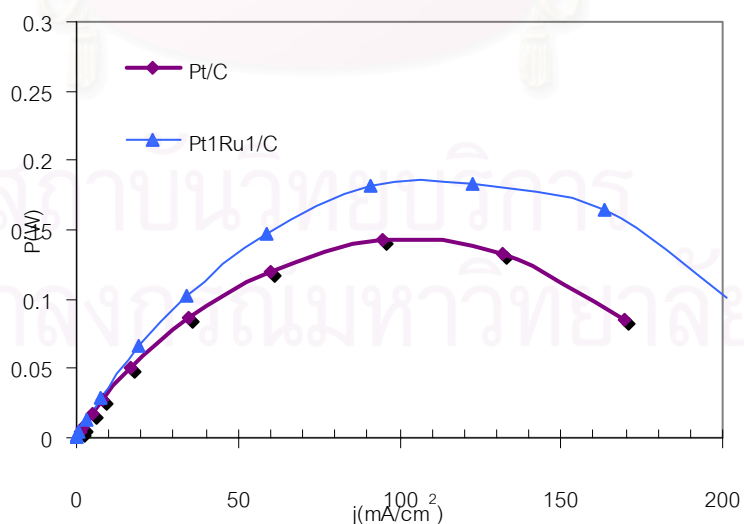
E/V	Pure H ₂		E/V	20 ppm CO/H ₂	
	j _{av} (mA/cm ²)	P (W)		j _{av} (mA/cm ²)	P (W)
0.90	0.1201	0.0005	0.90	0.8311	0.0037
0.85	0.2414	0.0010	0.85	1.0500	0.0045
0.80	2.2300	0.0089	0.80	1.6741	0.0067
0.75	5.7747	0.0217	0.75	4.6540	0.0175
0.70	12.3615	0.0433	0.70	7.8602	0.0275
0.60	27.7731	0.0833	0.60	16.7001	0.0501
0.50	53.2500	0.1331	0.50	34.8823	0.0872
0.40	92.0818	0.1842	0.40	59.8496	0.1197
0.30	131.6611	0.1975	0.30	94.8856	0.1423
0.20	172.2201	0.1722	0.20	131.9880	0.1320
0.10	212.7661	0.1064	0.10	169.6000	0.0848



รูปที่ ค1 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA ที่อัดด้วยความร้อนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนด Pt/C ที่เตรียมขึ้นเองเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem

ตารางที่ ค15 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Ru/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

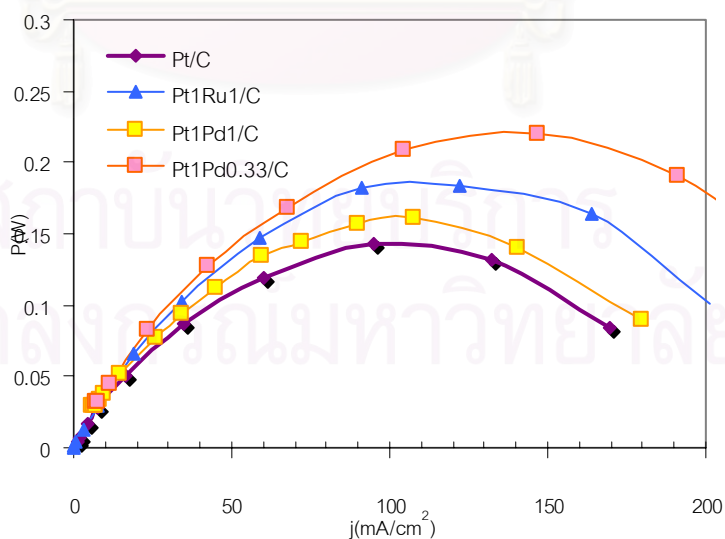
E/V	Pt ₁ Ru ₁ /C	
	j_{av} (mA/cm ²)	P (W)
1.00	0.0753	0.0004
0.95	0.2487	0.0012
0.90	0.8956	0.0040
0.85	2.9650	0.0126
0.80	7.3916	0.0296
0.70	19.0200	0.0666
0.60	34.1693	0.1025
0.50	59.0363	0.1476
0.40	90.5811	0.1812
0.30	122.3701	0.1836
0.20	163.7520	0.1638
0.10	201.4125	0.1007



รูปที่ ค2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt/C และ Pt₁Ru₁/C ในเชื้อเพลิง H₂/20 ppm CO

ตารางที่ ค16 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Pd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

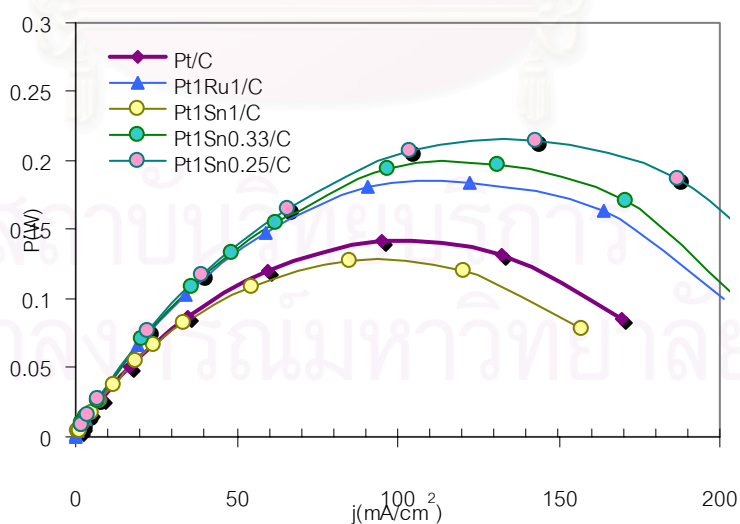
E/V	Pt ₁ Pd ₁ /C		E/V	Pt ₁ Pd _{0.33} /C	
	j_{av} (mA/cm ²)	P (W)		j_{av} (mA/cm ²)	P (W)
1.1	0.8563	0.0036	1.15	0.9453	0.0054
1.05	2.0012	0.0105	1.1	1.0533	0.0058
1.00	4.0100	0.0201	1.05	3.1165	0.0164
0.95	5.0793	0.0241	1.00	4.2745	0.0214
0.90	6.6652	0.0300	0.90	6.1701	0.0278
0.85	8.0667	0.0343	0.85	7.6540	0.0325
0.80	9.5840	0.0383	0.80	11.2414	0.0450
0.70	14.7521	0.0516	0.70	23.5560	0.0824
0.60	25.6402	0.0769	0.60	42.5500	0.1277
0.55	34.3414	0.0944	0.50	67.5616	0.1689
0.50	44.8442	0.1121	0.40	104.5430	0.2091
0.45	59.8010	0.1346	0.30	146.5427	0.2196
0.40	72.2042	0.1444	0.20	191.2504	0.1913
0.35	89.8401	0.1572	0.10	236.5444	0.1183
0.30	107.5808	0.1614			
0.20	140.4811	0.1405			
0.10	179.6623	0.0898			



รูปที่ ค3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt-Pd/C ในเชื้อเพลิง H₂/20 ppm CO

ตารางที่ ค17 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

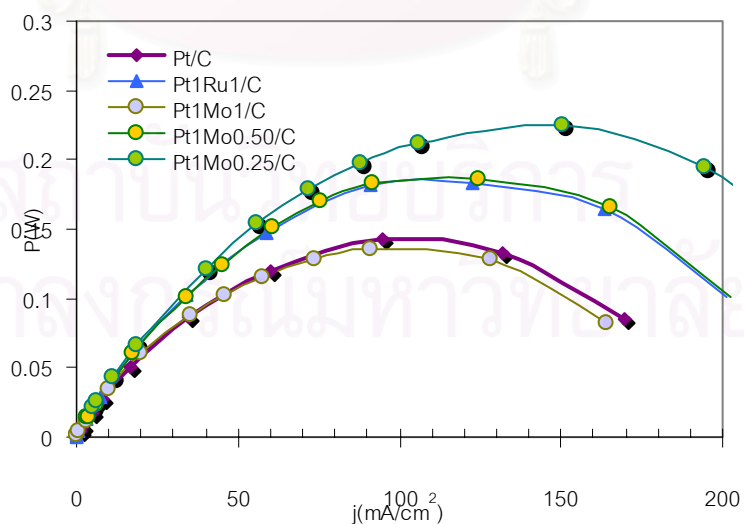
E/V	Pt, Sn ₁ /C		E/V	Pt, Sn _{0.33} /C		E/V	Pt, Sn _{0.25} /C	
	j_{av} (mA/cm ²)	P (W)		j_{av} (mA/cm ²)	P (W)		j_{av} (mA/cm ²)	P (W)
1	0.0353	0.0002	1.05	0.9645	0.0051	1	0.2556	0.0013
0.90	0.8902	0.0040	1.00	1.8900	0.0095	0.90	1.9812	0.0089
0.85	1.1007	0.0047	0.90	1.9818	0.0089	0.85	3.7811	0.0161
0.80	2.5841	0.0103	0.85	3.2711	0.0139	0.80	7.0450	0.0282
0.75	4.6607	0.0175	0.80	6.6720	0.0267	0.70	22.0540	0.0772
0.70	7.5404	0.0264	0.70	20.2204	0.0708	0.60	39.1560	0.1175
0.65	11.5515	0.0375	0.60	36.2410	0.1087	0.50	66.0666	0.1652
0.60	18.3374	0.0560	0.55	48.2525	0.1327	0.40	103.5612	0.2071
0.55	24.2320	0.0666	0.50	62.1502	0.1554	0.30	143.0660	0.2146
0.50	33.2807	0.0832	0.40	96.9733	0.1939	0.20	187.0560	0.1871
0.40	54.3922	0.1088	0.30	131.0585	0.1966	0.10	224.0390	0.1120
0.30	84.8708	0.1273	0.20	171.0714	0.1711			
0.20	120.4500	0.1205	0.10	204.4102	0.1022			
0.10	157.2261	0.0786						



รูปที่ ค4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt-Sn/C ในเชื้อเพลิง H₂/20 ppm CO

ตารางที่ ค18 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี Pt-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

E/V	Pt, Mo ₁ /C		E/V	Pt, Mo _{0.50} /C		E/V	Pt, Mo _{0.25} /C	
	j_{av} (mA/cm ²)	P (W)		j_{av} (mA/cm ²)	P (W)		j_{av} (mA/cm ²)	P (W)
1	0.0052	0.0000	1	0.7542	0.0038	1	0.9122	0.0046
0.90	0.1712	0.0008	0.90	3.0854	0.0139	0.9	3.2155	0.0145
0.85	0.8702	0.0037	0.85	3.5302	0.0150	0.85	5.0660	0.0215
0.80	2.8900	0.0116	0.80	5.9211	0.0237	0.80	6.4060	0.0256
0.70	9.7806	0.0342	0.70	17.4340	0.0610	0.75	11.3768	0.0427
0.60	20.0110	0.0600	0.60	33.7910	0.1014	0.70	18.8607	0.0660
0.50	34.9910	0.0875	0.55	45.1556	0.1242	0.60	40.4404	0.1213
0.45	45.5421	0.1025	0.50	60.6807	0.1517	0.55	55.9806	0.1539
0.40	57.4703	0.1149	0.45	75.6211	0.1701	0.50	71.7411	0.1794
0.35	73.5604	0.1287	0.40	91.3802	0.1828	0.45	87.8421	0.1976
0.30	90.7807	0.1362	0.30	124.2450	0.1864	0.40	105.7200	0.2114
0.20	127.8911	0.1279	0.20	165.4404	0.1654	0.30	150.2414	0.2254
0.10	164.0700	0.0820	0.10	202.2200	0.1011	0.20	194.7210	0.1947
						0.10	236.8704	0.1184



รูปที่ ค5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับกำลังของ Pt-Mo/C ในเชื้อเพลิง H₂/20 ppm CO

ตารางที่ ค19 ความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี PtRu-Sn/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

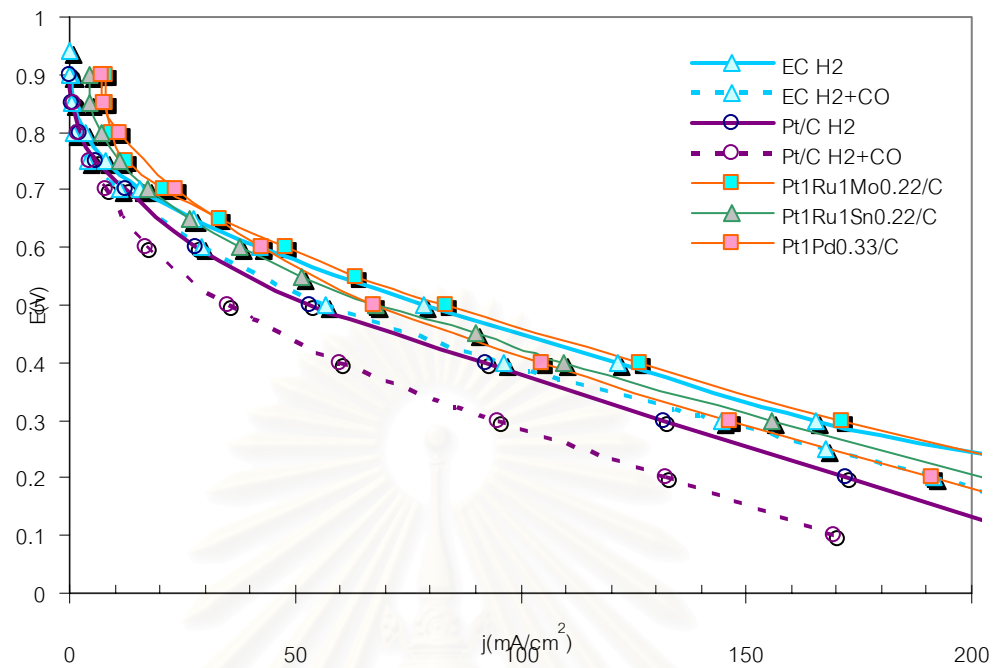
E/V	Pt, Ru, Sn ₁ /C		E/V	Pt, Ru, Sn _{0.22} /C	
	j _{av} (mA/cm ²)	P (W)		j _{av} (mA/cm ²)	P (W)
1	0.0023	0.0000	1	0.722	0.0036
0.90	0.3202	0.0014	0.90	2.2810	0.0103
0.85	2.0911	0.0089	0.85	4.3940	0.0187
0.80	3.9510	0.0158	0.80	7.1512	0.0286
0.75	7.2404	0.0272	0.75	11.2801	0.0423
0.70	12.2511	0.0429	0.70	17.2430	0.0604
0.65	18.1400	0.0590	0.65	26.6406	0.0866
0.60	25.1706	0.0755	0.60	37.5613	0.1127
0.50	44.1414	0.1104	0.55	51.4532	0.1415
0.40	71.5920	0.1432	0.50	67.8004	0.1695
0.30	105.2700	0.1579	0.45	90.1621	0.2029
0.20	139.9209	0.1399	0.40	109.5012	0.2190
0.10	175.8081	0.0879	0.30	155.5003	0.2333
			0.20	202.3611	0.2024
			0.10	248.8814	0.1244

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค20 แสดงความหนาแน่นกระแสกับกำลังไฟฟ้าของ MEA โดยมี PtRu-Mo/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดจากบริษัท Electrochem ในภาวะที่มี CO ในเชื้อเพลิง

E/V	Pt, Ru ₁ , Mo ₁ /C		E/V	Pt, Ru ₁ , Mo _{0.22} /C	
	j_{av} (mA/cm ²)	P (W)		j_{av} (mA/cm ²)	P (W)
1.05	0.155	0.0008	1.1	0.0056	0.0000
1	1.8656	0.0093	1.05	0.7025	0.0037
0.90	4.3300	0.0195	1	2.005	0.0100
0.85	6.4690	0.0275	0.90	5.7643	0.0259
0.80	8.5850	0.0343	0.85	7.8850	0.0335
0.75	12.9397	0.0485	0.80	9.4220	0.0377
0.70	17.2427	0.0603	0.75	12.5600	0.0471
0.65	24.9720	0.0812	0.70	20.8802	0.0731
0.60	32.3207	0.0970	0.65	33.3930	0.1085
0.55	41.4540	0.1140	0.60	47.8210	0.1435
0.50	54.8100	0.1370	0.55	63.2501	0.1739
0.40	84.6201	0.1692	0.50	83.3414	0.2084
0.30	119.2120	0.1788	0.40	126.6003	0.2532
0.20	156.6507	0.1567	0.30	171.1210	0.2567
0.10	194.7600	0.0974	0.20	223.7902	0.2238
			0.10	273.8006	0.1369

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ค6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของ Pt₁Pd_{0.33}/C, Pt₁Ru₁Mo_{0.22}/C และ Pt₁Ru₁Sn_{0.22}/C ในเชื้อเพลิง 20 ppm CO/H₂ เปรียบเทียบกับ Pt/C เชื้อเพลิง H₂

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวกาญจนา พงษ์ศักดิ์ เกิดวันที่ 6 มีนาคม 2523 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษา
ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนสตรีวิทยา 2 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์
บัณฑิต สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในปีการศึกษา
2543 และเข้าทำงานที่สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในตำแหน่งเจ้าหน้าที่วิจัย ก่อนเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร
มหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อปีการศึกษา 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย