



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินั่มที่มีต่อ
ความสามารถในการทำปฏิกิริยา และต่อการถูกครอบคลุม
โดยสปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิง
ชนิดแลกเปลี่ยนโปรตอน

โดย ดร.ณัฐพล ลิ้มจิระจรัส

พฤษภาคม พ.ศ. 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อ
ความสามารถในการทำปฏิกิริยา และต่อการถูกครอบคลุมโดยสปีชีส์ที่มี
ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแลกเปลี่ยนโปรตอน

ดร.ณัฐพล ลิ้มจิระจรัส สถาบันเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และ สถาบันเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยการศึกษาผลกระทบของขนาดของอนุภาคพลาสติกที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยา และต่อการถูกครอบคลุมโดยสปิชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแลกเปลี่ยนโปรตอนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยการสนับสนุนจากบุคคล และหน่วยงานต่างๆ ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสถาบันเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่นที่ได้ให้การสนับสนุนทุนวิจัยโครงการนี้ ภายใต้สัญญาเลขที่ TRG5380009

ผู้วิจัยขอขอบคุณนักวิจัยที่ปรึกษาของโครงการ รศ.ดร.วิษณุ มีอยู่ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร ที่ได้ให้คำแนะนำ คำปรึกษา งานวิจัยในโครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบคุณบุคลากรจากหน่วยงานต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ฝ่ายวิชาการของ สกว.ที่ได้ให้คำแนะนำด้านงานเอกสารและระเบียบต่างๆในการศึกษา และดำเนินโครงการวิจัยนี้

ดร. ณัฐพล ลิ้มจิระจรัส
ผู้วิจัยโครงการ

Abstract

Project Code : TRG5380009

Project Title : Investigation of Pt Particle-size Effect on Catalyst Activity and Coverage of Oxygen-containing Species in Polymer Electrolyte Fuel Cells

**Investigator : NUTTAPOL LIMJEERAJARUS, Ph.D.
THAI-NICHI INSTITUTE OF TECHNOLOGY**

E-mail Address : nuttapol@tni.ac.th

Project Period : 2 years (June 2010 – May 2012)

The effect of Pt particle size on catalyst oxygen reduction reaction (ORR) activity is one of the most important phenomena needed to be studied in order to determine optimum Pt sizes in polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. The use of optimum Pt sizes ensures the efficient use of such expensive noble metal, while maintains the performance required for PEFC applications. This research aims to investigate the Pt-particle size effect in gas-phase PEFC membrane electrode assemblies (MEAs), which are prepared with different Pt particle sizes ranging from 2–8 nm. The ORR activity is observed to be almost constant at each cell temperature ranging from 25–80 °C, regardless of the Pt particle size. In addition, from stripping voltammetry (SV), the dependence of quantity of oxygen-containing species adsorbed on the Pt surface on potential and relative humidity is identical for all particle sizes. This implies that there is no change in electronic properties of Pt surface due to the size variation, and thus there is no Pt particle-size effect on ORR activity for the particle sizes of 2–8 nm. This finding is in concurrence with the results reported in previous study, which was conducted in liquid-phase PEFC MEAs using EC–NMR technique. As a result, this key finding suggests that the optimum Pt particle size for PEFC applications is the size prepared as small as possible to obtain the advantage of the high specific surface area while maintain the same performance, which results in the reduction in production cost.

Keywords : Catalyst Activity, Particle-size, PEFC, Oxygen-containing Species

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5380009

ชื่อโครงการ: การศึกษาผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อ
ความสามารถในการทำปฏิกิริยา และต่อการถูกครอบคลุมโดยสปีชีส์ที่มี
ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแลกเปลี่ยนโปรตอน

ชื่อนักวิจัย: ดร. ณัฐพล ลิ้มจิระจรัส สถาบันเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น

E-mail Address : nuttapol@tni.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี (มิถุนายน พ.ศ. 2553 – พฤษภาคม พ.ศ. 2555)

ผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาเป็นปรากฏการณ์หนึ่งที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการศึกษาหาขนาดอนุภาคแพลตตินัมที่เหมาะสมเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยการใช้นาโนอนุภาคที่เหมาะสมจะทำให้สามารถใช้โลหะมีสกุลที่มีราคาแพงอย่างแพลตตินัมได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขณะที่ยังคงรักษาไว้ซึ่งสมรรถนะที่ต้องการสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฯ งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินัมในเซลล์เชื้อเพลิงในระบบวฏภาคก๊าซ ซึ่งถูกเตรียมจากอนุภาคนาโนขนาดต่างๆตั้งแต่ 2–8 nm ผลการศึกษาพบว่าความสามารถในการทำปฏิกิริยามีค่าคงที่สำหรับอนุภาคนาโนเซลล์ต่างๆตั้งแต่ 25–40 °C โดยไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคแพลตตินัม นอกจากนี้ จากการทดลองด้วยเทคนิค Stripping voltammetry พบว่าแนวโน้มของปริมาณของสปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคแพลตตินัม ที่มีต่อความต่างศักย์ไฟฟ้า และความชื้นสัมพัทธ์ของเซลล์เป็นไปในแนวทางเดียวกันสำหรับอนุภาคนาโนทุกขนาด ผลวิจัยนี้แสดงเป็นนัยว่าคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของพื้นผิวของอนุภาคแพลตตินัมไม่เปลี่ยนแปลงตามขนาดของอนุภาค ดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงตามขนาดของอนุภาคนาโนในช่วง 2–8 nm เช่นกัน ซึ่งผลสรุปนี้ก็เป็นที่น่าพอใจเหมือนกับผลงานวิจัยในอดีตซึ่งได้ทำการทดลองในระบบวฏภาคของเหลว โดยใช้เทคนิค EC-NMR ดังนั้นจากผลวิจัยที่ได้รับนี้ สามารถแนะนำได้ว่าขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฯ ก็คือ อนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่จะทำการสังเคราะห์ได้ เพราะจะได้ค่าพื้นผิวจำเพาะสูง ในขณะที่ได้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาคงเดิม ซึ่งส่งผลให้สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาได้

คำหลัก : ความสามารถในการทำปฏิกิริยา, ขนาดของอนุภาค, เซลล์เชื้อเพลิงชนิด
เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน, สปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ

เนื้อหาทางวิจัย

1. บทนำ (Introduction)

ในปัจจุบันการวิจัยด้านพลังงานทางเลือกใหม่ที่สามารถลดการพึ่งพาการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น น้ำมัน และ ก๊าซธรรมชาติ อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อน กำลังเป็นที่สนใจกันอย่างกว้างขวางในระดับนานาชาติ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) or Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEFCs) เป็นอุปกรณ์อีกชนิดหนึ่งที่ถูกพิจารณาว่า มีศักยภาพสูงที่จะใช้เป็นแหล่งพลังงานชนิดใหม่เพื่อใช้สำหรับรถยนต์ในอนาคต ใช้เป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าแบบพกพา และแบบติดตั้งขนาดกลางและขนาดเล็ก ทั้งนี้เนื่องจาก PEFCs มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตพลังงานไฟฟ้า แต่ก่อให้เกิดมลภาวะเพียงเล็กน้อย และมีขนาดกะทัดรัด

อย่างไรก็ตามในปัจจุบันการนำเอา PEFCs มาประยุกต์ใช้จริงในรถยนต์ และอุปกรณ์ต่างๆดังกล่าวยังคงมีอุปสรรคสำคัญอยู่ 2 ประการ คือ ประการแรกราคาของ PEFCs ยังคงสูงเกินกว่าที่จะแข่งขันกับแหล่งพลังงานเครื่องยนต์แบบปกติ ประการที่สอง PEFCs ในปัจจุบันยังต้องการการพัฒนาเพื่อให้ PEMFCs มีสมรรถนะสูงเพิ่มขึ้นเพียงพอกับความต้องการในการนำไปใช้จริงในรถยนต์ ดังนั้นงานวิจัยที่ศึกษาองค์ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับการแก้ไขอุปสรรคดังกล่าวจึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่งที่จะทำให้ PEMFCs สามารถนำมาใช้ได้จริงในชีวิตประจำวัน

การพัฒนาความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity) ที่ใช้ใน PEFCs (โดยทั่วไปหมายถึง Pt) เป็นแนวทางหนึ่งที่สำคัญในการแก้ปัญหาลดต้นทุนการผลิตขึ้นซึ่งมีราคาแพงที่จำเป็นต้องใช้ใน PEFCs และนอกจากนี้ยังตอบสนองต่อความต้องการของอุตสาหกรรมรถยนต์ที่ต้องการ PEFCs ที่มีสมรรถนะสูงได้อีกทางหนึ่งด้วย

จากการค้นคว้างานวิจัยในอดีตพบว่าการเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจสามารถทำได้โดยการพัฒนาอนุภาคของแพลตตินัมที่มีขนาดเหมาะสม และลดการถูกทำให้เสื่อมสภาพของแพลตตินัม จากการถูกรวมโดยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ ดังนั้นงานวิจัยที่ศึกษาถึงผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยา และการถูกรวมโดยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ ใน PEFC MEAs ในระบบวัฏภาคก๊าซ จึงเป็นเรื่องที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาสมรรถนะของ PEFCs ให้สูงขึ้นเพื่อการนำไปใช้งานได้จริง

2. งานวิจัยในอดีต (Previous Study)

จากการค้นคว้างานวิจัยในอดีต พบว่าได้มีการวิจัยหลายชิ้น ที่ศึกษาหาผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของแพลตตินัมบนอิเล็กโทรดในระบบวัฏภาคของเหลวต่างๆ (Liquid-phase systems) อย่างไรก็ตาม เซลล์เชื้อเพลิง

ที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้จริงในรถยนต์ โทรศัพท์มือถือ หรือโน้ตบุ๊กนั้น ทำงานภายใต้ระบบวฏภาค ก๊าซ ซึ่งมีลักษณะเชิงกายภาพ เช่น วฏภาคของโพลีเมอร์ และการฟอร์ม three-phase boundary ที่แตกต่างกับระบบวฏภาคของเหลวมาก ดังนั้นการศึกษาผลกระทบของขนาดอนุภาค แพลตตินัมในระบบวฏภาคก๊าซจึงมีความสำคัญมากในการพัฒนาสมรรถนะของ PEFCs ให้สามารถนำไปใช้งานได้จริง

สำหรับงานวิจัยในอดีตที่ทดลองในวฏภาคของเหลวนั้น Bregoli ¹ ได้รายงานว่าการสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดตั้งแต่ 2–12 nm ในสารละลาย H_3PO_4 ลดลงเมื่อขนาดอนุภาคแพลตตินัมเล็กลง ผลกระทบในทำนองคล้ายคลึงกันนี้ ถูก รายงานสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ระบบในสารละลาย H_2SO_4 และ $HClO_4$ ^{2, 3} นอกจากนี้ Durand และคณะ ⁴ ได้ทดสอบโดยใช้เทคนิค Rotating Disk Electrode (RDE) ในสารละลาย และยืนยันผลว่า ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของแพลตตินัลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่ออนุภาค มีขนาดเล็กลงจาก 10 nm ถึง 2.5 nm อย่างไรก็ตามงานวิจัยเมื่อเร็ว ๆ นี้ ซึ่งได้รับการยอมรับอย่าง มากของ Yano และคณะ ⁵ ได้แสดงผลที่แตกต่างออกไป กล่าวคือไม่มีผลกระทบของขนาดของ อนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ โดย Yano ได้ ทดลองโดยใช้ Pt/C catalyst บน Channel flow double electrode (CFDE) ภายใต้สารละลาย $HClO_4$ ทั้งนี้ Yano อธิบายว่า เพราะจากการใช้ electrochemical nuclear magnetic reso- nance spectroscopy (EC-NMR) คุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของพื้นผิวของอนุภาคไม่มีการ เปลี่ยนแม้ว่าขนาดของอนุภาคจะเปลี่ยนแปลงไป

ดังนั้นเพื่อที่จะไขข้อขัดแย้งดังกล่าว งานวิจัยชิ้นนี้จึงมุ่งศึกษาผลกระทบของขนาดของ อนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ในระบบวฏ ภาคก๊าซ โดยทดสอบอนุภาคขนาด 2–8 nm โดยใช้เทคนิค Stripping Voltammetry ในการวัด การเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของพื้นผิวของอนุภาค ทั้งนี้เพราะงานวิจัยในอดีต ^{6–12} ได้รายงานว่า ปรากฏการณ์หนึ่งที่สำคัญที่ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของ แพลตตินัลดลงคือ การที่พื้นผิวของแพลตตินัมถูกครอบคลุมด้วยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็น ส่วนประกอบ (Coverage of adsorbed oxygen-containing species) ซึ่งปริมาณการถูก ครอบคลุมนั้นจะแปรเปลี่ยนตามคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของพื้นผิวของอนุภาคแพลตตินัม โดยทำให้โมเลกุลของก๊าซออกซิเจน O_2 ไม่สามารถเข้าถึงบริเวณพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งก็ คือ บริเวณที่มีสามวฏภาคบนผิวของอนุภาคแพลตตินัม (Three-phase boundary) จึงทำให้ไม่เกิด การทำปฏิกิริยา

ดังนั้นงานวิจัยที่ศึกษาถึงผลกระทบของขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่มีต่อ ความสามารถในการทำปฏิกิริยา และการถูกครอบคลุมโดยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็น ส่วนประกอบ ใน PEFC MEAs ในระบบวฏภาคก๊าซ ซึ่งถูกนำเสนอเพื่อทำการวิจัยเป็นครั้งแรก โดยงานวิจัยนี้ จึงเป็นเรื่องการศึกษาที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาสมรรถนะของ PEFCs เพื่อการนำไปใช้งานได้จริง

3. การทดลอง (Experimental)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ทั้ง 3 ขนาด คือ 2.1, 4.5, และ 7.9 nm ซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 1 ได้ถูกนำมาใช้เตรียม catalyst ink เพื่อทำ catalyst layer ของ PEFC MEAs Catalyst ink จะถูกเตรียมด้วยส่วนผสม และวิธีการต่างๆ ตามที่ได้ระบุไว้ในผลงานของผู้ขอรับทุนที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติในอดีต⁹ จากนั้น Catalyst ink จะถูกพิมพ์ (Screen-printing method) บน diffusion backing (diffusion layer and Teflon-coated carbon paper) เพื่อผลิต Catalyst electrodes ที่มีพื้นที่ผิว 5 cm² จากนั้นนำเอา Catalyst electrodes ที่ได้ พร้อมกับ Electrolyte ที่ได้รับการล้างสารประกอบชีวภาพออกแล้ว (Organic impurity removal) ด้วย HNO₃ 1 M มาทำการประกอบ MEA ด้วยวิธี Hot-pressing ที่ 2 MPa 130 °C เป็นเวลา 1 นาที ซึ่งแต่ละ MEA จะผลิตขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดของอนุภาคแตกต่างกัน จากนั้นจึงประกอบ MEA ลงในรังของเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดลอง

Catalyst	Particle size* (nm)	Pt/C ratio (wt%)	Specific surface area (m ² /g-Pt)
TEC10E50E	2.1	46.5	132.2
TEC10E50E-HT	4.5	50.6	75.9
TEC10E70TPM-HT	7.9	70.1	55.4

* ข้อมูลได้จากบริษัท Tanaka Kikinzoku วัดโดยใช้ laser beam analyzer

ทำการทดสอบสมรรถนะของ PEMFC MEAs ที่ผลิตขึ้น โดยก๊าซไฮโดเจน H₂ และก๊าซออกซิเจน O₂ จะถูกส่งไปยังขั้ว Anode และ Cathode ด้วยอัตราการไหล 100 และ 500 ml./min ตามลำดับ ก๊าซทั้งสองจะถูกทำให้ชื้นด้วย bubbler จนมีความชื้นสัมพัทธ์ที่ 90%RH จากนั้นใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า Potentio/galvanostat ทำการวัดสมรรถนะการผลิตไฟฟ้า I-V performance test, การสูญเสียจากความต้านทานทางไฟฟ้าของ MEAs ซึ่งอุปกรณ์ unit cell ที่ใช้ทดลองสามารถวัดค่า R ได้แบบ real time รูปที่ 1 แสดงภาพของ unit cell ทดสอบสมรรถนะของ PEFC MEA ที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งรวม potentio/galvanostat อยู่ด้วย

การทดลองทั้งหมดจะถูกทดสอบเมื่อระบบมีอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่ 25, 40, 60, และ 80°C จากนั้นวิธี Cyclic voltammetry ได้ถูกนำมาใช้เพื่อที่จะวัดค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาได้จริง (Pt utilization, U_{Pt}) และ วิธี Stripping voltammetry ได้ถูกนำมาใช้เพื่อที่จะวัดการถูกครอบคลุมโดยสปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ (Q_{ox}) โดยการทดลองทั้งสองถูกกระทำภายใต้สภาวะการทดลองเดียวกันกับการวัด I-V performance เพียงแต่เปลี่ยนจากการให้ O₂ ที่ Cathode เป็น N₂ แทน และใช้ Sweep rate เท่ากับ 20 mV/s และทดสอบที่ Cell tem-

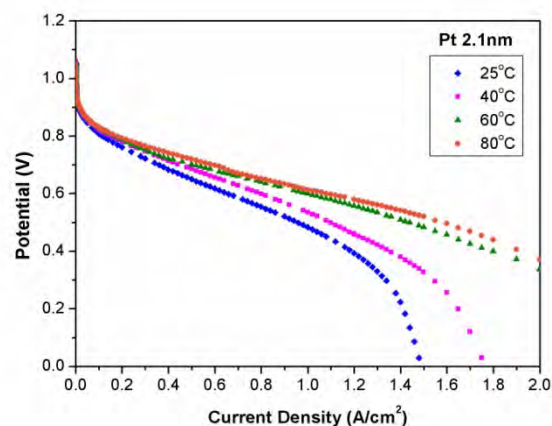
perature 40°C ซึ่งเป็น standard temperature ในการหา electrochemical surface area (ESA) และสำหรับ SV จะถูกทดสอบที่ความชื้นสัมพัทธ์ของเซลล์ต่างๆ ตั้งแต่ 20–90 %RH



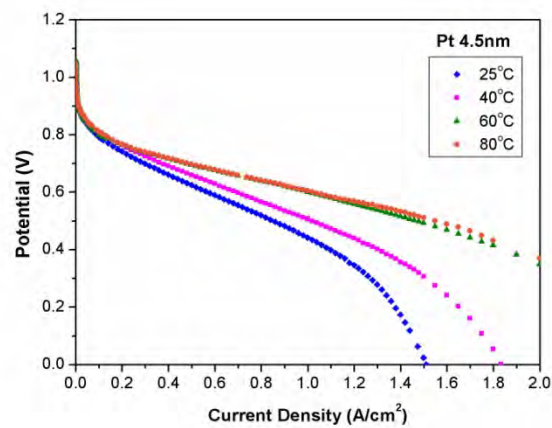
รูปที่ 1 Unit cell ที่ใช้ในการทดสอบสมรรถนะของ PEFC MEAs ที่ผลิตขึ้น (หมายเหตุ cell holder ที่แสดงในรูปเป็น cell holder สำหรับ เซลล์ขนาด 45 cm² แต่ cell holder ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นขนาด 5 cm²)

4. ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง (Results & Discussion)

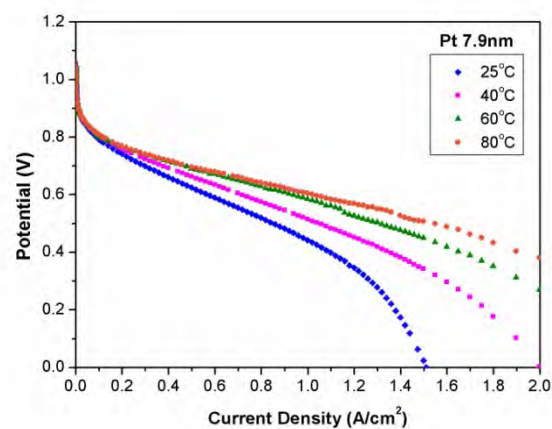
ผลของ I-V performance test ของ PEFC MEAs ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่างๆ ณ อุณหภูมิต่างๆถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2a-c ซึ่งจะเห็นได้ว่า สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะสูงขึ้นเมื่อทำงานที่อุณหภูมิเซลล์สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการที่มีอัตราการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น



(a)

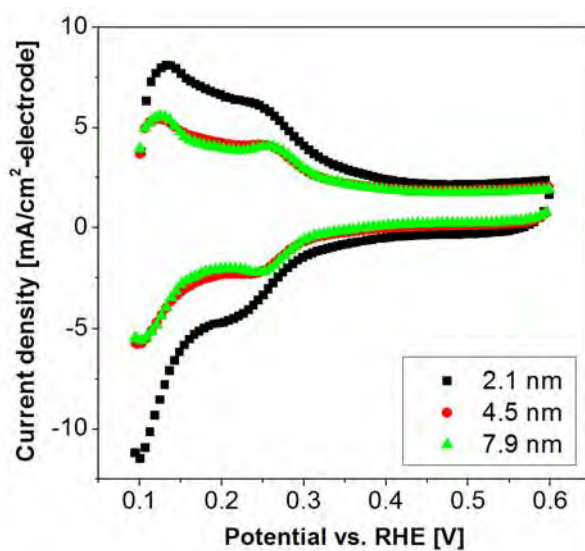


(b)



(c)

รูปที่ 2 I-V performance curve ณ อุณหภูมิเซลล์ต่างๆของ PEFC MEAs ที่ผลิตขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมขนาด a) 2.1 nm, b) 4.5 nm, และ c) 7.9 nm



รูปที่ 3 Cyclic voltammograms ของ PEFC MEAs ที่ผลิตขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมขนาดต่างๆ

จากนั้นวิธี Cyclic voltammetry ได้ถูกนำมาใช้เพื่อที่จะวัดค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาได้จริง (Pt utilization, U_{Pt}) และ วิธี Stripping voltammetry ได้ถูกนำมาใช้เพื่อที่จะวัดการถูกครอบคลุมโดยสปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ (Q_{ox}) โดยการทดลองทั้งสองถูกกระทำภายใต้สภาวะการทดลองเดียวกับการวัด I-V performance เพียงแต่เปลี่ยนจากการให้ O_2 ที่ Cathode เป็น N_2 แทน และทดสอบที่ Cell temperature $40^\circ C$ ซึ่งเป็น standard temperature ในการหา electrochemical surface area (ESA)

รูปที่ แสดงผลการทดลองที่ได้จาก Cyclic voltammetry สำหรับ PEFC MEAs ที่ผลิตขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่างๆ โดยสามารถหาค่า ESA ($cm^2-Pt/cm^2-electrode$) ได้จากสมการ (1)

$$ESA = Q_H / Q_{Pt} \quad (1)$$

โดยที่ Q_H คือปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการ H_2 adsorption ซึ่งหาได้โดยการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟในช่วง H_2 adsorption area ส่วนที่ Q_{Pt} คือปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการ oxidation ของไฮโดรเจนบน polycrystalline แพลตตินั่มผิวเรียบ ซึ่งจากงานวิจัยในอดีต³ Q_{Pt} มีค่าเท่ากับ $210 C/cm^2-Pt$

จากนั้นจะสามารถหาค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาได้จริงได้จากสมการ (2)

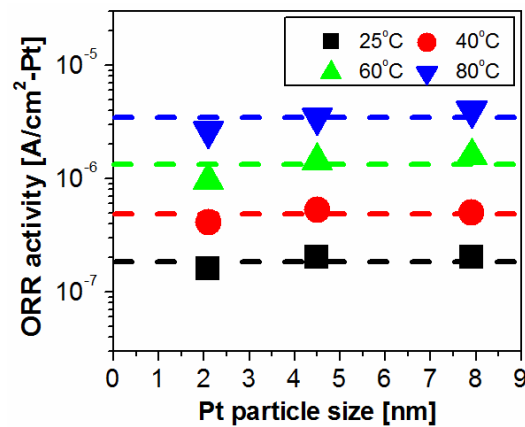
$$U_{Pt} = \frac{ESA}{S \times A_s} \times 100 \quad (2)$$

โดยที่ S คือ Catalyst loading ($g/cm^2-electrode$) และ A_s คือพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินั่ม (cm^2-Pt/g) ซึ่งทราบค่าได้จาก **Error! Reference source not found.** ซึ่งจะช่วยให้ได้ผลการทดลองการหาค่า ESA และค่า U_{Pt} ของ PEFC MEAs ต่างๆ ดังตารางที่ 2

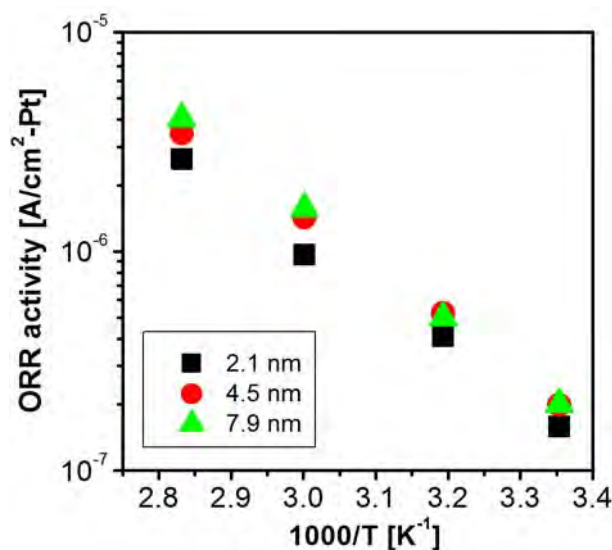
ตารางที่ 2 ค่า ESA และค่า U_{Pt} ของ PEFC MEAs ที่ประกอบขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่างๆ

Pt Particle size (nm)	2.1	4.5	7.9
Parameters			
Pt catalyst loading (S), $mg/cm^2-electrode$	0.41	0.41	0.49
Specific surface area (A_s), m^2-Pt/g	132.2	75.9	55.4
Pt/C mass ratio of the catalyst (m), wt%	46.5	50.6	70.1
Electrochemical surface area (ESA), $cm^2-Pt/cm^2-electrode$	227	132	119
Pt utilization, (U_{Pt})	41.9	42.4	43.8

จากนั้น ทำการคำนวณค่า Activation overpotential ซึ่งได้จากผลของ I-V performance test และ IR loss แล้วพล็อตกับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในหน่วย A/cm^2 -electrode ซึ่งจะทำให้ได้ Tafel plot ซึ่งใช้ในการหาค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา จาก Tafel plot หาค่า Exchange current density ที่มี Tafel slope เท่ากับ $-2.3 \times 2RT/F$ (Langmuir region) ซึ่งค่า Exchange current density (i_0) นี้ก็คือ ค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา มีหน่วยเป็น A/cm^2 -electrode อย่างไรก็ตามเพื่อทำการเปรียบเทียบอย่างถูกต้อง จะต้องหักล้างผลกระทบของพารามิเตอร์ต่างๆทางโครงสร้าง (structural parameters) ของ MEA นั้นนอกจาก i_0 ก่อน ซึ่งทำได้โดยการนำ i_0 หารด้วยพื้นที่ผิวของแพลตตินั่มที่ทำปฏิกิริยาได้จริง (electrochemical surface area (ESA), $\text{cm}^2\text{-Pt}/\text{cm}^2\text{-electrode}$) (ตารางที่ 2) ผลลัพธ์ที่ได้คือค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาที่เป็น reaction parameter จริงๆ ($i_{0, \text{Pt}}$) ซึ่งมีหน่วยเป็น $\text{A}/\text{cm}^2\text{-Pt}$



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยากับขนาดของอนุภาคแพลตตินั่มที่อุณหภูมิเซลล์ต่างๆ



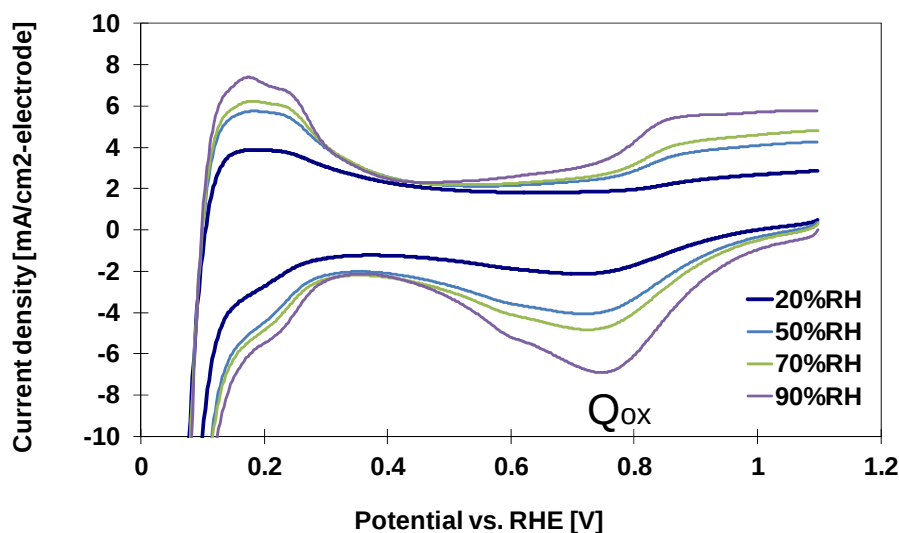
รูปที่ 5 กราฟ Arrhenius สำหรับค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของอนุภาคนขนาดต่างๆ

รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยา ($A/\text{cm}^2\text{-Pt}$) และ ขนาดของอนุภาคแพลตตินัม ที่อุณหภูมิเซลล์ต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสูงขึ้น เมื่อเซลล์ถูกใช้งานที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก I-V performance test และผลจากงานวิจัยในอดีต^{10,13-15} แต่ที่สำคัญไปกว่านั้นคือ ที่อุณหภูมิเซลล์เดียวกันอนุภาคแพลตตินัมทั้ง 3 ขนาดในช่วง 2–8 nm มีแนวโน้มว่าจะมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาเท่ากัน และเมื่อคำนวณจากกราฟ Arrhenius (รูปที่ 5) ก็จะได้เห็นว่า ค่า apparent activation energy มีค่าประมาณ 45 kJ/mol ซึ่งก็สอดคล้องกับผลงานวิจัยในอดีต¹⁵⁻¹⁷ ที่ได้ค่าโดยเฉลี่ยประมาณ 40 kJ/mol ผลการทดลองเหล่านี้แสดงเป็นนัยว่าขนาดของอนุภาคแพลตตินัมไม่ส่งผลกระทบต่อค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งผลวิจัยที่ได้นี้เป็นไปในทางเดียวกับผลวิจัยล่าสุดและได้รับการยอมรับของ Yano et al.⁵ ที่กระทำการทดลองในวัฏภาคของเหลว และเพื่อยืนยันผลการทดลอง Stripping voltammetry technique จึงได้ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบ คุณสมบัติทางทางประจุไฟฟ้าของพื้นผิว (electronic properties of Pt surface) ของอนุภาคแพลตตินัมขนาดต่างๆ โดยวัดอยู่ในรูปของค่าปริมาณการถูกรอบคลุมโดยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบซึ่งส่งผลกระทบต่อการทำปฏิกิริยาของเซลล์ (ยังมีค่ามาก activation overpotential ก็จะมีค่ามาก)

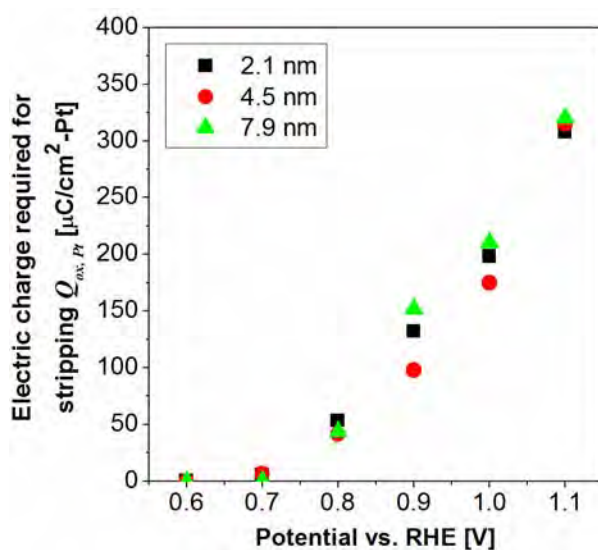
ในทำนองเดียวกันกับการหาค่าพื้นผิวที่สามารถทำปฏิกิริยาได้จริง (ESA) ปริมาณการถูกรอบคลุมโดยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ ที่วัดได้จากวิธี Stripping voltammetry จะหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟในช่วง Oxygen desorption area ของ Stripping voltammogram (ยกตัวอย่าง คือ บริเวณ Q_{ox} ในรูปที่ 6) ซึ่งมีหน่วยเป็น $C/\text{cm}^2\text{-electrode}$ จึงต้องเปลี่ยนให้อยู่ในหน่วย $C/\text{cm}^2\text{-Pt}$ ด้วยการหารด้วยค่า ESA ก่อนการวิเคราะห์เปรียบเทียบ รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการถูกรอบคลุมโดยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ ($Q_{ox, Pt}$) กับขนาดของอนุภาคแพลตตินัมที่ความต่างศักย์ต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่า $Q_{ox, Pt}$ มีแนวโน้มที่จะแปรผันตรงกับความต่างศักย์ และแนวโน้มนี้มีลักษณะเหมือนกันสำหรับอนุภาคแพลตตินัมทุกๆ ขนาด ซึ่งอาจสามารถแปลเป็นนัยได้ว่า คุณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของพื้นผิวไม่ได้แปรเปลี่ยนตามขนาดของอนุภาคแพลตตินัมในช่วงที่ทำการทดลอง (2–8 nm) ซึ่งสอดคล้องและอาจเป็นเหตุผลว่าทำไมค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาจึงไม่แปรเปลี่ยนตามขนาดของอนุภาคแพลตตินัมเช่นกัน

เพื่อยืนยันผลการทดลอง PEFC MEAs ที่ประกอบด้วยอนุภาคแพลตตินัมขนาดต่างๆ นั้น ยังได้ถูกทดสอบด้วย Stripping voltammetry โดยทดลองที่ความชื้นสัมพัทธ์เซลล์ต่างๆ ตั้งแต่ 20–90 %RH รูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณการถูกรอบคลุมโดยอนุภาคที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ กับปริมาณความชื้นสัมพัทธ์เซลล์ของขนาดอนุภาคต่างๆ ซึ่งผลที่ได้ก็คล้ายคลึงกับผลการทดลองข้างต้น กล่าวคือ ปริมาณ Q_{ox} แปรผันตรงกับปริมาณความชื้นสัมพัทธ์เซลล์ ทั้งนี้เพราะในระบบ N_2 น้ำคือแหล่งที่มาของออกซิเจนที่ฟอร์มตัวเป็นสปีชีส์ที่มี

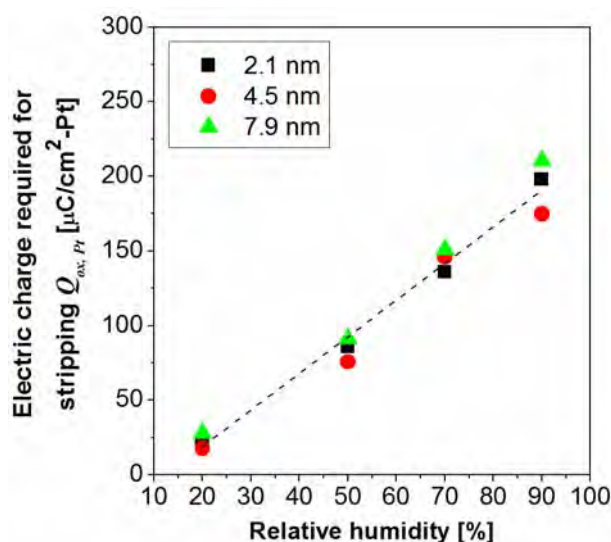
ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ⁹ และที่สำคัญแนวโน้มความสัมพันธ์ ตลอดจนถึงปริมาณ Q_{ox} ไม่ได้แปรเปลี่ยนเมื่อขนาดอนุภาคแพลตตินั่มเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเป็นผลการทดลองอีกชั้นที่ยืนยันว่าขนาดของอนุภาคของแพลตตินั่มไม่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของพื้นผิวอนุภาค และสอดคล้องกับงานวิจัยในอดีต⁵ จึงทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่มีขนาดตั้งแต่ 2–8 nm ที่ถูกใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในระบบวิทยาศาสตร์



รูปที่ 6 ตัวอย่าง Stripping Voltammogram ของ PEFC MEAs ที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาด 2.1 nm ทดสอบที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ โดยที่ใช้ความต่างศักย์คงที่แรกเริ่ม 1.0 V vs. RHE เป็นระยะเวลา 30 นาที



รูปที่ 7 ปริมาณประจุไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการ stripping สปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบออกจากพื้นผิวของอนุภาคแพลตตินั่มที่มีขนาดต่างๆ ที่ความต่างศักย์เซลล์ต่างๆ โดยทดสอบที่อุณหภูมิเซลล์ 40 °C ความชื้นสัมพัทธ์เซลล์ 90%RH



รูปที่ 8 ปริมาณประจุไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการ stripping สปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบออกจากพื้นผิวของอนุภาคแพลตตินั่มที่มีขนาดต่างๆ ที่ความชื้นสัมพัทธ์เซลล์ต่างๆ โดยทดสอบที่อุณหภูมิเซลล์ 40 °C ความต่างศักย์แรกเริ่ม 1.0 V vs. RHE

5. สรุปผลการทดลอง (Conclusions)

จากผลการทดลองข้างต้น (หัวข้อ 4) ทางผู้วิจัยจึงสรุปว่า สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอนที่ใช้ในระบบวัฏภาคก๊าซ และประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่มีขนาดอนุภาคแพลตตินั่มตั้งแต่ 2–8 nm (ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในเซลล์เชื้อเพลิง) พบว่าขนาดของอนุภาคแพลตตินั่มไม่ส่งผลกระทบต่ออย่างมีนัยสำคัญกับคุณสมบัติเชิงอิเล็กโทรนิคส์ของพื้นผิวของอนุภาค ซึ่งทำให้ปริมาณการถูกครอบคลุมโดยสปีชีส์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ ตลอดจนความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แปรเปลี่ยนเมื่อขนาดของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไป โดยองค์ความรู้พื้นฐานที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถแนะนำขนาดที่เหมาะสมของอนุภาคแพลตตินั่มที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงได้ ซึ่งจะมีผลทำให้สามารถเพิ่มสมรรถนะของ PEMFCs ให้สูงเพียงพอกับความต้องการในการนำไปใช้จริง และยังสามารถลดปริมาณการใช้แพลตตินั่มที่มีราคาสูงลงได้ ซึ่งจากผลการทดลองนี้ อาจตีความได้ว่า เมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการทำปฏิกิริยา ขนาดของอนุภาคที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้สมรรถนะสูงสุดและใช้ปริมาณแพลตตินั่มน้อยที่สุด ก็คืออนุภาคแพลตตินั่มที่เล็กที่สุดเท่าที่จะสามารถสังเคราะห์ได้ เพราะยิ่งอนุภาคเล็กเท่าใด ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ก็จะมีค่ามากขึ้นเท่านั้น ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตของ PEMFCs ลดลง และมีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์จนสามารถประยุกต์ใช้ได้จริงในรถยนต์ และอุปกรณ์ต่างๆ นอกจากนี้แบบจำลองที่สร้างขึ้นยังสามารถนำไปพัฒนาต่อเพิ่มเติมเพื่อใช้เป็นเครื่องมือในการศึกษาผลของค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีต่อสมรรถนะของ PEMFCs ซึ่งเป็นวิธีการที่ประหยัดและสะดวกรวดเร็วกว่าวิธีการทดลอง

6. บรรณานุกรม (References)

1. Bregoli, L. J., 1978, "The Influence of Platinum Crystallite Size on the Electrochemical Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid," *Electrochim. Acta*, 23 (6), pp. 489–492.
2. Kabbabi, A., Gloaguen, F., Andolfatto, F., and Durand, R., 1994, "Particle Size Effect for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation on Pt/C inside a Proton Exchange Membrane," *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1–2), pp. 251–254.
3. Takasu, Y., Ohashi, H., Zhang, X. G., Murakami, Y., Minagawa, H., Sato, S., and Yahikozawa, K., 1996, "Size Effects of Platinum Particles on the Electroreduction of Oxygen," *Electrochim. Acta*, 41 (16), pp. 2595–2600.
4. Antoine, O., Bultel, Y., and Durand, R., 2001, "Oxygen Reduction Reaction Kinetics and Mechanism on Platinum Nanoparticles inside Nafion®," *J. Electroanal. Chem.*, 499 (1), pp. 85–94.
5. Yano, H., Inukai, J., Uchida, H., Watanabe, M., Babu, P. K., Kobayashi, T., Chung, J. H., Oldfield, E., and Wieckowski, A., 2006, "Particle-size Effect of Nanoscale Platinum Catalysts in Oxygen Reduction Reaction: an Electrochemical and ¹⁹⁵Pt EC-NMR Study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (42), pp. 4932–4939.
6. Damjanovic, A.; Brusic, V., "Electrode Kinetics of Oxygen Reduction on Oxide-free Platinum Electrodes" *Electrochim. Acta* 1967, 12 (6), 615–628.
7. Maillard, F. et al. "Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition" *Electrochim. Acta* 2002, 47 (21), 3431–3440.
8. Tada, M. et al., "In Situ Time-resolved Dynamic Surface Events on the Pt/C Cathode in a Fuel Cell under Operando Conditions" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46 (23), 4310–4315.
9. Limjeearajarus, N. et al., "Quantitative Analysis of Oxygen-containing Species Adsorbed on the Pt Surface of a Polymer Electrolyte Fuel Cell membrane electrode Assembly Using Stripping Voltammetry" *J. Power Sources*, 2008, 185 (1), 217 – 221.
10. Limjeearajarus, N. et al., "Analysis of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/C Catalysts for Actual PEFC MEAs" *J. Chem. Eng. Japan*, 2009, 42 (1), 39 – 46.
11. Limjeearajarus, N. et al., "Modeling for PEFC MEAs Based on Reaction Rate on Pt Surface Area and Microstructures of Catalyst Layers" *J. Chem. Eng. Japan*, 2009, 42 (8), 616 – 631.

12. Limjeerajarus, N. et al., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Modeling Considering Microscopic Re-action Phenomena and Catalyst Activity" J. Chem. Eng. Japan, 2009, 42 (10), 771 – 781.
13. Parthasarathy, A.; Srinivasan, S.; Appleby, A. J.; Martin, C. R., Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion® Interface—A Microelectrode Investigation. J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 2530–2537.
14. Wakabayashi, N.; Takeichi, M.; Uchida, H.; Watanabe, M., Temperature Dependence of Oxygen Reduction Activity at Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni Alloy Electrodes. J. Phys. Chem. B 2005, 109 (12), 5836–5841.
15. Zhang, L.; Ma, C.; Mukerjee, S., Oxygen Reduction and Transport Characteristics at a Platinum and Alternative Proton Conducting Membrane Interface. J. Electroanal. Chem. 2004, 568, 273–291.
16. Huang, J. C., Sen, R. K., and Yeager, E. B., 1979, "Oxygen Reduction on Platinum in 85% Orthophosphoric Acid," J. Electrochem. Soc., 126 (5), pp. 786–792.
17. Sepa, D. B., Vojnovic, M. V., Vračar, L. M., and Damjanovic, A., 1986, "Apparent Enthalpies of Activation of Electrode Oxygen Reduction at Platinum in Different Current Density Regions—I. Acid Solution," Electrochim. Acta, 31 (1), pp. 91–96.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1.1. Cherdsanguan, N.; Suwannawong, S.; Meeyoo, V.; and Limjeerajarus, N.

“Analysis of Platinum Particle–size Effect on Performance of PEFCs Using Modeling Approach” Proceedings of the 2nd TSME International Conference on Mechanical Engineering (TSME-ICOME), Krabi, Thailand, October 2012, 1–7 (ETM09).

* ได้รับเชิญให้ส่งไปตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Materials Science and Engineering A, อย่างไรก็ดีอยู่ระหว่างการปรึกษากับนักวิจัยที่ปรึกษาว่าจะส่งไปตีพิมพ์ที่วารสารใด

1.2. Limjeerajarus, N. and Meeyoo, V. “Particle-size Effect on ORR Activity of Nanoscale Pt/C Catalysts in Gas-phase PEFC MEAs” (*in preparation*).

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)

มีการนำผลการทดลองที่ได้รับไปใช้สอนนักศึกษา เพื่อพัฒนาแบบจำลองที่สามารถจำลองสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยอนุภาคแพลตตินัมขนาดต่างๆ ซึ่งได้ตีพิมพ์ผลงานนี้ดังหัวข้อ 1.1 และปัจจุบันนักศึกษาทั้ง 2 คนได้รับทุนการศึกษา และกำลังศึกษาต่อในระดับปริญญาโท และเอกตามลำดับ เพื่อที่จะเป็นอาจารย์และนักวิจัยรุ่นใหม่ในด้านเซลล์เชื้อเพลิง