



รายงานโครงการวิจัย

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าฐานแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันใน
เชื้อเพลิงกลีเซอรอล

(Improvement of Palladium based electrocatalysts for oxidation
reaction in glycerol fuel cell)

โดย

นางสาวศิวิชัย	บริบูรณ์	รหัสนิสิต 5832967323
นางสาวประภาดา	กังพัฒนกิจ	รหัสนิสิต 5832935223

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร. เก๋จวลี พฤษชาทร

โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ปีการศึกษา 2561
ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the senior project authors' files submitted through the faculty.

ชื่อโครงการ การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าฐานแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน
ของกลีเซอรอล

ชื่อนิติผู้ทำโครงการ นางสาวศิวัญญา บริบูรณ์
นางสาวประภาดา กังพัฒนกิจ

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พฤษภาทร

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม-ตะกั่ว ในภาวะที่เป็นเบส (Alkaline medium) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลโดยตรง โดยใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งแบบ Polyol method ที่ใช้กรดวิตามินซี (Ascorbic acid) เป็นตัวรีดิวซ์ ทำการเปรียบเทียบชนิดของสารช่วยยึดเกาะ (Binder) ที่ใช้ในการเตรียมน้ำหมึก (Ink preparation) ระหว่างสารเนฟิออน (Nafion) และ เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose) ผลจากการทดสอบโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) พบว่าการใช้เนฟิออนเป็นสารช่วยยึดเกาะ ให้ค่ากระแสไปข้างหน้า (I_f) และ ค่ากระแสย้อนกลับ (I_b) สูงกว่าการใช้สารเอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose) เป็นสารช่วยยึดเกาะ ดังนั้นจึงเลือกใช้เนฟิออนเป็นสารช่วยยึดเกาะในการศึกษาผลของการเติมตะกั่วลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียม โดยทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างแพลเลเดียมต่อตะกั่วคือ 1:0 0.95:0.05 0.90:0.10 0.75:0.25 และ 0.50:0.50 พบว่าการเติมตะกั่วมีบทบาทในการช่วยให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในสารละลายเบสดีขึ้น แต่ถ้าปริมาณตะกั่วมากเกินไปจะให้ผลลดลง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าเมื่อเติมตะกั่วปริมาณมากขึ้นทำให้อัตราส่วนของค่ากระแสไปข้างหน้าต่อกระแสย้อนกลับมีค่าต่ำลง เนื่องจากแพลเลเดียมซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่ามีปริมาณที่ลดลงทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าไปข้างหน้าและค่ากระแสไฟฟ้าย้อนกลับของ $Pd_{0.5}Pb_{0.5}$ มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น

คำสำคัญ: แพลเลเดียม, ตะกั่ว, กลีเซอรอล, เซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอล

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิติ.....

ศิวัญญา

บริบูรณ์

ลายมือชื่อนิติ.....

ประภาดา

กังพัฒนกิจ

สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษา.....

เกียรติ

พฤษภาทร

Title Improvement of Palladium based electrocatalysts for oxidation reaction of glycerol

Student name Miss Sivatchaya Boriboon
Miss Prapada Kangphattanakit

Advisor Assoc. Prof. Dr. Kejvalee Pruksathorn

Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2018

ABSTRACT

This research was aimed to study the performance of Pd-Pb/C for the glycerol oxidation reaction in alkaline medium by using Polyol method for catalyst preparation and using ascorbic acid as the reducing agent. Comparing type of binder that used in Ink preparation method (Nafion and Ethyl Cellulose). The catalytic activity was tested for glycerol oxidation reaction using cyclic voltammetry (CV) found that Nafion has higher catalytic activity. The effect of Pb addition on Pd catalysts showed that high amount of Pb can reduce catalytic performance. The ratio of Pd:Pb on carbon valcan is varied in ratio 1:0 0.95:0.05 0.90:0.10 0.75:0.25 and 0.50:0.50. The result showed that Pb addition can increase the performance of glycerol oxidation reaction in alkaline media. However, more Pb addition will decrease catalyst performance. The result Cyclic voltammetry showed that the more Pb was added the less ratio value of forward current (I_f) to backward current (I_b) was created. The reason is the amount of Palladium that can react better than lead. Pd_{0.5}Pb_{0.5} had the lowest catalytic performance.

Keywords: Palladium, Lead, Glycerol, Alkaline fuel cell

Department of Chemical Technology

Student's signature.....

Sivatchaya Boriboon

Student's signature.....

Prapada Kangphattanakit

Major: Chemical Engineering

Advisor's signature.....

Kejvalee Pruksathorn

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัยที่คอยให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการแก้ปัญหาต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งตลอดระยะเวลาในการทำโครงการวิจัย

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และนักวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความรู้ ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกในด้านเครื่องมืออุปกรณ์และสถานที่ตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณฉันทกรรณ์ นิตยยะ คุณปราณปรียา ไตรโชค คุณสุพจน์ พุทธิวงค์ คุณดวงกมล คำนวนกิจ และพี่ ๆ ในกลุ่มงานวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้อกำลังใจและความช่วยเหลือจนประสบความสำเร็จ
สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดามารดาและครอบครัวซึ่งเป็นผู้สนับสนุนผู้วิจัยให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียนตลอดจนคอยให้อกำลังใจเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.5 วิธีการดำเนินการ	2
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 กลีเซอรอลผลพลอยได้จากการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล	3
2.2 เซลล์เชื้อเพลิง	3
2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)	4
2.4 เซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลโดยตรง	5
2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับงานวิจัยนี้	6
2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	7
2.7 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	8
2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	13
3. เครื่องมือและวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	15
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	15
3.3 การดำเนินงานวิจัย	16
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV	18
4.2 ผลการวิเคราะห์ XRD	20
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	23
เอกสารอ้างอิง	24
ภาคผนวก	27

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1: เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)	5
รูปที่ 2: เซลล์เชื้อเพลิงกาลีเซอรอลโดยตรงด้วยแผ่นแยกPTFEแบบบาง	5
รูปที่ 3: ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกาลีเซอรอลบนพื้นผิวแพลเลเดียมในสารละลายเบส	6
รูปที่ 4: เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ชั้น	9
รูปที่ 5: ค่าความต่างศักย์ที่ชั่วไฟฟ้า ณ เวลาต่างๆ	10
รูปที่ 6: ผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	11
รูปที่ 7: ผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ใช้ค่า I_f และ I_b	12
รูปที่ 8: กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมตรีเปรียบเทียบชนิดสารช่วยยึดเกาะ	18
รูปที่ 9: กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมตรีเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ตะกั่วบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมในอัตราส่วนต่างๆ	20
รูปที่ 10: ผลการวิเคราะห์ XRD ของ Pd_xPb_{1-x}/C	21

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1: อัตราการเกิดดอกออกซิเดชันทางเคมีไฟฟ้าในกลีเซอรอลของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 ของแพลเลเดียม	19
ตารางที่ 2: อัตราการเกิดดอกออกซิเดชันทางเคมีไฟฟ้าในกลีเซอรอลของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 ของแพลเลเดียมตะกั่ว	20
ตารางที่ 3: ขนาดอนุภาคของแพลเลเดียม	21

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันอัตราการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้นเนื่องด้วยหลายสาเหตุด้วยกัน ไม่ว่าจะเป็นการเพิ่มขึ้นของประชากรโลกซึ่ง ณ ปัจจุบันก็ยังคงมีอัตราการเพิ่มสูงขึ้นทุกปี ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี โดยเฉพาะทางด้านคมนาคม มีการผลิตยานพาหนะเป็นจำนวนมาก และด้านอุตสาหกรรม โดยกลุ่มประเทศที่ได้รับความสนใจในการลงทุนด้านอุตสาหกรรมคือกลุ่มประเทศกำลังพัฒนา ซึ่งหนึ่งในนั้นคือประเทศไทย โดยประเทศไทยมีแหล่งพลังงานหลักเป็นพลังงานฟอสซิลได้แก่ ปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และ ถ่านหิน ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ในปัจจุบันที่ราคาน้ำมันดิบพุ่งสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลกระทบจากปริมาณพลังงานที่ไม่เพียงพอต่อความต้องการ ดังนั้นพลังงานทดแทนหรือพลังงานทางเลือกจึงเข้ามามีบทบาทต่อพลังงานโลกในอนาคต เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอีกหนึ่งอุปกรณ์แปลงพลังงานที่น่าสนใจ เพราะเป็นการผลิตพลังงานไฟฟ้าผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนจากพลังงานเคมีของสาร โดยไม่ผ่านปฏิกิริยาการเผาไหม้ จึงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ เป็นพลังงานสะอาด และยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์ที่ใช้พลังงานจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอัตรา 2-3 เท่า นอกจากนี้ยังมีเซลล์เชื้อเพลิงชีวมวลที่สามารถผลิตได้จากพืชผลการเกษตรเช่น อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง ที่หาได้ง่ายในประเทศเกษตรกรรมอย่างประเทศไทย มาผ่านกระบวนการเคมีต่าง ๆ เพื่อให้ได้เชื้อเพลิงเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethylether), ไบโอดีเซล (Bio-diesel), เอทานอล (Ethanol) หรือเมทานอล(Methanol), กลีเซอรอล (Glycerol) เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1) เพื่อปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าฐานแพลเลเดียมที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล
- 2) เพื่อศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างแพลเลเดียมและตะกั่ว โดยใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Polyol method

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ทำการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลโดยตรง โดยศึกษาผลของการใช้สารช่วยยึดเกาะ (Binder) ชนิดต่าง ๆ และนำสารช่วยยึดเกาะชนิดที่เหมาะสมมาใช้ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมกับโลหะทุกติยภูมิตะกั่ว จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติเคมีไฟฟ้า สมบัติทางกายภาพและวิเคราะห์เชิงปริมาณธาตุ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงกาลีเซอรอล

1.5 วิธีการดำเนินการ

1. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาสำหรับเชื้อเพลิงกาลีเซอรอลโดยตรงและปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง
2. เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่จำเป็นในการทดลอง
3. กำหนดตัวแปรที่จะศึกษา
 - ชนิดของสารช่วยยึดเกาะ (Binder)
 - อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมกับโลหะหุติยภูมิตะกั่ว
4. ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมด้วยวิธี Polyol Method โดยใช้สารช่วยยึดเกาะชนิดต่าง ๆ
 - ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์เคมี และวิเคราะห์เชิงปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมกับตะกั่วในอัตราส่วนต่างๆ ด้วยวิธี Polyol Method
 - ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์เคมี และวิเคราะห์เชิงปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. วิเคราะห์ อภิปรายและสรุปผลการทดลอง

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กลิเซอรอลผลพลอยได้จากการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันจากพืช ไขมันสัตว์ และสาหร่าย ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือก นอกเหนือจากดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียม โดยมีคุณสมบัติการเผาไหม้ เหมือนกับดีเซลจากปิโตรเลียมมาก และสามารถใช้ทดแทนกันได้ นอกจากนี้คุณสมบัติสำคัญของไบโอดีเซลคือ สามารถย่อยสลายได้เอง ตามกระบวนการชีวภาพในธรรมชาติ และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [1]

กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยส่วนใหญ่การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจะทิ้งกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิต เนื่องจากกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะมีแอลกอฮอล์ น้ำมัน มอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ สบู และสิ่งสกปรกอื่นๆ ปนกันอยู่ การทำกลีเซอรินบริสุทธิ์ทำได้โดยนำกลีเซอรอลมาทำปฏิกิริยากับกรด เพื่อให้กลายเป็นกรดไขมันและเกลือ พร้อมทั้งเติมสารละลายเฮกเซนเพื่อละลายสิ่งเจือปนต่าง ๆ ให้แยกออกจากชั้นกลีเซอริน จากนั้นนำกลีเซอรินไปเติมผงถ่านและกรองออก จะได้กลีเซอรินที่ใสสะอาด เมื่อกั่นเอาแอลกอฮอล์ออก ก็จะได้กลีเซอรินบริสุทธิ์ในที่สุด [2]

2.2 เซลล์เชื้อเพลิง

2.2.1 ที่มาของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับเปลี่ยนรูปพลังงานและให้กำเนิดกำลังงาน โดยเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า (Electrical energy) ได้โดยตรงและต่อเนื่อง トラบเท่าที่ยังมีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะ มีผลพลอยได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปพลังงานเป็นน้ำและความร้อนเท่านั้น

เซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบครั้งแรกในปีค.ศ. 1802 โดย Humphry Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1842 Sir William Grove ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกหรือที่เรียกว่า “Gaseous Voltaic Battery” ซึ่งมีความสามารถในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยารวมตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจน จากนั้นเซลล์เชื้อเพลิงก็ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบัน [3]

เซลล์เชื้อเพลิงมีข้อดีมากมายดังต่อไปนี้

- ให้พลังงานต่อหน่วยน้ำหนักสูง
- มีประสิทธิภาพสูงกว่าอุปกรณ์ให้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าชนิดอื่น
- เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพราะผลผลิตที่ได้คือพลังงานไฟฟ้า น้ำและความร้อน

- เซลล์เชื้อเพลิงง่ายต่อการรักษาและไม่เกิดเสียงดังระหว่างการทำงาน
- สามารถเพิ่มพลังงานไฟฟ้าได้โดยการทำงานเป็นโมดูล (Module) เล็ก ๆ แล้วนำมาต่ออนุกรมกัน
- สามารถนำความร้อนที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงมาใช้เป็นพลังงานสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าและสามารถใช้เชื้อเพลิงราคาถูกกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้
- ใช้เวลาในการเดินเครื่อง (Startup) สั้น สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ

แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะมีข้อดีมากมาย แต่เนื่องด้วยเซลล์เชื้อเพลิงมีต้นทุนในการผลิตสูงและมีปัญหาทางด้านการจัดเก็บแก๊สเชื้อเพลิง จึงจะต้องมีการศึกษาและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

2.2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยส่วนสำคัญได้แก่

1) แอโนด (Anode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ให้ประจุลบกับเซลล์เชื้อเพลิงมีหน้าที่ส่งผ่านประจุอิเล็กตรอนหรือประจุไฟฟ้าลบออกไปทางขั้วไฟฟ้า เมื่อต่อสายไฟกับขั้วไฟฟ้าประจุไฟฟ้าจะไหลออกไปส่วนแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกดึงอิเล็กตรอนออกไปจะแสดงประจุบวกเรียกว่าโปรตอน

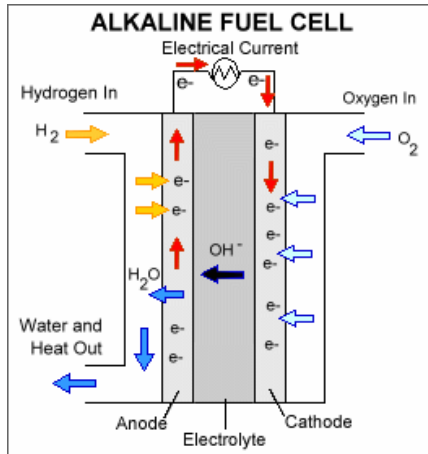
2) แคโทด (Cathode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ให้ประจุบวกกับเซลล์เชื้อเพลิงรับอิเล็กตรอนมารวมกับอะตอมของแก๊สออกซิเจนกับโปรตอนกลายเป็นโมเลกุลของน้ำ

3) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ทำจากวัสดุต่าง ๆ เช่นสารละลาย, เมมเบรนพอลิเมอร์ (Membrane polymer) มีหน้าที่คือยอมให้อิออนที่เกิดขึ้นในระบบเคลื่อนที่ผ่านได้จากขั้วไฟฟ้าหนึ่งไปอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งเช่นโปรตอนไฮดรอกไซด์ไอออนคาร์บอนเนตไอออน เป็นต้น

รวมเรียกส่วนประกอบทั้ง 3 ข้างต้นว่าขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน (Membrane electrode assembly, MEA) หรือเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวอย่างง่าย

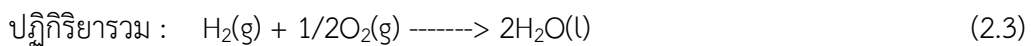
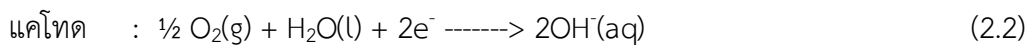
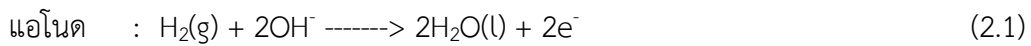
2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC) [4]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับการพัฒนารุ่นแรกๆ และใช้กันอย่างแพร่หลายในโครงการอวกาศของสหรัฐอเมริกา เนื่องจากมีประสิทธิภาพค่อนข้างสูงประมาณร้อยละ 60 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 100 ถึง 200 องศาเซลเซียส ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์คือ วัตถุประสงค์ของการปนเปื้อนของคาร์บอนไดออกไซด์จึงมีความจำเป็นสูงที่ต้องใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์เพื่อยืดอายุการใช้งาน ซึ่งส่งผลให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ค่อนข้างสูง



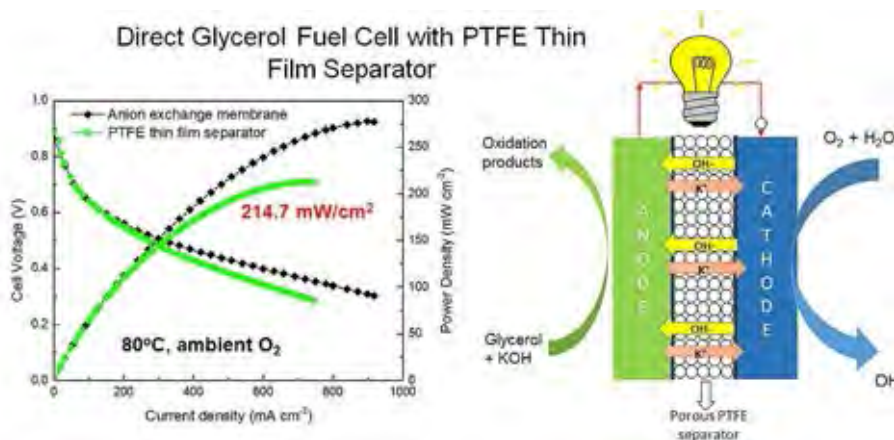
รูปที่ 1: เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC) [4]

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์

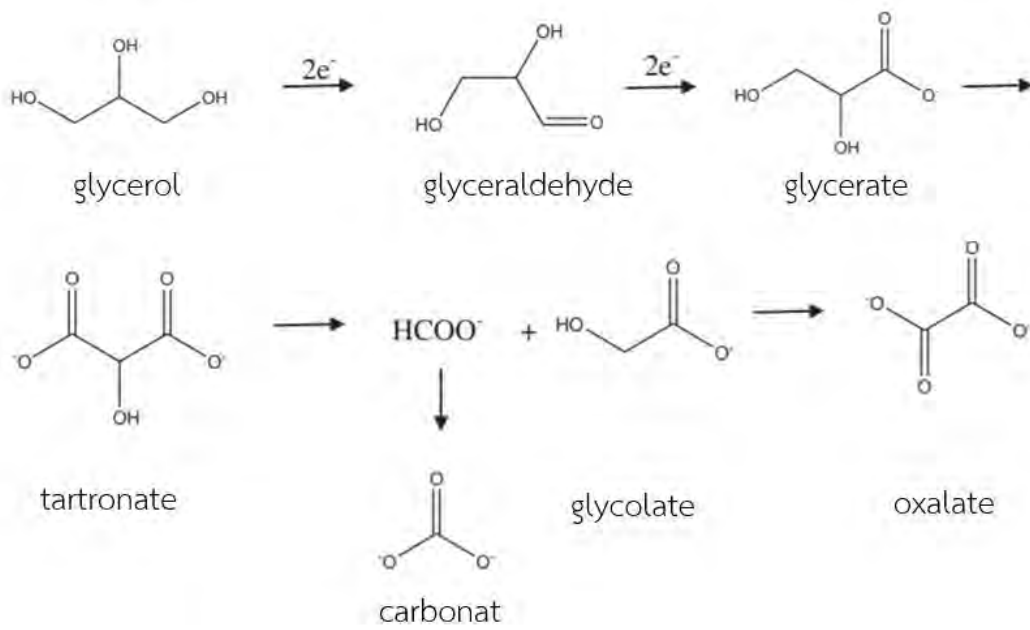


2.4 เซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลโดยตรง [5]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) คือ อุปกรณ์ที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าผ่านกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า โดยปกติจะเป็นการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรเจนและออกซิเจนให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยไม่ผ่านปฏิกิริยาการเผาไหม้ จึงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ เป็นพลังงานสะอาด และยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์ที่ใช้พลังงานจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงถึง 2-3 เท่า แต่ในที่นี้เราจะใช้กลีเซอรอลแทนโมเลกุลไฮโดรเจน ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2: เซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลโดยตรงด้วยแผ่นแยกPTFEแบบบาง [5]



รูปที่ 3: ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบนพื้นผิวแพลเลเดียมในสารละลายเบส [6]

2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับงานวิจัยนี้

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทั้งในด้านองค์ประกอบ ขนาดอนุภาค ความพรุน และสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น ดังนั้นการเลือกวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมสำหรับนำไปใช้งานนั้นมีความสำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ วิธีการแพร่ซึม (Impregnation method) และ วิธีพอลิออล (Polyol method) แต่ในงานวิจัยนี้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพอลิออล เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมด้วยวิธีพอลิออลมีการกระจายตัวของอนุภาคแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนวอลล์แคนดิกว่าวิธีการแพร่ซึม ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ามาก โดยสามารถอธิบายได้ดังนี้

วิธี Polyol method [7]

วิธีพอลิออลได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อเตรียมคอลลอยด์ของทั้งโลหะชนิดเดียว กับ โลหะมากกว่าหนึ่งชนิดใน โพลิออล หรือ ไดออล ซึ่งโดยปกติแล้วคือ เอทิลีนไกลคอล ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลาย และตัวรีดิวซ์การมีอยู่ของ polyvinylpyrrolidone (PVP) สามารถช่วยในการควบคุมขนาด รูปร่าง และโครงสร้างของอนุภาคได้ แต่ไม่ได้มีการเติมสารช่วยคงตัวเพราะอาจทำให้เกิดการสูญเสียอันตรกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและในขั้นตอนของการกำจัดสารช่วยคงตัวอาจจะทำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง และ โครงสร้างได้

การสังเคราะห์โดยวิธีพอลิออลในกรณีที่ไม่มี PVP รายงานโดย Chen และคณะ [8] โดยวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายต่อการเตรียมและง่ายในการปรับขนาดสารตั้งต้นของโลหะที่ใช้เป็นสารอนินทรีย์เช่นเป็น H_2PtCl_6 , $RuCl_3$, $PdCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_2$ และอื่น ๆ นอกจากนี้ปริมาณน้ำในระบบขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถควบคุม

ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดได้ โครงสร้างโลหะผสมที่ดีที่สุดสามารถเตรียมได้โดยวิธีนี้เป็นที่น่าสนใจ สำหรับการสังเคราะห์ในปริมาณมากๆ เนื่องจากขั้นตอนง่ายและต้นทุนวัตถุดิบต่ำอย่างไรก็ตามก็มีบางส่วนที่ล้มเหลวในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสม / โลหะทรานซิชัน เนื่องจากเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนทำให้โลหะทรานซิชันไม่สามารถถูกรีดิวซ์ได้อย่างสมบูรณ์

2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

ปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ ระดับการกระจายตัวของโลหะ ล้วนเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

2.6.1 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นขนาดและลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง เพื่อต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดได้สูง จึงมีความต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักพื้นที่ผิว (Specific surface area) ที่สูง โดยการหาพื้นที่ผิวสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลักคือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method) โดยวิธีการดูดซับเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับโมเลกุลของแก๊สที่ใช้ในการดูดซับ นิยมเรียกวิธีการนี้ว่า BET (Brunauer Emmett Teller method) ส่วนวิธีการส่งผ่านเป็นวิธีหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้สามารถทำได้ง่ายแต่มีความแม่นยำน้อยกว่าวิธีการดูดซับ

2.6.2 การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ

นอกจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ยังขึ้นกับขนาดและการกระจายตัวของรูพรุนด้วย ซึ่งรูพรุนสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด ขึ้นกับเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น แบ่งตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางได้ดังนี้

- Macropore รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร ส่งผลให้ตัวดูดซับสามารถแพร่ผ่านพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว

- Mesopore รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 ถึง 50 นาโนเมตร

- Micropore รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 ถึง 2 นาโนเมตร

- Sub-micropore รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของโมเลกุลสาร

การวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสามารถทำได้ 2 วิธี โดยวิธีแรกใช้การแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetratio) ที่อัดด้วยแรงดันตามขนาดของรูพรุน ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กจะใช้แรงดันมากกว่ารูพรุนที่มีขนาดใหญ่ เนื่องจากผลของความตึงผิวของปรอท จะต้านการไหลของปรอทเข้าสู่รูพรุน และอีกวิธีหนึ่งคือวิธีการคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) โดยวัดการคายไนโตรเจนที่ความดันไอค่าต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปหารัศมีของรูพรุนได้

2.6.3 ระดับการกระจายตัวของโลหะ

การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับมีบทบาทสำคัญต่อความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยา หากมีการกระจายตัวที่ดีก็จะเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็ว ซึ่งสามารถหาระดับการกระจายตัวของโลหะได้ด้วยวิธีการดูดซับแก๊ส โดยวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับ

2.7 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

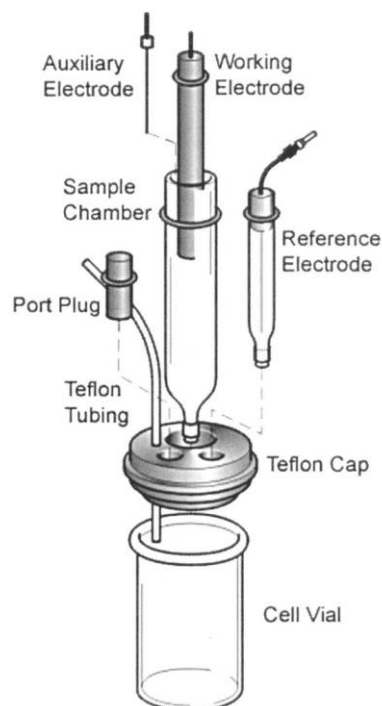
โวลแทมเมตรี (voltammetry) เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ ที่ถูกป้อนให้กับสิ่งที่ต้องการศึกษา และค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น การควบคุมค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรดนี้เทียบได้กับการเปลี่ยนระดับพลังงานนั่นเอง ดังนั้นโมเลกุลของสารเคมีที่อยู่บนอิเล็กโทรดก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ทำให้มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนและเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น วิธีการให้ความต่างศักย์แก่อิเล็กโทรดสามารถควบคุมได้หลายลักษณะ เช่น การให้ค่าความต่างศักย์แบบคงที่ การให้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นแบบเส้นตรง และการให้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นแบบขั้นบันได [7-9] ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าต้องการที่จะศึกษาสมบัติอะไร

เทคนิคโวลแทมเมตรี ขั้นพื้นฐานและเป็นเทคนิคที่มักจะใช้ในการวิเคราะห์ในลำดับต้นๆ คือ ไชคลิกโวลแทมเมตรี หรือที่มักจะถูกเรียกโดยย่อว่า CV เป็นการศึกษาโดยการป้อนความต่างศักย์ในลักษณะเป็นรอบ ซึ่งการป้อนความต่างศักย์ครั้งแรกในทิศทางตรงกันข้ามกับครั้งแรก [10] เราสามารถใช้การทดสอบด้วยวิธีนี้สำหรับการศึกษาทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ ทั้งนี้จะได้รับข้อมูลต่างๆ จากการวิเคราะห์ เช่น ค่าความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ค่าความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณหรือความเข้มข้นของสารประกอบที่ต้องศึกษา

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมตรี เป็นวิธีที่ได้ค่อนข้างง่ายและรวดเร็ว โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญ [11] คือ โฟเทนซิโอสแตตซึ่งเป็นเครื่องมืออิเล็กโทรนิคส์ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าซึ่งเป็นตัวควบคุมการจ่ายความต่างศักย์และวัดกระแสไฟฟ้าที่มีความละเอียดและถูกต้องสูง ในปัจจุบันนี้โฟเทนซิโอสแตต จะต่อกับคอมพิวเตอร์และมีซอฟต์แวร์ ที่ทำหน้าที่ควบคุมการทำงานและแสดงผลการวิเคราะห์ โดยเครื่องโฟเทนซิโอสแตตจะถูกต่อไปยังเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว คือ

- (1) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์จะเกิดขึ้น โดยทั่วไปทำด้วยวัสดุที่มีความเสถียรสูง เช่น แพลทินัม (platinum) ทอง หรือ คาร์บอนอสัณฐาน
- (2) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีความต่างศักย์คงที่ และมีหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เป็นค่าเปรียบเทียบซึ่งทำให้เรารู้ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงาน
- (3) ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary หรือ counter electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้ระบบครบวงจร วัสดุที่นิยมใช้มากที่สุด คือ ลวดแพลทินัม

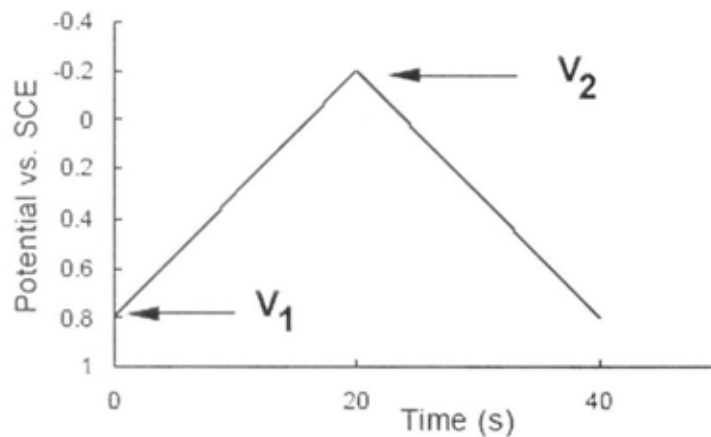
ขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้วนี้จะอยู่ในตำแหน่งที่ใกล้กันแต่ไม่ต่อกัน โดยจุ่มอยู่สารละลายภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า เซลล์นี้ซึ่งส่วนใหญ่จะทำด้วยแก้วจะบรรจุสารละลาย ซึ่งประกอบด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์ ตัวทำละลาย และอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ง่ายและเป็นตัวทำให้สารละลายมีค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น ตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมควรเป็นสารประกอบที่ไม่รบกวนปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสารที่เราสนใจ และมีความเสถียรในภาวะที่ทำการวิเคราะห์ ตัวอย่างของเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้วแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 4: เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว [10]

หลักการการทำงานของเทคนิคนี้ อาจกล่าวโดยย่อ คือ โฟเทนซิโอสแตต จะป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าไปที่ขั้วไฟฟ้าโดยควบคุมให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเปลี่ยนแปลงใน

ลักษณะเส้นตรงจากความต่างศักย์ค่าหนึ่ง เช่น V1 ไปยังอีกค่าหนึ่ง เช่น V2 เรียกค่าความต่างศักย์สองค่านี้ว่า สวิตซิงโพเทนเชียล ความสัมพันธ์ของความต่างศักย์กับเวลาในการวิเคราะห์สามารถแสดงดังรูปที่ 5



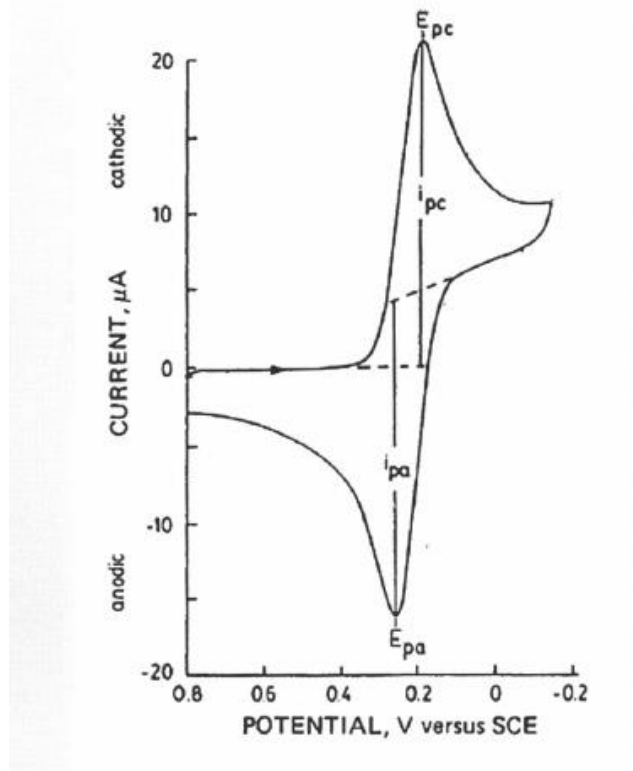
รูปที่ 5: ค่าความต่างศักย์ที่ชั่วไฟฟ้า ณ เวลาต่างๆ [9]

เมื่อเริ่มการวิเคราะห์ ความต่างศักย์จะอยู่ที่ค่า V1 และค่อยๆ เปลี่ยนไปในทางลบมากขึ้นไปสู่ค่า V2 การเปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้เป็นการบ่อนิเล็กตรอนให้กับสารที่ต้องการวิเคราะห์บริเวณขั้วไฟฟ้าทำงาน เพราะฉะนั้นถ้าสารที่ทำการวิเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยา ในช่วงนี้จะเป็นปฏิกิริยารีดักชันดังสมการที่ (2.4) การเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ส่งผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น และเรียกระแสไฟฟ้านี้ว่า กระแสแคโทด (cathodic current)



โดยที่ O คือ สารประกอบในภาวะถูกออกซิไดส์
R คือ สารประกอบในภาวะถูกรีดิวซ์ และ
n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

เมื่อค่าความต่างศักย์ได้เปลี่ยนจนถึงค่าสวิตซิงโพเทนเชียลที่กำหนดไว้ หลังจากนั้นโพเทนเชียลจะเปลี่ยนทิศทางของความต่างศักย์ในทิศทางตรงกันข้าม กล่าวคือ จะเปลี่ยนในทางบวกมากขึ้น จากตำแหน่ง V2 กลับไปสู่ V1 และถ้าสารที่ทำการวิเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาในช่วงที่สองนี้จะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังสมการที่ (2.5) และการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นเช่นกัน และเรียกระแสไฟฟ้าในช่วงนี้ว่า กระแสแอโนด (anodic current)



รูปที่ 6: ผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [11]

ผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความต่างศักย์ที่ป้อนให้ขั้วไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น หรือเรียกว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรม รูปที่ 6 เป็นโวลแทมโมแกรมของสารประกอบที่สามารถที่จะเกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันโดยความต่างศักย์ตรง ตำแหน่งที่กราฟสูงสุดเป็น ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodic peak potential, E_{pc}) และตำแหน่งต่ำสุดเป็น ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Anodic peak potential, E_{pa}) ซึ่งโดยทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบย้อนกลับ (Electrochemically reversible reaction) เรานิยมรายงานเป็นค่าความต่างศักย์มาตรฐานของปฏิกิริยารีดักชัน (Formal electrode potential, E^0) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$E^0 = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc}) \quad (2.6)$$

ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นตรงตำแหน่ง E_{pc} เป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันเรียกว่า กระแสแคโทดสูงสุด (Cathodic peak current, i_{pc} หรือ i_f) และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นตรงตำแหน่ง E_{pa} เป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่า กระแสแอโนดสูงสุด (Anodic peak current, i_{pa} หรือ i_b) กระแสทั้งสองค่ามีความสัมพันธ์กับตัวแปรหลายตัวดังสมการที่ 2.7

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^3 A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

โดยที่ i_p คือ กระแสไฟฟ้าที่จุดสูงสุด

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน

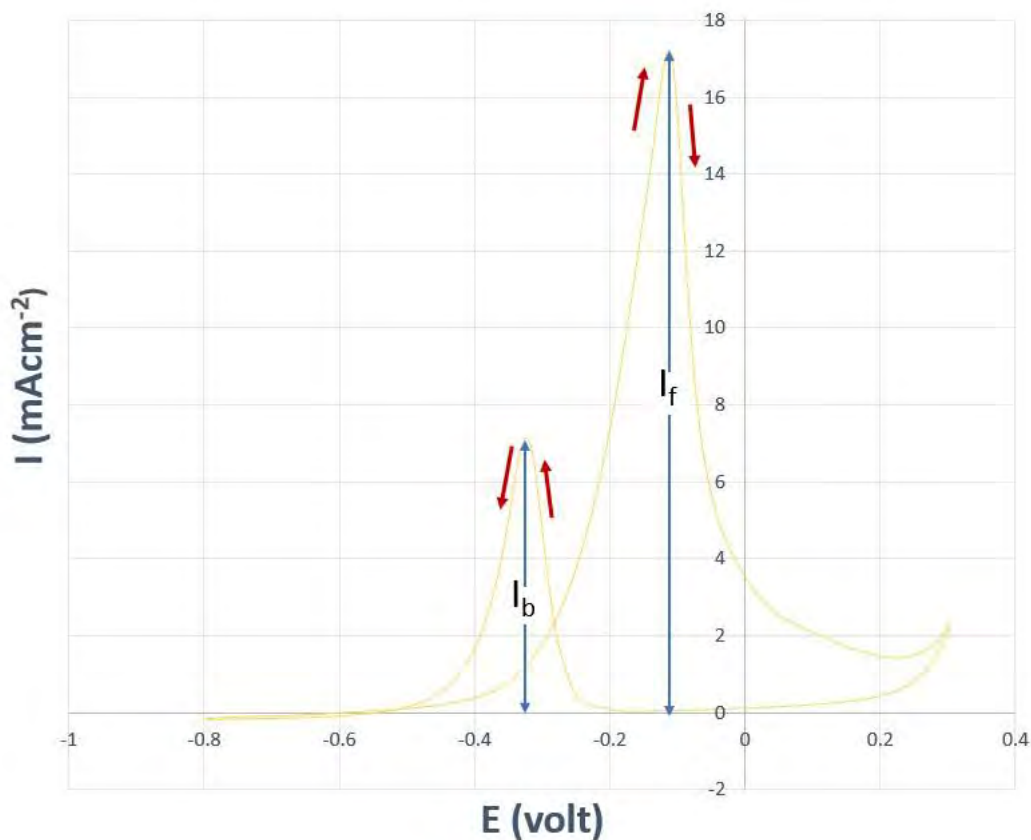
A คือ พื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้าทำงาน

D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

C คือ ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์

V คือ อัตราการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ในการวิเคราะห์ (Scan rate)

นอกจากนี้สามารถวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้จากการหาอัตราส่วนระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าไปข้างหน้า (Forward sweep peak, I_f) ต่อค่ากระแสไฟฟ้าย้อนกลับ (Backward sweep peak, I_b) ซึ่งค่า I_f/I_b ที่มาก แสดงถึงความสามารถในการทนต่อสารพิษได้มาก ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี แสดงดังรูปที่ 7



รูปที่ 7: ผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ใช้ค่า I_f และ I_b

จากรูปที่ 7 แสดงกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งขาไปและขากลับ โดย I_f แสดงถึงค่ากระแสไฟฟ้าไปข้างหน้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้น และจุดยอดของกราฟนี้แสดงถึงการใช้สารตั้งต้นจนตำแหน่งที่ทำงาน (Active site) หมด หลังจากนั้นค่ากระแสไฟฟ้าไปข้างหน้าจะลดลง จนเมื่อเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By product) ทำให้เกิดค่ากระแสไฟฟ้าย้อนกลับ หรือ I_b ซึ่งแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เมื่อมีค่ากระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจนถึงจุดที่ใช้ตำแหน่งที่ทำงานหมด หลังจากนั้นค่ากระแสไฟฟ้าย้อนกลับจึงค่อยๆ ลดลง

2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Arjona และคณะ [12] ได้ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแพลทินัมและแพลเลเดียมซึ่งถูกนำมาพอกพูนลงบนขั้วคาร์บอนพรุนแบบสามมิติด้วยไฟฟ้าเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวการเร่งปฏิกิริยาและปรับปรุงปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล การวิเคราะห์ SEM และ Cross Sectional SEM micrographs แสดงให้เห็นว่า อนุภาคแพลเลเดียมและแพลทินัมกระจายตัวได้ดีบนผิวขั้วสามมิติและในการชุบตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีการสเปรย์มาเปรียบเทียบแล้วพบว่าพื้นที่ผิวน้อยกว่าให้มีประสิทธิภาพมากกว่าวิธี Electrodeposited การวัดประสิทธิภาพการปกคลุมผิวขั้วสามารถวัดได้โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิว (SA) และการคำนวณพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (EASA) และพื้นที่ผิวเฉพาะ (SSA) อย่างไรก็ตามแพลเลเดียมและแพลทินัมบนนาโนโพลีมีค่า EASA มากกว่าและแพลทินัมบนแผ่นคาร์บอนแสดงพื้นที่ผิวที่ใช้ได้ค่าสูงสุด โดยมีค่า SSA เท่ากับ $58.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ การชุบโลหะแพลเลเดียมเปรียบเทียบกับแพลทินัมและลักษณะรูปร่างของคาร์บอน ประกอบไปด้วยแพลเลเดียมบนแผ่นคาร์บอน แพลทินัมบนแผ่นคาร์บอน แพลเลเดียมบนคาร์บอนนาโนโพลี และแพลทินัมบนคาร์บอนนาโนโพลี แม้ว่าแพลทินัมจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลได้ดีกว่าแพลเลเดียม แต่สำหรับเชื้อเพลิงที่ทำงานในอุณหภูมิที่ไม่สูงหรือต่ำจนเกินไปการใช้ตัวเร่งแพลเลเดียมบนแผ่นคาร์บอนเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้เป็นขั้วแอโนด เพราะ ให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่สูงและก่อให้เกิดสารพิษน้อยกว่า

Gomes และคณะ [13] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบนผลึกทองคำและแพลทินัมโดยใช้กล้องศึกษาสเปกตรัม เปรียบเทียบสารละลายตัวกลางระหว่างกรดและด่าง พบว่าทองคำและแพลทินัม ให้ผลไปในทางเดียวกันคือ สารละลายด่างจะทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลมีประสิทธิภาพสูงกว่าสารละลายกรด

Muneeb และคณะ [14] งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงแอสคอร์เบตชนิดเบส และเซลล์เชื้อเพลิงแอสคอร์บิคชนิดกรด ผลที่ได้คือ Pd/C ในเซลล์เชื้อเพลิงแอสคอร์เบตชนิดเบสมีอัตราการออกซิเดชันมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแอสคอร์บิคชนิดกรดเกือบ 3 เท่า ยิ่งไปกว่านั้นเซลล์เชื้อเพลิงแอสคอร์เบตชนิดเบสยังมีอัตราการออกซิเดชันมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลทั้งในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ $\text{Pd}_{46}\text{Cu}_{54}/\text{C}$ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลกระทบของการเพิ่ม Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd ต่อการเกิดออกซิเดชันของเซลล์เชื้อเพลิงแอสคอร์เบตชนิดเบส โดยเทียบ Pd:Cu ในอัตราส่วน 11:89, 28:72, 46:54, 63:37 และ 100:0 พบว่า $\text{Pd}_{28}\text{Cu}_{72}/\text{C}$ ให้พลังงานต่อพื้นที่ และพลังงานต่อมวลสูงที่สุดคือ 89 mWcm^{-2} และ 194 mWmg^{-1} ตามลำดับ ในขณะที่ Pd/C ทำได้เพียง 53 mWcm^{-2} และ 32 mWmg^{-1} ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาของ PdCu/C โดยอัตราส่วน Pd:Cu เป็น 0:100, 28:72, 46:54 และ 100:0 พบว่า $\text{Pd}_{28}\text{Cu}_{72}/\text{C}$ ให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่สูงที่สุดคือ 0.757 mAcm^{-2} ในขณะที่ Pd/C ทำได้เพียง 0.111 mAcm^{-2} แสดงให้เห็นว่าการเพิ่ม Cu ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd ช่วยเพิ่มอัตราการออกซิเดชันในเซลล์เชื้อเพลิงแอสคอร์เบตชนิดอัลคาไลน์ได้

Sadiki และคณะ [15] ได้ศึกษาการเติมโลหะหุติยภูมิให้แก่ พลวง ดีบุก และตะกั่ว ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าฐานแพลเลเดียม สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ได้แก่ เอทานอล

โพรพานอล เอทิลีนไกลคอล โพรพิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอล วิเคราะห์ผลด้วยการใช้เทคนิคไซคลิกโวล-แทมเมตรี ได้ผลว่าการเติมโลหะทุติยภูมิทำให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดีขึ้น และยังพบว่าการเติมโลหะทุติยภูมิทำให้เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารละลายเบสเป็นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นของพลังงานที่สูงกว่าแบบไม่เติมโลหะทุติยภูมิ

Asset และคณะ [16] ได้ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าฐานแพลเลเดียมกับโลหะทุติยภูมิ ตะกั่ว สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนไกลคอลและกลีเซอรอล ในสารละลายเบส ซึ่งสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Sacrificial support method (SSM) จากการวัดประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าการเติมตะกั่วทำให้เกิด $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ซึ่งเป็นออกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมและตะกั่วในอัตราส่วน 0.77:0.23 มีประสิทธิภาพมากกว่าแพลเลเดียมปกติ เนื่องจากการเติมตะกั่วทำให้พื้นที่ของการเกิดไฮดรอกไซด์แข็งแรงขึ้น

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- แพลเลเดียมคลอไรด์ (PdCl_2) 99% (w/w) บริษัท ซีทีเคมีคอล จำกัด
- กลีเซอรอล 99.6% (w/w) บริษัท ซีทีเคมีคอล จำกัด
- เอทิลีนไกลคอล 99.5% (w/w) บริษัท ซีทีเคมีคอล จำกัด
- ตะกั่วคลอไรด์ (PbCl_2) 98% (w/w) บริษัท ซีทีเคมีคอล จำกัด
- โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ 85% (w/w) บริษัท อาร์ซีไอ แล็บสแกน จำกัด
- กรดแอสคอร์บิก 99.0-100.5% (w/w) บริษัท อาร์ซีไอ แล็บสแกน จำกัด
- กรดไฮโดรคลอริก 37% (w/w) บริษัท อาร์ซีไอ แล็บสแกน จำกัด
- คาร์บอนวัลแคน บริษัท คาร์บอท มหาชน
- เอทิลเซลลูโลส 48.0-49.5% (w/w) บริษัท บริษัท ซิกม่า-อัลดริช จำกัด
- เอทานอล 99.9% (w/w) บริษัท ซีทีเคมีคอล จำกัด
- ไอโซโพลพานอล บริษัท ซีทีเคมีคอล จำกัด

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- เครื่องชั่งน้ำหนักความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่งยี่ห้อ SPC
- ไมโครปิเปต
- ตู้อบ (Oven) ของบริษัท MEMMERT รุ่น Electronic Microprocessor PID Control
- กระดาษวัดค่าพีเอช (pH paper) ของบริษัท MACHEREY-NAGEL
- อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath) ของบริษัท CREST
- อลูมิเนียมฟอยล์
- เครื่องปั่นกวน (Stirrer)
- Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
- ชุดขั้วไฟฟ้าคาลอเมล (Saturated Calomel Reference Electrode(SCE))

- X-ray diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover
- Scanning electro microscope ของบริษัท Joel รุ่น JSM-6610LV
- เครื่องแก้วอื่นๆในห้องปฏิบัติการ

3.3 การดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมน้ำหมึก (ink preparation)

- ศึกษาผลของชนิดสารช่วยยึดเกาะ (Binder) ที่ใช้ในการเตรียมน้ำหมึก (Ink preparation) ระหว่างสารแนฟิออน (Nafion) และ เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose)

นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 ของแพลเลเดียมบนคาร์บอนวัลแคนในปริมาณ 1 มิลลิกรัม ผสมกับ Binder ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แนฟิออนที่ละลายในไอโซโพรพานอล เอทิลเซลลูโลสที่ละลายในเอทานอล และ เอทิลเซลลูโลสที่ละลายในไอโซโพรพานอล ซึ่งจะใช้ Binder ในปริมาณ 500 ไมโครลิตร ขั้นตอนสุดท้ายนำไปโซนิเคทเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทำการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี

เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดออกซิเดชัน โดยปรับปรุงด้วยวิธีต่าง ๆ ได้แก่ เปลี่ยนตัวทำละลายของสารช่วยยึดเกาะเปรียบเทียบระหว่างเอทิลเซลลูโลสในเอทานอล และเอทิลเซลลูโลสในไอโซโพรพานอล (วิธีที่ 1) และเปลี่ยนชนิดของสารช่วยยึดเกาะเปรียบเทียบระหว่างแนฟิออนในไอโซโพรพานอลกับเอทิลเซลลูโลสในไอโซโพรพานอล (วิธีที่ 2)

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- ศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมกับโลหะหุติยภูมิตะกั่ว

ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฐานแพลเลเดียมตะกั่วบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน โดยการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวกลางและใช้วิตามินซีเป็นตัวรีดิวซ์โดยใส่ตัวรองรับหนัก 30 มิลลิกรัมในเอทิลีนไกลคอล ปริมาณ 50 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปโซนิเคทเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายของโลหะตามปริมาณที่ได้ออกแบบไว้โดยอัตราส่วนระหว่างแพลเลเดียมและตะกั่วที่ศึกษาคือ 100:0 0.95:0.05 0.90:0.10 0.75:0.25 และ 0.50:0.50 ทำการปั่นกวนสารละลายดังกล่าวเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงปรับค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายให้มากกว่า 12 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร แล้วปั่นกวนต่อไปเป็นเวลาอีก 1 ชั่วโมง หลังจากครบ 1 ชั่วโมงแล้ว ทำการปรับค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายอีกครั้งด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 5 โมลต่อลิตรให้ค่าความเป็นกรดต่างน้อยกว่า 3 กวนต่อไปเป็นเวลาอีก 1 ชั่วโมงตามด้วยเติมตัวรีดิวซ์ (กรดวิตามินซี) ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตรในปริมาณ 20 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนสารละลายดังกล่าวข้ามคืน เมื่อครบเวลาทำการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุจนค่าความเป็นกรดต่างของน้ำล้างสารเป็นกลาง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C จากนั้นนำผงตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการเตรียมน้ำหมึกโดยใช้แนฟิออนในไอโซโพรพานอลเป็นสารช่วยยึดเกาะ และนำไปทำการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีไซคลิก-

โวลแทมเมตรี เพื่อศึกษาผลของการเติมตะกั่วซึ่งเป็นโลหะทุติยภูมิว่าส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือไม่ และอัตราส่วนระหว่างแพลเลเดียมกับตะกั่วที่อัตราส่วนเท่าไรเหมาะสมที่สุด

3.3.2 การวิเคราะห์อัตลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกและชนิดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนวัลแคน

3.3.3 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

ทำการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลต่อลิตรและกลีเซอรอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ภายในช่วงความต่างศักย์ -0.8 ถึง 0.3 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ (Saturated calomel electrode, SCE)) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโครโนแอมเพอโรเมทรี Chronoamperometry ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรและกลีเซอรอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรโดยทำการทดลองที่ความต่างศักย์คงที่ ๆ -0.2 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ เป็นเวลา 2,400 วินาที

บทที่ 4

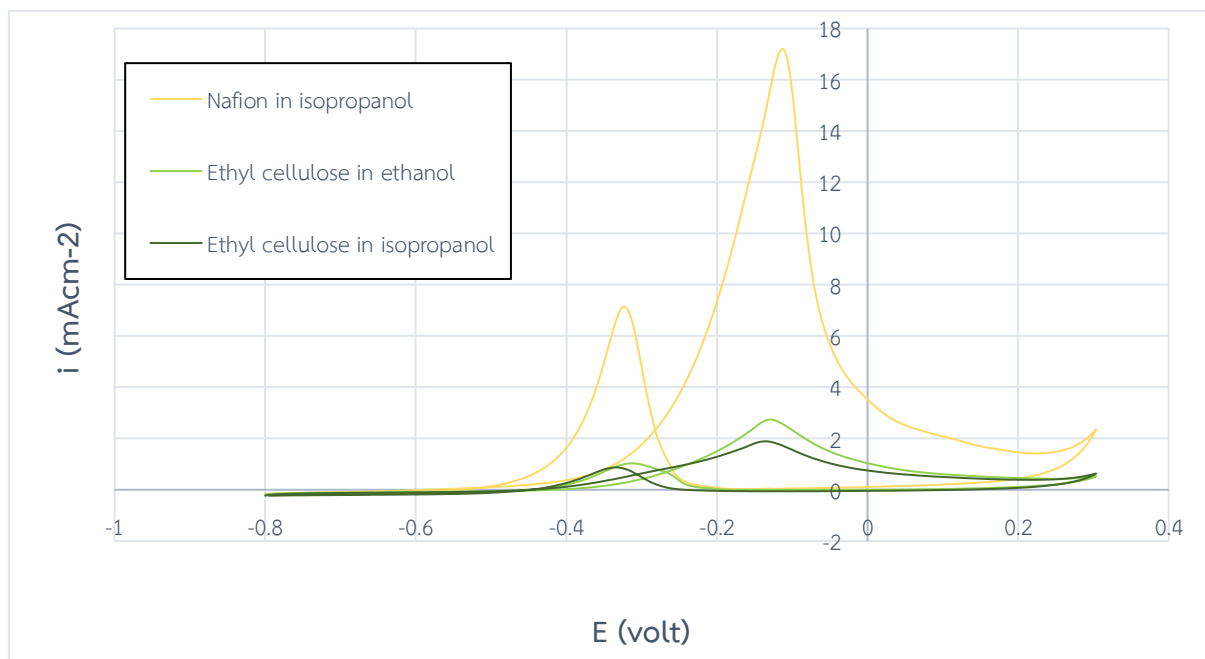
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเชื้อเพลิงกลีเซอรอลโดยตรง โดยทำการเปรียบเทียบชนิดของสารช่วยยึดเกาะ (Binder) ที่ใช้ในการเตรียมน้ำหมึก (Ink preparation) ระหว่างสารเนฟิออน (Nafion) และ เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose) เพื่อเลือกสารช่วยยึดเกาะที่เหมาะสมมาใช้ในการศึกษาผลของการเติมโลหะหุติยภูมิตะกั่วลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียม โดยใช้ตัวรองรับเป็นคาร์บอนวัลแคน และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Polyol method เพื่อให้ได้มาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด

4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry

4.1.1 เปรียบเทียบผลของชนิดสารช่วยยึดเกาะ (Binder) ที่ใช้ในการเตรียมน้ำหมึก (Ink preparation) ระหว่างสารเนฟิออน (Nafion) และ เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose)

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) พบว่า การใช้สารเนฟิออน (Nafion) เป็นสารช่วยยึดเกาะ (Binder) ให้ค่ากระแสไปข้างหน้า (i_f) และค่ากระแสย้อนกลับ (i_b) สูงกว่าการใช้สารเอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose) เป็นสารช่วยยึดเกาะ อาจเป็นผลมาจากน้ำหมึกที่ใช้เนฟิออนสามารถกระจายตัวบนขั้วไฟฟ้าดีกว่าจึงทำงานได้ดีกว่าดังนั้นจึงเลือกใช้เนฟิออนเป็นสารช่วยยึดเกาะในการศึกษาผลของการเติมโลหะหุติยภูมิตะกั่วลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม



รูปที่ 8: การวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมตรี ใน 1.0 โมลต่อลิตรกลีเซอรอล และ 1.0 โมลต่อลิตร โฟแทสเซียมไฮดรอกไซด์

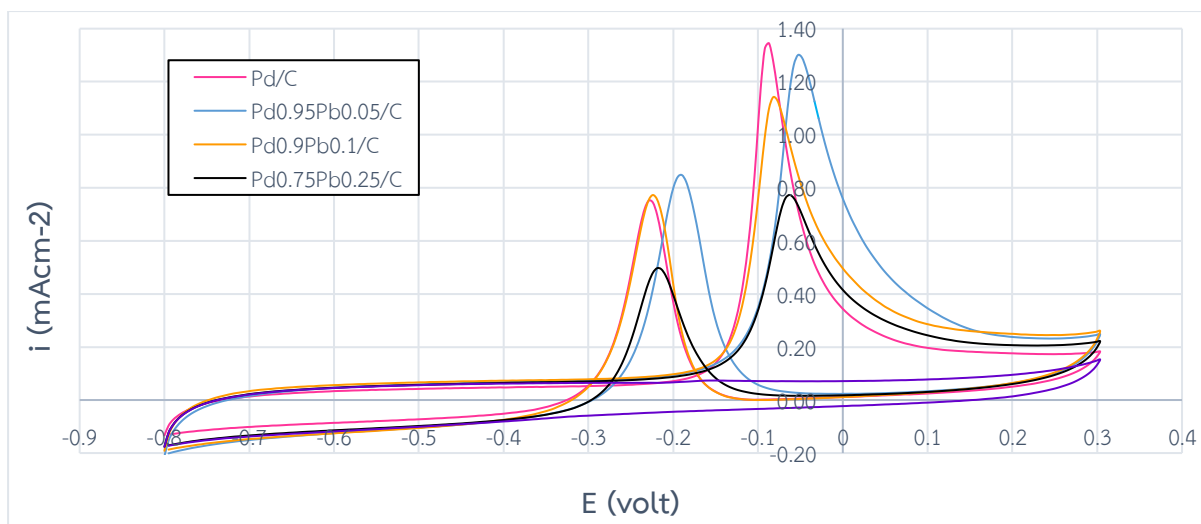
ตารางที่ 1 อัตราการเกิดออกซิเดชันทางเคมีไฟฟ้าในกลีเซอรอลของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 ของ แพลเลเดียม

Type of binder	Current density (mAcm ⁻²)	
	forward (I _f)	backward (I _b)
Nafion in isopropanol	17.18	7.13
Ethyl cellulose in alcohol	2.74	1.03
Ethyl cellulose in isopropanol	1.89	0.87

4.1.2 เปรียบเทียบผลการเติมตะกั่วลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมโดยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Polyol method

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าการเติมตะกั่วลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียม โดยวิธีเตรียมแบบ Polyol method Pd_{0.5}Pb_{0.5} ต่ำที่สุด ผลของอิเล็กทรอนิกส์ และ ไซ- ฟิงชันกจากการเติมตะกั่วมีบทบาทช่วยในเรื่องของการเกิดออกซิเดชันในสื่ออัลคาไลน์ [15] ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลที่ได้จะเห็นว่าอันตรกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณของตะกั่วบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเพิ่มมากขึ้นและปริมาณของแพลเลเดียมน้อยลง ซึ่งเห็นได้จากค่ากระแสไปข้างหน้า (I_f) และ ค่ากระแสย้อนกลับ (I_b) ของตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเกิดจากสาเหตุได้หลายประการ การเติมตะกั่วอาจทำให้เกิดการกระจายตัวที่แย่งเกาะกลุ่มเป็นก้อน หรือบดบังแพลเลเดียม ทำให้เกิดการออกซิเดชันได้ยากขึ้น หรือตะกั่วที่เกาะอยู่ที่ผิวอาจไม่ได้อยู่ในรูปของตะกั่ว แต่อาจเป็นตะกั่วออกไซด์ เป็นต้น หรือตะกั่วที่เติมไม่ค่อยส่งผลต่ออัตราการเกิดออกซิเดชัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_{0.5}Pb_{0.5} ต่ำที่สุดเนื่องจากมีปริมาณแพลเลเดียมน้อยที่สุด

จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมตะกั่วบนคาร์บอนวัลแคนทุกอัตราส่วนให้ค่า onset potential ที่ใกล้เคียงกัน แต่มีการเคลื่อนไปยังค่าบวกมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนของปริมาณตะกั่ว ซึ่งการเติมโลหะหุติยภูมิทำให้เกิดอิเล็กโตรออกซิเดชันได้เร็วขึ้น และคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ถูกดูดซับจะถูกกำจัดได้ง่ายขึ้น [17,18,19,20] แต่จะเห็นได้ว่าผลที่ได้ไม่สอดคล้องเนื่องจากเมื่อยิ่งเพิ่มตะกั่วที่เป็นโลหะหุติยภูมิทำให้ค่า onset potential เกิดขึ้นช้าลง แต่จะเห็นได้ว่ายิ่งปริมาณแพลเลเดียมเพิ่มขึ้นค่า onset potential จะเกิดเร็วขึ้นตามไปด้วย แต่ในกรณีของ Pd_{0.95}Pb_{0.05} ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีการกระจายตัวที่ไม่ดี หรือไม่สม่ำเสมอ



รูปที่ 9: การวิเคราะห์ที่ไซคลิกโวลแทมเมตรีใน 1.0 โมลต่อลิตรกลีเซอรอล และ 1.0 โมลต่อลิตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตะกั่วบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในอัตราส่วนต่าง ๆ

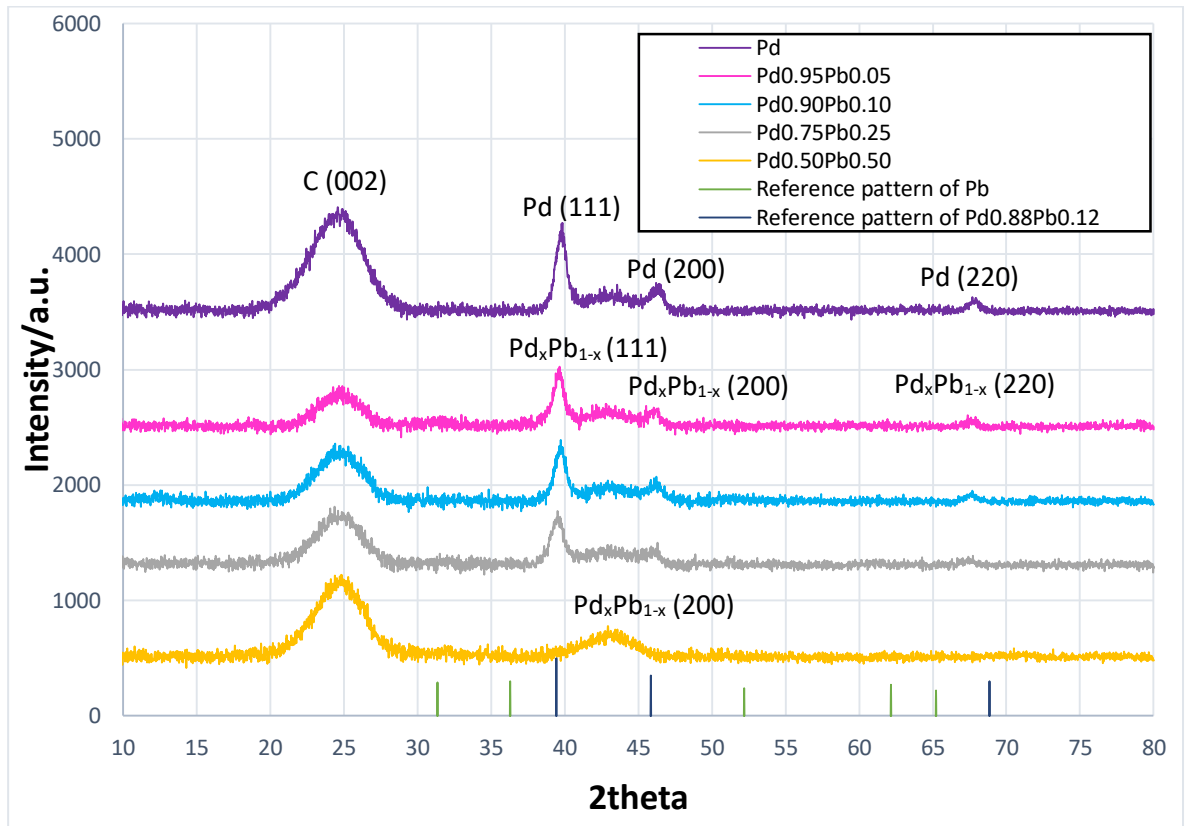
ตารางที่ 2 อัตราการเกิดออกซิเดชันทางเคมีไฟฟ้าในกลีเซอรอลของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 ของแพลเลเดียมตะกั่ว

Catalyst	Current density (mAcm ⁻²)	
	forward (I _f)	backward (I _b)
Pd/C	1.35	0.75
Pd _{0.95} Pb _{0.05} /C	1.30	0.85
Pd _{0.9} Pb _{0.1} /C	1.14	0.77
Pd _{0.75} Pb _{0.25} /C	0.77	0.50
Pd _{0.5} Pb _{0.5} /C	0.15	0.00

4.2 ผลการวิเคราะห์ XRD

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง XRD ข้อมูลที่ได้จากกราฟยืนยันการมีอยู่ของอนุภาคคาร์บอน (C), แพลเลเดียม (Pd) และตะกั่ว โดยพีคคาร์บอน (002) ขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ 26° พีคแพลเลเดียมตะกั่ว (Pd_{0.88}Pb_{0.12}) (111), (200) และ (220) ขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ 39°, 46° และ 66° ตามลำดับ โดยที่พีคของแพลเลเดียม (111), (200) และ (220) ขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ 40°, 47° และ 68° ตามลำดับ พีคของตะกั่ว (111), (200) (220) (311) และ (400) ขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ 31°, 36°, 52°, 62° และ 77° รูปที่ 10 แสดงให้เห็นว่า Pd_xPb_{1-x}/C มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คล้ายกับ Pd/C เนื่องจากปริมาณ Pd สูง แต่ใน Pd_{0.5}Pb_{0.5}/C มีปริมาณ Pb สูงกว่าอัตราส่วนอื่นดังนั้นผลของ Pb จึงแสดงผลทำให้ค่า 2 theta เลื่อนต่ำลง นอกจากนี้ในงานวิจัยของ J. Liu และคณะ [21] ระบุว่าเมื่อเพิ่มจำนวน Pb ทำให้ค่าพีคเคลื่อนไปยังค่า 2 theta เลื่อนต่ำลง แสดงถึง PdPb ที่เกาะตัวกันแบบโลหะผสม ซึ่งตรงกับงานวิจัยนี้และพีค

ของกราฟยังตรงกับรูปแบบของพีค Pd_{0.88}Pb_{0.12} ทำให้สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้มีการเกาะตัวกันแบบโลหะผสม



รูปที่ 10: ผลการวิเคราะห์ XRD ของ Pd_xPb_{1-x}/C

นอกจากนี้ จากกราฟเรายังสามารถคำนวณหาขนาดอนุภาค จากสมการของ Scherrer's [22] โดยคำนวณจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลเลเดียม (111) เพราะ พีคนี้เป็นพีคที่อยู่ไกลจากพีคของคาร์บอน (ตัวรองรับ) และเห็นพีคได้ชัดเจน ดังสมการ

$$L(\text{nm}) = \frac{0.9\lambda_{K\alpha}}{B(2\theta)\cos(\theta_{\text{max}})} \quad (4.1)$$

จากการคำนวณขนาดอนุภาคของแพลเลเดียม (111) ในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี Polyol method ของ Pd/C, Pd_{0.95}Pb_{0.05}/C, Pd_{0.90}Pb_{0.10}/C, Pd_{0.75}Pb_{0.25}/C และ Pd_{0.50}Pb_{0.50}/C ได้ผลดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ขนาดอนุภาคของแพลเลเดียม (220)

Catalyst	Size of particle (nm)
Pd	5.63
Pd _{0.95} Pb _{0.05}	7.03
Pd _{0.90} Pb _{0.10}	6.49

Catalyst	Size of particle (nm)
$\text{Pd}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}$	7.03
$\text{Pd}_{0.50}\text{Pb}_{0.50}$	2.11

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของชนิดสารช่วยยึดเกาะที่ใช้ในการเตรียมน้ำหมึกระหว่างสารแนฟิออน และ เอทิล-เซลลูโลส พบว่าแนฟิออนในไอโซโพรพานอลให้กระแสไปข้างหน้าและย้อนกลับที่สูงกว่า แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่สูงกว่า

ดังนั้นจึงเลือกใช้นาฟิออนเป็นสารช่วยยึดเกาะในการศึกษาผลของการเติมตะกั่วลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียม โดยทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างแพลเลเดียมต่อตะกั่วคือ 1:0 0.95:0.05 0.90:0.10 0.75:0.25 และ 0.50:0.50 พบว่าการเติมตะกั่วมีบทบาทในการช่วยให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในสารละลายเบสดีขึ้น แต่ถ้าปริมาณตะกั่วมากเกินไปจะให้ผลลดลง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าเมื่อเติมตะกั่วปริมาณมากขึ้นทำให้อัตราส่วนของค่ากระแสไปข้างหน้าต่อกระแสย้อนกลับมีค่าต่ำลง จากผล XRD ได้ว่ารูปแบบของพีคตรงกับการกระจายตัวของโลหะผสมของแพลเลเดียมตะกั่ว โดยแพลเลเดียมซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมื่อมีปริมาณลดลงจึงเป็นเหตุผลว่าทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าไปข้างหน้าและค่ากระแสไฟฟ้าย้อนกลับของ $Pd_{0.5}Pb_{0.5}$ จึงมีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น

ข้อเสนอแนะในงานวิจัย

1. เนื่องจากวิตามินซีละลายได้ดีในน้ำและคงตัวดีในภาวะที่เป็นกรด แต่ไม่คงตัวในภาวะที่เป็นด่าง สลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน การสัมผัสกับแสง และออกซิเจน ส่งผลให้วิตามินซีเกิดการสลายตัว จึงควรเก็บรักษาไว้ในบรรจุภัณฑ์ที่บดแสงและละลายในสารละลายกรด
2. ความพร้อมของเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์ผลบางเครื่องมือวิเคราะห์ต้องใช้อย่างระมัดระวังเพื่อให้ผลที่ได้มีความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด
3. สามารถตรวจวิเคราะห์จากการกระจายตัวและอัตราส่วนจาก EDX ลักษณะโครงสร้างจาก SEM และขนาดอนุภาค รวมถึงชนิดของอนุภาคบนพื้นผิวจาก XRD

เอกสารอ้างอิง

- [1] ไบโอดีเซล [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <https://th.m.wikipedia.org/wiki/ไบโอดีเซล> [20 มกราคม 2561]
- [2] การผลิตกลีเซอรินบริสุทธิ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <https://www.kroobannok.com/13879> [20 มกราคม 2561]
- [3] ปราณี พวงสมบัติ, ผลของอิเล็กโทรไลต์ในการชุบต่อองค์ประกอบและกัมมันตภาพโอยอาร์อาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์. วิทยานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์. (2558), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [4] รติกร อลงกรณ์โชติกุล. เซลล์เชื้อเพลิง:พลังงานสะอาดเพื่อสิ่งแวดล้อม. ฉบับที่ 175. กรุงเทพมหานคร: วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2550.
- [5] Benipal, N., Qi, J., Gentile, J.C., & Li, W. (2017). Direct glycerol fuel cell with polytetrafluoroethylene (PTFE) thin film separator. *Renewable Energy*, 105, 647-655.
- [6] Zhiani, M., Roatami, H., Majida, S., & Karami, K. (2013). Bis (dibenzylidene acetone) palladium (0) catalyst for glycerol oxidation in half cell and in alkaline direct glycerol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 5435-5441.
- [7] Ladewig, B., San, P., & Yushan, Y. (2013). *Materials for Low-Temperature Fuel Cells*. Wiley-VCH.
- [8] Chen, W., Zhang, Y., & Wei, X. (2015). Catalytic performance of PdNi/MWCNT for electrooxidations of methanol and ethanol in alkaline media. *International journal of hydrogen energy*, 40, 1154-1162.
- [9] Sawyer, D.T., Heineman, W.R., & Beebe, J.M. (1984). *Chemistry Experiments for Instrumental Methods*. John Wiley & Sons, 72-85.
- [10] ไชคลิกโวลแทมเมตทรี [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.bioanalytical.com> [20 มกราคม 2561]
- [11] ไชคลิกโวลแทมเมตทรี [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.solartronanalytical.com> [20 มกราคม 2561]
- [12] Arjona, N., Rivas, S., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcazar, M., Ledesma-García, Erik Kjeangd, J. & Arriaga, L.G. (2017). Glycerol electro-oxidation in alkaline media using Pt

and Pd catalysts electrodeposited on three-dimensional porous carbon electrodes. *New journal of chemistry*, 41, 1854.

- [13] Gomes, J.F. & Tremiliosi-Filho, G. (2011). Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatal*, 2, 96-105.
- [14] Muneeb, O., Do, E., Boyd, D., Perez, J., & Haan, J.L. (2019). PdCu/C anode catalysts for the alkaline ascorbate fuel cell. *Applied Energy*, 235, 473-479.
- [15] Sadiki, A., Vo, P., Hu, S., Copenhaver, T.S., Scudiero, L., Ha, S., & Haan, J.L. (2014). Increased Electrochemical Oxidation Rate of Alcohols in Alkaline Media on Palladium Surfaces Electrochemically Modified by Antimony, Lead, and Tin. *Electrochimica Acta*, 139, 302-307.
- [16] Asset, T., Serov, A., Padilla, M., Roy, A.J., Matanovic, I., Chatenet, M., Maillard, F., & Atanassov, P. (2018). Design of Pd-Pb Catalysts for Glycerol and Ethylene Glycol Electrooxidation in Alkaline Medium. *Electrocatalysis*, 9, 480-485.
- [17] Yahya, N., Kamarudin, S.K., Karim, N.A., Masdar, M.S., Loh, K.S., & Lim, K.L. (2019). Durability and performance of direct glycerol fuel cell with palladium-aurum/vapor grown carbon nanofiber support. *Energy Conversion and Management*, 188, 120-130.
- [18] Carvalho, L.L., Colmati, F., & Tanaka, A.A. (2017). Nickel-palladium electrocatalysts for methanol, ethanol, and glycerol oxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 16118-16126.
- [19] Su, L., Jia, W., Schempf, A., & Lei, Y. (2009). Palladium/Titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Electrochemistry Communications*, 11, 2199-2202.
- [20] Dector, A., Cuevas-Muniz, F.M., Guerra-Balcazar, M., Godinez, L.A., Ledesma-Garcia, J., & Arriaga, L.G. (2013). Glycerol oxidation in a microfluidic fuel cell using Pd/C and Pd/MWCNT anodes electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12617-12622.
- [21] Liu, J., Zhu, Y., Liu, C., Wang, X., Cao, C., & Song, W. (2017). Excellent Selectivity with High Conversion in the Semihydrogenation of Alkynes using Palladium-Based Bimetallic Catalysts. *ChemCatChem*, 9, 4053-4057.

- [22] Chen, W., Zhang, Y. & Wei, X. (2015). Catalytic performance of PdNi/MWCNT for electrooxidations of methanol and ethanol in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 1154-1162.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

สมบัติของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ก-1 สมบัติของคาร์บอนวัลแคน

- PROCESSING PROPERTIES
 - Mooney Viscosity ML (1+4) at 100°C 75 M.U.
- Tensile Properties
 - Tensile Strength 54 MPa
 - Elongation at Break 517 %
- Resilience
 - Zwick Rebound 39 %

แหล่งที่มา: บริษัท FuelCellStore

ก-2 สมบัติของเอทิลีนไกลคอล

- ลักษณะ ของเหลวใสไม่มีสี
- มวลโมเลกุล 62.07 g/mol
- จุดเดือด 197.3 °C
- ความหนาแน่น 1.112-1.115 g/ml
- ความหนืด $1.61 \times 10^{-2} \text{ N*s / m}^2$

แหล่งที่มา: บริษัท Ajax Finechem

ก-3 สมบัติของแพลเลเดียม (II) คลอไรด์

- ลักษณะ ผง
- มวลโมเลกุล 177.33 g/mol
- จุดหลอมเหลว 678-680 °C

แหล่งที่มา: บริษัท NT Chemical

ก-4 สมบัติของเอทานอล

- ลักษณะ ของเหลวใสไม่มีสี
- มวลโมเลกุล 177.33 g/mol
- จุดเดือด 78.37 °C

แหล่งที่มา: บริษัท QReC

ก-5 สมบัติของเลด(II)คลอไรด์

- ลักษณะ ผง

- มวลโมเลกุล 278.1 g/mol
- จุดเดือด 950 °C

แหล่งที่มา: Ajax Finechem

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

ข-1 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของแพลเลเดียมและตะกั่ว

ข้อมูลของสาร

มวลโมเลกุล

Pd 106.42 g/mole และ Pb 207.2 g/mole

PdCl₂ 177.33 g/mole เตรียมให้มีความเข้มข้น 8.948 mg/ml

PbCl₂ 278.1 g/mole เตรียมให้มีความเข้มข้น 10 mg/ml

โดยเตรียม 20% loading ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนวัลแคน

โดยเตรียมบนคาร์บอนวัลแคน 30 มิลลิกรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจะมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา} &= \frac{30 \text{ มิลลิกรัม}}{80\%} \times 20\% \\ &= 7.5 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

โดยจะยกตัวอย่างการเตรียมอัตราส่วนของ Pd:Pb ที่ 90:10 โดยโมล

ปริมาณรวมของสารต้องเป็น 7.5 มิลลิกรัม จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ Pd ที่ต้องใช้} &= \left(\frac{\text{MwPdx90}}{\text{MwPdx90} + \text{MwPbx10}} \right) \times \frac{1}{7.5} \\ &= \left(\frac{106.42 \times 90}{106.42 \times 90 + 207.2 \times 10} \right) \times \frac{1}{7.5} \\ &= 6.15 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\text{ปริมาณ Pb ที่ต้องใช้} = \left(\frac{\text{MwPbx90}}{\text{MwPdx90} + \text{MwPbx10}} \right) \times \frac{1}{7.5}$$

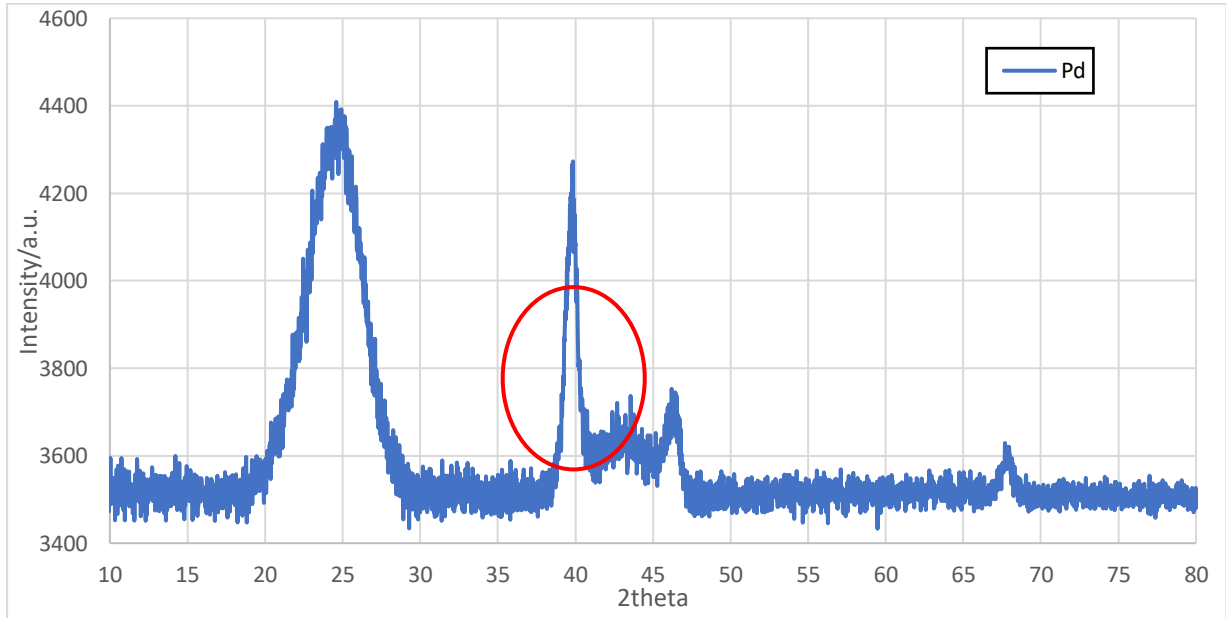
$$\text{หรือ ปริมาณ Pb ที่ต้องใช้} = 7.5 - \text{ปริมาณ Pd ที่ต้องใช้}$$

$$= 7.5 - 6.15 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$= 1.35 \text{ มิลลิกรัม}$$

ข-2 การคำนวณขนาดอนุภาค

ข้อมูลการทดลอง



สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$L(\text{nm}) = \frac{0.9\lambda_{K\alpha}}{B(2\theta)\cos(\theta_{\max})}$$

L คือ ขนาดของ Particle size (nm)

$\lambda_{K\alpha}$ คือ ความยาวคลื่นที่ใช้สำหรับเครื่อง XRD

B คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Rad)

θ_{\max} คือ ครึ่งหนึ่งของตำแหน่งของพีค (Rad)

ค่าที่อ่านได้จากกราฟ

$$B = 1.5^\circ = 0.026175 \text{ Rad}; \quad L(\text{nm}) = \frac{0.9 \cdot 0.15406}{0.026175 \cdot \cos\left(\frac{39.43}{2} \cdot 0.01745\right)}$$

$$= 5.63$$