

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การเตรียมคาร์บอนแบล็กเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิด
เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preparation of Carbon Black for Electrodes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

นามผู้วิจัย นายกิตติทัต โสดาภักดี

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก (ผู้ช่วยศาสตราจารย์นันทยา หาญสุภลักษณ์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม (รองศาสตราจารย์ไพศาล คงคาอุษาย, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา (รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การเตรียมคาร์บอนแบล็กเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
ชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preparation of Carbon Black for Electrodes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

โดย

นายกิตติทัต โตดาภักดิ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

กิตติทัต โสดาภักดิ์ 2557: การเตรียมคาร์บอนแบล็กเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์
เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ปรินูญวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
(วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์นันทยา หาญสุกฤษณ์, Ph.D. 79 หน้า

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการเตรียมคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ (Pt/C) ด้วยการห่อหุ้ม
ด้วยไคโตซานและเชื่อมขวางด้วยอีพิกลอโรไฮดริน ปัจจัยที่สนใจคือ มวลโมเลกุลของไคโตซาน
และสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน รวมทั้งทดสอบสมรรถนะและความเสถียรภาพของ
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน นอกจากนี้ยังศึกษาผลของร้อยละเนฟออน
(NFP) จากคาร์บอนแบล็กที่เตรียมนี้ต่อค่าพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของตัวเร่ง
ปฏิกิริยา (ECSA) ที่วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ผลการศึกษาพบว่าขนาดโมเลกุลของ
ไคโตซานเท่ากับ 20,000 กรัมต่อโมล ให้ผลค่า ECSA สูงที่สุดเนื่องจากเกิด three-phase boundary
ได้ดี ในการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำจากคาร์บอนแบล็กที่เตรียมได้ โดย
เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน (0:1–60:1) อุณหภูมิ (40–90 องศาเซลเซียส)
และความชื้นสัมพัทธ์ (50–100 เปอร์เซ็นต์) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วนอีพิกลอโรไฮด
รินต่อไคโตซานเท่ากับ 20:1 อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์
ให้ผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงดีที่สุด โดยที่สัดส่วนนี้พบว่าให้การกระจายตัวที่ดีของอนุภาค
แพลทินัมบนคาร์บอนแบล็ก ทำให้ได้ค่า ECSA และค่าใช้แพลทินัมที่สูงที่สุด นอกจากนี้สภาวะ
การเดินเครื่องก็ให้ความชื้นที่เหมาะสมทำให้การถ่ายเทโปรตอนในอิเล็กโทรดและในเมมเบรน
เกิดขึ้นได้ดี นอกจากนี้ความเสถียรของเซลล์เชื้อเพลิงจากคาร์บอนแบล็กที่เตรียมได้ที่สัดส่วนอีพิ
คลอโรไฮดรินต่อไคโตซานเท่ากับ 20:1 (เดินเครื่อง 30 ชั่วโมงต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิ 40 องศา
เซลเซียสและความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์) ก็มีค่าที่สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบจาก
คาร์บอนแบล็กที่ไม่ได้ผ่านการห่อหุ้มเล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อ
ไคโตซานเท่ากับ 20:1 นี้ ค่า NFP ที่เหมาะสมคือ 24 เปอร์เซ็นต์ ที่ทำให้ค่า ECSA ค่าใช้แพลทินัม
รวมทั้งสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด

Kittitat Sodapak 2014: Preparation of Carbon Black for Electrodes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Nanthiya Hansupalak, Ph.D. 79 pages.

The work focused on the entrapment of platinum-loaded carbon black (Pt/C) catalysts in crosslinked chitosan. Factors of interest were the chitosan's molecular weight and epichlorohydrin/chitosan ratio. The work also included the measurement of performance and stability of the H_2/O_2 proton exchange membrane fuel cells, the cathode of which was made of the modified Pt/C. In addition, the effect of Nafion percentage on the electrochemical surface area (ECSA) was measured by cyclic voltammetry. The results illustrated the molecular weight of chitosan 20,000 g/mol exhibited the highest of ECSA value, resulting from the development of three-phase boundary. The performance measurement was conducted under the epichlorohydrin/chitosan ratio (0:1–60:1) in addition the cell temperature (40–90 °C), and the relative humidity (50–100 %RH). The Pt/C modified by using the epichlorohydrin/chitosan ratio of 20:1 and the operating conditions (80 °C and 100 %RH) exhibited the best performance. The epichlorohydrin/chitosan ratio of 20:1 yielded the uniform chitosan coating and well distribution of Pt particles, corresponding to the highest improvement in the ECSA and platinum utilization. Furthermore, the stability of the fuel cell fabricated with the Pt/C modified by using the epichlorohydrin/chitosan ratio of 20:1 (continuously running for 30 h at 40 °C and 100 %RH) was slightly better than that of the cell with unmodified Pt/C. In addition, at the epichlorohydrin/chitosan ratio of 20:1, the NFP of 24 % in the catalyst layer gave the highest ECSA value.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

____ / ____ / ____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความช่วยเหลือของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นันทิยา หาญศุภลักษณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย อีกทั้งยังช่วยชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานอีกด้วย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล คงคาจุ้ยฉาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิริพล อนันตวรสกุล ประธานการสอบ และรองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงกษาทร ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำอันมีค่ายิ่งต่อผู้วิจัยรวมทั้งการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ Professor Rambabu Bobba Southern University and A&M College รัฐหลุยส์เซียนา ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่ได้ให้โอกาสในการทำวิจัยร่วมและอนุเคราะห์ในการทำวิจัย รวมทั้งให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำตลอดจนดูแลเป็นอย่างดี นับเป็นประสบการณ์อันล้ำค่าแก่ผู้วิจัย ขอขอบพระคุณ Dr. Sundara L. Ghattay ที่คอยสอน ชี้แนะ และช่วยเหลือตลอดการทำวิจัย นอกจากนี้ขอขอบพระคุณ Dr. Rafael Cueto Louisiana State University รัฐหลุยส์เซียนา ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่อนุเคราะห์ใช้เครื่องทดสอบ TGA

เหนือสิ่งอื่นใดที่เป็นพระคุณอย่างสูงสุด ขอขอบพระคุณครอบครัวที่สนับสนุนและให้กำลังใจผู้วิจัยมาตลอดในทุกเรื่อง

กิตติทัต โสดาภักดิ์

มีนาคม 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	30
อุปกรณ์	30
วิธีการ	32
ผลและวิจารณ์	39
สรุปและข้อเสนอแนะ	68
สรุป	68
ข้อเสนอแนะ	69
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	70
ภาคผนวก	75
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	79

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1 สรุปความแตกต่างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	6
2 พื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็ก ที่เปลี่ยนแปลงมวลโมเลกุลไคโตซาน	41
3 ผลร้อยละของการเพิ่มค่า ECSA ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กจากงานอื่นๆ	42
4 ผลร้อยละของน้ำหนักคงเหลือของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	44
5 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (i_{lim}) และฟลักซ์ของไฮโดรเจน (N_{H_2}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิคลอโรไฮครินต่อไคโต ซาน	50
6 พื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization; u_{Pt}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วน อีพิคลอโรไฮครินต่อไคโตซาน	52
7 พารามิเตอร์ที่ได้จากเส้นโค้งโพลาริเซชัน ($R^2 > 0.99$) ที่สภาวะการทดสอบต่างๆ	59
8 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (i_{lim}) และฟลักซ์ของไฮโดรเจน (N_{H_2}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่ง ปฏิกิริยา	64
9 พื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization ; u_{Pt}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของ แนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา	66
10 พารามิเตอร์ที่ได้จากกราฟโพลาริเซชัน ($R^2 > 0.99$) ที่สภาวะการทดสอบต่างๆ	67

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
1 จำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯเมื่อเปลี่ยนแปลงขนาดมวลโมเลกุลไคโตซาน	77
2 จำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน	77
3 จำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯเมื่อเปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออน	77
4 การคำนวณผลร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา	78

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	8
2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	9
3 การถ่ายโอนแก๊ส โปรตอน และอิเล็กตรอนภายในอิเล็กโทรดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	12
4 กราฟโพลาไรเซชัน (Polarization curve)	15
5 กราฟทาเฟล (Tafel plot)	17
6 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า	20
7 กราฟลิเนียร์สวEEP โวลแทมเมทรี (Linear sweep voltammogram)	22
8 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammogram)	23
9 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน	25
10 การเชื่อมขวางไคโตซานด้วย (ก) กรดซัลฟิวริก และ (ข) อีพิกลอโรไฮดริน	26
11 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงมวลโมเลกุลไคโตซาน	41
12 กราฟ TGA (ก) Pt/C-0-Chi Pt/C-20-Chi Pt/C-35-Chi Pt/C-60-Chi และ Pt/C และ (ข) ไคโตซานมวลโมเลกุลเท่ากับ 20,000	44
13 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน (Pt/C) กำลังขยาย 20,000x	46
14 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน 0:1 (Pt/C-0-Chi) กำลังขยาย 20,000x	46
15 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน 20:1 (Pt/C-20-Chi) กำลังขยาย 20,000x	47
16 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน 35:1 (Pt/C-35-Chi) กำลังขยาย 20,000x	47

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
17 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วน อีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน 60:1 (Pt/C-60-Chi) กำลังขยาย 20,000x	48
18 กราฟลิเนียร์สวีกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วน อีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน	49
19 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วน อีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน	51
20 กราฟโพลาริเซชันของคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดริน ต่อไคโตซานที่สภาวะทดสอบต่างๆ	56
21 กราฟโพลาริเซชันของคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดริน ต่อไคโตซาน โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิ	57
22 กราฟโพลาริเซชันของคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดริน ต่อไคโตซาน โดยเปรียบเทียบความชื้นสัมพัทธ์	58
23 กราฟการทดสอบความเสถียรภาพเซลล์เชื้อเพลิง	61
24 กราฟลิเนียร์สวีกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงผล ร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 0 เปอร์เซนต์ (ข) 15 เปอร์เซนต์ และ (ค) 24 เปอร์เซนต์	63
25 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละ ของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา	65
26 กราฟโพลาริเซชันและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา	67

การเตรียมคาร์บอนแบล็กเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preparation of Carbon Black for Electrodes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

คำนำ

ในปัจจุบันวิกฤตพลังงานและมลพิษกำลังเป็นปัญหาสำคัญไปทั่วโลกอย่างรวดเร็ว แหล่งพลังงานที่ใช้ส่วนใหญ่ได้จากน้ำมันเชื้อเพลิง แต่ความต้องการพลังงานที่เพิ่มขึ้นและแหล่งผลิตที่มีอยู่อย่างจำกัด ทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนน้ำมันซึ่งทำให้มีการศึกษาค้นคว้าแหล่งพลังงานทดแทนหรือพลังงานทางเลือก ซึ่งหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจก็คือเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ซึ่งสามารถแปลงพลังงานเคมีของแก๊สไฮโดรเจนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อมลภาวะทางอากาศและยังมีประสิทธิภาพเชิงพลังงานสูงกว่าเครื่องยนต์เผาไหม้ 1-3 เท่าขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง (สาวิตรี, 2549) เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ จะพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจอย่างสูงจากนักวิจัยและนักพัฒนาทั่วไป เนื่องจากเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความหนาแน่นของพลังงานมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักหรือปริมาตร นั่นคือให้พลังงานมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ สามารถทำเป็นเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็กได้ มีอุณหภูมิในการทำงานค่อนข้างต่ำอยู่ในช่วงประมาณ 25-100 องศาเซลเซียส และไม่ใช้ของเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ จึงไม่มีปัญหาของการรั่วซึมและการกัดกร่อน ด้วยเหตุนี้เองจึงได้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไปใช้เป็นแหล่งพลังงานในรถยนต์แทนเครื่องยนต์สันดาปภายใน

งานพัฒนาเรื่องเซลล์เชื้อเพลิงมีการมุ่งเน้นศึกษาในหลายส่วน ได้แก่ การกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นในเซลล์ (Anderson *et al.*, 2012) การประกอบเซลล์ (Manso *et al.*, 2012) และขั้นตอนการปฏิบัติหรือขั้นตอนอิเล็กโทรด (Passos *et al.*, 2006) เป็นต้น ซึ่งงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับขั้นตอนปฏิบัติพบว่า

การเพิ่มประสิทธิภาพการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลทินัมที่มีราคาแพงทำได้ด้วยการเติมพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนลงไปในช่วงอิเล็กโทรดเพื่อทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเกิดง่ายขึ้น (Phompan and Hansupalak, 2011) ทั้งนี้พอลิเมอร์ต้องมีขนาดเล็กพอที่จะแทรกช่องว่างระหว่างอนุภาคคาร์บอนแบล็กได้ งานวิจัยนี้ได้แสดงผลการศึกษาที่ต่อเนื่องจากงานของ (Phompan and Hansupalak, 2011) โดยเป็นการเปรียบเทียบค่าพื้นที่ผิวของวุ้นต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Surface area, ECSA) ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันและเปรียบเทียบกับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีไคโตซาน ค่าพื้นที่ผิวของวุ้นวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี จากนั้นศึกษาการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ด้วยไคโตซาน เทคนิคการวัดที่สนใจในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยการวัดสมบัติเชิงความร้อนและสัญญาณวิทยาของตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น รวมทั้งสมบัติทางไฟฟ้าเคมี สมรรถนะและความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ด้วยไคโตซานซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้ (Proton-conductive polymer)
2. เปรียบเทียบประสิทธิภาพอิเล็กโทรดที่เตรียมได้กับคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน โดยทดสอบสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงและสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

ขอบเขตของการศึกษา

สำหรับการศึกษาการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไอพิกลอสไตรีนเป็นสารเชื่อมขวาง ปัจจัยที่สนใจคือ

1. มวลโมเลกุลของไคโตซาน (20,000 และ 500,000 กรัมต่อโมล) ใช้ในการศึกษามวลโมเลกุลที่มีผลต่อพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA)
2. สัดส่วนไอพิกลอสไตรีนต่อไคโตซาน (0:1 20:1 35:1 และ 60:1) เพื่อศึกษาการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานที่มีผลต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงและสมบัติทางไฟฟ้าเคมี
3. ผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP) ในช่วง 0–24 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่านี้แสดงถึงสัดส่วนของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Passalacqua *et al.*, 2001) โดยถ้าคิดเป็นปริมาณแนฟิออนต่อพื้นที่ (Nafion loading) มีค่าในช่วง 0–0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เพื่อศึกษาผลของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงและสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

การตรวจเอกสาร

1. เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของสารตั้งต้นหรือเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงโดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ ซึ่งต่างจากเครื่องยนต์สันดาปทั่วไปคือเครื่องยนต์สันดาปทั่วไปจะต้องเปลี่ยนพลังงานเคมีให้อยู่ในรูปของพลังงานความร้อนและพลังงานกลก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า

1.1 ลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคล้ายกับแบตเตอรี่ คือผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยตรงจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของสารตั้งต้น (เชื้อเพลิง) และตัวออกซิแดนต์ และมีองค์ประกอบหลักเหมือนกันคือขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ แต่ข้อแตกต่างระหว่างแบตเตอรี่กับเซลล์เชื้อเพลิงคือ การบรรจุสารตั้งต้นและตัวออกซิแดนต์รวมกันในแบตเตอรี่ จึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าค่อนข้างช้า ทั้งนี้ปริมาณพลังงานสูงสุดขึ้นอยู่กับปริมาณสารตั้งต้นที่บรรจุภายในแบตเตอรี่และอาจพบปัญหาการรั่วซึมของสารตั้งต้นและตัวออกซิแดนต์ซึ่งเกิดจากการผุกร่อนขององค์ประกอบภายในส่งผลให้อายุการใช้งานสั้นลง (มะลิ, 2555) ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงป้อนสารตั้งต้นและตัวออกซิแดนต์จากนอกตัวเครื่องไปที่ขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าตามปริมาณสารตั้งต้นและตัวออกซิแดนต์ที่ป้อนเข้าไปโดยไม่มีการชาร์ตไฟใหม่

1.2 ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะเฉพาะตัวที่น่าสนใจหลายประการ เช่น กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงไม่เป็นไปตามกฎของคาร์โนต์ (Carnot cycle) ทำให้ไม่มีความจำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อที่จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำก็อาจไม่ส่งผลให้เกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ซึ่งเป็นของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้ โดยทั่วไปแล้วถ้าใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงผลิตภัณฑ์ที่ได้คือน้ำ แต่ถ้าเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นสารประเภทไฮโดรคาร์บอนอาจจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นได้

อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยตรงจึงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางเสียงอีกด้วย โดยมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงถึง 85 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตไฟฟ้าจากพลังงานความร้อนที่ได้จากน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งมีประสิทธิภาพได้มากที่สุดเพียง 45 เปอร์เซ็นต์ (สุทธิเวช, 2550)

แต่เซลล์เชื้อเพลิงยังมีข้อเสีย คือการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนเพื่อนำไปใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงทำได้ยาก ปัญหานี้จึงเป็นปัญหาที่สำคัญที่สุด ปัจจุบันนักวิจัยพยายามแก้ปัญหานี้โดยผลิตอุปกรณ์ชนิดหนึ่ง เรียกว่ารีฟอร์มเมอร์ (Reformer) มีหน้าที่เปลี่ยนสารไฮโดรคาร์บอน (เมทานอล และแก๊สโพรเพน) หรือแอลกอฮอล์ให้เป็นไฮโดรเจน แต่การออกแบบรีฟอร์มเมอร์ยังไม่สมบูรณ์ ขณะใช้งานมีความร้อนเกิดขึ้นและได้แก๊สอื่นออกมาด้วย ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง นอกจากนี้ต้นทุนที่สูงเมื่อเทียบกับเครื่องยนต์สันดาป ทำให้การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงยังไม่เป็นที่นิยมนัก

1.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงอาจแบ่งได้เป็น 6 ชนิด ซึ่งแต่ละชนิดจะมีหลักการทำงานแบบเดียวกัน แต่จะมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ทั้งในด้านประสิทธิภาพ วัสดุที่นำมาใช้สร้าง อุณหภูมิที่ใช้งาน รวมถึงวัสดุหรือสารเคมีที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ได้แก่ (1) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC) (2) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell, MCFC) (3) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) (4) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC) (5) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) และ (6) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอล (Direct methanol fuel cell, DMFC)

ตารางที่ 1 สรุปความแตกต่างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

ชนิดเซลล์ เชื้อเพลิง	เมมเบรนที่นิยมใช้	ไอออน ที่ เคลื่อนที่	อุณหภูมิ ใช้งาน (องศา เซลเซียส)	การประยุกต์ใช้งาน
อัลคาไลน์ (AFC)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	OH^-	25–250	ยานอวกาศ กระสวยอวกาศ
คาร์บอน แหลอมเหลว (MCFC)	เกลือคาร์บอนของโซเดียมและโพแทสเซียม (K_2CO_3)	CO_3^{2-}	620–660	ใช้ในระบบ CHP ¹ ขนาดกลางถึงขนาดใหญ่
ออกไซด์ของแข็ง (SOFC)	แนฟิออน (DuPont)	H^+	25–100	ใช้ในระบบ CHP ¹ ทุกขนาด ตั้งแต่ 2 กิโลวัตต์
กรดฟอสฟอริก (PAFC)	เกลือฟอสเฟตของไฮโดรเจน (H_3PO_4)	H^+	150–220	ใช้ในระบบ CHP ¹ ขนาด 200 กิโลวัตต์
เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC)	แนฟิออน (DuPont)	H^+	25–100	รถยนต์ คอมพิวเตอร์โน้ตบุ๊ก
เมทานอล (DMFC)	แผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Y_2O_3 stabilized ZrO_2)	O^{2-}	600–1,000	โทรศัพท์เคลื่อนที่ เครื่องเสียงแบบพกพา

¹Combined Heat and Power (CHP) คือ การผลิตไฟฟ้าร่วมกับความร้อน โดยใช้แหล่งเชื้อเพลิงชนิดเดียวกัน

ที่มา: Spiegel (2007)

2. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในงานวิจัย เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทำงานในสภาวะอุณหภูมิและความดันที่ไม่สูงมาก นั่นคือ 25–100 องศาเซลเซียส และ 1–3 ความดันบรรยากาศ ด้วยการทำงานที่อุณหภูมิต่ำนี้จึงทำให้ใช้เวลาในการเริ่มทำงานได้อย่างรวดเร็ว กล่าวอีกนัยหนึ่งคือใช้เวลาในการอุ่นตัวน้อย นอกจากนี้ยังส่งผลกระทบต่อส่วนประกอบของระบบน้อย และมีความทนทานที่ดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น จึงได้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไปใช้เป็นแหล่งพลังงานในรถยนต์และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลายชนิด เช่น เครื่องคอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ ซึ่งมีการใช้งานได้นานกว่าแบตเตอรี่ในปัจจุบัน (ปัทมาภรณ์ และ ภาวดี, 2550)

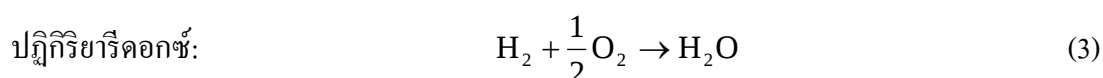
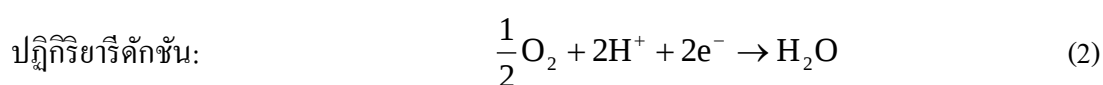
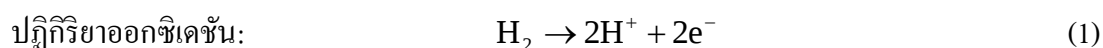
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์แข็ง เนื่องจากเมมเบรนที่ใช้เป็นของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำมาจากพอลิเมอร์นั่นเอง เมมเบรนดังกล่าวจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีความรูพรุนสูง 2 ขั้ว คือ ขั้วแคโทดและแอโนด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่ ซึ่งแพลทินัมเป็นที่นิยมใช้แต่มีราคาแพง และแพลทินัมมีความไวต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงต้องใช้เตาปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นเพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิง ปัจจุบันนักวิจัยกำลังคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

อย่างไรก็ตาม ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือเมมเบรนจะต้องความชื้นที่เหมาะสม เพราะถ้าความชื้นน้อยไป การแลกเปลี่ยนโปรตอนก็จะได้ยากหรือทำไม่ได้เลย ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงทำงานได้ไม่ดี แต่ถ้ามีความชื้นมากเกินไปก็อาจเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์ได้เช่นกัน ดังนั้นการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงต้องรักษาความชื้นในระดับที่เหมาะสม ด้วยการติดตั้งระบบอุปกรณ์ในการรักษาความชื้นเพิ่มเติมเข้าไป ซึ่งอุปกรณ์ต่างๆ ที่ติดตั้งเพิ่มเติมนี้ อาจจะใช้พลังงานมากถึง 30 เปอร์เซ็นต์ของที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้ นอกจากนี้เชื้อเพลิงที่ใช้ยังต้องเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์อีกด้วย

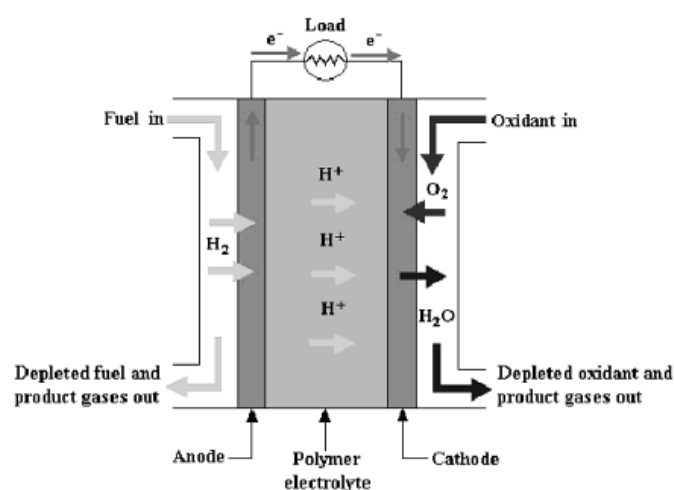
2.1 หลักการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เชื้อเพลิงซึ่งถูกนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแอโนด เมื่อแก๊สไฮโดรเจนสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เกิดการแตกตัวได้โปรตอนและอิเล็กตรอน โปรตอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่าน

เมมเบรนซึ่งมีประสิทธิภาพในการนำโปรตอนสูงแต่ไม่สามารถนำอิเล็กตรอนได้ ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกเพื่อใช้เป็นกระแสไฟฟ้า จากนั้นทั้งโปรตอนและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดเพื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้ามายังขั้วดังกล่าว เกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ



จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีข้างต้น ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าและผลพลอยได้คือน้ำและความร้อนเท่านั้น จึงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นสามารถต่อเข้ากับอุปกรณ์ หรือโหลดที่เชื่อมต่อระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ส่วนน้ำและความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกขับออกจากเมมเบรนต่อไป

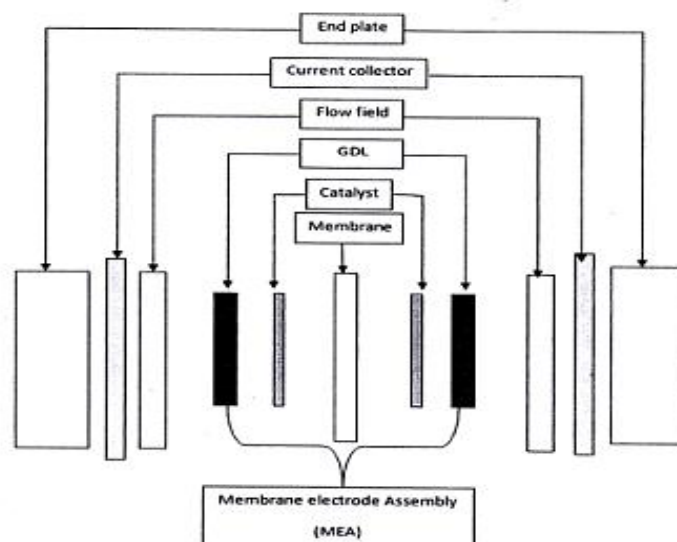


ภาพที่ 1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

ที่มา: Zhang (2008)

2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

องค์ประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

2.2.1 อิเล็กโทรดเมมเบรน (Membrane Electrode Assembly, MEA)

เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมีประสิทธิภาพ ประกอบด้วย

ก. เมมเบรน (Membrane) เป็นแผ่นของแข็งพอลิเมอร์อินทรีย์ ส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์ของกรดเพอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) คุณสมบัติที่ดีของเมมเบรนคือมีค่าการนำโปรตอนสูงและความต้านทานอิเล็กตรอนสูง มีความต้านทานของการบวมน้ำ และไม่เกิดการแพร่ของแก๊ส ตัวอย่างเช่นแผ่นแนฟิออน (Nafion) ผลิตโดยบริษัทดูปองต์ (DuPont) เป็นเมมเบรนที่นิยมใช้ทางการค้า โครงสร้างประกอบด้วย 3 ส่วน ได้แก่

1) โครงสร้างแกนฟลูออโรคาร์บอน (Fluorocarbon backbone) มีลักษณะคล้ายเทฟลอน (Teflon) ทำให้มีความแข็งแรงและเสถียร โดยมีพันธะ $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ต่อกันเป็นร้อยๆ

2) โซ่กิ่ง (Side chains) คือ $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ต่อกับโมเลกุลส่วนที่ 1 และ 3

3) หมู่ไอออนของกรดซัลโฟนิก (Ion clusters) ประกอบด้วยหมู่ไอออนของกรดซัลโฟนิก $\text{SO}_3^- \text{H}^+$

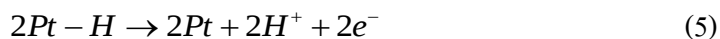
ลักษณะทั่วไปของเมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงมีขนาดบาง มีค่าการนำโปรตอนสูง มีสมบัติขวางกั้นแก๊สและความแข็งแรงทางกลที่ดี มีความทนทานต่อความร้อนและสารเคมี และเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เมมเบรนที่จำเป็นต้องไม่ละลายน้ำแต่ดูดซับน้ำได้และมีสภาพนำโปรตอนที่ดีในสภาวะไฮเดรชัน และต้องยอมให้มีการส่งผ่านน้ำที่เพียงพอเพื่อป้องกันการสูญเสียโพลาริเซชัน ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะมีผลต่อประสิทธิภาพของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ข้อจำกัดของเมมเบรน คือ ไม่สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำ เนื่องจากน้ำที่ระเหยออกไปทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนลดลง แต่ถ้ามีน้ำมากเกินไปจะทำให้เกิดสถานะน้ำท่วมเซลล์ ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้

ข. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีประกอบด้วยครึ่งเซลล์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและครึ่งเซลล์ของปฏิกิริยารีดักชันที่แคโทด ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนและการรวมตัวระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนกับออกซิเจนให้กลายเป็นน้ำโดยใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่ขั้วแอโนด แก๊สไฮโดรเจนจะแพร่เข้ามาจนสัมผัสกับอนุภาคของแพลทินัมจะทำให้โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนแตกตัวเป็นไฮโดรเจนอะตอม 2 อะตอมจับกับอะตอมของแพลทินัมได้พันธะไฮโดรเจนไอออนและสลายพันธะได้โปรตอนและอิเล็กตรอนดังสมการ





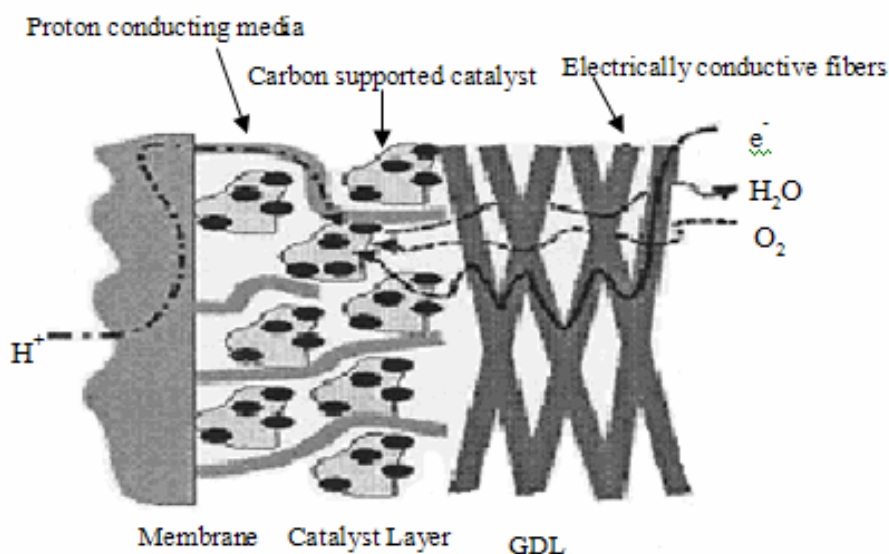
ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับตำแหน่งการเรียงตัวของอนุภาคในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสมบูรณ์นั้นจะต้องมีพื้นที่สัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ไอโอโนเมอร์ และแก๊ส นั่นคือมีการจัดเรียงตัวเป็นขอบเขตสามเฟสสัมผัสกัน (Three-phase boundary) โดยพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมากกว่าพื้นที่ผิวที่ขั้วไฟฟ้า (Mizuhata *et al.*, 2004)

ก. ตัวรองรับ (Supporter) แต่ละอิเล็กโทรดจะประกอบด้วยคาร์บอนที่มีรูพรุนซึ่งรองรับอนุภาคของแพลทินัม โดยแพลทินัมจะเกาะบนผิวของตัวรองรับ ทั้งคาร์บอนและแพลทินัมสามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี ดังนั้นอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านขั้วไฟฟ้าได้อย่างอิสระ

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับ คือการพื้นที่ผิวสูงเพื่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับจะต้องมีลักษณะเป็นรูพรุนเพื่อให้แก๊สสามารถแพร่ผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยปกติขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคแพลทินัมมีค่าประมาณ 2 นาโนเมตรส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสูง

จ. ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) ทำจากกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนมีความหนาประมาณ 100 ถึง 300 ไมครอน ทำหน้าที่เป็นทางผ่านแก๊สไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะอยู่ทั้งด้านขั้วแอโนดและแคโทดซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของส่วนประกอบอิเล็กโทรดเมมเบรน (MEA) โดยธรรมชาติของวัสดุที่นำมาทำชั้นแพร่แก๊สต้องมีรูพรุนเพื่อให้แก๊สสามารถแพร่เข้ามาได้ โดยแก๊สจะแพร่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามากไปบริเวณที่มีความเข้มข้นน้อย

นอกจากนี้ชั้นแพร่แก๊สยังทำหน้าที่ในการกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยต้องควบคุมปริมาณน้ำให้เหมาะสม ชั้นแพร่แก๊สที่ดีต้องให้ปริมาณน้ำเพื่อให้เมมเบรนเปียกและไม่กักน้ำไว้ในเซลล์ แต่ถ้าปริมาณน้ำที่เกิดมากเกินไปจนไม่สามารถระบายออกจากเซลล์ได้จะทำให้เกิดสถานะน้ำท่วมเซลล์ (Flooding) ซึ่งอาจส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง



ภาพที่ 3 การถ่ายโอนแก๊ส โปรตอน และอิเล็กตรอนภายในอิเล็กโทรดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

ที่มา: Lister and McLean (2004)

กระบวนการถ่ายโอนมวลที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ (1) การเคลื่อนที่ของโปรตอนระหว่างขั้วแคโทดไปแอโนด (2) อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ระหว่างแผ่นรวมกระแสกับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นแพร่แก๊ส และ (3) แก๊สดำเนินปฏิกิริยาและแก๊สผลิตภัณฑ์เคลื่อนที่เข้าและออกจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.2 แผ่นช่องทางการไหล (Flow field) ทำด้วยโลหะหรือแกรไฟต์ มีลักษณะเป็นแผ่นเซาะเป็นร่อง (Flow channel) ทำหน้าที่กระจายการไหลของแก๊สไปยังชั้นแพร่แก๊ส และนำอิเล็กตรอนเข้าหรือออกจาก MEA ความกว้างและความลึกของช่องส่งผลถึงประสิทธิภาพของการไหลและการกระจายตัวของแก๊ส

2.2.3 แผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า (Current collector plates) ทำหน้าที่รับและจ่ายอิเล็กตรอนผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอก แบ่งออกเป็นขั้วแอโนดและแคโทด โดยอิเล็กตรอนที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะผ่านชั้นแพร่แก๊สมายังแผ่นรวมกระแสก่อน จากนั้นอิเล็กตรอนจะวิ่งออกไปยัง

วงจรไฟฟ้าภายนอกแล้วจึงเข้าไปที่แผ่นรวมกระแสที่ขั้วแคโทด โดยอิเล็กตรอนที่วิ่งออกจากเซลล์จะต่อกับวงจรเครื่องใช้ไฟฟ้า เช่น หลอดไฟ เพื่อให้เกิดวงจรไฟฟ้าครบสมบูรณ์

2.2.4 แผ่นประกบปริม (End plates) เป็นชิ้นส่วนสุดท้ายที่ประกบและชิ้นส่วนต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงเข้าด้วยกัน และป้องกันไม่ให้แก๊สรั่ว

3. ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (Actual Performance)

ประสิทธิภาพความร้อนของอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงาน นิยามได้ว่าเป็นปริมาณของพลังงานไฟฟ้าที่ใช้งานได้สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (ΔH)

$$\eta = \frac{\text{Useful Energy}}{\Delta H} \quad (6)$$

ประสิทธิภาพในอุณหพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงนิยามได้ว่าเป็นปริมาณพลังงานไฟฟ้าที่ใช้งานได้นั้นคือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (ΔG) สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (ΔH)

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (7)$$

โดยส่วนใหญ่ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (Free energy) ณ สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บรรยากาศ)



$$\Delta G = \Delta G_{H_2O(l)}^0 - \frac{1}{2}\Delta G_{O_2}^0 \quad (9)$$

ณ สภาวะมาตรฐาน พลังงานความร้อน (ΔH°) ในปฏิกิริยาไฮโดรเจนและออกซิเจน คือ 285.8 กิโลจูลต่อโมล และพลังงานอิสระ (ΔG°) สำหรับงานที่ใช้งานได้ คือ 237.1 กิโลจูลต่อโมล

ดังนั้นประสิทธิภาพความร้อนของเซลล์เชื้อเพลิงในอุดมคติที่ผันกลับได้ของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่สภาวะมาตรฐาน (η_{ideal}) คือ

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83 \quad (10)$$

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (η) สามารถอยู่ในเทอมของศักย์ไฟฟ้าจริงต่อศักย์ไฟฟ้าอุดมคติดังนี้

$$\eta = \frac{\text{Useful Energy}}{\Delta H} = \frac{\text{Useful Power}}{\Delta G/0.83} = \frac{V_{actual} \times I}{V_{ideal} \times I} = 0.83 \times \left(\frac{V_{actual}}{V_{ideal}} \right) \quad (11)$$

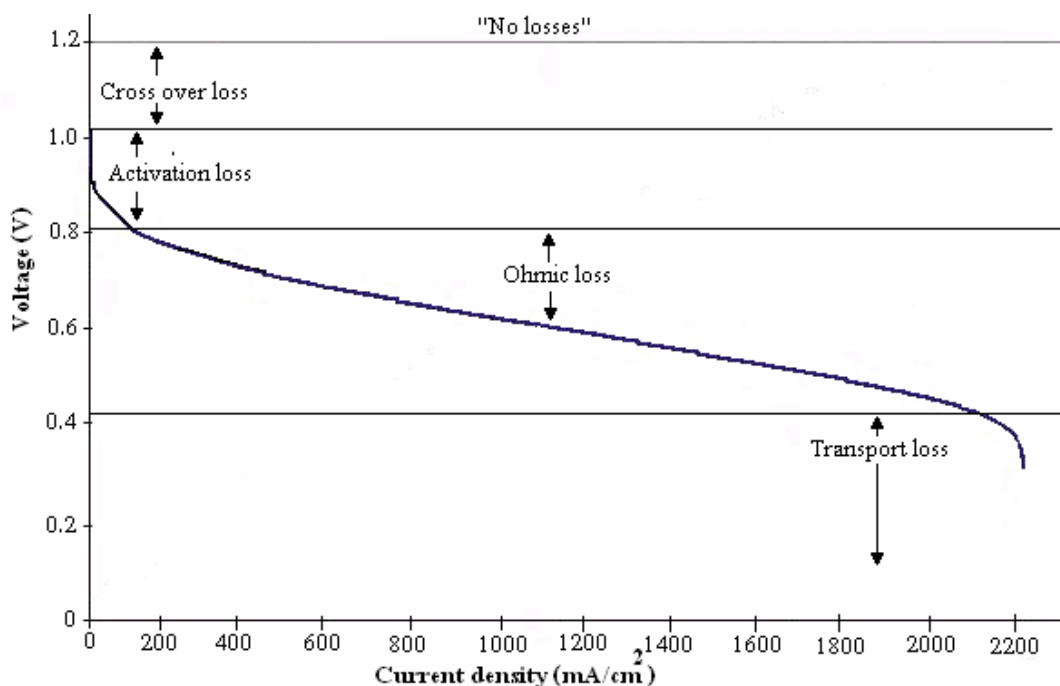
ศักย์ไฟฟ้าอุดมคติของกระบวนการผันกลับได้ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ณ สภาวะมาตรฐาน คือ 1.229 โวลต์ ดังนั้นประสิทธิภาพจริงของเซลล์เชื้อเพลิงที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ V_{cell} คือ

$$\eta = \frac{0.83 \times V_{cell}}{V_{ideal}} = \frac{0.83 \times V_{cell}}{1.229} = 0.675 \times V_{cell} \quad (12)$$

4. โพลาริเซชัน (Polarization)

กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve) ดังภาพที่ 4 เป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (V_{cell}) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์ (i) ซึ่งเป็นการแสดงประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงทำให้สามารถประเมินสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงได้อย่างรวดเร็ว (มะลิ, 2555) โดยศักย์ไฟฟ้ามีความสัมพันธ์กับความสูญเสียต่างๆดังสมการที่ 13

$$V_{cell} = V_{reverse} - \eta_{cross} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (13)$$



ภาพที่ 4 กราฟโพลาริเซชัน (Polarization curve)

โดยทั่วไปศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี (V_{reverse}) มีค่า 1.229 โวลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งเดินระบบที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามเมื่อมีการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้งานจริง ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าทางทฤษฎี โดยจะแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือ i (ปริมาณกระแสต่อหน่วยพื้นที่หน้าตัดที่กระแสผ่าน มีหน่วยเป็นมิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) สำหรับประเด็นที่สำคัญที่สังเกตได้จากภาพที่ 4 ได้แก่ (1) ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จริงมีค่าน้อยกว่าค่าทางทฤษฎีในกรณีที่ไม่มี การปล่อยกระแสออกจากระบบ (2) เกิดการลดลงอย่างรวดเร็วของศักย์ไฟฟ้าในช่วงแรก เรียกว่าการสูญเสียกัมมันต์ (Activation losses, η_{act}) (3) ศักย์ไฟฟ้าจะค่อยๆ ลดลงและเป็นเส้นตรงมากขึ้น เรียกว่าการสูญเสียโอห์ม (Ohmic losses, η_{ohm}) และ (4) ศักย์ไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วอีกครั้งหนึ่งเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง เรียกว่าการสูญเสียการถ่ายโอนมวล (Transportation losses, η_{trans} หรือ Concentration losses, η_{conc})

4.1 การสูญเสียข้ามฝั่ง (Cross over losses, η_{cross})

เป็นการสูญเสียเนื่องจากแก๊สหรือประจุไฟฟ้าเคลื่อนที่ข้ามผ่านเมมเบรนโดยยังไม่มี การแตกตัว ซึ่งไม่เกิดกระแสไฟฟ้า การสูญเสียนี้นับขึ้นกับการเตรียมอิเล็กโทรดและเมมเบรน

4.2 การสูญเสียกัมมันต์ (Activation losses, η_{act})

การสูญเสียนี้อาจเกิดขึ้นในช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ โดยเกิดจากปฏิกิริยาที่ อิเล็กโทรดดำเนินไปอย่างช้าๆจึงมีผลต่อการส่งผ่านโปรตอนและอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไป แคโทด ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีต่ำ (ซึ่งแปรผันตรงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มี การแลกเปลี่ยนในการเกิดปฏิกิริยาหรือ i_0) ศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้จะลดลงมาก ซึ่งการลดลงของ ศักย์ไฟฟ้ามีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง โดยทั่วไปความสัมพันธ์ของการสูญเสียกัมมันต์แสดงดังนี้

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (14)$$

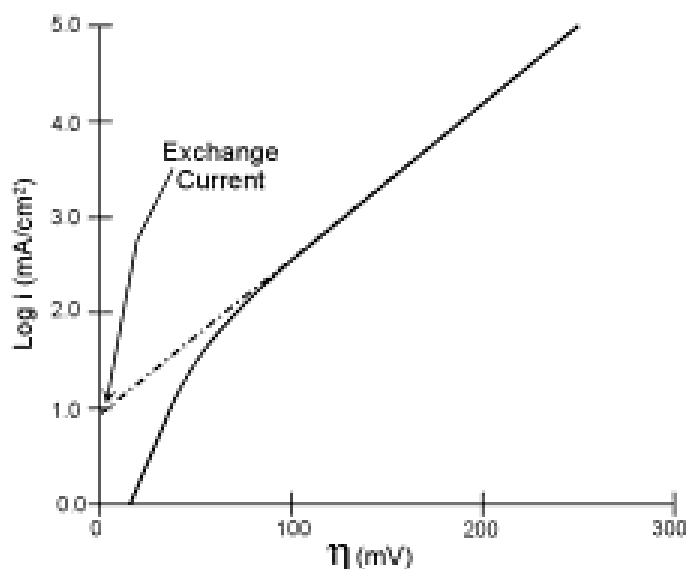
โดยที่ α คือสัมประสิทธิ์การถ่ายเทอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา (Electron transfer coefficient) ที่ขั้วไฟฟ้า i_0 คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มีการแลกเปลี่ยนในการเกิดปฏิกิริยา (Exchange current density) F คือค่าคงที่ฟาราเดย์ (96,485 A.s/mol) R คือค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol.K) n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ ($n = 2$) และ T คืออุณหภูมิ (K)

สมการที่ 15 เรียกว่าสมการทาเฟล (Tafel equation) เป็นสมการอธิบายการสูญเสียกัม มันต์ โดยที่ b คือความชันทาเฟล (มีหน่วยเป็น mV/dec)

$$\eta_{\text{act}} = b \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (15)$$

จากภาพที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและการ สูญเสียกัมมันต์ พบว่ากราฟที่ได้จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงในช่วงการสูญเสียกัมมันต์ต่ำ แต่เป็นเส้น

โค้งในช่วงการสูญเสียกัมมันต์สูง และเมื่อลากเส้นตรงไปตัดที่แกน y จุดตัดที่ได้คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มีการแลกเปลี่ยนในการเกิดปฏิกิริยาหรือ i_0



ภาพที่ 5 กราฟทาเฟล (Tafel plot)

4.3 การสูญเสียโอห์ม (Ohmic losses, η_{ohm})

เกิดขึ้นจากความต้านทานไฟฟ้าภายในเซลล์เนื่องมาจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน (Ionic resistance) ความต้านทานในการสัมผัส (Contact resistance) และความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในเซลล์ (Electronic resistance) ซึ่งการสูญเสียโอห์มนี้นั้นขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุที่ใช้ โครงสร้างของเซลล์ ตลอดจนอุณหภูมิของปฏิกิริยา วิธีการลดการสูญเสียในส่วนนี้ทำได้โดยเลือกใช้ปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสไฟฟ้าให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงๆ เพื่อลดแรงต้านในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน นอกจากนี้อาจจะออกแบบเมมเบรนให้มีขนาดบางเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน การสูญเสียโอห์มอธิบายได้ดังสมการ

$$\eta_{ohm} = iR_{ohm} \quad (16)$$

โดยที่ i คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ R_{ohm} คือความต้านทานรวมของเซลล์

$$R_{ohm} = R_{electronic} + R_{ionic} + R_{contact} \quad (17)$$

โดยที่ $R_{electronic}$ คือความต้านทานอิเล็กทรอนิกส์ R_{ionic} คือความต้านทานไอออนิก และ $R_{contact}$ คือความต้านทานการสัมผัส

4.4 การสูญเสียความเข้มข้น (Concentration losses, η_{conc})

ความสูญเสียนี้เกิดจากการแพร่ของสารตั้งต้น (Reactant gas) ที่ต้องถูกใช้ในปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้า โดยการแพร่นี้ไม่สามารถเกิดได้ดี จึงทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ใกล้บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาและห่างไกลออกไปมีค่าแตกต่างกัน นั่นคือมีเกรเดียนต์ของความเข้มข้นเกิดขึ้น จึงทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่สูญเสีย

อัตราการถ่ายเทมวลไปยังผิวของขั้วไฟฟ้า อธิบายได้ตามกฎการแพร่ข้อที่ 1 ของฟิคส์ (Fick's first law diffusion)

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (18)$$

โดยที่ D คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตั้งต้น (Diffusion coefficient of the reacting species) C_B คือความเข้มข้นรวมของสารตั้งต้น (Bulk concentration) C_S คือความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิว (Surface concentration) และ δ คือความหนาแน่นของชั้นที่แพร่ผ่าน

ขีดจำกัดกระแส (Limiting current, i_L) คือ กระแสที่เกิดจากอัตราสูงสุดที่สารตั้งต้นสามารถป้อนไปยังขั้วไฟฟ้า โดยจะเกิดขึ้นเมื่อ $C_S = 0$

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (19)$$

จากสมการที่ 18 และ 19 จะได้ความสัมพันธ์

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (20)$$

จากสมการเนิร์สที่สภาวะสมดุลหรือไม่มีอัตราการไหลของกระแสไฟฟ้า

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (21)$$

แต่เมื่อมีอัตราการไหลของกระแสไฟฟ้า ความเข้มข้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าจะมีค่าน้อยกว่าความเข้มข้นรวมของสารตั้งต้น

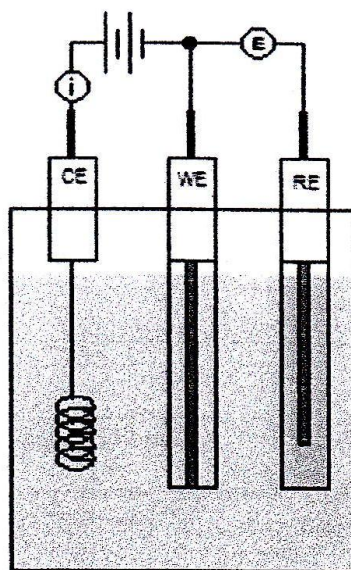
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (22)$$

จึงนิยามได้ว่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า คือการสูญเสียการถ่ายโอนมวล หรือการสูญเสียจากความเข้มข้น ซึ่งสรุปได้ดังความสัมพันธ์ดังนี้

$$\Delta E = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_S}{C_B} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (23)$$

5. หลักกระบวนการไฟฟ้าเคมี

เทคนิคการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีหรือโวลแทมเมตรีเป็นการป้อนศักย์ไฟฟ้าจากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี และตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ศักย์ไฟฟ้าที่ถูกป้อนจะส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าทำงานมีค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง ทำให้สารที่อยู่รอบขั้วไฟฟ้าทำงานสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนบนผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งขนาดของกระแสไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสารที่เกิดปฏิกิริยา (มะลิ, 2555)



ภาพที่ 6 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า

ส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์ไฟฟ้าได้แก่

- 1) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบนผิวของขั้วไฟฟ้า
- 2) ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode, CE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไปยังขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าร่วมนี้ที่นิยมใช้ได้แก่ ลวดแพลทินัม ทอง เป็นต้น
- 3) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) เป็นขั้วไฟฟ้าเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าสำหรับขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่นิยมใช้ คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Normal hydrogen electrode, NHE) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode)

เทคนิคโวลแทมเมทรีนิยมใช้ในการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี การถ่ายโอนอิเล็กตรอน เป็นต้น เทคนิคโวลแทมเมทรีสามารถประยุกต์ใช้ได้หลายรูปแบบ เช่น ลิเนียร์สวีปโวลแทมเมทรี (Linear sweep voltammetry) ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

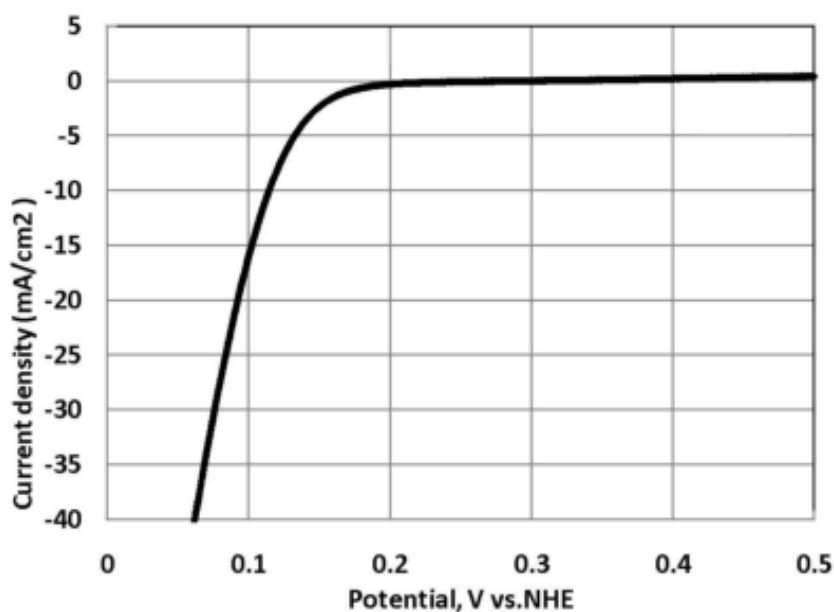
5.1 ลิเนียร์สวี่ปโวลแทมเมตรี

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าจากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าจะทำให้ขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงในช่วงที่ทำการทดสอบที่กำหนดให้อัตราเร็วสแกน (Scan rate) คงที่ ซึ่งจะทำให้เกิดการถ่ายเทและรับอิเล็กตรอนบนขั้วไฟฟ้า

ในการพิจารณาการสูญเสียไฮโดรเจนข้ามฝั่ง (Hydrogen crossover) จากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทดผ่านเมมเบรน เป็นปรากฏการณ์เกิดจากการลดลงของศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นเมื่อเปิดวงจร (Open circuit voltage, OCV) ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงและยังทำให้เมมเบรนเกิดการเสื่อมสภาพ ภาพที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า normal hydrogen electrode หรือ NHE สามารถคำนวณการสูญเสียไฮโดรเจนข้ามฝั่งอยู่ในเทอมของ hydrogen flux (N_{H_2}) จากกฎของฟาราเดย์ดังสมการ

$$N_{H_2} = \frac{i_{lim}}{n \times F} \quad (24)$$

โดยที่ i_{lim} หรือ limiting current density คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดเป็นค่าที่สูงสุด (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) n คือ จำนวนอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (เท่ากับ 2 อิเล็กตรอน-โมลต่อโมล) และ F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (เท่ากับ 96,485 คูลอมบ์ต่ออิเล็กตรอน-โมล)

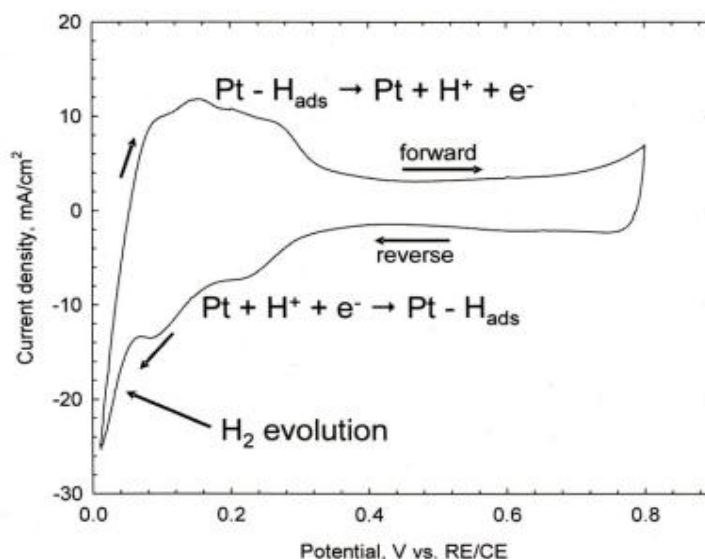


ภาพที่ 7 กราฟลิเนียร์สวீปโวลแทมเมทรี (Linear sweep voltammogram)

5.2 ไชคลิกโวลแทมเมทรี

เป็นการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีคล้ายกับเทคนิคก่อนหน้า โดยศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงในช่วงที่ทำการทดสอบที่กำหนดให้อัตราเร็วสแกน (Scan rate) คงที่ ซึ่งจะทำให้เกิดการถ่ายเทและรับอิเล็กตรอนบนขั้วไฟฟ้า

ในการพิจารณาพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) ตัวแปรที่สำคัญตัวแปรหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแพลทินัม คือ พื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) เกิดจากการดูดซับหรือการคายซับไฮโดรเจน (Hydrogen adsorption desorption, HAD) (Kinoshita and Stonehart, 1977) บนผิวของแพลทินัม ซึ่งส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและกระแสไฟฟ้าเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิวจริงของขั้วไฟฟ้า



ภาพที่ 8 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammogram)

ที่มา: Cooper (2009)

จากภาพที่ 8 ที่การสแกนศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (Forward scan) ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.05–0.4 โวลต์ เกิดการคายซับ (Desorption) ของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวแพลทินัมเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ดังสมการที่ 25) พื้นที่ใต้กราฟช่วงนี้คือจำนวนประจุไฟฟ้าที่ออกไปจากพื้นที่ผิวแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า หรือเรียกว่า anodic charge (Q_{H-de})



ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.4–0.6 โวลต์เป็นบริเวณที่พื้นที่ผิวของแพลทินัมไม่แสดงประจุเรียกว่า ดับเบิลเลเยอร์ (Double layer) เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดในช่วงการทดสอบ จะเกิดการย้อนกลับ และศักย์ไฟฟ้าลดลง เกิดการสแกนย้อนกลับของศักย์ไฟฟ้า (Reverse scan) ในช่วง 0.4–0.05 โวลต์ เกิดการดูดซับ (Adsorption) ของโปรตอนบนผิวแพลทินัมอีกครั้งเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชัน (ดังสมการที่ 26) พื้นที่ใต้กราฟในช่วงนี้คือจำนวนประจุไฟฟ้าที่ถูกดูดซับบนผิวแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าซึ่งเรียกว่า cathodic charge (Q_{H-ad})



ในงานวิจัยนี้ทำการคำนวณจำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt} หน่วยมิลลิ-คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งเป็นผลจากการคายซับของไฮโดรเจน ที่การสแกนศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (Forward scan) ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.05–0.4 โวลต์ จำนวนได้จากพื้นที่ใต้เส้นกราฟที่เริ่มเกิดการคายซับดังแสดงในภาพที่ 8

$$q_{Pt} = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} i dE \quad (27)$$

โดยที่ v คืออัตราเร็วสแกน (Scan rate) และ i คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

การคำนวณค่า ECSA (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม)เกี่ยวข้องกับจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนที่คายซับบนแพลทินัม หรือเกี่ยวข้องกับค่า q_{Pt} ที่ได้อธิบายก่อนหน้านี้ โดยสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$ECSA = \frac{q_{Pt}}{[Pt] \times \rho} \quad (28)$$

โดยที่ $[Pt]$ คือปริมาณแพลทินัมต่อพื้นที่ (Pt loading หน่วยกรัมต่อตารางเซนติเมตร) และ ρ คือความหนาแน่นของประจุ (เท่ากับ 0.21 มิลลิคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) (Cooper, 2009)

ค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) คำนวณได้จาก (Knupp *et al.*, 2008)

$$u_{Pt} (\%) = \frac{ECSA}{CSA} \times 100 \quad (29)$$

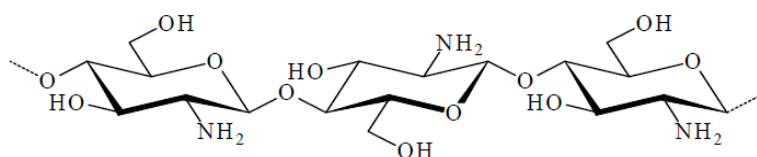
โดยที่ CSA หรือ Chemical surface area คือพื้นที่ผิวทั้งหมดของแพลทินัม (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม) คำนวณได้จาก (Knupp *et al.*, 2008)

$$CSA = \frac{6000}{\rho \times d} \quad (30)$$

โดยที่ d คือขนาดอนุภาคแพลทินัมเฉลี่ย (นาโนเมตร) โดยสามารถหาได้จากเทคนิค TEM (Knupp *et al.*, 2008) และ ρ คือความหนาแน่นของแพลทินัม (เท่ากับ 21.4 กรัมแพลทินัมต่อตารางเซนติเมตร)

6. การเชื่อมขวางไคโตซาน

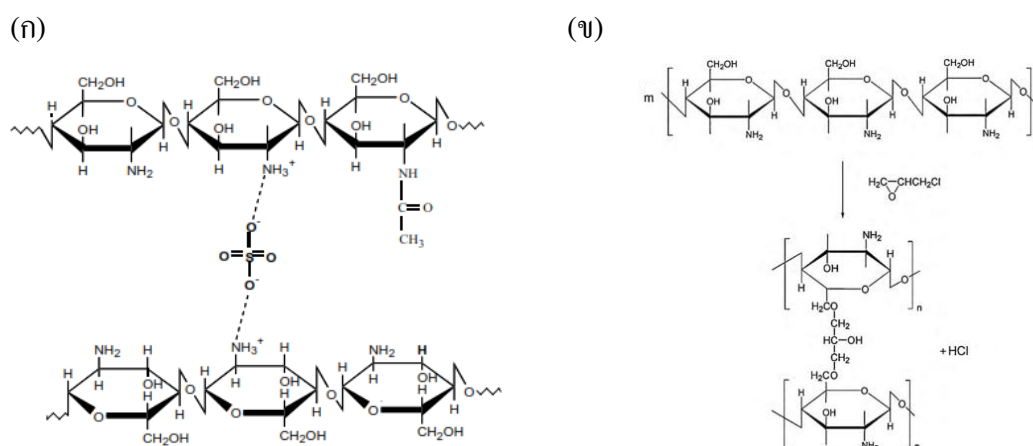
ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ มีชื่อทางเคมีคือ poly[β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranoses] เป็นอนุพันธ์ของไคตินได้จากการทำปฏิกิริยากำจัดหมู่อะซิทิลของไคติน หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาคีอะเซทิลเลชัน (deacetylation) ที่ตัดเอาหมู่ acetyl ของน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine (คือเปลี่ยนน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine เป็น glucosamine) ออกตั้งแต่ 50 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไป ซึ่งมักพบที่เปลือกนอกของสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลังที่มีปล้อง เช่น กุ้ง ปู หรือจากเชื้อรา ไคตินเป็นแหล่งพอลิแซ็กคาไรด์ธรรมชาติที่มีมากเป็นอันดับ 2 รองจากเซลลูโลส และมีโครงสร้างทางเคมีใกล้เคียงกับเซลลูโลสซึ่งเป็นเส้นใยพืช



ภาพที่ 9 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน

สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไคโตซานเป็นพอลิเมอร์สายยาวที่มีประจุบวกเนื่องจากมีหมู่อะมิโน ปกติไคโตซานละลายได้ดีในกรดอินทรีย์ เช่น กรดอะซิติก กรดโพรพานิก กรดแลคติก เป็นต้น โดยที่ pK_a ของไคโตซานขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของประจุของพอลิเมอร์ ขอบเขตของความสะเทินของประจุและค่าระดับการกำจัดหมู่อะซิทิล (%DD) ที่มีเศษส่วนโมลเดียวกันกับคู่กรดที่ถูกสะเทิน pK_a ของไคโตซานมีค่าอยู่ในช่วง 6.2–6.8 สารละลายไคโตซานมีความเหนียวใส มีพฤติกรรมแบบ non-newtonian (ปิยบุตร, 2544) สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นเยื่อบางตามธรรมชาติ มีลักษณะของพลาสติกใสและยืดหยุ่นได้ ดังนั้นไคโตซานสามารถขึ้นรูปได้หลายแบบ เช่น แผ่นเยื่อบาง เจล เม็ด เส้นใย คอลลอยด์ และสารเคลือบในกิจกรรมทางชีวภาพ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ

ในการเชื่อมขวางไคโตซานนั้นมีการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นสารเชื่อมขวาง (M. Wang *et al.*, 2006) อย่างไรก็ตามยังมีการใช้อีพิกลอโรไฮดรินเป็นสารเชื่อมขวางเช่นกัน โดยภาพที่ 10 แสดงการเชื่อมขวางไคโตซานโดยใช้กรดซัลฟิวริกและอีพิกลอโรไฮดรินเป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่งการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกเป็นการเชื่อมขวางชนิดพันธะไอออนิก เกิดการเชื่อมขวางระหว่างหมู่เอมีน ($-NH_2$) ของแต่ละเมอร์ของไคโตซาน ในขณะที่การเชื่อมขวางด้วยอีพิกลอโรไฮดรินเป็นการเชื่อมขวางชนิดพันธะโควาเลนต์ เกิดการเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล ($-CH_2OH$) ของแต่ละเมอร์ของไคโตซาน ซึ่งมีความแข็งแรงมากกว่าแบบแรก มากกว่านี้การเชื่อมขวางชนิดโควาเลนต์ทำให้หมู่เอมีนของไคโตซานเป็นอิสระสามารถทำพันธะไฮโดรเจนและโปรตอนไนซ์ซึ่งก่อให้เกิดการนำโปรตอนได้



ภาพที่ 10 การเชื่อมขวางไคโตซานด้วย (ก) กรดซัลฟิวริก และ (ข) อีพิกลอโรไฮดริน

ที่มา: (ก) Pieróg *et al.* (2009) ; (ข) Phompan and Hansupalak (2011)

7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันนักวิจัยศึกษา ค้นคว้า และหาวิธีในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น โดยส่วนของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นองค์ประกอบส่วนหนึ่งที่มีความสำคัญ นั่นคือถ้าชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพการทำงานดีส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ดี เป็นผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสูง

การพัฒนาชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาการพัฒนาในปัจจัยต่างๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆ เป็นต้น

7.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

Tsubokawa *et al.* (1992) ศึกษาโครงสร้างของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กมากกระจายตัวบนผิวตัวรองรับคาร์บอนซึ่งมีขนาดเล็กขนาด 30–40 นาโนเมตร จะทำให้อนุภาคคาร์บอนเกิดการรวมตัวกัน (Agglomerate) ส่งผลให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ภายในคาร์บอนส่วนที่รวมตัวกันอยู่ไม่ได้ถูกนำมาใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากรอยต่อระหว่างส่วนที่เกิดการรวมตัวกันนั้นมีขนาดเล็กมาก สารละลายไอโอโนเมอร์จึงไม่สามารถเดินทางแพร่ผ่านเข้ามาจนถึงส่วนที่รวมตัวกันได้

Krishnamurthy and Deepalochani (2009) ศึกษาการใช้ประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีความสำคัญต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEMFC และเซลล์เชื้อเพลิงชนิด DMFC โดยศึกษาปริมาณแอฟออนที่ส่งผลต่อการใช้ประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมแบล็กและแพลทินัมต่อคาร์บอน ทำการทดสอบด้านแคโทดเซลล์ในเชื้อเพลิงชนิด DMFC พบว่าผลร้อยละของแอฟออน (NFP) 33 เปอร์เซ็นต์ดีที่สุด โดยปริมาณแอฟออนของแพลทินัมต่อคาร์บอนให้ผลปริมาณการใช้ประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่าแพลทินัมแบล็ก ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

Parrondo *et al.* (2010) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ HT-PEMFC ศึกษาสมรรถนะและความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นใช้เทคนิค XRD SEM TEM EDX และ EIS วิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ face-center cubic ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 6 นาโนเมตร ในขณะที่สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงวิเคราะห์จากกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงที่ทดสอบซึ่งเท่ากับ 0.57 ± 2 โวลต์ เป็นเวลา 200 ชั่วโมง

7.2 ตัวรองรับ

Calvillo *et al.* (2011) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซ (CMK-3) ซึ่งตัวรองรับคาร์บอนได้รับการทรีตด้วยกรดไนตริกในช่วงเวลาต่างๆ เทคนิควิเคราะห์ที่ใช้ได้แก่ XRD TEM N_2 -sorption TPD และทำการวัดประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ (Pt/CMK-3) ทางด้านแอโนดและเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงพาณิชย์ (E-TEK) พบว่าการทรีต CMK-3 ด้วยกรดไนตริกเข้มข้นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้เกิดจำนวนของกลุ่มพื้นผิวออกซิเจนบนตัวรองรับเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลต่อการรวมตัวของแพลทินัมบนตัวรองรับ โดยประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงที่ดีที่สุดและดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงพาณิชย์ (E-TEK) คือ Pt/CMK-3 ที่ได้รับการทรีตด้วยกรดไนตริกเจือจางเวลา 0.5 ชั่วโมง

7.3 กระบวนการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

Mehta and Cooper (2003) ในการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่มีทั้งแบบที่เตรียมยึดติดกับชั้นแพร่ของแก๊สขึ้นมาก่อนแล้วค่อยนำไปประกอบเข้ากับเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนและแบบที่เตรียมให้ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยายึดติดบนเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนโดยตรง ซึ่งสามารถทำได้ 2 แบบ คือ การใช้แพลทินัมอัดโดยใช้ความร้อน (hot pressing) ให้ติดลงไปโดยตรงบนแผ่นเมมเบรน โดยค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอัดมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้วและอุณหภูมิที่เกิดการเสื่อมสภาพของเมมเบรน

Mizuhata *et al.* (2004) ได้เสนอวิธีปรับปรุงประสิทธิภาพของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนอีกวิธีหนึ่งด้วยความพยายามหาวิธีการที่จะลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งเกาะอยู่บนผิวตัวรองรับคาร์บอนแบล็ก จึงทำการกราฟท์พอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้ลงบนผิวตัวรองรับ โดยเริ่มจากกราฟท์โมโนเมอร์บนผิวตัวรองรับก่อน โมโนเมอร์มีโมเลกุลที่เล็ก ก็จะสามารถแทรกเข้าไปในระหว่างตัวรองรับคาร์บอนที่รวมตัวกันอยู่ได้ จากนั้นทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพื่อให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่ใช้นั้นมีหมู่เมทิลซัลโฟนิคแอซิด ($-CH_2SO_3H$) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวนำโปรตอนที่ดี ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นเลือกใช้แพลทินัม ผลที่ได้พบว่าด้วยเทคนิคการกราฟท์พอลิเมอร์นี้ สามารถทำให้พอลิเมอร์นำโปรตอนตัวนี้แทรกเข้าไปในระหว่างตัวรองรับคาร์บอนได้

Wu *et al.* (2006) เสนอวิธีการปรับปรุงประสิทธิภาพชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอล (DMFC) โดยใช้สารคู่ควบประเภทไซเลน (Silane Coupling Agent) ทำการกราฟท์กับสารละลายไอโอโนเมอร์ ซึ่งเลือกใช้ Perfluorosulfonic ionmer, PFSI) เพื่อเป็นตัวเชื่อมให้แพลทินัมกระจายตัวดีขึ้น ตัวไซเลนสามารถทำพันธะได้กับทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ดังนั้นจึงเป็นตัวเชื่อมที่ดีสำหรับสารละลายไอโอโนเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม การเติมสารคู่ควบประเภทไซเลนจึงช่วยไม่ให้แพลทินัมเกาะตัวกัน

Pozio *et al.* (2002) เปรียบเทียบพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา (ECSA) ที่วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมที่สภาวะต่างกัน (ENEA 2, ENEA 3, ENEA 4) และตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (ETEK) นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อหาขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาคแพลทินัม พบว่าการหาค่า ECSA ขึ้นอยู่กับค่า Pt loading โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ENEA4 ให้ค่า ECSA มากที่สุด และยังสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ด้วย

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์

1.1 เครื่องทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง รุ่น 850e บริษัท Scribner Associated Incorporated ด้วย FuelCell® 3.9c software ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.2 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT 30 บริษัท Metrohm Autolab B.V. ประเทศเนเธอร์แลนด์

1.3 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี Potentiostat/Galvanostat รุ่น 274A บริษัท EG&G Princeton Applied research ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission electron microscope (TEM) รุ่น JEM-400 บริษัท JEOL ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.5 เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น TGA 2950 บริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา

2. สารเคมี

2.1 ไคโตซานชนิดเกล็ด (deacetylation = 85%; MW~20,000 กรัมต่อโมล ชนิด flake grade) บริษัท Taming Enterprises ประเทศไทย

2.2 ไคโตซานชนิดผง (deacetylation = 90±5%, MW ~ 500,000) กรัมต่อโมล ชนิด fine grade Micronized Chitosan Specification Sheet) บริษัท Elan Corp ประเทศไทย

2.3 คาร์บอนแบล็กชนิด Vulcan XC72 ที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ในสัดส่วน 40% (40% Pt/C HisPec™ 4000) บริษัท Alfa Aesar ประเทศเยอรมัน

2.4 แผ่นคาร์บอน (SGL-Bare Carbon Paper, 10 BA) ประเทศเยอรมัน

2.5 แผ่นคาร์บอน (GDL Sigracet GDL 10BB 420 µm) บริษัท SGL carbon group

2.5 อีพิคลอโรไฮดริน (99%) บริษัท Sigma-Aldrich

2.6 สารละลายแอฟอน (Du Pont, 5% solution) บริษัท Sigma-Aldrich

2.7 แผ่นแอฟอนเมมเบรน (NR-212 Nafion membrane) บริษัท Ion Power

2.8 น้ำปราศจากประจุ (Deionized water) ใช้เตรียมสารละลายต่างๆ

2.9 สารเคมีอื่นๆ เป็นเกรดวิเคราะห์และใช้โดยตรง

3. ซอฟต์แวร์คอมพิวเตอร์

3.1 โปรแกรม Matlab เวอร์ชัน 7.0.1 บริษัท Mathworks ประเทศสหรัฐอเมริกา

วิธีการ

1. การห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ด้วยไคโตซาน

ในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ด้วยไคโตซานซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้โดยใช้อีพิคลอโรไฮดรินเป็นสารเชื่อมขวาง แบ่งการศึกษาเป็น 3 ส่วน โดยส่วนที่ 1 เป็นการเปรียบเทียบมวลโมเลกุลที่ใช้ห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กฯ ในแง่ของค่าพื้นที่ผิวของไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) ส่วนที่ 2 เป็นการหาสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กฯ และส่วนที่ 3 เป็นการหาปริมาณเนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading) ในเทอมผลร้อยละของเนฟิออน (Nafion percentage, NFP)

1.1 การห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กฯเพื่อเปรียบเทียบมวลโมเลกุลไคโตซานต่อค่า ECSA

ผสมคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่กับไคโตซาน (มวลโมเลกุล 20,000 และ 500,000 กรัมต่อโมล) ในสารละลายกรดอะซิติก (เข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์) (อัตราส่วนของไคโตซานและคาร์บอนแบล็กฯเท่ากันในทุกการทดลองของงานวิจัยนี้) โดยใช้อ่างอัลตราโซนิกผสมของผสมนี้ 10 กรัมกับน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร และอีพิคลอโรไฮดริน 5 มิลลิลิตร เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นต้มที่ 50 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 70 มิลลิลิตร ต้มต่อไปอีกประมาณ 1 ชั่วโมง ล้างของผสมด้วยน้ำปราศจากไอออน สารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออนจน pH เป็นกลางตามลำดับ กรองและอบสิ่งที่กรองได้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสจนแห้งนาน 28 ชั่วโมง ได้คาร์บอนแบล็กฯที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานเพื่อนำไปทดสอบต่อไป โดยกำหนดให้มีสัญลักษณ์ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานมวลโมเลกุล 20,000 และ 500,000 กรัมต่อโมล คือ Pt/C-low-Chi และ Pt/C-high-Chi ตามลำดับ

สำหรับตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯที่ไม่ได้ห่อหุ้มไคโตซาน กำหนดให้มีสัญลักษณ์ คือ Pt/C โดยใช้วิธีการเตรียมเหมือนกับตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯที่ห่อหุ้มไคโตซานก่อนหน้านี้

1.2 การห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กเพื่อหาคัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน

ใช้วิธีการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กเหมือนกับหัวข้อ 1.1 และ 1.2 แต่ไคโตซานที่ใช้ในการห่อหุ้มคือไคโตซานมวเลกุล 20,000 กรัมต่อโมล และเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวางในเทอมของสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน เท่ากับ 0:1 20:1 35:1 และ 60:1 โดยกำหนดให้มีสัญลักษณ์ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน คือ Pt/C-0-Chi Pt/C-20-Chi Pt/C-35-Chi และ Pt/C-60-Chi ตามลำดับ

1.3 การห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กเพื่อหาปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading)

ใช้วิธีการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กเหมือนกับหัวข้อ 1.1 และ 1.2 แต่ทำการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานมวเลกุล 20,000 กรัมต่อโมล และสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานเท่ากับ 20:1

2. การเตรียมสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst ink solution) ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer)

ในการเตรียมสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น ส่วนที่ 2 เป็นการหาคัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซาน และส่วนที่ 3 เป็นการหาปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading) ในเทอมผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP)

2.1 การเตรียมสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาคัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน

สารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากคาร์บอนแบล็ก (ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน หรือไม่ผ่านการห่อหุ้มด้วยไคโตซาน) ไอโซโพรพานอล และสารละลายแนฟิออน โดยกำหนดให้ปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่เท่ากับ 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เทียบเท่ากับผลร้อยละของแนฟิออนเท่ากับ 24 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นทำการผสมเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาละลายจนเป็น

เนื้อเดียวกันด้วยเครื่องกวนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งสารละลายนี้พร้อมที่จะนำไปเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

2.2 การเตรียมสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading)

ใช้วิธีการเตรียมสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกับหัวข้อ 2.1 แต่ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในเทอมของ NFP เท่ากับ 0 15 และ 24 เปอร์เซ็นต์ (0 0.26 และ 0.40 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ)

3. การประกอบอิเล็กโทรดเมมเบรน (MEA)

นำสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากหัวข้อที่ 2 (ทั้ง 2.1 และ 2.2) มาทำการเตรียมชั้นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งขั้วแอโนดและแคโทดด้วยวิธีการพ่นด้วยปืน (Painting) โดยใช้แอร์บรัช (Airbrush) พ่นสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ลงบนแผ่นคาร์บอน (GDL Sigracet GDL 10BB 420 μm) ขนาด 5 ตารางเซนติเมตรในระหว่างการพ่นด้วยปืนจะใช้หลอดไฟอินฟราเรด (IR lamp) เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแห้งเร็วขึ้นจะได้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสำหรับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นขั้วแอโนด คือ ตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน (Pt/C) มีปริมาณแพลทินัม (Pt loading) เท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และที่ขั้วแคโทด คือตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน มีปริมาณแพลทินัม (Pt loading) เท่ากับ 0.33 ± 0.03 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งปริมาณแพลทินัมที่ไม่เท่ากันนี้เกิดจากการที่ใช้สูตรการเตรียมสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันตลอดการทดลอง ทำให้น้ำหนักของคาร์บอนแบล็ก (ห่อหุ้มด้วยไคโตซานหรือไม่ผ่านการห่อหุ้มด้วยไคโตซาน) มีค่าคงที่ในทุกๆ การทดลอง ดังนั้นในกรณีที่ห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานมีไคโตซานปนอยู่ด้วย ส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนแบล็กมีค่าลดลง นั่นหมายถึงปริมาณแพลทินัมที่ลดลงนั่นเอง

อิเล็กโทรดเมมเบรน หรือ MEA ประกอบขึ้นด้วยการนำชั้นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้สำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดและแคโทด มาประกบที่แต่ละด้านของแผ่นแนฟิออนเมมเบรน จึงได้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบเซลล์เดียวด้วยเมมเบรนประกอบขนาด 5 ตารางเซนติเมตร โดยใช้แผ่นทางไหลแก๊สชนิด Serpentine (Fuel Cell Technologies, Inc.)

4. การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell performance)

ใช้ชุดทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง รุ่น 850e ด้วย FuelCell® 3.9c software สภาวะที่ใช้ ได้แก่ ส่วนที่ 2 การหาสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง มีสภาวะการทดสอบ คือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ถูกทำให้ขึ้นเท่ากับ 0.2 ลิตรต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 40 60 80 และ 90 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 50 75 และ 100 เปอร์เซ็นต์ และส่วนที่ 3 การหาปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading) ในเทอมผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP) ต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงมีสภาวะการทดสอบ คือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ถูกทำให้ขึ้นเท่ากับ 0.2 ลิตรต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์

5. การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical properties)

ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) เพื่อหาพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical surface area; ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) และลิเนียร์สวEEP โวลแทมเมทรี (Linear sweep voltammetry, LSV) เพื่อหาการสูญเสียข้ามฝั่งเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนในเทอมฟลักซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen flux, N_{H_2})

5.1 การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

เทคนิคในการวัดมี 2 แบบ ได้แก่แบบที่ 1 เป็นการทดสอบในสารอิเล็กโทรไลต์ในส่วนที่ 1 การเปรียบเทียบมวลโมเลกุลที่ใช้ห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กในแง่ของค่า ECSA และแบบที่ 2 เป็นการทดสอบโดยประกอบอิเล็กโทรดเมมเบรน (MEA) ในส่วนที่ 2 การหาสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซาน และส่วนที่ 3 การหาปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading) ในเทอมผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP) ทั้งนี้ส่วนที่ 2 และ 3 ได้หาค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) ซึ่งขั้นตอนการทดสอบมีดังต่อไปนี้

แบบที่ 1 เริ่มต้นด้วยการเตรียมของผสมที่ประกอบด้วยตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มหรือไม่ผ่านการห่อหุ้มด้วยไคโตซาน (ที่เตรียมได้จากวิธีการข้อ 1.1) และเอทานอล (ความเข้มข้นคือ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ซึ่งผสมโดยใช้อ่างอัลตราโซนิก (พัลส์ทำงาน 59 วินาที หยุด 10 วินาที แอมพลิจูด 25 เปอร์เซ็นต์) เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นหยดของผสมนี้ลงบนแผ่นคาร์บอน (SGL-Bare Carbon Paper, 10 BA) ขนาด 1 ตารางเซนติเมตร อบให้แห้ง 30 นาทีที่ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นเคลือบด้วยแนฟิออน (Du Pont, 5% solution) ปริมาตร 30 ไมโครลิตร จากนั้นอบให้แห้ง 30 นาทีที่ 60 องศาเซลเซียส ได้แผ่นคาร์บอนพร้อมที่จะนำไปทดสอบด้วยเครื่องมือวัดกระแสไฟฟ้าเคมีด้วยเครื่องทดสอบ Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT 30 ซึ่งใช้ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นแผ่นคาร์บอนที่เตรียมด้วยวิธีข้างต้น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) เป็นแท่งโลหะที่ทำจากเงินจุ่มในสารละลายซิลเวอร์คลอไรด์เข้มข้น 3 โมลาร์ (เรียกว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ หรือ Ag/AgCl) และขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode, CE) เป็นลวดแพลทินัม ซึ่ง WE/CE จุ่มอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ (ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์) กำหนดให้อัตราเร็วสแกนเป็น 0.1 โวลต์ต่อวินาที และสแกนตั้งแต่ -0.6–1.0 โวลต์ โดยทำการสแกนซ้ำ 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส)

แบบที่ 2 นำอิเล็กโทรดเมมเบรนหรือ MEA ที่ได้จากหัวข้อที่ 3 ไปวัดด้วยเครื่องทดสอบ Potentiostat/Galvanostat รุ่น 274 A สภาวะการวัดที่ใช้คืออัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด (Reference electrode/Counter electrode, RE/CE) เท่ากับ 0.2 ลิตรต่อนาที และอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนที่ขั้วแคโทด (Working electrode, WE) เท่ากับ 0.2 ลิตรต่อนาที อัตราเร็วสแกนเป็น 40 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตั้งแต่ 0.1–0.8 โวลต์ โดยทำการสแกนซ้ำ 7 ครั้ง ทำการทดสอบที่อุณหภูมิและเปอร์เซ็นต์ความชื้นสัมพัทธ์ต่อไปนี้เท่านั้น (40 องศาเซลเซียสและ 100 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ)

5.2 การทดสอบด้วยเทคนิคลิเนียร์โวลแทมเมทรี

เป็นการทดสอบในส่วนที่ 2 การหาสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซาน และส่วนที่ 3 การหาปริมาณแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading) ในเทอมผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP) โดยมีสภาวะทดสอบเหมือนกับการทดสอบด้วยเทคนิค CV ในหัวข้อ 5.1 (แบบที่ 2) แต่อัตราเร็วสแกนเป็น 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตั้งแต่ 0 ถึง 0.5 โวลต์

6. การตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กและไคโตซาน

เป็นการวิเคราะห์ความเสถียรภาพทางความร้อนของสารตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เตรียมได้ในส่วนที่ 2 การหาคัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซาน และไคโตซานมวลโมเลกุล 20,000 โดยวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิต่าง ๆ นั้นคือใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis, TGA) ในการทดสอบ เริ่มต้นเตรียมสารตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 6.5 มิลลิกรัม ให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสจนถึง 600 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแอร์ชีโร (ประกอบด้วยแก๊สไนโตรเจน 78 เปอร์เซ็นต์ และแก๊สออกซิเจน 21 เปอร์เซ็นต์)

7. การตรวจสอบสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็ก

เป็นการวิเคราะห์การกระจายตัวของแผ่นฟิล์มและคาร์บอนแบล็กของสารตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เตรียมได้ในส่วนที่ 2 การหาคัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซาน โดยผสมสารตัวอย่างคาร์บอนแบล็กกับสารละลายเอทานอลโดยใช้อ่างอัลตราโซนิกนาน 15 นาที จากนั้นดูดของเหลวด้านบนและหยดลงบนกริดแล้วทิ้งไว้ให้แห้ง จึงทำการทดสอบโดยอิเล็กตรอนจะถูกร่งให้มีศักย์ไฟฟ้า (Accelerating voltage) เท่ากับ 120 กิโลโวลต์

8. การทดสอบความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

เป็นการทดสอบความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจากตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน (Pt/C-20-Chi) เปรียบเทียบกับตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน (Pt/C) กำหนดให้ผลร้อยละของแนฟิออน (NFP) คงที่เท่ากับ 24 เปอร์เซ็นต์ ใช้ชุดทดสอบเดียวและสภาวะการทดสอบเหมือนกับหัวข้อที่ 4 แต่กำหนดให้อุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ ทำการทดสอบนาน 30 ชั่วโมง กำหนดให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i) คงที่เท่ากับ 100 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

9. การคำนวณพารามิเตอร์การสูญเสียโพลาริเซชัน

ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มีการแลกเปลี่ยนในการเกิดปฏิกิริยา (i_0) ความชันทافل (b) และความต้านทานโอห์ม (R_{ohm}) โดยใช้โปรแกรม Matlab คำนวณสมการที่ 13 15 และ 16 โดยใช้เทคนิค Marquard ในการหาคำตอบ ซึ่งงานวิจัยนี้การทดสอบหยุดก่อนเกิดการสูญเสียความเข้มข้น (Concentration losses)

ผลและวิจารณ์

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ด้วยไคโตซานโดยใช้อีพิกลอโรไฮดรินเป็นสารเชื่อมขวาง โดยแบ่งผลการศึกษาเป็น 3 ส่วน โดยส่วนที่ 1 เป็นการเปรียบเทียบมวลโมเลกุลของไคโตซานที่ใช้ห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กในแง่ของค่าพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) ส่วนที่ 2 เป็นการหาสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานที่เหมาะสมที่สามารถให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง พื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) สูงที่สุด และแสดงผลการคำนวณพารามิเตอร์การสูญเสียโพลาริเซชัน (i_0 , b และ R_{ohm}) รวมทั้งศึกษาการสูญเสียข้ามฝั่งของแก๊สไฮโดรเจนในเทอมฟลักซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen flux, N_{H_2}) นอกจากนี้ตรวจสอบสมบัติทางความร้อน สัณฐานวิทยา และความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ในส่วนที่ 3 เป็นการหาปริมาณเนฟออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Nafion loading) ในเทอมผลร้อยละของเนฟออน (Nafion percentage, NFP) ที่เหมาะสมที่ทำให้ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง พื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) สูงที่สุด รวมทั้งศึกษาการสูญเสียข้ามฝั่งของแก๊สไฮโดรเจนในเทอมของฟลักซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen flux, N_{H_2})

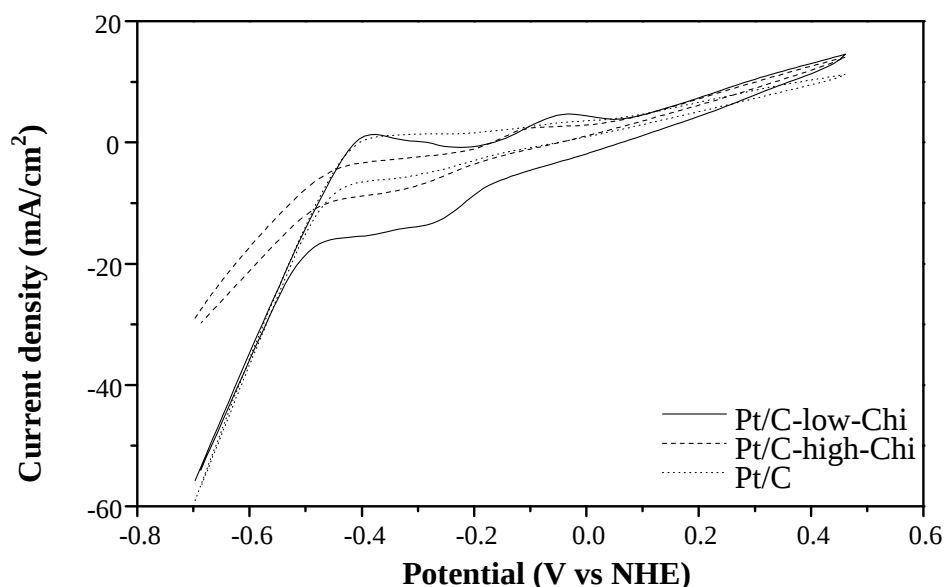
1. การศึกษาขนาดมวลโมเลกุลของไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็ก

ภาพที่ 11 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Normal hydrogen reference electrode, NHE) พบว่าในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.26–0.05 โวลต์เทียบกับ NHE และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าศูนย์แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรสำหรับตัวอย่าง Pt/C-low-Chi และ Pt/C ตามลำดับ ซึ่งเกิดพิคจากการสแกนของศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (Forward scan) โดยพิคนี้เกิดจากการคายซับ (Desorption) ของโปรตอนที่ถูกดูดออกจากผิวของแพลทินัม โดยพื้นที่ใต้กราฟของพิคนี้แสดงจำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดในการคายซับโปรตอนต่อพื้นที่ผิวของแพลทินัม หรือ q_{Pt} (สรุปในตารางผนวกที่ ก2) จากตารางที่ 2 พบว่าตัวอย่าง Pt/C-low-Chi ที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีมวลโมเลกุล 20,000 มีค่า ECSA สูงสุดบ่งบอกว่าไคโตซานสายโซ่เล็กสามารถแทรกเข้าไปในช่องว่างระหว่างอนุภาคคาร์บอนแบล็กได้มากขึ้น จึงช่วยเพิ่มทางเดินของโปรตอนทำให้โปรตอนสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้นส่งผลให้เกิดการคายซับได้มากขึ้นเอง นอกจากนี้ตารางที่ 2 ยัง

แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง Pt/C ที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน มีค่า ECSA ต่ำกว่า Pt/C-low-Chi ซึ่งเป็นผลจากการไม่มีพอลิเมอร์ที่ช่วยสร้างทางเดินของโปรตอนให้เข้าไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง หมายเหตุแนฟิออนเดิมลงไปหลังจากตัวอย่างคาร์บอนแบล็กบนแผ่นคาร์บอนได้ผ่านการอบแห้งแล้ว ดังนั้นหน้าที่ของแนฟิออนนี้คือเป็นตัวช่วยยึดอนุภาคคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่บนแผ่นคาร์บอน ซึ่งโปรตอนจะเคลื่อนที่ได้เฉพาะโปรตอนที่เกิดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับแนฟิออนได้เท่านั้น

อย่างไรก็ตามสำหรับตัวอย่าง Pt/C-high-Chi ที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีมวลโมเลกุล 500,000 พบพิกเนื่องจากการคายซับบริเวณที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำกว่าศูนย์แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ส่งผลให้ไม่สามารถหาค่า q_{H_2} และ ECSA ได้ ผลการทดลองจึงบ่งบอกว่าไม่พบการหลุดของโปรตอนออกจากพื้นผิวของแพลทินัม โดยอาจมีสาเหตุจากมวลโมเลกุลที่ใหญ่ จึงขัดขวางการเกิด three-phase boundary กล่าวคือทำให้แพลทินัมไม่สามารถสัมผัสกับแก๊สที่เข้ามาก็ได้ รวมทั้งอาจขัดขวางทางเดินของอิเล็กตรอนที่เกิดได้จากการที่อนุภาคคาร์บอนแบล็กสัมผัสกัน

ในงานวิจัยนี้ สารละลายที่ใช้หยดลงบนอิเล็กโทรดทำงานของเครื่องมือวัดกระแสไฟฟ้าเคมีประกอบด้วยตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯ (ที่มีหรือไม่มีไคโตซาน) และเอทานอลเท่านั้น จากนั้นทำการอบแห้งตัวอย่างคาร์บอนแบล็กบนอิเล็กโทรดนี้ แล้วจึงหยดสารละลายแนฟิออนเพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคคาร์บอนแบล็กเหล่านี้หลุดออกจากผิวอิเล็กโทรดและเข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นแนฟิออนนี้จึงไม่สามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างอนุภาคคาร์บอนแบล็กที่ได้แห้งติดอิเล็กโทรดไปแล้ว ซึ่งโปรตอนจะเคลื่อนที่ได้เฉพาะโปรตอนที่เกิดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้เท่านั้น ด้วยเหตุนี้ผลจากการที่พบค่า q_{H_2} สูงสำหรับกรณี Pt/C-low-Chi บ่งบอกได้ว่าไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างอนุภาคคาร์บอนแบล็กได้ ทำให้สัมผัสกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่ากรณี Pt/C ซึ่งกรณีหลังนี้เฉพาะโปรตอนที่เกิดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับแนฟิออนเท่านั้นที่จะเคลื่อนที่ไปได้



ภาพที่ 11 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงมวลโมเลกุลไคโตซาน

ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงมวลโมเลกุลไคโตซาน

ตัวอย่าง	ECSA (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม)
Pt/C-low-Chi	43.28
Pt/C-high-Chi	-
Pt/C	19.40

ตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เพิ่มค่า ECSA ถึง 123 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับกรณีไม่ปรับปรุงคาร์บอนแบล็ก ซึ่งถือว่ามีค่าที่สูงกว่าค่าในบทความอื่นๆ ก่อนหน้าที่ยานงานไว้ Weissmann *et al.* (2010) ใช้หลักการของการเพิ่มความชอบน้ำให้แก่อนุภาคคาร์บอนแบล็กด้วยการกราฟท์หมู่ที่ชอบน้ำลงบนผิวของอนุภาคคาร์บอนแบล็กก่อนแล้วเติมแพลทินัมลงไป ผลที่ได้คือน้ำสามารถสัมผัสกับอนุภาคคาร์บอนแบล็กได้มากขึ้น จึงช่วยในการเคลื่อนที่ของโปรตอนได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีไม่กราฟท์ โดยทำการทดสอบหาพื้นที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้า

เคมี (ECSA) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีที่สภาวะในการทดสอบ คืออัตราเร็วสแกน 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที สแกนตั้งแต่ 0.05–2.0 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจนผันกลับได้ (Reversible hydrogen electrode, RHE) ในขณะที่ Wang *et al.* (2011b) ใช้วิธีการกัดกร่อนผิวของอนุภาคคาร์บอนด้วยการพ่นไอน้ำให้แก่คาร์บอนแบล็กที่อยู่ในเตาเผาอุณหภูมิสูง (Furnace) โดยอุณหภูมิในเตาอยู่ที่ 1000 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงตามด้วยการเติมแพลทินัมลงไป ผลที่ได้คือแพลทินัมกระจายตัวบนอนุภาค คาร์บอนแบล็กได้ดีและมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการไม่พ่นไอน้ำให้แก่คาร์บอนแบล็ก โดยสภาวะในการทดสอบหาค่า ECSA คือ อัตราเร็วสแกน 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที สแกนตั้งแต่ 0.05–1.2 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Normal hydrogen electrode, NHE) ที่อุณหภูมิห้อง (23 องศาเซลเซียส)

ตารางที่ 3 ผลร้อยละของการเพิ่มค่า ECSA ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กๆจากงานอื่นๆ

วิธีการปรับปรุง	ECSA		ผลร้อยละ ของการเพิ่ม ค่า ECSA	แหล่งที่มา
	(ตารางเมตรต่อกรัมของ แพลทินัม)			
	ก่อนการ ปรับปรุง	หลังการ ปรับปรุง		
กราฟท์Phenylsulfonic acid กับ คาร์บอนแบล็กก่อนเติม แพลทินัมลงไป (เปอร์เซ็นต์ของ แพลทินัม = 40)	28.0	31.0	10.7	(Weissmann <i>et al.</i> , 2010)
การพ่นไอน้ำแก่คาร์บอนแบล็กที่ อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส (เปอร์เซ็นต์ของแพลทินัม = 20)	98.3	123.1	25.2	(Wang <i>et al.</i> , 2011b)

จากได้ที่กล่าวข้างต้น วิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ให้เปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่า ECSA มากที่สุด และใช้พลังงานน้อยกว่ามาก จึงมีศักยภาพสูงกว่าในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ ในหัวข้อหลังจากนี้ตัวอย่างคาร์บอนแบล็กๆที่ได้เตรียมจากไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 20,000 กรัมต่อโมลเท่านั้น

2. การศึกษาสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กฯ

ในส่วนนี้ทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานที่ใช้ในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กฯ เท่ากับ 0:1 20:1 35:1 และ 60:1 (กำหนดให้มีสัญลักษณ์ Pt/C-0-Chi Pt/C-20-Chi Pt/C-35-Chi และ Pt/C-60-Chi ตามลำดับ) และเปรียบเทียบกับคาร์บอนแบล็กฯที่ไม่ห่อหุ้มไคโตซาน (Pt/C) ในการศึกษาี้ กำหนดให้ค่า NFP ของข้าวแอนด์และแคลโทดมีค่าเท่ากันคือ 24 เปอร์เซ็นต์

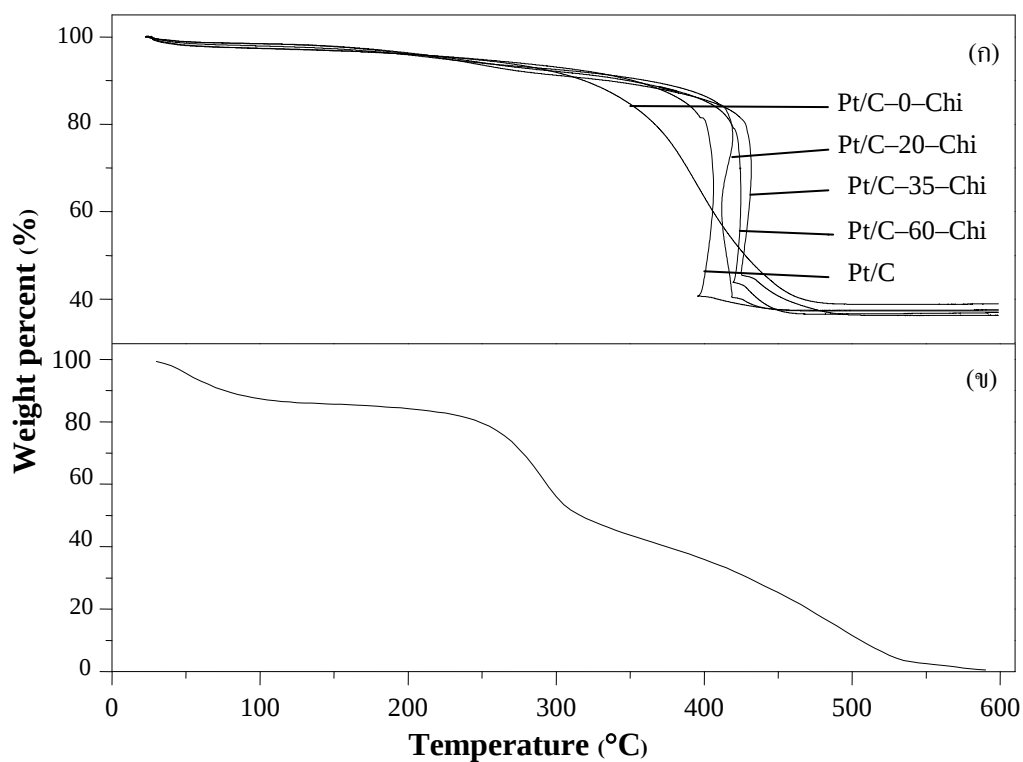
2.1 สมบัติเชิงความร้อนของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯ

ภาพที่ 12ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯกับอุณหภูมิ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น น้ำหนักของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯค่อยๆลดลงเนื่องจากการระเหยน้ำ โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเริ่มพบการสลายตัวแบบดูดความร้อนของตัวอย่าง Pt/C-0-Chi แต่ตัวอย่างอื่นๆ (Pt/C-20-Chi Pt/C-35-Chi Pt/C-60-Chi และ Pt/C) เริ่มพบการสลายตัวแบบดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งการสลายตัวแบบดูดความร้อนเป็นการสลายตัวของคาร์บอนแบล็กและไคโตซานที่อยู่ในตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวอย่าง Pt/C-0-Chi มีลักษณะการสลายตัวคล้ายกับการสลายตัวของไคโตซานดังภาพที่ 12ข (Wang *et al.*, 2011a) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสจะพบว่าน้ำหนักของทุกตัวอย่างคงที่นั่นคือเกิดการสลายตัวเสร็จสมบูรณ์ และน้ำหนักที่คงเหลืออยู่เป็นน้ำหนักของแพลทินัม (Coelho *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2011a)

ตารางที่ 4 แสดงผลร้อยละของน้ำหนักคงเหลือในทุกตัวอย่าง (Pt/C-0-Chi Pt/C-20-Chi Pt/C-35-Chi Pt/C-60-Chi และ Pt/C) อยู่ในช่วง 36.5 ถึง 39.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณแพลทินัมบนคาร์บอนแบล็กที่ซื้อจากบริษัทผู้ผลิตเท่ากับ 40.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นั่นแสดงว่าการปรับปรุงคาร์บอนแบล็กด้วยการเชื่อมขวางไคโตซานนี้ไม่ได้ทำให้เกิดการสูญเสียแพลทินัม

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาตัวอย่างที่ใช้ในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กฯที่สัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานต่างๆ (Pt/C-20-Chi Pt/C-35-Chi และ Pt/C-60-Chi) ภายใต้สภาวะการห่อหุ้ม

เดียวกัน พบว่าช่วงการสลายตัวด้วยความร้อนเกิดนานกว่า Pt/C เล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงความเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้นเล็กน้อย



ภาพที่ 12 กราฟ TGA (ก) Pt/C-0-Chi Pt/C-20-Chi Pt/C-35-Chi Pt/C-60-Chi และ Pt/C และ (ข) ไคโตซานมวลโมเลกุลเท่ากับ 20,000 กรัมต่อโมล

ตารางที่ 4 ผลร้อยละของน้ำหนักคงเหลือ (เปอร์เซ็นต์) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

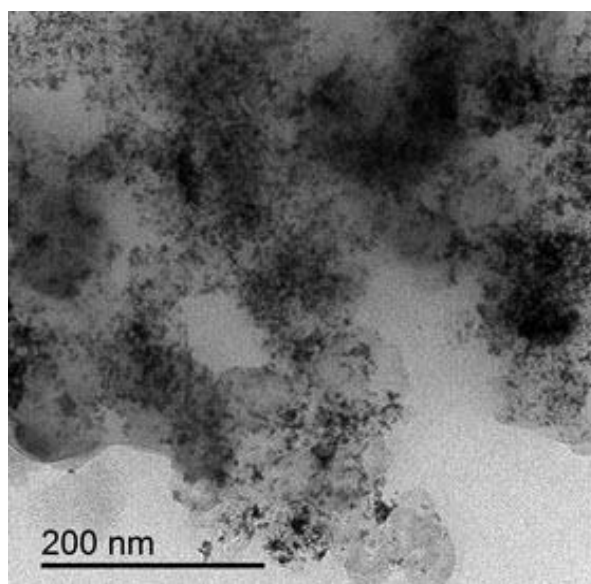
ตัวอย่าง	น้ำหนักคงเหลือ (เปอร์เซ็นต์)
Pt/C-0-Chi	39.0
Pt/C-20-Chi	37.5
Pt/C-35-Chi	36.5
Pt/C-60-Chi	36.6
Pt/C	37.7

2.2 ลักษณะวิทยาของของตัวอย่างคาร์บอนแบล็ก

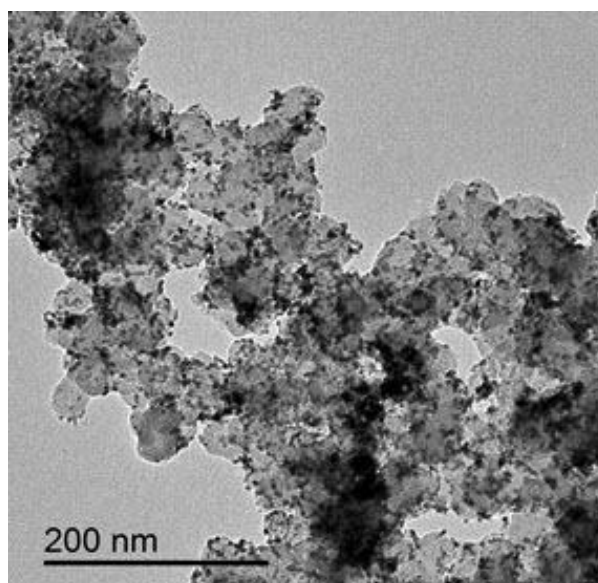
ภาพ TEM ในภาพที่ 13–18 แสดงการกระจายอนุภาคแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแบล็กของแต่ละตัวอย่างมีลักษณะเป็นจุดสีดำขนาดเล็ก ซึ่งมีทั้งที่อยู่เดี่ยว (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2–4 นาโนเมตร) และเกาะกันเป็นกลุ่มสีดำขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งในที่นี้เรียกว่า “คลัสเตอร์ของแพลทินัม (Pt clusters)” ในที่นี้สามารถแบ่งลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมออกเป็น 2 กลุ่ม ตามสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานที่ใช้ คือกลุ่มแรก (Pt/C-0-Chi Pt/C-20-Chi และ Pt/C) มีลักษณะการกระจายอนุภาคแพลทินัมที่สม่ำเสมอทั่วตัวอย่าง ขนาดของคลัสเตอร์ของแพลทินัมที่ใกล้เคียงกันและเล็กกว่าของกลุ่มที่สอง (Pt/C-35-Chi และ Pt/C-60-Chi) ซึ่งกลุ่มหลังนี้พบการกระจายอนุภาคแพลทินัมที่ไม่สม่ำเสมอด้วย

งานวิจัยของ Wan *et al.* (2003) ได้พบว่าการเพิ่มอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานเป็นการเพิ่มค่าความหนาแน่นการเชื่อมขวาง (Crosslinking density) ดังนั้นสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานที่มากเกินไป (กลุ่มที่สอง) ทำให้การสร้างโครงข่ายไคโตซานเกิดขึ้นอย่างหนาแน่นเฉพาะที่ ซึ่งจะทำให้ไคโตซานกระจายตัวบนอนุภาคคาร์บอนแบล็กไม่สม่ำเสมอ (บางอนุภาคอาจพบว่ามีไคโตซานมาก และบางอนุภาคอาจไม่พบว่ามีไคโตซาน) นอกจากนี้การเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นมากนี้อาจทำให้คาร์บอนแบล็กรวมตัวกัน (Agglomeration) จึงเป็นผลให้เกิดคลัสเตอร์ของแพลทินัมที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

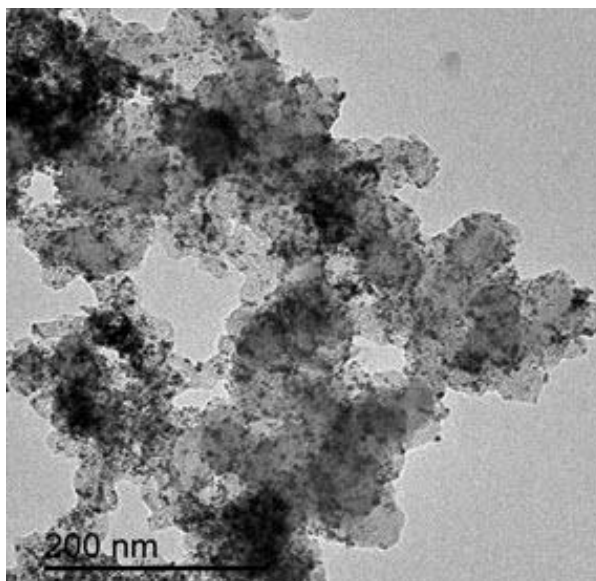
Béléké *et al.* (2007) อภิปรายว่าขนาดที่เล็กของคลัสเตอร์ของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแบล็กช่วยเพิ่มสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงให้ดีขึ้น ในขณะที่คลัสเตอร์ของแพลทินัมที่มีขนาดใหญ่จะทำให้เกิด three-phase boundary น้อยลง ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเช่นกัน



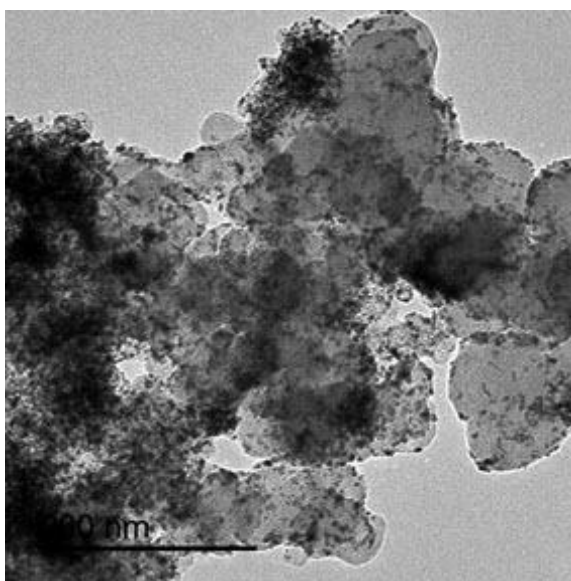
ภาพที่ 13 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน (Pt/C) กำลังขยาย 20,000x



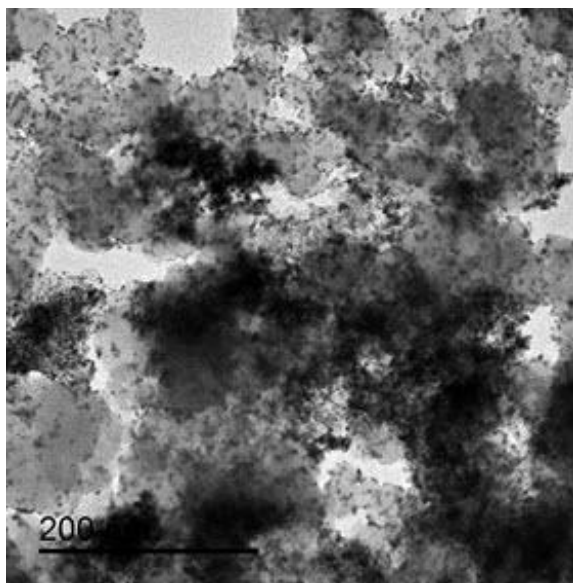
ภาพที่ 14 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน 0:1 (Pt/C-0-Chi) กำลังขยาย 20,000x



ภาพที่ 15 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กๆที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วนอีพอกซิโรไฮดรินต่อไคโตซาน 20:1 (Pt/C-20-Chi) กำลังขยาย 20,000x



ภาพที่ 16 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กๆที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วนอีพอกซิโรไฮดรินต่อไคโตซาน 35:1 (Pt/C-35-Chi) กำลังขยาย 20,000x

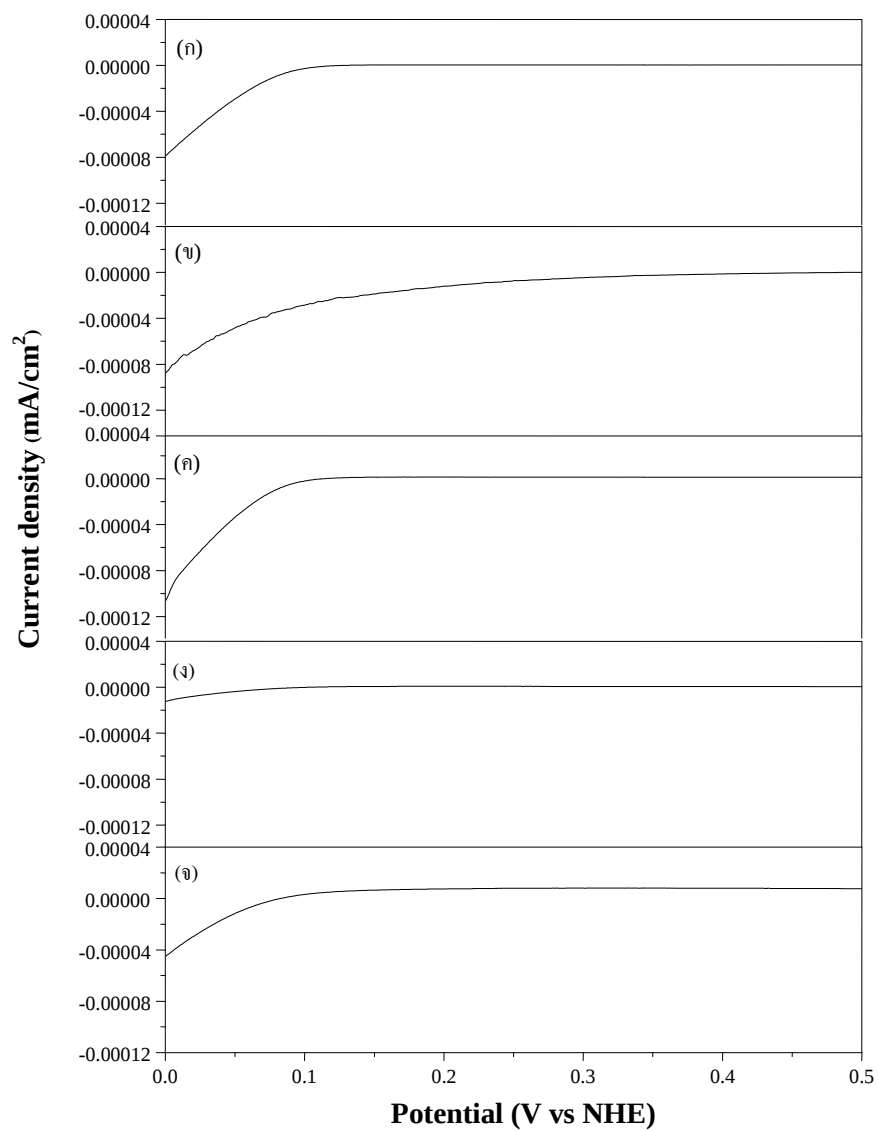


ภาพที่ 17 TEM ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กๆที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่มีสัดส่วนอีพอกซีไฮดรอกไซด์ต่อไคโตซาน 60:1 (Pt/C-60-Chi) กำลังขยาย 20,000x

2.3 สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

2.3.1 การสูญเสียแก๊สไฮโดรเจนข้ามฝั่งโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ภาพที่ 18 ก-จ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Normal hydrogen reference electrode, NHE) ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยคาร์บอนแบล็กๆที่ทั้งห่อหุ้มและไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน พบว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและเริ่มคงที่ไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า 0.1 โวลต์เทียบกับ NHE ในทุกๆตัวอย่าง จากภาพที่ 18 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density, i_{lim}) ในทุกๆ ตัวอย่างล้วนมีค่าประมาณ 0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ทำให้ได้ว่าค่าการสูญเสียไฮโดรเจนข้ามฝั่งจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทดผ่านเมมเบรนที่อยู่เหนือฟลักซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen flux, N_{H_2}) มีค่าประมาณ 0 โมลต่อตารางเซนติเมตรวินาที (สรุปค่าไว้ในตารางที่ 5) ผลการทดลองนี้บ่งบอกว่าการประกอบ MEA ด้วยคาร์บอนแบล็กๆที่ห่อหุ้มและไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานนั้นดี โดยไม่ทำให้ประสิทธิภาพของเมมเบรนและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแย่งจากการแพร่แก๊สไฮโดรเจนจากขั้วแอโนดไปแคโทด



ภาพที่ 18 กราฟลิเธียสวิปโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน

ตารางที่ 5 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (i_{lim}) และฟลักซ์ของไฮโดรเจน (N_{H_2}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า จำกัด (มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร)	ฟลักซ์ของไฮโดรเจน (โมลต่อตารางเซนติเมตร- วินาที)
Pt/C-0-Chi	1.07×10^{-7}	5.54×10^{-13}
Pt/C-20-Chi	9.02×10^{-7}	4.67×10^{-12}
Pt/C-35-Chi	8.06×10^{-7}	4.18×10^{-12}
Pt/C-60-Chi	8.10×10^{-6}	4.20×10^{-11}
Pt/C	3.88×10^{-7}	2.01×10^{-12}

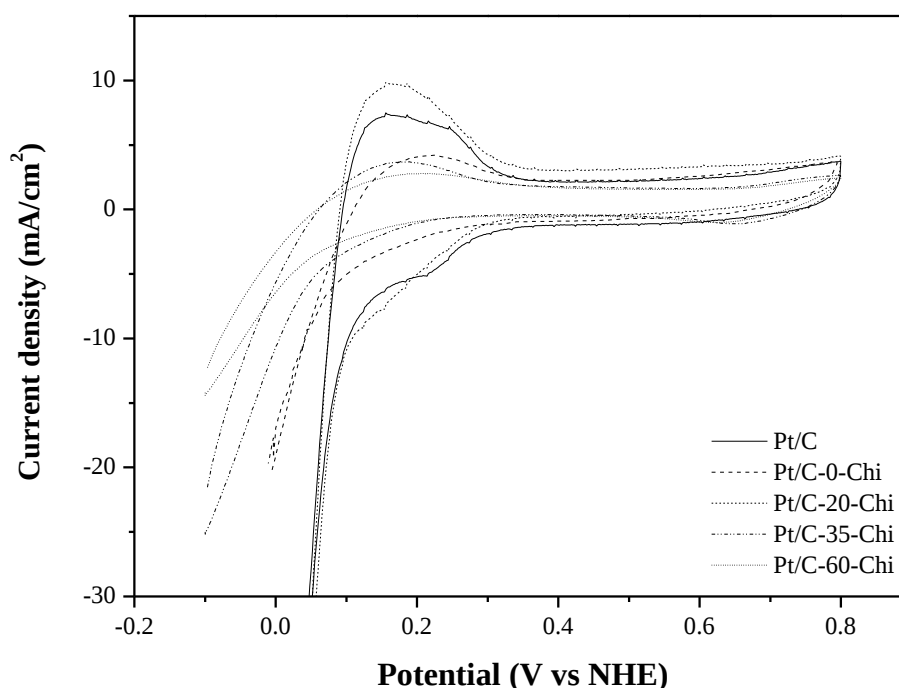
2.3.2 การวัดพื้นที่ผิวของไวต์ต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ภาพที่ 19 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Normal hydrogen reference electrode, NHE) พบว่าในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.06–0.38 โวลต์เทียบกับ NHE และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าศูนย์แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรสำหรับทุกตัวอย่างคาร์บอนแบล็ก ซึ่งเกิดจากการสแกนของศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (Forward scan) โดยฟิสิกส์เกิดจากการคายซับ (Desorption) ของโปรตอนที่หลุดออกจากผิวของแพลทินัม โดยพื้นที่ใต้กราฟของฟิสิกส์แสดงจำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดในการคายซับโปรตอนต่อพื้นที่ผิวของแพลทินัม หรือ q_{Pt} (สรุปในตารางผนวกที่ ก3)

จากตารางที่ 6 แสดงค่าพื้นที่ผิวของไวต์ต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization; u_{Pt}) พบว่าเมื่อเรียงลำดับค่า ECSA และ u_{Pt} ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มและไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน จะได้ว่า Pt/C-20-Chi > Pt/C > Pt/C-Chi > Pt/C-35-Chi > Pt/C-60-Chi นั่นคือสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กเท่ากับ 20:1 เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่เชื่อมขวางไคโตซานและทำให้เกิด three-phase

boundary บนคาร์บอนแบล็กอย่างทั่วถึงทั้งในช่องว่างปฐมภูมิ (Primary pores) ที่อยู่ระหว่างอนุภาคคาร์บอนแบล็ก และช่องว่างทุติยภูมิ (Secondary pores) ที่อยู่ระหว่างกลุ่มก้อนของคาร์บอนแบล็ก จึงส่งผลให้มีจำนวนอนุภาคแพลทินัมเพิ่มขึ้นที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี อย่างไรก็ตามผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเติมอีพิคลอโรไฮดรินมากเกินไปทำให้ทั้งค่า ECSA และ u_{Pt} ลดลง และยังให้ผลต่ำกว่าการไม่เติมอีพิคลอโรไฮดรินด้วย ซึ่งผลการทดลองนี้ทำให้ทราบว่าตัวอย่างที่มีคลัสเตอร์ของแพลทินัมที่มีขนาดใหญ่ที่แสดงในภาพที่ 16–17 (เมื่อมีสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซานที่สูง) ก็จะมีจำนวนแพลทินัมที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีน้อยลงโดยอาจมีสาเหตุจากไคโตซานที่ไม่สามารถเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างแพลทินัมในคลัสเตอร์ได้

นอกจากนี้ค่า ECSA และ u_{Pt} ของ Pt/C-20-Chi มีค่าสูงกว่า Pt/C ประมาณ 1.6 เท่า แสดงให้เห็นว่าการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานทำให้เกิด three-phase boundary ที่ดีกว่าการไม่ห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซาน



ภาพที่ 19 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิคลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน

ตารางที่ 6 พื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization; u_{Pt}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน

ตัวอย่าง	ECSA (ตารางเมตรต่อกรัมของ แพลทินัม)	u_{Pt} (เปอร์เซ็นต์)
Pt/C-0-Chi	18.76	18.06
Pt/C-20-Chi	52.19	50.26
Pt/C-35-Chi	10.24	9.86
Pt/C-60-Chi	6.56	6.31
Pt/C	19.77	19.04

2.4 สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง

ในการทดสอบนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรก ศึกษาสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซาน (0:1 ถึง 60:1) ในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงโดยสภาวะการทดสอบสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง คือ อุณหภูมิ 40–90 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ 50–100 เปอร์เซ็นต์ โดยคำนวณพารามิเตอร์ (ดังสมการที่ 13 15 และ 16) ที่ได้จากกราฟโพลารไรเซชัน ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มีการแลกเปลี่ยนในการเกิดปฏิกิริยา (i_0) ความชันทาทาเฟล (b) และความต้านทานโอห์ม (R_{ohm}) โดย $R^2 > 0.99$ ซึ่งในการทดสอบนี้ได้หยุดทดสอบก่อนถึงการสูญเสียความเข้มข้น (Concentration losses) ในทุกตัวอย่างทุกสภาวะทดสอบเพื่อป้องกันการเกิดสถานะน้ำท่วมเซลล์ (Flooding) ส่วนที่สอง ศึกษาผลของอุณหภูมิกับความชื้นสัมพัทธ์ต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงจากคาร์บอนแบล็กที่เตรียมได้โดยสภาวะทดสอบเหมือนส่วนแรก

2.4.1 สัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง

ภาพที่ 20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ซึ่งพล็อตเป็น log scale เนื่องจากต้องการเห็นช่วงการสูญเสียกัมมันต์อย่างชัดเจน) พบว่าสามารถจำแนกกลุ่มตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานออกเป็นสองกลุ่ม กลุ่มแรกมีสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มต่ำ (Pt/C-0-Chi และ Pt/C-20-Chi) และ

กลุ่มที่สองมีส่วนในการห่อหุ้มสูง (Pt/C-35-Chi และ Pt/C-60-Chi) ซึ่งกลุ่มที่สองนี้ให้ผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงต่ำกว่ากลุ่มแรกอย่างชัดเจนในทุกสภาวะทดสอบ

พารามิเตอร์ที่ได้จากการคำนวณ ได้แก่ i_0 , b และ R_{ohm} ที่สภาวะต่างๆ (ตารางที่ 7) พบว่ากลุ่มที่สองมีค่า i_0 ต่ำกว่า และ b กับ R_{ohm} สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มแรก สอดคล้องกับภาพที่ 20 ซึ่งพบช่วงการสูญเสียกัมมันต์และการสูญเสียโอห์มมากขึ้น ส่งผลต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง (Yuan and Wang 2008) การสูญเสียกัมมันต์เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดซ้ำอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ต่ำ เนื่องจาก three-phase boundary ลดลงส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำลง บ่งบอกได้ว่าปริมาณสารเชื่อมขวางที่มากเกินไป ทำให้โครงข่ายไคโตซานที่ถูกเชื่อมขวางอย่างหนาแน่นบนที่ห่อหุ้มบนคาร์บอนแบล็กนั้น ทำให้เกิดกลุ่มก้อนคาร์บอนแบล็ก (Agglomerate) และแพลทินัมคลัสเตอร์ขนาดใหญ่ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการแพร่ของแก๊สที่ป้อนเข้าทำปฏิกิริยา และการสูญเสียโอห์มที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากปริมาณสารเชื่อมขวางที่มากเกินไป ทำให้โครงข่ายไคโตซานอยู่บริเวณ secondary pores เป็นส่วนมาก ส่งผลให้ความต้านทานในการสัมผัส (Contact resistance) interfacial delamination ในกลุ่มแรกนั้น พบว่า Pt/C-20-Chi มีค่า i_0 สูงกว่า และ b ต่ำกว่า Pt/C-0-Chi (ในทุกสภาวะทดสอบ) บ่งบอกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เพิ่มขึ้น นั่นคือเกิดการสูญเสียกัมมันต์น้อยเมื่อพิจารณาที่ความชื้นสัมพัทธ์ 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์ พบว่าการสูญเสียโอห์มแทบจะไม่ต่างกัน สอดคล้องกับค่า R_{ohm} ของ Pt/C-0-Chi และ Pt/C-20-Chi ให้ผลใกล้เคียงกัน (เมื่อเปรียบเทียบในแต่ละอุณหภูมิ) อย่างไรก็ตามที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ พบว่า Pt/C-20-Chi มีผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงดีกว่า เนื่องจากการสูญเสียโอห์มต่ำกว่า Pt/C-0-Chi และผลยังสอดคล้องกับค่า R_{ohm} ซึ่งผลทั้งหมดที่กล่าวมานี้บ่งบอกว่าการเชื่อมขวางด้วยอีพ็อกซีไฮดรินช่วยลดการบวมตัวของไคโตซานเนื่องจากไคโตซานมีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) ในสถานะที่มีความชื้นสูง (Pacios *et al.*, 2007) และช่วยลดความต้านทานการสัมผัสซึ่งมีสาเหตุมาจากความแตกต่างในระดับการบวมระหว่างสองพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน (คือ ไคโตซานและเนฟิออน) ที่เกิดการสัมผัสกัน

จากสภาวะการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานที่กล่าวมานั้น พบว่าสัดส่วนอีพ็อกซีไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มเท่ากับ 20:1 เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่ทำให้โครงข่ายไคโตซานกระจายบนคาร์บอนแบล็กอย่างทั่วถึงส่งผลให้ three-phase boundary เพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เพิ่ม และลดความต้านทานการสัมผัส นั่นคือการสูญเสียกัมมันต์และการสูญเสียโอห์มลดลง ส่งผลให้สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น

2.4.2 ผลของอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง

ผลของอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงนั้นแสดงดังภาพที่ 21 และ 22 ตามลำดับ (ซึ่งพล็อตเป็น log scale เนื่องจากต้องการเห็นช่วงการสูญเสียกัมมันต์และการสูญเสียโอห์มอย่างชัดเจน)

โดยทั่วไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้การแพร่แก๊สเข้าทำปฏิกิริยาและการถ่ายโอนมวลเร็วขึ้น ซึ่งทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และการถ่ายโอนมวลในเมมเบรนเพิ่มขึ้น และสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงที่ดีขึ้น (Yuan and Wang 2008) อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นนั้นจะส่งผลให้ความดันไออิ่มตัวของน้ำในเซลล์เพิ่มขึ้น จึงทำให้น้ำระเหยกลายเป็นไอน้ำมากขึ้น น้ำที่อยู่ในรูปของเหลวในเซลล์จึงลดลง ส่งผลต่อการแพร่ย้อนกลับของน้ำจากขั้วแคโทดไปแอโนดไม่เพียงพอที่จะทำให้เมมเบรนและขั้วแอโนดมีน้ำเพียงพอสำหรับการถ่ายมวล ดังนั้นการถ่ายโอนโปรตอนในเมมเบรนลดลงนั้นคือการสูญเสียโอห์มเพิ่มขึ้น ส่งผลให้สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงลดลง (J.Zhang *et al.*, 2007)

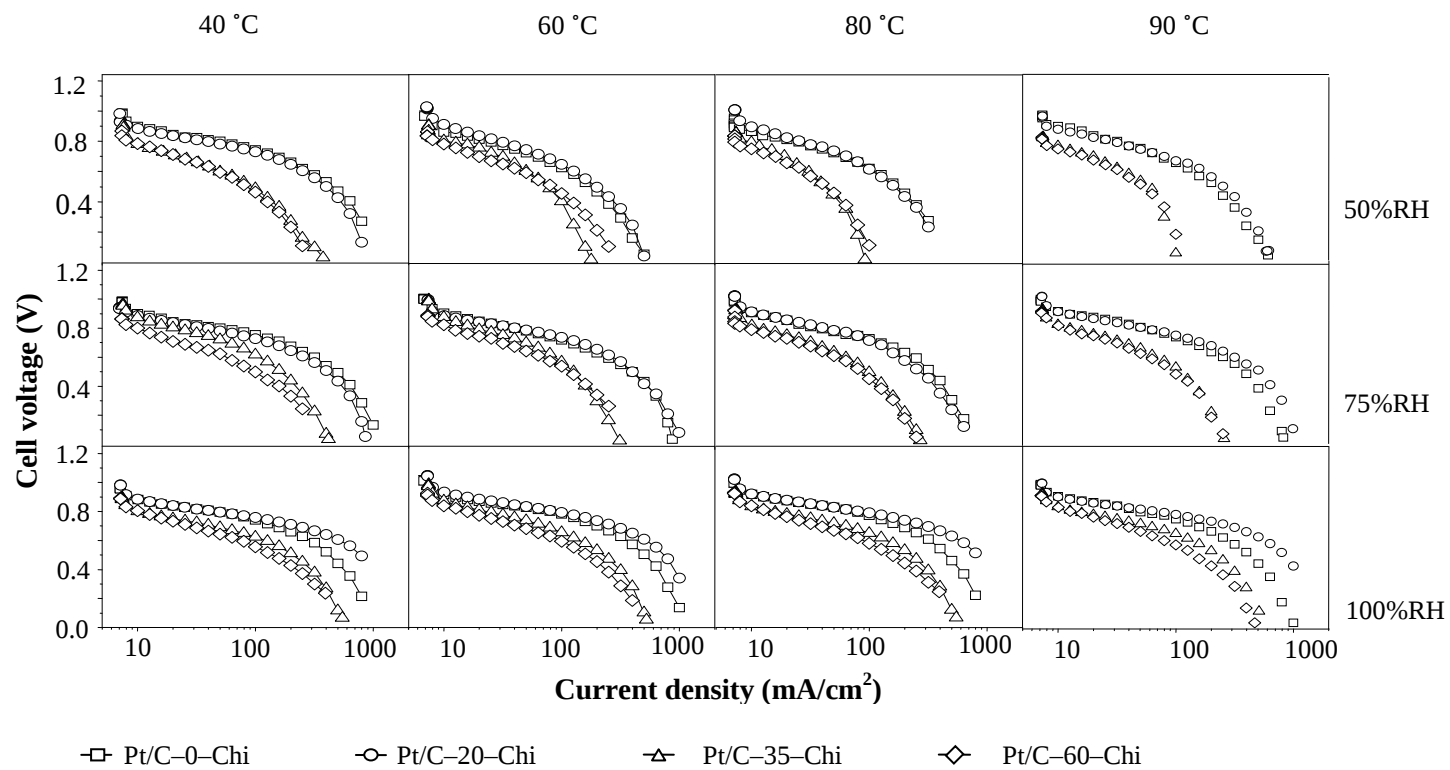
เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง (ดังภาพที่ 21) ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 50 ถึง 75 เปอร์เซ็นต์ ในทุกๆตัวอย่าง พบว่าอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสให้ผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงดีที่สุด ซึ่งผลไม่สอดคล้องกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในเทอม i_0 เพิ่มขึ้น แต่ผลในส่วนนี้สอดคล้องกับ R_{ohm} ที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงลดลง บ่งบอกว่าที่อุณหภูมิสูงความชื้นสัมพัทธ์ต่ำเป็นสถานะที่มีน้ำในเซลล์ต่ำ (J.Zhang *et al.*, 2007) หมายเหตุที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่ำกว่า 100 เปอร์เซ็นต์นี้ สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสดีกว่าที่ 60 และ 80 องศาเซลเซียส (ตารางที่ 7) เนื่องจากการสูญเสียกัมมันต์และการสูญเสียโอห์มที่ต่ำ อย่างไรก็ตามผลที่ได้ไม่สอดคล้องกับแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าสมรรถนะในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส จึงควรต้องทำการวัดสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสซ้ำ

แต่ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ พบว่าสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในทุกๆตัวอย่างเมื่อเปรียบเทียบกับความชื้นสัมพัทธ์ 50 ถึง 75 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิและตัวอย่างเดียวกัน (ภาพที่ 21) ซึ่งเกิดจากการสูญเสียกัมมันต์และการสูญเสียโอห์มที่ลดลง ดังผลจาก

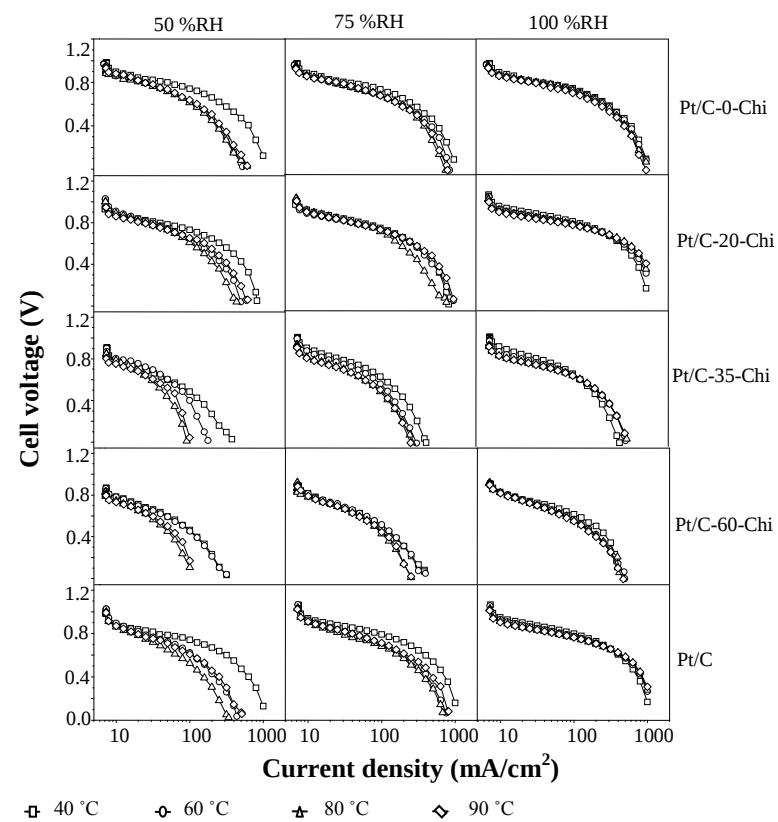
ตารางที่ 7 แสดงค่า i_0 เพิ่มขึ้น และ R_{ohm} ลดลง จากผลที่กล่าวมานั้นบ่งบอกว่าที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ ทำให้การถ่ายโอนในเมมเบรนและอิเล็กโทรดดีขึ้น

เมื่อพิจารณาอิทธิพลความชื้นสัมพัทธ์ต่อสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง (ภาพที่ 22) พบว่าสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น เมื่อความชื้นสัมพัทธ์เพิ่มในทุกๆ ตัวอย่างที่อุณหภูมิคงที่ ซึ่งผลสอดคล้องกับตารางที่ 7 พบว่าเมื่อความชื้นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ i_0 เพิ่มขึ้น แต่ b and R_{ohm} ลดลง (เปรียบเทียบที่ตัวอย่างและอุณหภูมิเดียวกัน) ซึ่งมีสาเหตุจากความชื้นที่เพิ่มขึ้น ทำให้การถ่ายโอนโปรตอนในเมมเบรนและอิเล็กโทรดและอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เพิ่มขึ้นรวมทั้งความต้านทานรวมของเซลล์ลดลง (Béléké *et al.*, 2007; J. Zhang *et al.*, 2008; W. Schmittinger and Vahidi, 2008)

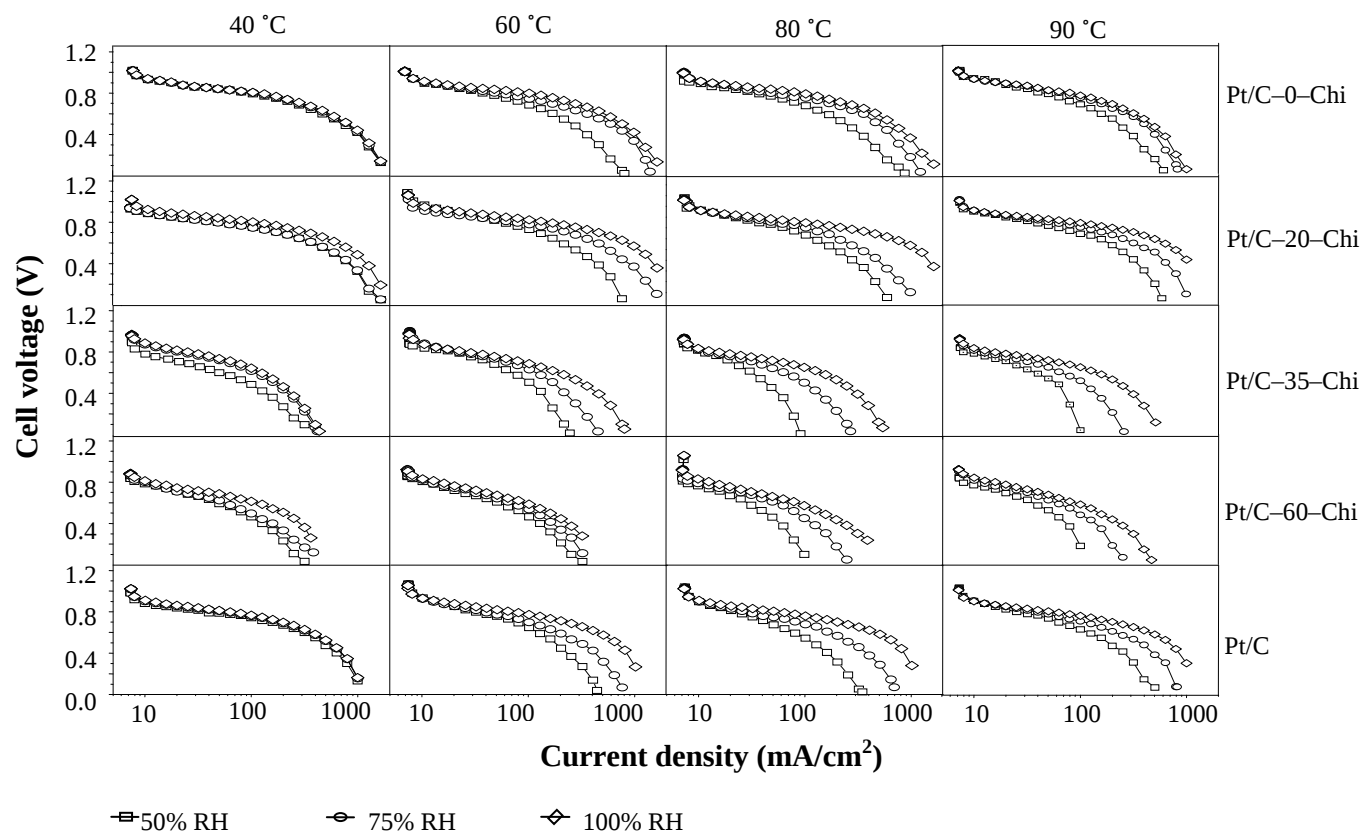
จากผลทั้งหมดที่กล่าวมานั้น สรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมในทดสอบสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงที่ คือ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ (ในทุกๆ ตัวอย่าง) และยังพบว่ามีการทดสอบเหมือนกับงานวิจัยของ Pourcelly (2010) ซึ่งใช้แนฟิออนเป็นเมมเบรนเช่นกัน นอกจากนี้ที่ความชื้นสูงทำให้การถ่ายโอนโปรตอนในเมมเบรนเพิ่มขึ้นนั่นคือการสูญเสียโอห์มลดลง (W. Schmittinger and Vahidi, 2008) ในส่วนนี้ทำการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานที่สัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานต่างๆ พบว่าการสูญเสียกัมมันต์ลดลง นั่นคือสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานทั้งนี้การสูญเสียโอห์มขึ้นกับความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการทดสอบด้วย



ภาพที่ 20 กราฟโวลตาไรเซนซ์ของคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพ็อกซีไฮดรินต่อโคโคซานที่สภาวะทดสอบต่างๆ



ภาพที่ 21 กราฟโพลาริเซชันของคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อโคโคซาน โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิ



ภาพที่ 22 กราฟโวลตาโรเซชันของคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพอกซีโพลีไธรีนต่อโคโคซาน โดยเปรียบเทียบความชื้นสัมพัทธ์

ตารางที่ 7 พารามิเตอร์ที่ได้จากเส้นโค้งโพลาริเซชัน ($R^2 > 0.99$) ที่สภาวะการทดสอบต่างๆ

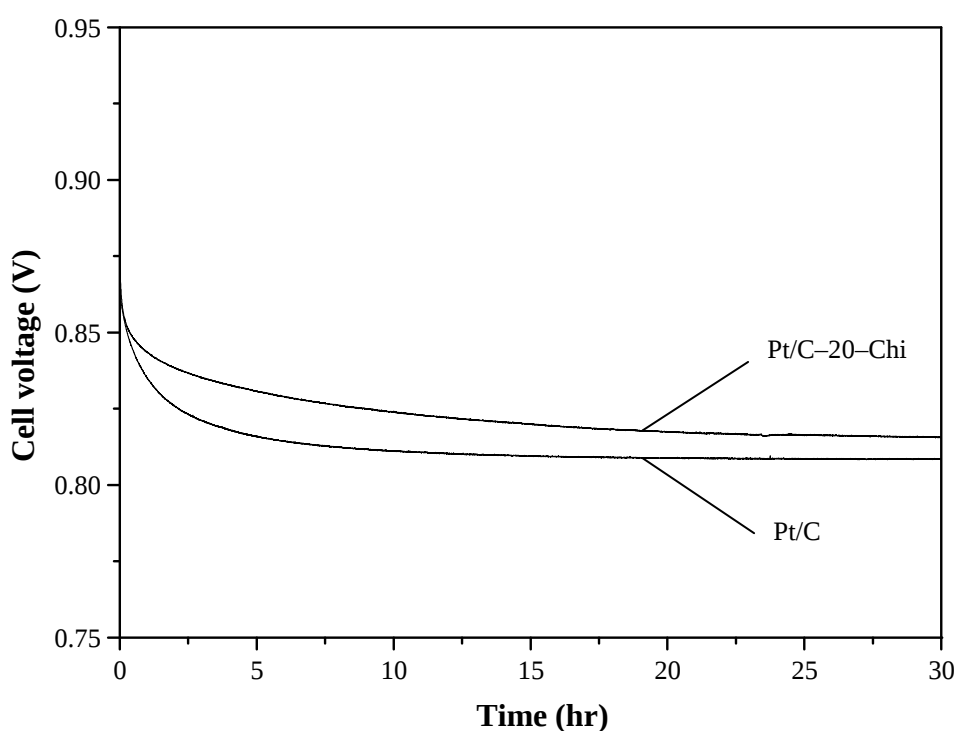
ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	i_0 ($\times 10^{-3}$ มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)			b (มิลลิโวลต์ต่อเดคาเด)			R_{ohm} (โอห์มต่อตารางเซนติเมตร)		
		ความชันสัมผัส (เปอร์เซ็นต์)			ความชันสัมผัส (เปอร์เซ็นต์)			ความชันสัมผัส (เปอร์เซ็นต์)		
		50	75	100	50	75	100	50	75	100
Pt/C	40	5.00	5.10	5.40	44.36	43.35	41.99	0.48	0.44	0.44
	60	6.85	7.10	7.25	47.50	47.80	44.99	1.38	0.71	0.35
	80	8.00	8.76	8.99	49.20	48.00	46.00	2.03	0.79	0.27
	90	8.21	9.02	9.21	49.50	48.20	46.50	1.35	0.61	0.24
Pt/C-0-Chi	40	4.90	5.00	5.10	44.50	43.70	43.15	0.51	0.50	0.48
	60	5.95	6.20	6.53	48.00	47.90	45.20	1.30	0.58	0.48
	80	7.00	7.20	8.65	49.70	48.12	46.20	1.47	0.80	0.51
	90	7.40	7.70	8.85	49.90	48.23	46.50	1.42	0.81	0.51
Pt/C-20-Chi	40	6.20	7.20	8.12	43.48	43.19	38.90	0.53	0.53	0.45
	60	7.30	7.60	8.70	46.00	45.70	44.00	1.29	0.57	0.31
	80	9.57	9.61	9.98	46.20	45.81	44.14	1.50	0.90	0.23
	90	9.73	9.70	9.99	47.50	46.01	44.57	0.57	0.55	0.22

ตารางที่ 7 (ต่อ)

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	i_0 ($\times 10^{-3}$ มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)			b (มิลลิโวลต์ต่อเดคาเด)			R_{ohm} (โอห์มต่อตารางเซนติเมตร)		
		ความชันสัมผัส (เปอร์เซ็นต์)			ความชันสัมผัส (เปอร์เซ็นต์)			ความชันสัมผัส (เปอร์เซ็นต์)		
		50	75	100	50	75	100	50	75	100
Pt/C-35-Chi	40	4.13	4.23	4.50	50.00	49.15	47.00	1.75	1.42	1.35
	60	4.40	5.15	5.20	51.20	51.00	49.03	3.30	2.00	0.90
	80	4.50	6.34	6.51	52.50	51.50	49.50	6.20	2.10	0.82
	90	4.55	6.41	6.72	53.10	52.20	50.10	5.40	2.05	0.74
Pt/C-60-Chi	40	2.10	2.90	3.00	54.50	53.50	53.00	1.95	1.43	0.79
	60	2.97	3.20	3.50	54.70	54.30	54.00	1.98	1.42	0.87
	80	3.10	3.60	3.90	55.00	54.80	54.50	5.00	2.10	0.83
	90	3.21	3.72	3.99	56.10	55.20	54.95	5.10	2.05	1.21

2.5 ความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ภาพที่ 23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลา พบว่าทั้งตัวอย่าง Pt/C-20-Chi และ Pt/C ได้แสดงให้เห็นความเสถียรของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยตัวอย่าง Pt/C เหล่านี้ตลอดการเดินระบบ 30 ชั่วโมงอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม Pt/C-20-Chi ได้ให้ศักย์ไฟฟ้าที่เสถียรมากกว่า Pt/C เล็กน้อย



ภาพที่ 23 กราฟความเสถียรภาพของ Pt/C-20-Chi และ Pt/C ที่อุณหภูมิในการเดินระบบ 40 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ กำหนดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ 100 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นระยะเวลา 30 ชั่วโมง

3. ผลร้อยละของเนฟลอน (Nafion percentage, NFP) ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

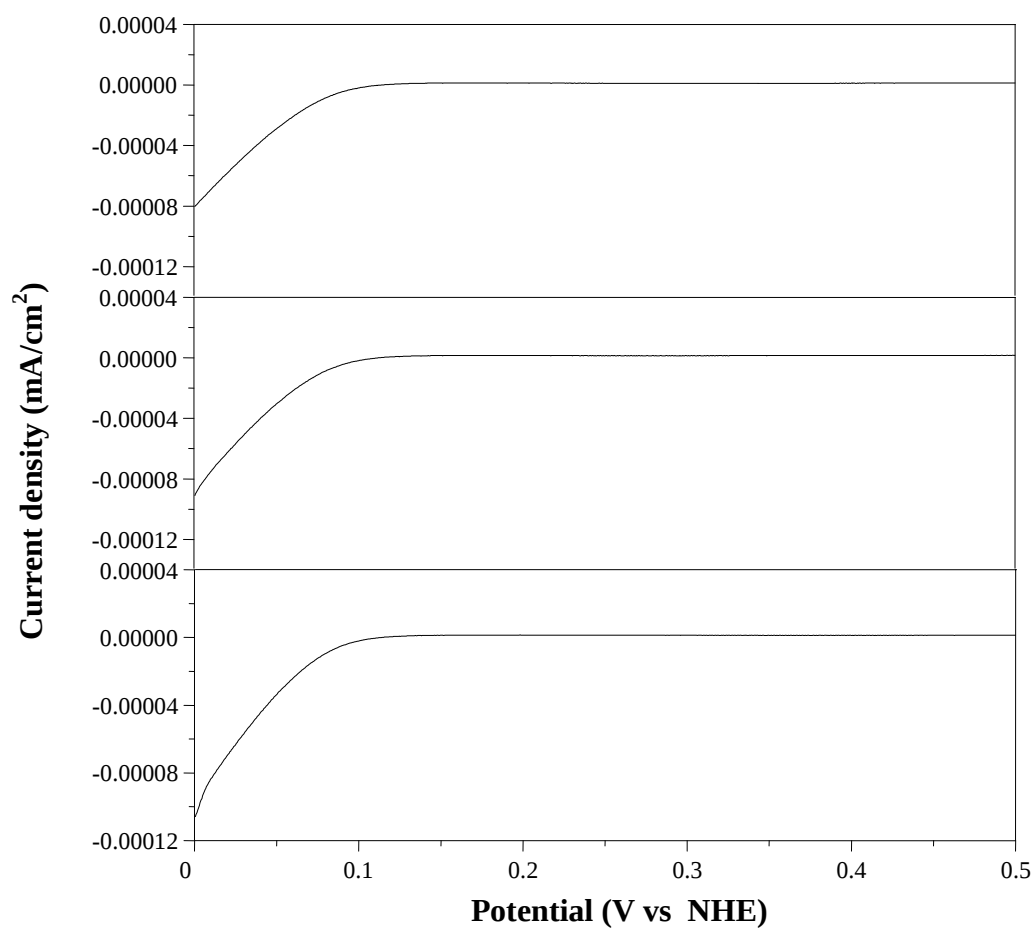
ในส่วนนี้ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารละลายเนฟลอนที่ใช้ในการเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst ink solution) โดยใช้ Pt/C-20-Chi เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมขั้วแคโทด และ Pt/C ในขั้วแอโนด ในการทดลองนี้เฉพาะขั้วแคโทดเท่านั้นที่เปลี่ยนแปลงปริมาณเนฟลอนใน

ชั้นอิเล็กโทรดตั้งแต่ 0–0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยคิดเป็นผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP) ตั้งแต่ 0–24 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นปริมาณของแนฟิออนต่อ 100 กรัมของน้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แห้ง ซึ่งประกอบด้วยแนฟิออน อนุภาคคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่ และไคโตซาน (ถ้ามี) สำหรับฝั่งแอโนดนั้น ค่า NFP คงที่ทุกการทดลองและเท่ากับ 24 เปอร์เซ็นต์ และ Pt/C ซึ่งปริมาณ NFP ที่ใช้ในการเตรียม catalyst ink solution คือ 24 เปอร์เซ็นต์ โดยผลการศึกษาเป็นดังนี้

3.1 สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

3.1.1 การสูญเสียข้ามฝั่งเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

ภาพที่ 24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Normal hydrogen reference electrode, NHE) ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน โดยมีสัดส่วนอีพิกลอร์ไฮไดรินต่อไคโตซานเท่ากับ 20:1 และผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP) ตั้งแต่ 0–24 เปอร์เซ็นต์ พบว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและเริ่มคงที่ ไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า 0.1 โวลต์เทียบกับ NHE ในทุกๆตัวอย่าง ซึ่งได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density, i_{lim}) มีค่าประมาณ 0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้นค่าการสูญเสียไฮโดรเจนข้ามฝั่งจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทดผ่านเมมเบรนที่อยู่ในเทอมฟลักซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen flux, N_{H_2}) มีค่าประมาณ 0 โมลต่อตารางเซนติเมตร-วินาที (สรุปค่าไว้ในตารางที่ 8) ซึ่งบ่งบอกว่าการประกอบ MEA ด้วยคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มและไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานนั้นดีมาก จึงไม่ทำให้ประสิทธิภาพของเมมเบรนและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอันเป็นผลจากการแพร่แก๊สไฮโดรเจนจากขั้วแอโนดไปแคโทด



ภาพที่ 24 กราฟลิเนียร์สวี่ปโวลแทมเมตรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 0 เปอร์เซ็นต์ (ข) 15 เปอร์เซ็นต์ และ (ค) 24 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 8 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (i_{lim}) และฟลักซ์ของไฮโดรเจน (N_{H_2}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงพลร้อยละของเนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

NFP (เปอร์เซ็นต์)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า จำกัด (มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร)	ฟลักซ์ของไฮโดรเจน (โมลต่อตารางเซนติเมตร- วินาที)
0	9.20×10^{-7}	4.77×10^{-12}
15	1.09×10^{-6}	5.66×10^{-12}
24	9.02×10^{-7}	4.67×10^{-12}

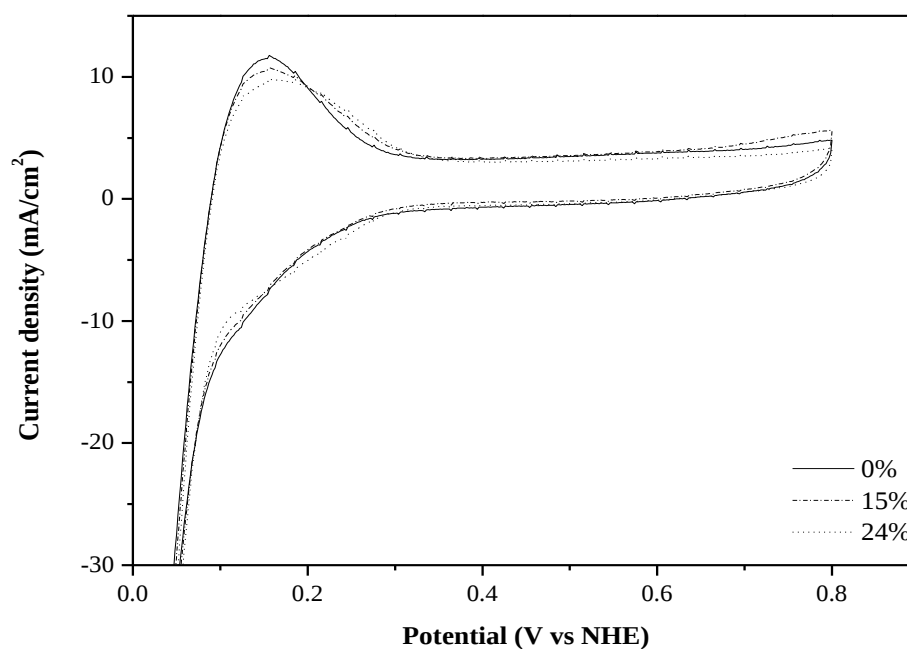
3.1.2 การวัดพื้นที่ผิวของไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

จากภาพที่ 25 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Normal hydrogen reference electrode, NHE) พบว่าในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.06–0.38 โวลต์เทียบกับ NHE และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากกว่าศูนย์แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรสำหรับทุกตัวอย่างคาร์บอนแบล็ก ซึ่งเกิดพิกจากการสแกนของศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (Forward scan) โดยพิกนี้เกิดจากการคายซับ (Desorption) ของโปรตอนที่ถูกดูดออกจากผิวของแพลทินัม โดยพื้นที่ใต้กราฟของพิกนี้แสดงจำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดในการคายซับโปรตอนต่อพื้นที่ผิวของแพลทินัม หรือ q_{Pt} (สรุปในตารางผนวกที่ ก3)

จากตารางที่ 9 แสดงค่าพื้นที่ผิวของไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) พบว่าเมื่อพลร้อยละของเนฟิออน (Nafion percentage, NFP) เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0 ถึง 24 เปอร์เซ็นต์ ส่งผลให้พื้นที่ผิวของไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) เพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยมีลำดับของ NFP ตามการลดลงของค่า ECSA และ u_{Pt} คือ 24 เปอร์เซ็นต์ > 15 เปอร์เซ็นต์ > 0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งบ่งบอกว่าปริมาณเนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ NFP 24 เปอร์เซ็นต์ เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดถ่ายโอนโปรตอนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีดีที่สุด จึงส่งผลให้มีค่า ECSA และ u_{Pt} สูงที่สุด

ที่ NFP 0 เปอร์เซนต์นั้น ไม่มีการเติมแนฟิออนลงในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (มีเฉพาะโคโคซานเท่านั้น) มีค่า ECSA และ u_{Pt} ต่ำที่สุด ผลการทดลองนี้จึงแสดงให้เห็นว่าแนฟิออนและโคโคซานเข้ากันได้ (Compatibility) ณ สภาวะที่ทดสอบนี้ และจำเป็นที่ต้องมีแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้มากขึ้น

ทั้งนี้ในการศึกษานี้ไม่สามารถเพิ่มปริมาณแนฟิออนให้สูงกว่า 24 เปอร์เซนต์ เนื่องจากความหนืดของของผสมที่เพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งทำให้ปืนที่ใช้เตรียมชั้นอิเล็กโทรดอุดตันด้วยเหตุนี้ค่า NFP 24 เปอร์เซนต์ (0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) จึงถือว่าเหมาะสมในการเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 25 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้พบว่าค่า ECSA และ u_{Pt} ของตัวอย่าง Pt/C ที่มี NFP เท่ากับ 24 เปอร์เซนต์ (ตารางที่ 6) มีค่าใกล้เคียงกับตัวอย่าง Pt/C-20-Chi ที่มี NFP เท่ากับ 0 เปอร์เซนต์ (ตารางที่ 9) มากที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้โคโคซานเพียงอย่างเดียว (Pt/C-20-Chi) สามารถช่วยอย่างมากในการเพิ่มพื้นที่ผิวของวอตต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเมื่อเทียบกับการใช้แนฟิออนเพียงอย่างเดียว (Pt/C)

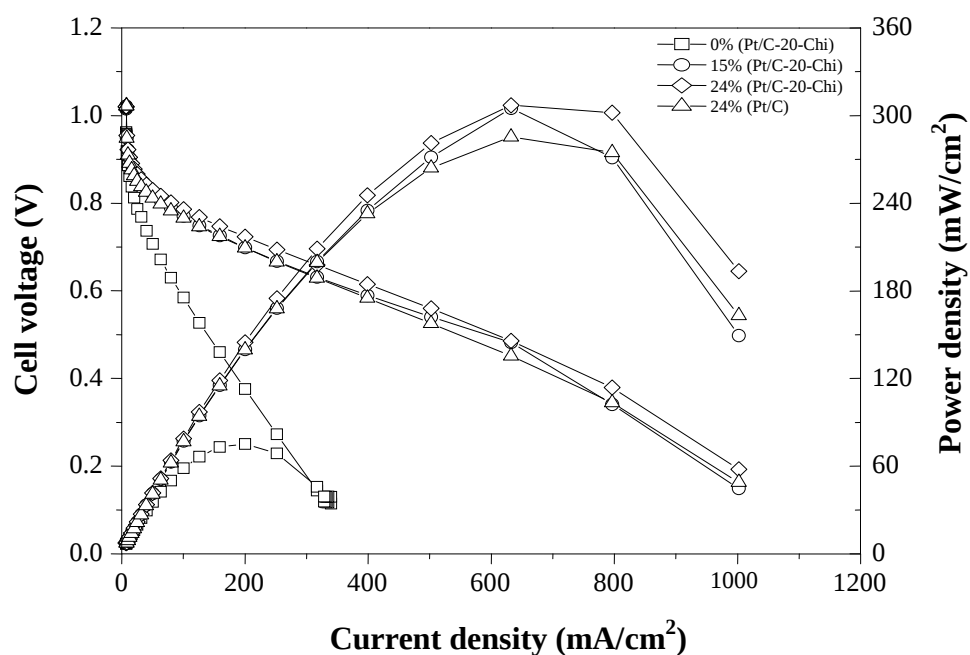
ตารางที่ 9 พื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ECSA) และค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization, u_{Pt}) ของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

NFP (เปอร์เซ็นต์)	ECSA (ตารางเมตรต่อกรัมของ แพลทินัม)	u_{Pt} (เปอร์เซ็นต์)
0	29.79	28.69
15	31.90	30.71
24	52.19	50.25

3.2 สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง

ภาพที่ 26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ห่อหุ้มด้วยไคโตซานที่สัดส่วนอิพิคลอโรไฮโดรินต่อไคโตซานเท่ากับ 20:1 (Pt/C-20-Chi) ที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage, NFP) ตั้งแต่ 0–24 เปอร์เซ็นต์ เปรียบเทียบกับตัวอย่างคาร์บอนแบล็กที่ไม่ห่อหุ้มด้วยไคโตซาน (Pt/C) โดยมี NFP เท่ากับ 24 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสภาวะทดสอบคือ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสและความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบตัวอย่าง Pt/C-20-Chi ที่ NFP ตั้งแต่ 0–24 เปอร์เซ็นต์ พบว่าเมื่อปริมาณแนฟิออนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตัวอย่าง Pt/C-20-Chi ที่ NFP 24 เปอร์เซ็นต์ให้ผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุดสอดคล้องกับผลความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน (ดังตารางที่ 10 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์) บ่งบอกว่าการเพิ่มแนฟิออนทำให้เกิดการถ่ายโอนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น (มะลิ, 2555)

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่าง Pt/C-20-Chi และ Pt/C พบว่าตัวอย่าง Pt/C ที่มีปริมาณแนฟิออนที่ NFP เท่ากับ 24 เปอร์เซ็นต์ ให้ผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงต่ำกว่า Pt/C-20-Chi ที่มีปริมาณแนฟิออนที่ NFP เท่ากับ 15 และ 24 เปอร์เซ็นต์ (ดังตารางที่ 10 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์) สอดคล้องกับผล i_0 จะเห็นว่าการใช้ Pt/C-20-Chi เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทน Pt/C ช่วยลดการใช้แนฟิออนลงได้และยังให้ผล ECSA และ Pt utilization ดีกว่า Pt/C



ภาพที่ 26 กราฟโพลาริเซชันและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของตัวอย่างคาร์บอนแบล็ก
ที่เปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 10 พารามิเตอร์ที่ได้จากเส้นโค้งโพลาริเซชัน ($R^2 > 0.99$) ที่สภาวะการทดสอบต่างๆ

NFP (เปอร์เซ็นต์)/ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ใช้	ความหนาแน่น กระแสที่ 0.7 โวลต์ (มิลลิแอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)	i_0 ($\times 10^{-3}$ มิลลิ แอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)	b (มิลลิโวลต์ต่อ เดเคด)	R_{ohm} (โอห์มต่อตาราง เซนติเมตร)
0 (Pt/C-20-Chi)	53.0	4.50	46.80	1.79
15 (Pt/C-20-Chi)	198.0	6.50	40.19	0.44
24 (Pt/C-20-Chi)	240.6	8.12	38.90	0.45
24 (Pt/C)	196.7	5.40	41.99	0.44

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการทดสอบขนาดมวลโมเลกุลของไคโตซานเพื่อใช้ในการเตรียมคาร์บอนแบล็กที่มีแพลทินัมเกาะอยู่โดยห่อหุ้มด้วยไคโตซาน จากการวัดพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าขนาดมวลโมเลกุลของไคโตซานเท่ากับ 20,000 กรัมต่อโมล ให้ผลพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสูงที่สุดเมื่อเทียบกับมวลโมเลกุลขนาดใหญ่ จากนั้นทำการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานขนาดมวลโมเลกุลดังกล่าวโดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานในการห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กๆ พบว่าสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานเท่ากับ 20:1 (Pt/C-20-Chi) ให้ผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงดีที่สุดในสภาวะการทดสอบที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ความชื้นสัมพัทธ์นี้ทำให้การสูญเสียไอน้ำลดลงในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 90 องศาเซลเซียสส่งผลให้สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น นอกจากนี้ที่ค่าพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและค่าการใช้แพลทินัม (Pt utilization) มีค่าสูงที่สุดเมื่อสัดส่วนอีพิกลอโรไฮดรินต่อไคโตซานเท่ากับ 20:1 (Pt/C-20-Chi) การทดสอบสมบัติทางความร้อนบ่งบอกว่าห่อหุ้มคาร์บอนแบล็กด้วยไคโตซานโดยใช้อีพิกลอโรไฮดรินเป็นสารเชื่อมขวางนั้นเพิ่มสมบัติความคงทนต่อความร้อนเล็กน้อย ความเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะทดสอบที่ดีที่สุด (40 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์) ที่เตรียมจาก Pt/C-20-Chi สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริงเป็นระยะเวลาการทดสอบนานกว่า 30 ชั่วโมง นอกจากนี้สำหรับตัวอย่าง Pt/C-20-Chi พบว่าร้อยละของแพลทินัม 24 เปอร์เซ็นต์ ให้ผลสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุดและสอดคล้องกับผลพื้นที่ผิวว่องไวต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและ Pt utilization สูงที่สุด

ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาปริมาณแพลทินัม (Pt loading) ในการเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเพื่อเป็นข้อมูลเชิงลึกไว้สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมได้จริง (ในงานวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษาปริมาณแพลทินัม (Pt loading))

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- ปัทมาภรณ์ และ ภาวดี. 2550. ไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง พลังงานทางเลือกใหม่สำหรับวันพรุ่งนี้. **Energy Today**. 5: 78-80.
- ปิยบุตร วานิชพงษ์พันธุ์. 2544. ไคติน-ไคโตซาน. **เรื่องน่ารู้ไคติน-ไคโตซาน**. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC), กรุงเทพฯ.
- มะลิ หุ่นสม. 2555. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอมและการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า PEM fuel and **Electrochemical analysis**. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.
- สวितรี ระวังพิษ. 2549. เซลล์เชื้อเพลิง แหล่งพลังงานแห่งโลกอนาคต. **Engineering Today**. 4: 52-56.
- สุทธิเวช ต.แสงจันทร์. 2550. พลังงานสะอาดเพื่อสิ่งแวดล้อม. **วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ**. 55: 18-21.
- Anderson, R., M. Blanco, X. Bi and D.P. Wilkinson. 2012. Anode Water Removal and Cathode Gas Diffusion Layer Flooding in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. **International Journal of Hydrogen Energy** 37 (21): 16093-16103.
- Béléké, A.B., K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe. 2007. Gas Diffusion Electrodes Containing Sulfonated Polyether Ionomers for Pefcs. **Electrochimica Acta** 53 (4): 1972-1978.
- Calvillo, L., M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner and M.J. Lázaro. 2011. Synthesis and Performance of Platinum Supported on Ordered Mesoporous Carbons as Catalyst for Pem Fuel Cells: Effect of the Surface Chemistry of the Support. **International Journal of Hydrogen Energy** 36 (16): 9805-9814.

- Coelho, T.C., R. Laus, A.S. Mangrich, V.T.d. Fávere and M.C.M. Laranjeira. 2007. Effect of Heparin Coating on Epichlorohydrin Cross-Linked Chitosan Microspheres on the Adsorption of Copper (Ii) Ions. **Reactive and Functional Polymers** 67 (5): 468-475.
- Cooper, K.R. 2009. In Situ Pem Fuel Cell Electrochemical Surface Area & Catalyst Utilization Measurement, pp. 28-30. **Fuel Cell Testing and Monitoring**.
- J. Zhang, Y. Tang, C. Song, Z. Xia, H. Li, H. Wang and J. Zhang. 2008. Pem Fuel Cell Relative Humidity (Rh) and Its Effect on Performance at High Temperatures. **Electrochimica Acta** 53 5315-5321.
- J.Zhang, Y.Tang, C.Song, X. Cheng, J.Zhang and H.Wang. 2007. Pem Fuel Cells Operated at 0% Relative Humidity in the Temperature Range of 23-120 °C. **Electrochimica Acta** 52 (15): 5095-5101.
- Kinoshita, K. and P. Stonehart. 1977. Preparation and Chracterization of Highly Dispersed Electrocatalytic Material, pp. 183-266. *In* J. O. M. B. a. B. E. Conways, eds. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York.
- Knupp, S.L., W. Li, O. Paschos, T.M. Murray, J. Snyder and P. Haldar. 2008. The Effect of Experimental Parameters on the Synthesis of Carbon Nanotube/Nanofiber Supported Platinum by Polyol Processing Techniques. **Carbon** 46 (10): 1276-1284.
- Krishnamurthy, B. and S. Deepalochani. 2009. Performance of Platinum Black and Supported Platinum Catalysts in a Direct Methanol Fuel Cell. **International Journal of Electrochemical Science** 4 386-395.
- Litster, S. and G. McLean. 2004. Pem Fuel Cell Electrodes. **Journal of Power Sources** 130 (1-2): 61-76.

- Manso, A.P., F.F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano and M. Garmendia Mujika. 2012. Influence of Geometric Parameters of the Flow Fields on the Performance of a Pem Fuel Cell. A Review. **International Journal of Hydrogen Energy** 37 (20): 15256-15287.
- Mehta, V. and J.S. Cooper. 2003. Review and Analysis of Pem Fuel Cell Design and Manufacturing. **Journal of Power Sources** 114 (1): 32-53.
- Mizuhata, H., S.-i. Nakao and T. Yamaguchi. 2004. Morphological Control of Pemfc Electrode by Graft Polymerization of Polymer Electrolyte onto Platinum-Supported Carbon Black. **Journal of Power Sources** 138 (1-2): 25-30.
- Pacios, I.E., M.J. Molina, M.R. Gómez-Antón and I.F. Piérola. 2007. Correlation of Swelling and Crosslinking Density with the Composition of the Reacting Mixture Employed in Radical Crosslinking Copolymerization. **Journal of Applied Polymer Science** 103 (1): 263-269.
- Parrondo, J., F. Mijangos and B. Rambabu. 2010. Platinum/Tin Oxide/Carbon Cathode Catalyst for High Temperature Pem Fuel Cell. **Journal of Power Sources** 195 (13): 3977-3983.
- Passalacqua, E., F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi. 2001. Nafion Content in the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Effects on Structure and Performance. **Electrochimica Acta** 46 799-805.
- Passos, R.R., V.A. Paganin and E.A. Ticianelli. 2006. Studies of the Performance of Pem Fuel Cell Cathodes with the Catalyst Layer Directly Applied on Nafion Membranes. **Electrochimica Acta** 51 (25): 5239-5245.
- Phompan, W. and N. Hansupalak. 2011. Improvement of Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Performance Using Platinum-Loaded Carbon Black Entrapped in Crosslinked Chitosan. **Journal of Power Sources** 196 (1): 147-152.

- Pieróg, M., M. Gierszewska-Drużyńska and J. Ostrowska-Czubenko. 2009. Effect of Ionic Crosslinking Agents on Swelling Behaviour of Chitosan Hydrogel Membranes. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives XIV**
- Pourcelly, G. 2010. Membranes for Low and Medium Temperature Fuel Cells. State-of-the-Art and New Trends. **Petroleum Chemistry** 51 (7): 480-491.
- Pozio, A., M.-D. Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini and L. Giorgi. 2002. Comparison of High Surface Pt/C Catalysts by Cyclic Voltammetry. 105 13-19.
- Schmittinger, W. and A. Vahidi. 2008. A Review of the Main Parameters Influencing Long-Term Performance and Durability of Pem Fuel Cells. **Journal of Power Sources** 180 1-14.
- Spiegel, C.S. (2007) **Designing & Building Fuel Cells**, McGraw-Hill, USA.
- Tsubokawa, N., K. Fujiki and Y. Sone. 1992. Functionalization of Carbon Black by Surface Grafting of Polymers. **Progress in Polymer Science** 17 (3): 417-470.
- Wan, Y., K.A.M. Creber, B. Peppley and V.T. Bui. 2003. Ionic Conductivity and Related Properties of Crosslinked Chitosan Membranes. **Journal of Applied Polymer Science** 89 306-317.
- Wang, D., S. Lu, Y. Xiang and S.P. Jiang. 2011a. Self-Assembly of Hpw on Pt/C Nanoparticles with Enhanced Electrocatalysis Activity for Fuel Cell Applications. **Applied Catalysis B: Environmental** 103 (3-4): 311-317.
- Wang, M.-x., F. Xu, Q. Liu, H.-f. Sun, R.-h. Cheng, H. He, E.A. Stach and J. Xie. 2011b. Enhancing the Catalytic Performance of Pt/C Catalysts Using Steam-Etched Carbon Blacks as a Catalyst Support. **Carbon** 49 (1): 256-265.

- Wang, M., K. Woo and D. Kim. 2006. Preparation of Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes by Hydrothermal Method. **Energy Conversion and Management** 47 3235-3240.
- Weissmann, M., S. Baranton, J.-M. Clacens and C. Coutanceau. 2010. Modification of Hydrophobic/Hydrophilic Properties of Vulcan Xc72 Carbon Powder by Grafting of Trifluoromethylphenyl and Phenylsulfonic Acid Groups. **Carbon** 48 (10): 2755-2764.
- Wu, F.-C., T.-Y. Chen, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang and T.-L. Lin. 2006. Catalyst Improvement of Utilization for Direct Methanol Fuel Cell Using Silane Coupling Agents. **Electrochemical and Solid-State Letters** 9 (12): A549-A551.
- Yuan, X.-Z. and H. Wang 2008. Pem Fuel Cell Fundamentals, *In* J. Zhang, eds. **Pem Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications**. Springer, London.
- Zhang, J. (2008) **Pem Fuel Cells Fundamental**, *In* X.-z. Yuan and H. Wang (Eds.), PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications, Springer, Canada.

ภาคผนวก

การคำนวณ

1. การคำนวณจำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่

จำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt} , มิลลิคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร)

$$q_{Pt} = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} i dE$$

โดยที่ v คือ อัตราเร็วการสแกน (Scan rate) และ i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

2. การคำนวณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

โดยที่ Chemical surface area หรือ CSA คือ พื้นที่ผิวทั้งหมด (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม) คำนวณได้จาก

$$CSA = \frac{6 \times 10^4}{\rho \times d}$$

โดยที่ d คือ ขนาดอนุภาคแพลทินัมเฉลี่ย (นาโนเมตร) โดยสามารถหาได้จากเทคนิค TEM (2.7 นาโนเมตร) และ ρ คือความหนาแน่นของแพลทินัม (21.4 กรัมต่อตารางเซนติเมตร)

3. การคำนวณปริมาณแนฟิออนที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในเทอมของ NFP

$$NFP = \frac{w_1}{w_2} \times 100$$

โดยที่ w_1 คือ ปริมาณแนฟิออน (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) และ w_2 คือ ผลรวมของแนฟิออน Pt/C และไคโตซานในสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ Catalyst ink solution (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

ตารางผนวกที่ 1 จำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt}) ที่เตรียมจากตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯ เมื่อเปลี่ยนแปลงขนาดมวลโมเลกุลโพลีโธซาน

ตัวอย่าง	q_{Pt} (มิลลิคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
Pt/C-low-Chi	36.36
Pt/C-high-Chi	-
Pt/C	16.30

ตารางผนวกที่ 2 จำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt}) ที่เตรียมจากตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯ เมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอีพิกลอร์ไฮไดรินต่อโพลีโธซาน

ตัวอย่าง	q_{Pt} (มิลลิคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
Pt/C-0-Chi	17.26
Pt/C-20-Chi	37.32
Pt/C-35-Chi	16.55
Pt/C-60-Chi	11.69
Pt/C	19.83

ตารางผนวกที่ 3 จำนวนประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดต่อพื้นที่ (q_{Pt}) ที่เตรียมจากตัวอย่างคาร์บอนแบล็กฯ เมื่อเปลี่ยนแปลงผลร้อยละของแนฟิออน

NFP (เปอร์เซ็นต์)	q_{Pt} (มิลลิคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
0	20.65
15	22.11
24	36.17

ตารางผนวกที่ 4 การคำนวณผลร้อยละของแนฟิออน (Nafion percentage; NFP) ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

NFP (เปอร์เซ็นต์)	w_1 (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)	w_2 (มิลลิกรัมต่อตาราง เซนติเมตร)
0	0.00	1.04
15	0.26	1.43
24	0.40	1.25

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นายกิตติทัต โตดาภักดิ์
เกิดวันที่	18 กรกฎาคม 2529
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดอุบลราชธานี
ประวัติการศึกษา	วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ตำแหน่งปัจจุบัน	นิสิตปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	โครงการเสริมสร้างศักยภาพนิสิตสู่สากล กองวิเทศสัมพันธ์ และคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2556) ทุนอุดหนุนการวิจัยประเภทบัณฑิตศึกษา สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (พ.ศ. 2556)