

บทที่ 3

ผลและการอภิปรายผลการวิจัย

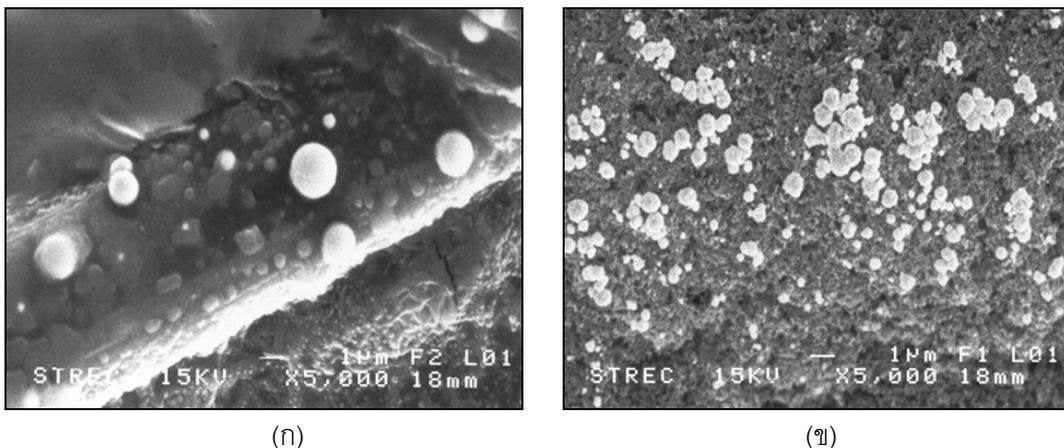
3.1 ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

3.1.1 ผลการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

3.1.1.1 ผลของชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

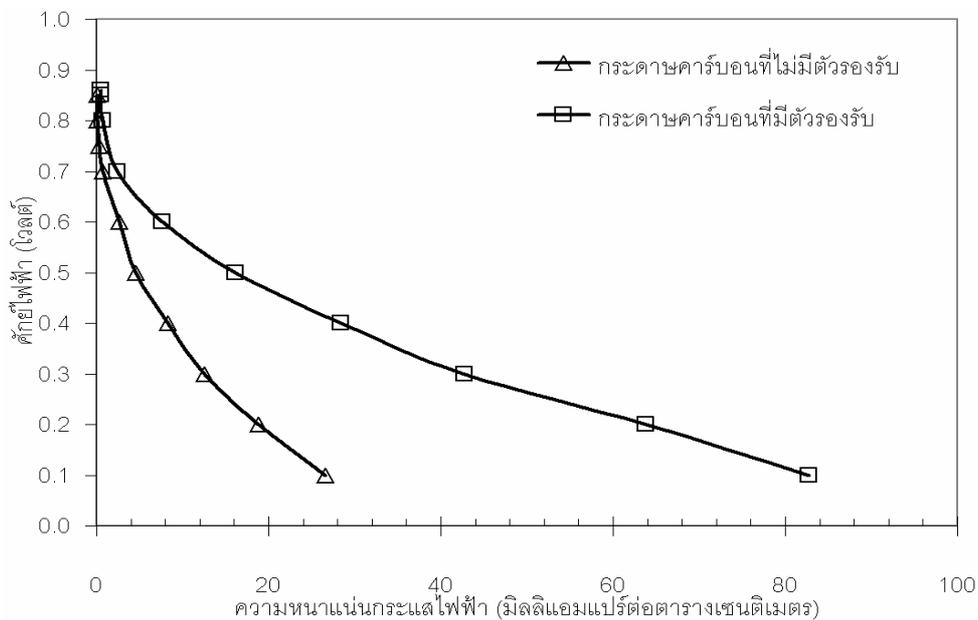
การศึกษาผลของชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ผงคาร์บอนวัลแคน (Vulcan XC-72) ที่ปริมาณ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร อัตราส่วนระหว่างผงคาร์บอนกับพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) เท่ากับ 70:30 เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวรองรับบนพื้นผิวกระดาษคาร์บอน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า ภาวะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวทั้ง 2 แบบ คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลทินิก ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้อง

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ภาพถ่าย SEM (x 5000) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบน (ก) ผิวกระดาษคาร์บอนที่ไม่มีชั้นรองรับ และ (ข) ผิวหน้ากระดาษคาร์บอนที่มีชั้นรองรับ

จากรูปที่ 3.1(ก) พบว่าอนุภาคแพลทินัมที่พอกพูนได้บนกระดาษคาร์บอนที่ไม่มีชั้นรองรับมีการยึดเกาะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนเส้นใยของกระดาษคาร์บอนโดยตรง แต่มีการกระจายตัวที่ไม่ทั่วถึงเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคแพลทินัมที่พอกพูนได้บนกระดาษคาร์บอนที่มีผงคาร์บอนเป็นตัวรองรับ (รูปที่ 3.1(ข)) และเมื่อนำไปทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเปรียบเทียบระหว่างเอ็มอีเอทีที่ประกอบจากขั้วอิเล็กโทรดที่ไม่มีชั้นตัวรองรับกับขั้วอิเล็กโทรดที่มีการพาดชั้นรองรับผงคาร์บอนก่อนการพอกพูนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแบบชนิดเซลล์เดี่ยว โดยให้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้เป็นขั้วแคโทด และขั้วอิเล็กโทรด ไทโรดทางการค้าจากบริษัท Electrochem, Inc. ที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรเป็นขั้วแอโนด ที่ภาวะการทำงานของอุณหภูมิเซลล์ 60 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่ภาวะมาตรฐาน ที่ความดันแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ แสดงผลได้ดังรูปที่ 3.2



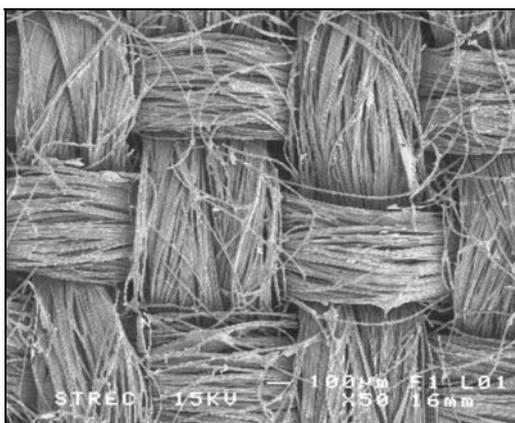
รูปที่ 3.2 กราฟโพลาริเซชันของเอ็มอีเอทีที่เตรียมจากขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรบนกระดาษคาร์บอนที่ไม่มีชั้นรองรับและมีชั้นรองรับ

จากการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในรูปที่ 3.2 ซึ่งแสดงกราฟโพลาริเซชันของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนพื้นผิวที่มีผงคาร์บอนเป็นชั้นรองรับเปรียบเทียบกับของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ไม่มีชั้นรองรับที่เป็นผงคาร์บอน พบว่าขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนพื้นผิวที่มีผงคาร์บอนจะให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่สูงกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจากสมบัติในการเป็นตัวรองรับของผงคาร์บอนที่มี

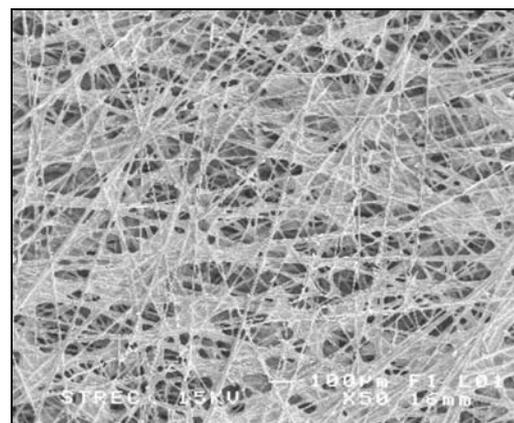
ความพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง (Mizuhata 2004) จึงสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น นอกจากนี้ชั้นแก๊สแพร์ที่ทำหน้าที่รองรับผงคาร์บอนก็มีส่วนสำคัญเช่นกัน เพราะเป็นตัวกำหนดทิศทางการไหลและความสม่ำเสมอของแก๊สเชื้อเพลิงที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถช่วยเสริมให้การกระจายกระแสไฟฟ้าเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ บริเวณชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน โดยทั่วไปชั้นแก๊สแพร์จะนิยมใช้เส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) เป็นวัสดุหลัก เนื่องจากมีความพรุนสูงและนำกระแสไฟฟ้าได้ดี ซึ่งในทางการค้ามี 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) และผ้าคาร์บอน (Carbon cloth)

3.1.1.2 ผลของชั้นแก๊สแพร์

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของกระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนที่จะนำไปใช้เตรียมเป็นชั้นแก๊สแพร์โดยใช้ไมโครมิเตอร์ (Micrometer) วัดความหนาของกระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนก่อนที่จะนำไปใช้เตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลจากการวัดความหนาของกระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนที่ยังไม่ผ่านการใช้งานใดๆ ด้วยไมโครมิเตอร์พบว่ากระดาษคาร์บอนมีความหนา 208 ไมโครเมตร และผ้าคาร์บอนมีความหนา 365 ไมโครเมตร ซึ่งหนากว่ากระดาษคาร์บอนถึงเกือบ 2 เท่า ถึงแม้ว่าความหนาจะมีผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและการแพร่ผ่านของแก๊ส แต่เมื่อเปรียบเทียบความพรุนและความเป็นเส้นใยของกระดาษคาร์บอนกับผ้าคาร์บอน จากภาพถ่ายพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 50 เท่า ในรูปที่ 3.3 และภาพถ่ายแสดงภาพตัดขวาง (Cross-section) ที่กำลังขยาย 300 เท่า ดังรูปที่ 3.4 จะพบว่าผ้าคาร์บอนมีความพรุนและมีความเป็นเส้นใยที่เหมาะสมกว่ากระดาษคาร์บอน ส่งผลให้มีพื้นที่รองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่าและมีการซึมผ่านของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ของการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเคลื่อนที่ได้ดีกว่าการเตรียมบนกระดาษคาร์บอน (Jiabin 2006)

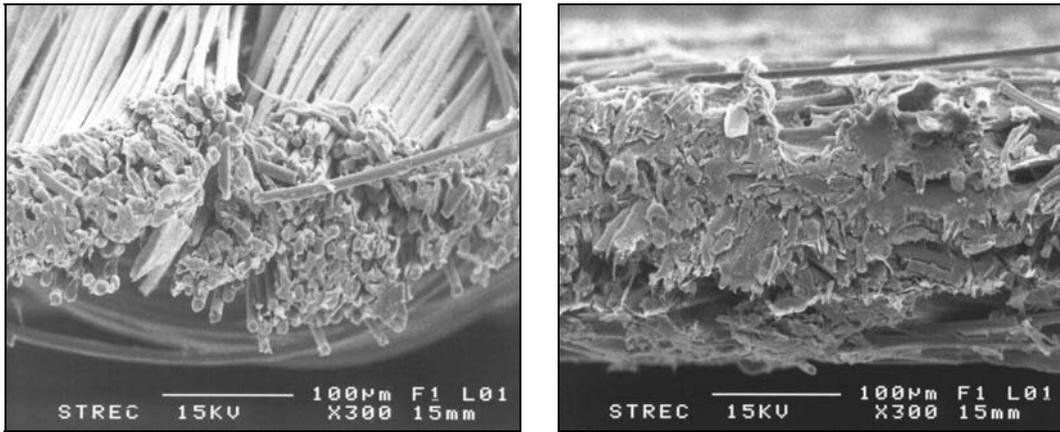


(ก)



(ข)

รูปที่ 3.3 ภาพถ่าย SEM (x 50) ของพื้นผิว (ก) ผ้าคาร์บอน และ (ข) กระดาษคาร์บอน



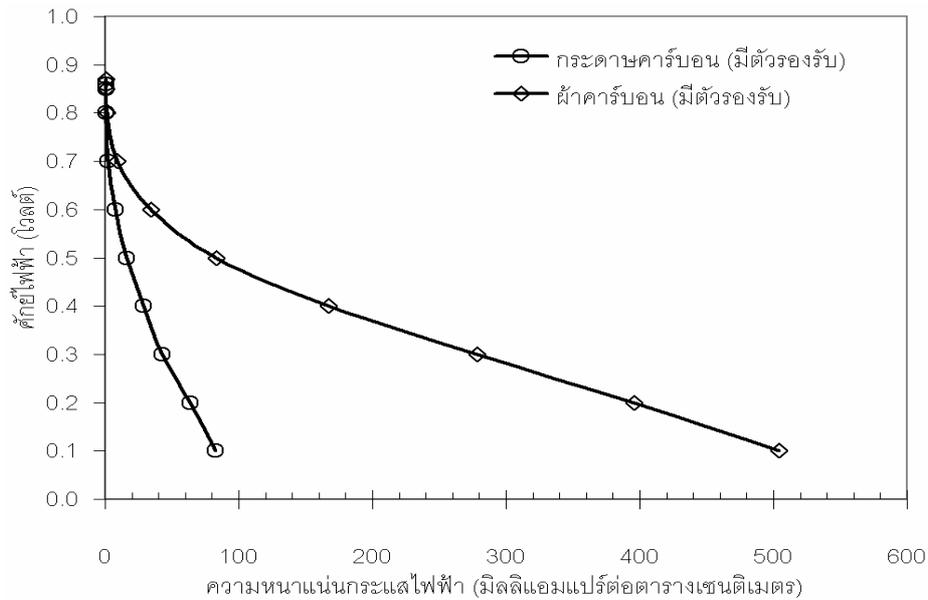
(ก)

(ข)

รูปที่ 3.4 ภาพถ่าย SEM (x 300) แสดงภาพตัดขวาง (Cross-section) ของ

(ก) ผ้าคาร์บอน และ (ข) กระดาษคาร์บอน

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อใช้กระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ จะศึกษาในภาวะที่มีชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผงคาร์บอนและควบคุมภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้คงที่เหมือนกัน คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และใช้สารละลายไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลตินิก ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้อง ผลการทดสอบพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนชั้นแก๊สแพร่ที่เป็นผ้าคาร์บอนจะให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่าและมีการจัดการน้ำที่ดีกว่าการเตรียมบนกระดาษคาร์บอน ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนจากกราฟในส่วนของโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang (Wang, 2007) ดังนั้น ในขั้นตอนการศึกษาต่อไปจึงใช้ผ้าคาร์บอนที่มีชั้นรองรับเป็นผงคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่เพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 3.5 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอ็มอีเอทีเตรียมจากซั้วอิเล็กโทรดต่างชนิดกันที่พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร บนชั้นแก๊สแพร่ที่แตกต่างกัน

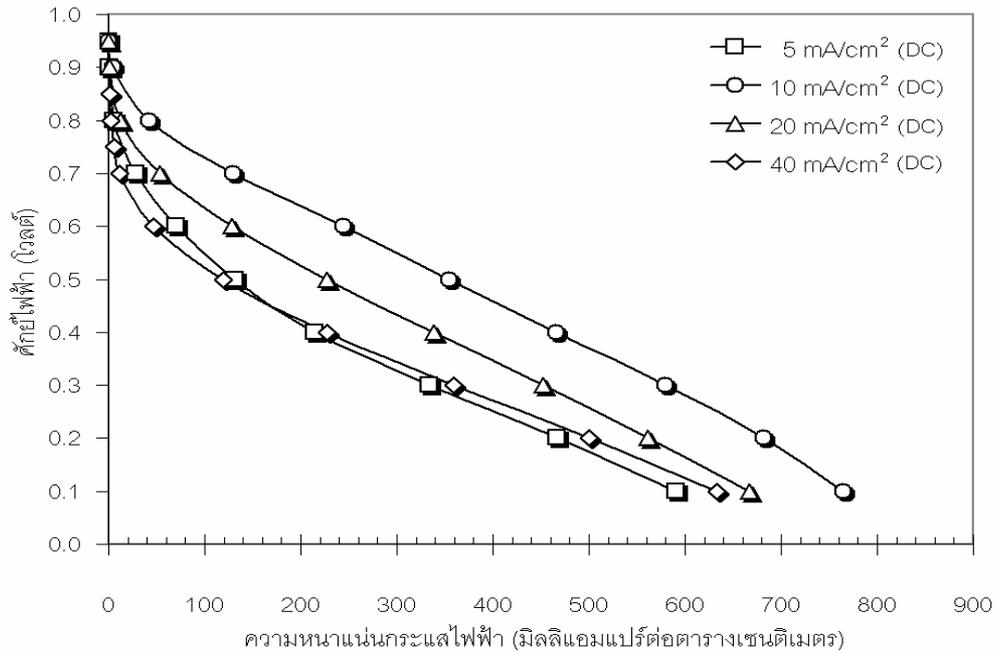
3.1.1.3 ผลการศึกษารูปแบบของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่

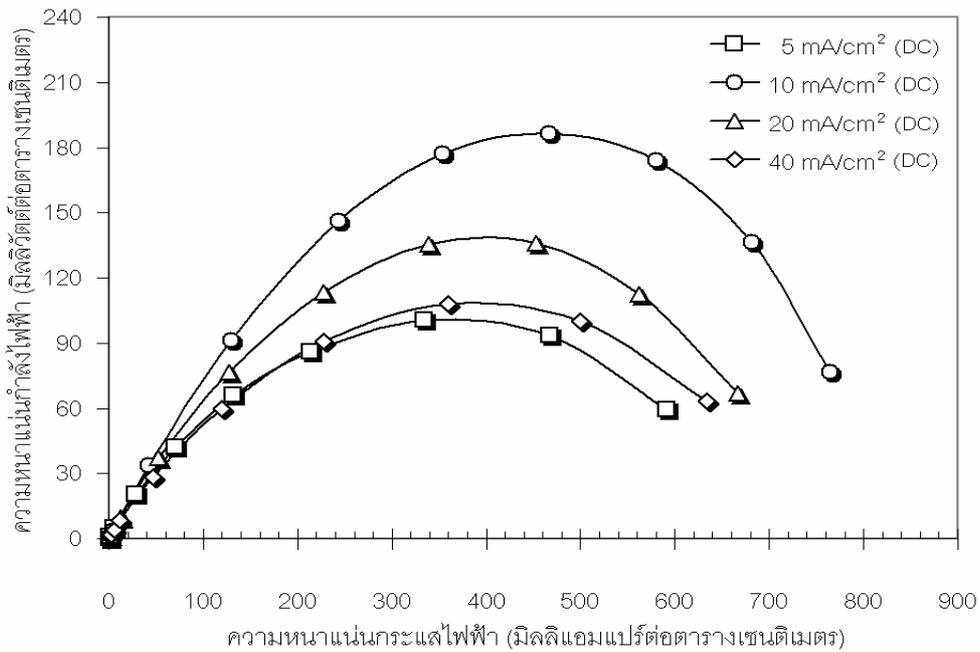
ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะศึกษาในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5-20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยจะควบคุมให้ประจุไฟฟ้ามีค่าเท่ากันทุกระบบคือ 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า และความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 3.6 และรูปที่ 3.7 ตามลำดับ พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างเห็นได้ชัด โดยเอ็มอีเอทีเตรียมจากซั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงสุดโดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 243.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า 146.28 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ในขณะที่การใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 40 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำสุดคือ 47.06 มิลลิ

แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า 28.24 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน ดังสรุปในตารางที่ 3.1 โดยรูปที่ 3.8 แสดงถึงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ



รูปที่ 3.6 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอ็มอีเอที่เตรียมจากขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเอมีอีเอซีที่เตรียมจากซีวอีเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

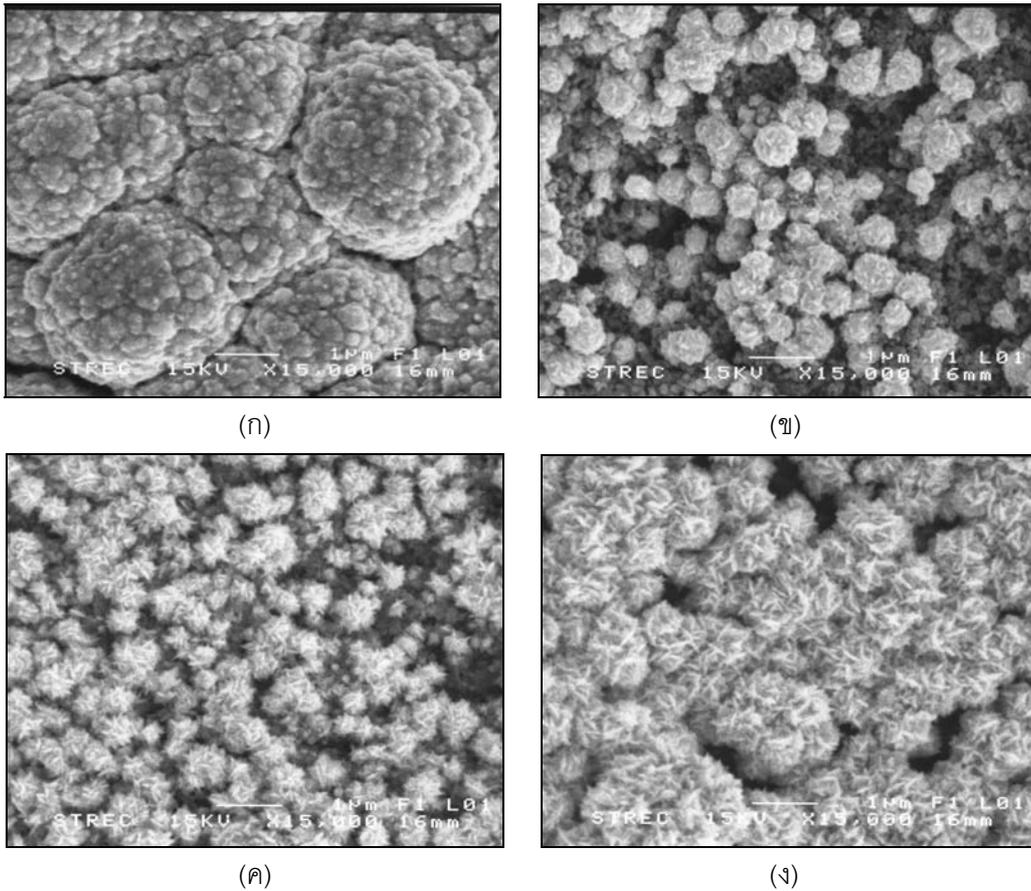
ตารางที่ 3.1 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศักยภาพไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ของซีวอีเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ในการพอกพูน (มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)	สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (ที่ศักยภาพไฟฟ้า 0.6 โวลต์)	
	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมป์ต่อ ตารางเซนติเมตร)	ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (มิลลิวัตต์ต่อ ตารางเซนติเมตร)
5	70.20	42.12
10	243.80	146.28
20	127.92	77.75
40	47.06	28.24

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Choi (Choi 1998) ที่พบว่า การให้กระแสไฟฟ้าในการพอกพูนเกินกว่า 25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะส่งผลให้อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดการเดือดในลักษณะเป็นกิ่งก้านสาขา ดังแสดงในรูปที่ 3.8(ง) ซึ่งเป็นผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากการพอกพูนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะดังกล่าวเกิดขึ้น

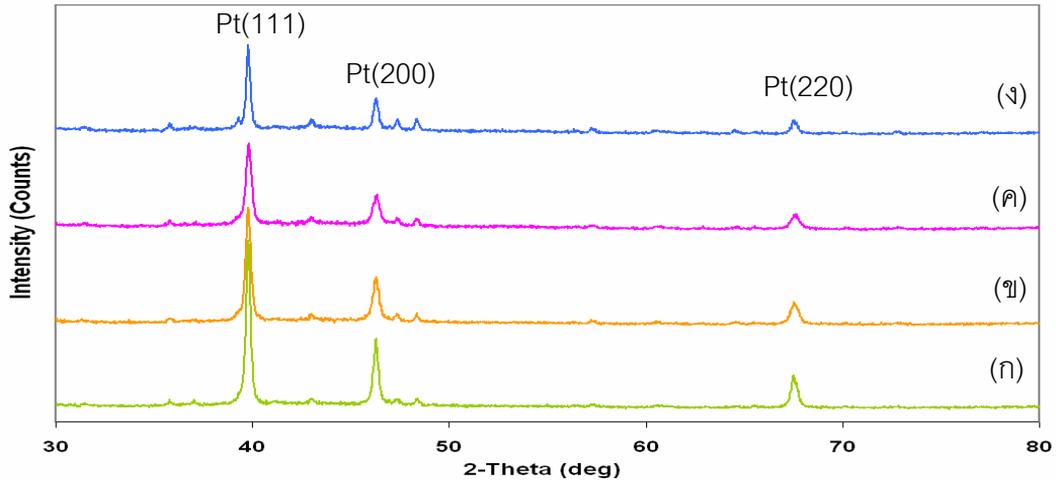


ภายใต้การพอกพูนแบบควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer control) สังเกตได้จากอนุภาคของโลหะแพลทินัมที่พอกพูนได้เกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่และยึดเกาะกันเป็นกิ่งก้านสาขา ทำให้ไม่เกาะติดแน่นบนขั้วอิเล็กโทรด ขณะเดียวกันการที่ให้กระแสไฟฟ้าในการพอกพูนต่ำเกินไป (5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) จะทำให้ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำ เนื่องจากอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ เป็นผลมาจากการพอกพูนภายใต้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำส่งเสริมให้เกิดการขยายตัวของอนุภาคเดิมที่มีอยู่ก่อนแล้วให้มีขนาดใหญ่ขึ้น (Growth of crystals) เนื่องจากมีการแพร่ที่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด (Surface diffusion) มากกว่าการเกิดนิวเคลียส (Nuclease) ใหม่ของอนุภาคโลหะที่พอกพูน (Kim 2004) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าภายใต้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (รูปที่ 3.8(ก)) จึงมีอนุภาคขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าภายใต้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง (รูปที่ 3.8(ข) และ 3.8(ค)) ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง (รูปที่ 3.6)



รูปที่ 3.8 ภาพ SEM (x 15000) ของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแตกต่างกัน
 (ก) 5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร
 (ค) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (ง) 40 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

นอกจากนั้นขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่พอกพูนได้ยังสามารถหาได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยคิดจากพีคของแพลทินัม (111) ที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 3.9 ในการคำนวณหาขนาดอนุภาคของแพลทินัม แสดงดังตารางที่ 3.2 ซึ่งแสดงถึงแนวโน้มเดียวกันกับภาพถ่ายจาก SEM



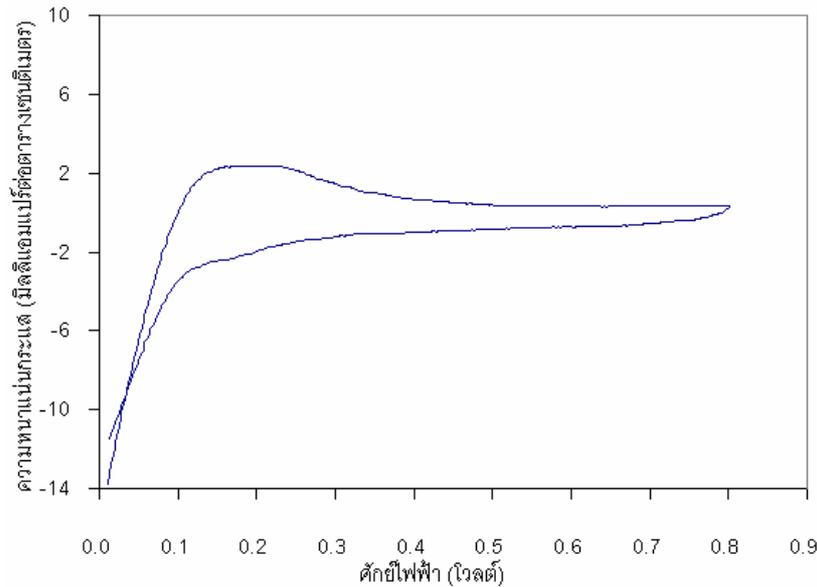
รูปที่ 3.9 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจากการเตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแตกต่างกัน (ก) 5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและ (ง) 40 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

ตารางที่ 3.2 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใน การพอกพูน (มิลลิแอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)	XRD*	CV
	ขนาดอนุภาคแพลทินัม (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)
5 (DC)	46.40	3.56
10 (DC)	33.40	12.46
20 (DC)	35.78	11.64
40 (DC)	39.52	9.71

หมายเหตุ * ผลการวิเคราะห์ XRD คัดจาก Pt(111)

พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแพลทินัมคำนวณได้จากการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry, CV) โดยวัดจากการดูดซับแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิงแบบชนิดเซลล์เดี่ยวที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) ที่ 50 มิลลิโวลต์ต่อนาที ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.01-0.8 โวลต์ ผลที่ได้แสดงตัวอย่าง ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ตัวอย่างกราฟการทดสอบด้วยเทคนิค CV ของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

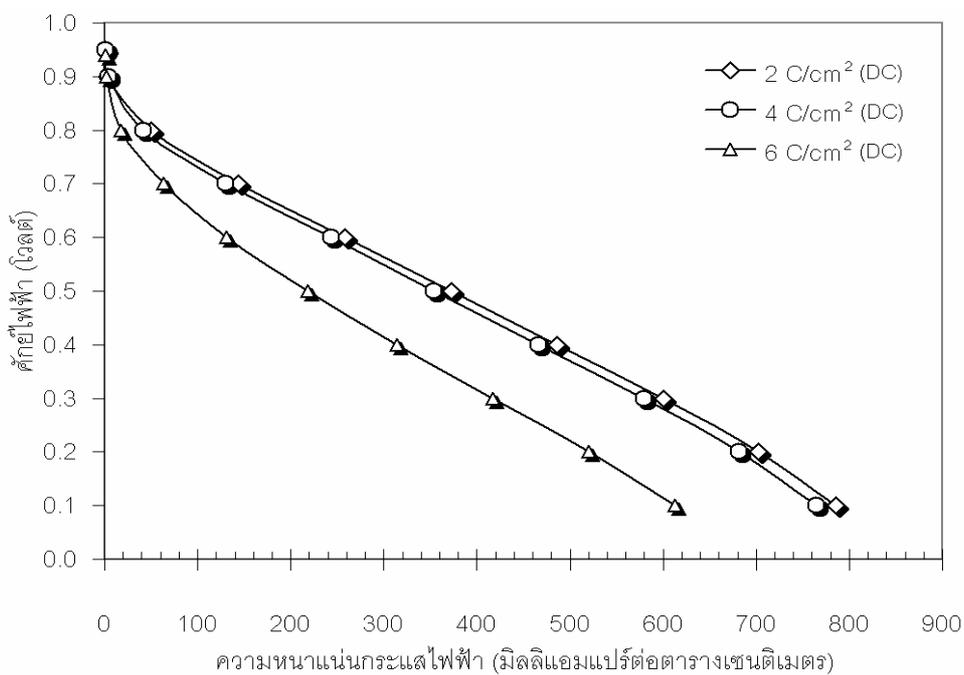
จากรูปที่ 3.10 แสดงตัวอย่างผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร การคำนวณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Electrochemical active area, ECA หรือ Specific surface, S) จะคำนวณโดยการนำพื้นที่ใต้กราฟไปคำนวณหาค่าประจุไฟฟ้า (Charge) แล้วนำค่าประจุไฟฟ้าไปคำนวณหา ECA (Alvisi 2005) แสดงดังตารางที่ 3.2 ซึ่งขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจาก XRD และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วอิเล็กโทรดจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV มีผลที่สอดคล้องกันคือ เมื่อขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง ซึ่งส่งผลให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง แต่เมื่อขนาดอนุภาคเล็กลงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกันระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งส่งผลให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น โดยพบว่าการเตรียมที่ภาวะการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มีขนาดอนุภาคจากการวิเคราะห์ด้วย XRD เล็กที่สุดและมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งเป็นไปในทางเดียวกันกับผลจาก SEM และสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

จากการศึกษาถึงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้มีผลต่อลักษณะทางกายภาพและขนาดอนุภาคของตัวเร่ง

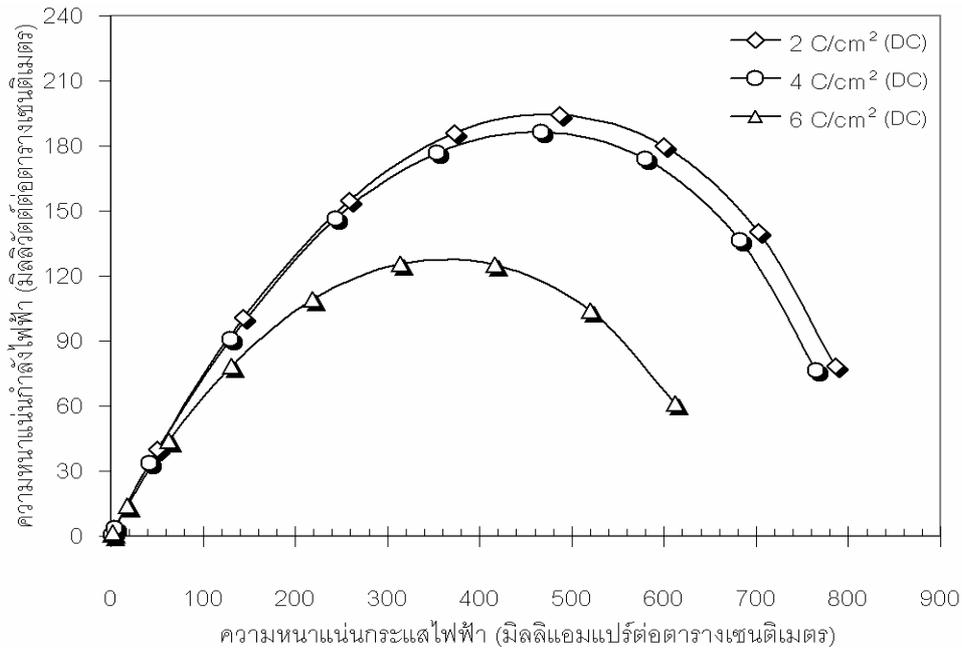
ปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ซึ่งส่งผลต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและสมรรถภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะมีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็ก ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้สมรรถภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงสุด

ผลของความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้ทำการทดลองเตรียมขั้วอิเล็กโทรดจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบคงที่ ที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2-6 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร โดยควบคุมความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ให้เท่ากันคือที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ภาวะที่ดีที่สุดจากผลการศึกษาในหัวข้อการศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า) โดยเวลาที่ใช้ในการพอกพูนจะถูกปรับเพื่อให้ได้ความหนาแน่นประจุตามที่ต้องการ ผลจากการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแสดงผลในรูปแบบโพลาริเซชันของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้างดรูปที่ 3.11 และความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.11 กราฟโพลาริเซชันของเอ็มอีเอทีเตรียมจากขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่างๆ



รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเอ็มอีเอทีที่ประกอบจากขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นประจุไฟฟ้าแตกต่างกันจาก 2- 6 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

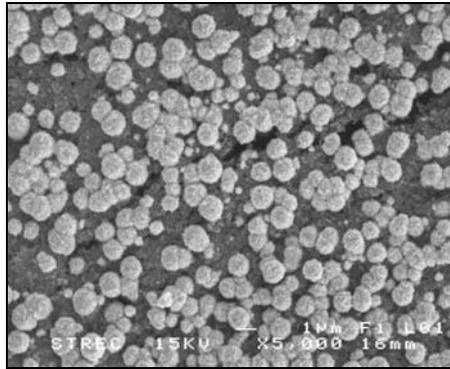
จากกราฟโพลาริเซชันของเอ็มอีเอทีที่เตรียมจากขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่างกันในรูปแบบที่ 3.11 พบว่าเอ็มอีเอทีที่ประกอบจากขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ใกล้เคียงกับขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ประกอบจากขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าสูงกว่าเล็กน้อย ดังแสดงในตารางที่ 3.3 (ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 258.30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเทียบกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 243.80 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์) โดยจะเห็นได้ว่าสมรรถนะของขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองสูงกว่าสมรรถนะของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 6 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 130.68 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์)

ตารางที่ 3.3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ของขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่างๆ

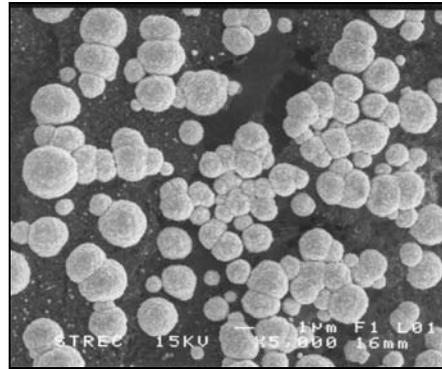
ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า ในการพอกพูน (คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร)	สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์)	
	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)	ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (มิลลิวัตต์ต่อ ตารางเซนติเมตร)
	2	258.30
4	243.80	146.28
6	130.68	78.41

เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนถูกควบคุมให้คงที่ (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายจึงมีรูปแบบเหมือนกัน เช่นเดียวกับขั้นตอนการเกิดนิวเคลียส ซึ่งเป็นผลโดยตรงจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยต่างกันเพียงแค่ประจุไฟฟ้าในการพอกพูนซึ่งเป็นผลโดยตรงจากระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแพลทินัมให้มีปริมาณที่แตกต่างกันและขั้นตอนการโตของอนุภาคที่แตกต่างกันหลังจากการเกิดนิวเคลียส ภาพถ่ายจากกรวิเคาระห์ด้วยเทคนิค SEM ดังรูปที่ 3.13 แสดงให้เห็นว่าการใช้ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าสูงขึ้นไปจะมีปริมาณอนุภาคแพลทินัมสูงขึ้น โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่างๆกันที่ประมาณได้จากการชั่งน้ำหนักก่อนและหลังการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 3.4 ซึ่งสามารถเห็นได้ว่าเมื่อใช้ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าสูงขึ้นไป (ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเดียวกัน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ก็จะเพิ่มขึ้นเช่นกันตามกฎของฟาราเดย์ (Kim 2004) เมื่อพิจารณาสมรรถนะของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่างๆ พบว่า ขั้ว อิเล็กโทรดที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าสูงเกินไป (6 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) จะส่งผลให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่พอกพูนได้มีปริมาณสูง ซึ่งนอกจากเป็นการสิ้นเปลืองแพลทินัมซึ่งเป็นโลหะที่มีราคาแพงแล้วยังเป็นกรขัดขวางเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นในการเข้าไปยังบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ไม่สามารถใช้งานได้สูงสุด ถึงแม้จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากที่สุดก็ตาม นอกจากนั้นความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่สูงยังทำให้อนุภาคที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ต่ำกว่า เนื่องจากมีกระบวนการขยายตัวของอนุภาคนานขึ้นและยังเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค จึงทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มี

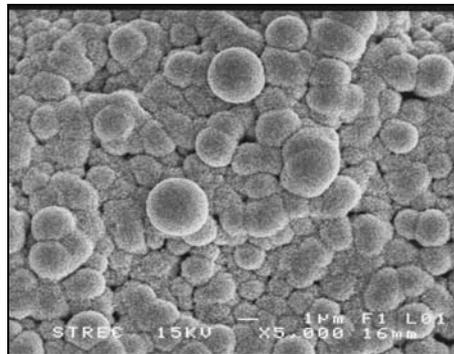
ขนาดใหญ่ (Kim 2004) จากปัจจัยที่กล่าวมาข้างต้น จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง (ตารางที่ 3.4) ซึ่งเป็นผลโดยตรงต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (รูปที่ 3.11)



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 3.13 ภาพ SEM (x 5000) ของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นประจุไฟฟ้าแตกต่างกัน:

(ก) 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร; (ข) 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร; (ค) 6 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร

ตารางที่ 3.4 ปริมาณแพลทินัม ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่างๆ

ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (คูลอมบ์ต่อตาราง เซนติเมตร)	ปริมาณโลหะแพลทินัม (มิลลิกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร)	XRD*	CV
		ขนาดอนุภาคแพลทินัม (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวในการ เกิดปฏิกิริยาเคมี (ตารางเมตรต่อกรัม)
2	0.37	31.28	16.71
4	0.62	33.40	12.46
6	1.44	46.30	3.68

หมายเหตุ * ผลการวิเคราะห์ XRD คัดจาก Pt(111)

เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลเชิงทฤษฎีที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 และ 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 3.13 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าสูงกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรเล็กน้อย ส่งผลให้ข้อมูลเชิงทฤษฎีที่เตรียมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร มีสมรรถนะสูงกว่าข้อมูลเชิงทฤษฎีที่พอกพูนที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรเล็กน้อยเช่นกัน แต่เมื่อพิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ (ตารางที่ 3.4) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร มีปริมาณมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรเกือบ 2 เท่า ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถึงแม้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะเพิ่มขึ้นจาก 0.34 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็น 0.51 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แต่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เพิ่มขึ้นไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการขัดขวางตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยากันเอง ตามเหตุผลที่กล่าวข้างต้น

จากผลการทดลองข้างต้น สามารถสรุปได้ว่าการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร มีความเหมาะสมที่สุดในการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาของซั้วอิเล็กโทรด เนื่องจากใช้ปริมาณแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง และให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงสุด

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ภาวะการเตรียมซั้วอิเล็กโทรดโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นภาวะมาตรฐานในการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงต่อไป

- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด

ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (i_{avg}) สามารถแสดงได้ดังสมการ

$$i_p = \frac{i_{avg}}{\theta}$$

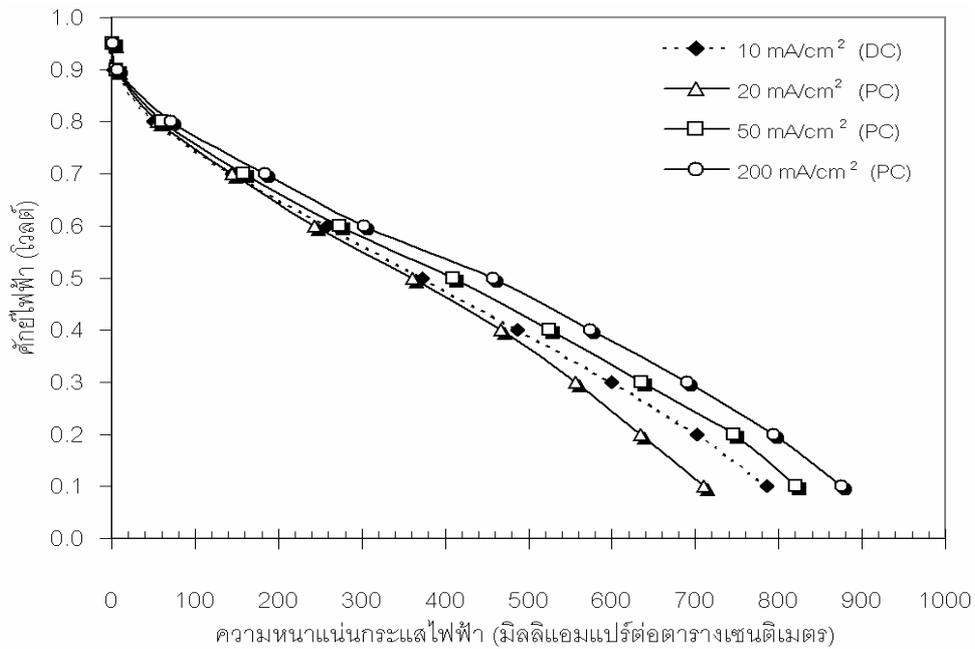
ซึ่งจะเห็นว่าสำหรับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยคงที่ที่ค่าหนึ่ง ความหนาแน่นกระแสสูงสุดสามารถควบคุมโดยรอบทำงาน (θ) ที่เลือกใช้ ในงานวิจัยนี้จึงได้ทดลองเตรียมซั้วอิเล็กโทรดโดยใช้รอบทำงานที่แตกต่างกันจากร้อยละ 5 ถึง ร้อยละ 50 ซึ่งเป็นผลให้ระยะเวลาและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ในการพอกพูนในแต่ละช่วงแตกต่างกันด้วย (จาก 20-200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ผลการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแบบชนิดเซลล์เดี่ยวที่ภาวะการทำงานของอุณหภูมิเซลล์ 60 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจน 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่ภาวะมาตรฐาน ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 ที่ความดันแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิง 1 บรรยากาศ สามารถแสดงผลในรูปโพลาริเซชันของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้างดรูปที่ 3.14

ผลการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเอ็มอีเอในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม จากกราฟโพลาริเซชันรูปที่ 3.14 พบว่าในช่วงของโพลาริเซชันทางเคมีและโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน เอ็มอีเอที่เตรียมจากซั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วง ให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยรวมสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีการให้กระแสแบบคงที่ เนื่องจาก



การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงสามารถให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนที่สูงกว่าการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ เพราะการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงจะมีช่วงเวลาของการหยุดให้กระแสไฟฟ้าซึ่งจะเป็นช่วงเวลาที่มีการเคลื่อนที่ของไอออนแพลทินัมจากสารละลายมายังบริเวณผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด ทำให้ความเข้มข้นของไอออนของแพลทินัมในสารละลายที่บริเวณผิวขั้วอิเล็กโทรดสูงขึ้น จึงสามารถให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นได้โดยไม่เกิดการพอกพูนแบบควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร (Kim 2004) โดยในการทดลองได้ทำการปรับค่ารอบทำงานในช่วงร้อยละ 5-50 ซึ่งเป็นผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดอยู่ในช่วง 50-200 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ซึ่งเป็นผลให้ระยะเวลาวมในการพอกพูนเท่ากัน) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยคงที่ที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

เมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นโดยที่การพอกพูนยังไม่เข้าสู่ภาวะการพอกพูน โดยการควบคุมการถ่ายเทมวลสาร กระบวนการเกิดนิวเคลียสใหม่จะเกิดขึ้นได้ดีกว่า กระบวนการขยายหรือรวมตัวของอนุภาคที่เกิดอยู่ก่อนแล้ว ทำให้ได้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กกว่าอนุภาคที่พอกพูนด้วยกระแสแบบคงที่ (Kim 2004) โดยพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนสูงสุด (200 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร หรือรอบทำงานร้อยละ 5) จะให้แพลทินัมที่มีขนาดเล็กที่สุดและมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดดังแสดงในตารางที่ 3.6 ซึ่งส่งผลให้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ภายใต้ภาวะดังกล่าวมีสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสูงสุด (รูปที่ 3.14) ถึงแม้จะมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ต่ำกว่าขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ที่ภาวะอื่น ในขณะที่การพอกพูนด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (รอบทำงานร้อยละ 50) จะให้แพลทินัมที่มีขนาดอนุภาคใหญ่และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำสุด ซึ่งสอดคล้องกันกับผลการทดสอบโพลาริเซชันดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอ็มอีเอที่เตรียมมาจากจากขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ตารางที่ 3.5 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ของขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	เวลาให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)	เวลาหยุดให้กระแสไฟฟ้า (นาที่)	ร้อยละรอบทำงาน	สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์)	
				ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร)
10 (DC)	200	-	-	258.30	154.98
20 (PC)	0.05	0.05	50	243.00	145.8
50 (PC)	0.02	0.08	20	273.20	163.92
200 (PC)	0.005	0.095	5	302.20	181.32



ดังนั้นในการศึกษาขั้นต่อไปจะทำการควบคุมความหนาแน่นกระแสสูงสุดไว้ที่ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (รอบทำงานร้อยละ 5) โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยคงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

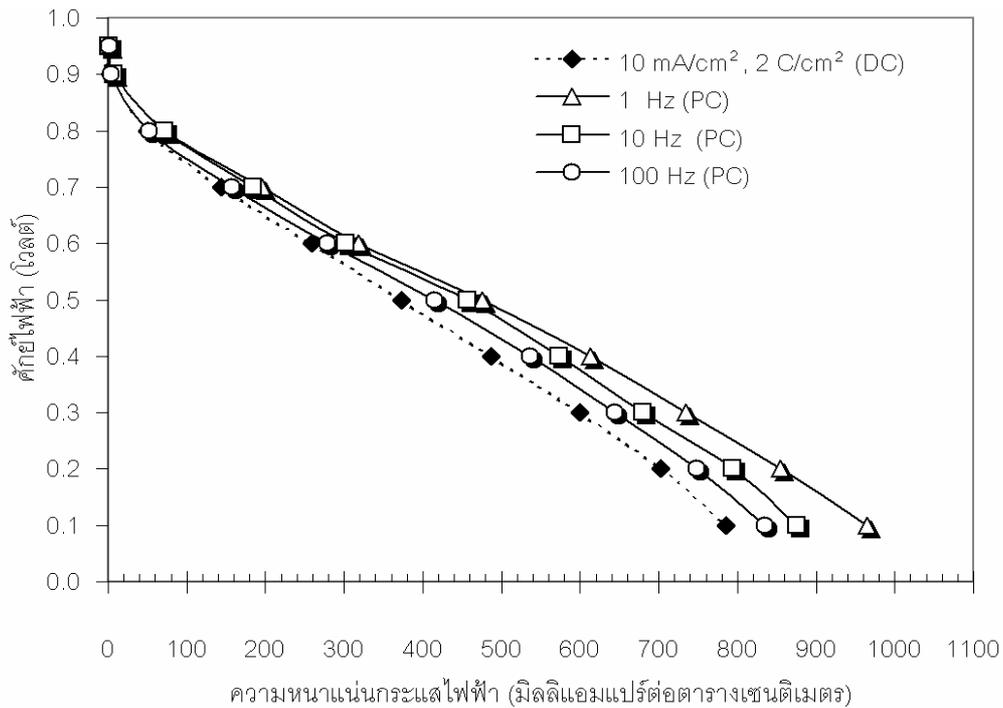
ตารางที่ 3.6 ปริมาณแพลทินัม ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	ปริมาณโลหะแพลทินัม (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	XRD*	CV
		ขนาดอนุภาคแพลทินัม (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (ตารางเมตรต่อกรัม)
10 (DC)	0.37	31.28	16.71
20 (PC)	0.48	33.38	12.73
50 (PC)	0.42	27.39	17.71
200 (PC)	0.38	24.00	21.34

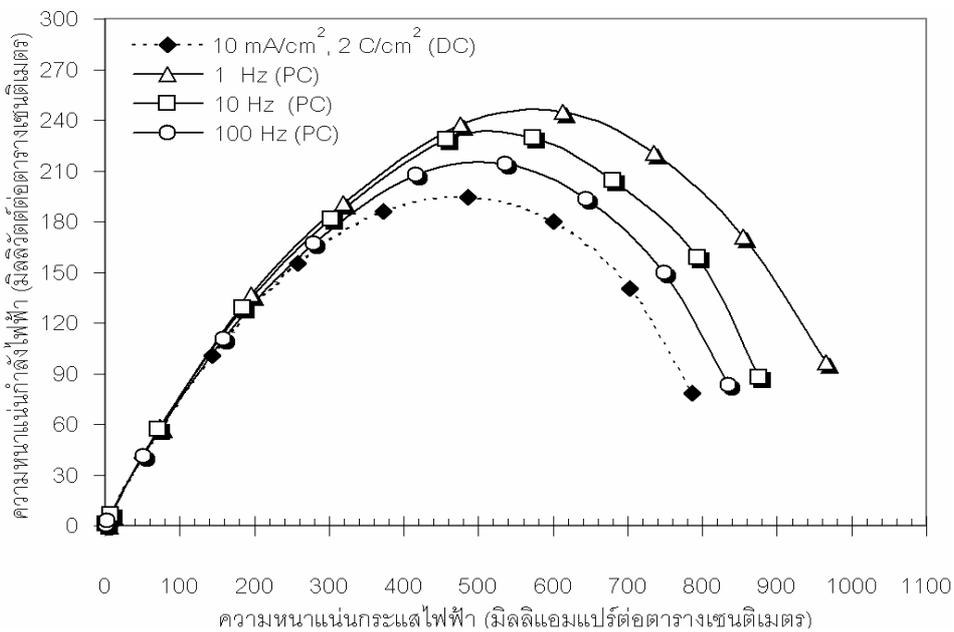
หมายเหตุ * ผลการวิเคราะห์ XRD คัดจาก Pt(111)

ผลของความถี่ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา

เพื่อศึกษาถึงความถี่ที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาจากการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง จึงได้ทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความถี่แตกต่างกันจาก 1-100 เฮิร์ตซ์ โดยควบคุมความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) ที่ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (รอบทำงานร้อยละ 5) และความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ในทุกการทดลอง ผลการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง แสดงผลในรูปโพลาริเซชันของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังรูปที่ 3.15 และความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.15 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอนิเมอไอที่เตรียมจากซั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความถี่ต่างๆ



รูปที่ 3.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเอนิเมอไอที่เตรียมจากซั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความถี่ต่างๆ

จากรูปที่ 3.15 ซึ่งแสดงผลโพลาริเซชันของเอ็มอีเอที่ประกอบจากซั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (รอบทำงานร้อยละ 5) และความถี่แตกต่างกันจาก 1-100 เฮิร์ตซ์ พบว่าการใช้ความถี่ในการพอกพูนที่ 1 เฮิร์ตซ์ ให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงสุด คือ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 318.30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า 190.98 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ซึ่งผลของความถี่ที่ใช้น่าจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่พอกพูนได้ เนื่องจากการใช้ความถี่ต่ำ (1 เฮิร์ตซ์) จะทำให้มีระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าและหยุดให้กระแสไฟฟ้านานกว่าการใช้ความถี่สูงๆ จึงส่งผลให้ในกระบวนการพอกพูนมีช่วงเวลาในการเกิดอนุภาคใหม่และมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคโลหะแพลทินัมที่มีความเหมาะสมมากกว่าการใช้ความถี่สูงๆ (100 เฮิร์ตซ์) ซึ่งเป็นในแนวโน้มนี้นี้เดียวกับการวิเคราะห์พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV ที่แสดงผลการวิเคราะห์ว่าซั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยการใช้ความถี่ต่ำจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ความถี่สูงๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 ปริมาณแพลทินัม ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความถี่ต่างๆ

ความถี่ (เฮิร์ตซ์)	ปริมาณโลหะแพลทินัม (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	XRD*	CV
	จากการชั่งน้ำหนัก	ขนาดอนุภาคแพลทินัม (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวในการ เกิดปฏิกิริยาเคมี (ตารางเมตรต่อกรัม)
1	0.32	23.30	26.13
10	0.42	24.00	21.34
100	0.41	25.70	18.88

หมายเหตุ * ผลการวิเคราะห์ XRD คัดจาก Pt(111)

และเมื่อเพิ่มความถี่ที่ใช้ในการพอกพูนพบว่าสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลง (รูปที่ 3.15) เนื่องจากการใช้ความถี่สูงๆ จะทำให้มีระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าและหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่เร็วกว่าการใช้ความถี่ต่ำๆ จึงอาจส่งผลให้มีช่วงเวลาในการเกิดอนุภาคใหม่น้อยเกินไปและการถ่ายเทของไอออนของโลหะในสารละลายมายังผิวหน้าซั้วอิเล็กโทรดมีน้อย

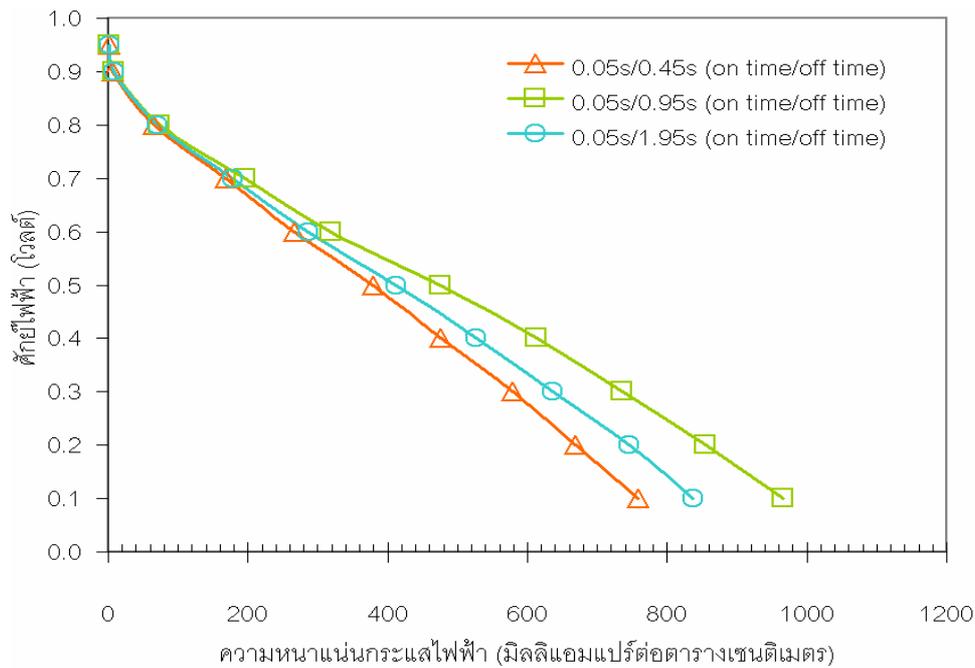


และอาจเป็นไปได้ว่าเมื่อความถี่สูงขึ้น อาจมีผลทำให้รูปแบบของการให้กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนเข้าใกล้รูปแบบของการพอกพูนในรูปแบบกระแสไฟฟ้าคงที่มากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีความถี่สูงๆ จึงทำให้ประโยชน์ที่ได้จากการใช้รูปแบบของกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงลดน้อยลง สมรรถนะของขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ที่ความถี่สูงจึงต่ำลงเล็กน้อย แต่ในภาพรวมแล้วสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจากการเตรียมด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงยังคงสูงกว่าการเตรียมด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่

ผลของระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า

ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง พบว่าระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าและหยุดให้กระแสไฟฟ้าในการพอกพูนมีส่วนสำคัญต่อลักษณะและสมบัติของโลหะแพลทินัมที่มาพอกพูนบริเวณผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด โดยช่วงเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าจะเป็นช่วงเวลาในการเกิดอนุภาคใหม่ของโลหะแพลทินัม ในขณะที่ช่วงเวลาในการหยุดกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อกระบวนการพอกพูน (Kim 2004) เนื่องจากเป็นช่วงเวลาที่เกิดการฟื้นฟูของแพลทินัมไอออนที่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด โดยไอออนของโลหะจะมีการถ่ายเทจากสารละลาย (Bulk solution) มายังผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด จึงสามารถช่วยป้องกันไม่ใหัระบบเข้าใกล้การพอกพูนแบบควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร นอกจากนี้ยังเป็นช่วงเวลาที่มีการจัดเรียงสมดุลใหม่ของอนุภาคโลหะแพลทินัมที่พอกพูนได้จากตอนให้กระแสไฟฟ้าเพื่อให้มีความเหมาะสมสำหรับการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการทดลองในส่วนนี้จึงทำการศึกษาผลของระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าต่อสมบัติทางกายภาพและสมรรถนะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง โดยให้ระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.45-1.95 วินาที โดยควบคุมระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.05 วินาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดคงที่ที่ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ผลการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง แสดงผลในรูปโพลาริเซชันของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังรูปที่ 3.17





รูปที่ 3.17 กราฟโพลาริเซชันของเอ็มอีเอทีเตรียมจากขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ระยะเวลาในการให้กระแสไฟฟ้า 0.05 วินาที ที่ระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าต่างๆ

ตารางที่ 3.8 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ของขั้วอิเล็กโทรดที่พอกพูนด้วยการหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ

เวลาหยุดให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)	เวลาให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์)	
			ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร)
0.45	0.05	200	266.80	160.08
0.95	0.05	200	318.30	190.98
1.95	0.05	200	285.50	171.30

ผลการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเอ็มอีเอไอในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม จากกราฟโพลาริเซชันรูปที่ 3.17 และตารางที่ 3.8 พบว่าเมื่อลดระยะเวลาการหยุดให้กระแสไฟฟ้าจาก 0.95 วินาที เป็น 0.45 วินาที สมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดต่ำลง เนื่องจากการลดระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า จะส่งผลให้ออกอนของโลหะแพลทินัมในสารละลายมี

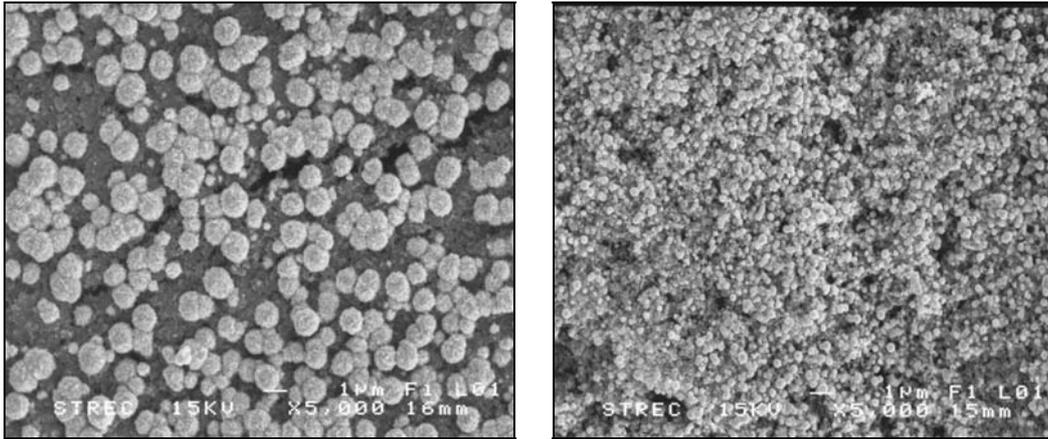
การถ่ายเทมวลสารบริเวณผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรดน้อยลง ทำให้ปริมาณของไอออนโลหะไม่เพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในช่วงที่มีการให้กระแสไฟฟ้า ส่งผลให้การพอกพูนเข้าใกล้การพอกพูนแบบถูกควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราการเกิดเป็นโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดต่ำลงและมีขนาดอนุภาคใหญ่ ดังแสดงในตารางที่ 3.9 ซึ่งสอดคล้องกันกับผลการทดสอบโพลาริเซชันที่แสดงให้เห็นว่ามีสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำที่สุด (รูปที่ 3.17) ในทางตรงกันข้ามการเพิ่มระยะเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าจาก 0.95 วินาที เป็น 1.95 วินาที จะส่งผลให้เกิดการถ่ายเทมวลสารของไอออนของโลหะไปสู่ผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดได้มากขึ้น ทำให้มีไอออนของโลหะเพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรดมากขึ้นจึงทำให้ไม่เกิดการพอกพูนแบบถูกควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร แต่การหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่นานเกินไปอาจส่งผลให้อัตราการเกิดอนุภาคใหม่ของโลหะลดต่ำลง และอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ อาจเกิดการรวมตัวกันส่งผลให้มีอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจึงลดต่ำลง เมื่อเทียบกับการหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่ 0.95 วินาที ที่มีขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมเล็กและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า ดังแสดงในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 ปริมาณแพลทินัม ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงด้วยการหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ

เวลาหยุดให้ กระแสไฟฟ้า (วินาที)	ปริมาณโลหะแพลทินัม (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)		XRD*	CV
	EDX	จากการชั่งน้ำหนัก	ขนาดอนุภาค แพลทินัม (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวในการ เกิดปฏิกิริยาเคมี (ตารางเมตรต่อกรัม)
0.45	0.27	0.29	26.31	18.59
0.95	0.29	0.32	23.30	26.13
1.95	0.30	0.33	25.14	20.80

หมายเหตุ * ผลการวิเคราะห์ XRD คัดจาก Pt(111)



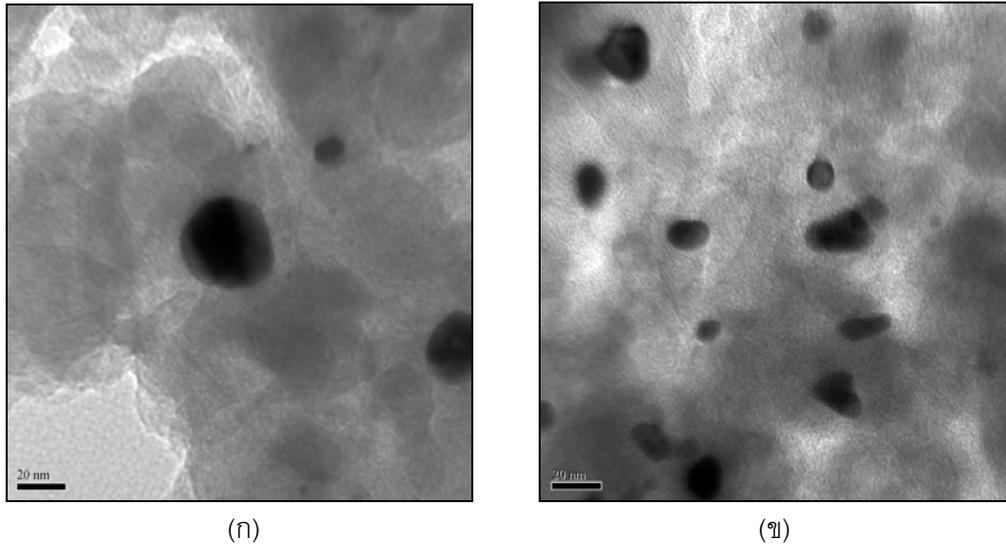


(ก)

(ข)

รูปที่ 3.18 ภาพจาก SEM (x 5000) แสดงขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (ก) แบบคงที่ (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) (ข) แบบเป็นช่วง (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (on time/off time 0.05/0.95 วินาที))

จากรูปที่ 3.18 แสดงการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนพื้นผิวขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ที่ภาวะที่เหมาะสมของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) และกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า 0.05 วินาที และเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า 0.95 วินาที) จากการทดสอบโดยใช้เทคนิค SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ที่เตรียมจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง มีการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดดีกว่าจากการเตรียมด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่และสามารถยืนยันถึงขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมได้จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron micrograph, TEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.19 โดยจุดสีดำในรูปนั้นคือ โลหะแพลทินัม ซึ่งขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมสามารถหาได้โดยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของจุดแต่ละจุดแล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย โดยมีค่าขนาดอนุภาคแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ ซึ่งจะเห็นว่าขนาดอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้งสองแบบมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน คือ ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมที่ได้จากที่ได้การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง มีขนาดเล็กกว่า ดังแสดงในตารางที่ 3.10



รูปที่ 3.19 ภาพจาก TEM แสดงขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า:
 (ก) แบบคงที่ (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร, 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร);
 (ข) แบบเป็นช่วง (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร, 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร,
 on time/off time 0.05/0.95 วินาที)

ตารางที่ 3.10 ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการทดสอบโดยใช้เทคนิค TEM และ XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม	ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัม (นาโนเมตร)	
	TEM	XRD*
การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ (DC)	28.69	31.28
การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (PC)	13.96	23.30

หมายเหตุ * ผลการวิเคราะห์ XRD คัดจาก Pt(111)

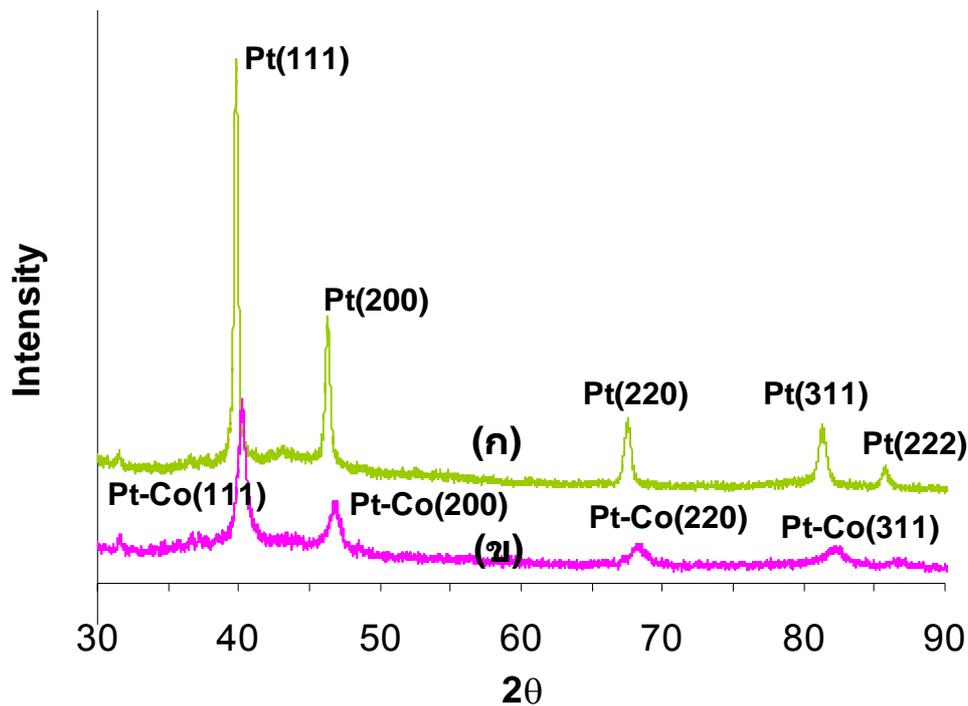
3.1.2 ผลการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

จากการศึกษาการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าทำให้ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นรองรับ และภาวะที่เหมาะสมในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า จึงนำภาวะดังกล่าวมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์บนขั้ว

อิเล็กโทรดด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า โดยไม่มีขั้นตอนการรีดิวซ์ด้วยการผ่านแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้เกิดการรวมตัวกัน (Agglomeration) ของอนุภาคโลหะผสม แพลทินัม-โคบอลต์ระหว่างการรีดิวซ์ส่งผลให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น

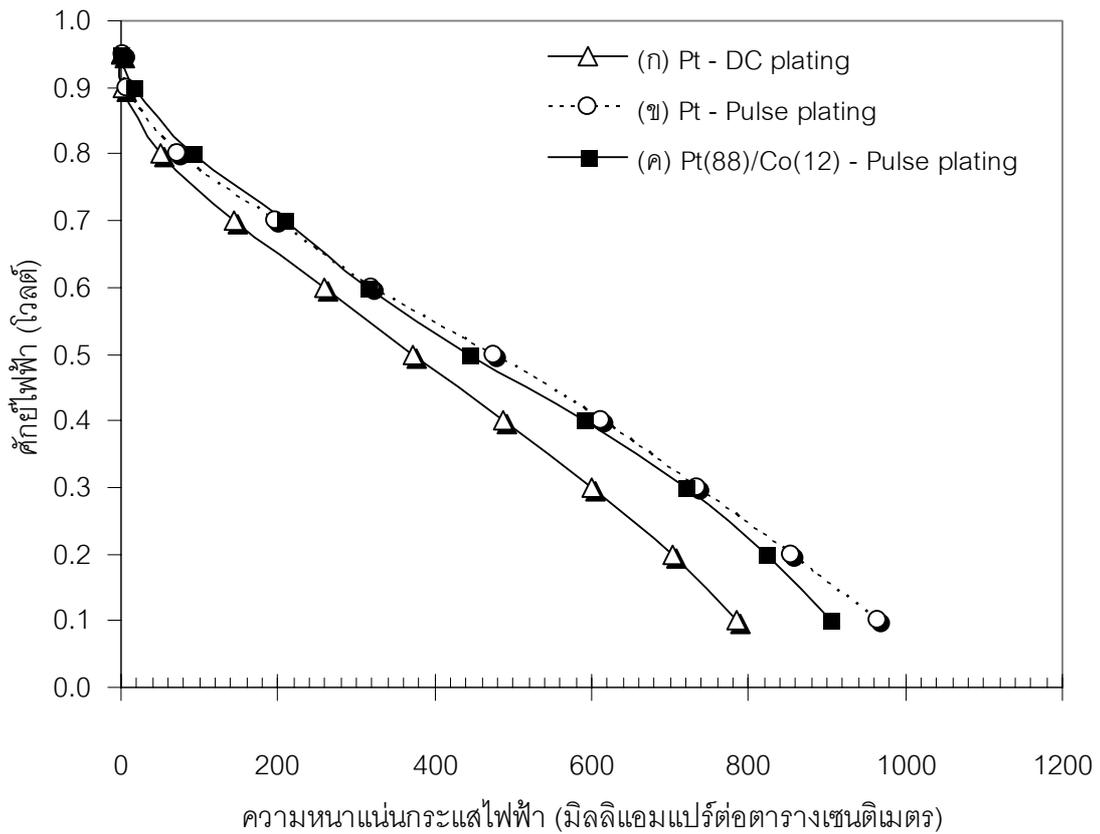
ในการพอกพูนโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดที่ผ่านการเตรียมชั้นรองรับแล้ว ด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าจะทำในสารละลายผสมไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลทินิก ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร กับโคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้องพร้อมทั้งกวนสารละลายตลอดเวลา ภายใต้สภาวะการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการศึกษาข้างต้น ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (รอบทำงานร้อยละ 5) ความถี่ 1 เฮิร์ตซ์ เวลาที่ให้และหยุดกระแสไฟฟ้าคือ 0.05 และ 0.95 วินาที โดยระยะเวลาในการให้กระแสยังคงที่ที่ 200 วินาทีเพื่อให้ได้ประจุคงที่ที่ 2 คูมอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เช่นเดียวกับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมข้างต้น จากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ที่พอกพูนได้มาวิเคราะห์องค์ประกอบโดยเทคนิค EDX ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ที่เตรียมได้มีอัตราส่วนโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์อยู่ที่ 88:12 ซึ่งแสดงว่าโคบอลต์มีการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดเช่นเดียวกับแพลทินัม โดยโลหะทั้งสองอยู่ในรูปของโลหะผสมซึ่งยืนยันได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD

จากการวิเคราะห์ XRD โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าที่ภาวะเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.20 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์มีพีคของแพลทินัม (111) เลื่อนไปทางที่มุม 2θ สูงขึ้น คือมีค่าแลตทิซ (Lattice parameter) ลดลง ซึ่งแสดงว่าโลหะโคบอลต์เกิดการรวมตัวกับโลหะแพลทินัม โดยผลของ XRD ไม่แสดงพีคของโลหะโคบอลต์บริสุทธิ์



รูปที่ 3.20 การวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า
(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ที่เตรียมได้มาทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเดี่ยว จะได้กราฟโพลาริเซชันแสดงดังรูปที่ 3.21 จากรูปเมื่อเปรียบเทียบกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ที่เตรียมได้ พบว่ามีสมรรถนะดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ และใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง โดยเมื่อพิจารณาในช่วงของโพลาริเซชันทางเคมีพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์มีสมรรถนะดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงเล็กน้อย ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์มีสมรรถนะดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์โดยรวมนั้นน่าจะมาจากการที่อะตอมของโคบอลต์เข้าไปแทรกในโครงสร้างของโลหะแพลทินัม (ดังแสดงในผลของ XRD) ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ลดลงเมื่อเทียบกับแพลทินัมบริสุทธิ์ ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนดีขึ้น เพราะเมื่อระยะห่างระหว่างอะตอมลดลงจะทำให้ความแข็งแรงในการดูดซับระหว่างแพลทินัมกับออกซิเจนกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Hydroxide compounds) ลดลง การรีดักชันของสารมัธยันตร์ (Intermediate species) ที่มีออกซิเจนจึงเกิดได้ง่ายขึ้น (Kim 2004)



รูปที่ 3.21 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอ็มอีเอทีเตรียมจากข้อไฟฟ้าที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าน่าจะเป็นทางเลือกหนึ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มได้ และการใช้โลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ น่าจะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม เนื่องจากสามารถลดการใช้โลหะราคาแพงอย่างแพลทินัมโดยใช้โลหะราคาถูกลงมาแทนบางส่วน โดยที่ยังคงหรือแม้กระทั่งเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

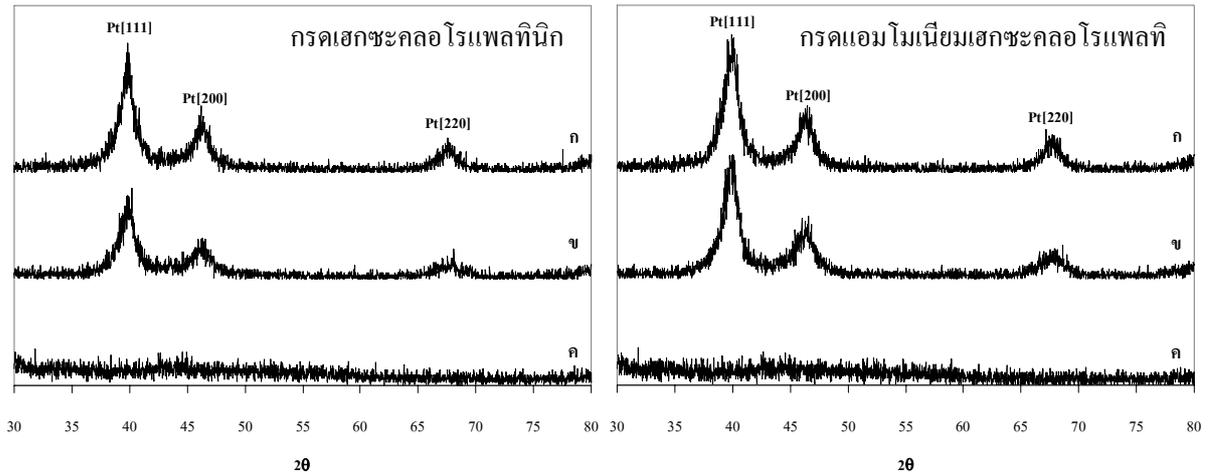
3.1 ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า

3.1.1 ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีรีดักชันด้วยแอลกอฮอล์

3.1.1.1 ผลของชนิดของสารตั้งต้นแพลทินัม

สารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในงานวิจัยนี้มี 2 ชนิด คือ กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก และแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินेट ภาวะการเตรียมที่ใช้ในการศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้น คือ ความเข้มข้นของเมทานอลเท่ากับ 5.0 โมลต่อลิตร ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 7 และใช้เวลาในการเตรียมทั้งหมด 3 ชั่วโมง จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีรีดักชันด้วยกรดฟอร์มิกและวิธีรีดักชันด้วยเมทานอลปรากฏโครงสร้างของแพลทินัมเป็นแบบ Face-centered cubic (FCC) ที่มีระนาบผลึก 3 ระนาบคือ (111) (200) และ (220) แสดงอยู่ในรูปของพีคที่ตำแหน่ง 2θ ต่าง ๆ คือที่ 39.7° 46.8° และ 67.2° ตามลำดับ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้วิธีอิมเพกเนชันแบบธรรมดาจะไม่ปรากฏพีคโครงสร้างของแพลทินัมแบบ FCC เลยดังแสดงในรูปที่ 3.20 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบแพลทินัม (Platinum complex, $PtCl_6^-$) สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชันแบบธรรมดา จะไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันและเปลี่ยนรูปกลายเป็นโลหะแพลทินัม (Platinum metal, Pt^0) บนตัวรองรับคาร์บอนได้ ในขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีรีดักชันด้วยกรดฟอร์มิกและวิธีรีดักชันด้วยเมทานอลมีปฏิกิริยารีดักชันที่เปลี่ยนสารประกอบแพลทินัมให้กลายเป็นโลหะแพลทินัมเกิดขึ้น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Scherrer (Ysmael 2004) พบว่าอนุภาคของแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากวิธีรีดักชันด้วยเมทานอลมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้วิธีรีดักชันด้วยกรดฟอร์มิก (ตารางที่ 3.11) และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างชนิดของสารตั้งต้นของแพลทินัม พบว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก อนุภาคของแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดไม่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นของแพลทินัมที่เป็นแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินेटกันมากนัก เมื่อพิจารณาร้อยละของน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์และคำนวณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence (XRF) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอิมเพกเนชันแบบธรรมดามีโลหะแพลทินัมในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีรีดักชันด้วยกรดฟอร์มิกและวิธีรีดักชันด้วยเมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นเป็นแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินेटมีโลหะแพลทินัมอยู่ในปริมาณที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกเป็นสารตั้งต้น





รูปที่ 3.22 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้ (ก) วิธีรีดักชันด้วยเมทานอล (ข) วิธีรีดักชันด้วยกรดฟอสฟอริก และ (ค) วิธีอิมเพกเนชันแบบธรรมดา

ตารางที่ 3.11. ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นและวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

สารตั้งต้นของแพลทินัม	วิธีการเตรียม	ร้อยละของน้ำหนักของแพลทินัม	ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
			XRD	TEM
กรดเฮกซะคลอโร-แพลทินิก	วิธีอิมเพกเนชันแบบธรรมดา	3.09	ไม่ปรากฏ	ไม่ปรากฏ
	วิธีรีดักชันด้วยกรดฟอสฟอริก	15.88	3.49	3.78 ± 1.17
	วิธีรีดักชันด้วยเมทานอล	17.04	3.30	3.20 ± 0.83
แอมโมเนียมเฮกซะ-คลอโรแพลทินิก	วิธีอิมเพกเนชันแบบธรรมดา	3.61	ไม่ปรากฏ	ไม่ปรากฏ
	วิธีรีดักชันด้วยกรดฟอสฟอริก	16.37	3.60	3.84 ± 1.44
	วิธีรีดักชันด้วยเมทานอล	17.83	3.34	3.26 ± 0.85

3.1.1.2 ผลของชนิดของแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิดคือ เมทานอล (Methanol) เอทานอล (Ethanol) และ 2-โพรพานอล (2-propanol) โดยมีค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 7 ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์เท่ากับ 5.0 โมลต่อลิตร และเวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเท่ากับ 3 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีพีคของโครงสร้างแพลทินัมที่มีระนาบผลึก 3 ระนาบคือ (111) (200) และ (220) แสดงอยู่ในรูปของพีคที่ตำแหน่ง

2θ ต่างๆ คือที่ 39.7° 46.8° และ 67.2° ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสารประกอบแพลทินัมถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับในรูปแบบ FCC ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมที่เตรียมด้วยวิธีปฏิบัติโดยใช้ 2-โพรพานอลจะให้ขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่ใหญ่ที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเมทานอลและเอทานอล ในขณะที่การใช้เมทานอลและเอทานอลจะให้ขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่ไม่แตกต่างกันมากนัก และเมื่อพิจารณาถึงปริมาณของโลหะแพลทินัมที่พอกพูนบนตัวรองรับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย 2-โพรพานอล จะให้ปริมาณของโลหะแพลทินัมน้อยที่สุด (ตารางที่ 3.12)

ตารางที่ 3.12. ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้แอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ กัน

ชนิดของแอลกอฮอล์	ร้อยละของน้ำหนักของแพลทินัม	ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
		XRD	TEM
เมทานอล	17.83	3.34	3.26 ± 0.85
เอทานอล	17.16	3.40	3.49 ± 1.02
2-โพรพานอล	13.48	3.98	4.04 ± 1.50

ปัจจัยที่ทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแอลกอฮอล์แต่ละชนิดมีขนาดอนุภาคและปริมาณของโลหะแพลทินัมแตกต่างกัน เพราะว่าแอลกอฮอล์แต่ละชนิดมีค่าความแรงในการรีดิวซ์ที่แตกต่างกัน (Wolf 2003) กล่าวคือเมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในของเหลวผ่านกระบวนการโซนิเคชัน (Sonication) น้ำบางส่วนจะแตกตัวออกเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical, H[•]) ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical, OH[•]) และอิเล็กตรอน ซึ่งเรดิคัลเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นแอลกอฮอล์เรดิคัล (Alcohol radical, R C[•]OH) ขึ้น เนื่องจากโดยปกติแล้วจำนวนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxy functional group) จะส่งผลในการลดพลังงานพันธะระหว่างอัลฟาคาร์บอนกับไฮโดรเจน (α-C-H bond energy) ในขณะเดียวกันก็จะทำให้เรดิคัลของคาร์บอนอะตอมกลาง (C-centered atom) มีความสามารถในการรีดิวซ์เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลติดอยู่กับคาร์บอนอะตอมกลางเช่นแอลกอฮอล์ทั่วไป (เมทานอล เอทานอล และ 2-โพรพานอล) หรือถือได้ว่าแอลกอฮอล์เหล่านี้เป็นสารที่มีความสามารถในการให้โปรตอนที่ดี ซึ่งทำให้เรดิคัลของหมู่ฟังก์ชันอัลฟาไฮดรอกซิลแอลคิล (α-hydroxyalkyl functional group) ที่ได้จากแอลกอฮอล์เหล่านี้เป็นสารรีดิวซ์ที่ดีนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามความแรงในการรีดิวซ์ของแอลกอฮอล์เรดิคัลแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ซึ่งจะส่งผลทำให้ลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีความ



แตกต่างกัน โดยเมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทดลองนี้จะพบว่า 2-โพรพานอลมีความแรงในการรีดิวซ์สูงที่สุดและเมทานอลมีความแรงในการรีดิวซ์ต่ำที่สุด เมื่อใช้สาร รีดิวซ์มีความรุนแรงมากซึ่งจะส่งผลทำให้ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบแพลทินัม เกิดได้รวดเร็วขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นก่อนที่สารประกอบเหล่านั้นจะเคลื่อนที่ไปอยู่บน พื้นผิวของตัวรองรับ ซึ่งอนุภาคของแพลทินัมที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะลอยอย่างอิสระในสารละลาย และมีเพียงบางส่วนที่เคลื่อนที่ไปพอกพูนอยู่บนตัวรองรับ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคของ แพลทินัมขนาดใหญ่และมีปริมาณของโลหะแพลทินมน้อยนั่นเอง ดังนั้นสารรีดิวซ์ที่มีความแรง ในการรีดิวซ์ที่เหมาะสมจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวรองรับ ซึ่งจะส่งผลทำให้ได้ อนุภาคของแพลทินัมที่มีขนาดเล็กและมีปริมาณของโลหะของแพลทินัมที่เหมาะสม หรืออาจ กล่าวได้ว่า 2-โพรพานอลที่มีความแรงในการรีดิวซ์ที่สูงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เมทานอลมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1.3 ผลของค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลาย

ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายที่ศึกษาในการทดลองนี้มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 9 เมื่อใช้เมทานอลเป็นสารรีดิวซ์และความเข้มข้นของเมทานอล 5.0 โมลต่อลิตร เวลาที่ใช้ในการ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น ของสารละลายมีค่าลดลง ขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่คำนวณได้ก็มีขนาดเล็กลงด้วยเช่นกัน และจะมีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายมีค่าเท่ากับ 1 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเบสจะมีปริมาณของโลหะแพลทินัม น้อยที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 3.13 ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น ของสารละลายจะส่งผลต่อความมีขั้วที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน โดยในภาวะที่ สารละลายมีความเป็นเบสมากหรือที่ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเริ่มต้นมีค่าสูง พื้นผิว ของตัวรองรับจะมีความเป็นลบมากขึ้น ซึ่งการที่บริเวณพื้นผิวมีความเป็นลบมากขึ้นจะส่งผลทำ ให้สารประกอบแพลทินัมไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนได้ เนื่องจากโดยปกติแล้วแพลทินัมอะตอมกลางของสารประกอบแพลทินัมจะถูกล้อมรอบด้วยคลอไรด์ไอออนที่มีขั้วเป็นลบจำนวน 6 ลิแกนด์ (Ligand) ทำให้สารประกอบแพลทินัมมีความเป็นลบ มาก ดังนั้นความเป็นลบที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับจะทำการผลักรวมตัวแพลทินัมไม่ให้ เคลื่อนที่เข้ามาที่บริเวณพื้นผิวนั่นเอง ดังนั้นปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบแพลทินัมจึงเกิดขึ้น ในสารละลายซึ่งอนุภาคของแพลทินัมที่เกิดขึ้นในสารละลายนี้จะสามารถรวมตัวกันได้โดยง่าย จึงมีเพียงบางส่วนของอนุภาคของแพลทินัมเหล่านี้เท่านั้นที่พอกพูนลงบนตัวรองรับ ในขณะที่ อนุภาคที่เหลือจะยังคงลอยในสารละลายอย่างอิสระ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีอนุภาคของ แพลทินัมขนาดใหญ่ มีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ และมีปริมาณของโลหะแพลทินมน้อย

นั่นเอง ในทางกลับกันสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่เป็นกรด เมื่อค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายมีค่าลดลง พื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนจะมีความเป็นขั้วบวกมากขึ้น ซึ่งความเป็นบวกของพื้นผิวที่มากขึ้นนี้จะส่งผลช่วยในการเหนี่ยวนำสารประกอบของแพลทินัมให้เคลื่อนที่มายังบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนได้ดียิ่งขึ้น ทำให้สารประกอบแพลทินัมส่วนใหญ่เกิดการติดกันขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับซึ่งจะเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคแพลทินัมได้ยากนั่นเอง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จึงมีอนุภาคของแพลทินัมขนาดเล็กพร้อมกับมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ และมีปริมาณของโลหะแพลทินัมสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายเบส

ตารางที่ 3.13 ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่างๆ

ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น ของสารละลาย	ร้อยละของน้ำหนักของ แพลทินัม	ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
		XRD	TEM
1	18.22	3.03	3.00 ± 0.93
2	18.33	3.06	3.02 ± 0.95
4	17.96	3.28	3.17 ± 0.92
7	17.83	3.34	3.26 ± 0.85
9	14.34	4.38	4.31 ± 1.42

3.1.1.4 ผลของความเข้มข้นของแอลกอฮอล์

ศึกษาผลของความเข้มข้นของแอลกอฮอล์โดยใช้เมทานอลที่มีความเข้มข้นระหว่าง 3.0-6.0 โมลต่อลิตร ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลาย และเวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ผลของความเข้มข้นของแอลกอฮอล์นั้นจะเริ่มจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เมทานอลที่มีความเข้มข้นระหว่าง 3.0-6.0 โมลต่อลิตร ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 1 และเวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคของแพลทินัมจะมีขนาดเล็กลงเพียงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ให้มีค่าสูงกว่า 5.0 โมลต่อลิตร พบว่าอนุภาคของแพลทินัมมีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของโลหะแพลทินัม พบว่ามีค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงในตาราง 3.14



เนื่องจากโดยปกติแล้วความเข้มข้นของสารในระบบจะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อสารตั้งต้นซึ่งในการทดลองนี้คือสารรีดิวซ์หรือแอลกอฮอล์มีความเข้มข้นสูงขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นถ้าใช้สารรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้นสูงเกินไป ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบแพลทินัมจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วมากและทำให้กระบวนการรีดักชันเกิดขึ้นก่อนที่สารประกอบแพลทินัมจะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับทำให้อนุภาคของแพลทินัมมีขนาดใหญ่ ดังนั้นความเข้มข้นของเมทานอลที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือที่ 5.0 โมลต่อลิตร นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเมทานอลในช่วง 3.0 – 5.0 โมลต่อลิตร ขนาดอนุภาคของแพลทินัมจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาคแพลทินัมเมื่อความเข้มข้นของเมทานอลเปลี่ยนจาก 5.0 โมลต่อลิตรไปเป็น 6.0 โมลต่อลิตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบแพลทินัมส่วนใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับ ถ้าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นรวดเร็วเกินไปจะทำให้สารประกอบแพลทินัมส่วนใหญ่เหล่านี้เกิดปฏิกิริยาในสารละลายแทน แต่ในช่วงที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่รวดเร็วนักสารประกอบแพลทินัมส่วนใหญ่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับได้ ในขณะที่สารประกอบแพลทินัมส่วนน้อยที่เหลืออยู่จะลอยอย่างอิสระในสารละลาย การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเมทานอลในช่วง 3.0 – 5.0 โมลต่อลิตร จะส่งผลต่อขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบแพลทินัมที่ลอยอย่างอิสระเท่านั้น ดังนั้นจึงส่งผลกระทบต่อขนาดอนุภาคแพลทินัมและการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 3.14 ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้เมทานอลที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน

ความเข้มข้นของเมทานอล (โมลต่อลิตร)	ร้อยละของน้ำหนักของ แพลทินัม	ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
		XRD	TEM
3.00	17.85	3.25	3.40 ± 0.92
4.00	17.65	3.16	3.24 ± 0.86
5.00	18.22	3.03	3.00 ± 0.93
6.00	17.46	3.70	3.92 ± 1.10

3.2.1.5 ผลของเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเตรียมขึ้นโดยใช้เมทานอลที่มีความเข้มข้น 5.0 โมลต่อลิตร และมีค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 1 สำหรับเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ที่ 1 – 4 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคของแพลทินัมจะมีขนาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเวลาที่ใช้ในการเตรียมเพิ่มขึ้น และอนุภาคของแพลทินัมจะมีขนาดเล็กที่สุดเมื่อใช้เวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 1 ชั่วโมง ในขณะที่อนุภาคของแพลทินัมจะมีขนาดใหญ่ที่สุดเมื่อใช้เวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 4 ชั่วโมง แต่อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ยและปริมาณของโลหะแพลทินัมก็มีความแตกต่างกันไม่มากนัก ดังแสดงในตารางที่ 3.15 นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคของแพลทินัมมีลักษณะการกระจายตัวที่ดีขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และเมื่อใช้เวลาในการเตรียมเพิ่มขึ้น อนุภาคของแพลทินัมบางส่วนจะมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น ทำให้อนุภาคของแพลทินัมที่วัดได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบแพลทินัมสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นที่เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง สารประกอบแพลทินัมจะเกิดปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็นโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับเกือบทั้งหมด แต่เมื่อใช้เวลาในการเตรียมนานขึ้นโลหะแพลทินัมที่พอกพูนอยู่บนตัวรองรับบางอนุภาคจะละลายกลับเข้าไปในสารละลายและเกิดกระบวนการพอกพูนซ้ำ (Redeposition) กลับไปที่บริเวณที่มีอนุภาคของแพลทินัมอยู่ทำให้เกิดการรวมตัวกันจนมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและมีการกระจายตัวของแพลทินัมไม่ดีนั่นเอง อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงส่งผลต่อขนาดอนุภาคของแพลทินัมไม่มากนัก

ตารางที่ 3.15. ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้เวลาในการเตรียมแตกต่างกัน

เวลาที่ใช้ในการเตรียม (ชั่วโมง)	ร้อยละของน้ำหนักของ แพลทินัม	ขนาดอนุภาคของแพลทินัมโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
		XRD	TEM
1	18.02	2.91	2.81 ± 0.73
2	18.17	2.98	2.87 ± 0.74
3	18.22	3.03	3.00 ± 0.93
4	18.39	3.08	3.06 ± 0.86

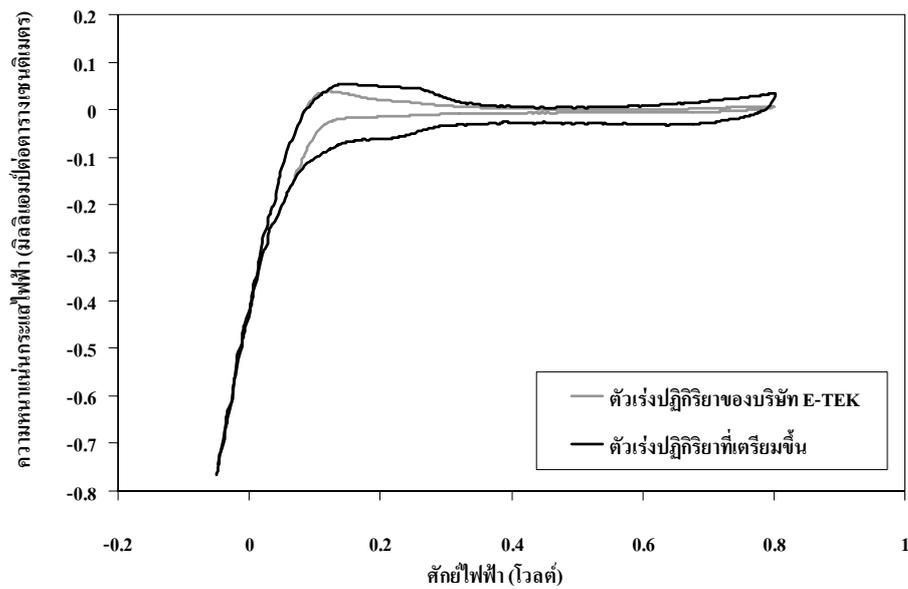


3.1.1.5 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

การทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยการทดสอบด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี การทดสอบกราฟโพลาริเซชัน และการทดสอบอิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้า โดยจะทำการทดสอบเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นและมีลักษณะสัณฐานวิทยาที่เหมาะสมที่สุดกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK

สำหรับการวิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้จะทดสอบโดยนำเอมิสไอโอที่เตรียมขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองในงานวิจัยนี้และตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK มาประกอบเป็นเซลล์เดียว โดยให้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมขึ้นเป็นขั้วอิเล็กโทรดทำงาน และขั้วอิเล็กโทรดของบริษัท E-TEK เป็นขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าทางขั้วอิเล็กโทรดทำงานและแก๊สเฉื่อยหรือแก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วอิเล็กโทรดสวนทาง อัตราการป้อนแก๊สทั้งสองชนิดเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ทดสอบด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ที่อุณหภูมิห้อง โดยทดสอบในช่วงของศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.05 ไปจนถึง 0.8 โวลต์ที่อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และใช้โปรแกรม General purpose electrochemical systems หรือ GPES ในการควบคุม

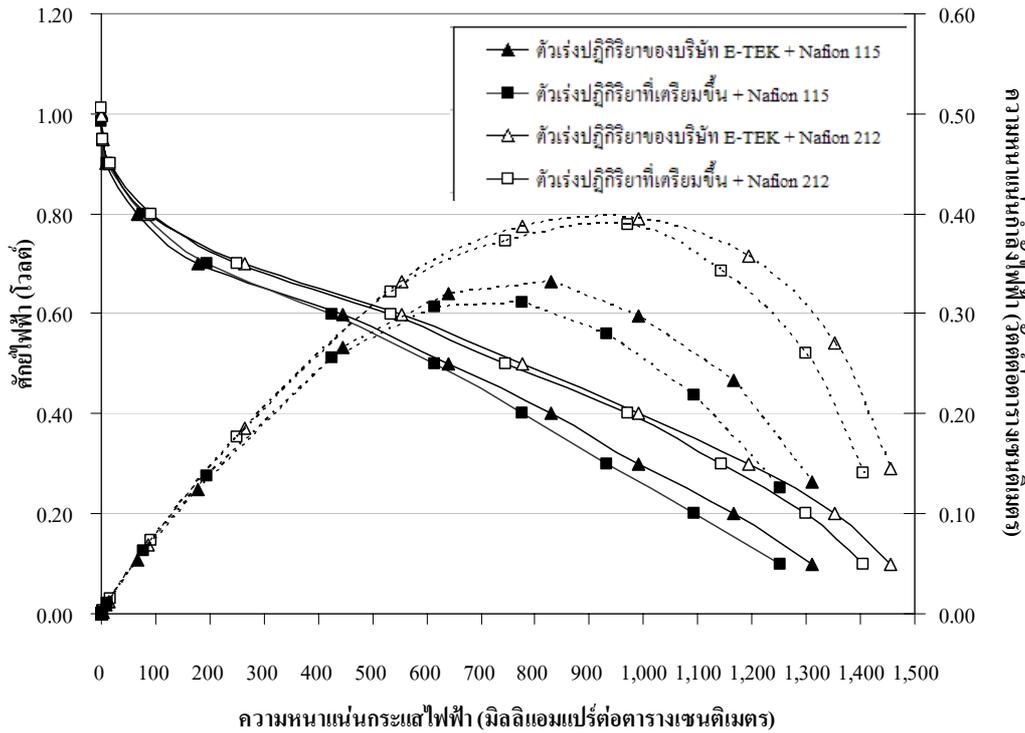
รูปที่ 3.23 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK จากกราฟจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical surface area, ECA) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK คือ มีพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าอยู่ที่ 39.66 และ 20.98 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีขนาดอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัวของอนุภาคดีนั่นเอง



รูปที่ 3.23 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงโดยกราฟโพลาริเซชันจะทดสอบกับเอ็มเอไอที่ใช้เมมเบรนเป็นเนฟลอน 115 และเนฟลอน 212 โดยขั้วแคโทดเป็นขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK มาประกอบ และขั้วแอโนดเป็นขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า ทำการทดสอบโดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด อัตราการป้อนแก๊สทั้งสองชนิดคือ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน ทดสอบที่อุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิง 60 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และใช้โปรแกรม GPES ในการควบคุม

รูปที่ 3.24 แสดงกราฟโพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในด้านแคโทดเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

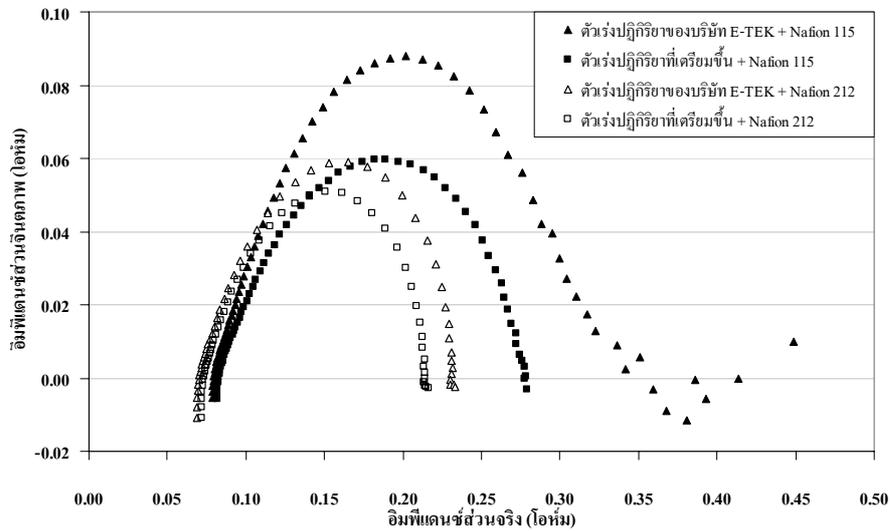


รูปที่ 3.24 กราฟโพลารไรเซชันของเอ็มอีเอที่ขั้วอิเล็กโทรดเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยใช้เมมเบรนที่แตกต่างกัน

เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าสูง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่าเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค CV หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือค่าการสูญเสียเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองมีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าดังแสดงในกราฟอิมพีแดนซ์ (รูปที่ 3.25) แต่เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วงกลาง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งการสูญเสียประสิทธิภาพในช่วงนี้จะเป็นการสูญเสียจากความต้านทานไอห้มิกเป็นส่วนใหญ่ หรือเป็นการสูญเสียที่เกิดจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่นสะสมไฟฟ้ารวมถึงการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เมื่อใช้เมมเบรนเป็นเนฟิออน 115 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 427 และ 444 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ หรือมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 0.26 และ 0.27 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ในขณะที่เปลี่ยนเมมเบรนเป็นเนฟิออน 212 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6



โวลต์ จะมีค่าเท่ากับ 535 และ 552 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ หรือมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 0.32 และ 0.33 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ



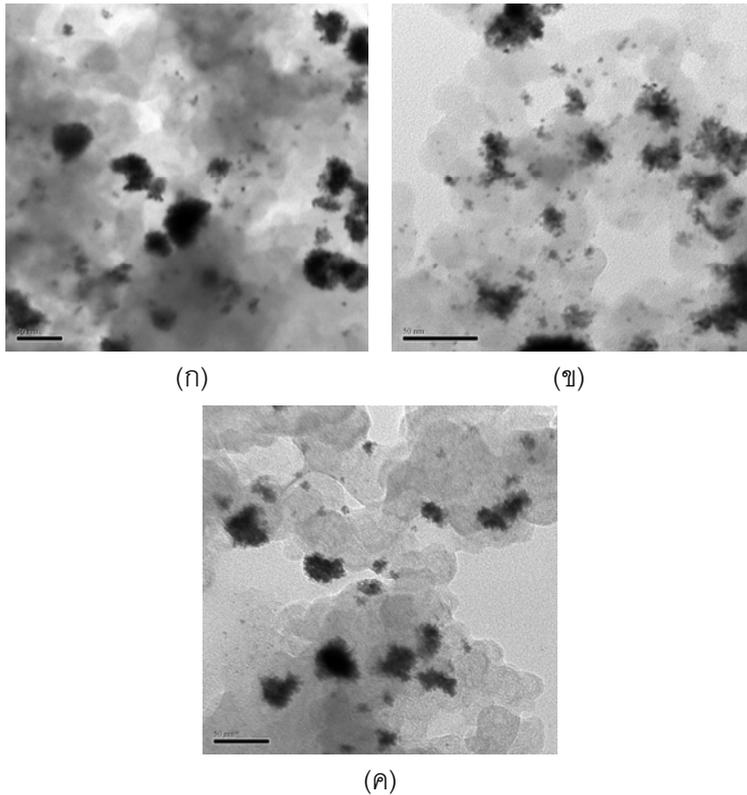
รูปที่ 3.25. กราฟ Nyquist plot จากการทดสอบอิมพีแดนซ์ของเอมิโอที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.8 โวลต์ โดยที่หัวใจเล็กโทรดเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท E-TEK และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยใช้เมมเบรนแตกต่างกัน

3.2.2 ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีรีดักชันด้วยฟอร์มัลดีไฮด์

3.2.2.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการใช้สารละลายแพลทินัมที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 5, 10 และ 15 กรัมต่อลิตร โดยใช้ความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร และระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง มาวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนด้วย TEM ดังแสดงในรูปที่ 3.26 อนุภาคสีดำคือ โลหะแพลทินัม และสีเทาคือตัวรองรับคาร์บอน พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้มีขนาดแตกต่างกัน และสามารถคำนวณหาขนาดเฉลี่ยของขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนได้ ดังแสดงในตารางที่ 3.16



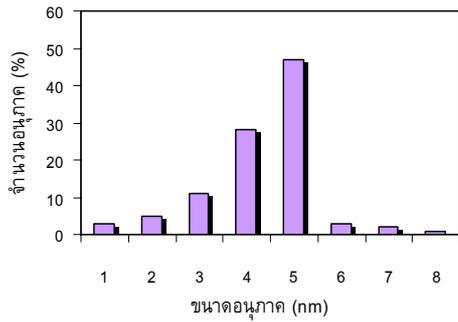


รูปที่ 3.26 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Pt/C ที่เตรียมได้จากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 กรัมต่อลิตร (ข) 10 กรัมต่อลิตร และ (ค) 15 กรัมต่อลิตร

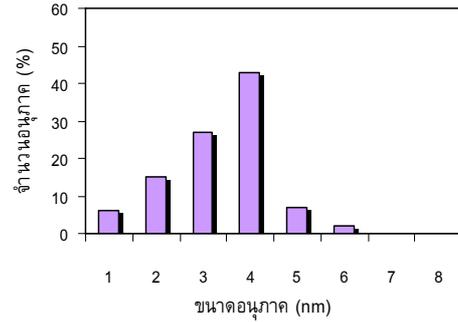
ตารางที่.3.16 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน

ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม (กรัมต่อลิตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวโลหะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
5	5.00	48.14
10	4.05	69.07
15	6.14	42.90

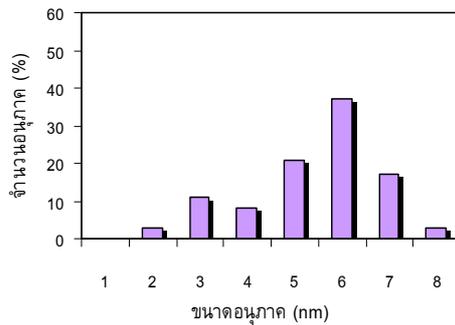
รูปที่ 3.27 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างๆ พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม 5 กรัมต่อลิตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนมากอยู่ในช่วง 4-5 นาโนเมตร ที่ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนมากอยู่ในช่วง 2-4 นาโนเมตร และที่ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม 15 กรัมต่อลิตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนมากอยู่ในช่วง 5-7 นาโนเมตร



(ก)



(ข)

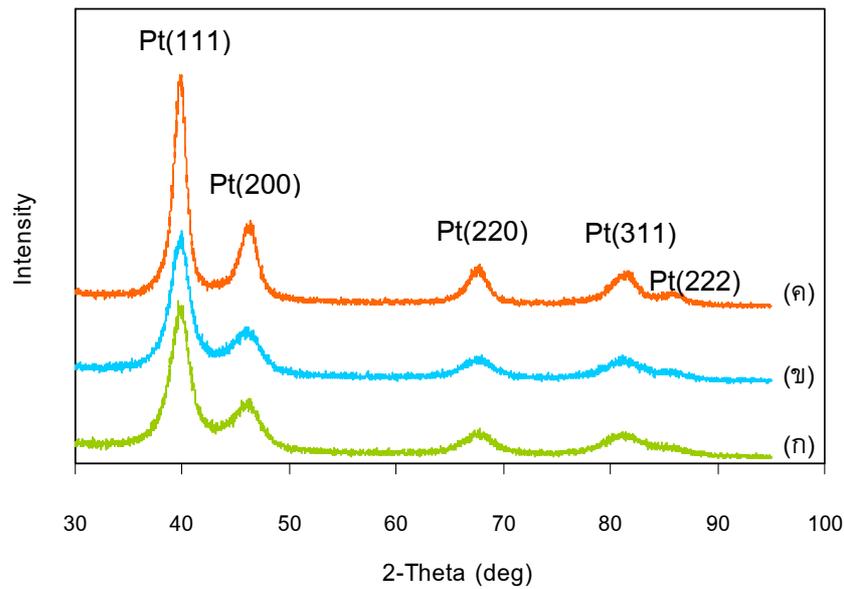


(ค)

รูปที่ 3.27 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างๆ (ก) 5 กรัมต่อลิตร (ข) 10 กรัมต่อลิตร และ (ค) 15 กรัมต่อลิตร

จากผลการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร มีขนาดอนุภาคของแพลทินัมกระจายตัวดี และมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 5 และ 15 กรัมต่อลิตร

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.28 พบว่าผลึกของแพลทินัมที่เตรียมได้มีการจัดเรียงตัว 4 ระนาบ คือ Pt(111), Pt(200), Pt(220) และ Pt(311) แต่จะมีระนาบแบบ (111) มากกว่าระนาบแบบ (200) และ (220) ปริมาณของโลหะแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบต่างๆ สามารถหาได้จากค่า Relative intensity (I_{hkl}) ของ Diffraction peak ซึ่งค่า Relative intensity แสดงดังตารางที่ 3.17



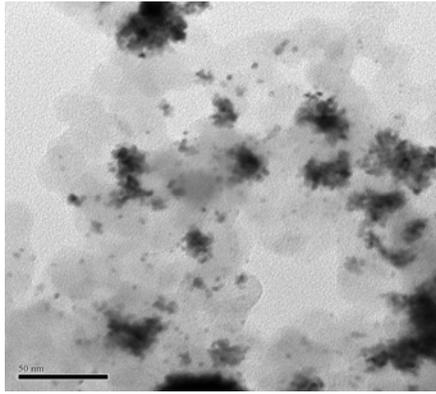
รูปที่ 3.28 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากสารละลายแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน (ก) 5 กรัมต่อลิตร (ข) 10 กรัมต่อลิตร และ (ค) 15 กรัมต่อลิตร

ตารางที่ 3.17 ค่าร้อยละของ Relative intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากแพลทินัมความเข้มข้นต่างกัน

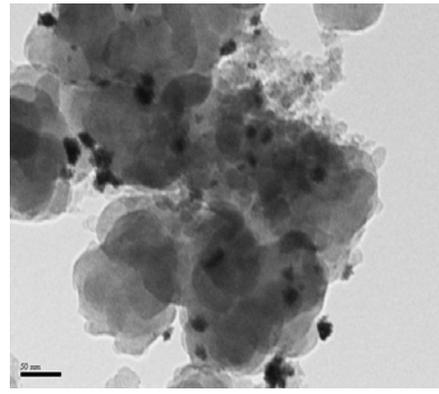
ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม (กรัมต่อลิตร)	%Relative intensity (%I _{hkl})		
	%I ₁₁₁	%I ₂₀₀	%I ₂₂₀
5	62.65	24.39	12.96
10	63.30	24.08	12.62
15	64.61	23.54	11.85

3.2.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารรีดิวซ์

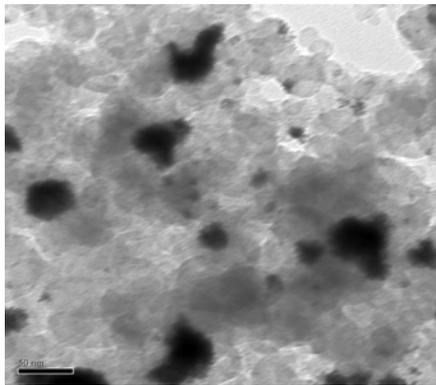
รูปที่ 3.29 และ ตารางที่ 3.18 แสดงลักษณะ ขนาด และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.25 โมลต่อลิตร โดยใช้อัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับฟอร์มัลดีไฮด์เป็น 1:2 ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมเป็น 10 กรัมต่อลิตร และระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง



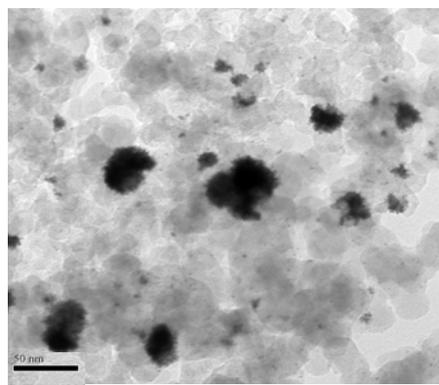
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 3.29 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Pt/C ที่เตรียมได้จากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ (ก) 0.05 โมลต่อลิตร, (ข) 0.10 โมลต่อลิตร, (ค) 0.15 โมลต่อลิตร และ (ง) 0.25 โมลต่อลิตร

ตารางที่ 3.18 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน

ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ (โมลต่อลิตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวโลหะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
0.05	4.35	64.30
0.10	4.23	64.01
0.15	4.05	69.07
0.25	4.39	63.72
0.15 (Pt:HCHO 1:3)	4.21	66.44

จากรูปที่ 3.29 และผลของขนาดอนุภาคแสดงดังตารางที่ 3.18 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากพอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ มีขนาดอนุภาคและการกระจายตัวที่ใกล้เคียงกันทุกๆ ความเข้มข้น คือ ประมาณ 4 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับพอร์มัลดีไฮด์เป็น 1:3 (โดยโมล) ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 4 นาโนเมตร เนื่องจากปริมาณของพอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้นั้นมีมากเกินไป (excess) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมกับพอร์มัลดีไฮด์ ดังนั้นความเข้มข้นของพอร์มัลดีไฮด์จึงไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

ส่วนการกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากพอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆ (0.05, 0.10, 0.15 และ 0.25 โมลต่อลิตร) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 3 – 4 นาโนเมตร ดังนั้น ในการศึกษาต่อไปจะเลือกใช้พอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร โดยพิจารณาจากขนาดอนุภาคที่ได้นั้นเป็นขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด

สำหรับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ค่า Relative intensity แสดงดังตารางที่ 3.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากพอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นแตกต่างกันทั้งหมดมีค่าร้อยละของ Relative Intensity ของ Pt(111) ใกล้เคียงกัน เนื่องจากความเข้มข้นของแพลทินัมที่ใช้นั้นเป็นค่าเดียวกันหมด คือ 10 กรัมต่อลิตร ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น สำหรับความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมนั้น พบว่าเมื่อความเข้มข้นของพอร์มัลดีไฮด์เพิ่มมากขึ้น ทำให้โลหะแพลทินัมมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากที่ความเข้มข้นของพอร์มัลดีไฮด์มาก ทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมไอออนกับพอร์มัลดีไฮด์เกิดได้เร็ว โลหะแพลทินัมที่ได้จึงมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของพอร์มัลดีไฮด์มีผลต่อความเป็นผลึกน้อยกว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม

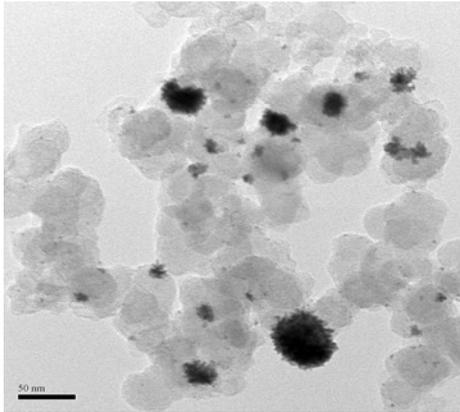
ตารางที่ 3.19 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างกัน

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

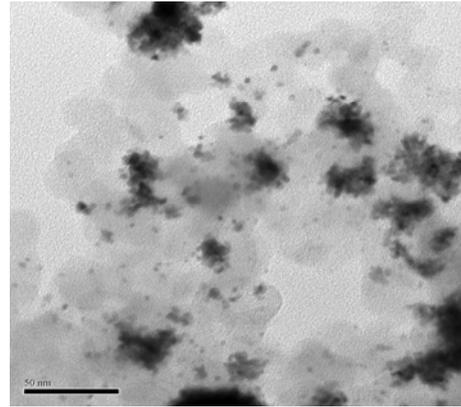
3.2.2.3 ผลของระยะเวลาในการพอกพูนแพลทินัมบนคาร์บอน

ระยะเวลาในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณและขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนนี้ศึกษาเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ 1, 2, 4 และ 6 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายแพลทินัมความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร และฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร ผลการวิเคราะห์หัตถ์เร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง TEM แสดงดังรูปที่ 3.30

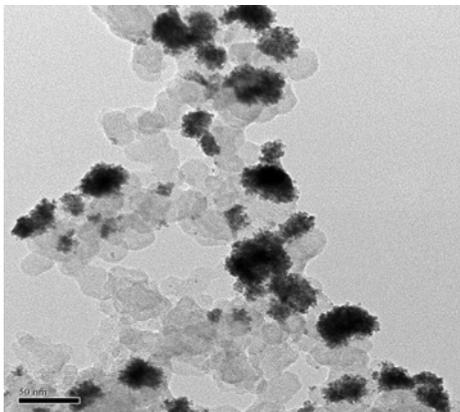




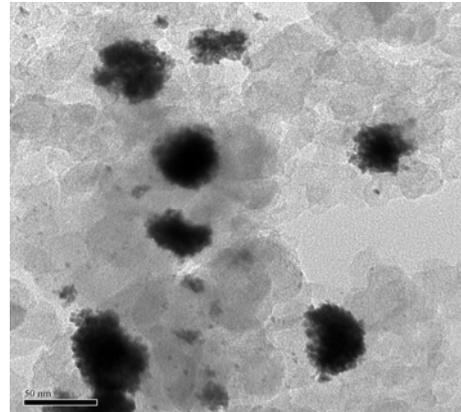
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 3.30 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C ที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน

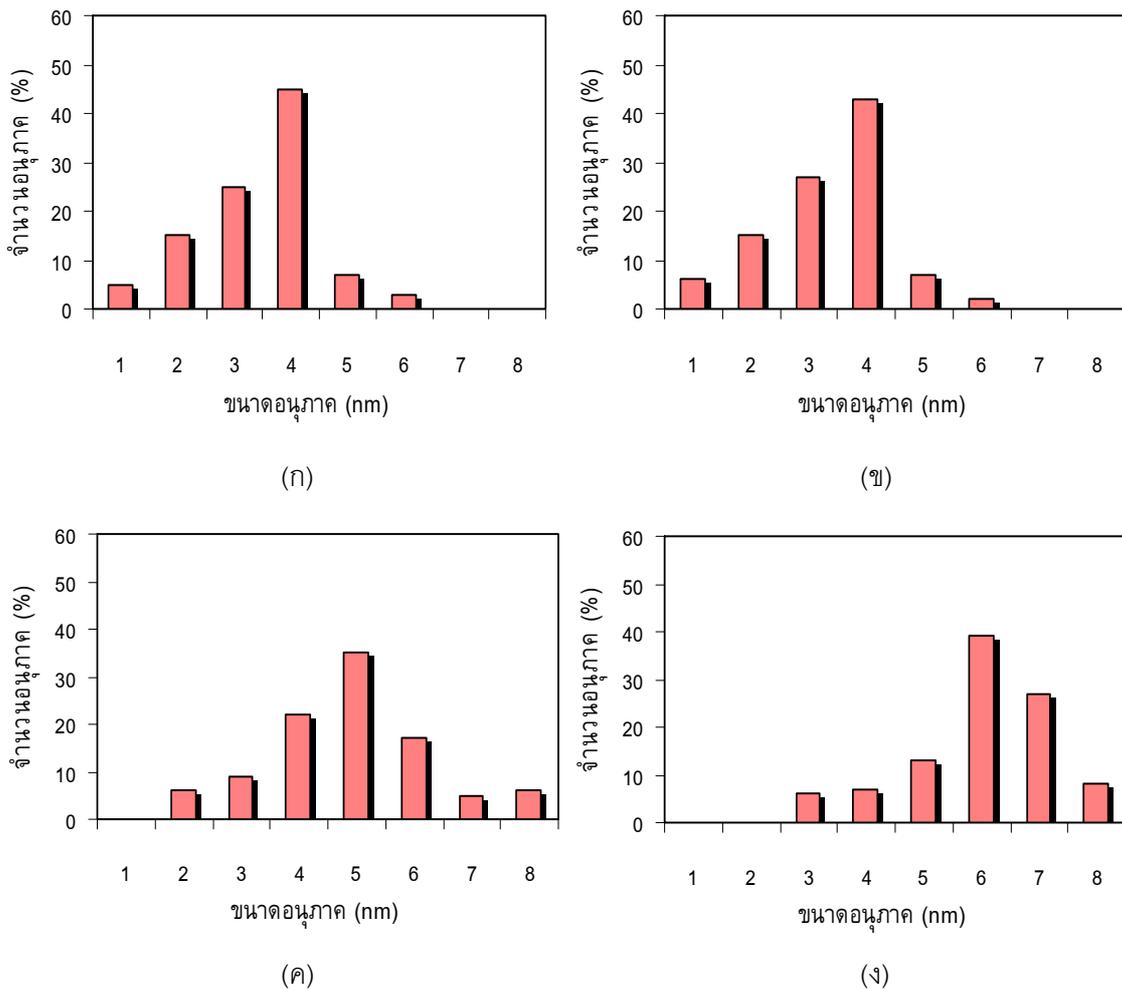
(ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.20 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย พื้นที่ผิวโลหะ และปริมาณแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน

ระยะเวลาในการพอกพูน (ชั่วโมง)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวโลหะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ร้อยละของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน
1	4.07	68.73	12.62
2	4.05	69.07	15.08
4	5.81	55.94	16.08
6	6.52	45.86	16.54

จากรูปที่ 3.30 และตารางที่ 3.20 พบว่าเมื่อระยะเวลาในการพอกพูนหรือทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมและพอร์มัลดีไฮด์จาก 2 ชั่วโมง เป็น 4 ชั่วโมง ทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นและพื้นที่ผิวของโลหะลดลง และเมื่อเพิ่มเวลาในการพอกพูนเป็น 6 ชั่วโมง ยิ่งส่งผลให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นและพื้นที่ผิวโลหะลดลงอย่างมาก เนื่องจากการให้แพลทินัมและพอร์มัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากันนาน แพลทินัมจะเกิดการพอกพูนรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่ ซึ่งกลไกในการเกิดปฏิกิริยา คือ แพลทินัมไอออนจะเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorptions) ที่ผนังรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนก่อนจะถูกรีดิวซ์ด้วยพอร์มัลดีไฮด์ (สารรีดิวซ์) (Sarrivichit) (Zhou 2004) เมื่อให้ระยะเวลาในการพอกพูนนานเกินไปจะทำให้แพลทินัมไอออนเข้าไปสะสมอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน และมีการพอกพูนทับกันจนทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ แต่ถ้าระยะเวลาในการพอกพูนน้อยเกินไปก็จะทำให้แพลทินัมไอออนกับพอร์มัลดีไฮด์นั้นไม่มีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยากันไม่เพียงพอ ส่งผลให้ได้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยผลการวิเคราะห์ปริมาณของแพลทินัมด้วยเครื่อง EDX พบว่าปริมาณของแพลทินัมบนตัวรองรับที่ระยะเวลาในการพอกพูน 1 ชั่วโมง มีปริมาณที่น้อยกว่าปริมาณของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูน 2, 4 และ 6 ชั่วโมง

รูปที่ 3.31 แสดงผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแพลทินัมที่ระยะเวลาในการพอกพูนแตกต่างกัน จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูน 4 และ 6 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5 – 8 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูน 1 และ 2 ชั่วโมงนั้น มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2 – 4 นาโนเมตร



รูปที่ 3.31 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อดูลักษณะโครงสร้างผลึกแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบคือ Pt(111), Pt(200) และ Pt(220) และค่า Relative Intensity แสดงดังตารางที่ 3.21 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างๆ จะมีค่า Relative intensity ใกล้เคียงกัน แต่ความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมพบว่า เมื่อระยะเวลาในการพอกพูนเพิ่มมากขึ้นทำให้โลหะแพลทินัมที่ได้มีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น อาจเนื่องจากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานทำให้แพลทินัมมีระยะเวลาในการจัดเรียงตัวเพิ่มมากขึ้น ความเป็นผลึกจึงมากขึ้น

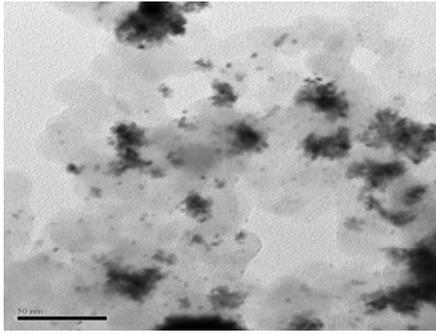
ตารางที่ 3.21 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน

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

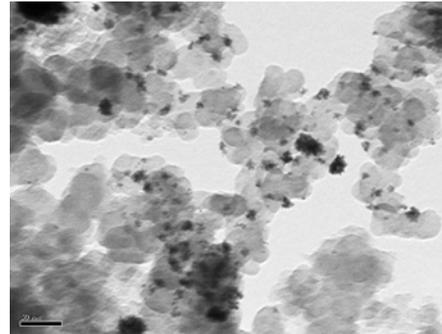
3.2.2.4 ผลของจำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์

จากนั้นได้ทำการศึกษาผลของจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ เนื่องจากในการทดลองที่ผ่านมาได้ทำการผสมสารละลายแพลทินัมไอออนและฟอร์มัลดีไฮด์ทั้งหมดเพื่อให้ทำปฏิกิริยากันทั้งหมด ซึ่งทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ และการกระจายตัวยังไม่ดีพอ เกิดการเกาะกลุ่มกัน ดังนั้น เพื่อเป็นการหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมให้ดีขึ้นในหัวข้อนี้จึงศึกษาผลของจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ลงไปทำปฏิกิริยากับแพลทินัมไอออน โดยแบ่งเติมฟอร์มัลดีไฮด์เป็น 1, 3, 6, 7 และ 9 ครั้ง จากปริมาตรฟอร์มัลดีไฮด์ทั้งหมด 13.6 มิลลิลิตร โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร และระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.32 และตารางที่ 3.22

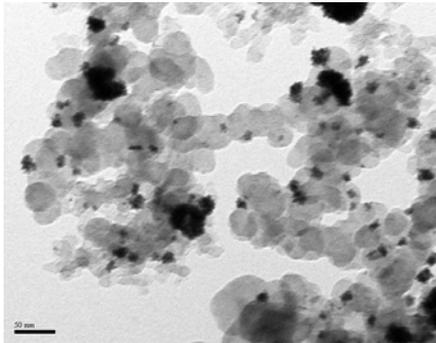




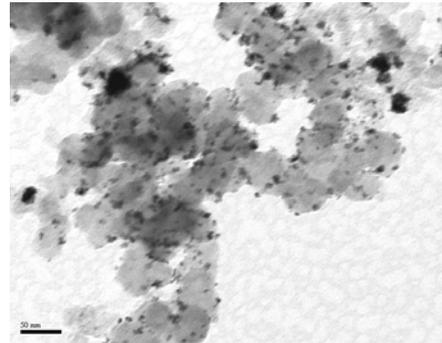
(ก)



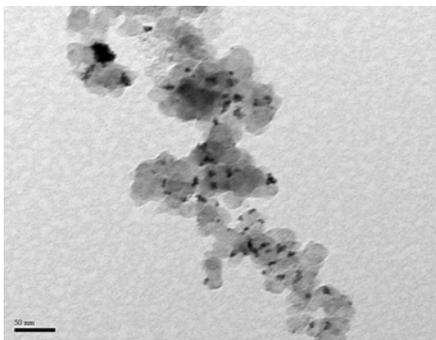
(ข)



(ค)



(ง)



(จ)

รูปที่ 3.32 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C ที่จำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง, (ข) 3 ครั้ง, (ค) 6 ครั้ง, (ง) 7 ครั้ง และ (จ) 9 ครั้ง

ตารางที่ 3.22 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน

จำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ (ครั้ง)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวโลหะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
1 ครั้ง	4.05	69.07
3 ครั้ง	3.19	87.69
6 ครั้ง	3.07	90.82
7 ครั้ง	2.93	95.47
9 ครั้ง	2.99	93.55

จากรูปที่ 3.32 และตารางที่ 3.22 พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ลงไปทำปฏิกิริยากับแพลทินัมทำให้ได้อนุภาคของแพลทินัมมีขนาดเล็กลง มีพื้นที่ผิวของโลหะมาก และการกระจายตัวดีขึ้น พิจารณาได้จากภาพถ่าย TEM เนื่องจากว่าการเติมพอร์มัลดีไฮด์ลงไปทำปฏิกิริยากับแพลทินัมไอออนเพียงครั้งเดียวนั้นทำให้แพลทินัมที่เกิดขึ้นมีการรวมตัวเกาะกลุ่มกันก่อน (Agglomeration) ที่จะพอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอน ทำให้ขนาดอนุภาคแพลทินัมใหญ่ และการกระจายตัวไม่ดี แต่เมื่อเติมพอร์มัลดีไฮด์ทีละน้อยๆ จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีขนาดเล็กลง ดังนั้น จึงควรแบ่งเติมพอร์มัลดีไฮด์หลายๆ ครั้ง จากตารางที่ 3.22 ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จำนวนครั้งการเติมพอร์มัลดีไฮด์ 7 และ 9 ครั้ง มีค่าที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกที่จำนวนครั้งในการเติม 7 ครั้ง (เติมพอร์มัลดีไฮด์ทุกๆ 15 นาที ภายในเวลา 2 ชั่วโมง) เพื่อเป็นการลดขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคแพลทินัมเล็ก และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าของบริษัท Electrochem. จึงน่าจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ด้วย

ผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแพลทินัมเมื่อจำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์แตกต่างกัน จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเมื่อจำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์เป็น 1 ครั้ง มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2 – 4 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนเมื่อจำนวนครั้งในการเติมพอร์มัลดีไฮด์ 3, 6, 7 และ 9 ครั้ง มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 1 – 3 นาโนเมตร จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งในการเติมของพอร์มัลดีไฮด์ทำให้ช่วงของขนาดอนุภาคมีค่าลดลง

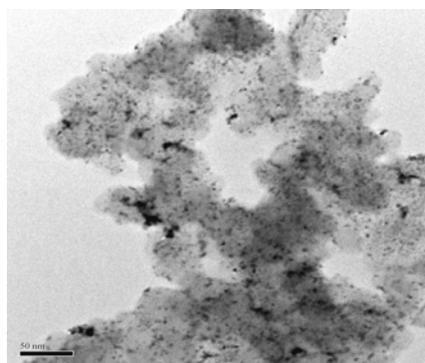


จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเมื่อจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกันด้วยเครื่อง XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งสี่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ Pt(111) Pt(200) และ Pt(220) มีค่า $%I_{111}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่มีค่าใกล้เคียงกัน คือ ประมาณร้อยละ 63 (ตารางที่ 23) และมีความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมใกล้เคียงกัน

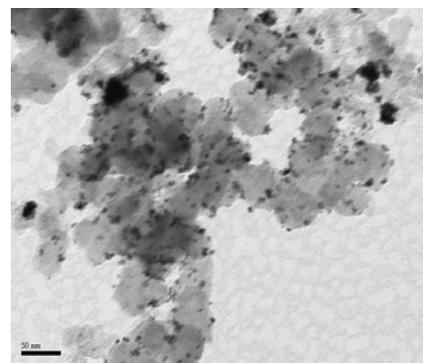
ตารางที่ 3.23 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ต่างกันในจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ต่างกัน

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

จากการศึกษาหาภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (Commercial 20%wt. Pt/C catalyst) ของบริษัท Electrochem. ผลแสดงดังรูปที่ 3.33 และตารางที่ 3.24



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.33 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง
ตารางที่ 3.24 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ
คาร์บอนที่เตรียมในงานวิจัยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

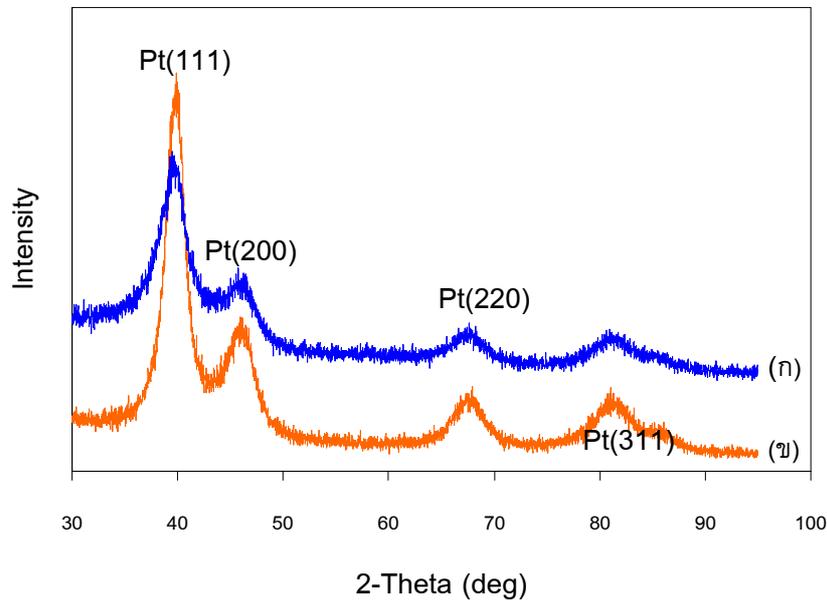
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค เฉลี่ย (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวโลหะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	พื้นที่ผิวจากเทคนิค BET ตารางเมตรต่อกรัม)
ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (Electrochem.)	2.74	102.09	158.7
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใน งานวิจัย	2.93	95.47	100.6

จากตารางที่ 3.24 เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า
กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีขนาดอนุภาค
และมีพื้นที่ผิวโลหะใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า เมื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทาง
การค้ามีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง เนื่องจากพื้นที่
ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนนี้อาจไม่ใช่พื้นที่ผิวที่มีผล
ต่อการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด เนื่องจากความเป็นจริงแล้วพื้นที่บางส่วนเท่านั้นที่สามารถดูด
ซับสารตั้งต้นในเชิงเคมีได้ ในขณะที่แก๊สไนโตรเจนจะถูกดูดซับเชิงกายภาพบนพื้นที่ผิว
ทั้งหมดโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับที่มี
พื้นที่ผิวมากส่วนหนึ่งของพื้นที่ผิวของตัวรองรับเท่านั้นที่จะปกคลุมด้วยอะตอมของตัวเร่ง
ปฏิกิริยา สำหรับลักษณะการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.33 พบว่า
ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้ามีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอดีมาก ไม่ค่อยมีบริเวณที่รวมเป็น
กลุ่มก้อนเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

การกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าเปรียบเทียบกับตัวเร่ง
ปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1
– 3 นาโนเมตร แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีอนุภาคที่มีขนาด 4 และ 6 นาโน
เมตร รวมอยู่ด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM คือ มีบริเวณที่
แพลทินัมเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน ซึ่งอาจจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้



สำหรับผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.34



รูปที่ 3.34 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

จากรูปที่ 3.34 จะเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าของบริษัท Electrochem. ค่อนข้างกว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เอง และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีการจัดเรียงตัวของอะตอม 4 ระนาบ คือ Pt(111), Pt(200) Pt(220) และ Pt(311) ซึ่งการจัดเรียงตัวมีผลต่อขนาดและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาค่า Relative intensity ดังตารางที่ 3.25 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีค่า $%I_{111}$ สูงกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่แพลทินัมมีการจัดเรียงตัวแบบ Pt(111) มาก จะมีค่า Electrocatalytic activity ในการเร่งปฏิกิริยามาก (Tian 2004)

ตารางที่ 3.25 ค่าร้อยละของ Relative Intensity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมในงานวิจัยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%Relative Intensity ($%I_{hkl}$)		
	$%I_{111}$	$%I_{200}$	$%I_{220}$

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (Electrochem.)	56.22	27.60	16.18
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใน งานวิจัย	63.65	23.76	12.68

3.2.2.5 ผลการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนให้มีสมบัติที่ดีโดยทั่วไป ต้องทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำการศึกษาผลของการแคลไซน์และรีดิวซ์ที่มีต่อสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม ด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ภาวะการเตรียม คือ ความเข้มข้นสารละลายแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอรัมัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอรัมัลดีไฮด์ 1 ครั้ง

ผลการทดลองในส่วนของ การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นมีขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ไม่ผ่านการปรับปรุงอย่างมาก ผลแสดงดังตารางที่ 3.26 ดังนั้น การแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียม ด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแคลไซน์และรีดิวซ์แล้ว ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงได้

ตารางที่ 3.26 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ ไฟฟ้าที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)
ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์	4.05
แคลไซน์ด้วยไฮโดรเจน 300 องศาเซลเซียส, 1 ชั่วโมง	10.94
รีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน 300 องศาเซลเซียส, 1 ชั่วโมง	9.13

3.2.6 ประสิทธิภาพของเอ็มอีเอสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม



ประสิทธิภาพการทำงานของเอ็มอีเอ ดำเนินการโดยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนด้วยเทคนิค CV และศึกษาโพลาริเซชันของเอ็มอีเอที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนด้วยเทคนิค CV

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของขั้วอิเล็กโทรดที่ประกอบเป็นเอ็มอีเอ สามารถหาได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV เพื่อหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าซึ่งหาได้จากการคูณของแก๊ส โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบมาเตรียมเป็นเอ็มอีเอ และทำการทดลองที่อุณหภูมิของเซลล์เท่ากับอุณหภูมิห้อง โดยไม่มีการให้ความร้อนกับระบบ ตั้งค่าอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวนรอบในการวัด (Number of scan) เท่ากับ 5 และช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ทดสอบคือ ตั้งแต่ 0.0 ถึง 0.8 โวลต์ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนด้านขั้วอิเล็กโทรดสวนทางและแก๊สไนโตรเจนด้านขั้วอิเล็กโทรดทำงานเป็น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่ภาวะมาตรฐาน

พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Electrochemical Active Area, ECA) สามารถหาได้โดยการนำค่าประจุไฟฟ้า (Charge) ที่เกิดขึ้น ไปคำนวณผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.27 แสดงพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (ECA) ของเอ็มอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีดักชันด้วยฟอร์มัลดีไฮด์

จากตารางที่ 3.27 พบว่า ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์มีค่ามากกว่า ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ สามารถเปรียบเทียบ ECA ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 เรียงตามลำดับได้ดังนี้ ไม่ผ่านการแคลไซน์และรีดิวซ์ > รีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน > แคลไซน์ด้วยไนโตรเจน > แคลไซน์ด้วยอากาศ โดย ECA จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะทำการศึกษาในรูปแบบของโพลาริเซชันในหัวข้อต่อไป

ตารางที่ 3.27 พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบและรีดิวซ์

MEA	Q_H (มิลลิคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร)	ECA (ตารางเซนติเมตร)
ไม่ผ่านการเคลือบและรีดิวซ์	20.29	9.66
เคลือบด้วยไนโตรเจน 300 องศาเซลเซียส, 1 ชั่วโมง	9.30	5.95
เคลือบด้วยอากาศ 300 องศาเซลเซียส, 1 ชั่วโมง	6.81	3.24
รีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน 300 องศาเซลเซียส, 1 ชั่วโมง	14.77	7.03
ไม่ผ่านการเคลือบและรีดิวซ์ (ผ้าคาร์บอน)	21.34	10.16

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

ตารางที่ 3.28 แสดงพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมด้วยวิธีรีดักชันด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ที่ภาวะการเตรียมดังนี้ ความเข้มข้นแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง เปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (Commercial electrode) และเอ็มอีเอทางการค้า (Commercial MEA)



ตารางที่ 3.28 พื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

MEA	Q_H (มิลลิคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร)	ECA (ตารางเมตรต่อกรัม)
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (20% Pt/C 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	23.61	11.24
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (20% Pt/C 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	22.45	10.69
ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (20% Pt/C 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร, กระดาษคาร์บอน, Electrochem)	19.38	9.23
ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (10% Pt/C 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร, ฝ้ายคาร์บอน, Electrochem)	20.63	9.82
ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (20% Pt/C 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร, ฝ้ายคาร์บอน, E-TEK)	21.53	10.25
เอ็มอีเอทางการค้า (20% Pt/C 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร, Electrochem)	115.88	55.18

จากตารางพบว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองมีค่ามากกว่าของเอ็มอีเอที่ใช้ขั้ว อิเล็กโทรดทางการค้าของบริษัท Electrochem. และ E-TEK เล็กน้อย แต่ต่ำกว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอทางการค้าของบริษัท Electrochem. อยู่มาก ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เองนั้นมีขนาดเล็ก แต่เมื่อประกอบเป็นเอ็มอีเอแพลทินัมอาจจะไม่ได้เป็น Active species ทั้งหมด จึงทำให้ ECA ของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองนั้นมีค่าน้อยกว่าเอ็มอีเอทางการค้าอยู่มาก โดยพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อ

ช่วงโพล่าไรเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) ซึ่งเป็นช่วงที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา และส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของแพลทินัม การที่ขั้วอิเล็กโทรดมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายมีความเป็นไปได้ที่จะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง

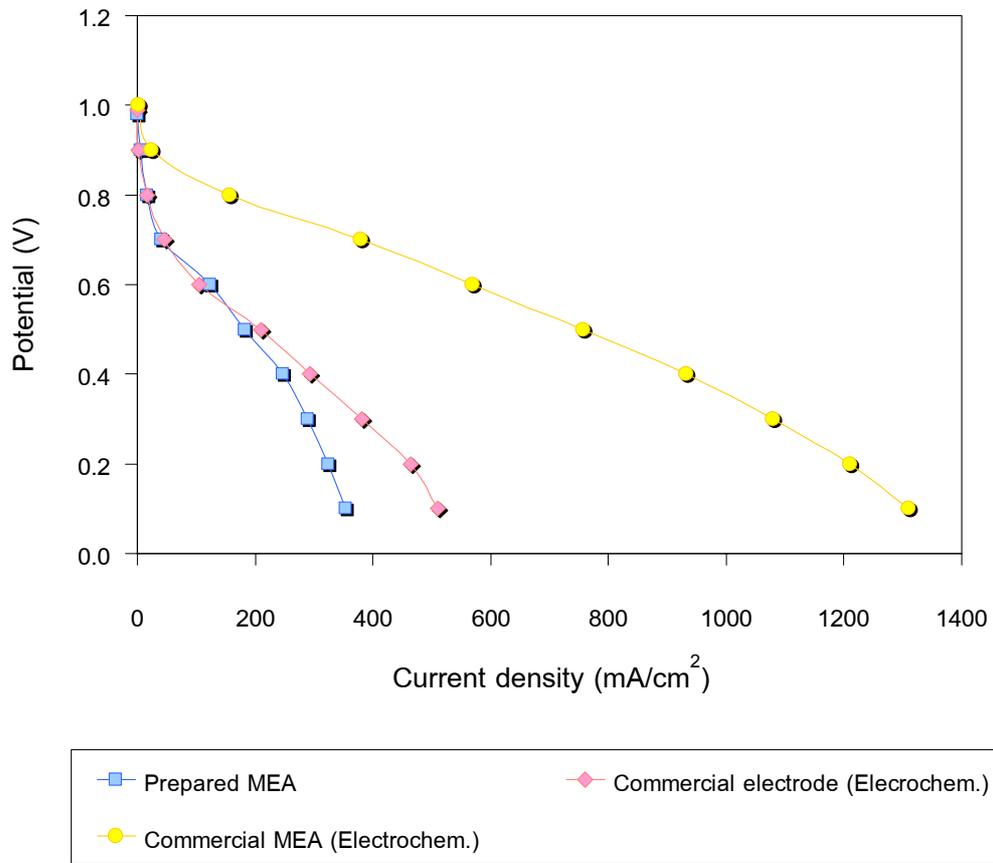
การศึกษาโพล่าไรเซชัน

นำเอมิโอเอทีเตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีดังกล่าวด้วยฟอรัมัลดีไฮด์ที่ภาวะการเตรียมดังนี้ ความเข้มข้นแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอรัมัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอรัมัลดีไฮด์ 1 ครั้ง ทั้งด้านแอโนด และด้านแคโทด มาวัดสมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาทีที่ภาวะมาตรฐาน อุณหภูมิของเซลล์เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของระบบให้ความร้อนทางด้านแอโนดเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส และด้านแคโทดเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส ปรับความดันในระบบประมาณ 6 – 8 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เปรียบเทียบกับเอมิโอเอทีใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (Commercial electrode) ของบริษัท Electrochem. มาประกอบเอง และเอมิโอเอทีทางการค้า (Commercial MEA) ของบริษัท Electrochem. ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.35

จากรูปที่ 3.35 ที่ช่วงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (ต่ำกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ค่าศักย์ไฟฟ้าลด (Voltage drop) ที่เกิดขึ้นในกราฟโพล่าไรเซชันนั้นเป็นผลเนื่องจากการเกิดโพล่าไรเซชันทางเคมี (Chemical polarization) หรือ Activation losses ซึ่งเป็นผลของอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็ว จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าลดในกราฟ โพล่าไรเซชันน้อย โดยจากการทดสอบพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าลดของเอมิโอเอทีเตรียมได้เองนั้นมีค่าใกล้เคียงกับเอมิโอเอทีใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (Electrochem.) สามารถอธิบายได้ด้วยพื้นที่ผิวของแพลทินัมในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ค่า ECA ของเอมิโอเอทีเตรียมได้เองกับเอมิโอเอทีใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้ามีค่าใกล้เคียงกัน (9.66 และ 9.23 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ตามลำดับ) แต่ในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง (มากกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งเป็นช่วงโพล่าไรเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) หรือ Ohmic



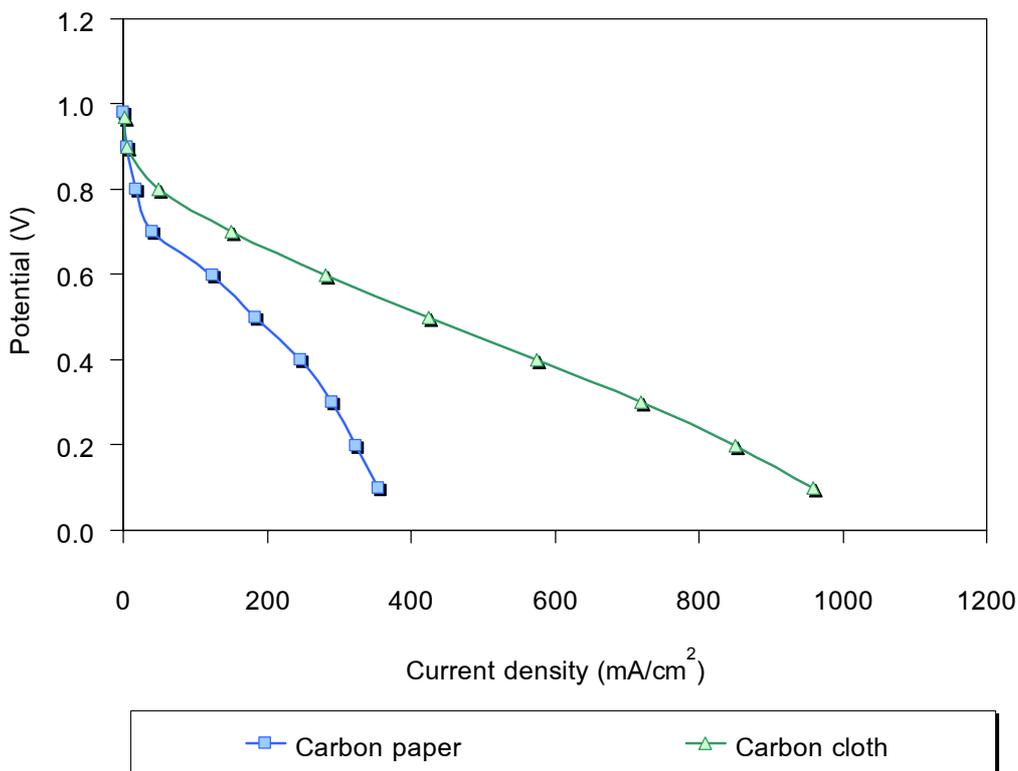
resistance พบว่าเอมีเอที่ใส่ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้ามีค่าศักย์ไฟฟ้าลดน้อยกว่าของเอมีเอที่เตรียมได้เอง แสดงว่าเอมีเอที่เตรียมได้เองมีค่าความต้านทานไอห้มีมากกว่าเอมีเอทางการค้า อาจเนื่องจากขั้นตอนในการเตรียมขั้วตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดที่แตกต่างกัน



รูปที่ 3.35 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของเอมอีเอทีที่เตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอมอีเอทีที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้าและเอมอีเอทีทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

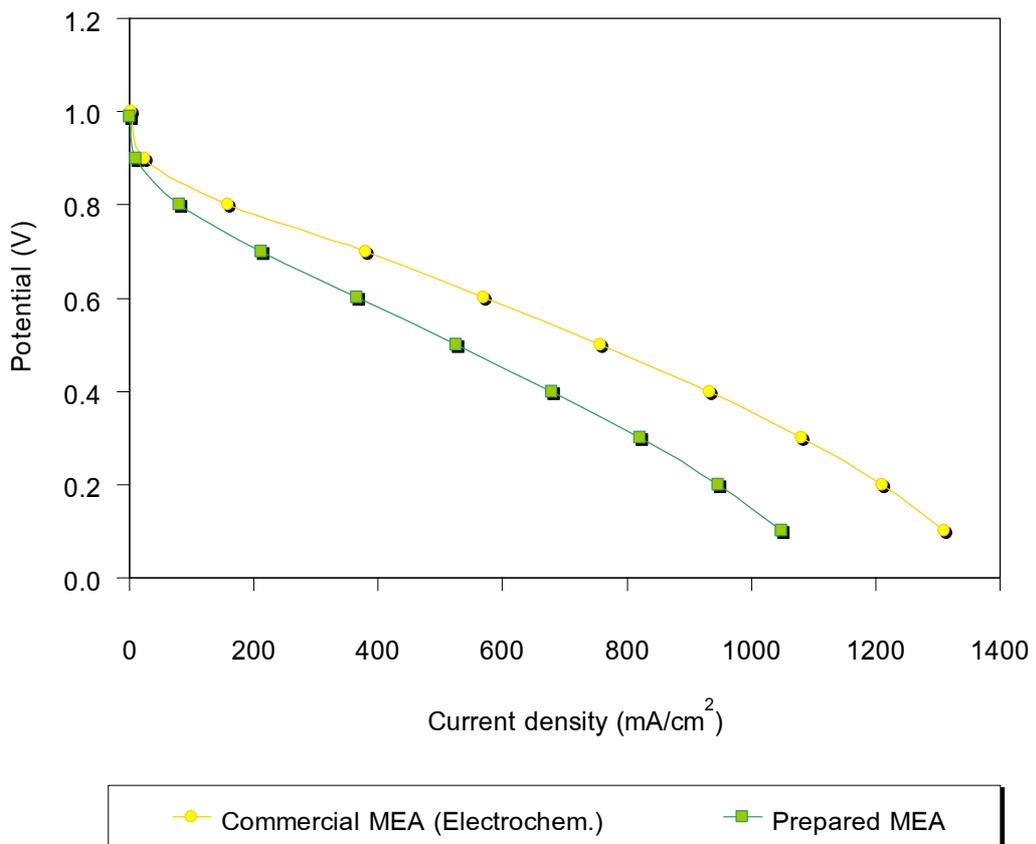
เมื่อเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าลดของเอมอีเอทีที่เตรียมได้เองกับเอมอีเอทีทางการค้าพบว่าในช่วงโพลาร์ไรเซชันทางแคโทด เอมอีเอทีที่เตรียมได้เองนั้นมีค่าศักย์ไฟฟ้าลดมากกว่าเอมอีเอทีทางการค้าอยู่มาก ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่า ECA ของเอมอีเอทีที่เตรียมได้เองและเอมอีเอทีทางการค้ามาก (9.66 และ 55.18 ตารางเมตรต่อกรัม) พบว่า ECA ของเอมอีเอทีที่เตรียมได้มีค่าน้อยกว่าของเอมอีเอทีทางการค้า และที่ค่าศักย์ไฟฟ้าไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมอีเอทีที่เตรียมได้เอง มีค่าเท่ากับ 124 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเอมอีเอทีทางการค้ามีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 570 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

จากนั้นทำการศึกษาต่อโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีดังกล่าวด้วยพอร์มัล-ดีไฮด์มาเตรียมเป็นขั้วอิเล็กโทรดสำหรับเอมอีเอ โดยเปลี่ยนชั้นแก๊สแพร่จากกระดาษคาร์บอน เป็นผ้าคาร์บอน เนื่องจากผ้าคาร์บอนนั้นมีความพรุนมากกว่ากระดาษคาร์บอน ทำให้แก๊สเชื้อเพลิงนั้นสามารถแพร่ผ่านไปได้ดีกว่าแพร่ผ่านกระดาษคาร์บอน โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.36 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเอมอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่มีค่าสูงกว่าเอมอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ เนื่องจากค่า ECA ของเอมอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ (10.16 ตารางเมตรต่อกรัม) มากกว่า ECA ของเอมอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ (9.66 ตารางเมตรต่อกรัม) โดยที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ของเอมอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่เท่ากับ 124 และ 281 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมอีเอที่ใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่มีค่ามากกว่าเอมอีเอที่ใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่ประมาณ 2.3 เท่า ดังนั้น จึงเลือกใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแก๊สแพร่สำหรับการทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป



รูปที่ 3.36 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของเอมอีเอที่ใช้ชั้นแก๊สแพร่ต่างกัน (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

เมื่อได้ชั้นแก๊สแพร่ที่เหมาะสม คือ ฝ้าคาร์บอน สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว ได้เตรียมขั้ว อิเล็กโทรดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีรีดักชันด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ที่ภาวะการเตรียมดังนี้ ความเข้มข้นแพลทินัม 10 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ 0.15 โมลต่อลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูน 2 ชั่วโมง และจำนวนครั้งในการเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 7 ครั้ง ซึ่งเป็นภาวะที่เตรียมแล้วได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติทางกายภาพดีที่สุด แล้วนำไปประกอบเป็นเอ็มอีเอและทดสอบสมรรถนะการทำงานเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทางการค้าของบริษัท Electrochem. ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.37

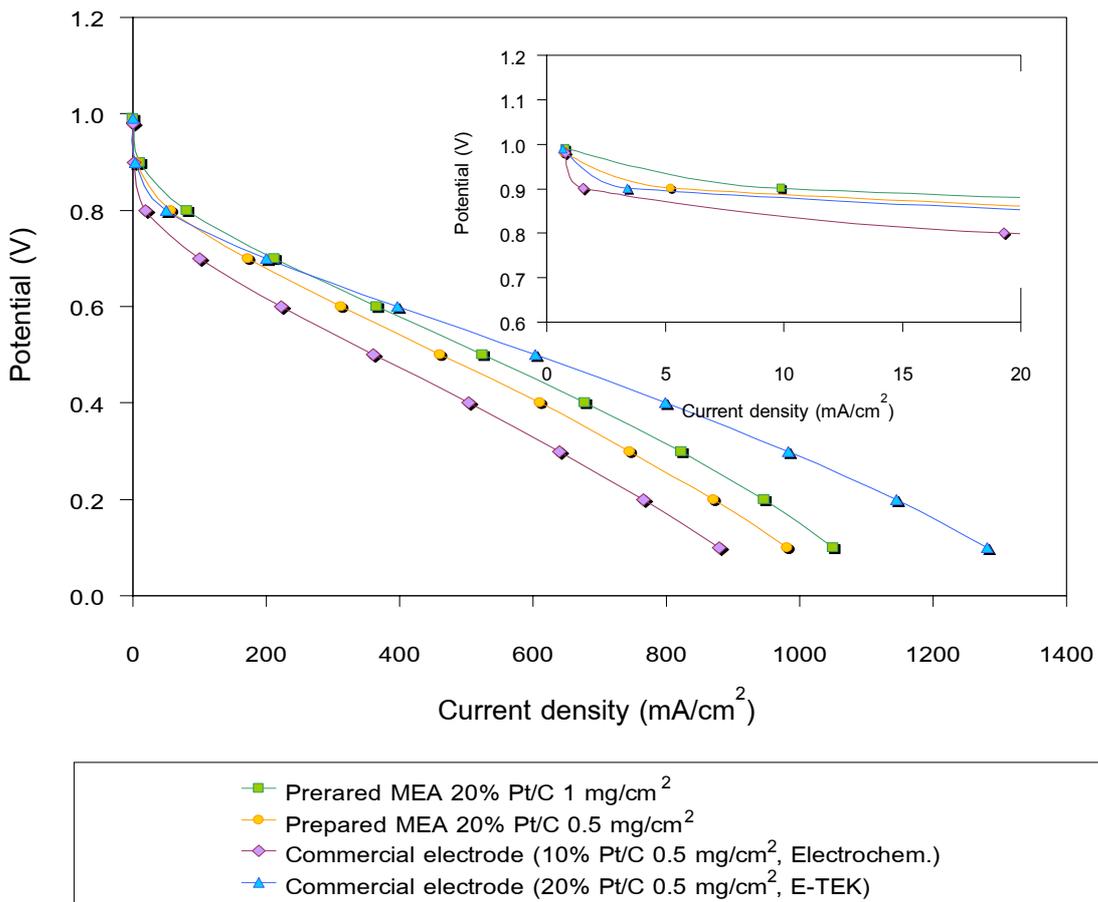


รูปที่ 3.37 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เอง (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) เปรียบเทียบกับเอ็มอีเอทางการค้า (ปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

จากรูปที่ 3.37 พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ศักย์ไฟฟ้าลดของเอ็มอีเอทางการค้ามีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าลดของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เอง ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลของ ECA โดยค่า ECA ของเอ็มอีเอทางการค้ามีค่ามากกว่าค่า ECA ของเอ็มอีเอที่

เตรียมได้เอง โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีเอทางการค้า และเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์เท่ากับ 570 และ 366 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ หรือมากกว่า 1.5 เท่า ส่วนค่ากำลังไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองกับเอ็มอีเอทางการค้าพบว่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ผลิตได้ คือ 1.89 และ 1.35 วัตต์ตามลำดับ แสดงว่าเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองนั้นยังมีค่าความต้านทานโอห์มมิกสูงกว่าเอ็มอีเอทางการค้า อาจเนื่องมาจากวิธีการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและซัพพอร์ท รวมถึงการประกอบเป็นเอ็มอีเอยังไม่เหมาะสม ทำให้ประสิทธิภาพของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองต่ำกว่าเอ็มอีเอทางการค้า

จากนั้นทำการลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนบนซัพพอร์ทที่นำมาประกอบเป็นเอ็มอีเอจาก 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็น 0.5 มิลลิกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร แล้วนำมาทดสอบสมรรถนะการทำงานเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ใช้ซัพพอร์ท โทรด์แบบต่างๆ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.38



รูปที่ 3.38 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้เองเปรียบเทียบกับเอ็มอีเอที่ใช้ซัพพอร์ทโทรด์ทางการค้า

จากรูปที่ 3.38 พบว่าในช่วงโพลาริเซชันทางเคมี (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำกว่า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ของเอมีโอเอทีเตรียมได้เองที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีค่าศักย์ไฟฟ้าลดมากกว่าของเอมีโอเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอมีโอเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เกิดขึ้นได้ดีกว่า เนื่องจากว่ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมากกว่า และค่า ECA ของเอมีโอเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร น้อยกว่าเอมีโอเอทีที่มีปริมาณแพลทินัม 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร คือ 10.69 และ 11.24 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม

เมื่อเปรียบเทียบเอมีโอเอทีเตรียมได้ที่มีปริมาณแพลทินัม 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรกับเอมีโอเอทีใช้ซัพพลายเออร์ของบริษัท Electrochem. ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Pt/C ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และเอมีโอเอทีใช้ซัพพลายเออร์ของบริษัท E-TEK ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Pt/C ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร พบว่าในช่วง โพลาริเซชันทางเคมี ค่าศักย์ไฟฟ้าลดของเอมีโอเอทีเรียงตามลำดับจากน้อยไปมาก ดังนี้ เอมีโอเอทีเตรียมได้เอง < เอมีโอเอทีใช้ซัพพลายเออร์ของบริษัท E-TEK < เอมีโอเอทีใช้ซัพพลายเออร์ของบริษัท Electrochem. ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยค่า ECA ของเอมีโอเอทีทั้ง 3 คือ 10.69, 10.25 และ 9.82 ตามลำดับ จะเห็นว่าค่า ECA ของเอมีโอเอทีเตรียมได้เองจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีค่ามากกว่าเอมีโอเอทีใช้ซัพพลายเออร์ทางการค้าเล็กน้อย ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดในช่วงโพลาริเซชันทางเคมีของเอมีโอเอทีเตรียมได้เองมีค่าน้อยกว่า และเนื่องจากว่าเอมีโอเอทีใช้ซัพพลายเออร์ทางการค้าของบริษัท Electrochem. มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนน้อยกว่า จึงทำให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าลดมากที่สุด แต่เมื่อพิจารณาถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง ซึ่งเป็นช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization) พบว่าเอมีโอเอทีใช้ซัพพลายเออร์ของบริษัท E-TEK นั้นมีค่าศักย์ไฟฟ้าลดน้อยกว่าเอมีโอเอทีเตรียมได้เอง อาจเนื่องมาจากขั้นตอนในการเตรียมซัพพลายเออร์ที่แตกต่างกันทำให้ความต้านทานโอห์มมิกแตกต่างกัน รวมทั้งการประกอบเอมีโอเอทีอาจยังไม่เหมาะสมด้วย โดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมีโอเอทีศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ แสดงใน ตารางที่ 3.29



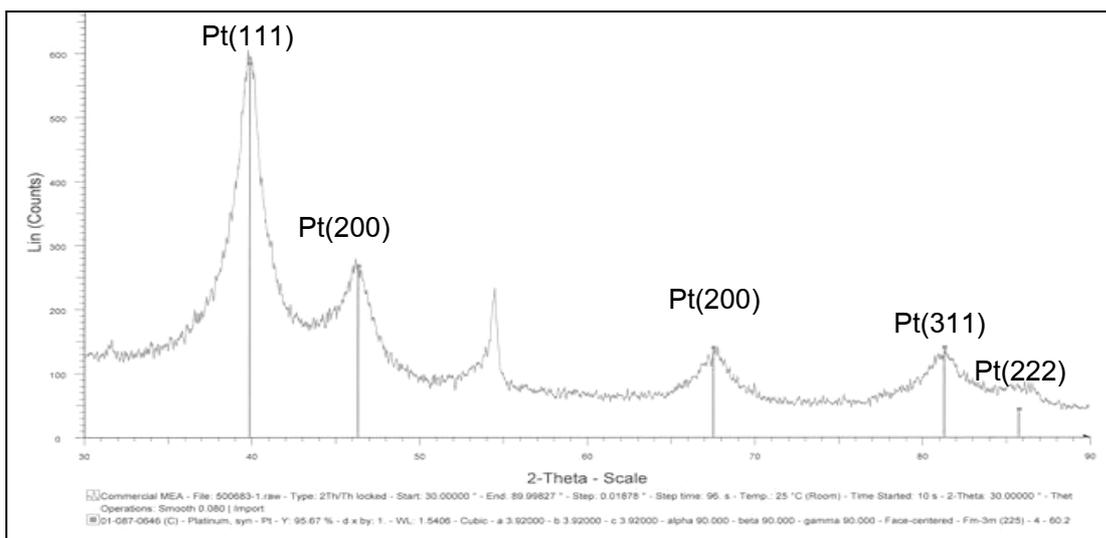
ตารางที่ 3.29 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมอีเอที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์

เอมอีเอ	ปริมาณแพลทินัม (มิลลิกรัมต่อตาราง เซนติเมตร)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)
เอมอีเอที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานวิจัย	1	366
เอมอีเอที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานวิจัย	0.5	315
เอมอีเอที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (Electrochem.)	0.5	222
เอมอีเอที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า (E-TEK)	0.5	396

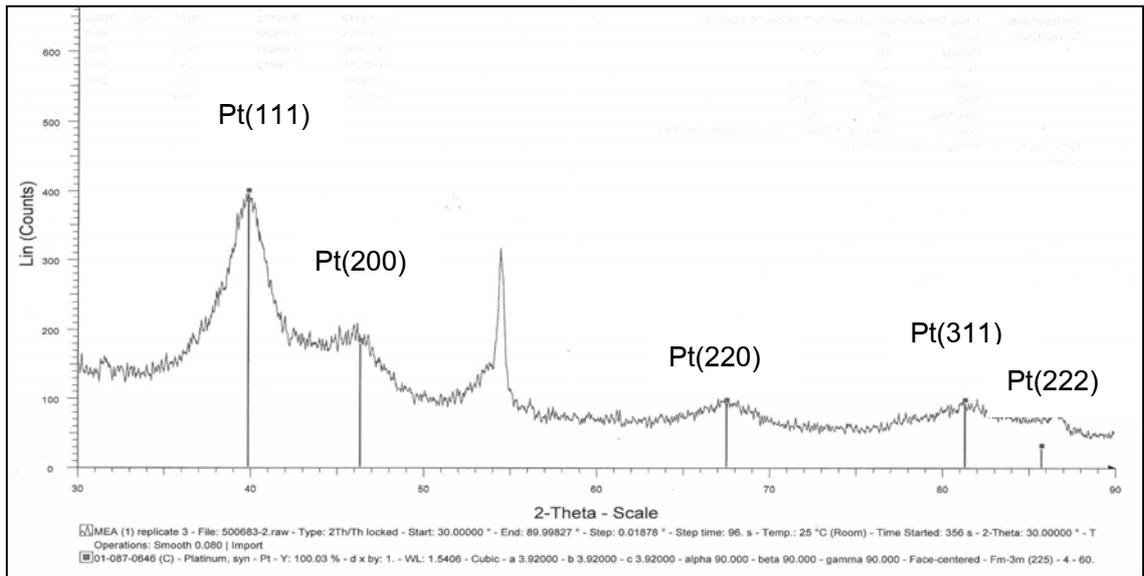
3.3 ผลการพัฒนาชั้นแก๊สแพร่ และเอมอีเอ

3.3.1 ผลการศึกษาผลของปริมาณเนฟิออนที่เหมาะสมในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาของขั้วอิเล็กโทรด โดยยังไม่มีชั้นรองรับ

ได้ศึกษาการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้ามาเตรียมเป็นขั้ว อิเล็กโทรดที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 1.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร บนกระดาษคาร์บอน ผลการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้ เครื่อง XRD แสดงในรูปที่ 3.39 และ รูปที่ 3.40



รูปที่ 3.39 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า โดยเทคนิค XRD

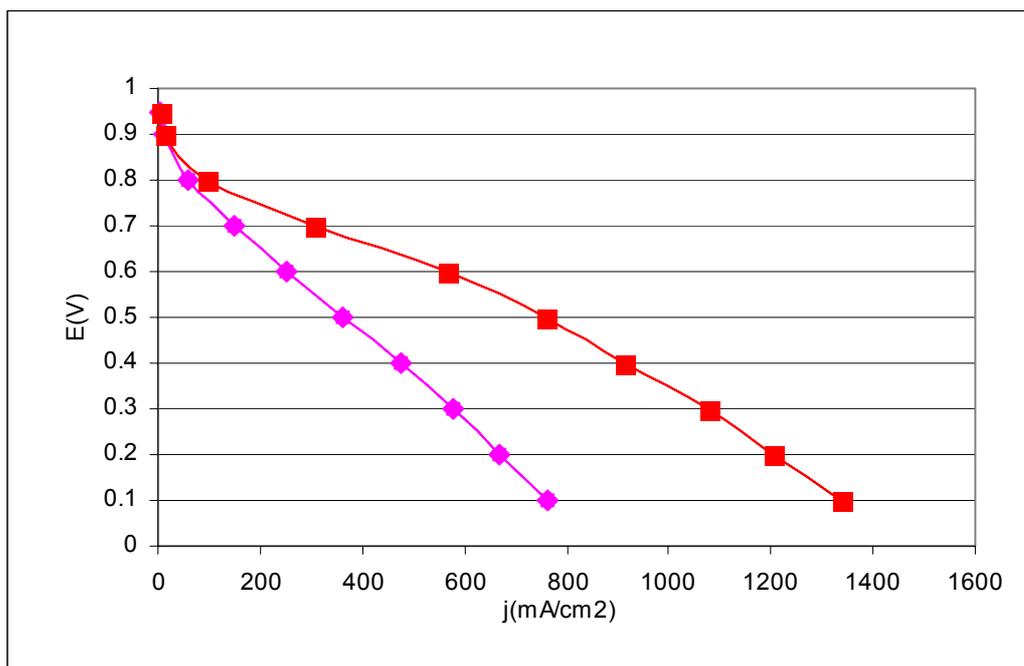


รูปที่ 3.40 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซัพพอร์ตที่เตรียมด้วยวิธีการพิมพ์ โดยเทคนิค XRD

รูปที่ 3.39 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซัพพอร์ตทางการค้า และ รูปที่ 3.40 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนซัพพอร์ตที่เตรียมด้วยวิธีการพิมพ์ พบว่าแพลทินัมมีการจัดเรียงตัวแบบโพลีคริสตัลที่มีระนาบ 4 ระนาบ คือ Pt(111), Pt(200), Pt(220) และ Pt(311) เช่นเดียวกัน โดยมีแพลทินัมที่มีระนาบ (111) มากที่สุด และเมื่อนำข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณหาขนาดของแพลทินัมของซัพพอร์ตทางการค้าพบว่ามีความยาวเท่ากับ 8.11 นาโนเมตร และซัพพอร์ตที่เตรียมได้มีความยาวเท่ากับ 5.88 นาโนเมตร

ผลการนำเอ็มอีเอที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้ามาวัดสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที ที่ภาวะมาตรฐาน อุณหภูมิเซลล์เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของหม้อความชื้นด้านแอโนดเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส และด้านแคโทดเท่ากับ 60 องศาเซลเซียสและปรับความดันในระบบประมาณ 6-8 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว แสดงในกราฟโพลาริเซชันรูปที่ 3.41 พบว่าช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.95 ถึง 0.8 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงโพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) หรือ Activation losses ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอ็มอีเอที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

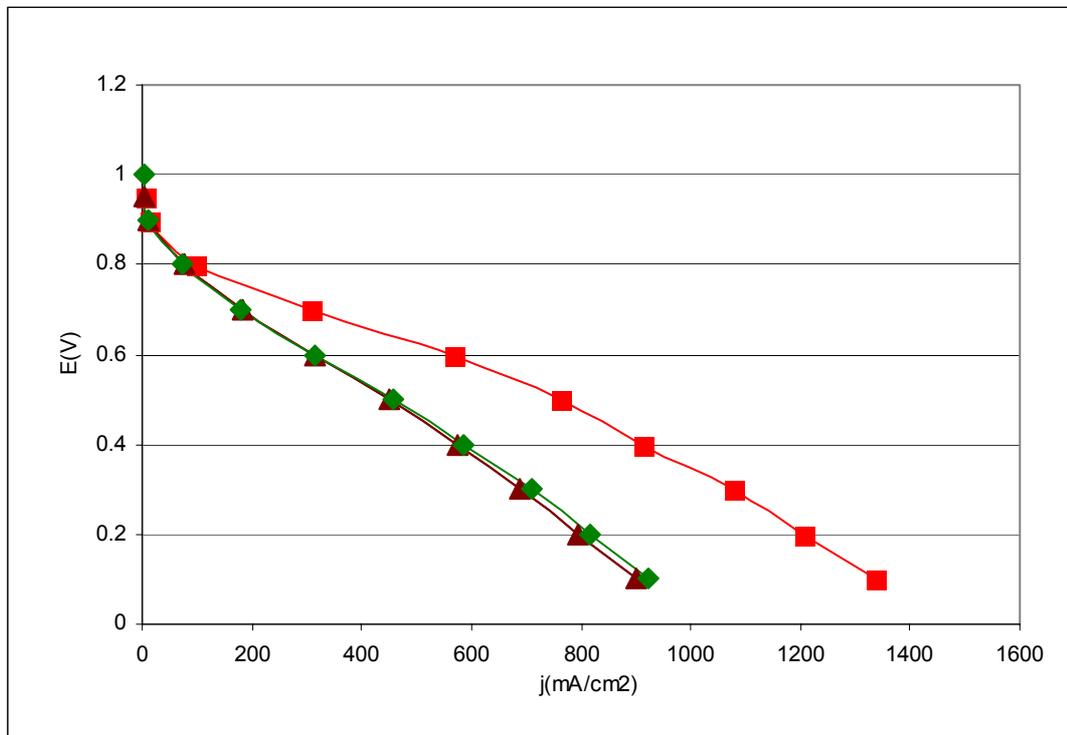
ของเอมอีเอทางการค้าจากบริษัท Electrochem แต่ในช่วงศักย์ ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.7 ถึง 0.1 โวลต์ ซึ่งเป็นช่วงโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) หรือความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance) พบว่า เอ็มอีเอทางการค้ามีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าเอมอีเอที่เตรียมได้ โดยที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมอีเอทางการค้า มีค่าเท่ากับ 566 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเอมอีเอที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 252 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 3.41 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบกับเอมอีเอทางการค้า: (■) เอ็มอีเอทางการค้า; (◆)เอมอีเอที่เตรียมได้

จากการทดสอบซ้ำดังแสดงในรูปที่ 3.42 พบว่าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ สามารถเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมอีเอที่เตรียมได้จากเดิมที่ 252 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็น 314 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และคิดเป็นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.94 วัตต์ ดังนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมอีเอทางการค้ามีค่ามากกว่าเอมอีเอที่เตรียมได้คิดเป็นร้อยละ 80.25 แสดงว่าเอมอีเอที่เตรียมได้ยังมีค่าความต้านทานโอห์มมิกสูงกว่าเอมอีเอทางการค้า จึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยเตรียมเอมอีเอที่ใช้ปริมาณเนฟิออนลดลงเหลือร้อยละ 10 และทำการทดสอบสมรรถนะใหม่ ดังแสดงในรูปที่ 3.42 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าเท่ากับค่า

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเอมอีเอทีที่มีปริมาณเนฟิออนร้อยละ 20 ที่มีการทดสอบซ้ำ คือ 314 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 3.42 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า เปรียบเทียบกับเอมอีเอทางการค้า: (■) เอมอีเอทางการค้า; (▲) เอมอีเอที่เตรียมได้ (เนฟิออนร้อยละ 20): (◆) เอมอีเอที่เตรียมได้ (เนฟิออนร้อยละ 10)

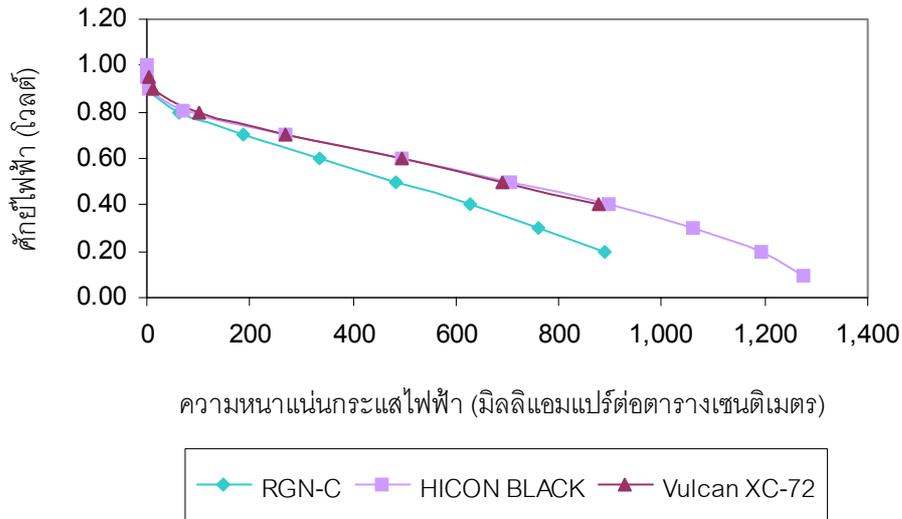
โดยทั่วไปการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการช่วยเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาและทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีราคาแพง การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีต้นทุนการผลิตสูงและยากที่จะผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ จึงมีงานวิจัยต่างๆพยายามจะลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดลงจาก 1.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และพยายามปรับปรุงโครงสร้างของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างคุ้มค่ามากขึ้น การศึกษาในส่วนต่อไปของงานวิจัยนี้จึงได้ทดลองลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดลงจาก 1.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็น 0.3 - 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และเนื่องจากผลการทดลองเพื่อศึกษาชนิดของชั้นแก๊สแพร่ที่เหมาะสมในหัวข้อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าผ้าคาร์บอนมีความพรุนและ

ลักษณะเส้นใยที่เหมาะสมกว่ากระดาษคาร์บอน และทำให้ได้ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่าตามผลการทดลองยืนยันในหัวข้อ 3.1.1 ดังนั้นจึงได้เลือกใช้ผ้าคาร์บอนในการศึกษาเพื่อพัฒนาชั้นแก๊สแพร่และเอ็มอีต่อไป

3.3.2 ผลการศึกษาการพัฒนาชั้นแก๊สแพร่

ผลของชนิดของผงคาร์บอนที่ใช้เตรียมชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดสอบประสิทธิภาพของเอ็มอีเอที่ประกอบขึ้นจากขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ผงคาร์บอนชนิดต่างๆ มาเตรียมเป็นชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (E-TEK) บนขั้วอิเล็กโทรดเท่ากับ 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และชั้นแก๊สแพร่เป็นผ้าคาร์บอน (E-TEK) ใช้เมมเบรนเพียออน 115 โดยการหาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือโพลาริเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 3.43 ภาวะที่ทดสอบคือ อุณหภูมิเซลล์ 60 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหม้อความชื้นด้านแอโนด 65 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิหม้อความชื้นด้านแคโทด 60 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ (0 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ) พบว่าประสิทธิภาพของเอ็มอีเอที่ประกอบขึ้นจากขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ผงคาร์บอนชนิด RGN-C ให้ประสิทธิภาพการทำงานต่ำที่สุด ส่วนผงคาร์บอนชนิด HICON BLACK และ Vulcan XC-72 จะให้ค่าใกล้เคียงกัน โดยที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์จะให้ค่ากระแสไฟฟ้า 496 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติพื้นผิวรูพรุนของผงคาร์บอนในตารางที่ 3.30 ที่พบว่า ผง HICON BLACK และ Vulcan XC-72 มีพื้นที่ผิวและพื้นที่รูพรุนมากกว่าผง RGN-C โดยมีความกว้างของรูพรุนใกล้เคียงกัน จึงแสดงว่า ผง HICON BLACK และ Vulcan XC-72 มีความพรุนที่มากกว่า ดังนั้นในการศึกษาต่อไปจะใช้ผงคาร์บอน HICON BLACK ในการเตรียมชั้นรองรับเพื่อศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆต่อไป เนื่องจากเป็นผงคาร์บอนที่ได้จากการผลิตในประเทศไทย



รูปที่ 3.43 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอ็มอีเอที่ประกอบจากขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ผงคาร์บอนต่างชนิดกัน มาเตรียมเป็นชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ปริมาณชั้นรองรับ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร, ปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก)

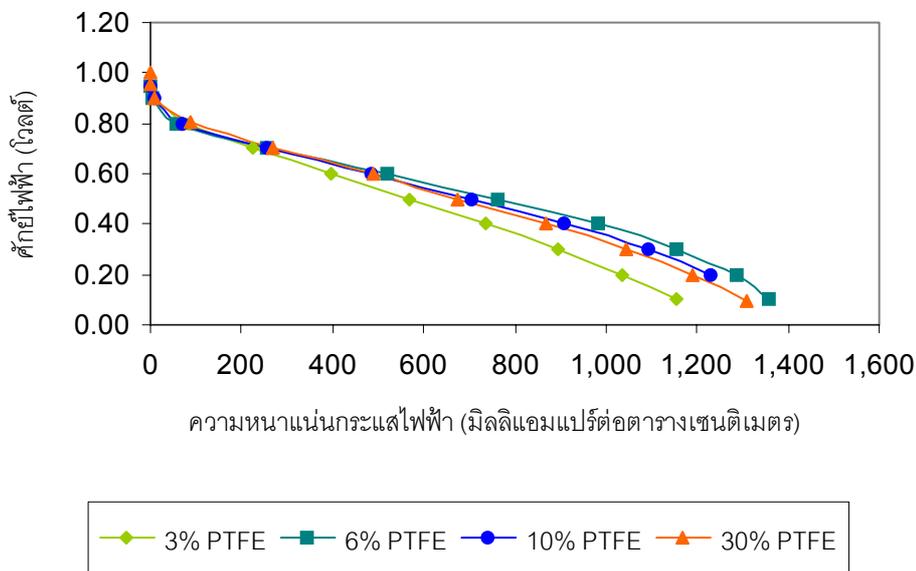
ตารางที่ 3.30 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนของผงคาร์บอนชนิดต่างๆที่ใช้เป็นชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของผงคาร์บอน	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)	ความกว้างรูพรุน (อังสตรอม)
RGN-C	11.77	0.006	7.46
HICON Black	71.18	0.036	7.42
Vulcan XC-72	145	0.17	400

ผลของปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนในชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนในชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพของเอ็มอีเอโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ชั้นแก๊สแพร่เป็นผ้าคาร์บอน (E-TEK) ใช้ผงคาร์บอน HICON BLACK ในการเตรียมชั้นรองรับ (1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) และเมมเบรนเนฟิออน 115 ผลการทดสอบประสิทธิภาพแสดงดังรูปที่ 3.44 พบว่าปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนในช่วงร้อยละ 6-30 โดยน้ำหนัก จะให้ค่าประสิทธิภาพการทำงานใกล้เคียงกัน โดยที่ปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก จะให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดโดยเฉพาะ

ในช่วงการสูญเสียโหม้มิกซึ่งอาจเป็นเพราะที่ปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีนมากเกินไปอาจทำให้ชั้นรองรับไม่เก็บน้ำ เมื่อน้ำแพร่ออกไปมากทำให้เยื่อแผ่นมีความชื้นไม่เพียงพอหรือไม่เหมาะสมกับการทำงานทำให้ค่าความต้านทานของเซลล์สูงขึ้น จึงลดค่าประสิทธิภาพการทำงานในช่วงการสูญเสียโหม้มิก แต่ที่ปริมาณของพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีนน้อยกว่าร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก (ที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก) จะเห็นได้ชัดว่าประสิทธิภาพในช่วงการสูญเสียโหม้มิกลดลงอย่างมาก ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่น้ำระบายออกได้ไม่ดีจึงทำให้เซลล์มีความต้านทานมากขึ้น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการใช้ปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีนร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก เท่ากับ 518 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ 0.6 โวลต์



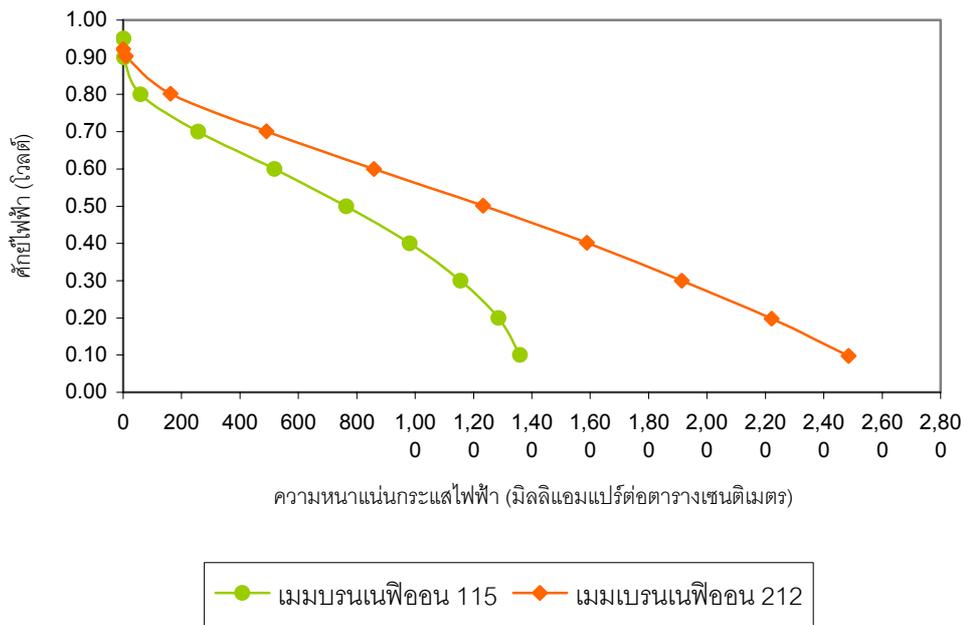
รูปที่ 3.44 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอ็มซีเอทีที่มีปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีนในชั้นรองรับต่างกัน (ผงคาร์บอน HICON BLACK ปริมาณชั้นรองรับ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และเมมเบรนเนฟิออน 115)

3.3.3 ผลของความหนาของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

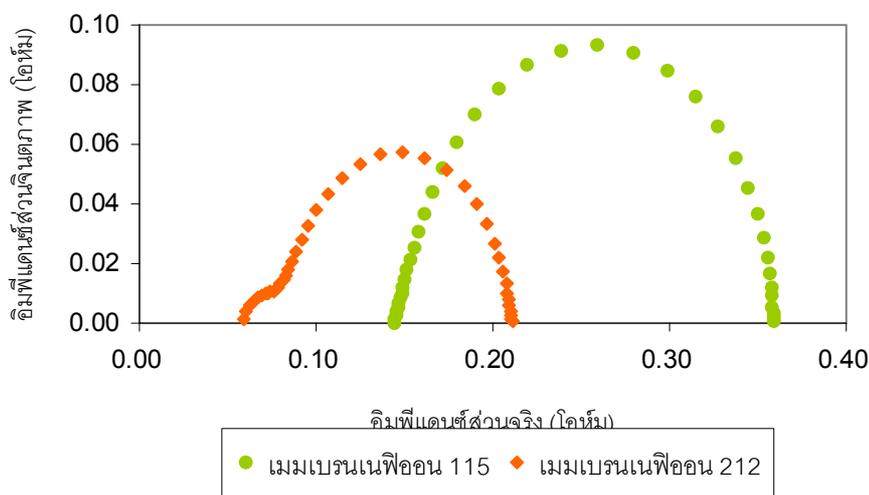
ในส่วนนี้จะศึกษาผลของเมมเบรน 2 ชนิด (เนฟิออน 115 และ เนฟิออน 212) ที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงการสูญเสียโหม้มิก โดยใช้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นรองรับบนผ้าคาร์บอนในปริมาณ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้ผงคาร์บอน HICON BLACK และปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีนร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก ปริมาณเนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 33 โดยน้ำหนัก

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซัพพอร์ตคาร์บอนประมาณ 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ผลการทดสอบประสิทธิภาพของเอมซีเอที่อุณหภูมิเซลล์ 60 องศาเซลเซียส อุณหภูมิห้ม้อความขึ้นด้านแอโนด 65 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิห้ม้อความขึ้นด้านแคโทด 60 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ (0 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเกจ) ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.45 พบว่าเอมซีเอที่ใช้เมมเบรนเนฟลอน 115 ที่มีความหนา 127 ไมโครเมตร จะมีการสูญเสียในช่วงการสูญเสียโอห์มมิกมากกว่าเอมซีเอที่ใช้เมมเบรนเนฟลอน 212 ที่มีความหนาน้อยกว่า (50.8 ไมโครเมตร) แสดงให้เห็นว่าความหนาของเมมเบรนมีผลต่อประสิทธิภาพของเอมซีเอ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อความหนาของเมมเบรนลดลงมีผลให้ความต้านทานของเซลล์ลดลงดังแสดงในรูปที่ 3.46 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความต้านทานของเซลล์ลดลงอย่างมากทั้งความต้านทานโอห์มมิก และความต้านทานในการถ่ายโอนประจุเมื่อใช้เมมเบรนเนฟลอน 212 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จึงเพิ่มขึ้นโดยเอมซีเอที่ใช้เมมเบรนเนฟลอน 212 และ 115 จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 858 และ 518 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตาม การที่ความหนาของเมมเบรนลดลงมีโอกาสทำให้เกิดการแพร่ข้ามผ่านของแก๊สได้มากขึ้นสังเกตได้จากค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของเอมซีเอที่ใช้เมมเบรนเนฟลอน 212 จะมีค่าต่ำกว่าเอมซีเอที่ใช้เมมเบรนเนฟลอน 115 คือ มีค่าเท่ากับ 0.986 และ 0.932 โวลต์ตามลำดับ





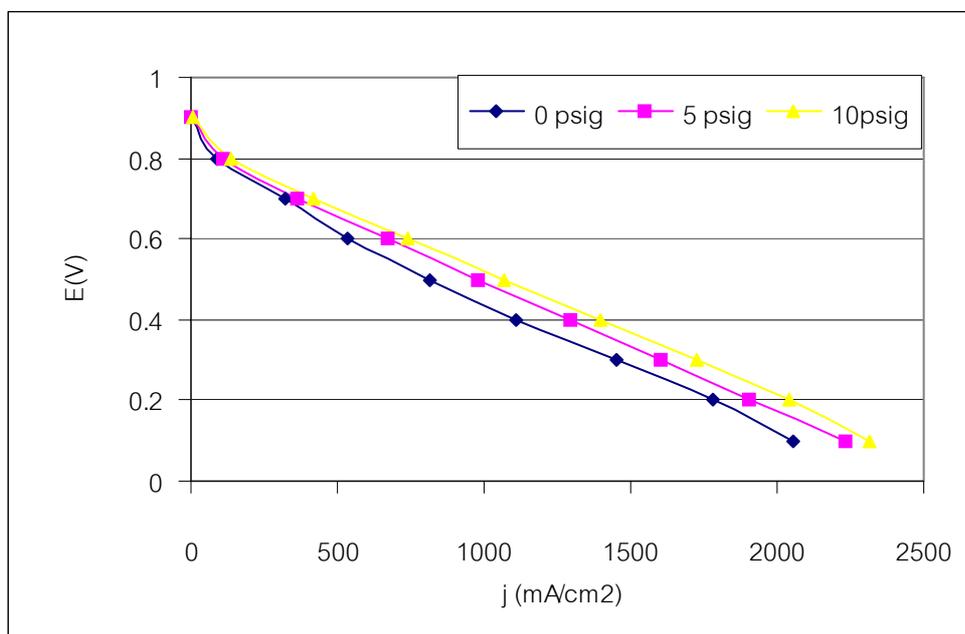
รูปที่ 3.45 กราฟโพล่าไรเซชันของเอ็มอีเอทีใช้เมมเบรนเนฟิออน 212 และ 115 (ปริมาณชั้นรองรับ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ผงคาร์บอน HICON BLACK ปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก ปริมาณเนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 33 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซัพพอร์ตประมาณ 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 3.46 กราฟ Nyquist plot แสดงผลการทดสอบอิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ของเอ็มอีเอทีใช้เมมเบรนเนฟิออน 115 และเมมเบรนเนฟิออน 212 (ปริมาณชั้นรองรับ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ผงคาร์บอน HICON BLACK ปริมาณพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก ปริมาณเนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 33 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซัพพอร์ตประมาณ 0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

3.3.4 ผลของความดันและอุณหภูมิในการดำเนินการ

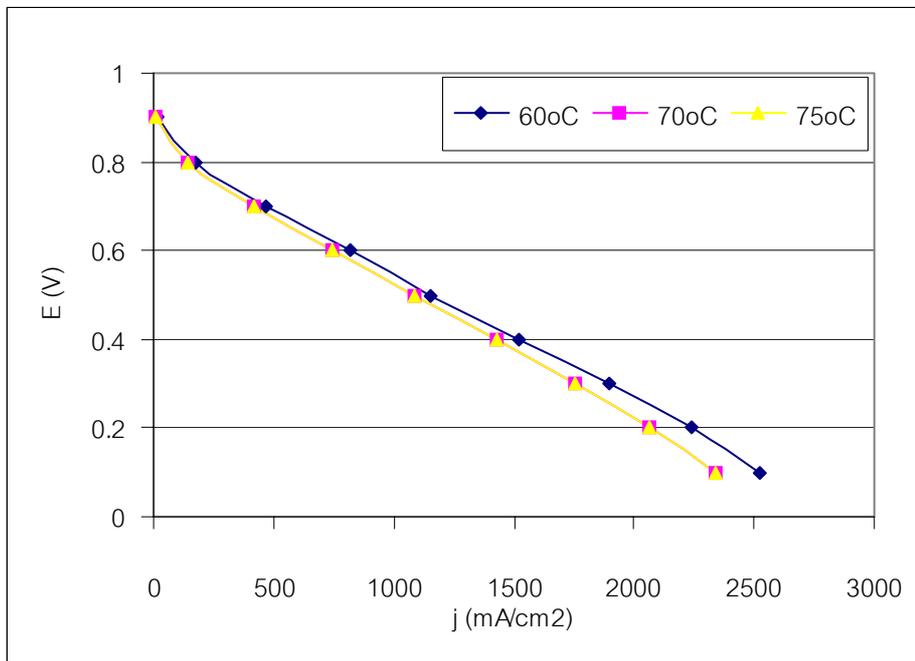
ในส่วนที่ผ่านมาสามารถเตรียมเอมีโอเอทีให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่า 700 mA/cm² ที่ 0.6 โวลต์ ตามวัตถุประสงค์แล้ว ส่วนต่อไปจึงสนใจศึกษาผลของสภาวะการดำเนินการ โดยเพิ่มค่าความดันจากความดันบรรยากาศเป็น 5 psig และ 10 psig ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.47 พบว่าเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้น สมรรถนะการทำงานของเอมีโอเอทีเพิ่มขึ้นทั้งนี้เป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Nernst โดยค่าศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มความดันจะทำให้การแพร่ของแก๊สเข้าสู่ขั้วตั้งเร่งปฏิกิริยามากขึ้นจึงมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้นด้วย



รูปที่ 3.47 กราฟโพลาร์ไรเซชันของเอมีโอเอทีความดันต่างๆ และอุณหภูมิเซลล์ แอนโนด และแคโทด 60, 65 และ 70 ตามลำดับ (โดยใช้เมมเบรนเนฟิออน 212 และเตรียมเอมีโอเอทีภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองที่ผ่านมา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc.)

เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ (60, 70 และ 75 °C) แสดงดังรูปที่ 3.48 พบว่า สมรรถนะการทำงานของเซลล์ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญในกรณีที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงที่ศึกษา ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิเพิ่มขึ้นไม่สูงมาก แต่อาจจะมีผลบางอย่างในช่วงการสูญเสียเนื่องจากความต้านทาน ทั้งนี้อาจเนื่องจากการใช้อุณหภูมิในส่วนของทำให้ความชื้นคงที่ (60 และ 65 °C

ในส่วนของแคโทดและแอโนดตามลำดับ) จึงอาจทำให้ความชื้นในเมมเบรนลดลง เซลล์จึงมีความต้านทานเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.48 กราฟโพลาริเซชันของเอมอีเอที่อุณหภูมิเซลล์ต่างๆ และความดัน 10 psig อุณหภูมิแอโนด และแคโทด 65 และ 60 ตามลำดับ (โดยใช้เมมเบรนเนฟลอน 212 และเตรียมเอมอีเอที่ภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองที่ผ่านมา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบริษัท Electrochem, Inc.)

ดังนั้นจากศึกษาในส่วนต่อไปนอกจากศึกษาการเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังต้องคำนึงถึงการเพิ่มสมรรถนะการทำงานของเอมอีเอในช่วงการสูญเสียเนื่องจากความต้านทานอีกด้วย