

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัมสำหรับออกซิเจนรีดักชัน  
ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์



นางสาวชนนิกานต์ เล็กขาว

## สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-1811-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF PLATINUM ALLOY ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN  
REDUCTION IN PEM FUEL CELL



Miss Chonnigarn Lexkound

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-14-1811-6



ชนิกานต์ เล็กขาว: การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัมสำหรับ  
ออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงพือีเอ็ม. (PREPARATION OF PLATINUM ALLOY  
ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION IN PEM FUEL CELL)  
อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. มะลิ หุ่นสม, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ผศ. ดร. สงบทิพย์ พงษ์สถาปติ,  
105 หน้า. ISBN 974-14-1811-6

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยวิธีการแพร์ซิมและวิธีคอลลอยด์  
เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอน  
พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการแพร์ซิมมีสมบัติดีกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี  
คอลลอยด์ ดังนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมโดยวิธีการแพร์ซิมไปเตรียมเป็นตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาโลหะผสม โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-M/C (M = Co และ Cr) เพื่อใช้ในการ  
การเร่งปฏิกิริยารีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  
โลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงกว่า  
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โครเมียม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่  
อัตราส่วน โดยอะตอมเท่ากับ 1:1 และเผาที่ 900 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาคือ 90 นาที  
จะให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด โดยสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ 11.25  
มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....  
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....  
ปีการศึกษา.....2548.....

ลายมือชื่อนิติ.....ชนิกานต์ เล็กขาว.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## 4672240823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: PEM FUEL CELL / Pt-ALLOY ELECTROCATALYSTS / OXYGEN REDUCTION

CHONNIGARN LEXKOUND: PREPARATION OF PLATINUM ALLOY ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION IN PEM FUEL CELL.  
 THESIS ADVISOR: ASST.PROF.MALI HUNSOM, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR :  
 ASST.PROF.SANGOB TIP PONGSTABODEE, Ph.D., 105 pp. ISBN 974-14-1811-6

This research was carried out to prepare the electrocatalyst by the impregnation and colloidal methods for using as a cathode catalyst in proton exchange membrane fuel cell. The preliminary results indicated that the catalyst prepared by the impregnation method had the better properties than that prepared by the colloidal method. Therefore, this method was used to prepare the Pt-M alloy (M = Co and Cr). It was found that the Pt-Co/C had the higher performance for oxygen reduction reaction than that of Pt-Cr/C. The optimum condition for preparing the Pt-Co alloy was found at atomic ratio of 1:1, calcinations temperature of 900 °C and calcinations time of 90 min. The electrocatalyst prepared at this condition can produce the current density of 11.25 mA/cm<sup>2</sup> at 0.7 volt.

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department...Chemical Technology...

Field of study...Chemical Technology...

Academic year.....2005.....

Student's signature...*Chonniqarn Lexkound*.....

Advisor's signature...*Mali Hunsom*.....

Co-advisor's signature...*Sangobtip Pongstabodee*.....



## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม และคณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัย เซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี และ ทบวงมหาวิทยาลัยที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.1.1 องค์ประกอบทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.1.2 ชนิดและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	10
2.2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	11
2.2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	12
2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	14
2.3.1 การสเปรย์.....	14
2.3.2 การพิมพ์หรือการระบาย.....	15
2.3.3 การพอกพูนด้วยไฟฟ้า.....	16
2.4 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง.....	16
2.4.1 กราฟโพลาริเซชัน.....	17
2.4.2 ความต้านทานเชิงซ้อน.....	20
2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	28

2.5.1 ปริมาณน้ำ.....	28
2.5.2 ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ.....	29
2.5.3 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	30
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
2.6.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
2.6.2 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
2.6.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	34
2.8 การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ $2^k$ .....	37
2.8.1 การเพิ่มจุดศูนย์กลางให้แก่การออกแบบ $2^k$ .....	37
2.8.2 แบบจำลองการถดถอย (Regression model).....	38
2.8.3 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง.....	39
2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	40
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	42
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	42
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	42
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	43
3.4 ตัวแปรที่ศึกษา.....	43
3.5 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	43
3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแพลทินัม.....	43
3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม.....	44
3.5.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม.....	45
3.5.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพิมพ์.....	45
3.5.5 การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่น.....	46
3.5.6 การประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด.....	46
3.6 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	47
3.6.1 การประกอบเป็นเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิง.....	47
3.6.2 การทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	47
3.6.3 ขั้นตอนภายหลังการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	50
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	51
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน.....	51



4.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแพร่ซึมและวิธีคอลลอยด์ .....	51
4.1.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า.....	53
4.2 ชนิดของโลหะผสมต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน .....	58
4.3 ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์.....	66
4.3.1 ผลของอุณหภูมิในการเผาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า.....	73
4.3.2 ผลของระยะเวลาในการเผาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า.....	75
4.3.3 ผลของอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับ โลหะโคบอลต์ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า.....	78
4.3.4 อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมที่เหมาะสม .....	78
4.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง แบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน .....	80
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	87
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	87
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	88
รายการอ้างอิง.....	89
ภาคผนวก.....	93
ภาคผนวก ก.....	94
ภาคผนวก ข.....	96
ภาคผนวก ค.....	98
ภาคผนวก ง.....	99
ภาคผนวก จ.....	100
ภาคผนวก ฉ.....	102
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	105

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางเปรียบเทียบลักษณะการทำงานและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ.....	10
2.2 องค์ประกอบของวงจรสมมูลทางไฟฟ้า.....	25
2.3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของการรีดักชันของออกซิเจนบน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอน.....	37
4.1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยวิธีการพิมพ์ ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค EDX.....	53
4.2 ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการทดสอบโดยใช้เทคนิค TEM และ XRD.....	56
4.3 องค์ประกอบของโลหะผสมแพลทินัมที่วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค EDX.....	59
4.4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของโลหะผสมแพลทินัม ที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์.....	61
4.5 ค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์และแพลทินัม โครเมียม.....	64
4.6 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม แพลทินัม โคบอลต์และแพลทินัม โครเมียม.....	65
4.7 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่เตรียมที่ภาวะต่าง ๆ.....	67
4.8 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) ก่อนแปลงข้อมูล.....	68
4.9 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA) หลังแปลงข้อมูล.....	70
4.10 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีอัตราส่วน โดยอะตอม 1:1 ที่ใช้เวลาในการเผา 120 นาที แต่อุณหภูมิ การเผาต่างกัน.....	74
4.11 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีอัตราส่วน โดยอะตอม 1:1 ที่ใช้เวลาในการเผา 120 นาที แต่อุณหภูมิการเผาต่างกัน.....	74
4.12 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีอัตราส่วน โดยอะตอม 1:1 ที่ใช้อุณหภูมิการเผา 900 องศาเซลเซียส แต่ใช้ระยะเวลาในการการเผาต่างกัน.....	76

ตารางที่	หน้า
4.13 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีอัตราส่วน โดย อะตอม 1:1 ที่ใช้อุณหภูมิการเผา 900 องศาเซลเซียส แต่ใช้ระยะเวลา ในการเผาต่างกัน .....	78
4.14 การทดสอบและเปรียบเทียบค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิง ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ .....	83
4.15 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	84
4.16 ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการทดสอบโดยใช้เทคนิค TEM และ EDX.....	85
ก.1 ข้อมูลการคำนวณปริมาณแพลทินัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX .....	95
ข.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ .....	97
จ.1 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม .....	102
จ.2 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม .....	103

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....	6
2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก.....	7
2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม .....	8
2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง .....	9
2.5 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	10
2.6 ตัวอย่างโครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทีลิน .....	11
2.7 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการสเปรย์ .....	15
2.8 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์หรือการระบาย .....	15
2.9 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยน โปรตอน .....	17
2.10 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อุณหภูมิในการทำงานแตกต่างกัน .....	19
2.11 โพลาริเซชันแสดงการเปรียบเทียบค่าโพลาริเซชันทางเคมี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่าง ๆ .....	20
2.12 กราฟกระแสไฟฟ้า – ศักย์ไฟฟ้าของระบบไฟฟ้าเคมีในเชิงทฤษฎี .....	21
2.13 Nyquist Plot และ Bode Plot .....	23
2.14 วงจรสมมูลของเซลล์ไฟฟ้าเคมี และการแยกย่อย $Z_f$ เป็น $R_s$ และ $C_s$ หรือ $R_{ct}$ และ $Z_w$ .....	28
2.15 ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงชนิด เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอน.....	28
2.16 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า .....	29
2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวน โมเลกุลกับค่าพลังงาน เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป.....	31
2.18 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับ ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา .....	32
2.19 กราฟโพลาริเซชันของ MEA ที่ทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ แสดงตัวแปรหลักที่ควบคุมประสิทธิภาพของ MEA ในช่วงต่าง ๆ ของ กราฟโพลาริเซชัน .....	35
4.1 การวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc.....	52
4.2 การวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม.....	52

ภาพประกอบที่	หน้า
4.3 การวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เตรียมโดยวิธีคอลลอยด์	52
4.4 การกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า	54
4.5 กราฟโพลาริเซชันของขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมต่างกัน	55
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมต่างกัน	55
4.7 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C	57
4.8 ผลการวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โครเมียม	58
4.9 ผลการวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์	59
4.10 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมในขั้วไฟฟ้า	60
4.11 ผลการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม	62
4.12 ผลการทดสอบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม	64
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal Probability Plot กับส่วนตกค้างของค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า ก่อนแปลงข้อมูล	69
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายก่อนแปลงข้อมูล	70
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal Probability Plot กับส่วนตกค้างของค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า หลังแปลงข้อมูล	71
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนายหลังแปลงข้อมูล	72
4.17 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ภาวะการทดลองต่าง ๆ	72
4.18 ผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า	73
4.19 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่ใช้เวลาในการเผา 120 นาที แต่อุณหภูมิการเผาต่างกัน	73
4.20 ผลกระทบของระยะเวลาในการเผาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า	75
4.21 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่ใช้อุณหภูมิการเผา 900 องศาเซลเซียส แต่ใช้ระยะเวลาในการการเผาต่างกัน	76



ภาพประกอบที่	หน้า
4.22 ผลกระทบของอัตราส่วน โดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับ โลหะโคบอลต์ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า.....	78
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน โดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับ โคบอลต์กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.7 โวลต์.....	79
4.24 กราฟโพลาริเซชันของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....	80
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่น กำลังไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....	81
4.26 ผลการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม.....	82
4.27 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม.....	84
ค.1 กราฟ Niquist จากการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อน ที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์.....	98
จ.1 ภาพถ่าย Transmission electron microgram ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม.....	100
จ.2 ภาพถ่าย Transmission electron microgram ของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสมแพลทินัม.....	101

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันมีการตื่นตัวเกี่ยวกับปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นพิษ และการประหยัดพลังงานกันมากขึ้น พลังงานสะอาดเป็นอีกแหล่งพลังงานหนึ่งที่มีความสนใจที่จะนำมาใช้เพื่อทดแทนพลังงานที่ได้มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง เนื่องจากพลังงานสะอาดจะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม โดยเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตพลังงานสะอาดชนิดหนึ่งได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีอายุการใช้งานยาวนาน เซลล์เชื้อเพลิงเป็นกระบวนการที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) โดยเซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ในเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยไม่ผ่านเส้นทางของกระบวนการเผาไหม้ จึงมีการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่มีข้อดีกว่าแบตเตอรี่ คือสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน 2 ขั้ว (ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด) และมีตัวเร่งปฏิกิริยา (Electrocatalyst) เกาะอยู่ โดยจะจุ่มหรือสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเหลวหรือของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีขนาดเล็กเหมาะสำหรับเป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์ที่มีการเคลื่อนที่ การที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้พอลิเมอร์ในสถานะของแข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์จึงสามารถทนต่อความแตกต่างของแรงดันของแก๊สทั้งสองข้างได้ดี มีอายุการใช้งานยาวนาน ผลพลอยได้ของกระบวนการเป็นน้ำและความร้อน ไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิและความดันในการทำงานต่ำ คืออยู่ในช่วง 60-100 องศาเซลเซียส และ 1-2 บรรยากาศ ตามลำดับ จึงสามารถเริ่มการทำงานได้เร็ว และง่ายต่อการควบคุมความปลอดภัยของกระบวนการ [1] โดยประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้น ความดันของแก๊ส รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทด จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกควบคุมด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะเกิดช้ากว่าปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด เนื่องจากกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนนั้นมีหลายกลไก

โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไปตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาใดขึ้นอยู่กับแอกทิวิตี (Activity) และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม ซึ่งเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนแล้วจะเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน [2] นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแล้วยังมีตัวแปรอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ระยะห่างระหว่างอะตอมของแพลทินัม [3] และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific surface area)

อย่างไรก็ดีการใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งผลิตพลังงานยังไม่แพร่หลายนัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือแพลทินัมที่มีราคาสูงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงมีราคาสูงตามไปด้วย ปัจจุบันจึงมีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่มีประสิทธิภาพสูงแต่ราคาต่ำเพื่อทดแทนแพลทินัม โดยพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมของแพลทินัมสามารถเพิ่มจลนพลศาสตร์ภายใน (Intrinsic kinetics) ของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ โดยโลหะที่ใช้จะเป็นโลหะจำพวกโลหะทรานซิชัน (Transition metal) เช่น Cr, Mn, Fe, Co และ Ni

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co และ Pt-Cr สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. ศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ และทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิง

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงแต่ราคาต่ำสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. เป็นพื้นฐานในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะมากกว่า 2 ชนิด

#### 1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ศึกษาวิธีการและวางแผนการทดลอง เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกใช้วิธีและสารเคมีที่เหมาะสม และปลอดภัยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจได้แก่ Pt, Pt-Co และ Pt-Cr โดยทำการแปรสัดส่วนของโลหะผสม
3. ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เช่น
  - ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
  - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst loading)
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง
5. วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง
6. เขียนวิทยานิพนธ์



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง [4-5]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cells) คืออุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยการเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ในเชื้อเพลิงไปเป็นกระแสไฟฟ้าด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) โดยสามารถเกิดขึ้นได้โดยตรงโดยไม่ผ่านเส้นทางของกระบวนการเผาไหม้ จึงมีการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่มีข้อดีกว่าแบตเตอรี่คือสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ

ปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีการรายงาน ครั้งแรกโดยศาสตราจารย์คริสเตียน เฟรเดอริก เซอนบาย (Christian Friedrich Schoenbein) ในปี ค.ศ.1839 ว่ามีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจน และออกซิเจน โดยใช้กรดซัลฟูริก ( $H_2SO_4$ ) และลวดแพลทินัม อีก 1 เดือนต่อมาเซอร์วิลเลียม โกรว์ฟ (Sir William Grove) รายงานถึงแบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัม และสังกะสี เมื่อใช้กรดซัลฟูริกและกรดไนตริก ( $HNO_3$ ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งถือว่าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเครื่องแรกในโลก ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 65-80 %

##### 2.1.1 องค์ประกอบทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง [6]

เซลล์เชื้อเพลิงจะแบ่งโครงสร้างออกเป็น 7 ส่วนใหญ่ ๆ ได้แก่

1. ขั้วแอโนด (Anode) เป็นขั้วลบ มีหน้าที่ส่งอิเล็กตรอนออกจากขั้วไปยังขั้วแคโทด
2. ขั้วแคโทด (Cathode) เป็นขั้วบวก ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนกลับมาจากรวงจรภายนอก
3. อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เป็นตัวกลางในการเคลื่อนที่ของไอออน โดยทั่วไปแล้วอิเล็กโทรไลต์จะเป็นสารจำพวก กรด เบส หรือเกลือ จึงเป็นส่วนที่มีความสำคัญมาก โดยอิเล็กโทรไลต์ที่ดีต้องสามารถถ่ายโอนประจุได้ดี และจะต้องไม่นำกระแสไฟฟ้า โดยสามารถแบ่งได้ 2 ประเภท คือ อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง และอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว



4. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Electrocatalyst) เป็นสารที่ช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนซ์ที่ขั้วอิเล็กโทรดเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเองจะไม่มีเปลี่ยนแปลงสภาพหรือถูกใช้หมดไปในปฏิกิริยา
5. ชั้นแก๊สแพร่ (Gas diffusion layer) เป็นส่วนที่ช่วยให้แก๊สเชื้อเพลิง และสารออกซิแดนซ์แพร่กระจายได้ดีขึ้น เป็นการเพิ่มการถ่ายเทมวลสารของแก๊สที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับผิวหน้าของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) โดยตัวเร่งปฏิกิริยามักทำจากวัสดุที่มีส่วนที่ไม่ชอบน้ำ มีความเป็นรูพรุนสูง และมีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนสูง
6. แผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (Flow field plate) โดยปกติจะทำด้วยแกรไฟต์ (Graphite) ที่ถูกเจาะร่องเป็นช่องทางการไหลของแก๊สเพื่อช่วยให้เกิดการกระจายตัวของแก๊สที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรดอย่างทั่วถึง โดยวัสดุที่นำมาใช้จะต้องมีสมบัติในการนำอิเล็กตรอนและความร้อนได้ดี และสามารถทนต่อภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
7. วัสดุกันรั่ว (Seal) ใช้สำหรับป้องกันเชื้อเพลิงรั่วออกจากเซลล์เชื้อเพลิง

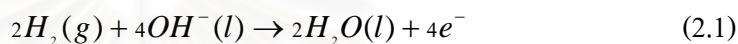
### 2.1.2 ชนิดและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [5]

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยทั่วไปจะมีหลักการทำงานคล้าย ๆ กัน คือในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็งที่สัมผัสอยู่กับขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุนแอนไอออน (ขั้วลบ) และขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุนแคโทด (ขั้วบวก) โดยเชื้อเพลิงได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือแก๊สไฮโดรเจนและสารออกซิไดซ์จะถูกป้อนเข้าที่แอนไอออนและขั้วแคโทดตามลำดับ จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นที่บริเวณรอยต่อของแก๊ส สารอิเล็กโทรไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุน โดยแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ที่ขั้วแอนไอออน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโปรตอน (Proton) และอิเล็กตรอน (Electron) ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของตัวออกซิแดนซ์ซึ่งจะเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา คือ กระแสไฟฟ้า น้ำ และความร้อน โดยแรงดันไฟฟ้า (Voltage) ที่ผลิตขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นอยู่กับค่าพลังงานอิสระกิบส์ (Gibb's free energy) ของเชื้อเพลิง ค่าแอกทิวิตี (Activity) ของสารตั้งต้น ตลอดจนกระแสไฟฟ้าที่ถูกดึงออก การประยุกต์ใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่มักต้องการให้ได้แรงดันไฟฟ้าเป็นแบบกระแสสลับ (Alternating current power หรือ AC) ดังนั้นกระแสตรงที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง จึงต้องถูกนำมาเปลี่ยนเป็นไฟฟ้ากระแสสลับโดยใช้เครื่องอินเวอร์เตอร์ (Inverter)

การแบ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงนั้น โดยทั่วไปนิยมแบ่งชนิดตามชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ซึ่งสามารถจำแนกได้เป็น 5 ประเภท คือ

1. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel cell, AFC) อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว โดยจะต้องใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์เป็นสารออกซิแดนท์ และแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิงเท่านั้น อุณหภูมิที่ให้อยู่ในช่วง 60-120 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะกับการใช้งานด้านอวกาศ เช่น เคยใช้ในยานอวกาศ อพอลโล หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้แสดงได้ดังรูปที่ 2.1 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

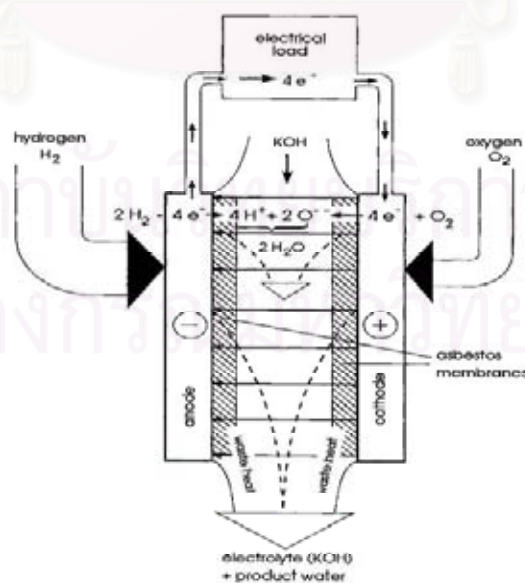
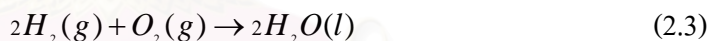
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด

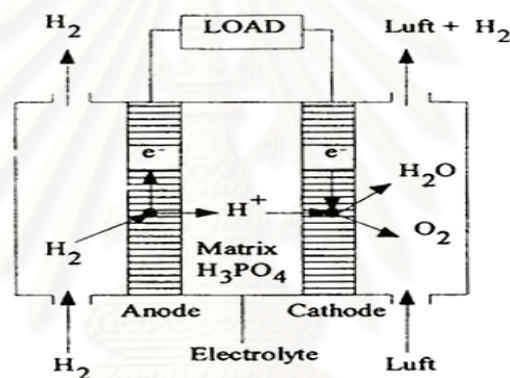


ปฏิกิริยารวม



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ [7]

2. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ สามารถทนต่อแก๊สเจือปนได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ แต่ก็ยังใช้เชื้อเพลิงและออกซิเจนชนิดเดียวกัน อุณหภูมิการทำงานอยู่ที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส ปัญหาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ การกักความร้อนของกรดที่อุณหภูมิการทำงาน หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกแสดงได้ดังรูปที่ 2.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดเป็นปฏิกริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนดังสมการที่ (2.1) และเกิดปฏิกริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดดังสมการที่ (2.2) โดยปฏิกริยารวมเป็นดังสมการที่ (2.3) ปัจจุบันได้มีการใช้ในเชิงพาณิชย์แล้ว โดยมีขนาดกำลังไฟฟ้า ประมาณ 200 กิโลวัตต์



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก [7]

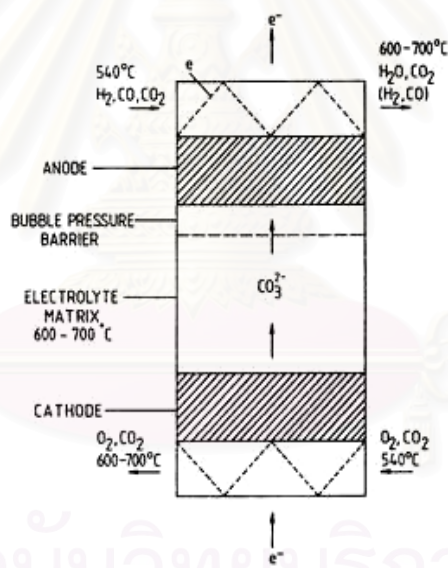
3. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) เป็นชนิดที่ใช้เยื่อแผ่นพอลิเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นจึงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับของเหลวอิเล็กโทรไลต์ที่กักความร้อน เพราะของเหลวชนิดเดียวภายในเซลล์คือน้ำ เซลล์ชนิดนี้ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำไม่เกิน 120 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนในการทำปฏิกริยาเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่นำมาใช้กับรถยนต์ไฟฟ้า และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งรายละเอียดต่าง ๆ จะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 2.2
4. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นพวกเกลือคาร์บอเนตหลอมของโซเดียมและโปแตสเซียมในเซรามิกเมตริกของลิเทียมอลูมินา ( $\text{LiAlO}_2$ ) จะทำงานที่อุณหภูมิค่อนข้างสูงคือที่ประมาณ 600 องศาเซลเซียส จึงมีปัญหาเรื่อง

การกักความร้อนค่อนข้างมาก เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ได้แก่สารประกอบไฮดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นิยมใช้เป็นโรงไฟฟ้าขนาดเมกะวัตต์ จึงจะเหมาะสมกับประสิทธิภาพการทำงาน เนื่องจากระบบที่ใช้ค่อนข้างซับซ้อน หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอมเหลว แสดงดังรูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



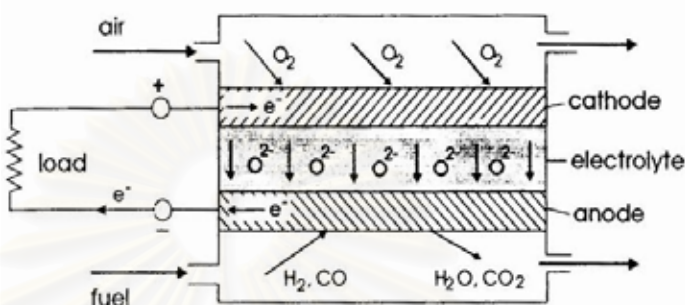
ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด



รูปที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนเนตหลอม [7]

- เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารเซรามิกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสารที่ใช้มากคือ สารประกอบของเซอร์โคเนีย โดยจะมีความสามารถในการนำไอออนที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 650-1000 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับการออกแบบและสารที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้รับความสนใจในการนำมาพัฒนาในการผลิตไฟฟ้าเชิงอุตสาหกรรมเนื่องจากมีภาวะการทำงานที่สูง และทนต่อ

สิ่งเจือปนในสารตั้งต้นเช่นเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนหลอม สารไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ และออกซิเจนใน อากาศนำมาใช้เป็นออกซิแดนซ์ได้ และความร้อนที่เกิดจากกระบวนการ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด ออกไซด์แข็งแสดงได้ดังรูปที่ 2.4 ปฏิบัติการที่เกิดขึ้นมีดังนี้

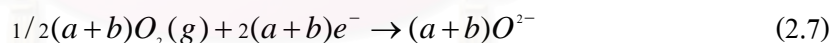


รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง [7]

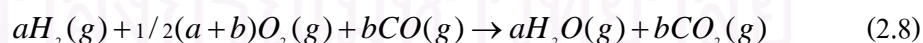
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด



ปฏิกิริยารวม



จะเห็นว่าโดยทั่วไปลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ จะคล้ายคลึงกัน จะแตกต่างกันที่ชนิดของเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนซ์ที่ใช้ ช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานและชนิดของไอออนที่เคลื่อนที่ (Mobile ion) เพื่อการนำไปใช้งานในลักษณะที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งสามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 2.1



ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบลักษณะการทำงานและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [8]

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ไอออนที่เคลื่อนที่	อุณหภูมิในการใช้งาน (องศาเซลเซียส)	ลักษณะการใช้งาน
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์	$\text{OH}^-$	50-200	ใช้ในยานอวกาศ เช่น ยานอพอลโล กระสวยอวกาศ
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก	$\text{H}^+$	~200	ใช้ในระบบ CHP* ขนาด 200 kW
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน	$\text{H}^+$	50-100	ใช้ในยานพาหนะ อุปกรณ์ที่มีการเคลื่อนที่และระบบ CHP* ขนาดเล็ก
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเดทลอมเหลว	$\text{CO}_3^{2-}$	~650	เหมาะสำหรับระบบ CHP* ขนาดกลางถึงขนาดใหญ่
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง	$\text{O}^{2-}$	500-1000	เหมาะสำหรับระบบ CHP* ทุกขนาด (2 kW-multi kW)

\* CHP = Combined heat and power

## 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือบางครั้งเรียกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์แข็ง (Solid polymer fuel cell, SPFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีสารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งในการนำโปรตอน ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้น จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิและความดันต่ำ คืออุณหภูมิอยู่ในช่วง 60-100 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 1-2 บรรยากาศ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยแผ่นพอลิเมอร์ของแข็ง (ซัลโฟเนทโพลีเตตระฟลูออโรเอทีลีน) ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้วที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์ร่วมกับแก๊สทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเยื่อแผ่นจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายโปรตอน และความชื้นในเยื่อแผ่น เนื่องจากกระบวนการนำไอออนบนเยื่อแผ่นจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อเยื่อแผ่นมีความชื้น

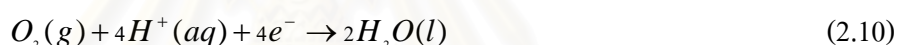
### 2.2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงในรูปที่ 2.5 เมื่อป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าทางด้านขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอิเล็กตรอนและโปรตอน ดังสมการที่ (2.9) อิเล็กตรอนที่ได้จะวิ่งมาตามตัวนำไฟฟ้าออกเพื่อไปยังขั้วแคโทดทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น ในขณะที่เดียวกันโปรตอนก็จะแพร่ผ่านเยื่อแผ่นมายังขั้วแคโทด ซึ่งมีการแก๊สออกซิเจนเข้ามา ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ระหว่างโปรตอนกับแก๊สออกซิเจนและอิเล็กตรอน ได้ผลิตภัณฑ์คือน้ำ ดังสมการที่ (2.10) ซึ่งปฏิกิริยารวม แสดงดังสมการที่ (2.11)

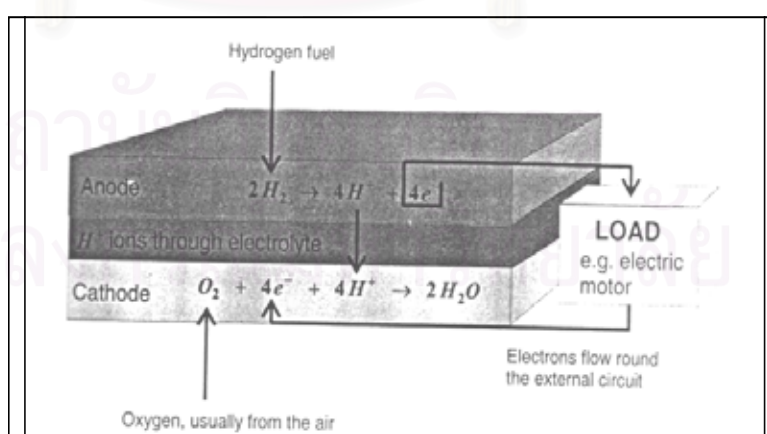
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด



ปฏิกิริยารวม



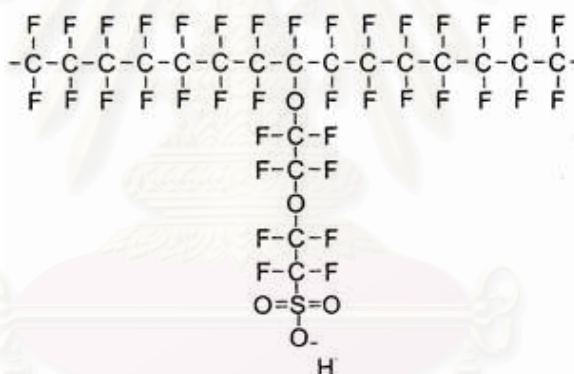
รูปที่ 2.5 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [9]

## 2.2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

องค์ประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนได้แก่ หน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane electrode assembly, MEA) ซึ่งประกอบด้วยเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนและขั้วไฟฟ้า ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

### 1. อิเล็กโทรไลต์ [8,10]

องค์ประกอบที่สำคัญอีกส่วนหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนในการขับเคลื่อนให้เซลล์ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ ส่วนของเยื่อแผ่นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่ยึดติดกับขั้วไฟฟ้า เมื่ออิเล็กโทรไลต์เมมเบรนดูดซับน้ำขึ้นก็จะเกิดการแตกตัวโดยไอออนลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บนเมทริกซ์ของเยื่อแผ่น ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของโปรตอนบนเยื่อแผ่นได้ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือ ฟลูออโรเอทิลีน (Fluoroethylene) ซึ่งมีโครงสร้างแสดง ดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างโครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทิลีน [8]

จากโครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีนจะเห็นว่า มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอน ซึ่งความแข็งแรงของพันธะดังกล่าวทำให้พอลิเมอร์มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่าโมเลกุลของกรดซัลโฟนิกที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็นหมู่  $\text{SO}_3^-$  ในส่วนปลายช่วงนี้เป็นช่วงที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่ดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะในการยึดกันของหมู่  $\text{SO}_3^-$  กับ  $\text{H}^+$  อ่อน จึงทำให้  $\text{H}^+$  สามารถเคลื่อนที่ในเยื่อแผ่นได้ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ดีจะต้องมีสมบัติดังนี้ [8, 11] คือ ทนทานต่อสารเคมี มีความแข็งแรงเชิงกล มีความเป็นกรด สามารถดูดซึมน้ำได้ สามารถนำโปรตอนได้ดี แต่มีการนำอิเล็กตรอนต่ำ ไม่ยอมให้แก๊สแพร่ผ่าน มีขนาดที่แน่นอน (ไม่มีการบวม) มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ มีค่าความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำหรือมี

ความต้านทานต่อการเกิดดีไฮเดรชัน (Dehydration) มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชัน และไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) มีค่าการถ่ายเทไอออนบวก (Cation) สูง พื้นผิวของเยื่อแผ่นต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดี มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity)

## 2. ขั้วไฟฟ้า (Electrode) [12,13]

ขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขั้วไฟฟ้าต้องมีความต้านทานต่ำหรือความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าสูง และมีความพรุนสูง เนื่องจากความพรุนของขั้วไฟฟ้าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- 1) โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่จากชั้นแก๊สแพร่ไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์
- 2) เกิดการดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการดูดซับจะขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) โมเลกุลของแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไอออนบวกหรือโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า ซึ่งการเคลื่อนที่ของโปรตอนจะขึ้นอยู่กับความหนาของอิเล็กโทรไลต์

ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายประเภท ดังนี้

### 1. ขั้วไฟฟ้าแบบพรุน (Porous Electrode)

เป็นขั้วไฟฟ้าแบบแก๊สแพร่ (Gas diffusion electrode) ผลิตจากวัสดุที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า มีความบางและมีรูพรุน โดยจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ (Active site) ข้อดีของขั้วไฟฟ้าพรุนคือสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าร้อยละ 90 และจะเกิดได้ดีมากขึ้นหากอิเล็กโทรไลต์บาง อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้มักมีความหนาอยู่ในช่วง 10-100 มิลลิเมตร ทั้งนี้ยังขึ้นกับความเรียบของพื้นผิว ลักษณะการกระจายตัวและความหนาของชั้นปฏิกิริยา การทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและบริเวณเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2. ขั้วไฟฟ้าแบบโลหะพรุน (Porous Metal Electrode)

ขั้วไฟฟ้าโลหะพรุนเกิดจากการเผาผงโลหะ โดยผงโลหะเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ ความแข็งแรงของขั้วไฟฟ้าขึ้นกับกระบวนการผลิต ขนาดรูพรุนของขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าที่ได้จะต้องยอมให้แก๊สหรืออิเล็กโทรไลต์ผ่าน

### 3. Porous Screen Electrode

เป็นขั้วไฟฟ้าที่อยู่ในกลุ่มขั้วไฟฟ้าแบบพรุน ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้เตรียมจากการผสมตัวรองรับที่นำกระแสไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบน้ำ เช่น แพลทินัมดำ โลหะอัลลอยด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า และในตัวเร่งปฏิกิริยายังผสมองค์ประกอบที่ไม่ชอบน้ำ เช่น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบ Porous screen เริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาและพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน เมื่อผสมกันดีแล้วนำไปอัดเย้นทั้งสองข้างตัวรองรับ โดยใช้ความดัน 210-70 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร ต่อมานำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปอัดร้อนที่ความดัน 300-700 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 7.5 นาที ในขั้นสุดท้ายนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปประกบกับแผ่นเทฟลอน (Teflon) เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สและเพิ่มความไม่ชอบน้ำ โดยการอัดจะเป็นตัวกำหนดรูพรุนและความหนาของขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะส่งผลต่อความต้านทาน และการเคลื่อนที่ของแก๊ส อิเล็กตรอน และน้ำในขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสฟอริกและชนิดแอลคาไลต์

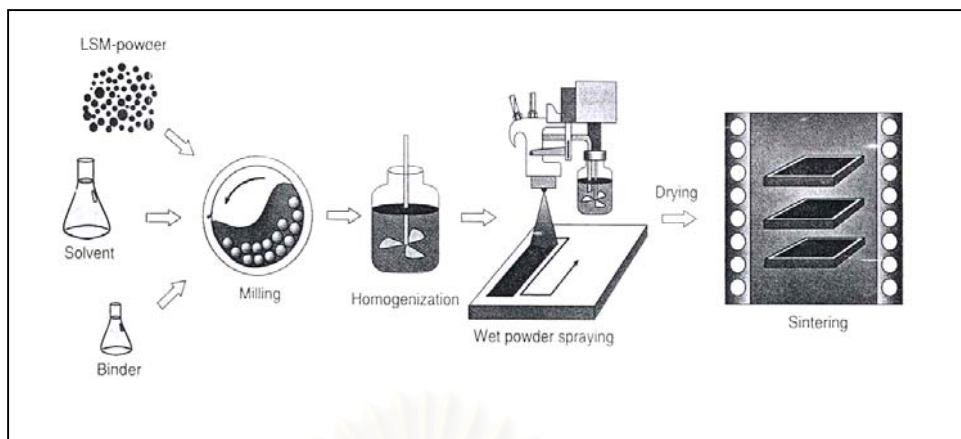
## 2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า [14]

การเตรียมขั้วไฟฟ้ามีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่ต้องการ และความยากง่ายในการเตรียม เช่น การพิมพ์หรือการระบาย (Printing or brushing) การสเปรย์ (Spray) การเกาะติดด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แตกต่างกันออกไป โดยลักษณะการเตรียมและองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมจะมีผลต่อคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ได้ เช่น ความหนา ความพรุน การนำกระแสไฟฟ้า และความต้านทาน ซึ่งสมบัติดังกล่าวล้วนมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

### 2.3.1 การสเปรย์

กระบวนการสเปรย์สารละลายที่ใช้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีความละเอียดและผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน แผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอน ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการสเปรย์แสดงในรูปที่ 2.7 เริ่มจากการนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น แล้วนำไปพ่นบนตัวรองรับ ระหว่างการพ่นจะเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับ หลังจากนั้นนำไปประเหยให้แห้ง ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวคือ ความหนืด (Viscosity) ของสารผสมก่อนการสเปรย์และระยะเวลาในการแห้ง (Drying time) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

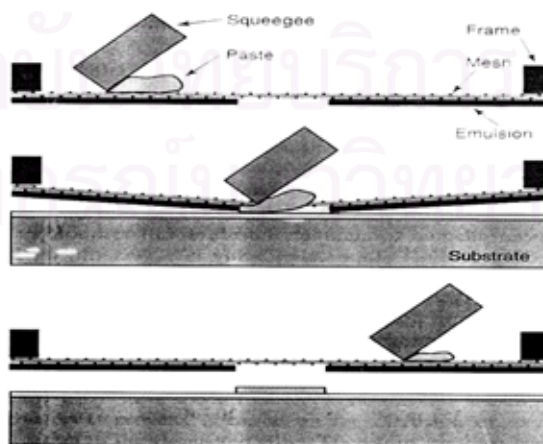




รูปที่ 2.7 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการสเปรย์ [14]

### 2.3.2 การพิมพ์หรือการระบาย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพิมพ์หรือการระบายนี้ จะเริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำละลายและสารเคมีอื่นๆ เช่นเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการสเปรย์ แต่สารผสมจะต้องมีความหนืดสูงกว่าการสเปรย์ และต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง แล้วนำสารผสมไประบายบนแผ่นรองรับด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่ใช้ อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ แผ่นรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ กระดาษคาร์บอน ผ้าคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับขั้วไฟฟ้าจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์ แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการอัดขั้วไฟฟ้าเข้ากับเยื่อแผ่นจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทพลอน โดยมีขั้นตอนการเตรียมแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์หรือการระบาย [14]

### 2.3.3 การพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) [15]

การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี คือการทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานในที่นี้คือ กระจกคาร์บอน โดยจุ่มกระจกคาร์บอนลงในสารละลายซึ่งมักจะเป็นโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน โลหะที่ต้องการพอกพูนควรจับบนขั้วไฟฟ้า (กระจกคาร์บอน) ได้แน่น เรียบ สม่ำเสมอ เพื่อให้สามารถนำขั้วไฟฟ้าที่มีผลปฏิกิริยาพอกพูนอยู่ไปล้างให้ปราศจากไอออนต่างๆ ทำให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก เมื่อการพอกพูนของโลหะบนขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในภาวะที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรจะลดลงจนเป็นศูนย์หรือมีค่าคงที่ที่น้อยมาก แม้ยังคงให้พลังงานแก่เซลล์ปฏิกิริยาหรือการไหลของกระแสไฟฟ้าย่อมไม่เกิดขึ้นอีก ซึ่งควรต้องนำขั้วไฟฟ้าที่มีการพอกพูนของโลหะออกจากวงจรของเซลล์ก่อนนำแหล่งพลังงานไฟฟ้าออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยาซึ่งทำให้สารที่จับกับขั้วไฟฟ้าละลายกลับไปในสารละลาย

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อพื้นผิวของโลหะที่พอกพูนบนขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปพลังงานศักย์ที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้ามากเกินไป ซึ่งจะเป็นการเร่งการพอกพูนของสารทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบ การที่ไอออนในสารละลายมีการเคลื่อนไหวตลอดเวลาด้วยแรงกวนสารละลายหรือการหมุนของขั้วไฟฟ้า จะช่วยให้การพอกพูนของสารเป็นไปได้ดี สม่ำเสมอ การเพิ่มอุณหภูมิในสารละลายในระหว่างการพอกพูน มีส่วนช่วยการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเร่งการพอกพูนสารที่ขั้วไฟฟ้า แต่ทั้งนี้ขึ้นกับลักษณะและภาวะในการเกิดปฏิกิริยาของสาร สาเหตุหนึ่งของการทำให้การพอกพูนสารไม่เรียบ หลุดง่าย เพราะเกิดแก๊สขึ้นระหว่างการพอกพูน การเกิดรีดอกชันให้แก๊สไฮโดรเจนหรือเกิดออกซิเดชันของน้ำให้แก๊สออกซิเจนในระหว่างการพอกพูน แม้ฟองแก๊สทำให้เกิดการพาไอออนดีขึ้นแต่ขณะเดียวกันก็สกัดกั้นการพอกพูนของสารบนขั้วไฟฟ้า ทำให้การเกาะตัวของสารไม่เรียบ และหลุดออกได้ง่าย

เมื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้วจะนำประกบเข้ากับเยื่อแผ่นด้วยวิธีการกดอัดด้วยความร้อน การประกบดังกล่าวจะต้องให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาและเยื่อแผ่นหรืออิเล็กโทรไลต์มากที่สุด

## 2.4 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

การศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถศึกษาได้จากกราฟโพลาริเซชัน และค่าความต้านทานเชิงซ้อน

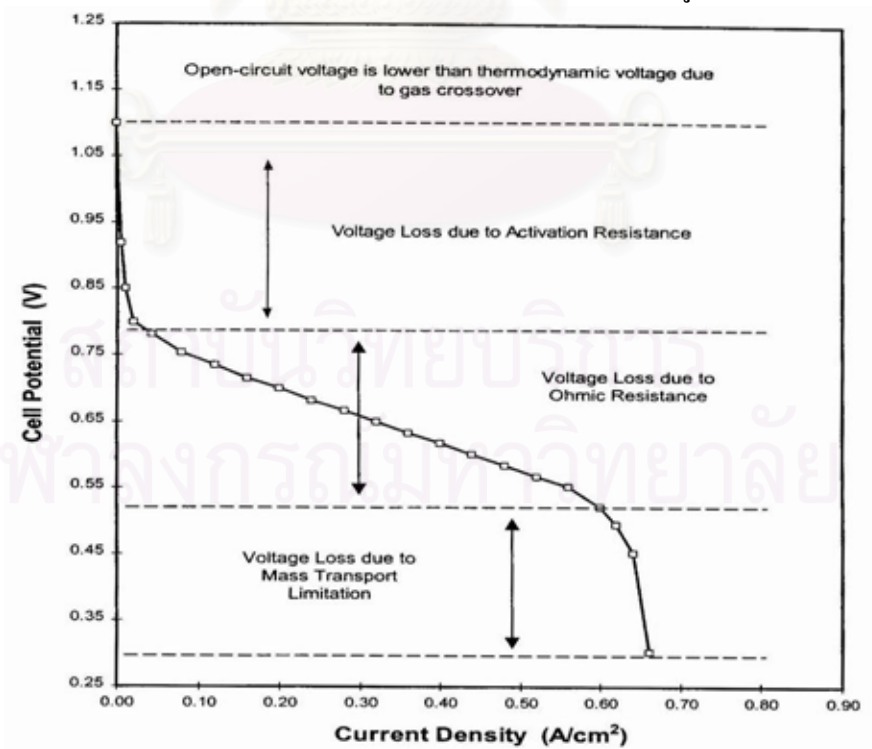
### 2.4.1 กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve)

โพลาริเซชัน (Polarization) คือการลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงที่เกิดขึ้นในกระบวนการ ซึ่งค่าความต่างศักย์ตามทฤษฎีของกระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงจะมีค่า ประมาณ 1.229 โวลต์ โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง ( $E_{cell}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.12)

$$E_{cell} = E^0_{cell} - |\varepsilon_c| - |\varepsilon_a| - IR \tag{2.12}$$

- โดยที่
- $E^0_{cell}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน
  - $\varepsilon_c$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (Cathode overpotential)
  - $\varepsilon_a$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (Anode overpotential)
  - $IR$  คือ เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานในเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงมาเขียนกราฟจะทำให้ได้กราฟที่ชื่อว่า กราฟโพลาริเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงไฮโดรเจน [16]

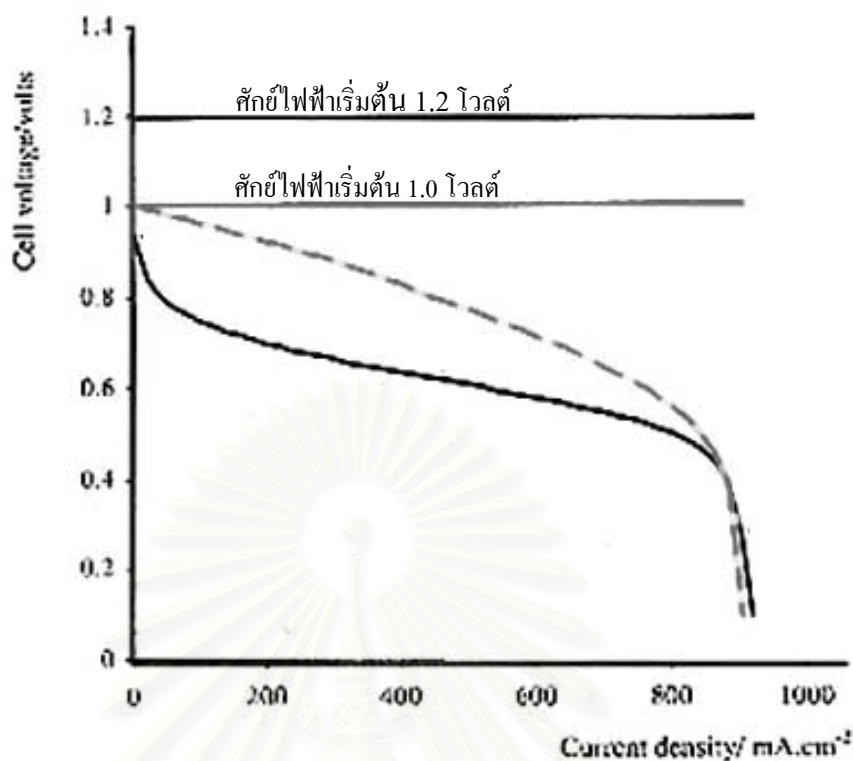
จากกราฟรูปที่ 2.9 จะพบว่าในช่วงแรก ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี โดยเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit potential) ซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด หรืออาจเกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Crossover) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่นเมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแสภายใน (Internal current) [8] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจน ก็จะเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง และในส่วนเส้นกราฟโพลาริเซชันนั้นจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนได้แก่

1. โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) หรือ Activation losses เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป เนื่องมาจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก การลดค่าโพลาริเซชันทางเคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 2.10 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงจะมีการลดลงของศักย์ไฟฟ้าที่วงจรเปิดน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎีสามารถหาได้จากสมการ

$$E = \left( \frac{-\Delta_f \bar{G}}{nF} \right) \quad (2.13)$$

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

จากสมการจะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทางทฤษฎีขึ้นอยู่กับพลังงานอิสระกิบส์ ซึ่งพลังงานอิสระกิบส์ไม่ใช่ค่าคงที่แต่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสถานะของเชื้อเพลิง และจากรูปจะเห็นว่าค่าโพลาริเซชันทางเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิในการทำงานสูง จะน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิในการทำงานต่ำ

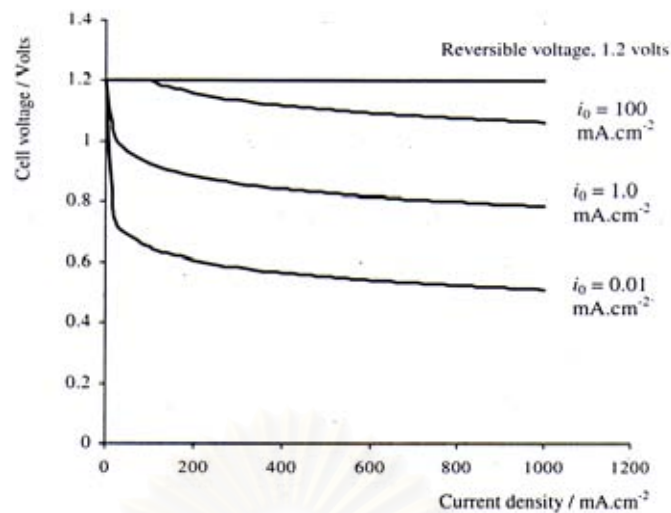


รูปที่ 2.10 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อุณหภูมิในการทำงานแตกต่างกัน

(- -) 40 องศาเซลเซียส (-) 800 องศาเซลเซียส [8]

แต่การเพิ่มอุณหภูมิสูงเพื่อลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาไม่สามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ เพราะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงมาก ๆ ได้ วิธีที่เหมาะสมคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง โดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรดูที่สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ๆ เช่น ค่าสมรรถนะการเลือก (Selectivity) หรือค่าแอกทิวิตี โดยสามารถเลือกได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density) ซึ่งเป็นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ภาวะสมดุล สามารถหาได้จาก การทำ Tafel plot โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะส่งผลต่อค่าโพลาริเซชันทางเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 2.11 จากรูปจะเห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูง จะส่งผลทำให้ค่าโพลาริเซชันทางเคมีลดลง นั่นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่ำ





รูปที่ 2.11 โพลาริเซชันแสดงการเปรียบเทียบค่าโพลาริเซชันทางเคมี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่าง ๆ [8]

2. โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) หรือ Ohmic resistance เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้า และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมกับค่าความต้านทานของการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน การลดค่าโพลาริเซชันชนิดนี้ทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พงคาร์บอน และตัวสะสมกระแสไฟฟ้าที่มีค่าการนำกระแสไฟฟ้าสูง ๆ และใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นค่าเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มความเข้มข้นในอิเล็กโทรไลต์

3. โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization) หรือ Mass transfer resistance เป็นค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเนื่องจากอัตราการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยา (Rate controlling step) เพราะแก๊สเชื้อเพลิงที่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้ไปรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้แก๊สเชื้อเพลิงแพร่ผ่านชั้นต่าง ๆ เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลง

#### 2.4.2 ความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance) [17-18]

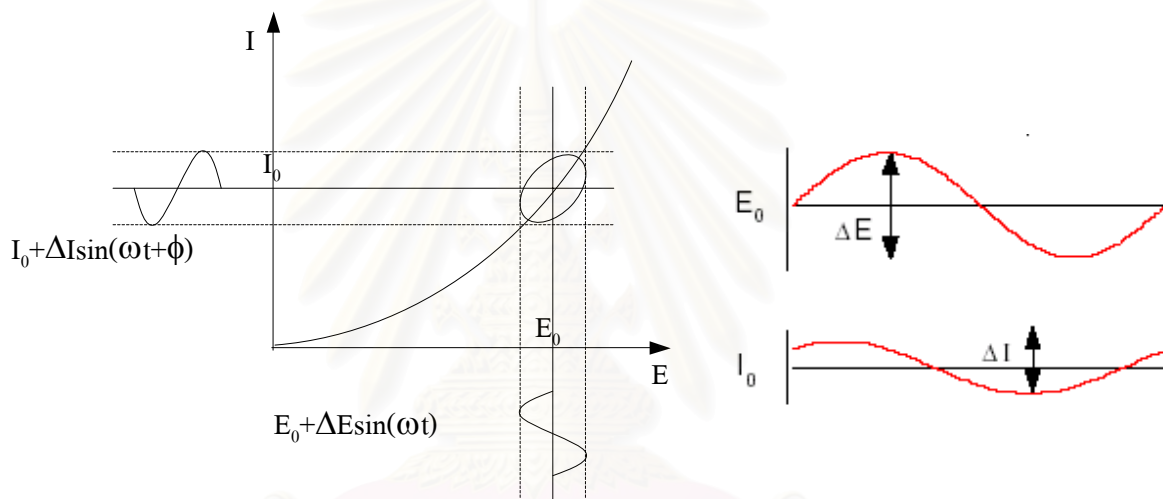
ค่าความต้านทานเชิงซ้อนในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ การวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนจะทำโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) โดย EIS เป็นวิธีที่ใช้ในการศึกษาหาสมบัติต่าง ๆ ทางไฟฟ้าของวัสดุ และเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบไฟฟ้าเคมีโดยอาจจะช่วยในการแยกแยะอิทธิพลของลักษณะทาง



กายภาพ และปรากฏการณ์ทางเคมีที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งในการทำงาน ด้วยการทดลองเพียงขั้นตอนเดียวก็ได้รวบรวมช่วงความถี่ที่ใช้งานไว้อย่างเพียงพอ

เมื่อไม่กี่ปีมานี้ EIS ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในด้านวัสดุศาสตร์ โดยมักใช้ในการศึกษาลักษณะการเคลือบ แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง และการกัดกร่อน อีกทั้งได้รับความนิยมนเป็นอย่างสูงในการวิเคราะห์การแพร่ของไอออนผ่านเยื่อ และการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ

หลักการของวิธีการวัดโดยใช้ EIS มีหลักการคล้ายกับวิธีอิมพีแดนซ์ทั่วไป ซึ่งจะให้สัญญาณกระตุ้นในรูปฟังก์ชันไซน์ที่มีค่าแอมพลิจูดต่ำ ไปยังระบบภายใต้การวิเคราะห์ และวัดการตอบสนองในรูปของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ที่สนใจ จากรูปที่ 2.12 จะแสดงกราฟเส้นโค้งของกระแสไฟฟ้า - ศักย์ไฟฟ้า ของระบบไฟฟ้าเคมีในเชิงทฤษฎี



รูปที่ 2.12 กราฟกระแสไฟฟ้า – ศักย์ไฟฟ้าของระบบไฟฟ้าเคมีในเชิงทฤษฎี [17]

คลื่นรูปไซน์ที่มีแอมพลิจูดต่ำของ  $\Delta E \sin(\omega t)$  ณ ความถี่ค่าหนึ่ง ได้เป็นส่วนที่เพิ่มเติมเข้าไปในค่าศักย์ไฟฟ้า  $E_0$  ส่งผลให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าเป็นคลื่นรูปไซน์ของ  $\Delta I \sin(\omega t + \phi)$  เพิ่มเติมเข้าไปในค่า  $I_0$  การตอบสนองของค่ากระแสไฟฟ้าจะเลื่อนไปตามศักย์ไฟฟ้าที่ให้ ค่าอิมพีแดนซ์ของระบบสามารถคำนวณได้จาก กฎของโอห์ม (Ohm's Law) ดังสมการ

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2.14)$$

ค่าอิมพีแดนซ์เป็นปริมาณเชิงซ้อนกับขนาดและการเลื่อนของเฟสซึ่งขึ้นกับความถี่ของสัญญาณ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของสัญญาณที่ให้อาจสามารถทำให้ได้ค่าอิมพีแดนซ์ที่

เป็นฟังก์ชันของความถี่ โดยทั่วไปในระบบไฟฟ้าเคมีจะใช้ช่วงความถี่ประมาณ 100 kHz ไปจนถึง 0.1 Hz

ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่า  $Z(\omega)$  เป็นปริมาณเชิงซ้อนจึงสามารถแสดงได้โดย

ในพิกัดเชิงขั้ว อิมพีแดนซ์ของข้อมูลสามารถเขียนได้ในรูป

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad (2.15)$$

เมื่อ  $|Z|$  คือขนาดของอิมพีแดนซ์ และ  $\phi$  คือการเลื่อนของเฟส

ในพิกัดคาร์ทีเซียน อิมพีแดนซ์เขียนได้ในรูป

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_f(\omega) \quad (2.16)$$

เมื่อ  $Z_r$  คือส่วนจริงของอิมพีแดนซ์ และ  $Z_f$  คือส่วนจินตภาพ และ  $j = \sqrt{-1}$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ เรียกว่า Nyquist Plot ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ด้านซ้ายมือ ข้อดีของ Nyquist Plot สามารถแสดงภาพรวมของข้อมูลได้อย่างรวดเร็วและยังสามารถอธิบายได้ในเชิงคุณภาพ โดยที่แกนของส่วนจริงจะมีค่าเท่ากับแกนของส่วนจินตภาพเพื่อจะไม่ไปบิดเบือนรูปร่างของเส้นกราฟ ทั้งนี้ รูปร่างของเส้นกราฟมีความสำคัญในการอธิบายเชิงคุณภาพของข้อมูล ข้อเสียของ Nyquist Plot คือการไม่ได้แสดงมิติของความถี่ ทางหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหานี้สามารถทำได้โดยระบุค่าความถี่ลงไปในกราฟเลย

ค่าสัมบูรณ์ของอิมพีแดนซ์และการเลื่อนของเฟส จะเขียนได้ในรูปฟังก์ชันของความถี่ โดยทั้งสองกราฟสามารถเขียนรวมกันได้ในรูปแบบของ Bode Plot ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ด้านขวามือ ซึ่งจะทำให้การแสดงผลของข้อมูลมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

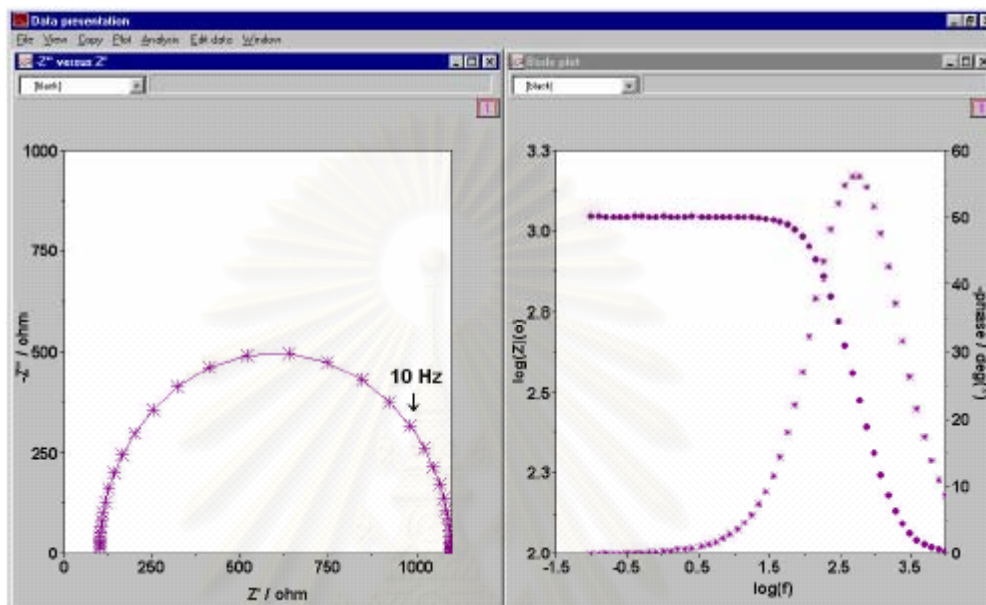
ความสัมพันธ์ระหว่างการแสดงผลของข้อมูลในรูปแบบของ Nyquist Plot และ Bode Plot เป็นไปตามสมการ

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad (2.17)$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z} \quad (2.18)$$

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cos \phi \quad (2.19)$$

$$\operatorname{Im}(Z) = |Z| \sin \phi \quad (2.20)$$



รูปที่ 2.13 Nyquist Plot และ Bode Plot

โดยทั่วไปการทดลองอิมพีแดนซ์ของระบบไฟฟ้าเคมีจะประกอบด้วย เซลล์ไฟฟ้าเคมี (หรือระบบภายใต้การวิเคราะห์) เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat) หรือเครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้า (Galvanostat) และเครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่ (Frequency Response Analyzer, FRA) ทั้งนี้ เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะใช้คลื่นรูปไซน์ และการวิเคราะห์การตอบสนองของระบบ เพื่อระบุอิมพีแดนซ์ของระบบ

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดลองอิมพีแดนซ์ จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2-3 หรือ 4 ขั้ว เซลล์พื้นฐานที่สุดจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2 ขั้ว โดยปกติขั้วไฟฟ้าภายใต้การวิเคราะห์จะเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode) และขั้วไฟฟ้าที่ทำให้วงจรไฟฟ้าครบวงจรเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าตรงข้าม (Counter Electrode) ขั้วไฟฟ้ามักจะจุ่มอยู่ในสารพาประจุที่เป็นของเหลว สำหรับระบบของแข็ง ก็อาจใช้สารพาประจุซึ่งเป็นของแข็ง หรืออาจไม่มีสารพาประจุก็ได้

ในที่นี้จะขอกล่าวถึง โครงสร้างของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ซึ่งเป็นเซลล์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายที่สุด ขั้วไฟฟ้าที่สามนี้ คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrode) ซึ่งถูกนำมาใช้ในการกำหนดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีความแน่นอน เนื่องจาก

ค่าศักย์ไฟฟ้าสัมบูรณ์ของขั้วไฟฟ้าเดี่ยว ไม่สามารถวัดค่าได้ การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบไฟฟ้าเคมี จึงใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นหลักในการทำงาน เพราะฉะนั้น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจึงควรผันกลับไปมาได้ และศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงควรมีค่าคงที่ตลอดระยะเวลาทำการวัด

โดยทั่วไป การทดลองอิมพีแดนซ์ จะทำภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า ซึ่งในงานวิจัยที่ใช้วิธีการนี้ รูปแบบของการวัดศักย์ไฟฟ้าจะทำการทดลองโดยการกำหนดศักย์ไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่ง แล้วเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในรูปฟังก์ชันไซน์เข้าไปรบกวนศักย์ไฟฟ้าและนำไปใช้กับเซลล์ ค่ากระแสไฟฟ้าจะถูกวัดเพื่อนำไปประมวลอิมพีแดนซ์ของระบบ

เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะมีรูปแบบในรูปกระแสสลับ โดยทั่วไป การวัดจะทำในรูปแบบของฟังก์ชัน ไซน์ฟังก์ชันเดี่ยว แต่หากใช้ฟังก์ชัน ไซน์แบบหลายฟังก์ชัน (5 หรือ 15) จะช่วยให้ประหยัดเวลาเมื่อทำการวัดที่ความถี่ต่ำมากๆ โดยสัญญาณกระตุ้นที่ใช้มักมีขนาดเล็กๆ ประมาณ 10 mV โดยช่วงความถี่ที่ใช้ถูกกำหนดโดยข้อจำกัดของเครื่องมือและระบบระยะเวลาที่ใช้ในการวัดของแต่ละค่าความถี่คือส่วนกลับของค่าความถี่นั่นเอง ดังนั้น เมื่อความถี่ต่ำมากๆ จะใช้เวลาสูงมากเช่นกันในการอ่านข้อมูลอย่างสมบูรณ์ เช่น การวัดข้อมูลที่ค่าความถี่ 1 mHz จะใช้เวลา 1000 วินาที โดยทั่วไปความถี่ที่ใช้จะอยู่ในช่วง 100 kHz – 0.1 Hz ซึ่งจะใช้เวลาในการวัดทั้งสิ้นประมาณ 10 นาที

อิมพีแดนซ์ที่ได้สามารถแปลให้อยู่ในรูปของวงจรสมมูลทางไฟฟ้าและแบบจำลองกระบวนการ ซึ่งจะทำได้สามารถประมาณขอบเขตที่ใช้อธิบายข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้อย่างเหมาะสม และยังสามารถช่วยในการคาดการณ์พฤติกรรมของระบบภายใต้ภาวะที่หลากหลายได้ด้วย

วงจรสมมูลทางไฟฟ้าได้รับความนิยมเป็นอย่างสูงในการแปลข้อมูลอิมพีแดนซ์ โดยวงจรสมมูลทางไฟฟ้าสร้างขึ้นมาจากองค์ประกอบที่เป็นที่รู้จักกันดี เช่น ความต้านทาน ตัวเก็บประจุ และ ขดลวดเหนี่ยวนำ รวมไปถึงองค์ประกอบอื่นๆ เช่น Constant Phase Element, Warburg Impedance, Tangent Impedance ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะต่อกันแบบอนุกรมและขนาน เพื่อให้วงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่มีความซับซ้อนยิ่งขึ้น ทั้งนี้องค์ประกอบต่างๆ เป็นไป ดังตารางที่ 2.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของวงจรสมมูลทางไฟฟ้า [18]

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

### ตัวต้านทาน (Resistance, R)

มีค่าเทียบเท่ากับอิมพีแดนซ์คือ

$$Z = R \quad (2.21)$$

ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์นี้จะไม่ขึ้นกับค่าความถี่ และไม่มีส่วนจินตภาพ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านตัวต้านทานจะมีเฟสเดียวกับศักย์ไฟฟ้าเสมอ ตัวอย่างของตัวต้านทานที่ใช้อธิบายระบบไฟฟ้าเคมีได้แก่

- **Ohmic Resistance,  $R_\Omega$**  นั่นคือความต้านทานที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าทำงาน ในบางครั้งเราอาจแทนด้วย R นอกจากนี้ค่าความต้านทานนี้ยังขึ้นกับการเหนี่ยวนำของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอนและลักษณะของขั้วอิเล็กโทรดอีกด้วย
- **Polarization Resistance,  $R_p$**  จากการที่ขั้วอิเล็กโทรดมีความเป็นขั้วมากขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดถูกบังคับให้เลื่อนไปจากศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีนั้นจะทำให้มีการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณผิวของขั้วอิเล็กโทรด ขนาดของกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมโดยจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา และการแพร่เข้า-ออกของสารตั้งต้นที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรด



### ตัวเก็บประจุ (Capacitance, C)

มีค่าเทียบเท่ากับอิมพีแดนซ์ คือ

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.22)$$

ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์นี้จะขึ้นกับค่าความถี่และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้น และเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นค่าอิมพีแดนซ์ของตัวเก็บประจุจะมีค่าลดลง กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุจะมีเฟสเลื่อนเป็น  $-90^\circ$  เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า ตัวอย่างของตัวเก็บประจุที่ใช้อธิบายระบบไฟฟ้าเคมี ได้แก่

- **Double Layer Capacitance,  $C_{dl}$**  จากการที่บริเวณรอยต่อของขั้วอิเล็กโทรดและเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมี electrical double layer เกิดขึ้นซึ่ง double layer นี้จะเปรียบเสมือนกับที่เก็บประจุจากสารละลายที่จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งประจุเหล่านี้จะแยกออกมาจากประจุที่ขั้วอิเล็กโทรด ค่า double layer capacitance จะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายอย่าง ไม่ว่าจะเป็น ศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรด อุณหภูมิ ความหนาแน่นของประจุ ชนิดของประจุ ความบริสุทธิ์ของสาร การดูดซึม เป็นต้น

### Constant Phase Element, CPE

ในการอธิบายของระบบไฟฟ้าเคมีนั้นมักจะใช้ตัวเก็บประจุอุดมคติ นั่นคือสมมติให้ลักษณะของพื้นผิวที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะเดียวกันตลอดทั้งแผ่น ซึ่งปกติแล้วจะเป็นไปไม่ได้ ดังนั้นจึงมีการใช้ CPE อธิบายในส่วนที่ไม่เป็นลักษณะเดียวกันของพื้นผิว

$$Z = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (2.23)$$

เมื่อ C คือตัวเก็บประจุอุดมคติ และ  $\alpha$  คือค่าคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง  $0 - 1$  โดยที่ค่า  $\alpha = 1$  CPE จะทำหน้าที่เสมือนกับตัวเก็บประจุอุดมคตินั่นเอง

### Warburg Impedance, $Z_{war}$

ในระบบไฟฟ้าเคมีจะมีการแพร่ของประจุระหว่างรอยต่อเกิดขึ้น จึงได้มีการพัฒนา Warburg impedance ขึ้นเพื่อใช้อธิบายปรากฏการณ์นี้ โดยมีการตั้งค่า Warburg Impedance ไว้หลายแบบโดยแบ่งตามสมมติฐานที่ใช้ เพื่อใช้อธิบายค่าอิมพีแดนซ์ของการแพร่ที่เกิดขึ้นดังกล่าว

กรณีที่สมมติฐานเป็นชั้นการแพร่ที่ไม่จำกัดขอบเขต (Infinite diffusion or Warburg diffusion) ค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับ



$$Z = \frac{R}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.24)$$

กรณีที่มีสมมติฐานเป็นชั้นการแพร่ที่จำกัดขอบเขตค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับ

$$Z = R \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}} \quad (2.25)$$

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (2.26)$$

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

### ขดลวดเหนี่ยวนำ (Inductance, L)

ค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำคือ

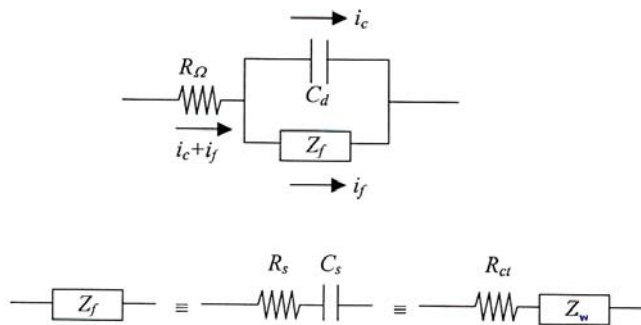
$$Z = j\omega L \quad (2.27)$$

ค่าอิมพีแดนซ์ของขดลวดเหนี่ยวนำจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น และจะมีเพียงส่วนจินตภาพเท่านั้นเหมือนตัวเก็บประจุ แต่กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขดลวดเหนี่ยวนำจะมีเฟสเลื่อนเป็น  $+90^\circ$  เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า

ค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีบางครั้งก็เป็นผลมาจากการดูดซึมของสารตั้งต้นบนพื้นผิว ซึ่งจะสามารถสร้างแบบจำลองโดยใช้ขดลวดเหนี่ยวนำแทนได้นั่นเอง นอกจากนี้การเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นอาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของกระแสไฟฟ้า การตอบสนองที่ช้าของขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง ในกรณีนี้เราอาจจะสามารถอธิบายถึงผลของการเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นได้ว่ามีสาเหตุมาจากข้อผิดพลาดของอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดได้นั่นเอง

### วงจรสมมูลทางไฟฟ้า

แบบจำลองวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่นิยมใช้คือ Randles Equivalent Circuit (RC) ซึ่งประกอบไปด้วย ความต้านทานอันเนื่องมาจากสารละลาย, Double Layer Capacitor และ Faradaic Impedance วงจรสมมูลทางไฟฟ้าแบบนี้ถูกนำมาใช้ในระบบที่มีการกักครอน และมักถูกใช้เป็นจุดเริ่มต้นสำหรับวงจรสมมูลทางไฟฟ้าที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น

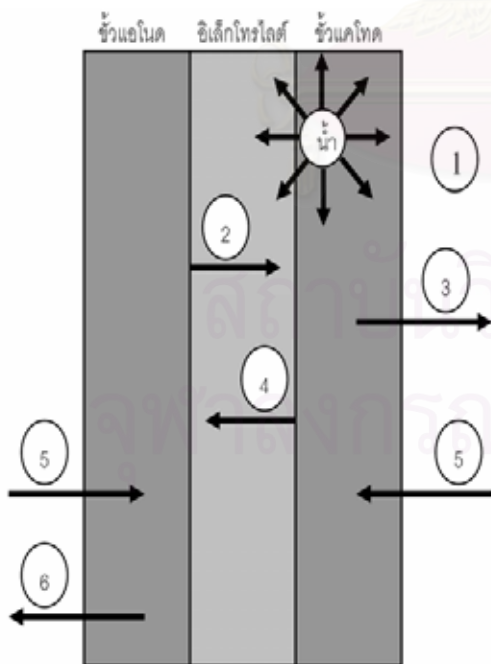


รูปที่ 2.14 วงจรสมมูลของเซลล์ไฟฟ้าเคมี และการแยกย่อย  $Z_f$  เป็น  $R_s$  และ  $C_s$  หรือ  $R_{ct}$  และ  $Z_w$

2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

2.5.1 ปริมาณน้ำ [8]

ประสิทธิภาพในการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในเยื่อแผ่น โดยการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามถ้ามีปริมาณของน้ำมากเกินไปที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะทำให้เกิดการท่วม (Flooding) คือน้ำไปอุดตันรูพรุนบนขั้วไฟฟ้า ทำให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง รูปที่ 2.15 แสดงทิศทางการเคลื่อนที่ของน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง



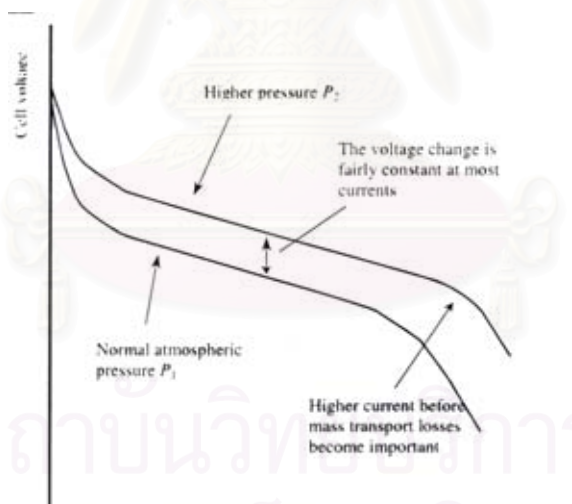
1. น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด
2. น้ำที่ถูกพาจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Electro-osmotic drag
3. น้ำส่วนเกินภายในระบบถูกกำจัดออกจากระบบด้วยการระเหยของน้ำไปกับแก๊สออกซิเจนหรืออากาศที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา
4. ในกรณีที่มีน้ำที่ขั้วแคโทดมีปริมาณสูง ก็จะเกิดการแพร่ย้อนกลับ (Back diffuse) ไปยังขั้วแอโนด
5. น้ำบางส่วนอาจถูกนำเข้ามาในระบบโดยกระบวนการให้ความชื้นของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าระบบ
6. น้ำส่วนเกินภายในระบบจะถูกกำจัดออกจากระบบด้วยการระเหยของน้ำไปกับแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

รูปที่ 2.15 ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [8]

จากรูปที่ 2.15 จะเห็นว่าน้ำที่อยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงมาจากการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดและจากกระบวนการให้ความชื้น (Humidification) ของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้ามาเซลล์ ส่งผลให้ปริมาณน้ำที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีค่าแตกต่างกัน ทำให้มีการแพร่ของน้ำจากด้านหนึ่งไปอีกด้านหนึ่งได้ ซึ่งการแพร่ของน้ำภายในเซลล์ระหว่างขั้วทั้งสองจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความหนาของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และความสมดุลของปริมาณความชื้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง น้ำส่วนเกินภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกกำจัดออกจากเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยการระเหยและออกไปพร้อมกับสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

### 2.5.2 ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ [8,12,19]

ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนขนาดเล็กจะสามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศ แต่ในเซลล์เชื้อเพลิงขนาดใหญ่ที่มีขนาด 10 กิโลวัตต์ หรือใหญ่กว่า อาจต้องใช้ความดันสูงในการทำงาน เนื่องจากความดันสูงจะทำให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินในการก่อกัมมันต์ (Activation over voltage) ที่ขั้วแคโทด ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้ค่าแรงดันวงจรเปิดสูงขึ้นด้วย เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอิสระกิบส์ นอกจากนี้ยังทำให้ค่าโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า [8]

การเพิ่มความดันแก๊สโดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สที่เป็นสารออกซิเดนต์จะมีผลทำให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่ามากขึ้น และมีค่าโดยประมาณ คือ

$$\Delta E_{cell} = \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{P''}{P'} \right) \quad (2.28)$$

เมื่อ	$\Delta E_{cell}$	คือ	ค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น (โวลต์)
	$R$	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่า 8.314 (จูลต่อ โมล-เคลวิน)
	$T$	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
	$F$	คือ	ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่า 96,489 (คูลอมบ์ต่อ โมล)
	$P''$	คือ	ค่าความดันสุดท้าย (บาร์)
	$P'$	คือ	ค่าความดันเริ่มต้น (บาร์)

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ควรทำงานที่ค่าความดันสูง ค่าความดันในการทำงาน โดยปกติมีค่าอยู่ในช่วง 300-500 กิโลปาสกาล ทั้งแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน แต่ในกรณีที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิแดนต์ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ความดันสูงจะช่วยลดปัญหาการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้ เนื่องจากเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิแดนต์จะทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนบริเวณขั้วไฟฟ้าลดลงเร็วกว่าการใช้ออกซิเจน ทำให้ความแตกต่างของความดันระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทดมีมากกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

### 2.5.3 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [8, 20]

เมื่ออุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงค่าโพลาริเซชันทางเคมีจะลดลง เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะเป็นสิ่งที่ขึ้นกับค่าคงที่ตัวหนึ่งของปฏิกิริยานั้น ๆ ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.29)

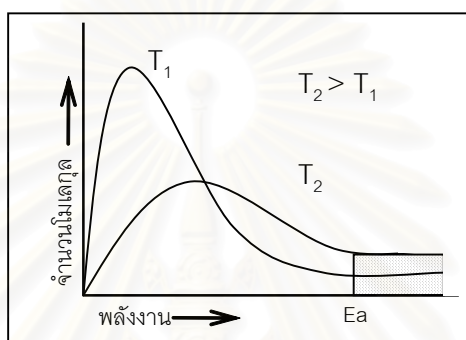
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.29)$$

เมื่อ	$k$	คือ	ค่าคงที่อัตรา
	$A$	คือ	ค่าคงที่ของการชนกันของโมเลกุล (แฟกเตอร์ของอาร์เรเนียส)
	$E_a$	คือ	พลังงานก่อกัมมันต์ (จูลต่อ โมล)
	$R$	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อ โมล-เคลวิน)
	$T$	คือ	อุณหภูมิ (เคลวิน)

จากสมการจะเห็นว่าค่าคงที่อัตราผันแปรตามอุณหภูมิ คือเมื่ออุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าคงที่ปฏิกิริยาสูงขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้แก๊สเชื้อเพลิงมีพลังงานจลน์ (Kinetic energy) สูงขึ้น เมื่อมีการชนกันของโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลมี

พลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) แสดงดังรูปที่ 2.17 ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ดีขึ้น

อย่างไรก็ดีถ้าอุณหภูมิการทำงานมีค่าสูงมากเกินไป ค่าความต่างศักย์จะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูง โอกาสที่เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดการสูญเสียน้ำออกไปจะเป็นไปได้สูง ทำให้ขาดความสมดุลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง และค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวน โมเลกุลกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป

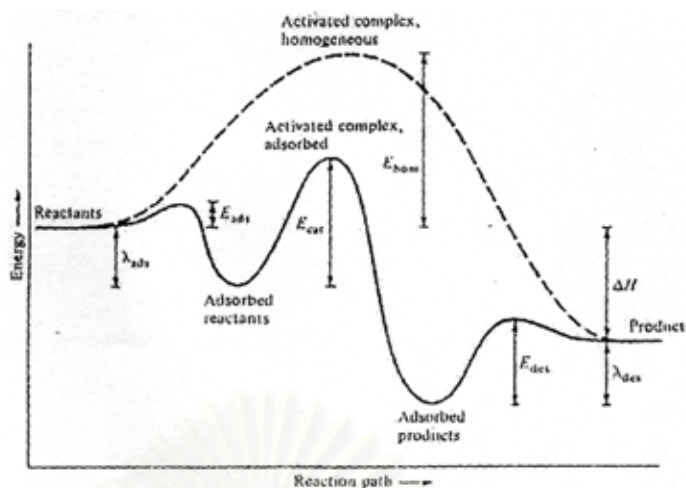
## 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [21]

ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในบางปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ซึ่งใช้ในการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือไม่มีการสูญหายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Positive Catalysts เป็นสารที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวยับยั้ง (Inhibitor) หรือ Negative Catalyst เป็นสารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

### 2.6.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mechanism of catalysis)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา นั่นคือเปลี่ยนแปลงเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาให้เปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ และเมื่อเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยลง จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.18





รูปที่ 2.18 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [22]

## 2.6.2 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Classification of catalytic systems) [21, 23]

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิดโดยพิจารณาจากเฟส (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างกับสารตั้งต้น หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือ ของเหลว หรือแก๊สอยู่ร่วมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) เท่านั้น

3. เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็น Specific catalyst นั่นคือจะเร่งได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น



### 2.6.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [24]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธีจะประกอบไปด้วยหลายขั้นตอน แต่สามารถแบ่งขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ขั้นตอนคือ

1. ขั้นตอนการบรรจุสารตั้งต้นที่ว่องไว (Active precursor) ลงบนตัวรองรับ ซึ่งขั้นตอนนี้รวมไปถึงการดูดซับ (Adsorption) การแพร่ซึม (Impregnation) การทำให้แห้ง (Drying) และการตกตะกอน (Precipitation)
2. ขั้นตอนการกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ต้องการออกเพื่อให้เหลือเพียง Specific surface area

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธี แต่จะขอกกล่าวถึงวิธีการเตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม (Impregnation) และ วิธีคอลลอยด์ (Colloidal “sol”)

#### วิธีการแพร่ซึม (Impregnation method) [21, 23]

วิธีการแพร่ซึมสามารถแบ่งได้เป็น 2 เทคนิคได้แก่

**1. Incipient wetness** ซึ่งวิธีนี้เหมาะกับการใช้ตัวรองรับเป็นเม็ด (Palletized support) โดยวิธีนี้ปริมาณของสารละลายโลหะจะต้องเพียงพอที่จะเติมให้เต็มพอดีกับรูพรุนของตัวรองรับ

**2. Wet impregnation** ซึ่งวิธีนี้เหมาะกับการใช้ตัวรองรับเป็นผง (Powdered supports) เนื่องจากวิธีนี้สามารถใช้สารละลายโลหะปริมาณมาก ๆ ได้ และขั้นตอนการกวนอย่างต่อเนื่องสามารถดำเนินการไปพร้อม ๆ กับขั้นตอนการทำให้แห้ง (Drying) และวิธีนี้สามารถทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของสารที่ว่องไวมาก ๆ โดยมีขั้นตอนการทำดังนี้

- (1) ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิวหรือการทำให้สะอาดโดยทำในตัวกลางที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous medium)
- (2) ขั้นตอนการทำให้แห้ง เป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวย หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้เกิดลือของโลหะถูกเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากรูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform distribution) บนตัวรองรับ จะต้องระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง
- (3) ขั้นตอนการทำแคลซิเนชัน (Calcinations) ซึ่งเป็นการเผาให้เป็นถ่าน
- (4) ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction)

### วิธีคอลลอยด์ (Colloidal “sol” method) [25]

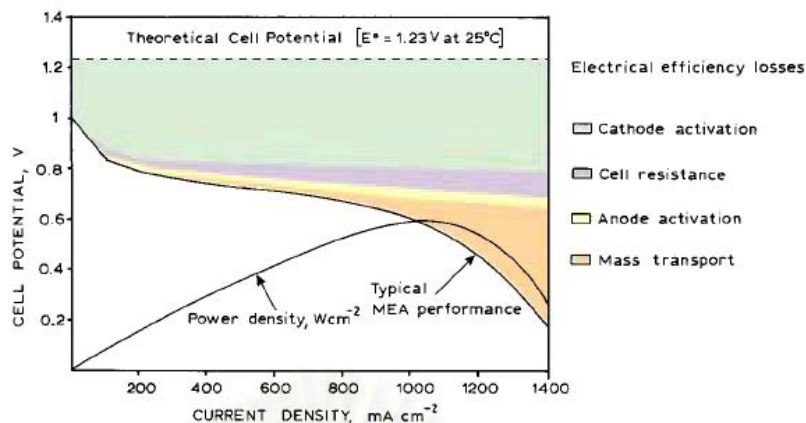
เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำเกลือของโลหะ (Metal salt) มาละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมจากนั้นทำการรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Colloidal “sol” ซึ่งสารรีดิวซ์ที่นิยมใช้ได้แก่ Formaldehyde, Acrolien, Tannin, Hydrazine hydrate เป็นต้น ซึ่งมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังนี้

1. การแทนที่คลอไรด์ในกรดเฮกซะคลอโรแพลตินิกด้วยหมู่ซัลเฟต
2. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)
3. การทำปฏิกิริยารีดักชัน

ข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีคอลลอยด์คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีขนาดเล็ก เนื่องจากเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ แต่จะมีข้อเสียคือวิธีการค่อนข้างยุ่งยาก และอาจมีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะเตรียม

### 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [26-27]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้อุณหภูมิในการทำงานต่ำ ดังนั้นจึงส่งผลทำให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) สำหรับการเกิดรีดักชันของออกซิเจนสูง ซึ่งตัวอย่างประสิทธิภาพของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 2.19 จากรูปจะเห็นว่าผลกระทบจากการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดต่อประสิทธิภาพของ MEA ที่ทำงานโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่ขั้วแอโนด ซึ่งในขณะที่ขั้วแคโทดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแพลทินัมจากรูปจะเห็นว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงไปมากกว่า 300 มิลลิโวลต์ จากค่าศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับการรีดักชันของออกซิเจน เนื่องจาก electrochemical kinetic ที่ช้า ซึ่งส่งผลกระทบต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ  $10^{-10}$  ถึง  $10^{-12}$  แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับการรีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด  $10^5$  เท่า ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทด



รูปที่ 2.19 กราฟโพลาริเซชันของ MEA ที่ทดสอบโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ แสดงตัวแปรหลักที่ควบคุมประสิทธิภาพของ MEA ในช่วงต่างๆ ของกราฟโพลาริเซชัน [26]

จลนพลศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันขึ้นอยู่กับตัวแปรในการทดลองหลายตัวแปร เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ การรีดักชันของออกซิเจนสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีทางคือ

1. เส้นทางการใช้ 4 อิเล็กตรอน โดยตรง (Direct 4-Electron pathway) การเกิดออกซิเจนรีดักชันโดยใช้เส้นทางนี้นั้นจะเกิดกับการใช้สารจำพวก Noble-metal (เช่น Pt, Pd และ Ag) สารจำพวกโลหะออกไซด์ และสารจำพวก Transition-metal macrocyclics บางชนิด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เส้นทางเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) การเกิดออกซิเจนรีดักชันโดยใช้เส้นทางนี้นั้นจะเกิดกับการใช้สารจำพวก แกรไฟต์ คาร์บอน ทอง โปรท โลหะที่เคลือบด้วยสารประกอบออกไซด์ โลหะแทนนินซันออกไซด์ และสารจำพวก Transition-metal macrocyclics บางชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt หรือ Pt-based ยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจาก Pt-based electrocatalysts มีความทนทานต่อการกัดกร่อนในภาวะการทำงาน อีกทั้งมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็นแบบเส้นทาง 4 อิเล็กตรอน แสดงดังสมการที่ 2.30 ซึ่งจะส่งผลทำให้ได้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด แต่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เนื่องจากที่ Open circuit voltage (OCV) ค่าศักย์ไฟฟ้าจะต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการเกิดออกซิเจนรีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เนื่องจากการเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ออกไซด์ และการเกิดเป็นแพลทินัมออกไซด์ (PtO) ดังแสดงในสมการที่ 2.31 ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูง



กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะเริ่มจาก

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

แต่กลไกการรีดักชันของออกซิเจนบนแพลทินัมที่เกิดขึ้นนั้นค่อนข้างซับซ้อน เนื่องจาก Oxygen reduction intermediate มีอยู่หลายชนิด จึงสามารถมีหลายกลไกในการเกิดปฏิกิริยา

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงแลกเปลี่ยนโปรตอนทำงานที่อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำมาก ดังนั้นปัญหาที่เกิดขึ้นคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนค่อนข้างช้า ในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยาทั้งทางฝั่งแคโทดและแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกำลังได้รับการปรับปรุงประสิทธิภาพ เนื่องจากราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมนั้นค่อนข้างสูงจึงส่งผลกระทบต่อราคาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาคืออื่นเพื่อทดแทนแพลทินัม แต่พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยายังต่ำมากเมื่อเทียบกับแพลทินัม พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมของแพลทินัมสามารถเพิ่ม Intrinsic kinetic ของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ โดยโลหะที่ใช้จะเป็นโลหะจำพวกโลหะทรานซิชัน (Transition metal) เช่น Cr, Mn, Fe, Co และ Ni โดยทำให้รวมตัวกันเข้าไปอยู่ในผลึกแลตทิซ (Crystal lattice) ของแพลทินัม ทำให้ระยะห่างของอะตอมของแพลทินัมสั้นลง ส่งผลให้แอคติวิตีมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงจะทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับแพลทินัม โดยนำแพลทินัมมาเตรียมเป็นโลหะผสมแพลทินัม โดยเลือกจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะผสมแพลทินัมดังแสดงในตารางที่ 2.3 จากตารางจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co และ Pt-Cr มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Pt-Co และ Pt-Cr

ตารางที่ 2.3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของการรีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิประมาณ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ) [28]

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	สารอิเล็กโทรไลต์	$j_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pt/C	Nafion	$3 \cdot 10^{-9}$
Pt-Mn/C	Nafion	$6 \cdot 10^{-9}$
Pt-Cr/C	Nafion	$9 \cdot 10^{-9}$
Pt-Fe/C	Nafion	$7 \cdot 10^{-9}$
Pt-Co/C	Nafion	$6 \cdot 10^{-9}$
Pt-Ni/C	Nafion	$5 \cdot 10^{-9}$

## 2.8 การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ $2^k$ [29]

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลใช้กันมากในการทดลองที่เกี่ยวกับปัจจัยหลายปัจจัย ที่ต้องการศึกษาถึงผลรวมที่มีผลต่อผลตอบซึ่งเกิดขึ้นจากปัจจัยเหล่านั้น การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลที่มีความสำคัญมากที่สุดคือ กรณีที่มีปัจจัย  $k$  ปัจจัยซึ่งแต่ละปัจจัยประกอบด้วย 2 ระดับคือ ระดับสูง หรือต่ำ ของปัจจัยหนึ่ง ๆ แบบจำลองทางสถิติสำหรับการออกแบบ  $2^k$  จะประกอบด้วยผลหลัก  $k$  ชนิด,  $\begin{bmatrix} K \\ 2 \end{bmatrix}$  อันตรกิริยาของ 2 ปัจจัย,  $\begin{bmatrix} K \\ 3 \end{bmatrix}$  อันตรกิริยาของ 3 ปัจจัย และ 1 อันตรกิริยาของ  $k$  ปัจจัย การออกแบบ  $2^k$  มีประโยชน์อย่างมากต่อการทดลองในช่วงเริ่มแรก เมื่อมีปัจจัยเป็นจำนวนมากที่ต้องการจะตรวจสอบ การออกแบบเช่นนี้จะทำให้เกิดการทดลองจำนวนน้อยที่สุดที่สามารถทำได้เพื่อศึกษาถึงผลของปัจจัยทั้ง  $k$  ชนิด ได้อย่างบริบูรณ์โดยใช้การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล ดังนั้น การออกแบบ  $2^k$  จึงถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย เพื่อกรองปัจจัยที่มีอยู่จำนวนมากให้เหลือน้อยลง

### 2.8.1 การเพิ่มจุดศูนย์กลางให้แก่การออกแบบ $2^k$

ประการสำคัญในการใช้งานการออกแบบเชิงแฟกทอเรียล 2 ระดับคือ สมมติฐานเกี่ยวกับความเป็นเชิงเส้น (Linearity) ของผลที่เกิดขึ้นจากปัจจัยต่าง ๆ แน่แน่นอนว่าความเป็นเชิงเส้นอย่างสมบูรณ์แบบไม่ได้เป็นสิ่งจำเป็นมากมายนัก และระบบ  $2^k$  ยังคงทำงานได้ค่อนข้างดี แม้ในกรณีที่สมมติฐานเกี่ยวกับความเป็นเชิงเส้นจะเป็นได้เพียงโดยประมาณเท่านั้น ในความเป็นจริงแล้วเราจะสังเกตเห็นว่า ถ้าพจน์ของอันตรกิริยาถูกเติมเข้าไปในผลหลักหรือแบบจำลองขั้นแรก (First-order model) นั่นคือ



$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.32)$$

ดังนั้นแบบจำลองที่สามารถแสดงส่วนโค้งบางประการในฟังก์ชันของผลตอบ ส่วนโค้งนี้เกิดจากผลของอันตรกิริยา  $\beta_{ij} x_i x_j$  นั่นเอง

มีบางกรณีเช่นกันที่ส่วนโค้งในฟังก์ชันผลตอบไม่เพียงพอที่จะสร้างสมการของแบบจำลองตามแบบสมการที่ 2.32 ได้ ในกรณีเช่นนี้แบบจำลองที่เหมาะสมกว่าคือ

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \quad (2.33)$$

โดยที่  $\beta_{jj}$  จะแสดงผลขั้นที่สอง (Second-order effect) หรือผลแบบควอดราติก (Quadratic effect) และสมการ 2.33 นี้เรียกว่าแบบจำลองพื้นผิวผลตอบขั้นที่สอง (Second-order response surface model) ค่าผลรวมกำลังสองสำหรับส่วนโค้งแบบควอดราติกบริสุทธิ์ (Pure quadratic curvature) ซึ่งมีระดับชั้นความเสรีเท่ากับ 1 หาได้จาก

$$SS_{\text{Pure quadratic}} = \frac{n_F n_C (\bar{y}_F - \bar{y}_C)^2}{n_F + n_C} \quad (2.34)$$

เมื่อ  $n_F$  คือ จำนวนของจุดในการออกแบบเชิงแฟกทอเรียล  
 $n_C$  คือ จำนวนข้อมูลที่จุดศูนย์กลาง

จากสมการที่ (2.34) ทำให้ทราบว่าพจน์ของควอดราติกจะมีผลต่อค่าผลตอบหรือไม่ ถ้าเกิดว่าพจน์ของควอดราติกมีผลต่อค่าผลตอบจึงจำเป็นที่จะต้องประมาณค่าของพารามิเตอร์  $\beta_{jj}$  แต่ในการทดลองแบบ  $2^k$  แฟกทอเรียลแบบเพิ่มจุดศูนย์กลางจะไม่สามารถประมาณค่าพารามิเตอร์ตัวนี้ได้ เนื่องจากมีข้อมูลไม่เพียงพอที่จะใช้ในการประมาณ วิธีการง่าย ๆ ในการแก้ไขปัญหานี้ก็คือการเติมการทดลองตามแนวแกน (Axial Run) ลงไปในการออกแบบ  $2^k$  เพื่อให้สามารถใส่พจน์ของควอดราติกลงในแบบจำลองได้ ซึ่งผลของการออกแบบเช่นนี้เรียกว่า การออกแบบรูปผสมจุดศูนย์กลาง (Central composite design, CCD) ซึ่งการออกแบบรูปผสมจุดศูนย์กลางเป็นการออกแบบที่มีประสิทธิภาพมากในการพัฒนาแบบจำลองอันดับที่ 2

## 2.8.2 แบบจำลองการถดถอย (Regression model)

ในการออกแบบ  $2^k$  แบบจำลองถดถอยสามารถหาได้ดังนี้



$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.35)$$

โดยที่  $x$  คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัส  
 $\beta$  คือ สัมประสิทธิ์ของการถดถอย

ซึ่งพจน์ต่างๆ ในสมการจะได้มาจากการวิเคราะห์ ANOVA โดยตัวแปร หรือ สหสัมพันธ์ของตัวแปร ที่มีผลกระทบมากกับค่าจากการทดลองจะถูกนำมาเขียนในสมการ ซึ่งค่าพารามิเตอร์  $\beta_0$  คือค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้งหมด และค่าสัมประสิทธิ์  $\beta_{i...k}$  จะเท่ากับครึ่งหนึ่งของค่า effect estimate ทั้งนี้ เนื่องจากว่าสัมประสิทธิ์ของการถดถอยจะเป็นตัววัดผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าของ  $x$  หนึ่งหน่วยต่อการเปลี่ยนแปลงค่าเฉลี่ยของ  $y$  และผลที่ประมาณได้นี้ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลง 2 หน่วย (จาก  $-1$  ไป  $+1$ )

แบบจำลองของการถดถอยสามารถใช้ในการหาค่าที่ได้จากการทำนาย (Predicted value) หรือค่าที่ถูกฟิต (Fitted value) ได้ และค่าส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบจะเท่ากับผลต่างของค่าที่ได้จากการทำนายกับค่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งค่าส่วนตกค้าง นี้จะสามารถนำไปวิเคราะห์ Model adequacy โดยการทำ Normal probability plot

### 2.8.3 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

#### 1. สมมติฐานของความเป็นปกติ

ในการออกแบบ  $2^k$  จะต้องมีสมมติฐานเกี่ยวกับความเป็นปกติที่ยอมรับได้ ดังนั้นจะต้องทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับความเป็นปกติโดยการพล็อตฮิสโตแกรมของส่วนตกค้าง คือ การสร้าง Normal probability plot ของส่วนตกค้างซึ่งหากการแจกแจงของความผิดพลาดเป็นแบบปกติ กล่าวคือ มีค่าเฉลี่ยเท่ากับศูนย์และมีค่าความแปรปรวนคงที่ค่าหนึ่ง รูปที่พล็อตขึ้นมาจะเป็นเส้นตรง

#### 2. การพล็อตส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกฟิต

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

ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์เชิงสถิติของการออกแบบ  $2^k$  สามารถสรุปได้ดังนี้

1. คาดเดาผลกระทบที่จะเกิดจากตัวแปรต่าง ๆ (Estimate factor effects)
2. สร้าง Model เริ่มต้น (Form initial model)

3. ดำเนินการทดสอบทางสถิติ (Perform statistical testing)
4. ขัดเกลา Model (Refine model)
5. วิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Analyze residual)
6. อธิบายผลการวิเคราะห์ (Interpret results)

## 2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Arico และคณะ [30] ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา 30wt.% Pt/C Pt-Co (1:1)/C และ Pt-Co-Cr (2:1:1)/C ของบริษัท E-Tek Corporation โดยใช้เทคนิค X-rays diffraction (XRD) และเทคนิค X-rays photoelectron spectroscopic (XPS) จากการศึกษาโดยใช้เทคนิค XRD พบว่า diffraction peak ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C และ Pt-Co-Cr/C แตกต่างไปจาก diffraction peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C คือ เกิดการ shift ของ diffraction peak ไปทางที่ค่า  $2\theta$  เพิ่มขึ้น นั่นแสดงว่าเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสม Pt-Co/C และ Pt-Co-Cr/C ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มีโครงสร้างเป็น face center cubic (fcc) แต่ในโลหะผสม Pt-Co/C และ Pt-Co-Cr/C มีโครงสร้างเป็น face center tetragonal (fct) จากนั้นศึกษาโดยใช้เทคนิค XPS โดยในครั้งแรกศึกษาที่ค่า binding energy ของ O-1s ในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดประกอบไปด้วย 3 species ของ O-1s ได้แก่ Pt-O, -CO และ O อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน (ออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชัน) จากนั้นศึกษาที่ค่า binding energy ของ Pt-4f พบว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดประกอบไปด้วย 3 species ของ Pt-4f ได้แก่ โลหะ Pt Pt-O และ Pt-O<sub>2</sub> และเมื่อทำการวิเคราะห์จากค่า Relative intensity พบว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt-Co/C และ Pt-Co-Cr/C มีปริมาณของ Pt-O และ Pt-O<sub>2</sub> ลดลง แต่มีปริมาณของโลหะ Pt เพิ่มขึ้น เนื่องจากอะตอมของ Pt สามารถสร้าง electron withdrawing effect จากอะตอมข้างเคียง นั่นคือ Co และ Cr จึงนำไปสู่การเกิด Oxide cleansing action

Xiong และคณะ [31] สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-M (M= Fe Co Ni และ Cu) โดยใช้กระบวนการรีดักชันด้วยโซเดียมฟอร์มเมต (FCOONa) ที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 70 องศาเซลเซียส ใน Aqueous medium เพื่อนำไปเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในกรดซัลฟูริก และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-M มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt เพียงอย่างเดียว จากนั้นทำการหาอัตราส่วน โดยอะตอมที่ดีที่สุด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:7 มีค่า Catalytic activity มากที่สุด และยังทำให้เกิดโพลาไรเซชันน้อยที่สุด ในขณะที่การปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ความร้อน (Heat treatment) ที่ 200 องศาเซลเซียส สามารถปรับปรุงค่า Catalytic activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการช่วยทำความสะอาดพื้นผิวให้มีปริมาณของออกไซด์

ลดลง แต่การปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ความร้อนที่ 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ค่า Catalytic activity ลดลง เนื่องจากขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้น

Salgado และคณะ [32] ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>/C ด้วยการรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิก และทำ Heat treatment ที่ 500 และ 900 °C สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>/C จากนั้นนำมาทดสอบสมบัติต่าง ๆ และทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอิเล็กโทรไลต์ พบว่าในการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>/C ที่ทำการรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิกเพียงอย่างเดียวนั้นไม่สามารถทำให้เกิดเป็นอัลลอยด์ได้ต้องมีการทำ Heat treatment ร่วมด้วย เนื่องจากกรดฟอร์มิกนั้นไม่มีความแรงพอที่จะทำให้เกิดเป็นอัลลอยด์ได้ และค่า Specific activity ratio เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำ Heat treatment เพิ่มขึ้น

Antolini และคณะ [33] ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C โดยวิธี Alloying และวิธี Borohydride จากนั้นศึกษาผลของ geometric factor และ electronic factor ต่อค่าแอกทิวิตีในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยใช้เทคนิค X-rays diffraction (XRD) X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) พบว่าจากการทดสอบโดยเทคนิค XRD เกิดการ shift ของ diffraction peak ไปทางที่ค่า 2θ เพิ่มขึ้น นั่นเป็นลักษณะเฉพาะที่แสดงว่าเกิดการหดตัวของแลตติส (lattice) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Co จะมีความยาวพันธะระหว่าง Pt-Pt ลดลง และเมื่อนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C มีค่าแอกทิวิตีในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

### บทที่ 3

#### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

##### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

ชื่อสาร	บริษัท
กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid Hydrate, 98%)	Fluka
โครเมียมทรีไนเตรตโนนาไฮเดรต (Chromium (III) nitrate nonahydrate, 97%)	Fluka
โคบอลต์คลอไรด์แอนไฮดรัส (Cobalt chloride anhydrous, 98%)	Fluka
เนฟิออน (Nafion117, 5%wt)	Fluka
เอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (Ethylene glycol dimethyl ether, 98%)	Fluka
โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, 98%)	Fluka
โซเดียมไฮโดรเจนซัลเฟต (Sodium hydrogen sulphate, 99%)	Analar
พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt)	Aldrich
ผงคาร์บอน	Gigantic
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%)	Carlo Erba
กรดฟอร์มิก (Formic acid, 99%)	Carlo Erba
กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, 98%)	Lab-scan
แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.999%)	Praxair
แก๊สออกซิเจน (Oxygen 99.999%)	Praxair
แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.99%)	Praxair

##### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ตู้อบ
2. เตาเผา
3. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
4. ไมโครปิเปต
5. โถดูดความชื้น
6. อ่างให้ความร้อน (Water bath)

7. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression Mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
8. อ่างอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath)
9. pH Meter รุ่น CG840 ของบริษัท SCIENTIFIC PROMOTION
10. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 ของบริษัท AUTOLAB
2. เครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น JSM 6400 ของบริษัท Jeol
3. เครื่อง X-rays diffractometer รุ่น D8 Discover ของบริษัท Bruker AXS
4. เครื่อง Transmission electron microscope รุ่น JEM 2100 ของบริษัท Jeol

### 3.4 ตัวแปรที่ศึกษา

- 3.4.1 ปริมาณ Pt/C ที่เหมาะสมในการนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งโลหะผสมแพลทินัม
- 3.4.2 ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม คือ อุณหภูมิการเผา (Calcine temperature) และเวลาในการเผา
- 3.4.3 อัตราส่วนโดยอะตอมที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม

### 3.5 วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแพลทินัม

##### 3.5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C โดยวิธีการแพร่ซึม [34]

1. เตรียมผงคาร์บอนใส่ในบีกเกอร์ปริมาณ 300 มิลลิกรัม
2. เติมน้ำละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 40 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตรตามต้องการ
3. ให้ความร้อนโดยใช้อ่างให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนด้วยแท่งแก้วตลอดเวลา จนกระทั่งเป็นผง
4. นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
5. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



6. นำไปรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปหาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การกระจายตัวของโลหะ ขนาดอนุภาคโลหะ

### 3.5.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยวิธี Colloidal [31]

1. นำสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 40 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตรตามต้องการ ปรับความเข้มข้นกรด-เบส (pH) ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตจนมีความเข้มข้นกรด-เบส 7
2. ปรับความเป็นกรด-เบส ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลเฟต กวนตลอดเวลา ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนมีความเข้มข้นกรด-เบส 3
3. ปรับความเป็นกรด-เบสด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตจนมีความเข้มข้นกรด-เบส 6 กวนตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 80 °C จนได้ตะกอนสีขาว
4. กรองตะกอน และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นร้อน อบตะกอนจนแห้งที่ 80 องศาเซลเซียส
5. ละลายตะกอนในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร จากนั้นเจือจางด้วยน้ำกลั่น กวนตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
6. เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กวน 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
7. เติมกรดฟอร์มิกจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม
8. กรองตะกอน ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นร้อน อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในขั้นตอน 3.5.1 ใส่ในบีกเกอร์ปริมาตร 300 มิลลิกรัม
2. เติมสารละลายโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ปริมาณตามต้องการ
3. ให้ความร้อนโดยใช้อ่างให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนด้วยแท่งแก้วตลอดเวลา จนกระทั่งแห้งเป็นผง
4. นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

5. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เผาโดยใช้อุณหภูมิและเวลาตามที่ทำการออกแบบการทดลอง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (Pt-Co alloy)
6. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปหาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การกระจายตัวของโลหะ ขนาดของอนุภาค
7. ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม (Pt-Cr alloy) มีขั้นตอนการเตรียมเช่นเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยใช้สารละลายโครเมียมทรีไนเตรตโนนาไฮเดรต

### 3.5.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม

ใช้การออกแบบการทดลองเป็นแบบ  $2^n$  แฟกทอเรียล ( $2^n$  factorial design) ร่วมกับวิธีการออกแบบการทดลองแบบ Central composition design (CCD) เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โดยตัวแปรที่ศึกษาคือ

1. อุณหภูมิในการเผา (700 - 900 องศาเซลเซียส)
2. ระยะเวลาในการเผา (60 - 120 นาที)
3. อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ (1:1 - 1:5)

### 3.5.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพิมพ์

1. ตัดกระดาษคาร์บอนขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร ชั่งน้ำหนัก
2. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนใส่ในขวดที่มีฝาปิด เติมสารละลายเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ 1 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดอย่างรวดเร็ว ใส่อ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที
3. เติมสารละลายเนฟออนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 0.35 มิลลิลิตร เขย่าเบา ๆ จากนั้นใส่ลงในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที
4. เติมสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที
5. นำแผ่นกระดาษคาร์บอนวางงานเพาะเชื้อ ใช้พู่กันจุ่มตัวอย่างทาบกระดาษคาร์บอน ทิ้งให้แห้งแล้วจึงทาสีทำจนกระทั่งสารตัวอย่างหมด
6. อบขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ชั่งน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ แล้วนำไปคำนวณหาปริมาณแพลทินัมตาม ภาคผนวก ก

เก็บใน โถดูดความชื้น ก่อนนำไปเตรียมเป็นหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดต่อไป

### 3.5.5 การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่น

1. ตัดเยื่อแผ่นให้ได้ขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร
2. แช่เยื่อแผ่นในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
3. แช่เยื่อแผ่นในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
4. แช่เยื่อแผ่นในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
5. แช่เยื่อแผ่นในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อล้างคลอรีนไอออน
6. นำเยื่อแผ่นออกมาวางบนผ้าสะอาดเช่น ผ้าสำลี เก็บใน โถดูดความชื้น

### 3.5.6 การประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly)

1. นำกระดาษหรือพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอนหรือพอลิยูรีเทนที่มีความหนาไม่มากนัก มาตัดตรงกลางให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร
2. นำกาวสองหน้ามาปะที่มุมทั้ง 4 ของแผ่นยูรีเทน 1 แผ่น แล้วนำไปปะลงบนแผ่นสแตนเลสอันหนึ่ง
3. ใช้ฟู่กันทาสารละลายเนฟิออนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ลงบนด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ให้ชุ่ม
4. จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปวางที่แผ่นยูรีเทนที่ตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยม
5. นำขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการทำ Pre-treatment ประกับกับขั้วไฟฟ้าที่ทาสารละลายเนฟิออนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยกะให้ขั้วไฟฟ้าอยู่ตรงกึ่งกลางของเยื่อแผ่น
6. นำแผ่นพอลิยูรีเทนที่ปะกาวสองหน้าอีกอันมาวางให้ตรงกับแผ่นขั้วไฟฟ้าอีกด้าน
7. นำแผ่นขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. มาทำตามขั้นตอนที่ 3 และ 4

8. นำแผ่นขั้วไฟฟ้ามาประกบอีกด้านของเยื่อแผ่น โดยวางให้ตรงกับแผ่นขั้วไฟฟ้าที่ประกบกับเยื่อแผ่นก่อนหน้า แล้วใช้มือกดแผ่นขั้วไฟฟ้าทั้งสองกับเยื่อแผ่นเป็นเวลา 10 วินาที
9. แล้วจึงนำแผ่นสแตนเลสอีกอันมาประกบทับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนกับขั้วไฟฟ้าอีกด้านหนึ่งก่อนกดอัดด้วยเครื่อง Compression mold โดยอัดด้วยความร้อน โดยใช้ความดัน 50 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 วินาที และอัดด้วยความเย็น โดยใช้ความดัน 50 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 90 วินาที
10. เก็บชุดหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในโถอุทกความชื้น เพื่อรอการทดสอบสมรรถนะ

### 3.6 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

#### 3.6.1 การประกอบเป็นเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ประกอบหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดขนาดพื้นที่ทำปฏิกิริยา 5 ตารางเซนติเมตร เข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในการเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทด
2. ใช้แผ่นยางซิลิโคนบางเพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส โดยนำมาวางไว้ระหว่างหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดกับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน
3. ยึดตรึงแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ประกบกับหน่วยเยื่อแผ่นและอิเล็กโทรดทั้งสองด้านเข้าด้วยกันโดยใช้หนี้อัด และถัดจากแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าก็จะมีแผ่นปิดท้ายประกบอยู่ทั้ง 2 ด้าน จากนั้นจึงใช้ประแจปอนด์เพื่อทำการอัดส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยกัน โดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
4. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง และทำการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

#### 3.6.2 การทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

##### 3.6.2.1 ขั้นตอนก่อนการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ตรวจสอบวาล์วขาเข้า (Intake Valve) ของแก๊สแต่ละชนิดให้เปิดปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการ เพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างชนิด และวาล์วขาออก (Relieve Valve) ให้อยู่ในตำแหน่งปิด

2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่าง ๆ ในหน่วยทดสอบให้อยู่ในสภาพที่พร้อมทำการทดลอง
3. ตรวจสอบระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำภายในระบบให้มีความชื้น โดยดูจากส่วนจัดหาน้ำให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม (ให้ปริมาณน้ำภายในส่วนจัดหาน้ำท่วมท่อที่เชื่อมต่อกับด้านล่างของส่วนระเหยน้ำ แต่สูงไม่ถึงท่อที่เชื่อมต่อกับด้านข้างของส่วนระเหยน้ำ)
4. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด
5. ตรวจสอบวาล์วควบคุมความดันกลับให้อยู่ในตำแหน่งปิด
6. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 2 ขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ว่าให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
7. ตรวจสอบเทอร์โมคัปเปิลเปิดสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ
8. เปิดเครื่องตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนเพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในกรณีที่เกิดการรั่วของแก๊สไฮโดรเจน
9. เปิดสวิตช์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 15 นาทีก่อนทำการทดลอง
10. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง พร้อมเปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
11. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมอุณหภูมิภายในหน่วยทดสอบ เซลล์เชื้อเพลิง เปิดโปรแกรม Lab-view เพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในส่วนระเหยน้ำ ตั้งค่าอุณหภูมิตามต้องการ (60 องศาเซลเซียส) และกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม
12. เปิดสวิตช์ที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตช์หลัก (Main Switch) แล้วจึงเปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงตามต้องการ (60 องศาเซลเซียส) และเปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้
13. ตั้งค่าอัตราการไหลตามต้องการที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (100 sccm) ซึ่ง Channel 1 คือ แก๊สออกซิเจนหรืออากาศ และ Channel 2 คือ แก๊ส



ไฮโดรเจน ส่วนของแก๊สในโตรเจนจะใช้ทั้งสอง Channel โดยสับทางเดินของแก๊ส โดยใช้วาล์วเข้าเป็นตัวควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส

14. เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตามต้องการ ซึ่งโดยปกติเท่ากับ 20 psi แล้วจึงมาเปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหลแต่ละ Channel เพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่หน่วยทดสอบ
15. ก่อนจะทำการทดลองควรผ่านแก๊สในโตรเจนกับหน่วยทดสอบประมาณ 20 นาที โดยตั้งอัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 Channel ไว้ที่ 200 sccm ก่อนด้วยสาเหตุดังนี้
  - เพื่อเป็นการไล่สิ่งสกปรกค้างอยู่ในหน่วยทดสอบออกก่อน
  - เพื่อตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายในหน่วยทดสอบ
  - เพื่อใช้วัดค่าความชื้นภายในแก๊สก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงที่ส่วนวัดความชื้น

### 3.6.2.2 การทดสอบหา Polarization ของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ตั้งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพื่อวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono methods (Interval time > 0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Amperometry แล้วจึงตั้งค่าความต่างศักย์เพื่อให้เครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง
2. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้มีค่าคงที่ กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งเปิดที่เครื่อง Potentiostat/ Galvanostat จึงกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม GPES เพื่อเริ่มบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ ณ ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ที่ตั้งไว้

### 3.6.2.3 การทดสอบหาความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้เทคนิค

#### Electrochemical Impedance Spectroscopy

1. ตั้งค่าความต่างศักย์เพื่อวัดค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม Frequency Respond Analyzer (FRA) เลือกวิธีแบบ Potential และเลือกวิธีแบบ Single potential แล้วจึงตั้งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพื่อให้เครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง

2. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้มีค่าคงที่ กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งเปิดที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat จึงกดปุ่ม Start ที่โปรแกรม FRA เพื่อเริ่มบันทึกค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้ ณ ที่ค่าความต่างศักย์ต่าง ๆ ที่ตั้งไว้

### 3.6.3 ขั้นตอนภายหลังการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

1. เมื่อเสร็จสิ้นการทดสอบที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผลการทดลองที่ได้
2. ปิดสวิทช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่หัวถังแก๊สทุกถัง
3. ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัว และค่อยๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว เพื่อลดความดันจากแก๊สที่ค้างอยู่ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยที่วาล์วขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งเกจวัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำในลักษณะเดียวกัน
4. เมื่อลดความดันในท่อแก๊สหมด จึงทำการปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว
5. ปิดสวิทช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิทช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า
6. ปิดสวิทช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิทช์ควบคุมแหล่งไฟฟ้า แล้วจึงปิดสวิทช์หลัก
7. กดปุ่ม Stop ที่โปรแกรม Lab-View ที่ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในส่วนระเหยน้ำ แล้วจึงปิดโปรแกรม
8. ปิดโปรแกรมแล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ ต่อจากนั้นจึงปิดสวิทช์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

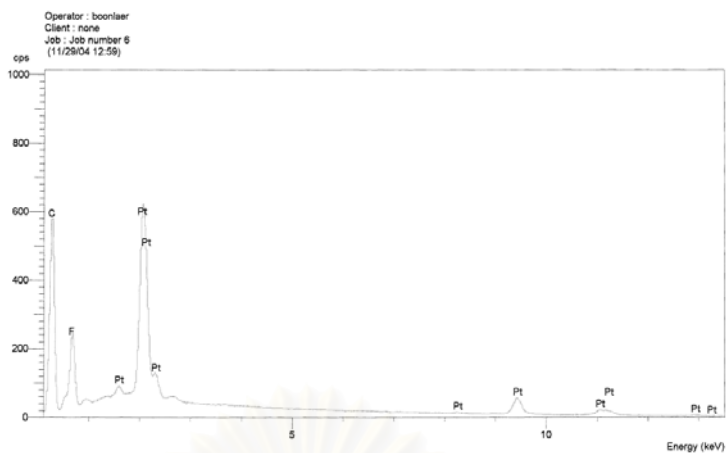
งานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม (โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์และโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม) โดยศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพเมื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

#### 4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน

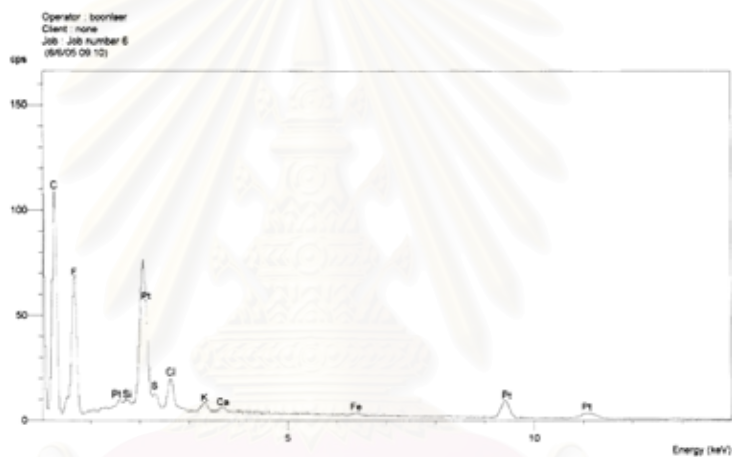
##### 4.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแพร่ซึมและวิธีคอลลอยด์

ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่ 3 อย่างคือ ดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในฝั่งแอโนด และแคโทด ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีด้วยกันหลายวิธีแต่ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 2 วิธีคือ วิธีคอลลอยด์ (Colloidal “sol” method) และวิธีการแพร่ซึม (Impregnation method) จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray (EDX) เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีในทางการค้า (บริษัท Electrochem, Inc.) ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX นั้นจะแสดงชนิดและปริมาณของธาตุที่มีบนขั้วไฟฟ้า

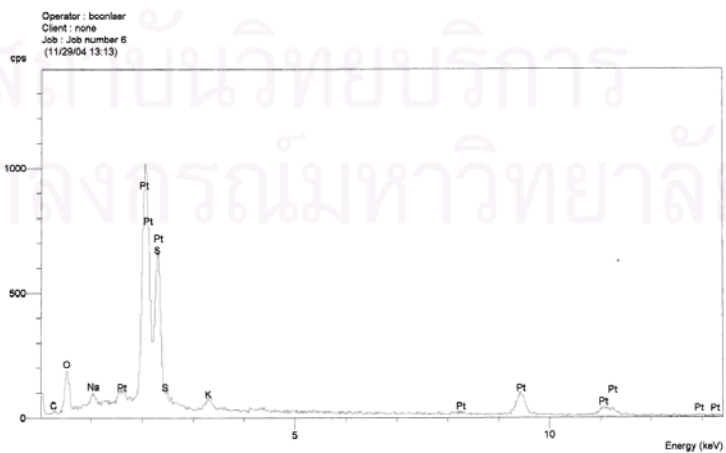
ผลการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค EDX สำหรับขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม และขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เตรียมโดยวิธีคอลลอยด์ แสดงดังรูปที่ 4.1-4.3 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. นั้นมีเฉพาะธาตุคาร์บอนและแพลทินัมเป็นหลัก และมีฟลูออรีนเป็นสิ่งเจือปนเล็กน้อย ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมมีธาตุแพลทินัมคาร์บอน และฟลูออรีนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. แต่อาจมีธาตุอื่นเจือปนอยู่บ้างซึ่งอาจเป็นธาตุที่อยู่บนตัวรองรับ และเป็นองค์ประกอบที่เป็นส่วนผสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. (ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C)



รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม (รีดิวซ์ที่ 400 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เตรียมโดยวิธีคอลลอยด์ (รีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิก)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีคอลลอยด์นอกจากจะมีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบหลักแล้วยังมีธาตุอื่น ๆ เจือปนอยู่มาก เช่น ซัลเฟอร์ โซเดียม อาจเนื่องมาจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีคอลลอยด์นั้นเป็นการเตรียมโดยอาศัยการเกิดเป็นคอลลอยด์ของโลหะแพลทินัม และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณของโลหะแพลทินัมที่ได้จากการเตรียมโดยใช้วิธีคอลลอยด์ พบว่าปริมาณของโลหะแพลทินัมที่เตรียมได้น้อยกว่าปริมาณของโลหะแพลทินัมเริ่มต้นมาก ประมาณร้อยละ 70 นั่นแสดงว่ามีการสูญเสียแพลทินัมในระหว่างการเตรียมมากนั่นเอง ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือไม่เหมาะสม และระยะเวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างนาน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการแพร่ซึมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เนื่องจากมีวิธีการเตรียมที่ยุ่งยากน้อยกว่า ใช้ระยะเวลาในการเตรียมสั้นกว่า มีการสูญหายของปริมาณของโลหะแพลทินัมน้อยกว่า และยังสามารถใช้ตัวรองรับเพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย

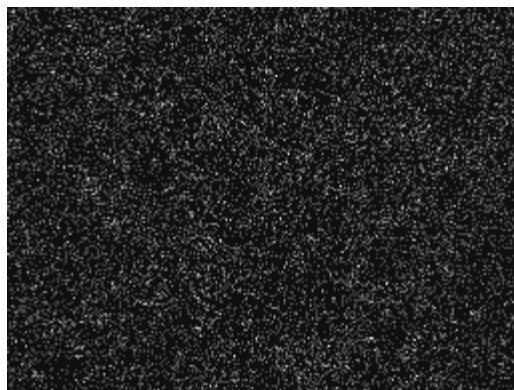
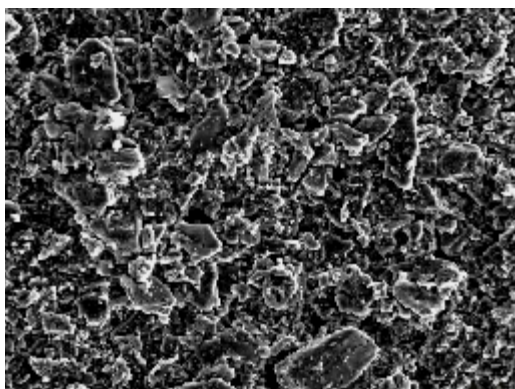
#### 4.1.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า (Pt/C loading)

การศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้านั้นทำเพื่อหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เหมาะสมเพื่อจะนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของแพลทินัมต่อไป ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีการพิมพ์ (Painting) ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า อย่างไรก็ตามการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการดังกล่าวอาจทำให้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าผิดพลาดไปได้ ดังนั้นจึงต้องทำการวิเคราะห์ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งการวิเคราะห์จะใช้เทคนิค EDX

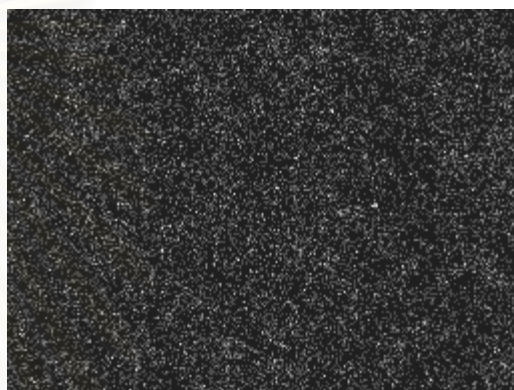
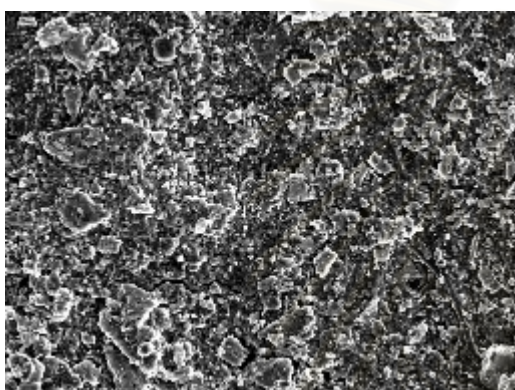
ตารางที่ 4.1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยวิธีการพิมพ์ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค EDX

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ที่ต้องการ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค EDX (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	ร้อยละความผิดพลาด
0.4	0.47	17.60
0.7	0.74	5.91
1	1.16	15.79





(ก)



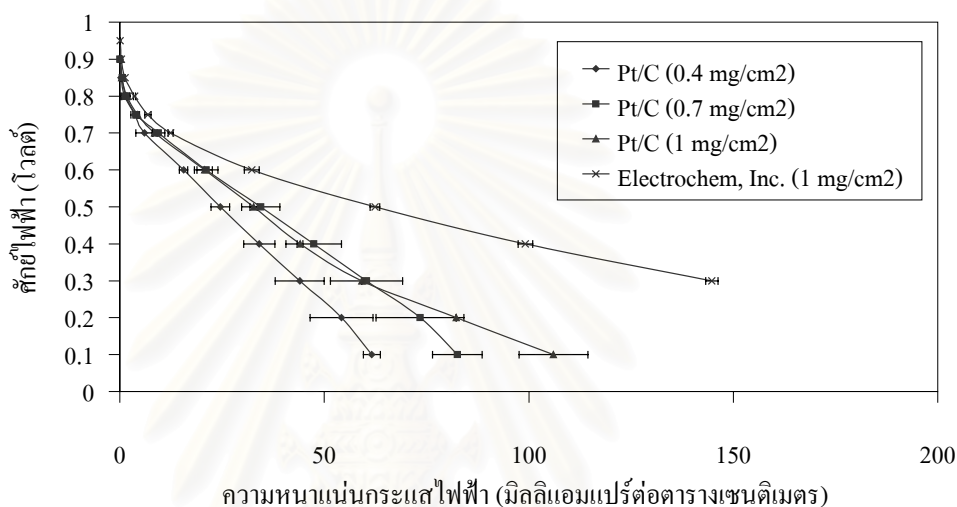
(ข)



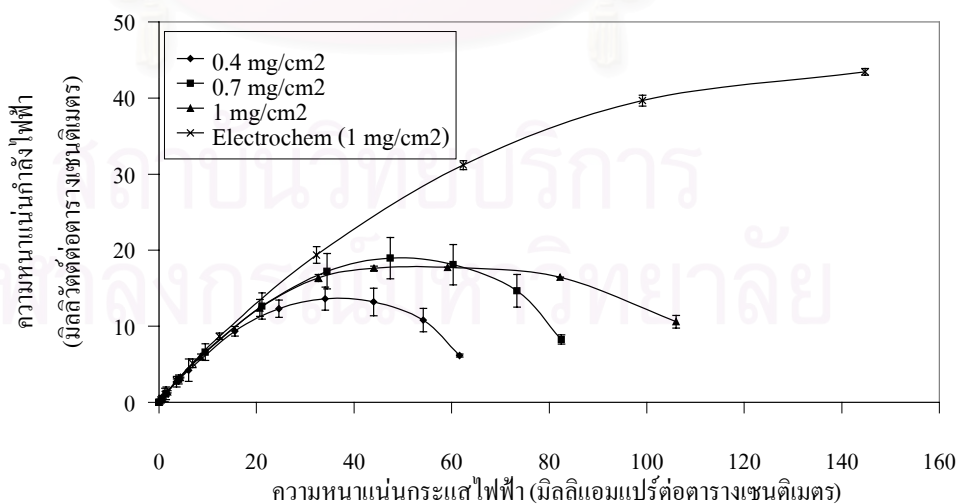
(ค)

รูปที่ 4.4 การกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมต่าง ๆ โดยที่ภาพซ้ายแสดงผิวหน้าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพขวาแสดงการกระจายตัวของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า (ก) 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร (ข) 0.7 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร (ค) 0.1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

ตารางที่ 4.1 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้วิธีการพิมพ์นั้นมีร้อยละความผิดพลาดไม่เกินร้อยละ 20 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าซึ่งแสดงในรูปที่ 4.4 นั้นพบว่าเมื่อขั้วไฟฟ้าที่เตรียมมีปริมาณแพลทินัมมากขึ้นความหนาแน่นของจุดสีขาวซึ่งเป็นจุดที่แสดงตำแหน่งของแพลทินัมก็เพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อพิจารณาขั้วไฟฟ้าที่เตรียมทั้งหมดจะเห็นว่าการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าจะค่อนข้างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวทั่วทั้งผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 4.5 กราฟโพลาริเซชันของขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณ โลหะแพลทินัมต่างกันเทียบกับขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem, Inc.



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณ โลหะแพลทินัมต่างกันเทียบกับขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem, Inc.

รูปที่ 4.5 และ 4.6 แสดงกราฟโพลาริเซชันและความหนาแน่นกำลังของไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมเองที่ปริมาณต่าง ๆ ตั้งแต่ 0.4-1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ส่วนขั้วแอโนดจะใช้ขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem, Inc. ที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และทดสอบในภาวะอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนเท่ากันที่ 100 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เตรียมเองจะต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแคโทดที่มีในทางการค้าค่อนข้างมาก โดยเมื่อพิจารณาในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่น้อยกว่า 0.7 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงที่แสดงผลของความต้านทานโอห์มมิก พบว่าเส้นกราฟที่ได้มีความชันค่อนข้างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. แสดงว่าระบบมีการสูญเสียประสิทธิภาพเนื่องจากความต้านทานโอห์มมิกมาก เนื่องจากว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมเองนั้นใช้คาร์บอน Gigantic เป็นตัวรองรับ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. ใช้คาร์บอน Vulcan เป็นตัวรองรับ จึงทำให้ค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมนั้นมากกว่าขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. เนื่องจากในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าความสามารถในการนำประจุบนขั้วไฟฟ้าขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ[34] และเมื่อพิจารณาที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า 0.7 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงที่แสดงถึงการเกิดโพลาริเซชันทางเคมี พบว่ามีการลดลงของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเองมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. เล็กน้อยที่ทุกปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมมีขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. อาจเนื่องมาจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้น้อยกว่า เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.2

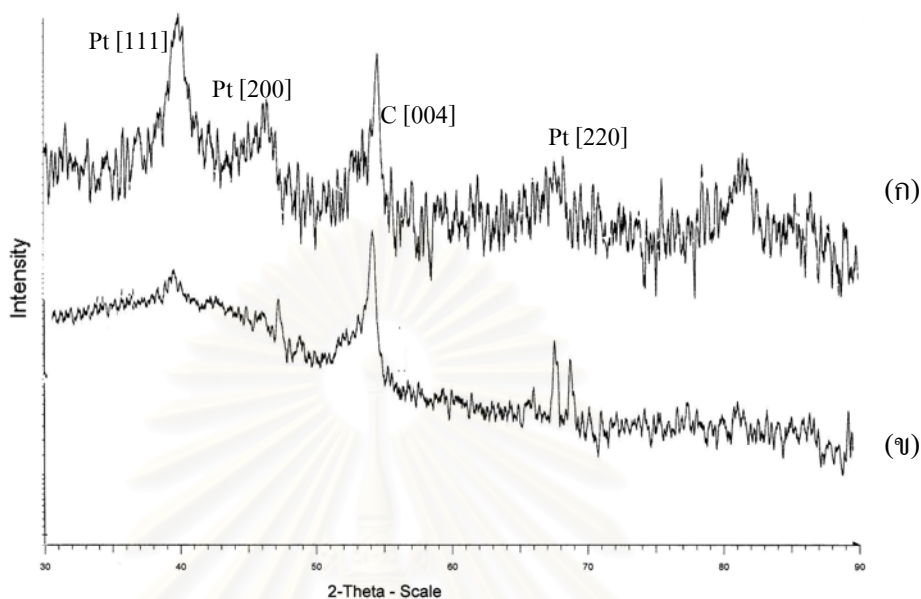
ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการทดสอบโดยใช้เทคนิค TEM และ XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (nm)	
	TEM	XRD
Pt/C (Electrochem, Inc.)	2.74	8.21
Pt/C (เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม)	18.18	13.15

หมายเหตุ ผลการวิเคราะห์จาก XRD คัดจาก Pt (111)



การทดสอบสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. จะทำการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม (ปริมาณแพลทินัม 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

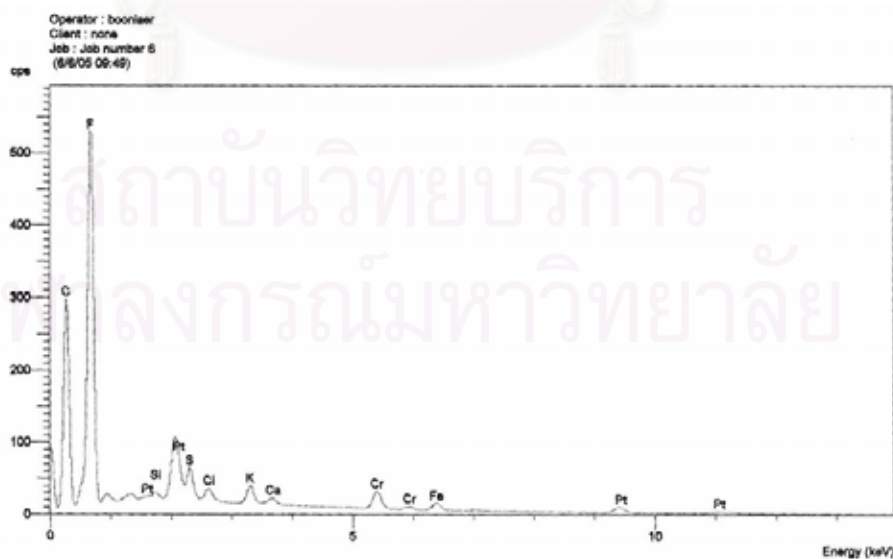
จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ของบริษัท Electrochem, Inc. ก่อนข้างกว้าง นั่นแสดงว่ามีโครงสร้างเป็นกึ่ง Amorphous และโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีโครงสร้างเป็น Face-centered cubic (FCC) และมีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ [111] [200] และ [220] แต่มีการจัดเรียงแบบ [111] มากที่สุด ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมมีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา การจัดเรียงตัวแบบ [111] อะตอมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่าการจัดเรียงตัวแบบ [200] ดังนั้นการจัดเรียงแบบ [111] จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการจัดเรียงตัวแบบ [200] [35] เมื่อพิจารณาความสูงของพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมจะเห็นว่าความสูงของพีคต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมที่นำไปทดสอบนั้น มีปริมาณของโลหะแพลทินัมน้อยกว่า

จากการทดลองนี้จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเองทุกปริมาณให้ค่าโพลาริเซชันทางเคมีไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้นเพื่อเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt Pt/C ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ ) ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ

6.04 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ 0.7 โวลต์ เพื่อใช้ในการเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมต่อไป

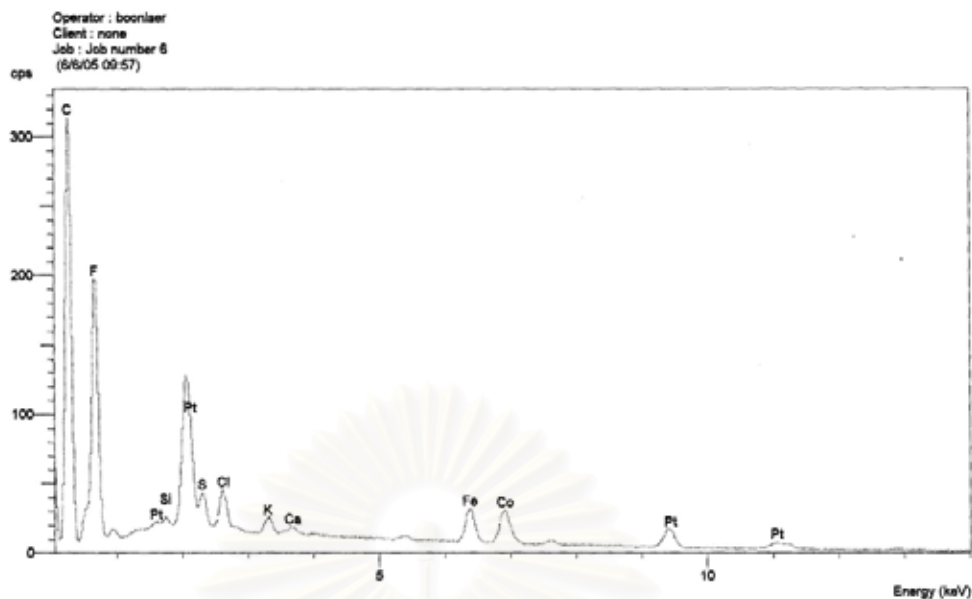
#### 4.2 ชนิดของโลหะผสมต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรดนิยมใช้โลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น Pt Pd Rh และโลหะผสมของโลหะเหล่านี้ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ โลหะแพลทินัม แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโลหะผสมแพลทินัมจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าโลหะแพลทินัม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมเพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยเปรียบเทียบระหว่างโลหะผสมแพลทินัม 2 ชนิดได้แก่โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (Pt-Co/C) และโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม (Pt-Cr/C) โดยวิธีการแพร่ซึม รูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงผลการวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมและโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดเตรียมที่ภาวะอุณหภูมิการเผา 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทั้ง 2 ชนิดจะมีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบหลัก และมีคาร์บอน ฟลูออรีน ซิลิกอน และสารอื่น ๆ เป็นสิ่งเจือปนซึ่งสารเหล่านี้น่าจะมาจากสารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม (1:1 Pt-Co/C)





รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ EDX ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ (1:1 Pt-Co/C)

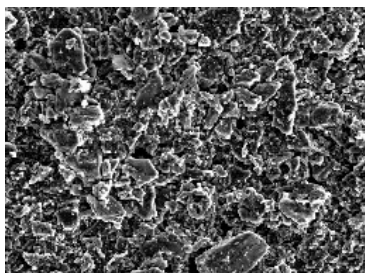
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของโลหะผสมแพลทินัมที่วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค EDX

ชนิดของโลหะผสม	อัตราส่วน โดยอะตอม ที่ต้องการ	อัตราส่วน โดยอะตอม ที่ได้จากเทคนิค EDX
Pt-Cr/C	1:1	1:0.87
Pt-Co/C	1:1	1:1.02

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพื่อหาอัตราส่วน โดยอะตอมของแพลทินัม ต่อ โคบอลต์ และ โครเมียม พบว่าอัตราส่วน โดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมใกล้เคียงกับอัตราส่วน โดยอะตอมที่ต้องการ โดยมีร้อยละความผิดพลาดประมาณร้อยละ 13 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้

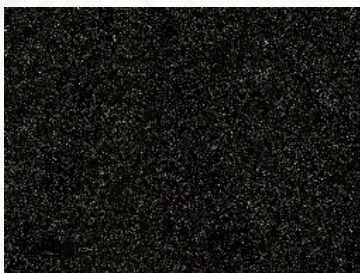
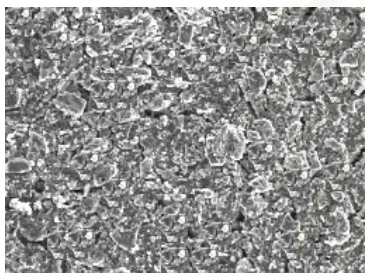
การศึกษาลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนขั้วไฟฟ้าของโลหะผสมแพลทินัมทั้งสองชนิดแสดงดังรูปที่ 4.10 โดยภาพซ้ายแสดงพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิด ภาพกลางแสดงการกระจายตัวของแพลทินัม และภาพขวาแสดงการกระจายตัวของโลหะที่นำมาผสมกับแพลทินัม โดยในการศึกษานั้นใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีอัตราส่วน โดยอะตอมระหว่างแพลทินัมต่อโลหะผสมเท่ากับ 1:1 (Pt:M = 1:1) จากรูปจะเห็นว่าโลหะทั้ง 2 ชนิดกระจายตัวทั่วทั้งแผ่นขั้วไฟฟ้า โดยสังเกตได้จากจุดสีขาวซึ่งเป็นจุดที่แสดงตำแหน่งของโลหะบนขั้วไฟฟ้า แสดงว่าโลหะทั้ง 2 ชนิดผสมกันอย่างดี จึงกล่าวได้ว่าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมบนตัวรองรับ

คาร์บอนด้วยวิธีการแพร่ซึมสามารถทำให้โลหะทั้งสองชนิดสามารถผสมกันได้อย่างดี และให้อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะผสมตามต้องการ



(ก) Pt/C

Pt



(ข) Pt-Co/C

Pt

Co



(ค) Pt-Cr/C

Pt

Cr

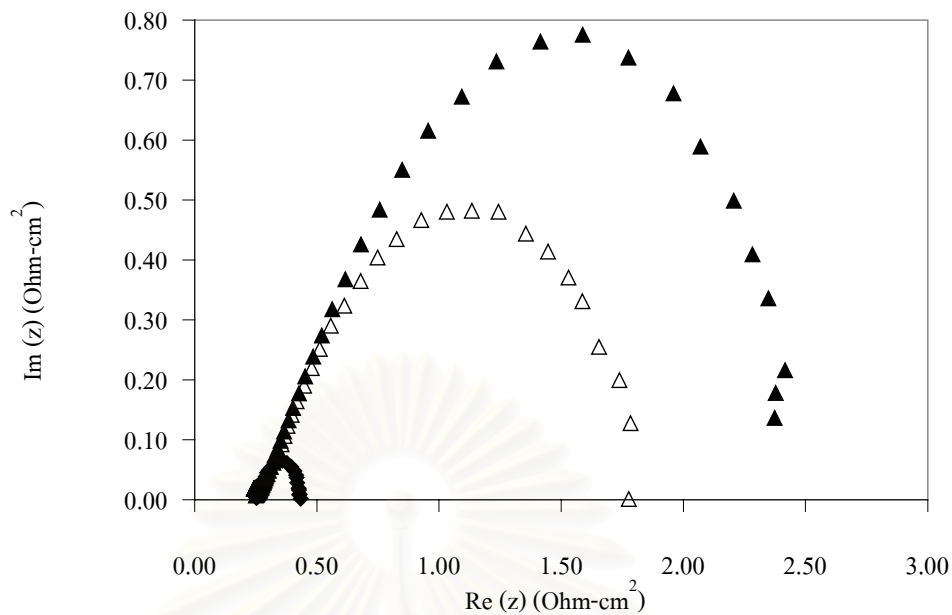
รูปที่ 4.10 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมในขั้วไฟฟ้าโดยอัตราส่วนของ Pt:M เท่ากับ 1:1 (ก) Pt/C (0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) (ข) Pt-Co/C (ค) Pt-Cr/C

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมทำโดยการนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงจริง โดยทำการทดสอบค่าโพลาริเซชันและการทดสอบความต้านทานเชิงซ้อน

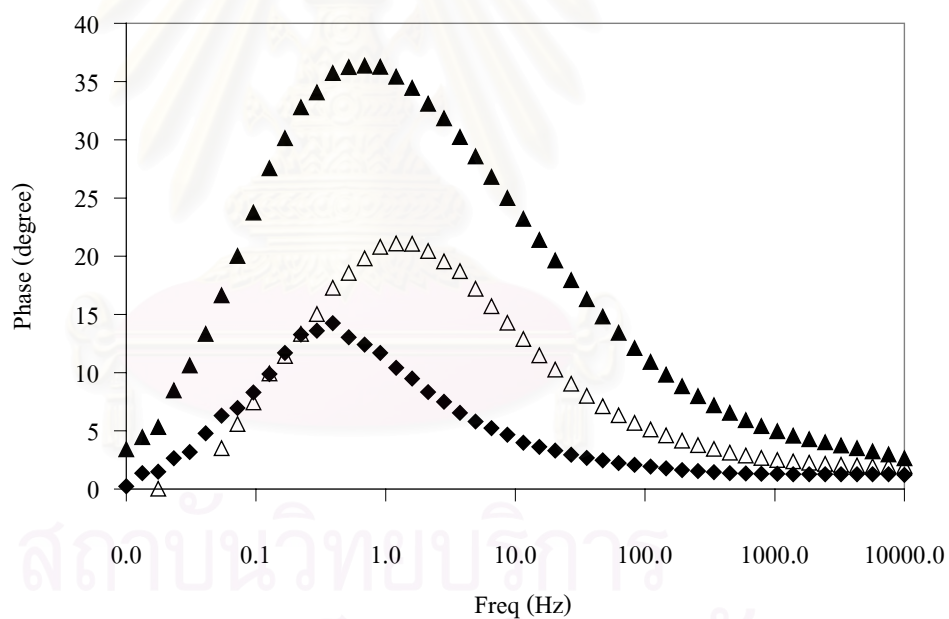
ตารางที่ 4.4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์

ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา			ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.7 โวลต์ (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ระยะเวลา (นาทีก)	อัตราส่วน โดยอะตอม	Pt-Co/C	Pt-Cr/C
900	60	1:1	8.10	1.69
		1:5	0.64	0.10
	120	1:1	10.56	3.52
		1:5	1.03	0.47

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทดเป็นโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ และโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม ที่เตรียมที่ภาวะต่าง ๆ และทดสอบโดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 sccm แก๊สทั้งสองชนิดผ่านระบบให้ความชื้นก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง โดยมีค่าร้อยละความชื้นสัมพัทธ์ 100 อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และความดันของแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมในทุกภาวะของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10.56 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพียง 3.52 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร นั้นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shukla และคณะ (2001) ที่ได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมโดยใช้เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีปริมาณของแพลทินัมออกไซด์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมจึงทำให้มีโลหะแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยามากขึ้น [36]



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ กราฟ Nyquist (ก) และกราฟ Bode (ข) โดย (Δ) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมที่มีปริมาณโลหะแพลทินัม 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร (◆) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (▲) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม

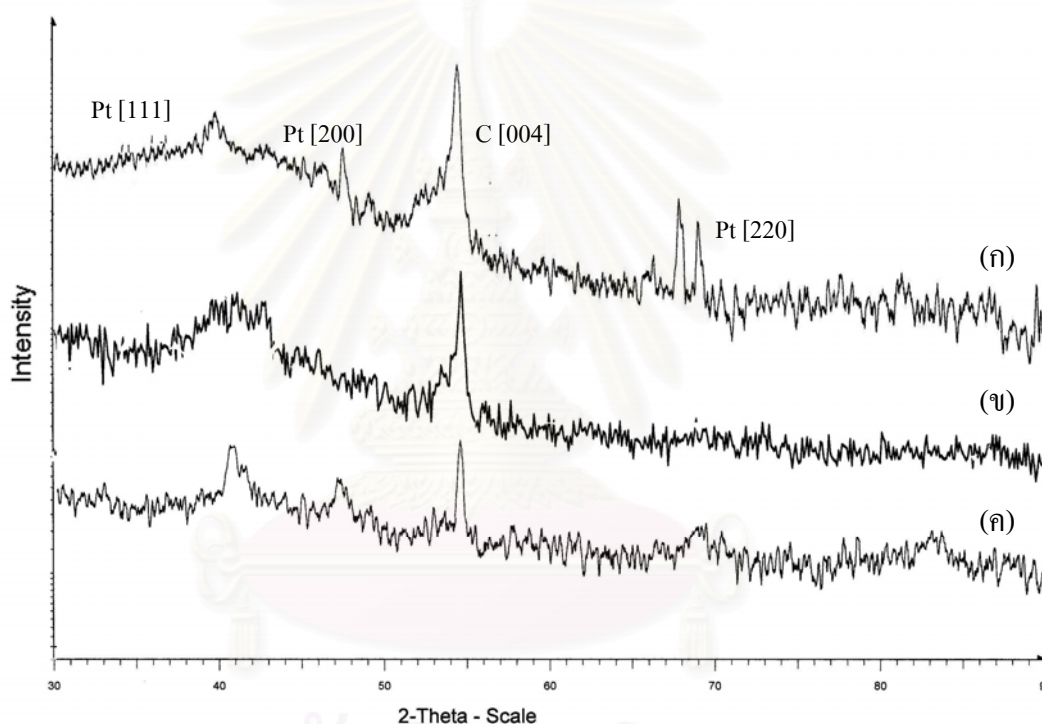


รูปที่ 4.11 แสดงกราฟ Nyquist และ กราฟ Bode ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม และทดสอบโดยใช้โปรแกรม FRA ในช่วงความถี่ 10 mHz -10 kHz ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ ที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน 100 sccm แก๊สทั้งสองชนิดผ่านระบบให้ความชื้นก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง โดยมีค่าร้อยละความชื้นสัมพัทธ์ 100 อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และความดันของแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ พบว่าจากกราฟ Nyquist ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมมีความกว้างของ loop มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ โดยค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ และความต้านทานโอห์มมิก ซึ่งคำนวณตามภาคผนวก ค แสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าค่าความต้านทาน โอห์มมิกซึ่งเป็นค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นเนื่องจากการถ่ายโอนโปรตอนในสารอิเล็กโทรไลต์ และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในขั้วไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกัน ในทุกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือมีค่าประมาณ 0.25-0.27 Ohm-cm<sup>2</sup> กัน ทั้งนี้เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดเดียวกัน และตัวรองรับเป็นชนิดเดียวกัน จึงทำให้มีความต้านทานใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าหรือความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โลหะผสมแพลทินัมโครเมียมมีค่าความต้านทานมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม อาจเนื่องมาจากวิธีการเตรียมโดยวิธีการแพร์ซิมยังไม่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม และยังคงคล้อยกับงานวิจัยของ Glass และคณะ (1987) ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมมีความแข็งแรงในการดูดซับน้ำมาก [37] จึงทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ประมาณร้อยละ 87 นั้นแสดงว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์สามารถช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์กับขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม นั้นแสดงว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์สามารถช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยกราฟโพลาริเซชัน ซึ่งแสดงไปแล้วในตารางที่ 4.4



ตารางที่ 4.5 ค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์และแพลทินัมโครเมียม

ชนิดของขั้วไฟฟ้า	ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ )	ความต้านทานไอหุ้มมิก ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ )
Pt/C ( $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ )	1.47	0.27
1:1 Pt-Co/C ( $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ )	0.19	0.25
1:1 Pt-Cr/C ( $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ )	2.18	0.26



รูปที่ 4.12 ผลการทดสอบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม

จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการทดสอบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ [111] [200] และ [220] ตามลำดับ โดยอะตอมของแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ [111] หรือ [100] จะมีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน เนื่องจากการจัดเรียงตัวแบบ

[111] และ [100] อะตอมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่าการจัดเรียงตัวแบบ [200] และ [220] และการดูดซับของอะตอมออกซิเจนลงบนแพลทินัมนั้นเป็นการดูดซับแบบด้านข้าง (Lateral adsorption) จึงทำให้แพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ [111] และ [100] จะมีค่าแอกทิวิตีที่สูงกว่าการจัดเรียงตัวแบบอื่น ๆ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ [111] มาก จะมีค่า Electrocatalytic activity ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมาก ซึ่งปริมาณของโลหะแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบต่าง ๆ บนพื้นผิวสามารถหาได้จากค่า Relative intensity ( $I_{hkl}$ ) ของ Diffraction peak และการทดสอบ โดยใช้เทคนิค XRD จะแสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) สามารถทำนายค่าแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยหากค่าระยะห่างระหว่างระนาบยิ่งแคบจะเป็นประโยชน์อย่างมากต่อการแตกตัวของโมเลกุลของออกซิเจนที่ถูกดูดซับ นั่นคือจะส่งผลทำให้ค่าแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [38]

ตารางที่ 4.6 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ และแพลทินัมโครเมียม

ชนิดของ ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	Pt [111]			Pt [200]			Pt [220]		
	$2\theta$ (องศา)	$I_{111}$ % (%)	d- spacing ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$ (องศา)	$I_{200}$ % (%)	d- spacing ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$ (องศา)	$I_{220}$ % (%)	d- spacing ( $\text{\AA}$ )
10%wt Pt/C	39.82	31.51	2.26	47.56	25.87	1.91	54.47	42.63	1.38
1:1 Pt:Co/C	42.08	45.62	2.15	49.30	31.16	1.85	71.60	23.22	1.32
1:1 Pt:Cr/C	40.42	48.41	2.24	46.94	32.66	1.94	68.82	19.23	1.37

หมายเหตุ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแพลทินัมเตรียมโดยใช้อุณหภูมิในการเผา 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ จะเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมเลื่อนไปทางที่มุม  $2\theta$  สูงขึ้น แสดงว่าเกิดการหดตัวของแลตทิซของแพลทินัม ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด Interpenetration ของโลหะแทรนซิชันที่มีขนาดเล็กกว่าโลหะแพลทินัม (ขนาดอะตอมของโลหะแพลทินัม 1.38 อังสตรอม ขนาดอะตอมของโลหะโคบอลต์ 1.25 อังสตรอม และขนาดอะตอมของโลหะโครเมียม 1.30 อังสตรอม)[39] นั่นแสดงว่าเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสมขึ้น [30, 40] ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีค่า Relative intensity ของ Pt [111] มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เนื่องจากการเตรียมโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ใช้อุณหภูมิในการเตรียมสูงกว่าจึงทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะให้มี

ความเป็นผลึกมากขึ้น และค่าระยะห่างระหว่างระนาบน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมถึงแม้ว่าจะมีค่า Relative intensity ของ Pt [111] มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และค่าระยะห่างระหว่างระนาบน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม แต่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนต่ำกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียมมีความแข็งแรงในการดูดซับน้ำมาก [36] จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

จากการทดลองจึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์สามารถช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนเกิดได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ และหาอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ที่เหมาะสมต่อไป

#### 4.3 ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

งานวิจัยในส่วนนี้จะศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยทำการออกแบบการทดลองเป็นแบบ  $2^n$  แฟกทอเรียล ( $2^n$  factorial design) ร่วมกับวิธีการออกแบบการทดลองแบบ Central composition design (CCD) และเพื่อหาความสัมพันธ์ของปัจจัยแต่ละปัจจัยที่จะส่งผลกระทบต่อสมรรถนะในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยปัจจัยที่นำมาออกแบบการทดลองมี 3 ปัจจัย คือ อุณหภูมิในการเผา ระยะเวลาในการเผา และอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ โดยค่าตอบสนองที่สนใจคือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ โดยกำหนดให้สัญลักษณ์ของตัวแปรต่าง ๆ เป็นดังนี้

A คือ อุณหภูมิในการเผา ต่ำสุดที่ 700 องศาเซลเซียส (-) และสูงสุดที่ 900 องศาเซลเซียส (+)

B คือ ระยะเวลาในการเผา ต่ำสุดที่ 60 นาที (-) และสูงสุดที่ 120 นาที (+)

C คือ อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ต่ำสุดที่ 1:1 (-) และสูงสุดที่ 1:5 (+)

จากการออกแบบการทดลองแบบ  $2^3$  แฟกทอเรียลจะทำการทดลองทั้งหมด 8 การทดลอง และการออกแบบการทดลองแบบ CCD จะทำการทดลองทั้งหมด 6 การทดลองและได้ทำการทดลองที่ค่ากลาง (0) ของแต่ละปัจจัย (A = 800 องศาเซลเซียส B = 90 นาที และ C = 1:3) อีก 2 ครั้ง เพื่อตรวจสอบความผิดพลาดในการทดลองและความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเชิงเส้นของข้อมูล ทำให้

การทดลองทั้งหมดเป็น 16 การทดลอง โดยทำการทดลองซ้ำสองครั้ง โดยในการทดลองแต่ละครั้ง จะใช้ขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. เป็นขั้วแอโนด และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยภาวะต่าง ๆ เป็นขั้วแคโทด และทดสอบโดยใช้อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน 100 sccm แก๊สทั้งสองชนิดผ่านระบบให้ความชื้นก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง โดยมีค่าร้อยละความชื้นสัมพัทธ์ 100 อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และความดันของแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.7 จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปศึกษาผลกระทบและวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of variance, ANOVA) ของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อรูปแบบของสมการถดถอย

ตารางที่ 4.7 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่เตรียมที่ภาวะต่าง ๆ

ลำดับที่	การทดลอง	ตัวแปร			ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm <sup>2</sup> )	
		A	B	C	Replicate 1	Replicate 2
1	(1)	-	-	-	5.50	5.16
2	a	+	-	-	8.11	8.08
3	b	-	+	-	4.61	3.59
4	ab	+	+	-	11.49	9.64
5	c	-	-	+	0.69	0.42
6	ac	+	-	+	0.71	0.57
7	bc	-	+	+	0.48	0.42
8	abc	+	+	+	0.91	1.15
9	Axial	-1.414	0	0	1.29	1.25
10	Axial	0	-1.414	0	1.93	1.61
11	Axial	0	0	-1.414	4.85	4.98
12	Axial	0	0	1.414	0.25	0.24
13	Axial	0	1.414	0	1.21	1.25
14	Axial	1.414	0	0	3.61	2.84
15	Center	0	0	0	4.66	
16	Center	0	0	0	4.58	

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร โดยพิจารณาจากค่า  $F_0$  เป็นหลัก ถ้าค่า  $F_0$  ของตัวแปรใดมีค่ามากกว่าค่าวิกฤติ  $F_{\alpha, v_1, v_2}$  (เมื่อ  $\alpha$  คือระดับความเชื่อมั่นที่พิจารณา  $v_1$  คือระดับขั้น

ความเสรี (Degree of freedom) ของตัวแปร และ  $U_2$  คือระดับชั้นความเสรีของความคลาดเคลื่อน) แสดงว่าตัวแปรนั้นทำให้ผลตอบสนองเบี่ยงเบนจากสมมติฐานที่กำหนดไว้ใน การทดลอง หรือ กล่าวได้ว่าตัวแปรนั้นมีผลกระทบต่อ การทดลองอย่างมีนัยสำคัญ ในการทดลองนี้การวิเคราะห์ ความแปรปรวนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะพิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่นเท่ากับ 95% หรือระดับความสำคัญ ( $\alpha$ ) เท่ากับ 0.05 ซึ่งค่าวิกฤต ( $F_{\text{circuit}} = F_{0.05, 1, 19}$ ) เท่ากับ 4.38 [41] ผลการ วิเคราะห์ความแปรปรวนแสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA)

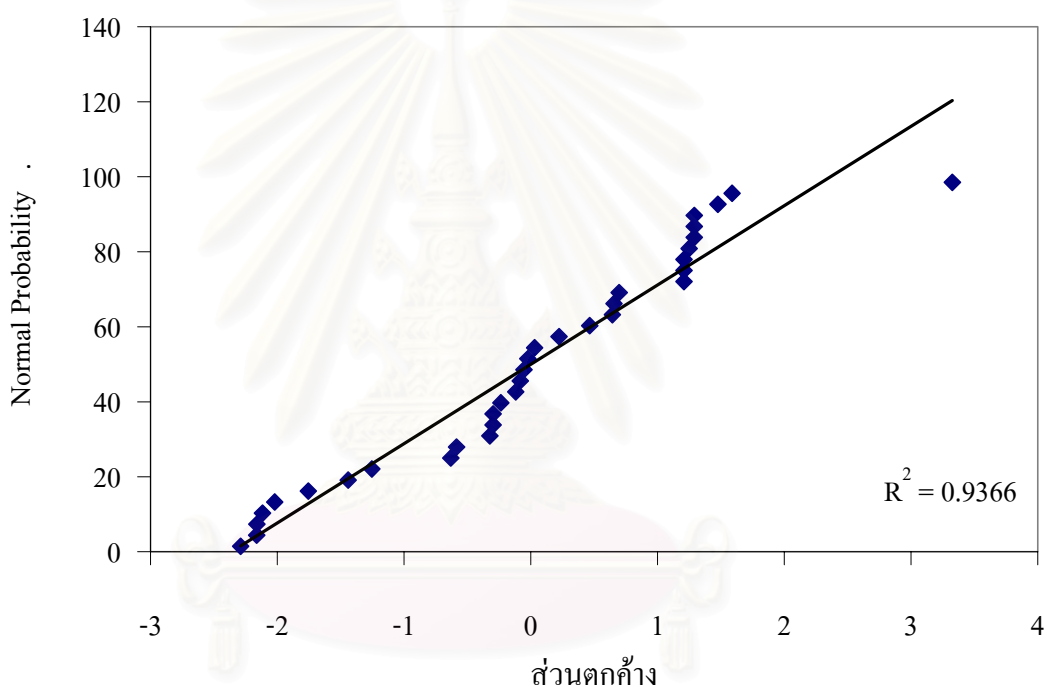
Source of variation	Sum of square	Degree of freedom	Mean square	F value
A	26.69	1	26.69	12.74
B	0.09	1	0.10	0.05
C	170.85	1	170.85	81.57
A <sup>2</sup>	0.21	1	0.21	0.10
B <sup>2</sup>	3.59	1	3.59	1.72
C <sup>2</sup>	0.04	1	0.04	0.02
AB	4.40	1	4.40	2.10
AC	18.36	1	18.36	8.77
BC	0.23	1	0.23	0.11
ABC	2.57	1	2.57	1.23
Error	2.73	19	0.14	
Total	275.19	33		

จากตารางที่ 4.8 พบว่าค่า  $F_0$  ของตัวแปร A C และ AC มีค่ามากกว่าค่าวิกฤตดังนั้นจึง สามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิในการเผา (A) อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะ โคบอลต์(C) และสหสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผากับอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะ แพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ (AC) มีผลต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ เพื่อให้ง่าย ต่อการวิเคราะห์ผลจึงนำผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามาจัดในเทอม ของสมการทางคณิตศาสตร์ ซึ่งจากการทดลองจะได้แบบจำลองถดถอยดังนี้

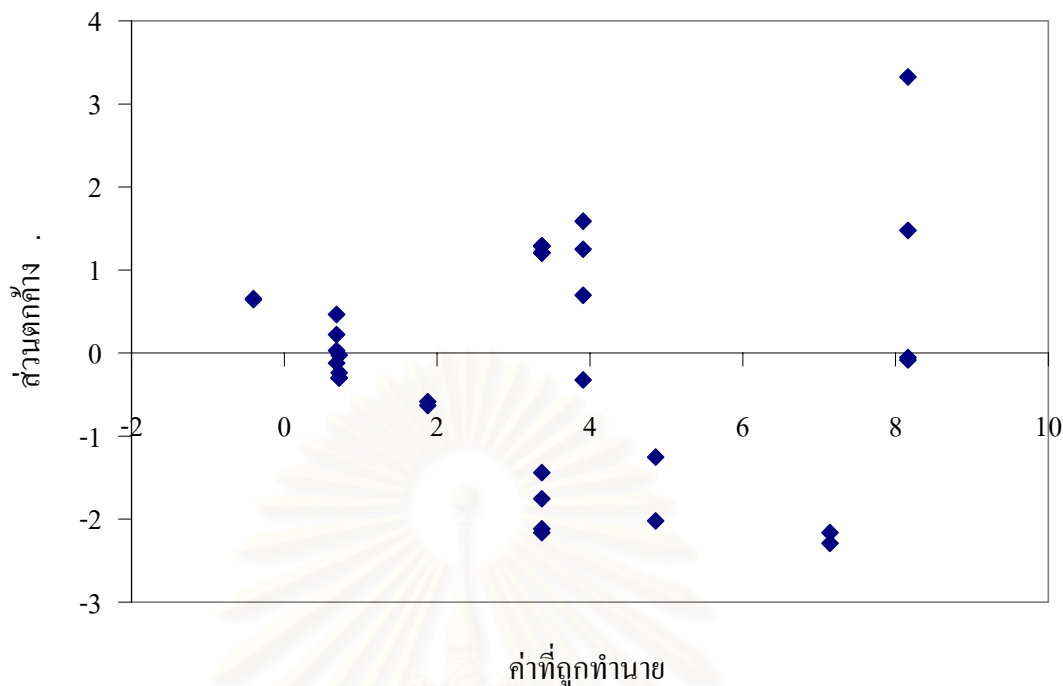
$$j = 3.3692 + 1.0546x_A - 2.6682x_C - 1.0713x_{AC} \quad (4.1)$$



รูปที่ 4.13 แสดงกราฟ Normal Probability Plot ของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสมการ (4.1) พบว่ากราฟมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9366 ซึ่งมีค่าต่ำกว่า 1 ค่อนข้างมาก แสดงว่าส่วนตกค้างมีการแจกแจงแบบไม่ปกติ และเมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนาย ดังแสดงในรูปที่ 4.14 จะเห็นว่ากราฟมีการกระจายตัวที่เป็นรูปแบบกรวย นั่นแสดงว่าข้อมูลที่ทดลองได้มีความแปรปรวนของส่วนตกค้างไม่คงที่ แสดงว่าแบบจำลองถดถอยที่ได้ไม่สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างเหมาะสม ดังนั้นจึงต้องทำการแปลงข้อมูล (Data transformation) เพื่อให้ส่วนตกค้างมีการกระจายตัวแบบปกติ และเพื่อให้ความแปรปรวนของส่วนตกค้างคงที่ ซึ่งในที่นี้จะทำการแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของลอการิทึม



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal Probability Plot กับส่วนตกค้างของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนาย

เมื่อแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของลอคาลิทีมแล้ว นำข้อมูลดังกล่าวมาทำการวิเคราะห์ความแปรปรวน ซึ่งแสดงผลในตารางที่ 4.9 โดยพิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % หรือระดับความสำคัญ เท่ากับ 0.05 ซึ่งค่าวิกฤต ( $F_{\text{circuit}} = F_{0.05, 1, 19}$ ) เท่ากับ 4.38

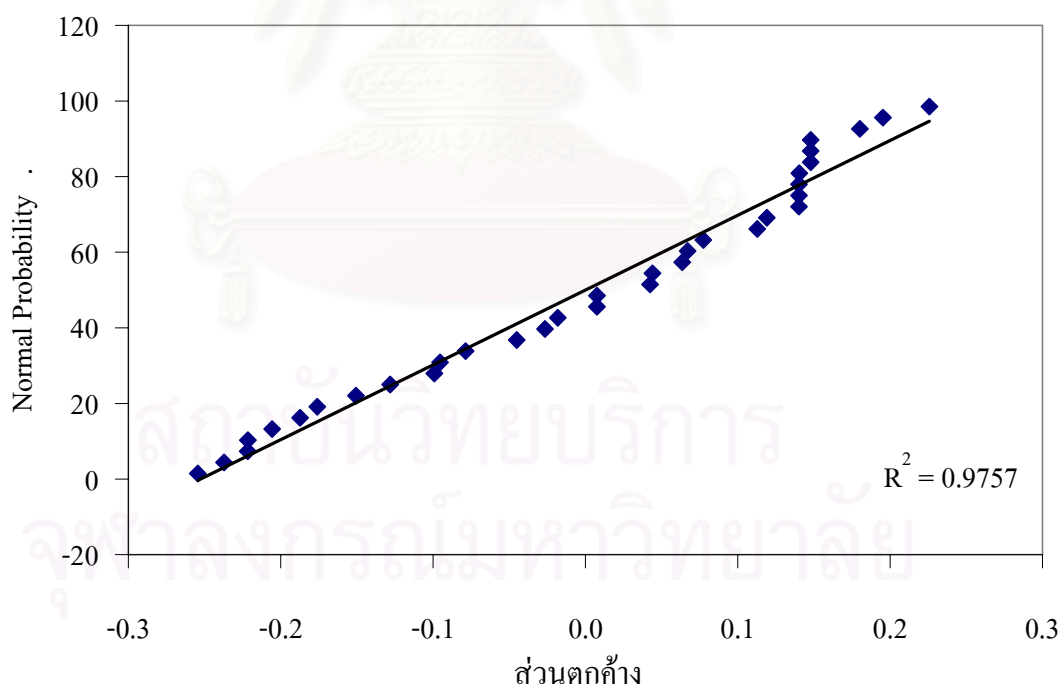
ตารางที่ 4.9 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปร (ANOVA)

Source of variation	Sum of square	Degree of freedom	Mean square	F value
A	0.42	1	0.42	16.21
B	0.00	1	0.00	0.06
C	5.82	1	5.82	223.74
A <sup>2</sup>	0.03	1	0.03	1.07
B <sup>2</sup>	0.19	1	0.19	7.12
C <sup>2</sup>	0.45	1	0.45	17.50
AB	0.07	1	0.07	2.57
AC	0.01	1	0.00	0.27
BC	0.00	1	0.00	0.16
ABC	0.00	1	0.00	0.03
Error	0.05	19	0.00	
Total	7.53	33		

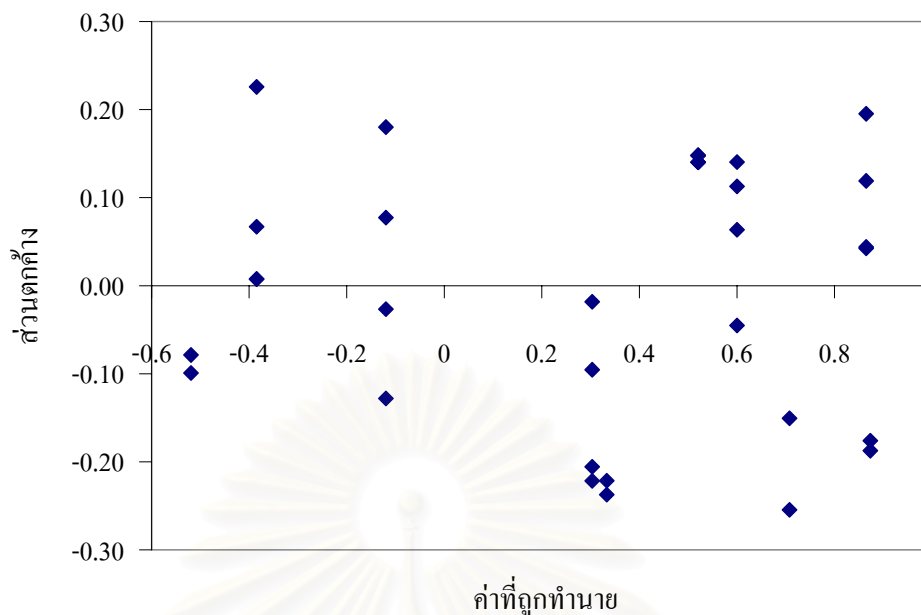
จากตารางที่ 4.9 พบว่าค่า  $F_0$  ของตัวแปร  $A$   $C$   $B^2$  และ  $C^2$  มีค่ามากกว่าค่าวิกฤต ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิในการเผา (A) ระยะเวลาในการเผา (B) และอัตราส่วน โดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะ โคบอลต์(C) มีผลต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ และสามารถเขียนเป็นสมการถดถอยได้ดังนี้

$$\log j = 0.5204 + 0.1325x_A - 0.4923x_C - 0.1085x_{B^2} - 0.1717x_{C^2} \quad (4.2)$$

รูปที่ 4.15 แสดงกราฟ Normal Probability Plot และส่วนตกค้างของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสมการที่ (4.2) พบว่ากราฟค่อนข้างเป็นเส้นตรง และมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9757 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 แสดงว่าส่วนตกค้างน่าจะมีการแจกแจงแบบปกติและมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ศูนย์ เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนาย แสดงดังรูปที่ 4.16 จะเห็นว่ากราฟมีการกระจายตัวที่ไม่เป็นรูปแบบ และการกระจายตัวมีค่าคงที่ ซึ่งหมายถึงความแปรปรวนของข้อมูลมีค่าคงที่ นั่นแสดงว่าแบบจำลองถดถอยที่ได้สามารถใช้เป็นตัวแทนของข้อมูลได้อย่างเหมาะสม

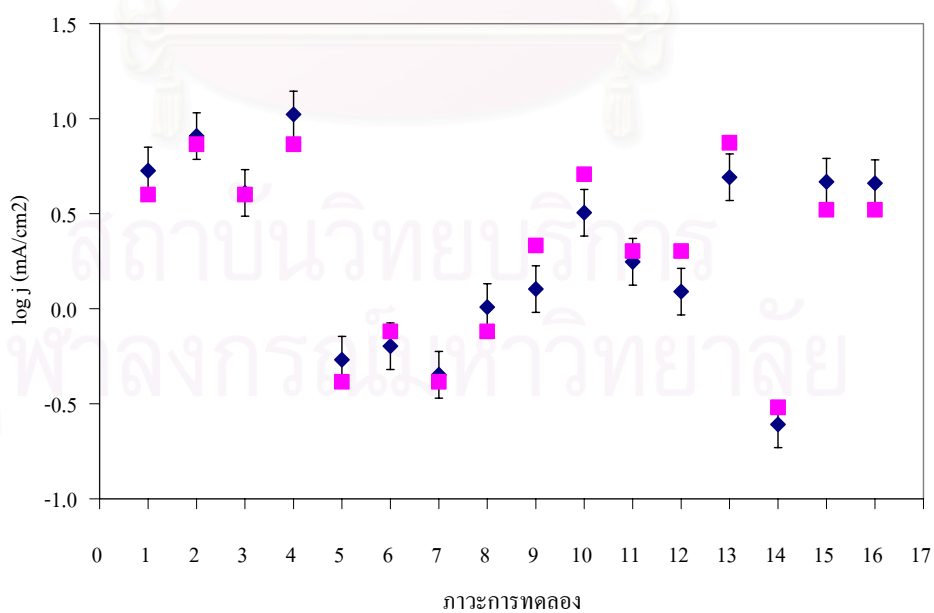


รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง Normal Probability Plot กับส่วนตกค้างของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกทำนาย

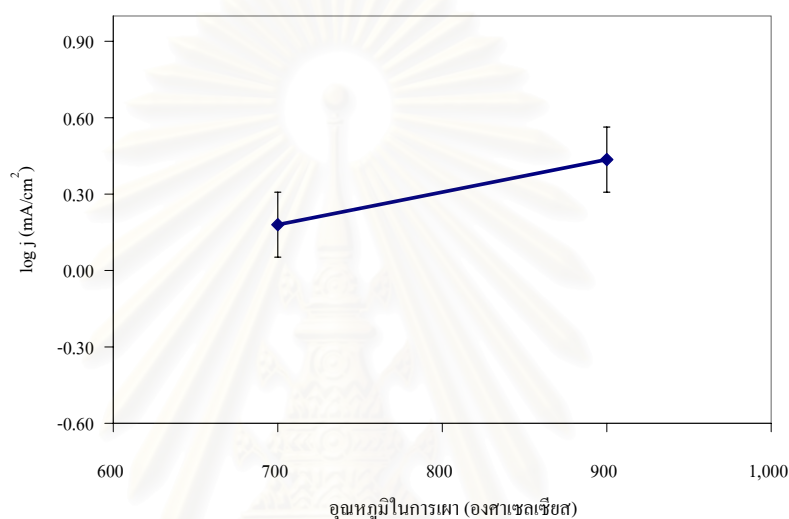
รูปที่ 4.17 แสดงการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย (สมการที่ 4.2) ที่ภาวะการทดลอง 16 การทดลอง พบว่าค่า  $R^2$  ของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองและการทำนายมีค่าเท่ากับ 0.8668 แสดงว่าสมการที่ได้จากแบบจำลองมีความแม่นยำในการทำนายค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 87



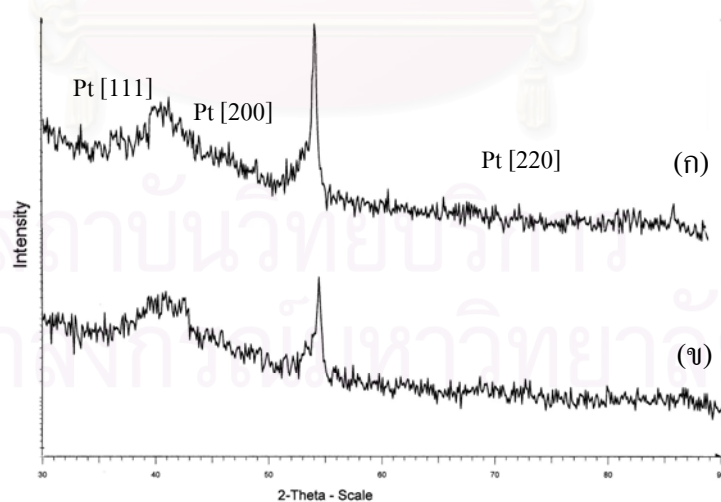
รูปที่ 4.17 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ภาวะการทดลองต่าง ๆ (■) ค่าที่ถูกทำนาย (◆) ค่าจากการทดลอง

### 4.3.1 ผลของอุณหภูมิในการเผาต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

ผลกระทบของตัวแปรแต่ละชนิดแสดงด้วยกราฟความสัมพันธ์ของตัวแปรกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ระดับต่าง ๆ รูปที่ 4.18 แสดงผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจะส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นทำให้อัตราในการเกิดเป็นโลหะผสมเกิดขึ้นได้มากขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันผลการทดลองได้จากรูปที่ 4.19 และตารางที่ 4.10



รูปที่ 4.18 ผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 4.19 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่ใช้เวลาในการเผา 120 นาที แต่อุณหภูมิการเผาต่างกัน (ก) อุณหภูมิในการเผา 700 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิในการเผา 900 องศาเซลเซียส



ตารางที่ 4.10 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่ใช้เวลาในการเผา 120 นาที แต่อุณหภูมิการเผาต่างกัน

อุณหภูมิ ในการเผา (°C)	Pt [111]			Pt [200]			Pt [220]		
	$2\theta$ (องศา)	$I_{111}$ % (%)	d- spacing (Å)	$2\theta$ (องศา)	$I_{200}$ % (%)	d- spacing (Å)	$2\theta$ (องศา)	$I_{220}$ % (%)	d- spacing (Å)
700	40.72	48.52	2.21	53.40	32.52	1.71	72.88	18.68	1.30
900	42.08	45.62	2.15	49.30	31.16	1.85	71.60	23.22	1.32

จากรูปที่ 4.19 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ใช้อุณหภูมิการเผาต่างกัน และตารางที่ 4.10 ซึ่งแสดงผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ใช้อุณหภูมิการเผาต่างกัน จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ พีคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมเลื่อนไปทางที่มุม  $2\theta$  สูงขึ้น นั่นแสดงว่าเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสมมากขึ้น ส่งผลทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีขึ้น เนื่องจากเมื่อเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสมจะส่งผลทำให้จำนวนอิเล็กตรอนใน d-band vacancy ของโลหะแพลทินัมมากขึ้น ส่งผลทำให้ความแข็งแรงในการดูดซับระหว่างแพลทินัมกับออกซิเจนมากขึ้น ทำให้เกิดการแตกพันธะของออกซิเจนโมเลกุลเกิดได้ง่ายขึ้น จึงทำให้การรีดักชันของออกซิเจนเกิดได้ง่ายขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นระยะห่างระหว่างระนาบลดลงมากขึ้น จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่ถูกเตรียมที่อุณหภูมิสูงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

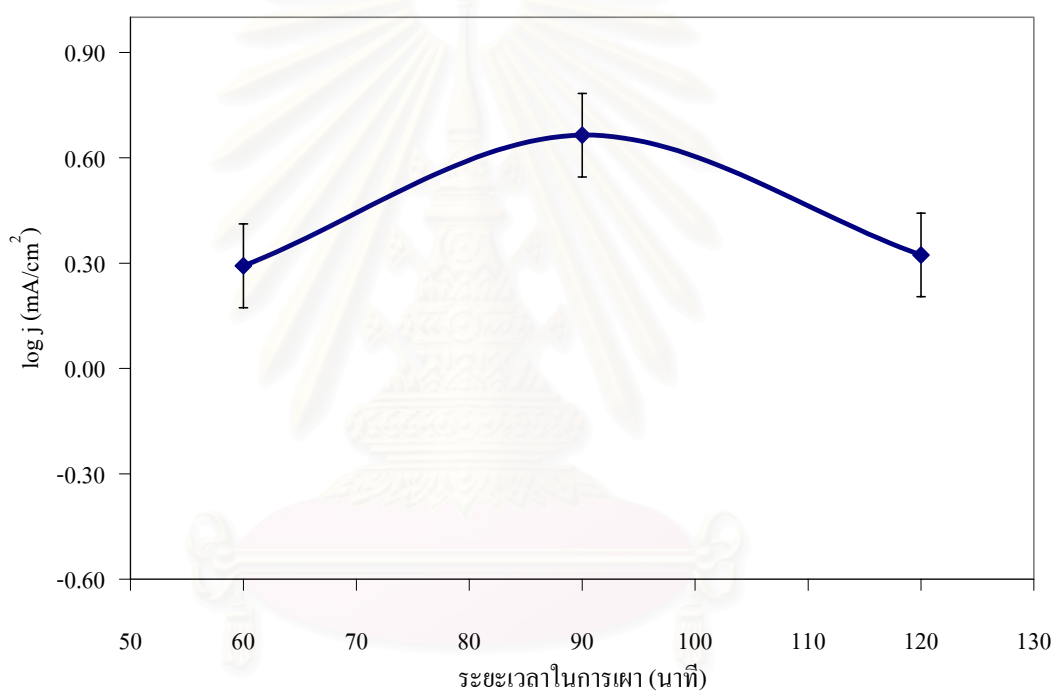
ตารางที่ 4.11 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1: 1 ที่ใช้เวลาในการเผา 120 นาที แต่อุณหภูมิการเผาต่างกัน

อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	ขนาดอนุภาคของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (นาโนเมตร)	
	TEM	XRD
700	31.52	71.09
900	41.19	72.13

หมายเหตุ ผลการวิเคราะห์จาก XRD คัดจาก Pt (111)

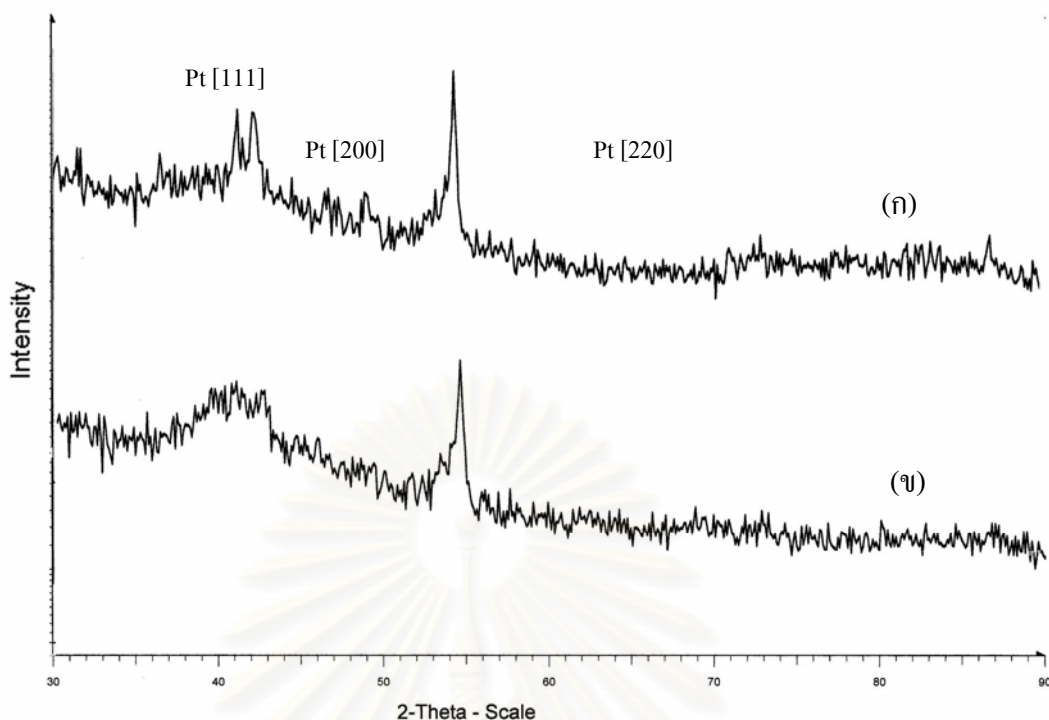
ตารางที่ 4.11 ขนาดอนุภาคโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ใช้อุณหภูมิการเผาต่างกัน พบว่าขนาดอนุภาคของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น เนื่องจากอาจเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่ม (Agglomeration) ของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสมมากขึ้น จึงทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ได้เพิ่มขึ้น

#### 4.3.2 ผลของระยะเวลาในการเผาต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 4.20 ผลกระทบของระยะเวลาในการเผาต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

รูปที่ 4.20 แสดงผลกระทบของระยะเวลาในการเผาต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเผาจะทำให้ได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากระยะเวลาในการเผาสูงขึ้นส่งผลให้อัตราในการเกิดเป็นโลหะผสมเกิดได้มากขึ้น และเมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาเกิน 90 นาที่ส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลง ซึ่งสามารถยืนยันผลการทดลองได้จากรูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.12



รูปที่ 4.21 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่ใช้อุณหภูมิการเผา 900 องศาเซลเซียส แต่ใช้ระยะเวลาในการการเผาต่างกัน (ก) ระยะเวลาในการเผา 60 นาที (ข) ระยะเวลาในการเผา 120 นาที

ตารางที่ 4.12 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่ใช้อุณหภูมิการเผา 900 องศาเซลเซียส แต่ใช้ระยะเวลาในการการเผาต่างกัน

ระยะเวลาในการเผา (นาที)	Pt[111]			Pt[200]			Pt[220]		
	$2\theta$ (องศา)	$I_{111}$ %	d-spacing ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$ (องศา)	$I_{200}$ %	d-spacing ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$ (องศา)	$I_{220}$ %	d-spacing ( $\text{\AA}$ )
60	41.16	43.95	12.19	54.32	50.67	1.69	72.90	5.39	1.16
90	42.64	39.91	2.12	54.54	43.16	1.68	77.92	16.93	1.23
120	42.08	45.62	2.15	49.30	31.16	1.85	71.60	23.22	1.32

จากรูปที่ 4.21 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ใช้ระยะเวลาในการเผาต่างกัน และตารางที่ 4.12 แสดงผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค

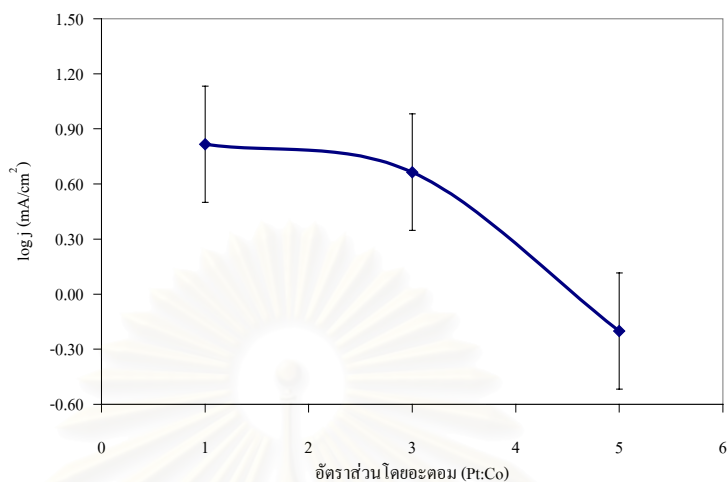
XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ใช้ระยะเวลาในการการเผาต่างกัน จะเห็นว่าเมื่อระยะเวลาในการเผาเพิ่มขึ้นจาก 60 นาทีเป็น 90 นาที ส่งผลให้ พีค Pt [111] ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมเลื่อนไปทางที่มุม  $2\theta$  สูงขึ้น นั่นแสดงว่าเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสมมากขึ้น และเมื่อพิจารณาค่า  $I_{111}$  จะเห็นว่าปริมาณของ Pt [111] เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีขึ้น เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ระยะเวลาในการเผา 90 นาที มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ระยะเวลาในการเผา 60 นาที แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ระยะเวลาในการเผา 90 นาที มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า เนื่องจากเมื่อขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นส่งผลให้ค่า d-band vacancy ลดลงทำให้ความแข็งแรงในการดูดซับระหว่างแพลทินัมกับ Oxygen reduction intermediate กลายเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Hydroxide compounds) ลดลงจึงทำให้การรีดักชันของสารมัธยันตร์ (Intermediate) ที่มีออกซิเจนเกิดได้ง่ายขึ้น [40,42-44] แต่เมื่อเผาเกินระยะเวลา 90 นาที จะทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลง เนื่องจากเมื่อใช้ระยะเวลาในการเผามากเกินไป ทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้นมากเกินไป จึงส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิวของโลหะแพลทินัมที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ขนาดอนุภาคโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์แสดงดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 ที่ใช้อุณหภูมิการเผา 900 องศาเซลเซียส แต่ใช้ระยะเวลาในการการเผาต่างกัน

ระยะเวลาในการเผา (นาที)	ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัม (นาโนเมตร)	
	TEM	XRD
60	22.66	27.73
90	24.07	45.36
120	31.54	72.13

หมายเหตุ ผลการวิเคราะห์จาก XRD คัดจาก Pt (111)

### 4.3.3 ผลของอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 4.22 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

รูปที่ 4.22 แสดงผลกระทบของอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ ที่ค่าสูง ๆ จะส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าลดลง อาจเนื่องจากปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่มากเกินไปส่งผลทำให้ไปบดบังพื้นที่ผิวของโลหะแพลทินัมที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลง

ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขึ้นกับภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม คืออุณหภูมิในการเผา ระยะเวลาในการเผา และอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ดังนั้นในการเตรียมโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการแพร์ซิมจะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูง ระยะเวลาในการเผาและอัตราส่วนโดยอะตอมที่เหมาะสม ซึ่งจะทำการศึกษาในหัวข้อต่อไป

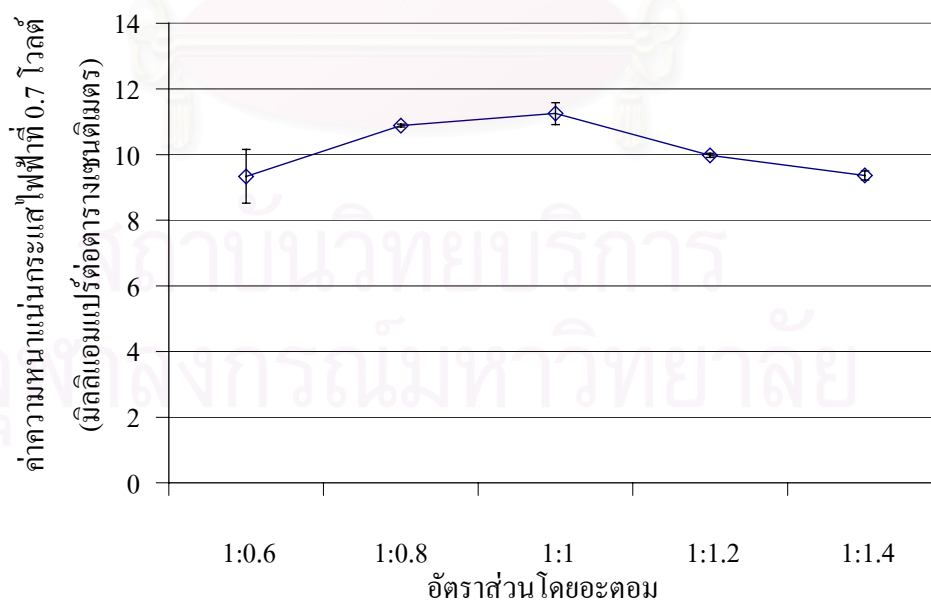
### 4.3.4 อัตราส่วนของโลหะผสมแพลทินัมที่เหมาะสม

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองโดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>3</sup> แฟกทอเรียล ร่วมกับ Central composite design ร่วมกัน พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ขึ้นอยู่กับภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และ



พบว่าการใช้อุณหภูมิในการเผาจะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส แต่ด้วยข้อจำกัดทางเครื่องมือจึงต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 900 องศาเซลเซียสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาในการเผาที่เหมาะสมคือ 90 นาที ส่วนอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ พบว่าที่อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ที่ค่าต่ำ ๆ จะส่งผลทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนดีกว่าที่อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ที่ค่าสูง

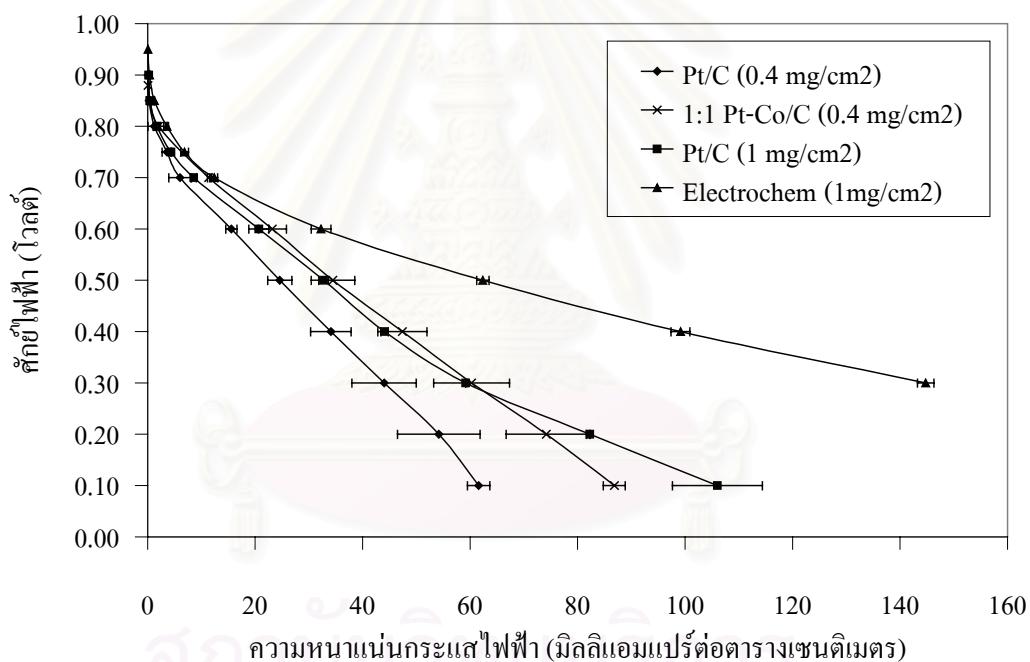
ในงานวิจัยส่วนต่อไปจึงศึกษาหาอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ที่เหมาะสมในช่วง 1:0.6 - 1:1.4 โดยเตรียมที่อุณหภูมิในการเผา 900 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการเผา 90 นาที รูปที่ 4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโคบอลต์ กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ลดลงจะทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนถึงที่อัตราส่วนโดยอะตอมที่ 1:1 และเมื่อลดอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ลงจาก 1:1 ไปเป็น 1:1.4 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลงอีกครั้ง เนื่องจากปริมาณของโลหะโคบอลต์มากเกินไปจนทำให้บังพื้นที่ผิวของโลหะแพลทินัมที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาจึงสามารถสรุปภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมคือใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาที่ 90 นาที และอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ที่เหมาะสมคือ 1:1



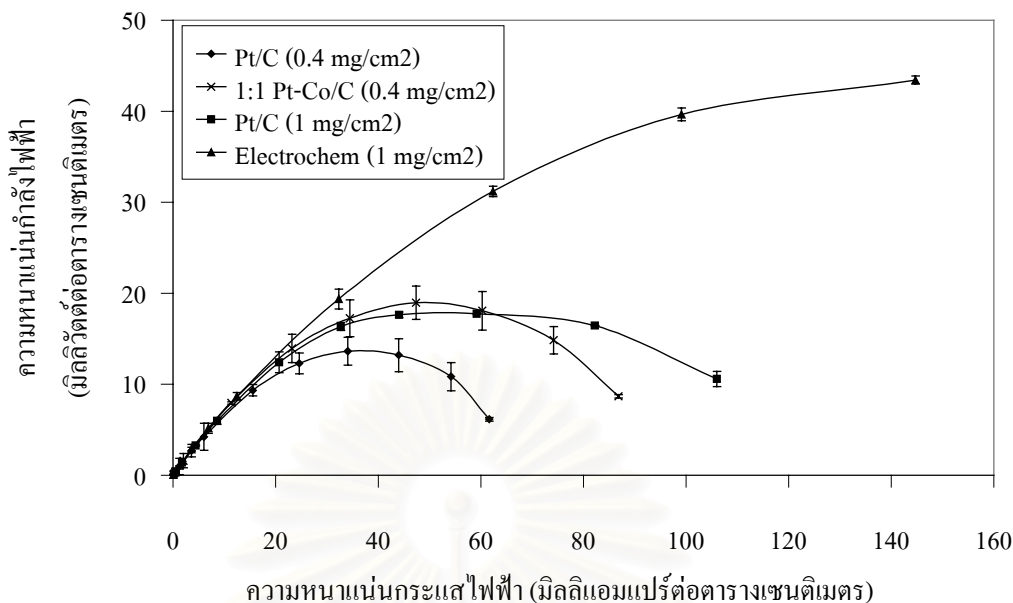
รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ กับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ 0.7 โวลต์

#### 4.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ (ปริมาณแพลทินัม 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) ที่เตรียมจากภาวะที่เหมาะสม กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมของบริษัท Electrochem, Inc. และตัวเร่งโลหะแพลทินัมที่มีปริมาณโลหะแพลทินัม 1 และ 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จะทำการทดลองในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว โดยขั้วแอโนดจะใช้ขั้วไฟฟ้าจากบริษัท Electrochem, Inc. ที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ขั้วแคโทดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเอง และทดสอบในภาวะอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับที่ 100 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ

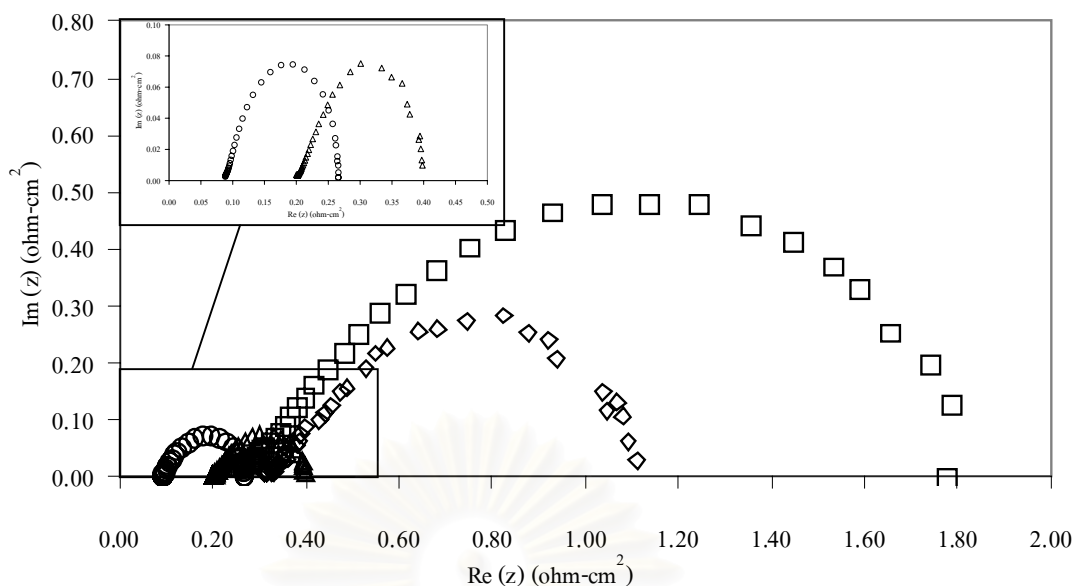


รูปที่ 4.24 กราฟโพลาร์ไรเซชันของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

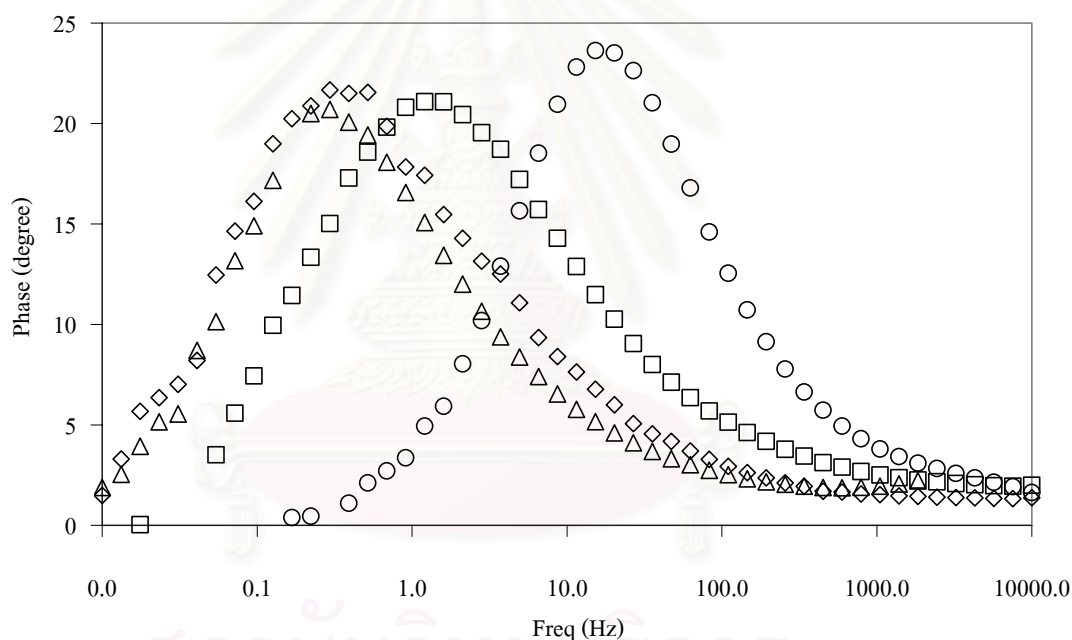


รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

รูปที่ 4.24 แสดงกราฟโพลาริเซชันของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ และรูปที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ เมื่อพิจารณาในส่วนของโพลาริเซชันทางเคมี โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณ โลหะแพลทินัม 0.4 และ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณ โลหะแพลทินัม 0.4 และ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีปริมาณ โลหะแพลทินัม 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณ โลหะแพลทินัม 0.4 และ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์กับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. นั่นแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีปริมาณของ โลหะแพลทินัม 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. ที่มีปริมาณของ โลหะแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ กราฟ Nyquist (ก) และกราฟ Bode (ข) โดย (□) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมที่มีปริมาณโลหะแพลทินัม  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  ( $\Delta$ ) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1:1 Pt-Co/C ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ ) ( $\diamond$ ) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมที่มีปริมาณโลหะแพลทินัม  $1 \text{ mg/cm}^2$  ( $\circ$ ) MEA ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc.

ตารางที่ 4.14 การทดสอบและเปรียบเทียบค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

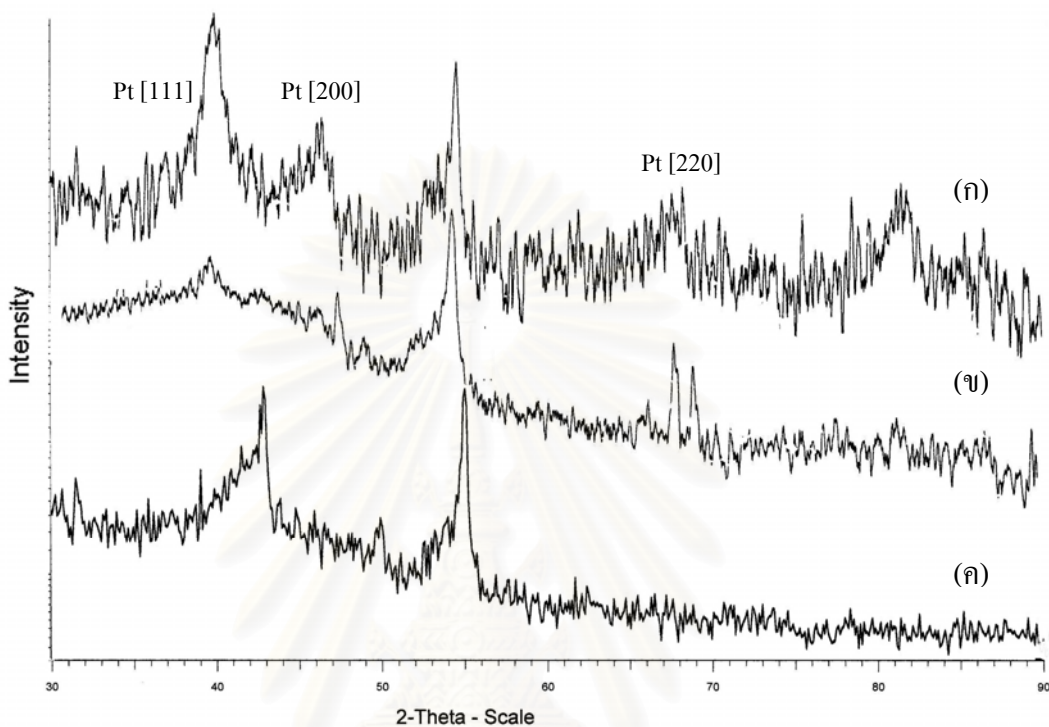
ชนิดของขั้วไฟฟ้า	ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ (Ohm-cm <sup>2</sup> )	ความต้านทานโอห์มมิก (Ohm-cm <sup>2</sup> )
Electrochem, Inc. (1 mg/cm <sup>2</sup> )	0.18	0.09
Pt/C (1 mg/cm <sup>2</sup> )	0.81	0.30
Pt/C (0.4 mg/cm <sup>2</sup> )	1.45	0.27
1:1 Pt-Co/C (0.4 mg/cm <sup>2</sup> )	0.20	0.20

รูปที่ 4.26 แสดงกราฟ Nyquist และ กราฟ Bode ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม วิเคราะห์โดยใช้ FRA ในช่วงความถี่ 10 mHz -10 kHz ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ ที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน 100 sccm แก๊สทั้งสองชนิดผ่านระบบให้ความชื้นก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงโดยมีความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส และความดันของแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ ค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ และความต้านทาน โอห์มมิกแสดงในตารางที่ 4.14 พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมเองนั้นมีค่าความต้านทาน โอห์มมิกประมาณ 0.20-0.30 ohm-cm<sup>2</sup> ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากใช้สารอิเล็กโทรไลต์และตัวรองรับชนิดเดียวกัน แต่มีค่าความต้านทานโอห์มมิกมากกว่าขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมเองนั้นใช้คาร์บอน Gigantic เป็นตัวรองรับ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. ใช้คาร์บอน Vulcan เป็นตัวรองรับ จึงทำให้ค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมนั้นมากกว่าขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. และเมื่อเรียงลำดับค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุของการใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ 0.4 mg/cm<sup>2</sup> Pt/C > 1 mg/cm<sup>2</sup> Pt/C > 1:1 Pt-Co/C > Electrochem, Inc. นั่นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1:1 Pt-Co/C สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่มีปริมาณของโลหะแพลทินัม 0.4 และ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แต่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับการทดสอบโพลาริเซชัน และสามารถยืนยันผลการทดลองได้จากตารางที่ 4.15 และรูปที่ 4.27

จากรูปที่ 4.27 และตารางที่ 4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าค่า Relative intensity ของ Pt [111] ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณแพลทินัมเท่ากัน เมื่อพิจารณาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และ



ตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc.



รูปที่ 4.27 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ของบริษัท Electrochem, Inc. ( $1 \text{ mg/cm}^2$ ) (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ ) (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1:1 Pt-Co/C ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ )

ตารางที่ 4.15 ผลการทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	Pt [111]		Pt [200]		Pt [220]	
	$I_{111} \%$	d-spacing	$I_{200} \%$	d-spacing	$I_{220} \%$	d-spacing
	(%)	( $\text{\AA}$ )	(%)	( $\text{\AA}$ )	(%)	( $\text{\AA}$ )
Electrochem, Inc. ( $1 \text{ mg/cm}^2$ )	56.57	2.26	39.61	1.96	3.82	1.39
Pt/C ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ )	31.51	2.26	25.87	1.91	42.63	1.68
1:1 Pt-Co/C ( $0.4 \text{ mg/cm}^2$ )	39.91	2.12	43.16	1.68	16.93	1.23

ตารางที่ 4.16 แสดงขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการทดสอบโดยใช้เทคนิค TEM และ EDX พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc. ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีระยะห่างระหว่างระนาบน้อยกว่า จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

ตารางที่ 4.16 ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการทดสอบโดยใช้เทคนิค TEM และ XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัม (นาโนเมตร)	
	TEM	XRD
Electrochem, Inc. (1 mg/cm <sup>2</sup> )	2.74	8.21
Pt/C (0.4 mg/cm <sup>2</sup> )	18.18	13.15
1:1 Pt-Co/C (0.4 mg/cm <sup>2</sup> )	24.07	45.36

หมายเหตุ ผลการวิเคราะห์จาก XRD คัดจาก Pt (111)

เมื่อเปรียบเทียบผลของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ Antolini และคณะ [33] พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของงานวิจัยนี้ต่ำกว่างานวิจัยของ Antolini ค่อนข้างมาก กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา 85:15 Pt-Co/C ของ Antolini สามารถให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ 500 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1:1 Pt-Co/C ของงานวิจัยนี้สามารถให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 11.25 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากใช้ตัวรองรับที่ใช้แตกต่างกัน คือในงานวิจัยของ Antolini ใช้ Vulcan เป็นตัวรองรับ ในขณะที่งานวิจัยนี้ใช้ Gigantic เป็นตัวรองรับ และในงานวิจัยของ Antolini สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่างานวิจัยนี้ค่อนข้างมาก ในส่วนของการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ใช้อุณหภูมิในการทำการทดสอบแตกต่างกันและตัวเร่งปฏิกิริยาของ Antolini มีปริมาณของโลหะแพลทินัม 20 %wt ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้มีปริมาณของโลหะแพลทินัม 10 %wt และเมื่อเปรียบเทียบผลงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ Xiong และคณะ [31] พบว่าอัตราส่วนโดยอะตอมที่เหมาะสมของงานวิจัยนี้สูงกว่างานวิจัยของ Xiong ค่อนข้างมาก กล่าวคือในงานวิจัยของ Xiong สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ได้ที่อัตราส่วนโดยอะตอม 1:7 ในขณะที่งานวิจัยนี้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ได้ที่อัตราส่วนโดยอะตอม 1:1 เนื่องจากในงานวิจัยของ Xiong นั้นเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีปริมาณแพลทินัม 20%wt Pt/C ด้วยการรีดิวซ์

ด้วยโซเดียมฟอร์มเมต (FCOONa) ที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 70 องศาเซลเซียส ใน Aqueous medium จึงทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีขนาดเล็ก จึงทำให้มีพื้นที่ผิวของโลหะแพลทินัมที่ใช้ในการเกิดการรวมตัวเป็นโลหะผสมกับโลหะโคบอลต์มากจึงสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอมต่ำกว่างานวิจัยนี้ค่อนข้างมาก



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 2 วิธีคือ วิธีคอลลอยด์ และวิธีการแพร่ซึม เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีในทางการค้า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีคอลลอยด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม พบว่าวิธีคอลลอยด์จะมีราคาถูกกว่าอื่น ๆ เจือปนอยู่ค่อนข้างมาก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมมีราคาถูกใกล้เคียงกับของบริษัท Electrochem, Inc. เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีคอลลอยด์มีวิธีการเตรียมค่อนข้างยุ่งยาก ใช้เวลาในการเตรียมค่อนข้างนาน เกิดการสูญเสียของโลหะแพลทินัมเมื่อเทียบกับปริมาณของโลหะแพลทินัมเริ่มต้นค่อนข้างมาก และไม่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการแพร่ซึมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

การหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เหมาะสมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จะนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของแพลทินัมนั้น ใช้การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้การทดสอบ โพลาริเซชัน และความต้านทานเชิงซ้อน โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 100 sccm ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าของบริษัท Electrochem, Inc. ที่มีปริมาณของโลหะแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นขั้วแอโนดและใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมเป็นขั้วแคโทด พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ใช้ปริมาณโลหะแพลทินัม 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ยังคงสามารถให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้าที่ใช้ปริมาณโลหะแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะแพลทินัม 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ไปใช้ในการเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมต่อไป โดยโลหะผสมที่ศึกษา ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม โดยภาวะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิในการเผา 900 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 90 นาที และอัตราส่วน โดยอะตอม

ระหว่างโลหะแพลทินัมกับโลหะโคบอลต์ที่ 1:1 ซึ่งทำให้ได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 11.25 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการรีดิวซ์ด้วยสารเคมี เพราะจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนนั้นจะขึ้นกับขนาดของโลหะแพลทินัม



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## รายการอ้างอิง

1. สุกัญญา ทองคำ, ผลของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547, pp 2.
2. Wolf, V., Hubert, A.G., and Arnold, L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, Vol. 2: Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 2003, pp. 444-453.
3. Jalan, V.M., and Taylor, E.J., Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid, Journal of the electrochemical society, 130 (1983), pp. 2299.
4. Fuel cell (On-line). Available from: <http://education.yahoo.com/reference/encyclopedia/entry?id=18026> [2005, October 20]
5. เซลล์เชื้อเพลิง(ออนไลน์). แหล่งที่มา: <http://www2.nstda.or.th/pr/press/fuel/> [2548, ตุลาคม 20]
6. เซลล์เชื้อเพลิง(ออนไลน์). แหล่งที่มา: <http://www.wikipedia.com> [2548, ตุลาคม 20]
7. Kordesch, K., and Simader, G. Fuel cells and their applications. New York: VCH Publishers, 1996
8. Larminie, J., and Dick, A. Fuel cell systems explained. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
9. Mennola, T. Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells. Master's Thesis, Department of Engineering Physics and Mathematics Helsinki University of Technology, 2000.
10. Electrolyte (On-line). Available from: <http://students.bath.ac.uk/en2dg/Fuelcell.htm> [2005, October 20]
11. เทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, มหาวิทยาลัย และ นโยบายพลังงานแห่งชาติ, สำนักงานคณะกรรมการ เอกสารประกอบการประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, 21 มีนาคม 2543 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
12. Appleby, A.J., and Foulkes, F.R. Fuel cell handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
13. Terrance, W. Dynamic Electrochemistry Transport, and Mechanistic Insight, Proceedings of the fuel cell technology workshop, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 2000.

14. Wolf, V., Hubert, A.G., and Arnold L. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 1: Fundamentals and survey of systems. New York: John Willey & Sons, 2003.
15. เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ, เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า, พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
16. Wood, D.L., Yi, J.S., and Nguyen, T.V. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells, Electrochimica Acta, 43 (1998), pp. 3795-3809.
17. Electrochemical impedance spectroscopy (On-line). Available from:  
<http://www.ecochemie.nl/> [2005, November 20]
18. Electrochemical Impedance Spectroscopy Theory: A Primer (On-line). Available from:  
[http://www.gamry.com/App\\_Notes/EIS\\_Primer/EIS\\_Primer.htm](http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm) [2005, November 20]
19. Foulkes, F.R., Fuel cell handbook (fifth edition). New York: Van Nostrand Reinhold, 2000
20. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (ออนไลน์). แหล่งที่มา:  
<http://202.29.15.135/chemistry/lesson.php?less=5&page=21> [2005, November 28]
21. Catalysts (On-line). Available from:  
<http://education.yahoo.com/referenca/encyclopedia/entry?id=8935> [2005, November 28]
22. Charles, N.S., Heterogeneous catalysis in industrial practice (second edition). New York: McGraw Hill, 1991
23. วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, คະຕະໂລຈິສแบบเฮเทอโรโรจีเนียส – หลักทฤษฎีและการประยุกต์, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
24. Geus, J.W., Production and thermal pretreatment of supported catalysts. Amsterdam: Elsevier, 1983, pp.1-33.
25. Wolf, V., Hubert, A.G., and Arnold, L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, Vol. 2: Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 2003, pp. 509.
26. Ralph, T.R., and Hogarth, M.P. Catalysis for low temperature fuel cells Part I: The cathode challenges. Platinum metals Reviews. 49 (2002), pp. 3-14.
27. Kim, K., Electrochemical oxygen technology. New York: John Willey & Sons, 1992
28. Ryan, O., Suk-Won, C., Whitney, C., and Fritz, B. Fuel cell fundamentals. New York: John Willey & Sons, 2006

29. ปารเมศ ชุติมา, การออกแบบการทดลองเชิงวิศวกรรม, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545
30. Arico, A.S., Shukla, A.K., Kim, H., Park, s., Min, M., and Antonucci, V., An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen, Applied surface science. 172 (2001), pp. 33-40.
31. Xiong, L., Kannan, A.M., and Manthiram A., Pt–M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells, Electrochemistry Communications, 4 (2002), pp. 898–903.
32. Salgado, J.R.C., Antolini, E. and Gonzalea, E.R., Carbon supported Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> electrocatalyst prepared by the formic acid method for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, Journal of power sources (2004), *In Press, Corrected Proof*.
33. Antolini, E., Salgado, J.R.C., Giz, M.J. and Gonzalez, E.R., Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells, International journal of hydrogen energy. 30 (2005), pp. 1213-1220.
34. วินิตย์ บุญเทียร, ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547
35. Lipkowsky, J., and Ross, P.N. Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 1998
36. Shukla, A.K., Neergat, M., Bera, P., Jayaram V., and Hegde, M.S., An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cell, Journal of electroanalytical chemistry. 504 (2001), pp. 111-119.
37. Wolf, V., Hubert, A.G., and Arnold, L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, Vol. 2: Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 2003
38. Tian, J.H., Wang, F.B., Shan, ZH.Q., Wang, R.j., and Zhang, J.Y., Effect of preparation of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells, Journal of applied electrochemistry. 34 (2004), pp. 461-467.
39. Atomic size (On-line). Available from:  
[http://dl.clackamas.cc.or.us/ch104-07/atomic\\_size.htm](http://dl.clackamas.cc.or.us/ch104-07/atomic_size.htm) [2006, April 14]
40. Stonehart, P., Surface interactions affecting quasi-equilibrium adsorption, Electrochimica Acta, 15 (1970), pp.1853-1864.
41. Douglas C., Design and Analysis of Experiments, New York: John Wiley & Sons, 2001.

42. Herron, M.E., Doyle, S.E., Pizzini, S., Roberts, K.J., Robinson, J., Hards, G., and Walsh, F.C., In situ studies of a dispersed platinum on carbon electrode using X-ray absorption spectroscopy, Journal of electroanalytical chemistry, 324 (1992), pp. 243-358.
43. Myoung-ki, M., Jihoon, C., Kyuwoong, C., and Hasuck, K., Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell, Electrochimica Acta, 45 (2000), pp. 4211-4217.
44. Yoshitake, H., and Iwasawa, Y., Electronic metal support interaction in Pt catalysts under deuterium ethane reaction conditions and the microscopic nature of the active sites, Journal of Phys chem, 96 (1992), pp.1329-1334.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ก

## การคำนวณปริมาณแพลทินัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

การหาปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า ทำโดยนำพื้นที่ใต้กราฟของพีคแพลทินัมทั้งหมดมารวมกัน และคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก โดยการคำนวณปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า ทำโดยการนำร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX คูณด้วยน้ำหนักของชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในสมการ

$$Pt \text{ loading} = \frac{(\% Pt)(CL)_{actual}}{(A)(100)} \quad (ก.1)$$

โดยที่ Pt loading คือ ปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

%Pt คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX

$(CL)_{actual}$  คือ น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัม)

A คือ พื้นที่ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางเซนติเมตร) ในที่นี้คือ 5 ตารางเซนติเมตร

โดยข้อมูลการคำนวณปริมาณแพลทินัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX แสดงในตารางที่ ก.1

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการคำนวณปริมาณแพลทินัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

ปริมาณโลหะแพลทินัมที่ ต้องการ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	น้ำหนักกระดาษ คาร์บอนก่อนพิมพ์ (มิลลิกรัม)	น้ำหนักกระดาษ คาร์บอนหลังพิมพ์ (มิลลิกรัม)	น้ำหนักของชั้นตัวเร่ง ปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัม)	ร้อยละโดยน้ำหนักของ แพลทินัม (%)	ปริมาณของแพลทินัม บนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	เฉลี่ย
0.4	63.4	90.6	27.2	8.55	0.47	0.47
				8.28	0.45	
				9.11	0.50	
0.7	61.6	90.1	28.5	12.06	0.69	0.74
				12.95	0.74	
				14.01	0.80	
1	62.9	95.9	33.0	16.22	1.07	1.16
				17.45	1.15	
				18.96	1.25	

## ภาคผนวก ข

## ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction

การคำนวณขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการวิเคราะห์ X-rays diffraction สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer Equation

$$L = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (\text{ข.1})$$

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

การคำนวณ Relative intensity ของ Diffraction peak ของโลหะแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบต่าง ๆ บนพื้นผิวจากการวิเคราะห์ X-rays diffraction สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$I_{hkl} \% = \frac{I_{hkl}}{I_{111} + I_{200} + I_{220}} * 100 \quad (\text{ข.2})$$

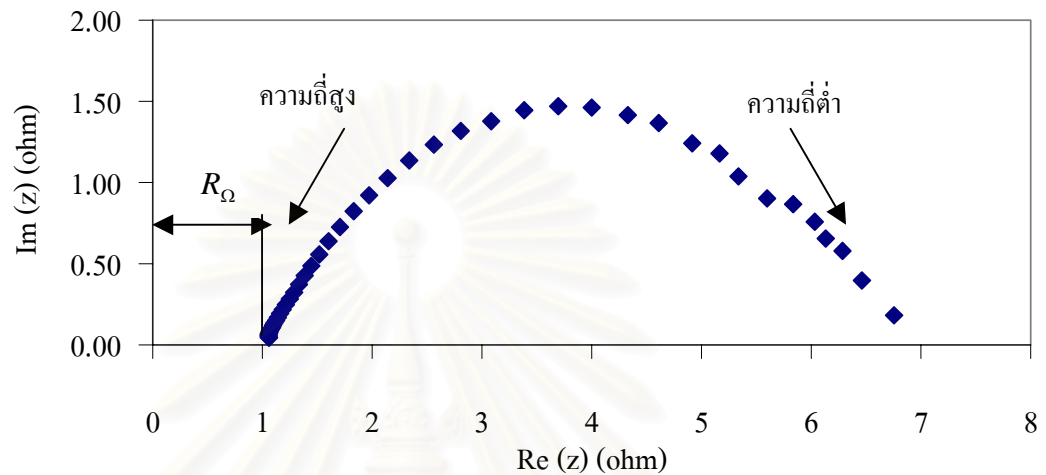
เมื่อ $I_{hkl} \%$	คือ ค่า Relative intensity (%)
$I_{111}$	คือ ความเข้มของพีคที่มีการจัดเรียงตัวแบบ 111
$I_{200}$	คือ ความเข้มของพีคที่มีการจัดเรียงตัวแบบ 200
$I_{220}$	คือ ความเข้มของพีคที่มีการจัดเรียงตัวแบบ 220

ตาราง ข.1 ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	Pt (111)				Pt (200)			Pt (220)		
	2 $\theta$	d-Spacing	ความเข้มของพีค	$\beta_{2\theta}$	2 $\theta$	d-Spacing	ความเข้มของพีค	2 $\theta$	d-Spacing	ความเข้มของพีค
	(องศา)	(Å <sup>o</sup> )	(Counts/Sec)	(เรเดียน)	(องศา)	(Å <sup>o</sup> )	(Counts/Sec)	(องศา)	(Å <sup>o</sup> )	(Counts/Sec)
20 %wt Pt/C (Electrochem,Inc.)	39.80	2.26	97.70	1.03	46.30	1.96	68.40	67.56	1.39	6.60
10 %wt Pt/C	39.82	2.26	238.00	0.64	47.56	1.91	195.40	54.47	1.68	322.00
1:1 Pt-Cr/C (T900t120)	40.42	2.23	111.00	0.93	46.94	1.93	74.20	68.82	1.36	44.10
1:1 Pt-Co/C (T900t120)	42.08	2.15	206.30	0.12	49.30	1.85	140.90	71.60	1.32	105.00
1:1 Pt-Co/C (T700t120)	40.72	2.21	239.20	0.12	53.40	1.71	161.70	72.88	1.30	92.10
1:1 Pt-Co/C (T900t60)	41.16	2.19	174.60	0.31	54.32	1.69	201.30	72.90	1.16	21.40
1:1 Pt-Co/C (T900t90)	42.64	2.12	255.50	0.19	54.54	1.68	276.30	77.92	1.23	108.40

## ภาคผนวก ค

## การคำนวณความต้านทานจากการทดสอบความต้านทานเชิงซ้อน



รูปที่ ค.1 กราฟ Nyquist จากการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ค่าความต่างศักย์ 0.7 โวลต์

การหาค่าความต้านทาน โอห์มมิก ( $R_{\Omega}$ ) สามารถหาได้จากกราฟ Nyquist โดยหาค่าตัดแกนอนที่บริเวณความถี่สูง ในส่วนของค่าความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ โดยในทางทฤษฎีสามารถหาได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางของส่วนโค้งครึ่งวงกลม แต่ในกรณีนี้จะเห็นว่าที่บริเวณความถี่ต่ำ กราฟที่ได้ไม่โค้งลงมาตัดกับเส้นแกนอน ดังนั้นจึงได้นำวิธี Karmers-Konig Transform เข้ามาใช้ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$R_{ct} = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \left[\frac{Z''(x)}{x}\right] dx \approx \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \left[\frac{Z''(x)}{x}\right] dx \quad (\text{ค.1})$$

โดยที่ $R_{ct}$	คือ ความต้านทานเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ (โอห์ม)
$Z''(x)$	คือ ค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพที่ความถี่ใดๆ (โอห์ม)
$x$	คือ ความถี่ (เฮิรตซ์)

จากการคำนวณ โดยการหาพื้นที่ใต้กราฟที่พล็อตระหว่าง  $[Z''(x)/x]$  กับ  $x$  จะได้ค่า  $R_{ct}$



## ภาคผนวก ง

การออกแบบการทดลองแบบ  $2^k$  แฟกทอเรียล

## 1. การเข้ารหัสตัวแปร (Code unit)

การเข้ารหัสตัวแปรแต่ละตัวสามารถทำได้โดยใช้สมการดังนี้

$$x_1 = \frac{T - (T_{low} + T_{high})/2}{(T_{high} - T_{low})/2} \quad (ง-1)$$

โดยที่ $X_1$	คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสแทนอุณหภูมิในการแคลซิเนชัน
$T$	คือ อุณหภูมิในการแคลซิเนชัน (องศาเซลเซียส)
$T_{low}$	คือ อุณหภูมิในการแคลซิเนชันที่ต่ำ (ในที่นี้คือ 700 องศาเซลเซียส)
$T_{high}$	คือ อุณหภูมิในการแคลซิเนชันที่สูง (ในที่นี้คือ 900 องศาเซลเซียส)

$$x_2 = \frac{t - (t_{low} + t_{high})/2}{(t_{high} - t_{low})/2} \quad (ง-2)$$

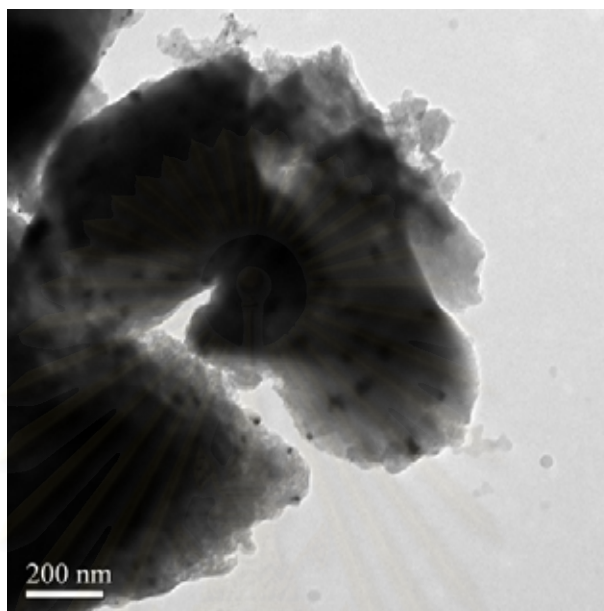
โดยที่ $X_2$	คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสแทนระยะเวลาในการแคลซิเนชัน
$t$	คือ ระยะเวลาในการแคลซิเนชัน (องศาเซลเซียส)
$t_{low}$	คือ ระยะเวลาในการแคลซิเนชันที่ต่ำ (ในที่นี้คือ 60 นาที)
$t_{high}$	คือ ระยะเวลาในการแคลซิเนชันที่สูง (ในที่นี้คือ 120 นาที)

$$x_3 = \frac{a - (a_{low} + a_{high})/2}{(a_{high} - a_{low})/2} \quad (ง-3)$$

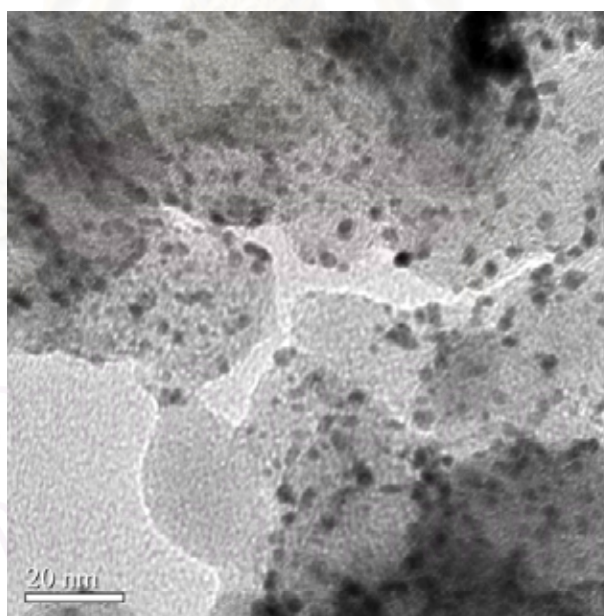
โดยที่ $X_3$	คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสแทนอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์
$a$	คือ อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์
$a_{low}$	คือ อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์ที่ต่ำ (ในที่นี้คือ 1)
$a_{high}$	คือ อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์ที่สูง (ในที่นี้คือ 5)

## ภาคผนวก จ

ภาพถ่าย Transmission electron microgram

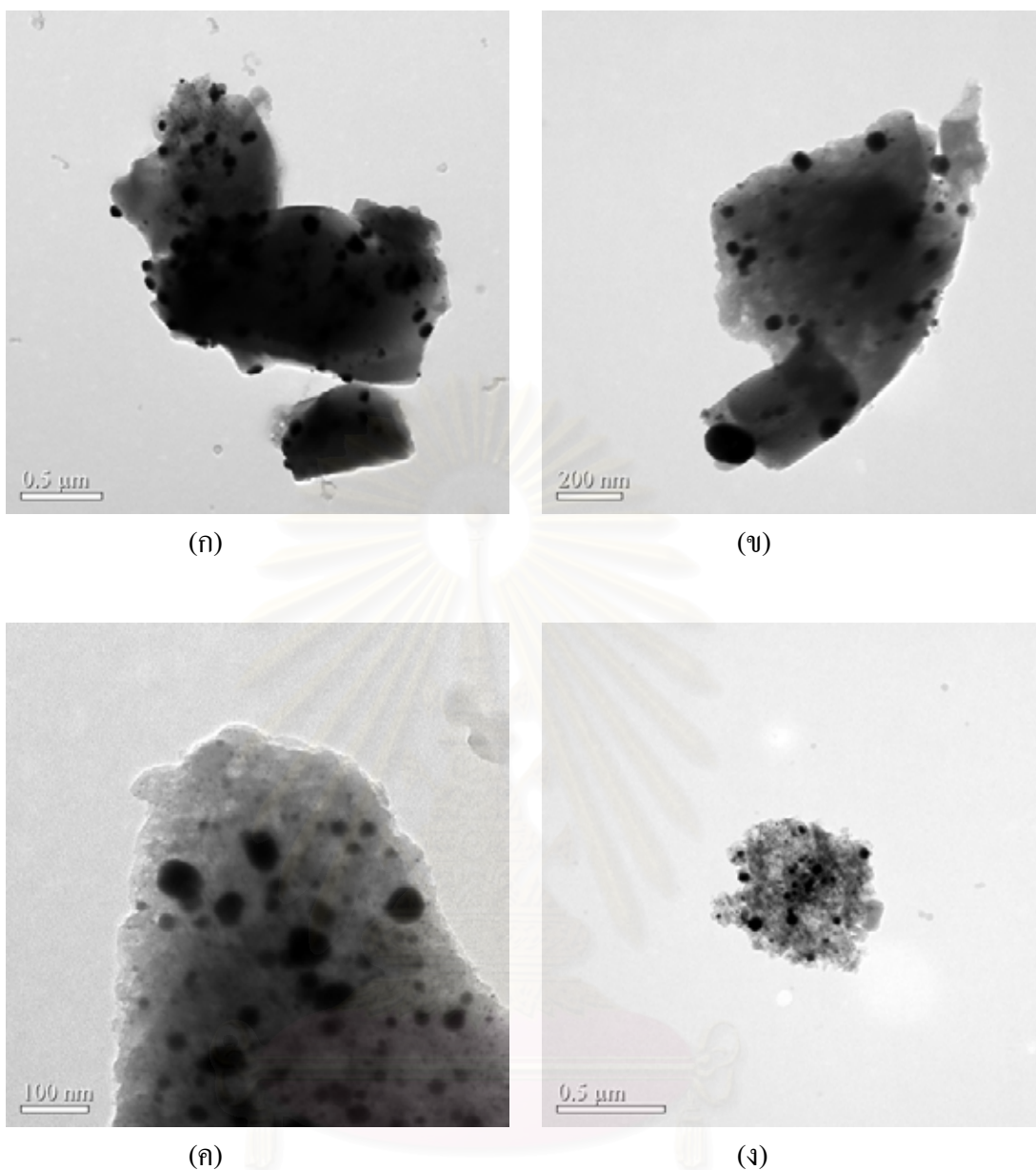


(ก)



(ข)

รูปที่ จ.1 ภาพถ่าย Transmission electron microgram (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา P/C (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา  
ของบริษัท Electrochem, Inc.



รูปที่ จ.2 ภาพถ่าย Transmission electron microgram ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์  
 (ก) อุณหภูมิในการเผา 700 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 120 นาที (ข) อุณหภูมิใน  
 การเผา 900 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 120 นาที (ค) อุณหภูมิในการเผา 900  
 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 90 นาที (ง) อุณหภูมิในการเผา 900 องศาเซลเซียส  
 ระยะเวลาในการเผา 60 นาที

ตารางที่ ๓.1 ผลการทดสอบ โพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

E	Electrochem, Inc. (1 mg/cm <sup>2</sup> )				Pt/C (1 mg/cm <sup>2</sup> )				Pt/C (0.7 mg/cm <sup>2</sup> )				Pt/C (0.4 mg/cm <sup>2</sup> )			
	j		P		j		P		j		P		j		P	
(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )		(Watt/cm <sup>2</sup> )		(mA/cm <sup>2</sup> )		(Watt/cm <sup>2</sup> )		(mA/cm <sup>2</sup> )		(Watt/cm <sup>2</sup> )		(mA/cm <sup>2</sup> )		(Watt/cm <sup>2</sup> )	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
	0.95	0.08	0.00	0.07	0.00											
0.9	0.45	0.029	0.40	0.26	0.34	0.07	0.31	0.06	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.04	0.08	0.04
0.85	1.26	1.24	1.07	1.06	0.49	0.40	0.42	0.34	0.92	0.03	0.78	0.26	0.41	0.16	0.35	0.14
0.8	3.39	3.79	2.72	3.03	1.62	1.87	1.30	1.50	2.21	0.76	1.77	0.61	2.01	0.43	1.61	0.34
0.75	7.42	6.35	5.56	4.76	4.43	4.29	3.32	3.22	4.60	3.46	3.45	2.59	4.26	2.97	3.19	2.22
0.7	12.84	11.98	8.99	8.39	8.93	8.17	6.25	5.72	8.34	10.56	5.84	7.39	7.55	4.54	5.29	3.18
0.6	33.57	30.99	20.14	18.59	22.03	19.36	13.22	11.62	19.06	23.14	11.43	13.88	16.30	14.84	9.78	8.90
0.5	68.21	61.55	31.61	30.78	33.34	32.06	16.67	16.03	31.17	37.78	15.59	18.89	26.20	22.99	13.10	11.50
0.4	100.41	97.89	40.16	39.16	44.59	43.57	17.84	17.43	42.64	52.19	17.06	20.88	36.77	31.40	14.71	12.56
0.3	145.83	143.70	43.75	43.11	59.16	59.16	17.75	17.75	54.09	66.55	16.23	19.97	48.24	39.77	14.47	11.93
0.2					82.26	82.26	16.45	16.45	65.83	81.02	13.17	16.20	59.63	48.73	11.93	9.75
0.1					100.08	111.95	10.01	11.20	78.22	86.83	7.82	8.68	60.13	63.08	6.01	6.31

ข้อมูลการทดลอง

ภาคผนวก ๓

ตารางที่ ๒.2 ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม

ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา			ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ					
	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	ระยะเวลาในการเผา (นาที)	อัตราส่วนโดยอะตอม (Pt:M)	0.8 โวลต์		0.7 โวลต์		0.6 โวลต์	
				ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
Pt-Cr/C	900	60	1:1	0.41	0.09	1.48	1.90	6.58	1.06
			1:5	0.12	0.10	1.42	1.47	2.42	2.48
		120	1:1	0.05	4.47	3.61	3.73	3.66	7.42
			1:5	0.62	0.00	1.90	1.94	3.38	3.43
Pt-Co/C	900	60	1:1	2.30	0.12	8.11	8.08	17.94	9.97
			1:5	0.08	0.08	0.71	0.56	2.85	2.25
		120	1:1	4.11	2.13	9.64	11.49	23.83	22.41
			1:5	0.23	0.22	0.91	1.15	2.12	2.72
	700	60	1:1	0.88	0.63	5.15	5.50	11.76	12.99
			1:5	0.48	0.19	0.69	0.42	0.77	0.81
		120	1:1	0.44	0.30	3.59	4.61	8.46	10.44
			1:5	0.01	0.19	0.48	0.42	1.59	0.81
	800	90	1:3	2.14	2.11	4.58	4.66	6.24	6.59



ตารางที่ ๓.2 (ต่อ) ผลการทดสอบโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม

ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา			ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ					
	อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	ระยะเวลาในการเผา (นาที)	อัตราส่วนโดยอะตอม (Pt:M)	0.8 โวลต์		0.7 โวลต์		0.6 โวลต์	
				ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
Pt-Co/C	658.6	90	1:3	0.14	0.14	1.29	1.25	3.33	3.32
	800	47.58	1:3	0.12	0.59	1.93	1.61	7.49	7.30
	800	90	1:0.17	0.90	1.06	4.85	4.98	13.90	13.92
	800	90	1:5.83	0.09	0.07	0.25	0.24	1.11	0.31
	800	132.42	1:3	0.20	0.16	1.21	1.25	3.18	3.15
	941.4	90	1:3	0.05	0.03	3.61	2.84	3.66	3.58

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวชนนิกานต์ เล็กขาว เกิดวันที่ 28 พฤศจิกายน 2523 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสตรีรัตนบุรี จังหวัดนนทบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2546



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย