

บทสรุปผู้บริหาร (Executive summary)

โครงการวิจัยนี้เป็นการผลิตเมมเบรนอิเล็กโทรดแอสเซมบลี (MEA) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน ซึ่ง MEA เป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่สุดในเซลล์เชื้อเพลิง เพราะเป็นที่ที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ออกซิเดชันและรีดักชัน) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ดังนั้น การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนพื้นผิวเมมเบรนจึงได้รับการวิจัยจากคณะผู้วิจัย โดยการใช้การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงบนเมมเบรน โดยใช้เทคนิคการพ่นแบบความถี่สูง (Ultrasonic Spraying) แทนการพ่นด้วยความดันสูง หรือการระบายด้วยก๊วยกัน ดังที่เคยปฏิบัติกันมาในอดีต

MEA ที่ผลิตได้ จะได้รับการประกอบให้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพ โดยการวัดประสิทธิภาพของ MEA ที่ใช้เปรียบเทียบกับอยู่ในสภาวะการทำงานเดียวกันทุกประการ ในการศึกษาเชิงลึกพบว่า MEA ที่ผลิตได้มีชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Layer : CL) ที่ได้รับการเคลือบจากเครื่องเคลือบฯ มีความเป็นรูพรุนค่อนข้างมาก และมีการจัดเรียงตัวกันที่เป็นระเบียบแบบ Layer by layer และมีความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 15 ไมครอน ทำให้โอกาสการเข้าไปทำปฏิกิริยาของก๊าซ (ไฮโดรเจนและออกซิเจน) มีมากขึ้น และการถ่ายเทน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาดังกล่าว นอกจากนี้การเคลือบด้วยเครื่องนี้ทำให้เกิดชั้นบางขึ้นระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมมเบรน ทำให้ช่วยในการถ่ายเทไอออน H^+ จากชั้นปฏิกิริยาไปยังเมมเบรนได้ดีขึ้น

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาจำนวนพื้นผิวของแพลตินัมด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยเคมี และเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี พบว่าแพลตินัมสูญเสียพื้นที่ผิวมากถึง 80% เมื่อนำมาผลิตเป็น MEA ซึ่ง 52% มาจากการถูกไอออนโนเมอร์ (Nafion) ปกคลุม และอีก 28% มาจากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในสภาวะที่มีความชื้นสูง และการถูกจำกัดการถ่ายเทไอออน H^+ ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าเรายังมีโอกาสที่จะสามารถศึกษาและวิจัยเพื่อที่จะลดความสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลตินัมให้ดีขึ้นได้ในอนาคต เพื่อเพิ่มการใช้ประโยชน์ของแพลตินัมและการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในที่สุด

1. วัตถุประสงค์งานวิจัย

- 1.1 ศึกษาสัดส่วนโดยมวลของ Nafion ต่อ ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับเทคนิคการพ่นเคลือบโดยตรงด้วยเทคนิคการพ่นด้วยคลื่น Ultrasonic
- 1.2 วิเคราะห์ทางด้านกายภาพของเมมเบรนอิเล็กโทรดแอสเซมบลีด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน
- 1.3 ศึกษาและคำนวณปริมาณแพลตินัมด้วยเทคนิคการดูดซับทางเคมีด้วยไฮโดรเจน และ ด้วยเทคนิคทางด้านไฟฟ้าเคมี
- 1.4 ศึกษาการสูญเสียพื้นที่ผิว (หรือพื้นที่ก่อกิจกรรมมันต์) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาผลิตเป็นเมมเบรนอิเล็กโทรดแอสเซมบลี

2. ระเบียบวิธีวิจัย

2.1 การผลิตเมมเบรนอิเล็กโทรดแอสเซมบลี

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (Johnson Matthey) ที่มีสัดส่วนโดยมวล Pt/C ที่ 20%wt ถูกนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเมมเบรนอิเล็กโทรดแอสเซมบลี โดยนำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา Nafion solution 5% และ Ethanol ตามสัดส่วนที่เหมาะสม ผสมกันโดยใช้เครื่องเขย่าแบบอัลตราโซนิกประมาณ 15 นาที แผ่นอิเล็กโทรไลต์เมมเบรน (Nafion XL จาก DuPont) ถูกนำมาตรึงภายในเครื่องพ่นเคลือบอนุภาคนาโนด้วยหัวพ่น Ultrasonic Spraying (สร้างขึ้นมาเอง โดยได้รับรางวัลสิ่งประดิษฐ์แห่งชาติ จาก วช. ประจำปี พ.ศ. 2556) หมึกตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการพ่นด้วยระบบ Ultrasonic spraying เพื่อให้ได้พื้นที่ทำปฏิกิริยา 23 ตารางเซนติเมตร และมี Pt loading ที่ 0.3 mg/cm^2 ณ อุณหภูมิขณะพ่นที่ 80°C แผ่นเมมเบรนที่พ่นเสร็จจะได้รับการอบที่อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นอีกด้านหนึ่งของอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนก็จะได้รับการพ่นด้วยวิธีเดียวกันข้างต้น จึงได้เมมเบรนอิเล็กโทรดแอสเซมบลีที่สมบูรณ์จากกระบวนการพ่นตรง จากนั้นนำไปประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิง

2.2 การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง และการทดสอบทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry

MEA ที่ผลิตได้จะนำไปประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิง และทำการ Conditioning MEA ก่อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยการแกว่งของศักย์ไฟฟ้าที่ 30 วินาที ระหว่าง OCV (Open circuit voltage) -0.6 V และ -0.4 V แล้วจึงนำไปทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง โดยเทคนิคความดันไฟฟ้าคงที่ โดยใช้อิเล็กโทรดโพลิด (Model 830e, Scribner Association Inc.) โดยที่อุณหภูมิขณะทำการทดสอบที่ 75°C ความชื้นที่อากาศและคาโทดที่ 95%–95% RH ความดัน 1 ความดันบรรยากาศทั้งสองฝั่ง และมีอัตราส่วนการเข้าทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนและอากาศ ที่ 1.2/2.0 เท่าของอัตราส่วนการเข้าทำปฏิกิริยา (Stoichiometry) ทางทฤษฎี การดึง

กระแสและการป้อนก๊าซไฮโดรเจนและอากาศควบคุมโดยการโปรแกรมจากคอมพิวเตอร์ เพื่อให้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นไปอย่างอัตโนมัติ

การทดสอบทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ก๊าซไนโตรเจนจะถูกป้อนที่ขั้วคาโทดด้วยอัตราความเร็ว 300 sccm (standard cubic centimeter per minute) เพื่อเป็น working electrode และก๊าซไฮโดรเจนจะถูกป้อนที่ขั้วแอโนดด้วยอัตราความเร็ว 300 sccm เพื่อใช้เป็น Reference electrode โดยการสแกนจะใช้อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 25 mV/sec จาก OCV ไปยัง 1.14 V และย้อนกลับมาที่ OCV เป็นจำนวนอย่างน้อย 10 รอบ ด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat (Princeton Applied Research, รุ่น 263A) โดยที่ความชื้นทั้งแอโนดและคาโทดจะถูกควบคุมให้เท่ากันที่ 95%RH, และความดันทางออกมีค่าเท่ากันทั้งสองด้าน คือ 1 ความดันบรรยากาศ จะทำให้ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส และความต่างศักย์ เพื่อใช้ในการคำนวณหาปริมาณแพลตินัมที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

2.3 การวิเคราะห์ MEA ทางกายภาพ โดย Electron microscopy

MEA ได้รับการวิเคราะห์ทางกายภาพ โดยการนำไปส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทั้งแบบส่องกราด (SEM) และ แบบส่องผ่าน (TEM)

กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JEOL JSM-6335F) ทำงานที่พลังงาน 15kV ประกอบไปด้วย Energy Dispersive X-ray analysis (EDX) ถูกนำมาฉายภาพตัดขวางของ MEA และทำการวิเคราะห์ธาตุพื้นฐานของบริเวณที่ทำการพันตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า Catalyst layer โดย MEA ที่ผลิตได้จะถูกนำมาตัดภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเหลว ก่อนจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้

กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (JEOL JEM-2010) ทำงานที่พลังงาน 200 kV พร้อมด้วยอุปกรณ์ Energy Dispersive X-ray analysis ถูกนำมาฉายเพื่อวิเคราะห์รอยต่อระหว่าง Catalyst layer และ อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน เพื่อดูประสิทธิภาพของการพันเคลือบด้วยเทคนิค Ultrasonic spraying โดยชิ้นงานจะได้รับการเตรียมด้วยวิธี Cryo-microtome เพื่อเตรียมชิ้นงานในลักษณะภาคตัดขวางที่มีความบางมากจนกระทั่งลำอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปได้

2.4 การวิเคราะห์ปริมาณแพลตินัมโดยเทคนิค Chemisorption

MEA ถูกตัดในส่วนที่พันเคลือบให้เป็นชิ้น ชิ้นละขนาด 0.5 cm x 5.0 cm นำทั้งหมดใส่ลงไปใน reactor ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm ในเครื่อง Micromeritics AutoChem 2920 Automated Analyzer จากนั้นก็ทำการ pre-treat MEA ด้วยการป้อนก๊าซ 10% H₂ ใน Ar เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 75 °C เพื่อทำการกำจัดออกซิเจนที่เกาะอยู่บนพื้นผิวแพลตินัมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ของ MEA จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาถึง 40 °C จากนั้นก็ป้อนก๊าซ 10% O₂ ใน He แก่ MEA เป็นเวลา 30 นาที และ purge ด้วย Ar เป็นเวลา 30 นาที แล้วเริ่ม titrate Pt-O ด้วย 10% H₂ ใน Ar เป็น pulse แล้วเปลี่ยนการ adsorption เป็น Pt-H ปริมาณของ H₂ titration

ทั้งหมดจะถูกนำมาคำนวณเพื่อหาปริมาณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และ reaction Pt sites โดย 1.0 โมเลกุล ของ Pt-H จะมีค่าเท่ากับ 1.5 โมเลกุล ของ H₂ จากนั้นเมมเบรนเปล่าที่ไม่ได้รับการพ่นเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา ก็ได้รับการวิเคราะห์ทาง Chemisorption ด้วย เพื่อศึกษาการ adsorption ของเมมเบรนกับ H₂

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

3.1 ผลของการใช้ปริมาณ Nafion

Nafion solution 5%wt ที่ใช้เป็นส่วนหนึ่งของ catalyst ink ได้รับการศึกษาโดยการใช้ปริมาณที่แตกต่าง กัน 4 ค่า ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งถูกคำนวณออกมาให้อยู่ในอัตราส่วนโดยมวลของ Nafion ต่อน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ใช้

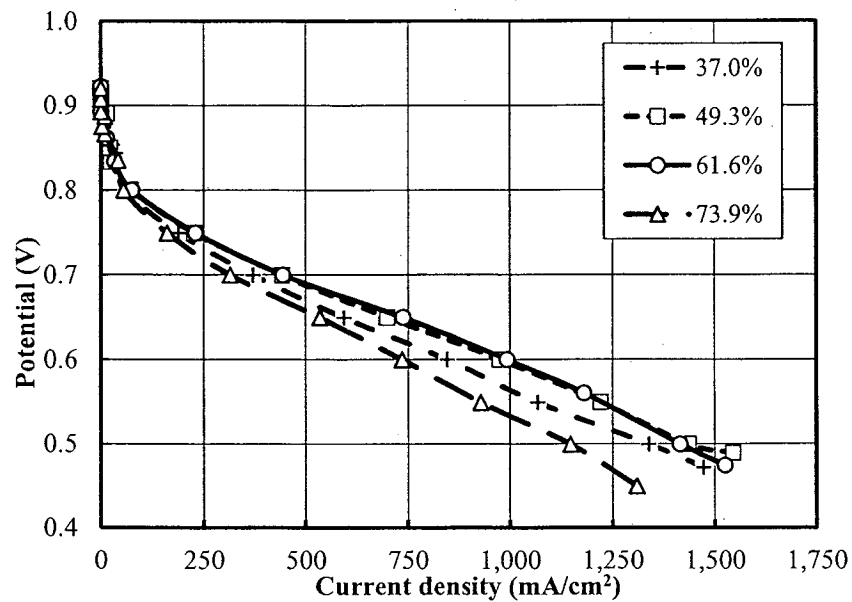
ตารางที่ 1 แสดงปริมาณการใช้ Nafion solution 5% ที่แตกต่างกันใน catalyst ink และอัตราส่วนเป็น percent โดยมวลของ Nafion ต่อ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

Nafion solution 5% wt added in catalyst inks	Dry Nafion weight	Pt/C catalyst weight	Percent weight of Nafion per Pt/C
(μ L)	(mg)	(mg)	(%)
300	12.7	34.5	37.0%
400	17.0	34.5	49.3%
500	21.2	34.5	61.6%
600	25.5	34.5	73.9%

MEA ได้รับการผลิตจากการใช้ปริมาณ Nafion solution ที่แตกต่างกัน แล้วทำการพ่นเคลือบด้วย Ultrasonic spraying เมื่อนำมาประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิง และผลการทดสอบประสิทธิภาพ ได้แสดงในรูปที่ 1 โดยอัตราส่วนโดยมวลของ Nafion ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ใช้คือ 37.0%, 49.3%, 61.6% และ 73.9% เมื่อ MEA เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในช่วง Kinetic region (ความต่างศักย์อยู่ระหว่าง OCV – 0.8 V) พบว่าทุก MEA ให้ ค่า Polarization ที่คล้ายกัน คือความต่างศักย์ตกลงอย่างรวดเร็ว เนื่องมาจากข้อจำกัดของการเกิดปฏิกิริยา รีดักชันของออกซิเจนทางฝั่งคาโทด และไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณ Nafion ที่ใช้

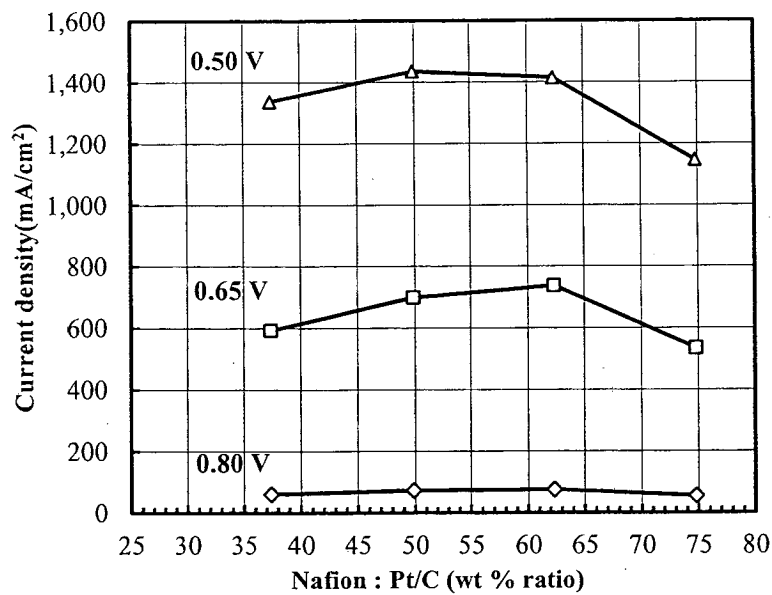
เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ 0.80 – 0.45 เป็นช่วงของ Ohmic region และ Mass transfer region ซึ่งเป็นผลมาจากความต้านทานภายในของ MEA และ การเข้าไปทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของก๊าซตั้งต้น (ไฮโดรเจน และ ออกซิเจน/อากาศ) จะเห็นความแตกต่างของประสิทธิภาพของ MEA โดยที่ สัดส่วน Nafion 49.3% และ 61.6% โดยมวล ให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่ใกล้เคียงกันและสูงกว่าสัดส่วน Nafion ที่ 37.0%

และ ที่สัดส่วน 73.9% ให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่น้อยที่สุด ความแตกต่างของประสิทธิภาพที่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ Nafion ที่ใช้ใน MEA



รูปที่ 1 Polarization curve ของ MEA ที่ใช้ปริมาณ Nafion ที่แตกต่างกัน โดยเปอร์เซ็นต์โดยมวลของ Nafion ต่อมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 37.0%, 49.3%, 61.6% และ 73.9%

เพื่อให้การวิเคราะห์ได้ดีขึ้น จึงได้นำค่าความหนาแน่นกระแสจากกราฟรูปที่ 1 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.80, 0.65 และ 0.50 โวลต์ มาพล็อตกราฟระหว่างอัตราส่วนโดยมวลของ Nafion กับความหนาแน่นกระแส ดังแสดงในรูปที่ 2



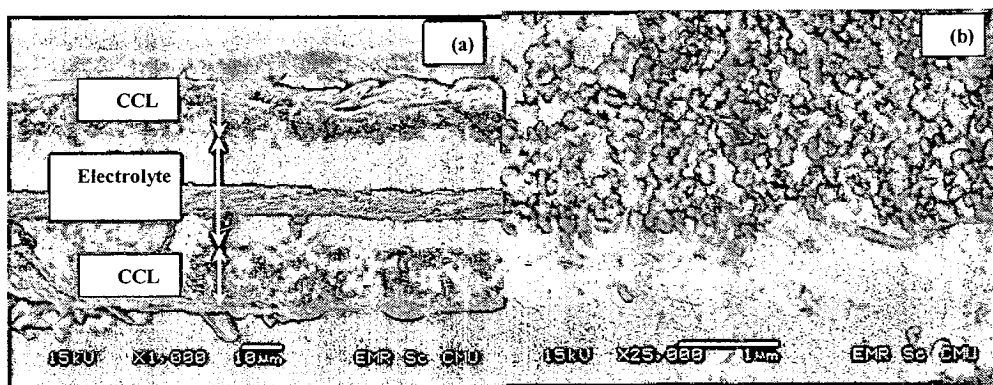
รูปที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง %wt Nafion กับความหนาแน่นกระแสที่ได้ของ MEA ณ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ 0.80, 0.65, และ 0.55 โวลต์

จากข้อมูลในรูปที่ 2 จะเห็นว่าความหนาแน่นกระแสจะมีค่าสูงสุดอยู่ที่ปริมาณ Nafion ที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ค่า Nafion ที่เหมาะสมควรมีสัดส่วนโดยมวลของ Nafion ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประมาณ 50-62%wt เพราะถ้าปริมาณ Nafion ที่มากเกินไปจะทำให้ Nafion เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปทำให้ไปขัดขวางการเข้าไปทำปฏิกิริยาของก๊าซตั้งต้น ส่งผลถึงการถ่ายเทมวลโดยตรง นอกจากนี้ Nafion มีคุณสมบัติ Hydrophilic ทำให้ที่ปริมาณ Nafion มากเกินไปจะทำให้มีน้ำสะสมภายใน Catalyst layer และขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น โดยเฉพาะช่วงความหนาแน่นกระแสสูงๆ จะเห็นว่าประสิทธิภาพของ Nafion 73.9% ลดลงอย่างมีนัยสำคัญที่ความหนาแน่นกระแสสูง ในทางตรงข้ามถ้าปริมาณ Nafion น้อยเกินไปจะทำให้การถ่ายเทไฮโดรเจนไอออน (H^+) ได้ไม่ดี ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีช้าทำให้ประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงลดลงดังเช่น Nafion 37.0%wt

ดังนั้นปริมาณของ Ionomer (Nafion) จึงเป็นตัวแปรที่สำคัญอันหนึ่งที่กระทบต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ซึ่งทำหน้าที่ให้ H^+ เคลื่อนที่จาก reaction zone ที่แอโนดมายังอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนและเคลื่อนที่เข้าไปยัง reaction zone ที่คาโทด เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่สมบูรณ์ได้ และจากเทคนิคการพ่นเคลือบด้วย Ultrasonic spraying นี้ ปริมาณที่เหมาะสมของ Nafion ที่ควรจะใช้ในการเตรียม MEA คือ ประมาณ 50 - 62%wt

3.2 การวิเคราะห์ MEA ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

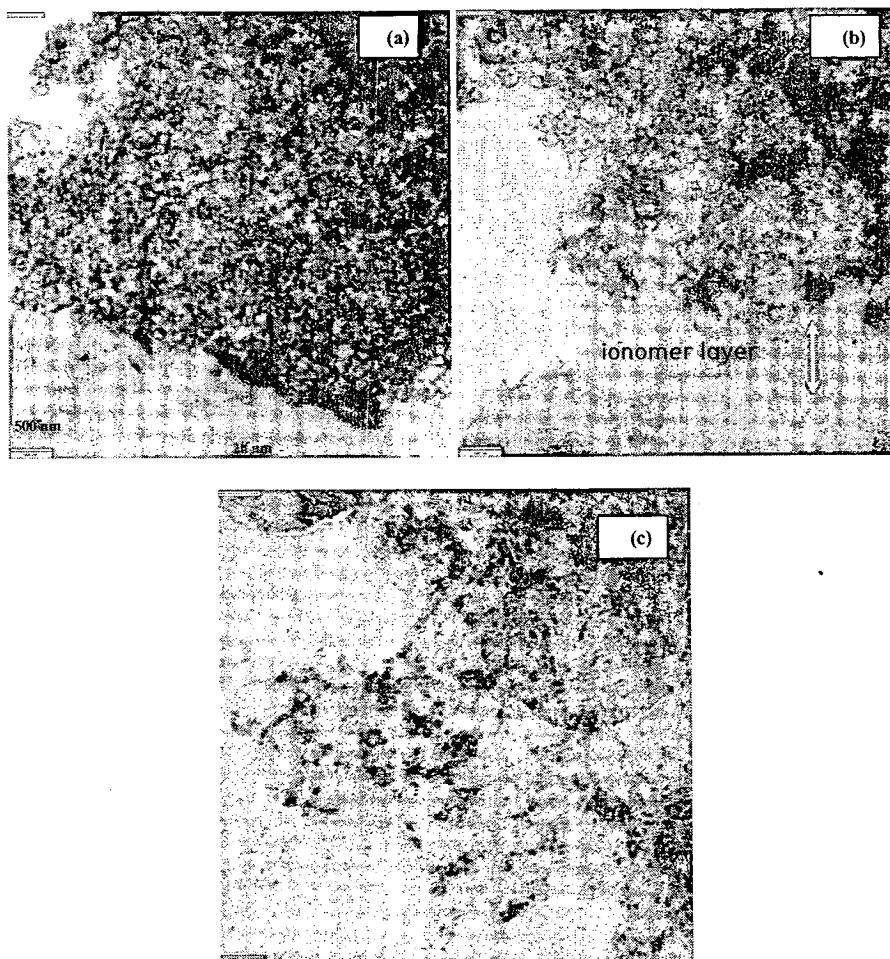
MEA ที่ใช้ปริมาณ Nafion ที่ 49.3%wt ได้รับการนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เพื่อศึกษาดูบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนและชั้น Catalyst layer ที่ได้รับการพ่นเคลือบด้วยเทคนิค Ultrasonic spraying รูปที่ 3(a) แสดงถึงภาพถ่ายจากกล้อง SEM ในรูปภาพตัดขวางของ MEA จะเห็นว่าชั้น catalyst layer ทั้งสองฝั่งมีความหนาประมาณ 15 ไมโครเมตร และยึดติดกับพื้นผิวของอิเล็กโทรไลต์เป็นอย่างดี ดังแสดงในรูปขยาย รูปที่ 3(b) ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า และเมื่อพิจารณาในชั้นของ catalyst layer จะเห็นว่าอนุภาคของตัวรองรับคาร์บอนวางเรียงตัวกันแบบ layer by layer อันเป็นผลมาจากเทคนิคการพ่นเคลือบด้วย Ultrasonic spraying โดยมีช่องว่างที่เป็นทางเข้าและออกของก๊าซที่จะเข้าทำปฏิกิริยา และน้ำจากปฏิกิริยาสามารถออกไปได้ MEA ที่ได้จึงมีประสิทธิภาพที่ดีในแง่ของการถ่ายเทมวลของทั้งสารตั้งต้นที่จะเข้าทำปฏิกิริยา และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นผลดีโดยเฉพาะการทำงานที่ความหนาแน่นกระแสสูงๆ



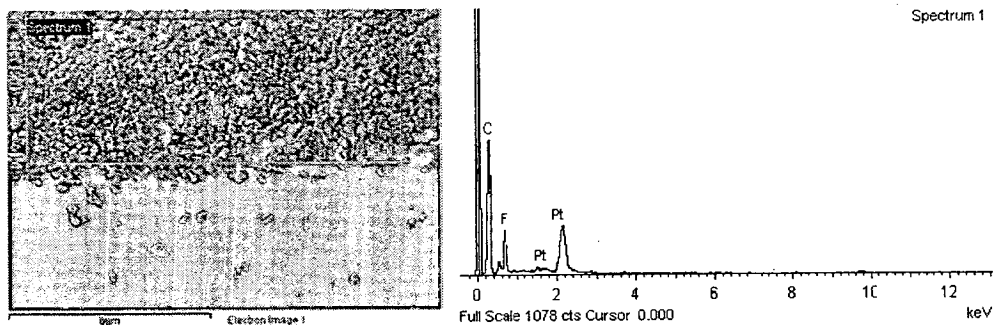
รูปที่ 3 ภาพตัดขวางของ MEA ที่มีปริมาณ Nafion 49.3%wt วิเคราะห์จากกล้อง SEM (a) Catalyst layer/electrolyte membrane/catalyst layer ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า, (b) รอยต่อระหว่าง Catalyst layer และ electrolyte membrane ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า

เมื่อนำ MEA มาวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM ดังแสดงในรูปที่ 4 จะเห็นว่าที่กำลังขยาย 4,000 เท่า (รูปที่ 4(a)) จะเห็นว่าชั้นรอยต่อระหว่าง catalyst layer และ อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน อย่างชัดเจนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนอยู่ในอิเล็กโทรไลต์เมมเบรน ที่กำลังขยายมากขึ้นดังรูปที่ 4(b) จะเห็นว่าที่รอยต่อของ catalyst layer และ อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนจะมีชั้นฟิล์มบางๆ ของ ionomer (Nafion) ประสานอยู่ ซึ่งแสดงให้เห็นถึง Nafion ที่ใช้ไปในการเชื่อมต่อเพื่อเพิ่มการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนไอออนจาก reaction zone ที่ชั้น catalyst layer ไปยังอิเล็กโทรไลต์เมมเบรน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา redox (reduction – oxidation reaction) ที่สมบูรณ์

เมื่อเพิ่มกำลังขยายเพิ่มขึ้นและพิจารณาที่ชั้น catalyst layer ดังแสดงในรูปที่ 4(c) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา (สีเข้ม) กระจายตัวอยู่บนอนุภาคของคาร์บอนที่เป็นตัวรองรับ (สีเทา) ซึ่งภาพที่ได้จาก MEA ไม่แตกต่างจากภาพที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียว จากกล้อง TEM แสดงให้เห็นว่าเทคนิคการพ่นเคลือบด้วย Ultrasonic spraying ไม่ได้ทำให้โครงสร้างหรือแรงยึดเหนี่ยวของอนุภาคแพลตินัมบนคาร์บอนเปลี่ยนแปลงไป อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ด้วย TEM ในชั้น catalyst layer นี้ไม่สามารถที่จะมองเห็นโครงข่ายของ Nafion ในชั้น catalyst layer อย่างชัดเจน เนื่องจากว่า Nafion มีลักษณะโปร่งแสง ดังนั้นการวิเคราะห์หา Nafion ในชั้น catalyst layer จึงต้องใช้เทคนิค EDX เข้ามาช่วย



รูปที่ 4 ภาพจาก TEM ของ MEA ที่ปริมาณ Nafion 49.3wt ที่ชั้นรอยต่อระหว่าง Catalyst layer และ อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน (a) ที่กำลังขยาย 4,000 เท่า, (b) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า, และ (c) บริเวณชั้น catalyst layer ของ MEA ที่กำลังขยาย 100, 000 เท่า โดยที่อนุภาคสีดำคือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม



รูปที่ 5 ผลการวิเคราะห์ MEA (49.3wt of Nafion) ด้วย EDX โดยสารที่ทำการวิเคราะห์คือ แพลตินัม คาร์บอน และ ฟลูออไรน์ จากชั้น catalyst layer

เมื่อนำชั้น catalyst layer ของ MEA 49.3wt Nafion มาวิเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 5 จะสังเกตเห็นสัญญาณจากกราฟของฟลูออไรน์ในชั้น catalyst layer (CL) ซึ่งบ่งบอกถึงการกระจายตัวของ Nafion (ฟลูออไรน์ เป็นองค์ประกอบหลักของ Nafion) ไปทั่วทั้งชั้น Catalyst layer (CL) ทำให้เกิดโครงข่ายของ Nafion ทั่วทั้งชั้นและเป็นทางเดินของไฮโดรเจนไอออนจากปฏิกิริยา oxidation จากอานอด ไปยังคาโทดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน จากการคำนวณเชิงปริมาณทำให้ทราบถึงสัดส่วนโดยมวลของฟลูออไรน์มีอยู่ประมาณ 26.6% อยู่ในชั้น CL ดังแสดงในตารางที่ 2 และเมื่อพิจารณาสัดส่วนโดยมวลเฉพาะ Pt และ C (คอลัมน์ที่ 3 ตาราง 2) จะพบว่า Pt อยู่ประมาณ 17% ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณ Pt ที่ใช้จากตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 20wt Pt/C

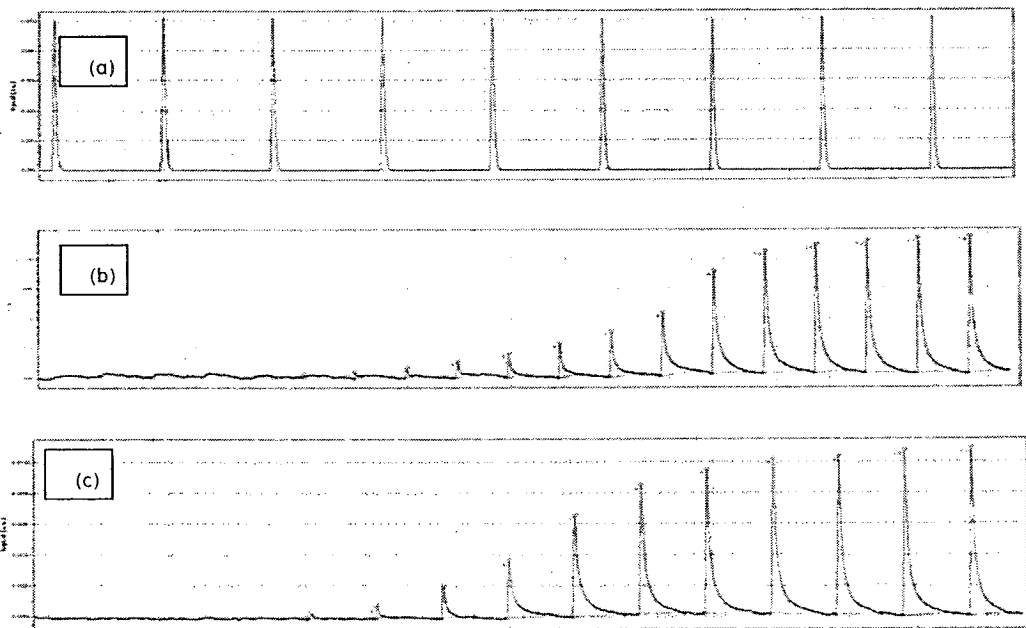
ตารางที่ 2 แสดงผลจากการวิเคราะห์ EDX ของชั้น catalyst layer MEA โดยวิเคราะห์ธาตุ แพลตินัม คาร์บอน และ ฟลูออไรน์ จากรูปที่ 5

Element	Weight %	C, Pt Weight %
C	60.9	83.07
F	26.6	-
Pt	12.5	17.0

3.3 การวิเคราะห์ด้วย Chemisorption

ผลการ uptake ไฮโดรเจนบนชิ้นงาน เมมเบรนเปล่า ผงตัวเร่งปฏิกิริยา และ MEA ได้แสดงในรูปที่ 6 โดย MEA ที่ใช้ในการทดสอบนี้เป็น MEA ที่มีปริมาณ Nafion : Pt/C อยู่ 49.3% โดยมวล จากสเปกตรัมที่ได้ของเมมเบรนเปล่าในรูปที่ 6 (a) จะเห็นว่า ไม่มีการดูดซับของไฮโดรเจนลงบนพื้นผิวของเมมเบรนเปล่าแต่อย่างใด ซึ่งปริมาณของไฮโดรเจนที่วัดได้ที่ทางออกมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงและคงที่ตลอดทั้ง 8 สเปกตรัม ด้วยเหตุนี้จึงสรุปได้ว่า Nafion ® solution หรือ ไอออนโนเมอร์ ที่อยู่ในชั้น CL ของ MEA ก็ไม่มีผลต่อการดูดซับทางเคมีเหมือนกัน ดังนั้นการดูดซับทางเคมีใน MEA จึงเป็นผลจากตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียว

เมื่อพิจารณาการดูดซับทางเคมีของผงตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 6 (b) ที่อยู่ในรูปอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน พบว่าสเปกตรัมของไฮโดรเจนค่อนข้างแบนราบในช่วง 5 รอบของการ uptake บ่งบอกถึงการดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ และสเปกตรัมก็ค่อยๆ มีความชันสูงขึ้น จนมีค่าใกล้เคียงกันใน 3 สเปกตรัมสุดท้าย ซึ่งเป็นการดูดซับที่อิ่มตัวและไม่สามารถดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกต่อไป ในทำนองเดียวกัน เมื่อชิ้นงานเป็น MEA ไฮโดรเจนก็มีการถูกดูดซับที่สมบูรณ์ในสเปกตรัมแรก และเริ่มเข้าสู่สภาวะการอิ่มตัว จนกระทั่งไม่สามารถดูดซับได้อีก ดังแสดงในรูปที่ 6 (c)



รูปที่ 6 การ uptake H_2 ลงบนชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์พื้นผิวการดูดซับทางเคมีของ (a) เมมเบรนเปล่า (b) ผงตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C 20% โดยมวล (c) เมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ Pt loading = 0.3 mg/cm^2 ทั้งอากาศและแคโทด

ปริมาตรโดยรวมของการดูดซับไฮโดรเจนจะได้รับการบันทึกและทำการคำนวณและเปลี่ยนเป็น มิลลิโมลต่อกรัม ของ แพลตินัม ดังแสดงในตารางที่ 3 ในคอลัมน์ที่ 3 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน มาจากการทดลองจำนวน 2 ครั้ง เพื่อทำการทวนสอบผลการทดสอบ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C 20% ปริมาณไฮโดรเจนที่ uptake มีปริมาณ 1.98 มิลลิโมลต่อหนึ่งกรัม แพลตินัม ซึ่งมีค่า dispersion (จำนวนพื้นผิว Pt อะตอม ต่อ จำนวน Pt อะตอมทั้งหมด) ที่คำนวณได้คือ 25.8% ทำให้สามารถคำนวณหาเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคแพลตินัมได้ที่ประมาณ 4.4 นาโนเมตร (โดยการกำหนดสัณฐานแบบทรงกลมและกึ่งทรงกลม)

ตารางที่ 3 ข้อมูลจากการทดสอบการดูดซับทางเคมีจากรูปที่ 6 และการคำนวณปริมาณดูดซับไฮโดรเจนเป็น มิลลิโมลต่อกรัมแพลตินัม ที่ผงตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C 20% พบว่าอนุภาคมีเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยที่ 4.4 นาโน เมตร และมีปริมาตรการกระจายตัวอยู่ที่ 25.8%

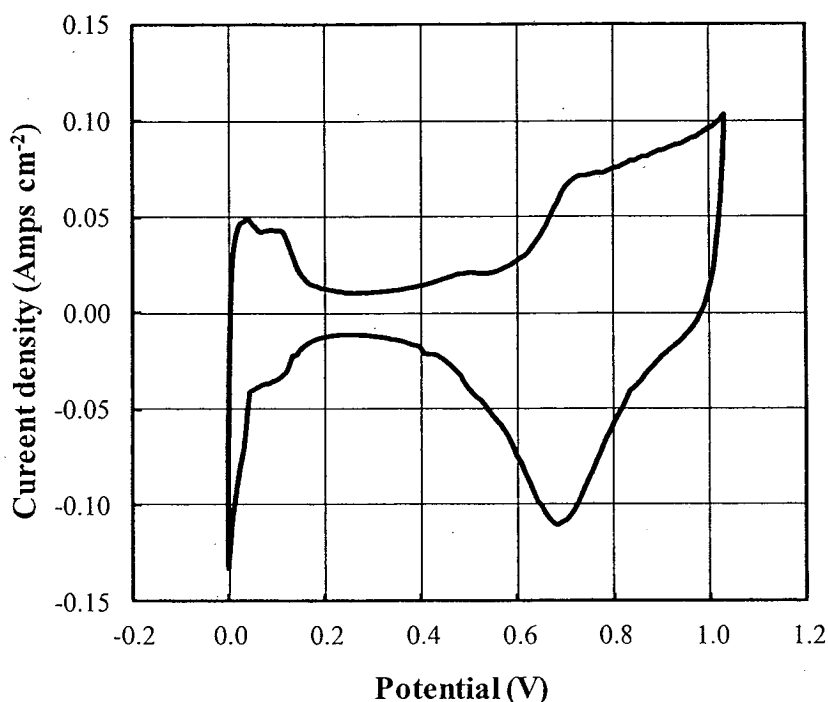
Samples	Pt weight in samples (mg)	H ₂ uptake (millimoles g _{Pt} ⁻¹)		No. of Pt surface sites g _{Pt} ⁻¹	
		Average	Standard Dev.	Average	Standard Dev.
Blank membrane	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
Catalyst particles (20wt% Pt/C)	9.9	1.98	±0.01	8.0 × 10 ²⁰	±2.8 × 10 ¹⁸
Coated membrane (MEA)	13.8	0.96	±0.05	3.8 × 10 ²⁰	±1.8 × 10 ¹⁹

การคำนวณหาปริมาณจำนวนพื้นผิวของแพลตินัมต่อกรัมของแพลตินัม ก็แสดงในตารางที่ 3 ในคอลัมน์สุดท้าย การคำนวณนี้ไม่ว่าอนุภาคจะมีสัณฐานแบบไหนหรือการกระจายตัวแบบใดก็สามารถหาค่าของพื้นที่ผิวได้ ซึ่งเป็นข้อดีของการวิเคราะห์แบบดูดซับทางเคมี ปริมาณพื้นผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมมีค่าประมาณ 8.0 × 10²⁰ ไซต์ต่อกรัมแพลตินัม ในขณะที่ ปริมาณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของ MEA มีค่าเฉลี่ยประมาณ 3.8 × 10²⁰ ไซต์ต่อกรัมแพลตินัม นั่นหมายความว่าพื้นผิวของแพลตินัมจะสูญเสียไปประมาณ 52% เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอนุภาคได้รับการนำมาเคลือบเป็น MEA และการวิเคราะห์ชนิดนี้ถือว่าเป็นครั้งแรกของโลกที่มีการหาค่าการสูญเสียพื้นผิวการทำปฏิกิริยาของแพลตินัมจากอนุภาคมานผลิตเป็น MEA ด้วยการวิเคราะห์แบบดูดซับทางเคมี ด้วยความแม่นยำในการวิเคราะห์ที่มีมากกว่าเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ (จากผลงานก่อนหน้าของผู้วิจัย: K. Punyawudho et.al. J. of Electrochim. Acta., Vol. 55(39), 2010, pp. 5349–5356) การประยุกต์ใช้การดูดซับทางเคมีสำหรับพื้นผิวแพลตินัมจึงสามารถช่วยในการพัฒนาและวิเคราะห์เพื่อที่จะเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงได้ไม่มากนักน้อย โดยปรกติแล้วการสูญเสียพื้นที่การทำปฏิกิริยาของแพลตินัมเกิดจากการถูกเคลือบด้วย Nafion solution หรือ ไอออนโนเมอร์ ซึ่งผลก็สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน อย่างไรก็ตามมีโอกาสเป็นไปได้ถ้าเราสามารถลดการสูญเสียพื้นที่การเข้าทำปฏิกิริยาของแพลตินัม ก็สามารถที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้ การลดการสูญเสียพื้นที่การทำปฏิกิริยาแพลตินัมในระหว่างการผลิต MEA จึงน่าจะเป็นช่องทางการทำวิจัยสำหรับการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงได้ในอนาคต และการใช้การวิเคราะห์โดยการดูดซับทางเคมีก็เป็นเครื่องมือหนึ่งที่ช่วยในการหาพื้นที่ผิวของ MEA ที่ได้รับการพัฒนา

3.4 พื้นที่ผิวทางด้านไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Surface Area : ESA)

การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีใช้ MEA ที่มีอัตราส่วน Nafion : Pt/C ที่ 49.3% โดยมวล โดยใช้เทคนิค Cyclic Voltammetry เพื่อทำการคำนวณหาปริมาณแพลตินัมที่ทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากการถ่ายเทประจุและการถ่ายเทอิเล็กตรอน และสามารถตรวจวัดประจุและคำนวณเพื่อหาปริมาณที่แท้จริงสำหรับการทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแพลตินัมได้ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงได้รับการทดสอบในช่วง Open Circuit Voltage (OCV) ถึง 1.14 V ดังแสดงในรูปที่

7



รูปที่ 7 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย Cyclic Voltammetry ของ MEA ที่มีปริมาณ Nafion : Pt/C 49.3% โดยอัตราการสแกนที่ 25 mV/sec โดย MEA มีปริมาณแพลตินัมทั้งแอโนดและแคโทดที่ 0.3 mg/cm² เท่ากันทั้งสองด้าน ขณะวิเคราะห์ใช้ความดันบรรยากาศ (A/C), $T_{\text{cell}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, ความชื้นสัมพัทธ์ = 95/95% RH (A/C) อัตราการไหลไฮโดรเจน 300 sccm ที่แอโนด และ ไนโตรเจน 300 sccm ที่แคโทด

การเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นที่บริเวณตั้งแต่ OCV ถึง 0.2 V และช่วงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ความหนาแน่นกระแสที่เป็นบวก) จะได้รับการนำมาพิจารณาหาพื้นที่ผิวของแพลตินัม เพราะว่าในช่วงการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (ความหนาแน่นกระแสที่เป็นลบ) จะมีค่าที่ไม่คงที่ ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (จากผลของการศึกษาที่ผ่านมาของคณะวิจัย: K. Punyawudho et.al. J. of Electrochim. Acta., Vol. 55(39), 2010, pp. 5349–5356)

ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (ความหนาแน่นกระแสเป็นบวก) ในช่วง OCV ถึง 0.2 V เป็นช่วงที่ ไฮโดรเจนเกิดการ Desorption กล่าวคือ ไฮโดรเจนที่อยู่บนพื้นผิวของแพลตินัมจะกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการข้างล่าง



ดังนั้นประจุของไฮโดรเจนไอออน 2 โมเลกุล จะทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจน 1 โมเลกุล ผลการทดสอบจะทำการแปลงค่าประจุทางไฟฟ้าในหน่วยคูลอมป์ ให้เป็นจำนวนโมลของไฮโดรเจนด้วยอัตราส่วน 2:1 ซึ่งจากการวัดประจุทางไฟฟ้าจากรูปที่ 7 จะได้ค่าทางประจุไฟฟ้าของไฮโดรเจนออกซิเดชันที่ 0.183 คูลอมป์ ดังแสดงในตารางที่ 4 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเกิดจากการทำการทดลองซ้ำอย่างน้อย 3-4 ครั้ง เพื่อยืนยันผลการทดลอง ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้สามารถคำนวณหาปริมาณพื้นที่ผิวของแพลตินัมที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมีค่าประมาณ 1.6×10^{20} ไซต์ต่อกรัมแพลตินัม

ตารางที่ 4 ผลของการวัดพื้นที่ผิวแพลตินัมจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ที่อัตราการสแกน 25 mV/sec น้ำหนักของแพลตินัมประมาณ 6.9 mg (0.3 mg/cm² จาก 23 cm² ของ MEA ทั้งแอโนดและแคโทด) โดยค่าความหนาแน่นประจุของแพลตินัมมีค่าประมาณ 2.1 C/m²

Description	Electric charge (Coulomb)		Pt surface area (m ² g _{Pt} ⁻¹)		No. of Pt surface sites g _{Pt} ⁻¹	
	Average	Standard Dev.	Average	Standard Dev.	Average	Standard Dev.
Electrochemical Surface Area (ESA)	0.183	$\pm 1.10 \times 10^{-3}$	12.63	± 0.08	1.6×10^{20}	$\pm 9.5 \times 10^{17}$

ค่าแพลตินัมไซต์ของ MEA ที่คำนวณได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี มีค่าเพียง 42% เมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยการดูดซับทางเคมี (3.8×10^{20} ไซต์ต่อกรัมแพลตินัม) หรือในอีกแง่หนึ่งก็คือ 80% ของพื้นที่ผิวของแพลตินัมจากอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียไปเมื่อนำมาผลิตเป็น MEA และเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ด้วยการดูดซับทางเคมีเป็นการทดสอบที่กระทำในสภาวะที่แห้ง (ไม่มีน้ำ) และอยู่ในสถานะก๊าซอย่างเดียวก ซึ่งปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อนเหมือนปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ในสภาวะที่มีความชื้นสูง และมีโอกาสที่จะเกิดการควบแน่นของน้ำและไปบล็อกการเข้าทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจน นอกจากนี้ผลของการถูกจำกัดการถ่ายเทประจุภายใน CL อันเนื่องมาจากการมีระบบเครือข่ายตัวนำประจุที่ไม่เพียงพอ ก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ผลของ Cyclic voltammetry ให้ค่าประจุที่น้อยกว่าที่ควรจะเป็น ทั้งๆที่พื้นที่ผิวของแพลตินัมอาจจะใกล้เคียงกัน เพราะการวัดพื้นที่ผิวแพลตินัมด้วย Cyclic voltammetry ต้องอาศัยการวัดประจุเป็นหลัก ซึ่งเป็นการวัดโดยอ้อม ถ้าประจุถูกจำกัดจากการถ่ายเทประจุที่ไม่สะดวก ก็อาจจะส่งผลให้ผลของการวัดคลาดเคลื่อนได้ ถึงแม้วิธีนี้จะเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมากที่สุดก็ตาม ดังนั้นการวิเคราะห์ด้วย Cyclic voltammetry จึงให้ค่าพื้นที่ผิวของแพลตินัมที่น้อยกว่าอยู่แล้ว

ดังนั้นพื้นที่ผิวของแพลตินัมที่ทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจึงลดลงเมื่อแพลตินัมถูกนำมาผลิตเป็น MEA เนื่องมาจากการถูกเคลือบด้วยไอออนโนเมอร์ (Nafion® solution) ความชื้นในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง และการถูกจำกัดการถ่ายเทประจุของเครือข่ายไอออนโนเมอร์ ในงานวิจัยนี้ 52% ของแพลตินัมสูญเสียไปกับการถูกเคลือบด้วยไอออนโนเมอร์ และอีก 28% (80 – 52%) สูญเสียไปกับการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง (ถูกบล็อกด้วยน้ำ หรือ การถูกจำกัดการถ่ายเทประจุ H^+) การสูญเสียพื้นที่การทำปฏิกิริยาของแพลตินัมทั้งสองกระบวนการนี้สามารถเป็นข้อมูลเพื่อนำไปสู่การต่อยอดการค้นคว้างานวิจัยเพื่อพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นได้ ในงานวิจัยนี้เราได้พบว่าการวิเคราะห์ร่วมกันของการดูดซับทางเคมีและทางไฟฟ้าเคมีได้อธิบายและแยกแยะถึงกลไกการสูญเสียแพลตินัมที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถนำไปเป็นมาตรฐานในการวิเคราะห์หาการเข้าทำปฏิกิริยาของแพลตินัมและพัฒนาเพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงสูญเสียแพลตินัมที่น้อยลงได้

4. สรุปผล

MEA ที่ได้จากการพ่นเคลือบด้วยเทคนิค Ultrasonic spraying ที่อัตราส่วนโดยมวลระหว่าง Nafion : Pt/C ได้รับการศึกษา และพบว่าอัตราส่วนโดยมวลระหว่าง 50 – 60% จะให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด เมื่อทำการวิเคราะห์ทางด้านกายภาพ พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับมีการจัดวางกันแบบชั้นต่อชั้น (Layer by layer) และมีรูพรุนค่อนข้างมาก ส่งผลถึงการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซได้ดี และเกิดการถ่ายเทน้ำเข้าออกจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (CL) ได้ดี นอกจากนี้ยังพบ Ionomer Layer Film ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (CL) และ อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน ทำให้การถ่ายเทประจุ H^+ จาก reaction zone ไปยังเมมเบรนมีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

จากการวิเคราะห์จำนวนพื้นที่ผิวแพลตินัม โดยเมื่อนำแพลตินัมมาผลิตเป็น MEA แล้ว พบว่า 52% สูญเสียไปกับการถูกไอออนโนเมอร์ (Nafion) ปกคลุม และอีก 18% (80 – 52%) เกิดจากสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งในสภาวะที่ความชื้นสูงและการถูกจำกัดการถ่ายเท H^+ ภายใน CL ซึ่งการสูญเสียพื้นที่ผิว

ของแพลตินัมนี้นี้เป็นผลมาจากการใช้เทคนิคการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน คือ การดูดซับทางเคมี และการศึกษาทางด้านไฟฟ้าเคมี และการสูญเสียพื้นที่ผิวของแพลตินัมโดยรวมถึง 80% นี้ ทำให้มีโอกาที่เป็นไปได้ในการที่จะทำการศึกษาในอนาคต เพื่อลดการสูญเสียพื้นที่ผิวแพลตินัม เพื่อนำมาผลิตเป็น MEA สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง สำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง และลดปริมาณการใช้แพลตินัมเพื่อต้นทุนการผลิตที่ต่ำลง

5. ภาคผนวก

5.1 Output

มีผลงานตีพิมพ์ ในวารสารนานาชาติ 1 เรื่อง คือ

วารสาร International Journal of Hydrogen Energy มี Impact Factor = 4.086 (เฉลี่ย 5 ปี)

โดยผู้วิจัย เป็น 1st author และ เป็น Co-corresponding author

K. Punyawudho, N. Vorayos, Y. Zhang, S. Shimpalee, and J. R. Monnier, "Identification and quantification of performance losses for PEM fuel cells as determined by selective chemisorption and ESA measurements", Int. J. Hydrogen Energy, Accepted, DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.04.187

ELSEVIER

- Home
- Products
- User Resources
- About Us
- Support & Contact
- Elsevier Websites

Search

Advanced Product Search

Author's Home > Track your accepted article

TRACK YOUR ACCEPTED ARTICLE

Welcome! Login to get personalized options. New user? Register | Why register?

Help

Your article's details and status are shown in the following table:

Article status

Article title:	Identification and quantification of performance losses for PEM fuel cells as determined by selective chemisorption and ESA measurements
Reference:	HE13897
Journal title:	International Journal of Hydrogen Energy
Corresponding author:	Dr. J. R. Monnier
First author:	Dr. K. Punyavudho
Received at Editorial Office:	14 Feb 2014
Article revised:	21 Apr 2014
Article accepted for publication:	25 Apr 2014
Received at Elsevier:	26 Apr 2014
Journal publishing agreement sent to author:	1 May 2014
Offprint order form sent to author:	1 May 2014
PDF offprint:	Yes
Proofs available:	13 May 2014
Proofs returned:	14 May 2014
Journal publishing agreement returned:	1 May 2014
DOI information:	10.1016/j.ijhydene.2014.04.187
Status comment:	No further corrections can now be made. At this moment it is not yet possible to give you information about the publication date. This depends on the number of articles lined up for publication in the journal. Citation information will be shown when available.

0143000000000000



[Home](#) | [Elsevier Sites](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms and Conditions](#) | [Feedback](#) | [Site Map](#) | [A Reed Elsevier Company](#)

Cookies are set by this site. To decline them or learn more, visit our [Cookies](#) page.

ELSEVIER

Copyright © 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Identification and quantification of performance losses for PEM fuel cells as determined by selective chemisorption and ESA measurements

K. Punyawudho^{1,†}, N. Vorayos², Y. Zhang³, S. Shimpalee³, and J. R. Monnier^{3,*}

¹ *Department of Industrial Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50002, Thailand*

² *Department of Mechanical Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50002, Thailand*

³ *Department of Chemical Engineering, University of South Carolina, Columbia, SC 29208, United States*

Abstract

Membrane electrode assemblies (MEAs) were fabricated using a high frequency spraying technique. Electrocatalyst powders were directly sprayed onto an electrolyte membrane by ultrasonic spraying. The weight ratios of Nafion to Pt/C were studied, and the ratio about 50-62% yields the maximum current density at the ohmic and gas diffusion region of the polarization curve. Cross sections of the MEA were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM); images from SEM indicate that the supported catalysts are arranged in a layered manner and that pores in the catalyst coated layer (CCL) are formed. TEM images show the ionomer layer exists between the reaction zone and the electrolyte membrane. The concentration of Pt surface sites in the MEA was measured by selective H₂ chemisorption methods at dry conditions and by cyclic voltammetry (CV) for the electrochemical reaction. The chemisorption measurements indicate that ~52% of the active Pt surface are lost due to ionomer coverage and CV shows an additional 28% of the Pt surface are lost due to blockage by condensed water and the isolation of Pt sites from ionomer and electrical conduction. In total 80% of the Pt surface sites present on the 20 wt% Pt/C starting material are lost during preparation and at operating conditions. Thus, both mechanisms of activity loss are separately identified and quantified.

Key words: membrane electrode assembly; MEAs; PEMFCs; fuel cells; H₂ chemisorption; cyclic voltammetry

*Corresponding author. Tel.: +1 803 777 6813; fax: +1 803 777 8265, E-mail address: monnier@cec.sc.edu

[†]Co-corresponding author. Tel +66 53 943 405; fax +66 53 892 262, E-mail address: konlayutt.p@cmu.ac.th