

การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์บน

กลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน

นางสาวจิตติมา ศรีวรรณบุตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PULSE ELECTRODEPOSITION OF Pt-Co CATALYST ONTO  
GLASSY CARBON AND CARBON CLOTH

Miss Jittima Sriwannaboot



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงของตัวเร่งปฏิกิริยา

แพลทินัมโคบอลต์บนกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน

โดย

นางสาวจิตติมา ศรীরรณบุตร

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันขวิเชษฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันขวิเชษฐ)

..... กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา ประไพยนา)

จิตติมา ศรีวรรณบุตร : การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์บนกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน (PULSE ELECTRODEPOSITION OF Pt-Co CATALYST ONTO GLASSY CARBON AND CARBON CLOTH) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
หลัก: รศ. ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ, 109 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงและแบบตรงข้ามในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อิเล็กโทรไลต์ โดยปกติการศึกษาและวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มักจะศึกษาบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน แต่ภาวะการใช้งานจริงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน ด้วยเหตุนี้จึงมีความสนใจที่จะเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ตัวแปรทางไฟฟ้าที่ศึกษา ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกและแอโนดิกในช่วง 10-30 และ 1-50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ เวลาหยุดการพอกพูนด้วยไฟฟ้าระหว่าง 0.1-0.5 วินาที และเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับระหว่าง 0.025-0.5 วินาที เมื่อทำการพอกพูนด้วยรูปแบบกระแสไฟฟ้าชนิดเดียวกันบนขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนและกลาสซีคาร์บอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองชนิดมีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกัน แต่เมื่อทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน ไม่สามารถคำนวณหาปริมาณประจุที่ใช้ดูดซับ-คายซับของอะตอมไฮโดรเจนที่แน่นอนได้และมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ที่มากเกินไปจริง เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยาของผ้าคาร์บอน จากผลการทดลองข้างต้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของตัวแปรทางไฟฟ้าโดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน พบว่าการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกและช่วงเวลาของการหยุดพอกพูนจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีองค์ประกอบทางเคมีในช่วงกว้าง คือ  $Pt_{16}Co_{84}$  ถึง  $Pt_{89}Co_{11}$  และเมื่อศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกและเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจะมีองค์ประกอบทางเคมีในช่วง  $Pt_{33}Co_{67}$  ถึง  $Pt_{91}Co_9$  เมื่อวิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{76}Co_{24}$  มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ลล์สูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมองค์ประกอบอื่นรวมถึงโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์

ภาควิชา เคมีเทคนิค ปลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ปลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2559

# # 5772272223 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: PEM FUEL CELL, ELECTRODEPOSITION, PULSE CURRENT, PULSE REVERSE CURRENT, PLATINUM COBALT ALLOY, GLASSY CARBON

JITTIMA SRIWANNABOOT: PULSE ELECTRODEPOSITION OF Pt-Co CATALYST ONTO GLASSY CARBON AND CARBON CLOTH. ADVISOR: ASSOC. PROF. NISIT TANTAVICHET, Ph.D., 109 pp.

The Pt-Co alloy catalysts were prepared by pulse and pulse reverse electrodepositions in a NaCl electrolyte and then were used to study the relationship between the deposit composition on the oxygen reduction reaction (ORR). First, the effect of the electrode type (the glassy carbon, GC, and carbon cloth, CC) on the properties of the Pt-Co electrodeposits was investigated. It was found that the Pt-Co electrodeposited on GC and CC had similar physical and chemical properties, but showed substantial differences in electrochemical behaviors. The Pt-Co catalysts deposited on CC electrodes did not give the accurate charge of hydrogen underpotential adsorption-desorption and yielded significantly higher current densities for the ORR than those deposited on GC. Thus, the GC was used as the substrate to study the effect of the pulse plating parameters, including cathodic current density ( $i_c$ ), time of non-applied current ( $T_{off}$ ), anodic current density ( $i_a$ ) and reverse time ( $T_{rev}$ ), on the physical, chemical and electrochemical properties of the Pt-Co electrodeposits. The results show that  $i_c$ ,  $T_{off}$ ,  $i_a$  and  $T_{rev}$  had a strong effect on the alloy composition and can be used to fine-tune the Pt-Co deposited composition to have a wide Pt:Co range from Pt<sub>16</sub>Co<sub>84</sub> to Pt<sub>91</sub>Co<sub>9</sub>. The active surface area and the electrocatalytic activity towards the ORR for the Pt-Co deposits depended on the alloy composition where the pure Pt had the highest active surface area, while the Pt<sub>76</sub>Co<sub>24</sub> exhibited higher ORR activity than the Pt-Co alloys at other compositions including the pure Pt catalyst.

Department: Chemical Technology      Student's Signature .....

Field of Study: Fuel Technology      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2016

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ เป็นอย่างสูง ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ชี้แนะแนวทางการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนกระบวนการคิดวิเคราะห์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย รวมถึงช่วยแก้ไขตรวจทานงานวิจัยด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่งเพื่อให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้ทำวิจัยมีความตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์เป็นอย่างมาก

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปวีณา ประไพยนา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความรู้ ความคิดเห็น คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น รวมถึงขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ทางการเงินสำหรับทำวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และโครงการทุนพัฒนาศักยภาพการวิจัยเชิงสถาบันของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านสำหรับความช่วยเหลือและกำลังใจจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี

และท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา กลุ่มเครือญาติที่อบอุ่นคอยเป็นกำลังใจ ความห่วงใย ความรัก ความปรารถนาดีและการสนับสนุน ช่วยเหลือในทุกๆด้านแก่ผู้วิจัยเสมอมา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1    บทนำ .....	1
1.1    ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2    วัตถุประสงค์ .....	2
1.3    ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4    ขั้นตอนการวิจัย .....	3
บทที่ 2    วารสารปริทัศน์.....	4
2.1    ความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง .....	4
2.2    ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.3    เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC).....	8
2.4    การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.5    การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrodeposition).....	18
2.6    รูปแบบกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา .....	19
2.7    การถ่ายโอนมวลสารและกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย .....	23
2.8    กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอกพูนบนขั้วไฟฟ้าและการสร้างผลึก .....	24
2.9    ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า.....	25
2.10    ประเภทของขั้วไฟฟ้าชนิดคาร์บอน.....	28

2.11	กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	29
2.12	ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	33
2.13	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า.....	37
2.14	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	41
บทที่ 3	อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย .....	44
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	44
3.2	วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย .....	45
3.3	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	45
3.4	เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ในงานวิจัย .....	46
3.5	ตัวแปรที่ศึกษา.....	46
3.6	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	46
3.7	การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition).....	49
3.8	การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....	50
3.9	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....	51
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	53
4.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดทังสเตนคาร์บอนและผ้าคาร์บอน .....	54
4.1.1	ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดต่อองค์ประกอบทางเคมี สัณฐานวิทยา .....	54
4.1.2	ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้.....	58
4.1.3	การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์.....	66



4.2	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอก พูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน .....	69
4.2.1	ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก.....	69
4.2.2	ผลของช่วงเวลาหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้า.....	75
4.3	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอก พูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน.....	78
4.3.1	ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก.....	78
4.3.2	ผลของช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ .....	84
4.4	การศึกษาผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน .....	87
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	92
5.1	สรุปผลการทดลอง .....	92
5.2	ข้อเสนอแนะ .....	93
รายการอ้างอิง	.....	94
ภาคผนวก.....	.....	99
ภาคผนวก ก	.....	100
ภาคผนวก ข	.....	101
ภาคผนวก ค	.....	103
ภาคผนวก ง.....	.....	105
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	.....	109

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงและการประยุกต์ใช้งาน.....	8
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบจุดเด่นและข้อจำกัดของรูปแบบการให้กระแสไฟฟ้า .....	22
ตารางที่ 2.3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและรีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆที่ภาวะมาตรฐาน .....	32
ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้ารูปแบบกระแสไฟฟ้าคงที่ (DC) กระแสไฟฟ้าแบบช่วง (PC) และกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (PRC) บนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน .....	54
ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณประจุไฟฟ้าของการดูดซับ ( $Q_{ads}$ ) และคายซับ ( $Q_{des}$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร.....	61
ตารางที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งระนาบแพลทินัม ระยะห่างระหว่างระนาบ ขนาดผลึกกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่องค์ประกอบทางเคมีต่างกัน .....	67
ตารางที่ 4.4 แสดงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก องค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ .....	70
ตารางที่ 4.5 แสดงภาวะศึกษาของเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ผลขององค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ .....	75
ตารางที่ 4.6 แสดงภาวะศึกษาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก ผลขององค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ .....	79
ตารางที่ 4.7 แสดงช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ผลขององค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ .....	84
ตารางที่ 4.8 อัตราส่วนโลหะแพลทินัม—โคบอลต์ ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $E_{1/2}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ ( $i_k$ ) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.70 โวลต์ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ( $n$ ).....	90

## สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	9
รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน .....	10
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซัลโฟเนตเตตระฟลูออโรเอทีลีนหรือเนฟลอนเมมเบรน .....	11
รูปที่ 2.4 ชั้นแพร่แก๊สระหว่างช่องการไหลและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
รูปที่ 2.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
รูปที่ 2.6 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นสีแดง) กับปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นสีดำ) .....	13
รูปที่ 2.7 การขนถ่ายของแก๊ส โปรตอนและอิเล็กตรอนของขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์พีอีเอ็ม .....	13
รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแถว .....	15
รูปที่ 2.9 ตำแหน่งปะเก็นที่อยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม .....	16
รูปที่ 2.10 กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า .....	18
รูปที่ 2.11 การให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่.....	19
รูปที่ 2.12 การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง .....	20
รูปที่ 2.13 การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม .....	21
รูปที่ 2.14 การถ่ายโอนมวลของสารละลาย (Bulk solution) .....	23
รูปที่ 2.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอกพูนบนขั้วไฟฟ้า .....	24
รูปที่ 2.16 กลไกการสร้างผลึก (Crystallization) .....	24
รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน.....	27
รูปที่ 2.18 ลักษณะโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอลของแพลทินัม .....	28
รูปที่ 2.19 (ก) ลักษณะสัณฐานวิทยาของผ้าคาร์บอนและ (ข) กลาสซีคาร์บอนแบบก้อน (ค) กลาสซีคาร์บอนแบบแท่ง.....	29
รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า .....	34

รูปที่ 2.21	ไซคลิกโวลแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม .....	37
รูปที่ 2.22	ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากการทดสอบด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบชั่วไฟฟ้าแผ่นหมุนที่ความเร็วการหมุนต่างๆ.....	40
รูปที่ 2.23	ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ.....	40
รูปที่ 3.1	การต่อเซลล์ไฟฟ้าสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงและแบบตรงข้าม .....	50
รูปที่ 3.2	การต่อเซลล์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (แก๊สไนโตรเจน) และเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบชั่วไฟฟ้าแผ่นหมุน (แก๊สออกซิเจน).....	52
รูปที่ 4.1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนด้วยเทคนิค EDS .....	55
รูปที่ 4.2	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรด (1) กลาสซีคาร์บอน และ (2) ผ้าคาร์บอน ประกอบด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่รูปแบบกระแสไฟฟ้าต่างๆ : (ก) กระแสไฟฟ้าคงที่ (ข) กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนอดิก 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร .....	57
รูปที่ 4.3 (ก-ข)	กราฟไซคลิกโวลแทมโกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (1) -0.103 (2) -0.053 (3) -0.003 (4) 0 (5) 0.05 (6) 0.1 โวลต์ ตามลำดับ.....	59
รูปที่ 4.4 (ก-ข)	กราฟไซคลิกโวลแทมโกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (1) -0.103 (2) -0.053 (3) -0.003 (4) 0 (5) 0.05 (6) 0.1 โวลต์ ตามลำดับ.....	60

รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงสัณฐานวิทยาของ (ก) ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนที่กำลังขยาย 100 และ 500 เท่า (ข) ขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนที่กำลังขยาย 100 และ 500 เท่า ..... 62

รูปที่ 4.6 แสดงกราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความเร็วรอบต่างๆ ..... 64

รูปที่ 4.7 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนที่องค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกัน ..... 67

รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบ (ก) กระแสไฟฟ้าคงที่ และ (ข—ง) กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก เท่ากับ 10 20 และ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ..... 71

รูปที่ 4.9 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้า (X5000) (ก) รูปแบบกระแสไฟฟ้าคงที่ (ข) รูปแบบกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ( $i_c$  20 mA·cm<sup>-2</sup>).. 72

รูปที่ 4.10 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 10 20 และ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ..... 74

รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ระยะเวลาหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 และ 0.5 วินาที..... 76

รูปที่ 4.12 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่เวลาหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 และ 0.5 วินาที ตามลำดับ ..... 77

รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนโดยการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกเท่ากับ (ก) 1 (ข) 5 (ค) 10 (ง) 20 (จ) 50 (ฉ) 100 และ (ช) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร..... 81

- รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้า (X5000) ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก (ก) 20 และ (ข) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ..... 82
- รูปที่ 4.15 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่ 1 5 10 20 50\* 100\* และ 200\* มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร..... 83
- รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนโดยการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ที่ช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับเท่ากับ (ก) 0.025 (ข) 0.1 (ค) 0.3 และ (ง) 0.5 วินาที ..... 85
- รูปที่ 4.17 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม โดยช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาผันกลับที่ 0.025 0.1 0.3 และ 0.5 วินาที ..... 86
- รูปที่ 4.18 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (ก) โลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ (ข) PRC  $i_a = 1$  (ค) PRC  $i_a = 5$  (ง) PRC  $i_a = 10$  (จ) PRC  $i_a = 20$  (ฉ) PRC  $i_a = 50$  โดยตัวเลขในแต่ละกราฟจะแสดงถึงองค์ประกอบของแพลทินัม (%Pt) ..... 88
- รูปที่ 4.19 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามที่องค์ประกอบแตกต่างกัน ความเร็วรอบการหมุน 2000 รอบต่อนาที..... 90

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

พลังงานเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ ทั้งทางด้านการคมนาคมขนส่ง การสื่อสาร การศึกษา และยังเป็นตัวแปรสำคัญสำหรับการพัฒนาเศรษฐกิจ อุตสาหกรรมให้มีความเจริญก้าวหน้า เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขันกับนานาชาติ ซึ่งพลังงานจากแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน มีปริมาณลดลงและหายากขึ้นแต่ในขณะเดียวกันความต้องการใช้พลังงานกลับเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้การใช้พลังงานจากแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลยังก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องพิจารณาพลังงานรูปแบบอื่นเพื่อใช้ทดแทนพลังงานจากแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิล ปัจจุบันนักวิจัยจึงพัฒนาศักยภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นอุปกรณ์สำหรับแปรรูปพลังงานเคมี (Chemical energy) เปลี่ยนเป็นพลังงานกระแสไฟฟ้ารูปแบบกระแสตรง (Direct current) โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) โดยใช้เชื้อเพลิงตั้งต้นได้หลากหลาย เช่น แก๊สไฮโดรเจน เมทานอล เป็นต้น โดยถ้าใช้เชื้อเพลิงตั้งต้นเป็นแก๊สไฮโดรเจน จะมีผลพลอยได้ (by product) จากกระบวนการเป็นน้ำและความร้อนซึ่งไม่มีการปลดปล่อยมลพิษ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือแก๊สพิษปะปนสู่บรรยากาศ เซลล์เชื้อเพลิงจึงถือว่าเป็นอีกทางเลือกของการผลิตพลังงานสะอาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell : PEMFC) เป็นเทคโนโลยีทางเลือกสำหรับผลิตพลังงานสะอาดที่ได้รับความนิยม ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยเพื่อศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มอย่างกว้างขวาง องค์ประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบด้วย ขั้วแอโนด (Anode) ขั้วแคโทด (Cathode) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เป็นพอลิเมอร์ชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้งสองขั้ว สารตั้งต้นของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มสามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (< 80 องศาเซลเซียส) จึงช่วยลดปัญหาการกัดกร่อนของอุปกรณ์ แต่ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ช้า โดยเฉพาะปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้านขั้วแคโทดที่เกิดช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แอโนดหลายเท่า ปกติแล้วนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลทินัมทั้งแคโทดและแอโนดแต่ปฏิกิริยายังดำเนินช้าอยู่ จึงมีความต้องการที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่สูงขึ้น ประกอบกับแพลทินัมมีราคาสูงเมื่อนำมาใช้ในปริมาณมากย่อม

ส่งผลให้ราคาต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มสูงขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นจึงมีการศึกษาค้นคว้าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น โดยหนึ่งในทางเลือกคือ การนำโลหะทรานซิชันอื่นๆ มาเตรียมร่วมกับโลหะแพลทินัมเกิดเป็นโลหะผสม (Alloy) เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่มีประสิทธิภาพสูง

งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนซั้วอิเล็กโทรดชนิดกlasses คาร์บอนและผ้าคาร์บอนโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้า ซึ่งงานวิจัยโดยทั่วไปที่ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมหรือโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้านั้น มักจะศึกษาและวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าบนซั้วอิเล็กโทรดกlasses คาร์บอน แต่เมื่อนำมาทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกพอกพูนบนซั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน ด้วยเหตุนี้จึงมีความสนใจที่จะเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกพอกพูนบนซั้วอิเล็กโทรดชนิดกlasses คาร์บอนและผ้าคาร์บอนต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า จุดเด่นของการพอกพูนด้วยไฟฟ้า คือ เป็นวิธีการไม่ซับซ้อน มีตัวแปรทางไฟฟ้าที่สามารถควบคุมปริมาณและขนาดอนุภาครวมถึงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงและแบบเป็นช่วงแบบตรงข้าม เพื่อศึกษาผลของตัวแปรทางไฟฟ้าต่อองค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ตลอดจนศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้ โดยคาดว่าจะทราบภาวะที่เหมาะสมของการพอกพูนด้วยไฟฟ้า ซึ่งอาจส่งผลต่อองค์ประกอบทางเคมี ขนาดอนุภาคและความสามารถทางเคมีไฟฟ้าของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ และหาอัตราส่วนองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่มีประสิทธิภาพสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็มสูงสุด

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์และผลของตัวแปรทางไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงในไซเคิลเดิมคลอไรด์อิเล็กโทรไลต์
- 2) ศึกษาผลขององค์ประกอบ ลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนบนกlasses คาร์บอนและผ้าคาร์บอนต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทราบถึงสมบัติของชนิดซั้วอิเล็กโทรดที่ใช้สำหรับการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่มีผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า



- 2) ทราบภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

#### 1.4 ขั้นตอนการวิจัย

- 1) ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทางด้านเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าทั้งในและต่างประเทศ รวมถึงออกแบบจัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์ สำหรับการทดลองและตรวจสอบสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย
- 2) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการพอกพูนด้วยไฟฟ้าบนขั้วอิเล็กโทรดแบบกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน
- 3) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์แบบพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ภายใต้ภาวะตัวแปรทางไฟฟ้าที่แตกต่างกัน
- 4) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน
- 5) วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM)
- 6) วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณด้วยเครื่อง Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)
- 7) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)
- 8) วิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน
  - วิเคราะห์พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical surface area, ECSA) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV)
  - วิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (Rotating disk electrode, RDE)
- 9) วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลองและเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 ความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีประเภทเซลล์กัลวานิกที่เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) เป็นพลังงานไฟฟ้า (Electrical energy) เช่นเดียวกับ ถ่านไฟฉาย แบตเตอรี่ เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้แปรรูปพลังงานเคมีจากเชื้อเพลิง เช่น ไฮโดรเจน เมทานอล มีเทน เป็นต้น เพื่อผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้าในรูปแบบไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current) โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าและเมื่อป้อนเชื้อเพลิงซึ่งทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นเข้าสู่เซลล์อย่างสม่ำเสมอ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง ผลพลอยได้จากการผลิตกระแสไฟฟ้า คือ น้ำและความร้อน ซึ่งไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม การผลิตพลังงานประเภทนี้จึงได้รับการยอมรับและพัฒนาอย่างกว้างขวาง

ในปี ค.ศ. 1838 ศาสตราจารย์ วิลเลียม โรเบิร์ต โกรฟ (Sir William Robert Grove) ชาวอังกฤษ สาขาปรัชญาการทดลอง ทำการผลิตและทดลองการทำงานของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซึ่งต่อมาได้รับการยกย่องว่าเป็นบิดาแห่งเซลล์เชื้อเพลิง โดยได้ทำการทดลองในเรื่องกระบวนการแยกแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนออกจากน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลในทิศทางกลับกันกระแสไฟฟ้านี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากออกซิเจนและไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า เพื่อทดสอบแนวคิดนี้จึงวางขั้วไฟฟ้าที่ทำจากแพลทินัม 2 แผ่นจุ่มอยู่ในกรดซัลฟิวริกเจือจางโดยขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งมีออกซิเจนในขณะที่อีกขั้วมีไฮโดรเจน เมื่อต่อปลายทั้งสองเข้ากับหลอดตัวนำก็จะเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสอง เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ผลิตได้มีค่าต่ำ จึงเพิ่มศักย์ไฟฟ้าโดยต่ออุปกรณ์ในแบบอนุกรม เรียกว่า "แก๊สแบตเตอรี่ (Gaseous voltaic battery)" ซึ่งเป็นต้นแบบของเซลล์เชื้อเพลิง จากนั้นในปี ค.ศ. 1959 เป็นยุคที่มีการพัฒนาและประยุกต์เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก เช่น Francis Thomas Bacon วิศวกรชาวอังกฤษ ได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 5 กิโลวัตต์ได้สำเร็จและสามารถใช้งานในกลุ่มเครื่องเชื่อมไฟฟ้า เลื่อยไฟฟ้า รถยกสินค้า ต่อมา Harry Ihrig ติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงที่รถแทรกเตอร์ขนาด 15 กิโลวัตต์โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ สารตั้งต้นใช้เป็นไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน ในช่วง ค.ศ.1960 องค์การนาซำนำหลักการของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อพัฒนาเชื้อเพลิงสำหรับโครงการ Apollo สำหรับผลิตน้ำดื่มและพลังงานและเป็นเทคโนโลยีที่ปฏิบัติการใช้พลังงานของโลกอนาคต United Technologies (UTX) เป็นบริษัทแรกที่ได้ผลิตเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์เชื้อเพลิงให้องค์การนาซา ในช่วงปี ค.ศ. 1980—1990 โดย Geoffrey Ballard เจ้าของบริษัทเซลล์เชื้อเพลิงในแคนาดาที่โด่งดัง Ballard

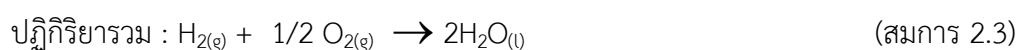
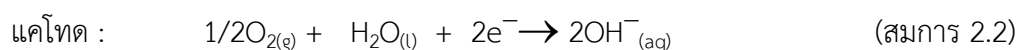
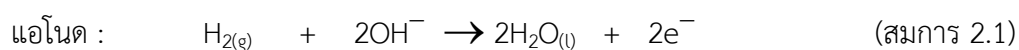
Power Systems Inc. ได้ริเริ่มนำ Nafion ซึ่งเป็นวัสดุที่ราคาสูงกว่าและมีความทนทานเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงยังมีข้อจำกัดในด้านต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง รวมถึงปัญหาด้านการจัดเก็บเชื้อเพลิงสำหรับเป็นสารตั้งต้น ด้วยเหตุนี้เองปัจจุบันจึงมีงานวิจัยเพื่อเพิ่มจุดแข็งและพัฒนาสมรรถนะของเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงให้เป็นอุปกรณ์ด้านพลังงานทดแทนที่มีความสำคัญในอนาคตและสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ได้หลากหลาย เช่น ยานพาหนะ เครื่องผลิตไฟฟ้าในบ้าน แหล่งพลังงานพกพา [1-3]

## 2.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้ 3 ประเภท [1, 4] คือ การจำแนกโดยแบ่งตามชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ การจำแนกตามชนิดของสารตั้งต้น และการจำแนกโดยแบ่งตามอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งในงานวิจัยนี้จำแนกประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงโดยแบ่งตามชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอกคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell : AFC )

ในปี ค.ศ. 1960 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอกคาไลน์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่ถูกพัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าสูงถึงร้อยละ 60–70 จึงถูกนำไปใช้ในยานอวกาศ เรือดำน้ำ รถยนต์ไฟฟ้าและการผลิตน้ำใช้ในยานอวกาศ AFC ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว (KOH) เป็นอิเล็กโทรไลต์ และใช้เชื้อเพลิงเป็นแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง 60–120 องศาเซลเซียส อายุการทำงาน of เซลล์อาจมีค่าสูงถึง 10,000–15,000 ชั่วโมง ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอกคาไลน์ คือ ราคาต้นทุนมีค่าสูง เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความไวต่อการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub> poisoning) จึงต้องใช้เชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง และการใช้แอกคาไลน์เป็นอิเล็กโทรไลต์มีฤทธิ์ในการกัดกร่อนสูงต่อสิ่งแวดล้อม (Corrosive environment) โดยปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอกคาไลน์เกิดขึ้นดังนี้

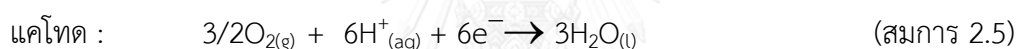


## 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell : PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์ใช้พอลิเมอร์แข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีสมบัติในการนำโปรตอนสูง จึงได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบันเนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ในช่วง 60–80 องศาเซลเซียส รายละเอียดของเชื้อเพลิงชนิดนี้จะแสดงในหัวข้อ 2.3

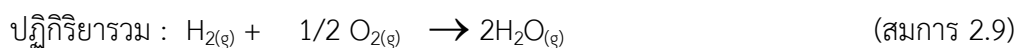
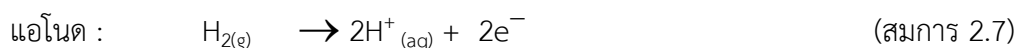
## 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell : DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้ถูกพัฒนามาจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเมทานอล บ้อนเข้าสู่เซลล์โดยตรง แต่ยังคงใช้พอลิเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์และมีหลักการการทำงานที่คล้ายคลึงกับเชื้อเพลิงพอลิเมอร์ ประสิทธิภาพของการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 40 ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 50 – 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีภาวะการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ จึงถูกพัฒนาเป็นแหล่งพลังงานพกพาหรืออุปกรณ์ไร้สาย นอกจากนี้ยังเหมาะสำหรับที่จะนำมาใช้ในยานพาหนะที่ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าได้อีกด้วย โดยปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรงเกิดขึ้นดังนี้



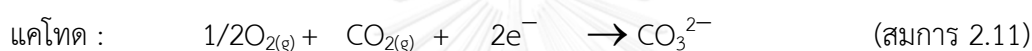
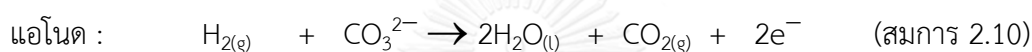
## 2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell : PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกเป็นเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่ถูกนำมาใช้ทางการค้า โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะถูกบรรจุในเมทริกซ์ของซิลิคอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide) ปฏิกิริยาในตัวกลางมีฤทธิ์เป็นกรด อุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง 180–200 องศาเซลเซียส ที่ภาวะอุณหภูมิดังกล่าวสารอิเล็กโทรไลต์จะมีความเสถียรส่งผลให้มีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$  tolerance) จึงสามารถใช้สารตั้งต้นได้หลายชนิด เช่น แก๊สธรรมชาติ เมทานอล เป็นต้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีประมาณร้อยละ 40–45 ซึ่งต่ำกว่าเชื้อเพลิงประเภทอื่นและยังพบปัญหาความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าทำลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด โดยปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกเกิดขึ้นดังนี้



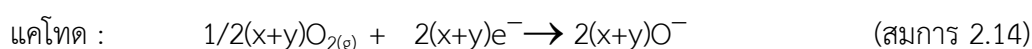
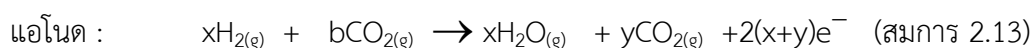
## 2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว ( Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิด MCFC ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นเกลือคาร์บอเนตหลอมของโซเดียมและโพแทสเซียมในเซรามิกเมตริก (Ceramic matrix) ของลิเทียมอะลูมินา ( $\text{LiAlO}_2$ ) ประสิทธิภาพการทำงานสูงถึงร้อยละ 60 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียสจึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกโลหะมีตระกูล (Nobel metal) ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของกระบวนการ และสามารถใส่สารตั้งต้นได้หลากหลาย เช่น แก๊สไฮโดรเจน มีเทน แก๊สโพรเพน เป็นต้น ด้วยภาวะอุณหภูมิสูงจึงมีผลพลอยได้ในรูปของความร้อนซึ่งสามารถประยุกต์ใช้เป็นเชื้อเพลิงในรูปแบบอื่น แต่มีข้อเสียคือ การทำงานที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการกัดกร่อนค่อนข้างมากจึงไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งานขนาดเล็ก โดยปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลวเกิดขึ้นดังนี้



## 2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)

ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งทั้งอิเล็กโทรดและสารอิเล็กโทรไลต์ทำมาจากวัสดุเซรามิกพวกออกไซด์แข็ง เช่น ยิทเทรีย (Yttria) เซอโคเนีย (Zirconia) เป็นตัวนำไอออน  $\text{O}_2^-$  ประสิทธิภาพการทำงานร้อยละ 65 อุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง 700–1000 องศาเซลเซียส ข้อดีของการทำงานที่อุณหภูมิสูง คือ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่เร็วจึงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีตระกูลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถใส่เชื้อเพลิงเป็นสารตั้งต้นที่ได้หลากหลาย เช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน (Coal reformed gases) เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี แต่ข้อเสียคือ เมื่อเริ่มการใช้งานต้องใช้เวลาการอุ่นเครื่องนาน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะสำหรับโรงไฟฟ้าและโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่โดยปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งเกิดขึ้นดังนี้



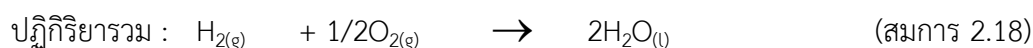
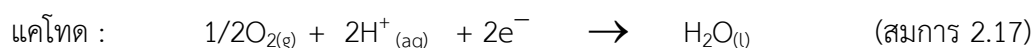
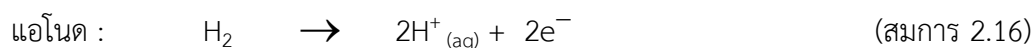
ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงและการประยุกต์ใช้งาน

ชนิดของเซลล์ เชื้อเพลิง	อุณหภูมิ ทำงาน (องศาเซลเซียส)	อิเล็กโทรไลต์	ประจุ เคลื่อนที่	เชื้อเพลิง สารตั้งต้น	การประยุกต์ใช้งาน
แอคคาไลน์ (AFC)	50—200	โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2$	ใช้ในการขนส่งยาน อวกาศ
เยื่อแลกเปลี่ยน โปรตอน (PEMFC)	50—100	เยื่อแผ่นพอลิเมอร์	$\text{H}^+$	$\text{H}_2$	ยานพาหนะเคลื่อนที่ อุปกรณ์พกพาและ ระบบขนาดเล็ก
เมทานอลโดยตรง (DMFC)	90	เยื่อแผ่นพอลิเมอร์	$\text{H}^+$	$\text{H}_2$	ยานพาหนะเคลื่อนที่ อุปกรณ์พกพาและ ระบบขนาดเล็ก
กรดฟอสฟอริก (PAFC)	170—200	กรดฟอสฟอริก	$\text{H}^+$	$\text{H}_2$	ผลิตกำลังไฟฟ้าสูง ถึง 200 กิโลวัตต์
คาร์บอนเนตหลอมเหลว (MCFC)	500—700	คาร์บอนเนตใน $\text{LiHO}_2$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2, \text{CO}$	เหมาะสำหรับระบบ ขนาดกลางถึงระดับ ใหญ่
ออกไซด์แข็ง (SOFC)	500—1000	เซรามิกแข็ง	$\text{O}^{2-}$	$\text{H}_2, \text{CO}$	เหมาะสำหรับระบบ ขนาดใหญ่

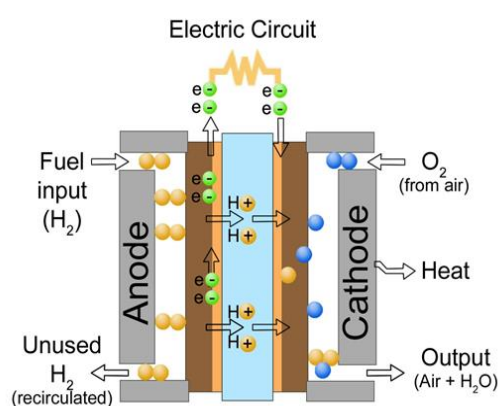
### 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่มจะใช้แผ่นเมมเบรนพอลิเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีสมบัติในการนำโปรตอนสูง อุณหภูมิในการทำงานอยู่ในช่วง 50—100 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพของเซลล์ฟิวเอ็่มร้อยละ 40—60 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ ไม่เกิดการกัดกร่อนของวัสดุอุปกรณ์เนื่องจากทุกองค์ประกอบเป็นของแข็ง เซลล์ฟิวเอ็่มมีอายุการใช้งานยาวนาน ใช้เวลาเริ่มต้นในการทำงานสั้น แต่พบว่ายังคงมีข้อจำกัดอยู่มาก เช่น เซลล์ชนิดนี้ต้องการสารตั้งต้นและตัวออกซิแดนซ์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์หากมีการปนเปื้อนจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของน้ำจึงมีปัญหาเรื่องของการจัดการนำน้ำออกจากเซลล์ การทำงานของเซลล์ที่อุณหภูมิต่ำยังส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้า โดยปกติแล้วนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลทินัมซึ่งมีราคาแพง ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น ปัจจุบันจึงมีการวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสำหรับเซลล์

เชื้อเพลิงฟิวีเอ็มเพื่อใช้ทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม ส่งผลให้ลดต้นทุนการผลิตและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ ศักยภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม โดยปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเกิดขึ้นดังนี้



### 2.3.1 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม



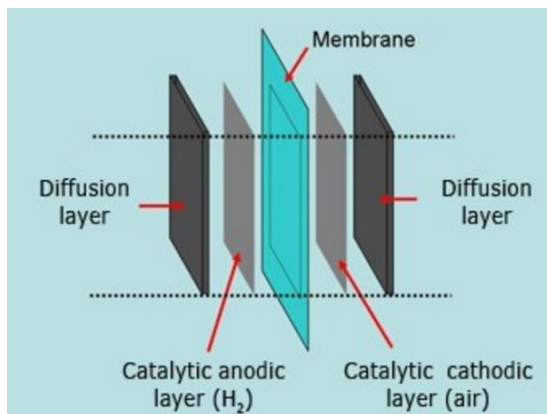
รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็ม [5]

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็มเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี การเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ฝั่งแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนเคลื่อนที่สู่วงจรภายนอก ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์เพื่อไปยังฝั่งขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนซึ่งถูกป้อนที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโปรตอนและอิเล็กตรอน จึงได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและกระแสไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.1 ตามภาวะการทำงานจริงเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็มจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (Open circuit potential) เท่ากับ 0.7 โวลต์ สามารถเพิ่มกำลังผลิตศักย์ไฟฟ้าโดยนำเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว (Single cell) มาต่อแบบอนุกรมกัน (Stack cell) ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็มสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนที่สำคัญดังนี้ [6, 7]

#### 2.3.1.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (Membrane Electrode Assembly, MEA)

เอ็มอีเอเป็นชั้นที่มีความสำคัญอย่างมากต่อเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอ็มแสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งประกอบด้วย อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนโปรตอน และขั้วไฟฟ้า (Electrode) ซึ่งประกอบด้วย ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Support) และชั้นแพร่แก๊ส

(GDL) โดยบริเวณที่สัมผัสกันของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊ส และความชื้น จะเรียกว่า "Three phase zone" เป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาและเกิดการถ่ายโอนประจุไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง



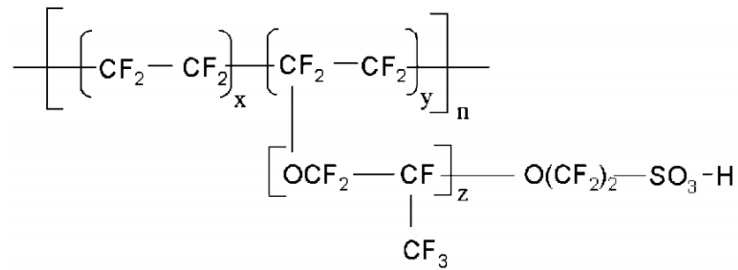
รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน [8]

#### 1) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มใช้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นสายโซ่พอลิเมอร์กลุ่มของกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) มีลักษณะเป็นฉนวนไฟฟ้าแต่นำโปรตอนได้ดี เป็นตัวกั้นระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงและออกซิเจนออกจากกัน เมมเบรนควรมีความแข็งแรงเชิงกลสูง ทนทานต่อสารเคมีและความร้อน มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ยอมให้แก๊สซึมผ่านได้เล็กน้อยและควรมีขนาดรูปร่างที่แน่นอน

ปัจจุบันพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตเตตระฟลูออโรเอทิลีน หรือชื่อทางการค้าว่า เนฟลอน ได้รับความนิยมอย่างมากที่นำมาใช้งานเป็นเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.3 ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างหลักเป็นกลุ่มเตตระฟลูออโรเอทิลีนหรือเทฟลอนซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำและพันธะระหว่างคาร์บอนกับฟลูออรีนมีความแข็งแรง ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติที่แข็งแรงทนทานจะเชื่อมกับโครงสร้างแบบกิ่งกลุ่มเปอร์ฟลูโอโรไวโนลอีเทอร์ จะมีหมู่กลุ่มซัลโฟเนตต่อในส่วนปลายซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ ทำหน้าที่การดูดซึมโมเลกุลของน้ำเพื่อที่จะรักษาสมดุลของน้ำทั้งภายในและภายนอกเมมเบรน ด้วยข้อจำกัดนี้เองเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มจึงไม่สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำ (>100 องศาเซลเซียส) เมื่อน้ำระเหยออกมากส่งผลให้การนำโปรตอนของเมมเบรนลดลงไปด้วย แต่หากมีปริมาณน้ำที่มากเกินไปจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเช่นกัน

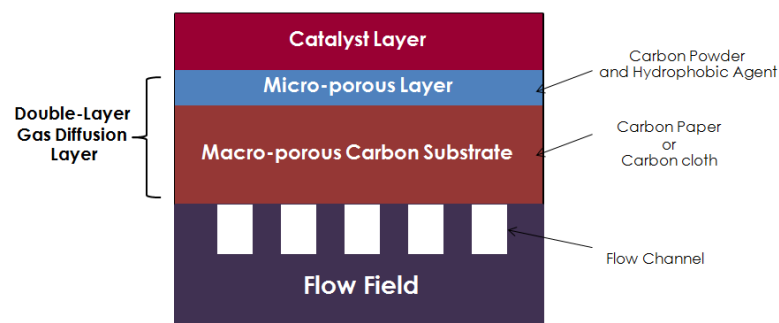




รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซัลโฟเนตเตตระฟลูออโรเอทิลีนหรือเนฟลอนเมมเบรน [9]

## 2) ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer : GDL)

ชั้นแพร่แก๊สเป็นองค์ประกอบสำคัญในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มอยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) ชั้นแพร่แก๊สทำหน้าที่เป็นตัวกระจายแก๊สเชื้อเพลิงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้สารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้และควรมีสสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีเพื่อนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อให้กระแสไหลครบวงจรและควรมีสสมบัติเชิงกลที่ดีเพื่อป้องกันการซ้อนทับกันระหว่างเอ็มอีเข้ากับช่องการไหลของแก๊ส ชั้นแพร่แก๊สมักทำจากวัสดุคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุนสูง เช่น กระดาษคาร์บอนและผ้าคาร์บอนซึ่งมีความหนา 0.2–0.5 มิลลิเมตร [6, 10]



รูปที่ 2.4 ชั้นแพร่แก๊สระหว่างช่องการไหลและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

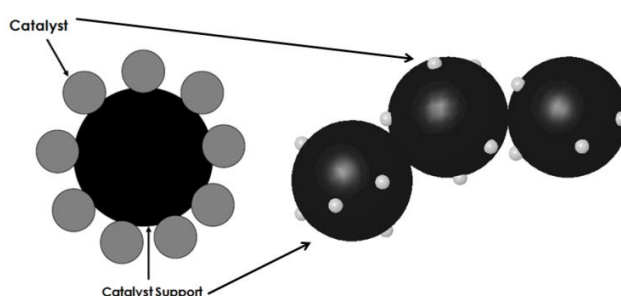
จากรูปที่ 2.4 ชั้นแพร่แก๊สระหว่างช่องการไหล (Flow channel) และชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีความบางประกอบด้วยผงคาร์บอนมีหน้าที่ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาและสารที่ไม่ชอบน้ำเพื่อป้องกันน้ำท่วมเซลล์เชื้อเพลิง ส่วนประกอบของเอ็มอีเอควรมีความยืดหยุ่นซึ่งมีความจำเป็นอย่างมากสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อรองรับแรงกดอัด

หน้าที่หลักของชั้นแพร่แก๊สมีดังนี้ [11]

- เป็นเส้นทางการแพร่กระจายแก๊สจากช่องทางการไหล (Flow channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
- ช่วยกำจัดน้ำที่เกิเกิดขึ้นออกจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันน้ำท่วมเซลล์เชื้อเพลิง
- กักเก็บน้ำบางส่วนไว้ที่ผิวหน้าเพื่อนำกระแสไฟฟ้าผ่านเมมเบรน
- ช่วยถ่ายเทความร้อนระหว่างการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
- เมื่อขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนมีการดูดซับน้ำจะเกิดการขยายตัว ชั้นแพร่แก๊สจึงต้องมีความแข็งแรงเชิงกลมากพอที่จะยึดเกาะกับขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนได้ดี

### 3) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer)

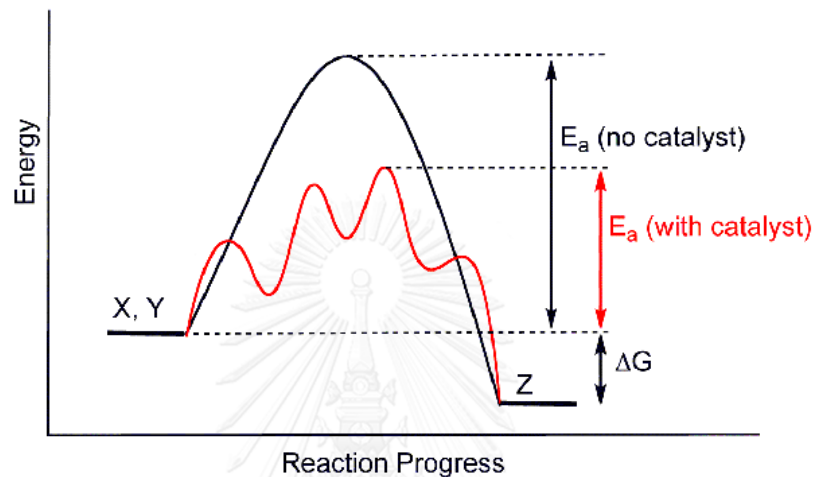
ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์จะสัมผัสโดยตรงกับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (เมมเบรน) และชั้นแพร่แก๊ส หรืออาจจะเรียกชั้นนี้ว่า "Active layer" [6] ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอยู่ทั้งขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ประกอบด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) และตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) จะเป็นพวกคาร์บอนหรือโลหะออกไซด์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์นิยมใช้ผงคาร์บอนเนื่องจากมีสภาพการนำกระแสไฟฟ้าได้ดี มีความเป็นรูพรุนสูงช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและทนทานต่อภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา [12, 13]

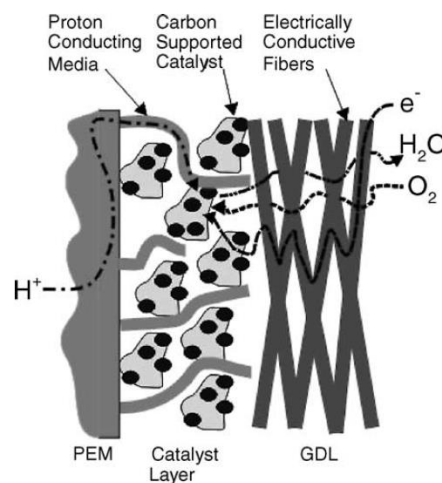
ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดปฏิกิริยาหรือพลังงานกระตุ้น (Activation energy:  $E_a$ ) เพื่อเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) ให้เกิดเร็วขึ้นโดยที่ตัวเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ปฏิกิริยาจะเกิดได้ง่ายและเร็วเมื่อระดับพลังงานกระตุ้นต่ำ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (<100 องศาเซลเซียส) สารตั้งต้นเป็นเชื้อเพลิง

พวกแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนซึ่งมีความเสถียรมากจึงไม่เกิดการแตกตัวเป็นไอออน ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทสำคัญที่จะช่วยกระตุ้นให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดได้เร็วยิ่งขึ้น ดังรูปที่ 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเป็นพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) นิกเกิล (Ni) แพลเลเดียม (Pd) เป็นต้น โลหะแพลทินัม (Pt) ได้รับความนิยมมากที่สุด เนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและมีความทนทานต่อการกัดกร่อน แต่ยังมีข้อเสียอยู่บ้างในเรื่องของราคาที่สูง ค่าใช้จ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อราคาต้นทุนเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2.6 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นสีแดง) กับปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นสีดำ) [13]

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลจะอยู่ระหว่างเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (เมมเบรน) และชั้นแพร่แก๊ส แสดงดังรูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) โดยจะเกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



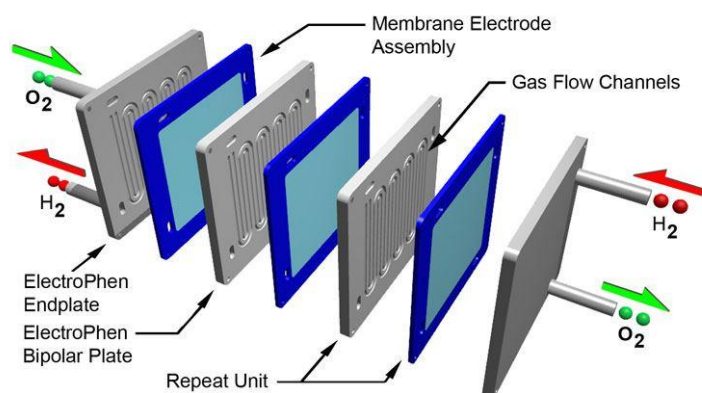
รูปที่ 2.7 การขนถ่ายของแก๊ส โปรตอนและอิเล็กตรอนของขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์ฟิวเอ็ล [10]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาบริเวณขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนจะเกิดผ่าน 3 ขั้นตอนหลักดังนี้

- 1) เมื่อมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โมเลกุลของแก๊ส ( $H_2$ ) จะเคลื่อนที่ผ่านชั้นแพร่แก๊สไปขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์
- 2) โมเลกุลของแก๊ส ( $H_2$ ) จะถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปริมาณของการดูดซับขึ้นกับชนิดและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) บริเวณขั้วแอโนดโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กตรอนเคลื่อนที่สู่วงจรภายนอกเพื่อเกิดเป็นกระแสไฟฟ้า โปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนไปยังขั้วแคโทด รวมตัวกับแก๊สออกซิเจนและอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกเกิดผลิตภัณฑ์พลอยคือ น้ำ



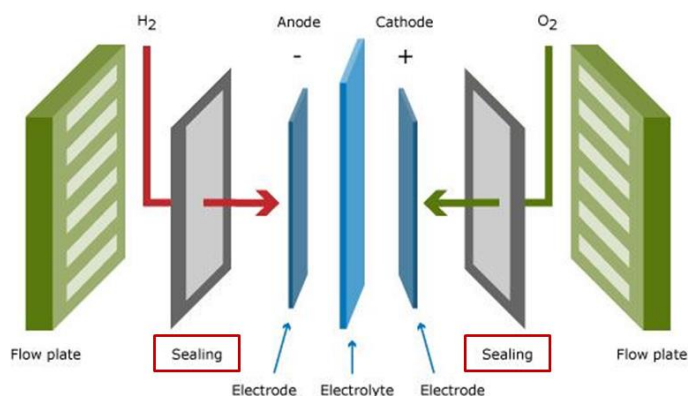
### 2.3.1.2 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate)



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแถว [14]

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่กั้นระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) ซึ่งจะอยู่บริเวณผิวหน้าเพื่อช่วยกระจายแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนต์ภายในเซลล์และช่วยป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส ช่วยระบายความร้อนและช่วยจัดการน้ำออกสู่ภายนอกเซลล์ ดังรูปที่ 2.8 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) จะทำหน้าที่เป็นขั้วลบหรือขั้วบวกอย่างใดอย่างหนึ่งและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ทำหน้าที่เป็นทั้งขั้วบวกและขั้วลบในเวลาเดียวกัน ภายในแผ่นสะสมไฟฟ้าจะถูกเจาะเป็นช่องให้แก๊สเชื้อเพลิงไหลผ่านและทำหน้าที่ให้แก๊สสัมผัสกับขั้วไฟฟ้า โดยรูปแบบของช่องการไหลและทิศทางการไหลมีหลายรูปแบบ เช่น เซอร์เพนทีน (Serpentine) แบบไม่ต่อเนื่อง (Discontinuous) แบบขนาน (Parallel) และแบบเส้นเวียนกันหอยเป็นต้น แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าสามารถผลิตได้จากวัสดุหลายชนิด เช่น โลหะ (Metal) แกรไฟต์ที่ไม่มีรูพรุน (Non-porous graphite) และวัสดุคอมโพสิต เป็นต้น การเลือกใช้วัสดุต้องพิจารณาถึงความสามารถในการนำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี ความแข็งแรงทนทานต่อแรงกดอัดและปฏิกิริยาเคมี สามารถขึ้นรูปง่าย แก๊สไม่สามารถซึมผ่านได้ ต้นทุนไม่สูงและเป็นวัสดุที่หาง่าย [15]

### 2.3.1.3 วัสดุกันรั่วหรือปะเก็น (Seal)



รูปที่ 2.9 ตำแหน่งปะเก็นที่อยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [16]

วัสดุกันรั่ว มีหน้าที่เป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สแต่ละด้านให้ยึดติดกับ ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน และป้องกันการผสมกันของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน ดังนั้นวัสดุ กันรั่วควรมีความทนทานต่อสารเคมี ความร้อน มีความต้านทานต่อการกระแทก เป็นฉนวนไฟฟ้าและ ที่สำคัญต้องมีความสามารถในการป้องกันการรั่วซึมได้ดีเยี่ยม ปกตินิยมใช้แผ่นซิลิโคน เนื่องจากมี ราคาถูกและป้องกันการรั่วซึมได้ดี การใส่ปะเก็นในเซลล์เชื้อเพลิงแสดงรูปที่ 2.9

## 2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นขั้นตอนที่สำคัญ มีผลต่อ ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี เช่น การแพร่ซึม (Impregnation) การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) การพอกพูนโดยใช้ กระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) เป็นต้น โดยรายละเอียดสามารถอธิบายได้ดังนี้ [15, 17, 18]

### 1) การแพร่ซึม (Impregnation)

กระบวนการแพร่ซึมเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของเกลือโลหะไอออน โดยใส่สารรีดิวซ์ (Reducing agent) เพื่อทำหน้าที่เปลี่ยนให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ สารรีดิวซ์ที่นิยมใช้ เช่น  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$  และ  $\text{N}_2\text{H}_4$  เป็นต้น ปัจจัยของอุณหภูมิรีดักชันมีอิทธิพลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น การเตรียมตัวเร่งแบบแพร่ซึมเป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อ สิ่งแวดล้อม คือใช้อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่า ใช้พลังงานน้อย ตัวทำละลายเป็นพวกสารอินทรีย์ เป็นต้น การแพร่ซึมสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธีย่อยดังนี้

### 1. การแพร่ซึมแบบแห้ง (Incipient wetness impregnation)

การแพร่ซึมแบบแห้งเหมาะสำหรับตัวรองรับแบบเม็ด (Palletized support) วิธีนี้ต้องคำนวณปริมาณสารละลายเกลือโลหะที่ใช้ให้เพียงพอกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเกาะบนตัวรองรับตามที่ต้องการ หลังจากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ไปอบเพื่อระเหยตัวทำละลายออก

### 2. การแพร่ซึมแบบเปียก (Wet impregnation)

การแพร่ซึมแบบเปียกเหมาะสำหรับตัวรองรับแบบผง (Powdered support) เช่น ผงคาร์บอน วิธีนี้ต้องใช้ปริมาณสารละลายเกลือโลหะมากเพื่อต้องทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มพร้อมกับหยดสารละลายเกลือโลหะและสารรีดิวซ์ ระหว่างดำเนินการจะมีการกวนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะตัวรองรับอย่างทั่วถึง วิธีการนี้จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวจำนวนมากซึ่งจะขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของสารละลายเกลือโลหะที่เตรียมไว้

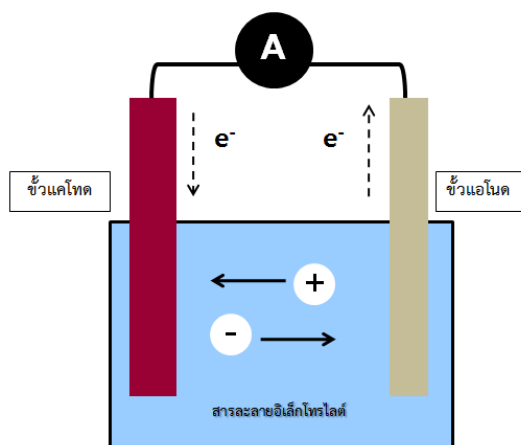
### 2) การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition)

การพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า เป็นวิธีการพอกพูนโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์กับโลหะไอออนในสารละลาย เกิดเป็นโลหะบนผิวของขั้วไฟฟ้า ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปอย่างต่อเนื่องโดยขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย สารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ได้อิเล็กตรอนขณะที่โลหะในรูปไอออนจะรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดเป็นโลหะพอกพูน วิธีการนี้จัดเตรียมอุปกรณ์ไม่ซับซ้อนยุ่งยากและกระบวนการเป็นรูปแบบที่ง่าย

### 3) การพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)

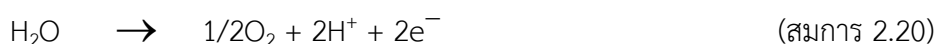
การพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า คือการป้อนกระแสไฟฟ้าเข้าสู่ระบบเพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ไอออนโลหะที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนมาที่พอกพูนบนผิวหน้าขั้วงานหรือขั้วไฟฟ้า ปัจจัยที่มีผลต่อการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า เช่น พื้นผิวของขั้วงาน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับพอกพูน เวลาที่ใช้พอกพูน เป็นต้น ข้อดีของวิธีการนี้คือ สามารถทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน อนุภาคกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ สามารถควบคุมขนาดและองค์ประกอบของโลหะที่ต้องการพอกพูน โดยรายละเอียดของการพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าจะกล่าวถึงในหัวข้อ 2.5

## 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)



รูปที่ 2.10 กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าจะอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า [19] กล่าวคือ เมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าสู่ระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีขึ้น โดยไอออนของโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเคลื่อนที่ระหว่างขั้วไฟฟ้าแคโทดและแอโนด แสดงดังรูปที่ 2.10 กระบวนการพอกพูนเริ่มจากจุ่มขั้วไฟฟ้าประกอบด้วย ขั้วแคโทด ซึ่งเป็นชิ้นงานที่ต้องการให้ถูกพอกพูนและขั้วแอโนดส่วนมากทำจากวัสดุเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น ตะแกรงไทเทเนียมหรือตะแกรงแพลทินัม จากนั้นป้อนกระแสไฟฟ้าสู่ระบบ ปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณขั้วแอโนดและแคโทด คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน—รีดักชัน ตามลำดับ โดยไอออนที่ทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์รับอิเล็กตรอนแล้วเกิดเป็นโลหะพอกพูนที่ขั้วแคโทด ดังสมการ (2.19) และขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเกิดเป็นแก๊สออกซิเจนและอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านสายไฟของแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าสู่ขั้วแคโทด ดังสมการ (2.20)



สำหรับการควบคุมการทำงานของกระบวนการทางเคมีไฟฟ้านั้น มี 2 รูปแบบ [15] ดังนี้ การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า (Controlled-potential method) เช่น การควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Potentiostatic mode) การควบคุมศักย์ไฟฟ้าเป็นช่วง (Voltammetric pulse) เป็นต้น และการทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้า (Controlled-current method) เช่น การควบคุมกระแสไฟฟ้า



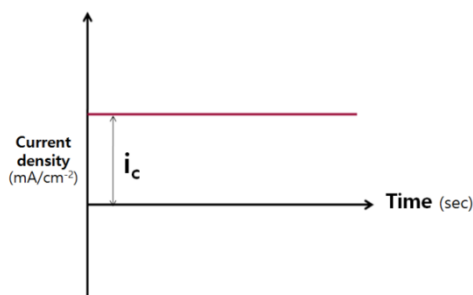
คงที่ (Direct current mode) การควบคุมกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (Pulse current mode) การควบคุมกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงตรงข้าม (Pulse reverse current mode)

การควบคุมกระบวนทางเคมีไฟฟ้าข้างต้นสามารถประยุกต์ใช้กับการพอกพูนโลหะได้หลากหลายรูปแบบ สำหรับงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนแบบควบคุมกระแสไฟฟ้าโดยรูปแบบของกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงและการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามซึ่งรายละเอียดกล่าวถึงในหัวข้อ 2.6

## 2.6 รูปแบบกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1) การให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ (Direct current electrodeposition, DC)

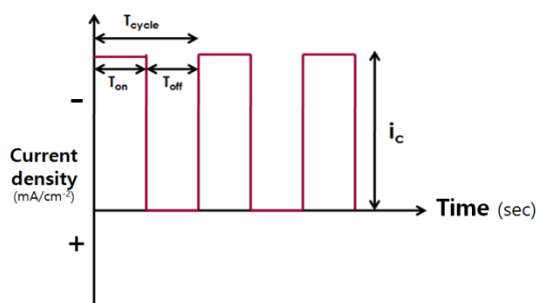
การพอกพูนรูปแบบนี้ทำโดยการให้กระแสไฟฟ้าค่าหนึ่งตลอดระยะเวลาการพอกพูน จะถูกควบคุมด้วยตัวแปรทางไฟฟ้า คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก ( $i_c$ ) เพียงตัวเดียวโดยความสม่ำเสมอของโลหะที่พอกพูนได้จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่ แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 การให้กระแสไฟฟ้าแบบคงที่

## 2) การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (Pulse current electrodeposition, PC)

การพอกพูนรูปแบบนี้ทำโดยการให้กระแสไฟฟ้าสลับกับการหยุดให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงตามระยะเวลาที่กำหนด การพอกพูนวิธีนี้จะช่วยให้พื้นที่ผิวการยึดเกาะของโลหะดีขึ้น ซึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวโลหะ คือ ช่วงเวลาที่จ่ายและหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า โดยในช่วงเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้านั้น จะไม่มีการใช้หรือรีดิวซ์ของไอออนโลหะ โดยไอออนโลหะจะสามารถถ่ายโอนจากบริเวณสารละลาย (Bulk solution) มายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ในช่วงเวลานี้ วิธีนี้จะสามารถช่วยเรื่องการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) ในระบบได้ รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง แสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงมีตัวแปรทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องดังนี้

$$i_{avg} = \theta i_c = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} i_c \quad (\text{สมการ 2.21})$$

$$T_{total} = T_{on} + T_{off} \quad (\text{สมการ 2.22})$$

$$f = \frac{1}{T_{total}} \quad (\text{สมการ 2.23})$$

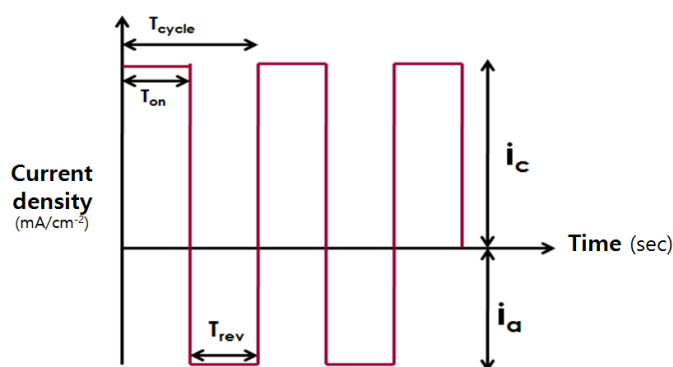
เมื่อ

$\theta$  หรือ duty cycle คือ อัตราส่วนระหว่างระยะเวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้าต่อระยะเวลาทั้งหมดในหนึ่งรอบ(%)

$i_{avg}$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
$i_c$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทด (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
$T_{on}$	คือ	เวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้า (วินาที)
$T_{off}$	คือ	เวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า (วินาที)
$T_{total}$	คือ	เวลาทั้งหมดใน 1 รอบ (วินาที)
$f$	คือ	ความถี่ (เฮิรตซ์)

3) การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (Pulse reverse current electrodeposition, PRC)

รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม คือ การให้กระแสไฟฟ้าเพื่อเกิดการพอกพูนในรูปแบบบริดจ์ชั้นของโลหะสลับกับการให้กระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับหรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยคาดว่าในปฏิกิริยาย้อนกลับนี้จะเกิดการละลายออกบางส่วนของโลหะที่พอกพูนไม่สมบูรณ์ โดยตัวแปรทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการละลายออก คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนด (Anodic current density,  $i_a$ ) และเวลาที่ใช้ละลายออก (Reverse-time,  $T_{rev}$ ) แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม

รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามมีตัวแปรทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องดังนี้

$$i_{avg} = \frac{(i_c T_{on} - i_a T_{rev})}{(T_{on} + T_{rev})} \quad (\text{สมการ 2.24})$$

เมื่อ

$i_a$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนด (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

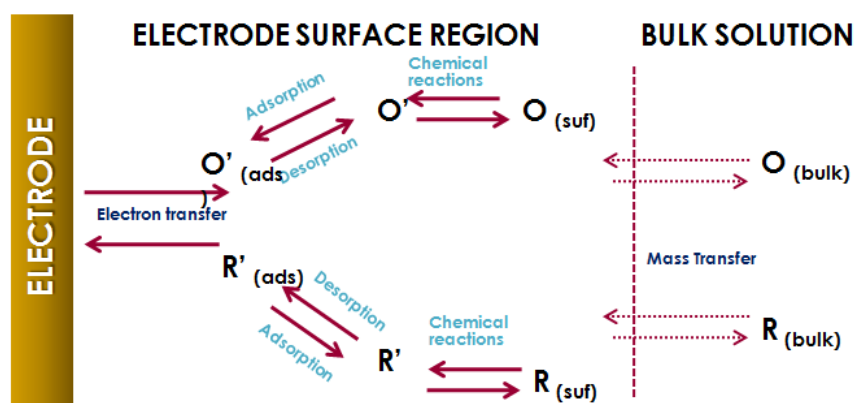
$T_{rev}$  คือ เวลาที่ใช้ละลายโลหะออก (วินาที)

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบจุดเด่นและข้อจำกัดของรูปแบบการให้กระแสไฟฟ้า [20]

รูปแบบกระแสไฟฟ้า	ตัวแปรทางไฟฟ้า	จุดเด่น	ข้อจำกัด
DC	$i_c$	-อุปกรณ์ติดตั้งง่ายไม่ซับซ้อน ค่าใช้จ่ายไม่สูง	-ไม่สามารถควบคุมขนาดของโลหะที่พอกพูนได้ ความสม่ำเสมอของโลหะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย
PC	$i_c$ $T_{on}$ $T_{off}$	-สามารถปรับเปลี่ยนตัวแปร $T_{on}$ และ $T_{off}$ ที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนมวลสาร ซึ่งส่งผลต่อขนาดของโลหะที่พอกพูนได้	-การใช้งานของอุปกรณ์มีความซับซ้อนยุ่งยาก ค่าใช้จ่ายจึงสูงกว่าการให้กระแสไฟฟ้าคงที่
PRC	$i_c$ $i_a$ $T_{on}$ $T_{rev}$	-สามารถปรับเปลี่ยนตัวแปร $i_c$ $i_a$ $T_{on}$ $T_{rev}$ เพื่อให้ได้โลหะที่มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีตามต้องการ	-เทคโนโลยีนี้มีความยุ่งยากจึงต้องมีการวางแผนล่วงหน้าเพื่อจะได้ผลที่ดีที่สุด

## 2.7 การถ่ายโอนมวลสารและกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย

ในหัวข้อก่อนหน้านี้ได้อธิบายถึงปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน—รีดักชัน เกิดขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้า นอกจากกระบวนการเชิงเคมีไฟฟ้าแล้วการพอกพูนของโลหะยังเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนมวลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปยังผิวของขั้วไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.14



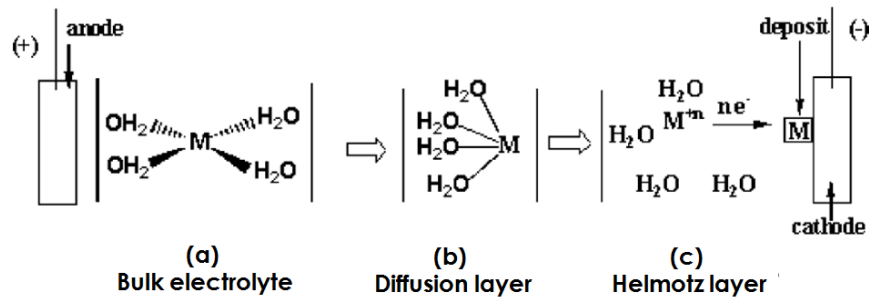
รูปที่ 2.14 การถ่ายโอนมวลของสารละลาย (Bulk solution) [21]

กลไกการถ่ายโอนมวลสารของกระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นการถ่ายโอนของตัวออกซิไดส์จากสารละลายไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า (Electrode) จะประกอบด้วย 3 กลไก ดังนี้

- 1) การแพร่ (Diffusion) คือ การที่โมเลกุลในสารละลายจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่ความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่ความเข้มข้นต่ำ จนความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองบริเวณไม่แตกต่างกัน โดยที่อัตราเร็วของการแพร่จะแปรผันตรงกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้น (Concentration gradient)
- 2) การพา (Convection) คือ การที่โมเลกุลเคลื่อนที่เข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้าโดยเกิดจากอิทธิพลการเคลื่อนที่ของสารละลายจากแรงกลภายนอก (Fluid motion) เช่น สารละลายถูกปั่นกวนหรือเขย่า
- 3) การไมเกรชัน (Migration) คือ การที่โมเลกุลหรือไอออนที่มีประจุเคลื่อนที่ภายใต้อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้า (Potential gradient) ที่เกิดขึ้นในสารละลาย สำหรับไอออนที่มีประจุ พบว่า ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังศักย์ไฟฟ้าต่ำและไอออนลบจะเคลื่อนที่ไปยังศักย์ไฟฟ้าสูง โดยความเร็วของการเคลื่อนที่จะขึ้นอยู่กัศักย์ไฟฟ้าที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งส่งผลต่อการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจร หากในระบบมีไอออนที่ประจุเท่ากันอยู่รวมกันก็จะเกิดการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน จึงเป็นสาเหตุที่เกิดการสูญเสียกระแสไฟฟ้าบางส่วนในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

## 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอกพูนบนขั้วไฟฟ้าและการสร้างผลึก

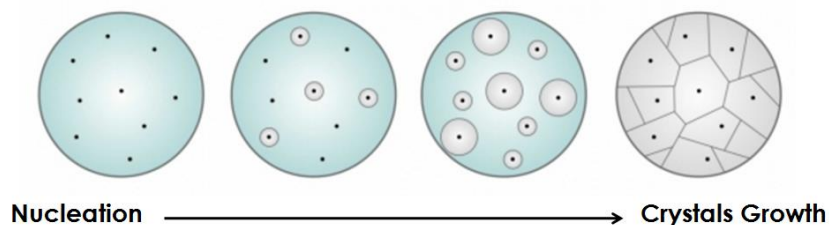
กระบวนการของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าประกอบด้วย [19, 20] ปฏิกิริยาสองชนิด คือ ปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันซึ่งเกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของขั้วแคโทดและแอโนด ตามลำดับ การเกิดปฏิกิริยามีกลไกดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอกพูนบนขั้วไฟฟ้า [19]

- ไอออนตัวถูกละลายของโลหะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดโดยเกิดขึ้นภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า คือ การแพร่และการพา
- เมื่อไอออนของโลหะเคลื่อนที่มายังบริเวณชั้นการแพร่ (Diffusion layer) ของขั้วแคโทด อิทธิพลของสนามไฟฟ้าบริเวณนี้ยังไม่แรงพอที่จะทำให้ไอออนโลหะหลุดจากโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบ แต่โมเลกุลจะจัดเรียงตัวกันใหม่
- ไอออนโลหะเคลื่อนที่ผ่านมายังส่วนของการแพร่ (Diffuse part) ของ double layer ซึ่งบริเวณนี้สนามไฟฟ้ามีความเข้มข้นสูง ส่งผลให้โมเลกุลของน้ำถูกกำจัดออกจากไอออนโลหะและกลายเป็นไอออนโลหะอิสระ จากนั้นไอออนโลหะจะถูกรีดิวซ์และถูกพอกพูนบนขั้วแคโทดผ่านกลไกการ ad-atom

สำหรับกลไกการสร้างผลึก (Crystallization) ประกอบด้วย 2 กระบวนการ แสดงดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 กลไกการสร้างผลึก (Crystallization) [22]

- 1) การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) เป็นขั้นตอนของการเกิดนิวคลีไอ (Nuclei) ซึ่งจะเป็นส่วนแกนหรือจุดศูนย์กลางของผลึก การเกิดนิวคลีไอสำหรับการพอกพูนด้วย

กระแสไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ตัวแปรทางไฟฟ้าและอิทธิพลการถ่ายโอนมวลสาร

- 2) การเติบโตของผลึก (Crystals growth) เป็นขั้นตอนที่เกิดหลังจากเกิดนิวเคลียส ไอออนโลหะที่ถูกรีดิวซ์จะเคลื่อนที่มาจัดเรียงตัวกันบนนิวเคลียสไอออนที่เกิดขึ้นแล้ว ส่งผลให้ขนาดผลึกขยายใหญ่ขึ้น ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการเติบโตของผลึก เช่น เวลาที่ให้และหยุดการพอกพูน อิทธิพลของการถ่ายโอนมวลสาร เป็นต้น

## 2.9 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrocatalyst) จะมีลักษณะทั่วไปคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาเคมีแบบวิวิธพันธุ์แต่มีบางส่วนแตกต่างออกไป [7, 23] ได้แก่

- o อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับตัวแปรในระบบ เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิ สภาพพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า เป็นต้น
- o พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะสัมพันธ์กับสารหลายชนิด เช่น สารตั้งต้น ไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น ซึ่งอาจส่งผลให้สมบัติของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป
- o สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะมีอิเล็กตรอนเกิดขึ้นภายในระบบ โดยอิเล็กตรอนดังกล่าวจะเข้าร่วมทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

จากลักษณะข้างต้นจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีสมบัตินำกระแสไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนได้ดี นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะพื้นผิว การกระจายตัว ปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ เป็นต้น

### 2.9.1 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยปกติการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วมด้วย ปฏิกิริยามักเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งพื้นผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักจะถูกเรียกว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ตามหลักความเป็นจริงอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักมีขนาดไม่สม่ำเสมอ จึงต้องมีวิธีการหาพื้นที่ผิวจำเพาะเพื่อทราบถึงพื้นที่ผิวที่แท้จริงของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการหาดังกล่าวแบ่งออกเป็น 2 วิธี ได้แก่ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) เป็นการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับของโมเลกุลหรืออะตอมของแก๊ส ของเหลว ที่ถูกดูดซับ หรือเรียกวิธีนี้ว่า BET (Brunauer Emmett Teller method) สำหรับวิธีที่สองคือ วิธีการส่งผ่าน

(Transmission method) เป็นการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน เมื่อเปรียบเทียบกับทั้งสองวิธีพบว่า วิธีการดูดซับมีความยุ่งยากกว่าแต่ให้ผลลัพธ์ที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีการส่งผ่าน

### 2.9.2 ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง

ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) เป็นลักษณะทางกายภาพที่ส่งผลต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการหาปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นประกอบด้วย 2 วิธีดังนี้ วิธีแรก คือ การใช้ของเหลวเข้ามาแทนที่อากาศภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำให้แห้งเฉพาะที่ผิวจากนั้นคำนวณหาน้ำหนักส่วนที่เพิ่มขึ้นจากความหนาแน่นของของเหลวจะทราบถึงปริมาตรของรูพรุน ของเหลวที่นิยมใช้ คือ น้ำ วิธีที่สองคือ ฮีเลียม-ปรอท (Helium-mercury method) โดยวัดปริมาตรของฮีเลียมที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนำฮีเลียมออกจากระบบและวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากสมการ (2.25)

$$\epsilon_p = \frac{V_p}{V_T} \quad (\text{สมการ 2.25})$$

เมื่อ

$\epsilon_p$  คือ สัดส่วนช่องว่างในอนุภาค  
 $V_p$  คือ ปริมาตรของรูพรุนในอนุภาค  
 $V_T$  คือ ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค

### 2.9.3 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและตัวรองรับ

การกระจายตัวของขนาดรูพรุนเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมี ขนาด รูปร่าง ที่ไม่สม่ำเสมอและโดยปกติแต่ละรูพรุนจะเชื่อมต่อกัน ขนาดของรูพรุนบนตัวรองรับสามารถแบ่งออกเป็น 4 ประเภทดังนี้

- 1) Macropore คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตรซึ่งรูพรุนขนาดใหญ่เช่นนี้มีผลให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านได้อย่างรวดเร็ว
- 2) Mesopore คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2–50 นาโนเมตร
- 3) Micropore คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8–2 นาโนเมตร
- 4) Sub-Micropore คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร

วิธีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) วัดขนาดรัศมีของรูพรุนโดยวัดจากปริมาณความดันที่ใช้อัดปรอทเข้าสู่



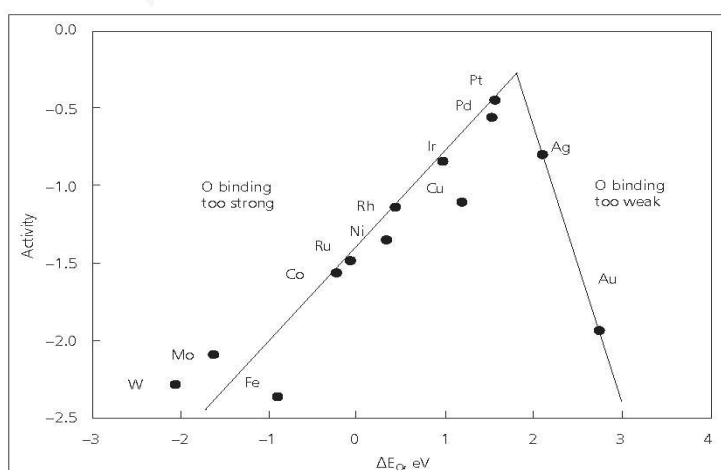
ภายในรูพรุน ถ้ารูพรุนขนาดเล็กจะต้องใช้แรงดันมาก เป็นผลมาจากแรงตึงผิวของปรอท วิธีที่สองคือวิธีการคายไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) ใช้การอัดไนโตรเจนเข้าสู่รูพรุนที่ภาวะอุณหภูมิต่ำแล้วเพิ่มความดันขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนภายในรูพรุน จากนั้นค่อยๆ ลดความดัน วัดการคายไนโตรเจนที่อัตราความดันไอค่าต่างๆ สามารถนำไปคำนวณหารัศมีรูพรุนได้

#### 2.9.4 ระดับการกระจายตัวของโลหะ

การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับมีความสำคัญต่อความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยา การกระจายตัวของโลหะที่ดีจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มอะตอมส่วนมุม (Corner) และขอบ (Edge) เป็นต้น การหาระดับการกระจายตัวของโลหะ หาได้โดยวิธีการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับและกำหนดให้ 1 อะตอมที่พื้นผิวโลหะสามารถดูดซับโมเลกุลหรืออะตอมของแก๊สได้ 1 โมเลกุลหรืออะตอมนั่นเอง

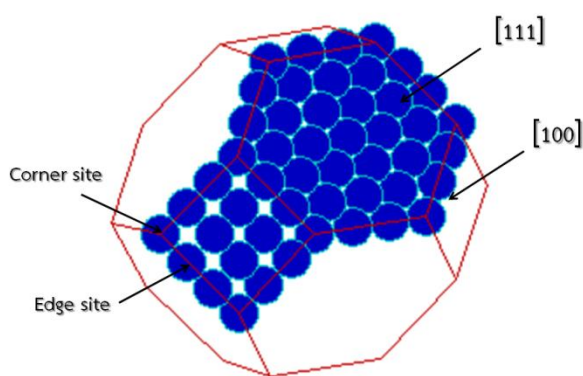
#### 2.9.5. โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอลเซลล์ขึ้นข้างจึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว นอกจากนี้ปัจจัยข้างต้นที่กล่าวมาแล้ว โครงสร้างและแรงยึดเหนี่ยวพันธะระหว่างอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีบทบาทสำคัญต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ความแข็งแรงของพันธะโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับออกซิเจนซึ่งหมายถึงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนแสดงในรูปแบบกราฟโวลคาโน (Volcano plot) ดังรูปที่ 2.17 จะเห็นได้เด่นชัดว่าออกซิเจนกับโลหะแพลทินัมมีพลังงานแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมที่เหมาะสม จึงส่งผลดีต่อประสิทธิภาพการเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน [24]

โครงสร้างของโลหะแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน คือ โครงสร้างแบบคิวบอออกตะฮีดรอล (Cubo-octahedral structure, COS) [25] ซึ่งประกอบด้วย แพลทินัมที่มีระนาบผลึก (Crystallographic faces) แบบ [111] จำนวน 8 ระนาบและแบบ [100] จำนวน 6 ระนาบ ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ลักษณะโครงสร้างแบบคิวบอออกตะฮีดรอลของแพลทินัม [26]

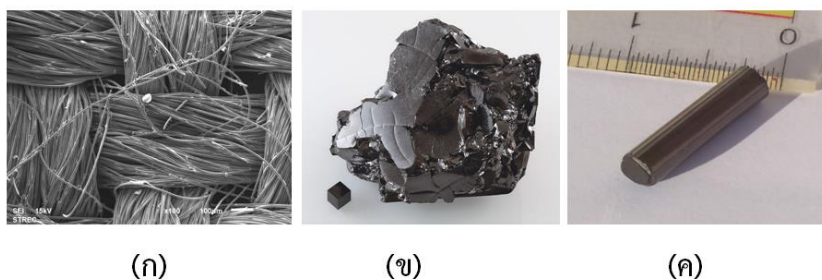
## 2.10 ประเภทของขั้วไฟฟ้าชนิดคาร์บอน

ชั้นแพร่แก๊สเป็นส่วนหนึ่งขององค์ประกอบเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล โดยปกติชั้นแพร่แก๊สจะเป็นวัสดุจำพวกผ้าคาร์บอนหรือกระดาษคาร์บอน เมื่อทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลจะนำชั้นแพร่แก๊สนำมาประกอบกับส่วนอื่น เช่น ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าปะเก็น เป็นต้น นอกจากทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแล้วยังมีการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในเชิงเคมีไฟฟ้า ได้แก่ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป ถึงแม้งานวิจัยที่ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าบนผ้าคาร์บอนหรือกระดาษคาร์บอน ควรจะนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยตรง [27, 28] แต่ยังคงมีงานวิจัยส่วนมากศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าและวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าประเภทอื่นเช่น กลาสซีคาร์บอน [29-31] งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าชนิดผ้าคาร์บอนและกลาสซีคาร์บอนซึ่งรายละเอียดมีดังนี้

### 1) ผ้าคาร์บอน [32, 33]

ผ้าคาร์บอนถูกผลิตจากการถักทอของเส้นใยคาร์บอน โดยเส้นใยคาร์บอนเกิดจากอะตอมคาร์บอนถูกผูกมัดร่วมกันในผลึกจำนวนมากหรือน้อยตามแนวขนานกับแกนยาวของเส้นใยเป็นแนว

คริสตัล โดยให้อัตราส่วนความแข็งแรงของเส้นใยต่อปริมาณสูง เส้นใยคาร์บอนหลายพันเส้นจะถูกรวมเข้าด้วยกันในรูปแบบกลุ่มเส้นใยซึ่งอาจจะนำถูกมาใช้ด้วยตัวมันเองหรือทอเป็นผ้า สมบัติของเส้นใยคาร์บอนคือ มีความแข็งแรงสูง ต้านทานแรงดึงสูง น้ำหนักเบา ทนต่อสารเคมีสูง ทนต่ออุณหภูมิสูง และอัตราการขยายตัวต่อความร้อนต่ำ มีความสามารถนำไฟฟ้าได้ดี สำหรับในเซลล์เชื้อเพลิงนิยมใช้ผ้าคาร์บอนเป็นชั้นแพร่แก๊ส เนื่องจากมีโครงสร้างมีความเป็นรูพรุน มีการบิดงอเล็กน้อยและพื้นผิวมีความขรุขระ เหมาะสำหรับการใช้งานที่ภาวะความชื้นสัมพัทธ์สูงเพราะลักษณะสัณฐานวิทยาของผ้าคาร์บอนจะช่วยให้เกิดการกรองน้ำหรือจัดการน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ รูปที่ 2.19 (ก)



รูปที่ 2.19 (ก) ลักษณะสัณฐานวิทยาของผ้าคาร์บอนและ (ข) กลาสซีคาร์บอนแบบก้อน  
(ค) กลาสซีคาร์บอนแบบแท่ง

## 2) กลาสซีคาร์บอน [34, 35]

เป็นคาร์บอนประเภท Non-graphitizing คือ คาร์บอนไม่เปลี่ยนรูปเป็นผลึกแกรไฟต์ที่อุณหภูมิ 3000 องศาเซลเซียสขึ้นไป ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของกลาสซีคาร์บอนคล้ายคลึงกับฟูลเลอร์รีน (Fullerene) แบบราบ ประกอบด้วยโครงสร้าง  $Sp^2$  สมบัติของกลาสซีคาร์บอนเกิดจากสมบัติเด่นของคาร์บอนรวมกับเซรามิก เช่น ทนต่ออุณหภูมิสูง มีความแข็ง นำไฟฟ้าได้ดี ทนทานต่อสารเคมี แก๊ส และของเหลวไม่สามารถซึมผ่านได้ เป็นต้น กลาสซีคาร์บอนถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายสำหรับเป็นวัสดุขั้วไฟฟ้า เช่น งานด้านเคมีไฟฟ้า ใช้ในเตาหลอมอุณหภูมิสูง ส่วนประกอบของอุปกรณ์เทียมและสามารถเปลี่ยนให้มีรูปร่าง ขนาด ตามต้องการได้ รูปที่ 2.19 (ข-ค) แสดงลักษณะของกลาสซีคาร์บอน

### 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยา ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนด้านแอโนดจะแตกตัวเป็นไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นง่ายอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้านแคโทด เนื่องจากกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมีความซับซ้อนเป็นอย่างมากเทียบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน

โดยปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ประกอบด้วยปฏิกิริยามัธยันต์หลายปฏิกิริยาจึงส่งผลให้มีค่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมาก (Overpotential) ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลจึงถูกควบคุมด้วย อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [1, 10, 25]

จลนพลศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิด ของขั้วไฟฟ้า ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน สามารถแบ่งได้ 2 วิธีทาง ดังนี้

1) วิธี 4 อิเล็กตรอน (4-electron pathway)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิธีทาง 4 อิเล็กตรอน แก๊สออกซิเจนซึ่งทำหน้าที่เป็น ตัวออกซิแดนท์จะถูกรีดิวซ์เป็นไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) หรือ น้ำ ขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-เบส ของระบบแสดงในสมการ (2.26) และ (2.27) ตามลำดับ วิธีทางนี้อาจเกิดสารเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็น สารตัวกลาง (Intermediate) โดยจะดูดซับบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าแต่ไม่เปลี่ยนรูปเป็นเปอร์ออกไซด์ ออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์

การเกิดวิธีทาง 4 อิเล็กตรอนของออกซิเจนส่วนมากจะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจำพวก โลหะมีตระกูล (Nobel-metal electrocatalyst) เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม เงิน พวกละหะ ออกไซด์ เช่น เพอร์รอฟสไกต์ (Perovskite) และพวกละหะแทรนซิชันที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ (Macrocyclics)

ชนิดอิเล็กโทรไลต์	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	$E^0$	(V)
สารละลายกรด	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.229	(สมการ 2.26)
สารละลายเบส	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401	(สมการ 2.27)

2) วิธี 2 อิเล็กตรอน (2-electron pathway) หรือวิธีทางเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนตามวิธีทาง 2 อิเล็กตรอน แก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์กลายเป็นเปอร์ออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยสามารถเกิดขึ้นได้ในภาวะกรดและเบส ดังสมการ (2.28 ก-ข) และ (2.29 ก-ข) ตามลำดับ

การเกิดวิธีทาง 2 อิเล็กตรอนของออกซิเจนส่วนมากจะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจำพวก แกรไฟต์ คาร์บอน ทอง พรอท ออกไซด์ของโลหะแทรนซิชันและโลหะแทรนซิชันที่มีวงแหวนขนาดใหญ่บางชนิด

ชนิดอิเล็กโทรไลต์	ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน	$E^0$ (V)	
สารละลายกรด	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70	(สมการ 2.28 ก)
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76	(สมการ 2.28 ข)
สารละลายเบส	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065	(สมการ 2.29 ก)
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.867	(สมการ 2.29 ข)

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มีอุณหภูมิทำงานในช่วงต่ำ (<100 องศาเซลเซียส) ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนเกิดค่อนข้างช้า จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้เพื่อช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ดังสมการ (2.30)

$$E_{\text{cell}} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) - iR_i \quad (\text{สมการ 2.30})$$

เมื่อ

$E_{\text{cell}}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (โวลต์)
$E_{r,T,P}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดผันกลับได้ (โวลต์)
T	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
$\alpha$	คือ	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ
R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส เท่ากับ 8.3145 จูลต่อโมลเคลวิน
F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ เท่ากับ 96485 คูอมบ์ต่อโมล
i	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
$i_0$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
$i_L$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
$R_i$	คือ	ความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง (โอห์ม)

จากสมการข้างต้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์จะแปรผันตรงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ( $i_0$ ) กล่าวคือ ถ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงจะส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นตามไปด้วย โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะเป็นสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในตารางที่ 2.3 โดยปกตินิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

แพลทินัมทั้งซัลไฟด์และแอโนด พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนมีความไวสูงกว่าปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนประมาณ  $10^5$  เท่า [5] และจากตารางดังกล่าวเมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนระหว่างโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์กับโลหะผสมแพลทินัม พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะผสมมีค่าสูงกว่าค่าของแพลทินัมบริสุทธิ์เล็กน้อย จึงเป็นที่มาของงานวิจัยในปัจจุบันที่ต้องการพัฒนาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะแพลทินัมผสมกับโลหะชนิดอื่น เพื่อช่วยลดต้นทุนและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 2.3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและรีดักชันของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ ที่ภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ) [36]

ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า			
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$		$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	
โลหะ	$\log_{10} (A/\text{cm}^2)$	โลหะ	$\log_{10} (A/\text{cm}^2)$
Pd	1	Pt	-7
Pt	0.9	Ni	-7.45
Ir	0.3	Co	-6.62
Ni	-1.2	Fe	-9.68
Au	-1.4	Ir	-10
W	-1.9	Pt-Cr	-6.01
Nb	-2.8	Pt-Fe	-6.16
Ti	-4.2	Pt-Mn	-6.2
Cd	-6.6	Pt-Co	-6.23
Pb	-8	Pt-Ni	-6.31

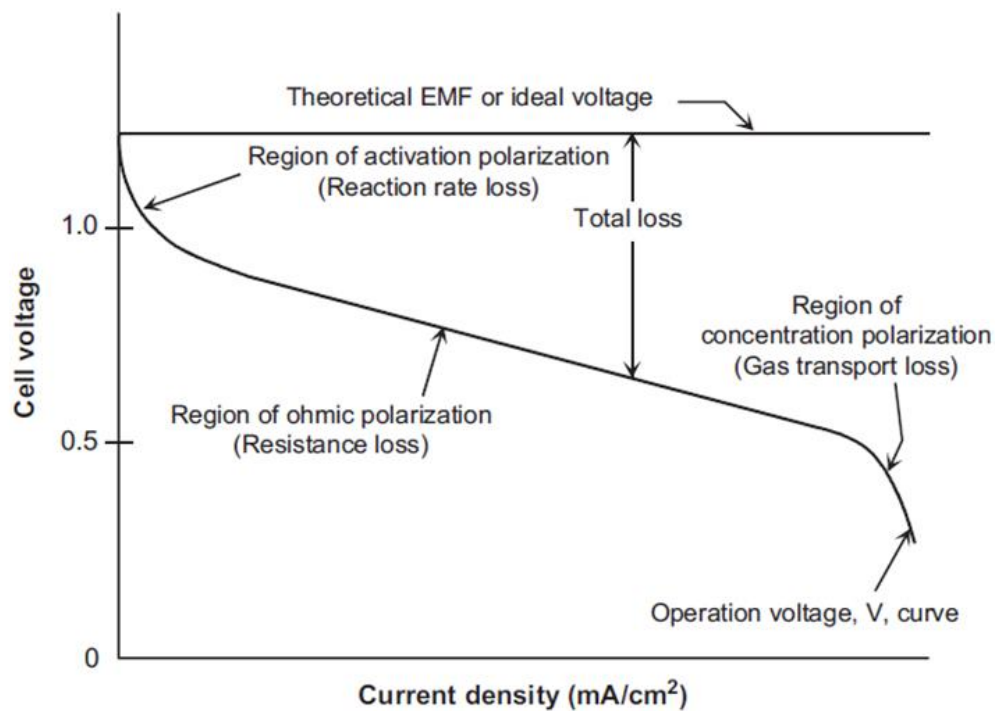
## 2.12 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเริ่มจากการต่ออุปกรณ์เข้ากับวงจรภายนอกและป้อนแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแคโทดตามลำดับ ซึ่งจะได้กระแสไฟฟ้าและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าน้อยกว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีซึ่งมีค่าประมาณ 1.229 โวลต์และการลดลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าทฤษฎีจะเรียกว่า โพลาริเซชัน (Polarization) โพลาริเซชันจะเกิดขึ้นทั้งบริเวณขั้วแอโนดและแคโทดส่งผลให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟาลดลง โดยการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดได้หลายรูปแบบ ได้แก่ การสูญเสียจากการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel crossover) การสูญเสียจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization losses) การสูญเสียจากความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic losses) และการสูญเสียจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น (Concentration polarization losses) ซึ่งค่าความต่างศักย์ที่สูญเสียเหล่านี้ส่งผลให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์เชื้อเพลิงโดยรวม ขณะทำงานสามารถเขียนได้ดังสมการ (2.31)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,rev}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (\text{สมการ 2.31})$$

เมื่อ

$E_{\text{cell,rev}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าผันกลับได้ของเซลล์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)
$\eta_{\text{act}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดและแอโนด (โวลต์)
$\eta_{\text{ohm}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินจากความต้านทานทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์)
$\eta_{\text{conc}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินจากความเข้มข้นหรือการถ่ายเทมวลสาร (โวลต์)



รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า [37]

กราฟโพลาริเซชันจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ดังรูปที่ 2.20 การลดลงของศักย์ไฟฟ้า เมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นซึ่งเกิดจากการโพลาริเซชัน จากกราฟสามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาริเซชันออกเป็น 3 ช่วง คือ โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical polarization) โพลาริเซชันจากความต้านทาน (Resistance polarization) และโพลาริเซชันจากความเข้มข้น (Concentration polarization)

- 1) โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical polarization) เป็นการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกิริยา (Activation loss) ที่ฝั่งแอโนดและแคโทดจะเกิดขึ้นในช่วงแรกของกราฟโพลาริเซชัน เนื่องจากอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ามีค่าต่ำจะส่งผลให้โพลาริเซชันทางเคมีสูงขึ้น สามารถแก้ไขโดยการเพิ่มพลังงานโมเลกุลของสารตั้งต้นให้สูงขึ้น เช่น การเพิ่มอุณหภูมิแต่เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มไม่สามารถทำงานที่ภาวะอุณหภูมิสูง วิธีที่เหมาะสม คือ การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง



การคำนวณศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของปฏิกิริยาฝั่งแคโทด ( $\eta_{act,c}$ ) และแอโนด ( $\eta_{act,a}$ ) อธิบายโดยใช้สมการของ Butler–Volmer แสดงในสมการ (2.32–2.33)

$$\eta_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[ \frac{i}{i_{0,c}} \right] \quad (\text{สมการ 2.32})$$

$$\eta_{act,a} = E_{r,a} - E_c = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left[ \frac{i}{i_{0,a}} \right] \quad (\text{สมการ 2.33})$$

เมื่อ

$E_{r,c}$ และ $E_{r,a}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยาฝั่งแคโทดและโนด ตามลำดับ
$E_c$ และ $E_a$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและโนด ตามลำดับ
$i_{0,c}$ และ $i_{0,a}$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด
$\alpha_c$ และ $\alpha_a$	คือ	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด

ผลรวมของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของปฏิกิริยาฝั่งแคโทดและแอโนดเท่ากับการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการ (2.34)

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} + \eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left[ \frac{i}{i_{0,a}} \right] + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[ \frac{i}{i_{0,c}} \right] \quad (\text{สมการ 2.34})$$

แต่การโพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นผลมาจากปฏิกิริยาแคโทดเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนอย่างมาก จึงไม่จำเป็นต้องคิดพจน์การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นการสูญเสียของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันทางเคมีแสดงดังสมการ (2.35)

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[ \frac{i}{i_{0,c}} \right] \quad (\text{สมการ 2.35})$$

- 2) โพลาริเซชันจากความต้านทานทางไฟฟ้า (Resistance polarization) เกิดจากความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วน เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าและบริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ความต้านทานการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเมมเบรน โพลาริเซชันจากความต้านทานเกิดขึ้นในช่วงกลางของกราฟแสดงในรูปที่ 2.20 โดยมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความหนาแน่นไฟฟ้า สามารถลด

โพลาริเซชันจากความต้านทาน ในส่วนขั้วไฟฟ้าโดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสไฟฟ้าที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง เพื่อลดแรงต้านการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสำหรับอิเล็กโทรไลต์หรือเมมเบรน เลือกใช้เมมเบรนที่บางเพื่อลดระยะการเคลื่อนที่ของโปรตอนหรือเพิ่มความชื้นให้เมมเบรนจะช่วยให้โปรตอนเคลื่อนที่ง่ายขึ้น

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในส่วนนี้สามารถคำนวณได้จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ดังสมการ (2.36)

$$\eta_{\text{ohm}} = iR_i \quad (\text{สมการ 2.36})$$

เมื่อ

$\eta_{\text{ohm}}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินโอห์มมิก (โวลต์)

$R_i$  คือ ผลรวมของความต้านทานของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านขั้วไฟฟ้าและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ารวมกับค่าความต้านทานของการเคลื่อนที่โปรตอนผ่านเมมเบรน (โอห์ม)

- 3) โพลาริเซชันจากความเข้มข้น (Concentration polarization) เกิดขึ้นในช่วงสุดท้ายของกราฟโพลาริเซชันซึ่งเป็นช่วงที่เกิดความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูง เกิดจากการลดลงของความต่างศักย์เนื่องจากแก๊สเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดซ์ถูกใช้อย่างรวดเร็วที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลงเนื่องจากแก๊สเชื้อเพลิงไม่สามารถแพร่ผ่านไปยังผิวขั้วไฟฟ้าให้เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาได้ ศักย์ไฟฟ้าจึงลดลงตามสมการของเนิร์นสต์ (Nernst equation) แสดงดังสมการ (2.37–2.38)

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_B}{C_S} \quad (\text{สมการ 2.37})$$

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L}{i_L - i} \quad (\text{สมการ 2.38})$$

เมื่อ

$\eta_{\text{conc}}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น (โวลต์)

$C_B$  คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ห่างจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (Bulk concentration) (โมลต่อลิตร)

$C_S$  คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (โมลต่อลิตร)

$i_L$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density) จะเกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดอย่างรวดเร็วทำให้สารตั้งต้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าถูกใช้หมด หรือ  $C_S = 0$  นั้นเอง (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

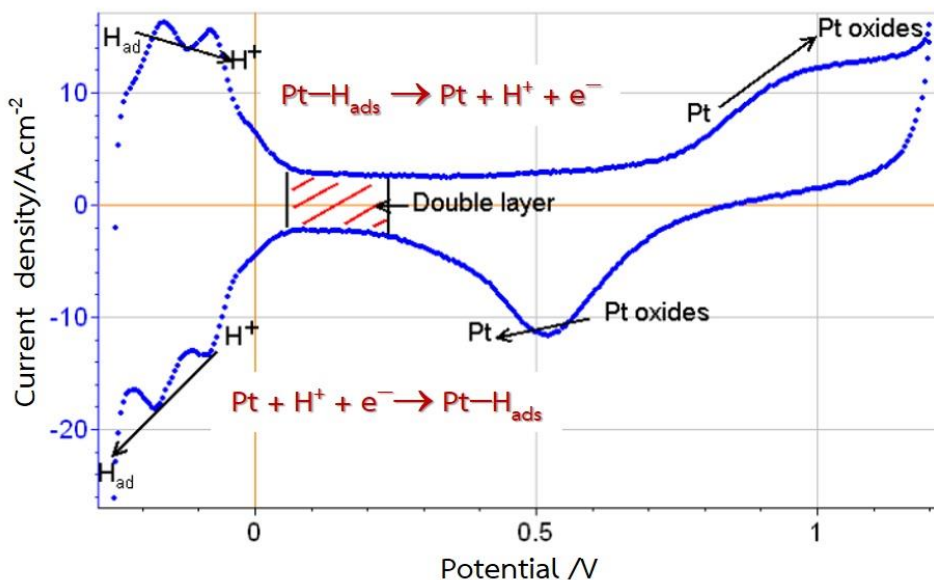
### 2.13 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

การวิเคราะห์สมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ถือเป็นอีกหนึ่งวิธีที่จะช่วยวิเคราะห์ถึงกลไกและประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งการวิเคราะห์สามารถแบ่งได้หลายวิธีดังนี้

#### 2.13.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) เป็นเทคนิคที่ใช้วัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง [7] ซึ่งสามารถทำได้ 2 เทคนิค คือ เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน (Hydrogen desorption method) และ เทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO-desorption method) ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเฉพาะเทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน

เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจนจะดำเนินภายใต้ภาวะอิ่มตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจน ในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เริ่มจากการป้อนช่วงศักย์ไฟฟ้าเข้าสู่ขั้วไฟฟ้า ระบบประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าร่วม ปกตินิยมใช้ช่วงศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ 0.05 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน [38-41] โดยจะเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนขั้วไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าจะแสดงผลในรูปความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับและคายซับระหว่างอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมแพลทินัมแสดงรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม [42]

อะตอมไฮโดรเจนจะเกิดการดูดซับและคายซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยามีความเกี่ยวข้องกับปริมาณประจุไฟฟ้า (Q) ที่ใช้เพื่อดึงอะตอมของไฮโดรเจนจากการดูดซับและคายซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามหลักทฤษฎีแล้วปริมาณประจุไฟฟ้าดูดซับ ( $Q_{ads}$ ) จะเท่ากับประจุไฟฟ้าคายซับ ( $Q_{des}$ ) [42] เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแพลทินัม อะตอมไฮโดรเจนจะถูกดูดซับที่ผิวของขั้วไฟฟ้า เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบย้อนกลับ (Reverse direction) จะเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งจำนวนอิเล็กตรอนจะมีความสัมพันธ์กับจำนวนของอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกคายซับ จำนวนหรือปริมาณของพื้นที่การดูดซับ (Adsorption sites) จะถูกนำเสนอในรูปแบบพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยา (Active surface) [39] ซึ่งสามารถคำนวณโดยอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของการคายซับของอะตอมไฮโดรเจนจากนั้นนำไปคำนวณ เพื่อหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าดังสมการ (2.39) การอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟบริเวณที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของอะตอมไฮโดรเจนไม่เป็นที่นิยม เนื่องจากช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำหรือโปรตอนเป็นแก๊สไฮโดรเจนอาจส่งผลให้การวิเคราะห์หามีความคลาดเคลื่อน

พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical active surface area, ECSA) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี สามารถหาจากสมการ (2.39)

$$ECSA_H = \frac{Q}{C_{pt} \times S_R} \quad (\text{สมการ 2.39})$$

เมื่อ

$ECSA_H$  คือ พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตรของขั้วไฟฟ้าต่อกรัมของแพลทินัม)

Q คือ พื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี (แอมแปร์-โวลต์ต่อมิลลิกรัม)

$C_{pt}$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของแพลทินัม เท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม

$S_R$  คือ อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า หรือ Scan rate (โวลต์ต่อนาที)

จากสมการ 2.39 จะพบว่าพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ECSA) จะแปรผันตามปริมาณประจุไฟฟ้า (Q) ถ้าปริมาณประจุไฟฟ้ามาก ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงขึ้นด้วย ดังนั้นสามารถใช้ปริมาณประจุไฟฟ้าที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้โดยตรง

### 2.13.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุน

เทคนิคไฮโดรไดนามิกที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุน (Rotating disk electrode) เป็นการศึกษาสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ระบบประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าร่วม โดยใช้สมการของ Koutecky–Levich อธิบายจลนพลศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้า [7, 10] ดังสมการ (2.40)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (\text{สมการ 2.40})$$

เมื่อ

- $i$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารวม (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- $i_k$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลน์เมื่อระบบไม่ถูกควบคุมด้วยการถ่ายโอนมวล หรือ Mass-transport free kinetic current density (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- $i_L$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดเนื่องจากการถ่ายโอนมวลสารหรือ Diffusion—limiting current density (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

กำหนด  $i_L = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{1/6}C^b$  (สมการ 2.41)

เมื่อ

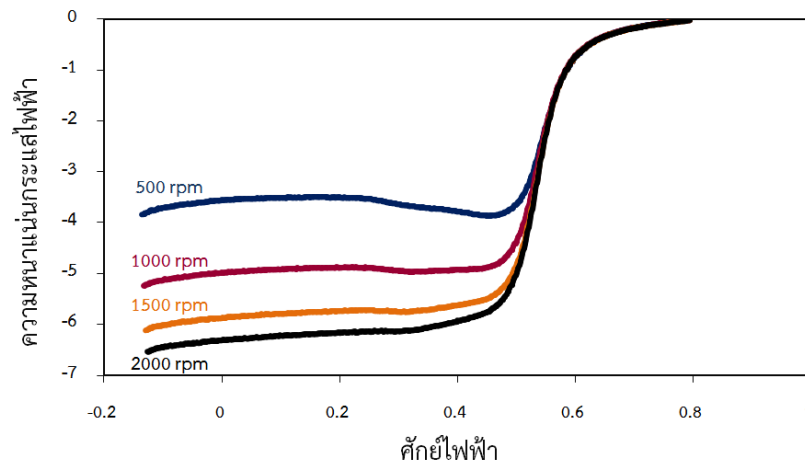
- $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
- $F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96485 คูลอมบ์ต่อโมล)
- $C^b$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลิตร)
- $D$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตั้งต้นในสารละลาย (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
- $\omega$  คือ ความเร็วเชิงมุมของการหมุนขั้วไฟฟ้า (เรเดียนต่อวินาที)
- $v$  คือ อัตราเร็วจลน์ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ขั้วไฟฟ้าทำงานแบบจานหมุนจะหมุนด้วยความเร็วและเหนี่ยวนำให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารจากบริเวณที่อยู่ห่างจากขั้วไฟฟ้ามายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ในการทดลองนิยมใช้ความเร็วรอบการหมุนที่ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที จากสมการ (2.41) พบว่า  $i_L$  จะแปรผันตรงกับความเร็วจลน์ของการหมุนขั้วไฟฟ้า ( $\omega^{1/2}$ ) ดังนั้นที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ปริมาณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะขึ้นกับความเร็วจลน์ของการหมุนขั้วไฟฟ้า ดังแสดงรูปที่ 2.22

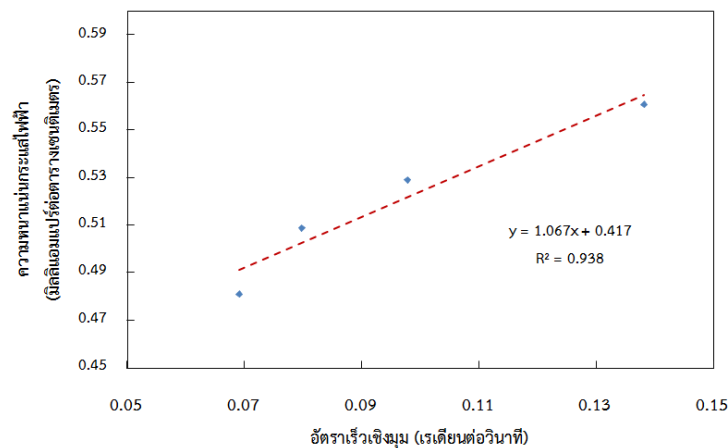
เมื่อนำความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความเร็วเชิงมุมของการหมุนที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกันไปสร้าง ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $\frac{1}{i}$  และ  $\frac{i}{\omega^{1/2}}$  ดังสมการ (2.42)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{สมการ 2.42})$$

$$\text{เมื่อกำหนด } B = 0.62nFD^{2/3}v^{1/6}C^b \quad (\text{สมการ 2.43})$$



รูปที่ 2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากการทดสอบ ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุนที่ความเร็วการหมุนต่างๆ



รูปที่ 2.23 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็รรอบกับส่วนกลับของ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

จากรูปที่ 2.23 จะสามารถคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา (n) จากความชัน ของกราฟโดยใช้สมการ (2.43) และคำนวณหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลน์ ( $i_k$ ) จากส่วน

กลับของจุดตัดบนแกนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า  $i_k$  สูงนั้นแสดงว่ามีอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งสามารถวิเคราะห์ถึงสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ได้

## 2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Woo และคณะ [43] ศึกษาการเตรียมขั้วแคโทดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ด้วยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ลล์ให้มีประสิทธิภาพสูงสุด ในขั้นต้นได้ทำการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมบนขั้วอิเล็กโทรดคาร์บอนโดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ ระหว่าง 20 40 60 และ 120 มิลลิโมลต่อลิตร ส่วนความเข้มข้นสารละลายแพลทินัมให้มีค่าคงที่ 40 มิลลิโมลต่อลิตร จากผลการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์และแพลทินัมที่ 40 มิลลิโมลต่อลิตร จะให้อัตราส่วนของแพลทินัมต่อโคบอลต์ที่ 76:24 ให้ค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วนอื่นและเมื่อนำอัตราส่วนนี้มาทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมด้วยวิธีธรรมดา (Impregnation) พบว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้ามีค่าประสิทธิภาพที่สูงกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีธรรมดา (Impregnation)

Adilbish และคณะ [44] ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการพอกพูนที่มีต่อผลความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกระดาษคาร์บอนซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วงที่ภาวะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร รอบเวลา 1 วินาที โดยหาค่าพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัมที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกระดาษคาร์บอน ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดสามารถควบคุมโดยเวลาที่ใช้พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าและพบว่ามีค่าพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงสุดที่เวลาในการพอกพูน 10 นาที แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการพอกพูนพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าลดลง เนื่องจากการพอกพูนด้วยระยะเวลาที่ยาวนานขึ้นจะส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของแพลทินัมและเมื่อทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว พบว่าที่เวลาสำหรับการพอกพูน 10 นาทีให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า

Chaisubanan และคณะ [27] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามบนผ้าคาร์บอน โดยศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกและแอนโอดิกระหว่าง 20-200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกมีผลต่อปริมาณ โครงสร้างและพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ ส่วนผลของการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนโอดิก พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ รวมถึงอัตราส่วนระหว่างอะตอมของโลหะทั้งสองและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์

Fouda-Onana และคณะ [45] ศึกษาการปรับเปลี่ยนสัญญาณของกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงของการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกระดาษคาร์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เพื่อให้ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมน้อยที่สุด เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรดมากที่สุด เมื่อเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า พบว่าในช่วงเวลาที่มีการจ่ายกระแสในการพอกพูน 1 มิลลิวินาที ช่วงเวลาหยุดการจ่ายกระแส 18 มิลลิวินาที ที่กระแสไฟฟ้า 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวนทำซ้ำ 800 ครั้ง เวลาพัก 45 วินาที และจำนวนลูกคลื่น (Loop) 8 เป็นภาวะที่เหมาะสมที่มีอัตราการใช้แพลทินัมที่ต่ำกว่าขั้วอิเล็กโทรดทางการค้า ซึ่งยืนยันได้จากผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าและเมื่อนำมาทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง พบว่ามีค่ากระแสไฟฟ้าสูงกว่าขั้วทางการค้า เป็นผลจากความบางของชั้นแคโทดที่ทำการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วง ส่งผลให้ลดข้อจำกัดของการลำเลียงแก๊สออกซิเจนและลดความต้านทานการเคลื่อนที่ของโปรตอน (Proton resistance) ผ่านชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

Kim และคณะ [46] ศึกษาผลของตัวแปรทางไฟฟ้าจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนผ้าคาร์บอน พบว่า การเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูน (Peak current density) ส่งผลให้อุณหภูมิของโลหะแพลทินัมเล็กลงและประสิทธิภาพของเอ็มอีเอเพิ่มขึ้น ส่วนการเพิ่มประจุไฟฟารวม (Total charge) ให้สูง จะทำให้ปริมาณและความหนาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้นแต่ไม่มีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมขั้วอิเล็กโทรดที่ภาวะกระแสไฟฟ้าพอกพูน 400 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร duty cycle ร้อยละ 2.9 และความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 8 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะมีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุด โดยมีค่ากระแสไฟฟ้าที่ 0.8 โวลต์เท่ากับ 380 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



Choi และคณะ [47] ศึกษาการสังเคราะห์โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ทรงลูกบาศก์ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยควบคุมองค์ประกอบของแพลทินัมต่อโคบอลต์ ดังนี้  $Pt_2Co$   $Pt_3Co$   $Pt_5Co$   $Pt_7Co$  และ  $Pt_9Co$  และควบคุมอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวและปริมาณโคบอลต์ในสารละลาย เพื่อปรับปรุงความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนและความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา จากงานวิจัยนี้พบว่า  $Pt_3Co$  มีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุด เนื่องจากอัตราส่วนดังกล่าวมีพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่เหมาะสมและดีที่สุด



### บทที่ 3

#### อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ชื่อสารเคมี	บริษัท
กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid hydrate, 98%, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )	Aldrich
โคบอลต์ (II) คลอไรด์ (Cobalt (II) chloride hexahydrate, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )	Fluka
สารละลายเนฟิออน (Nafion 117, 5%wt)	Aldrich
พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt)	Aldrich
ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)	QReC
แอซีโตน (Acetone)	QReC
กลีเซอรอล (Glycerol)	Fluka
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogenperoxide, 30%)	QReC
กรดไนตริก (Nitric acid, 65%)	QReC
กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98%)	QReC
โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride)	Labachemie
แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 99.999%)	Praxair
แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.99%)	Praxair

### 3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72)	Cabot
เนฟิออนเมมเบรน (Nafion 115)	ElectroChem Inc
กลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon)	Metrohm
ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) (รุ่น EC-CC1-060T)	ElectroChem Inc

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) แท่งกวน
- 2) ไมโครปิเปต
- 3) โถดูดความชื้น
- 4) กระดาษวัดค่าพีเอช (pH paper)
- 5) เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
- 6) เครื่อง Sonicate
- 7) เครื่องปั่นกวน (Stirrer)
- 8) เครื่องทำความเย็น
- 9) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
- 10) เตาเผา (Furnace) ของบริษัท CARBOLITE รุ่น ELF 11/14/201
- 11) เตาอบ (Oven) ของบริษัท MEMMERT รุ่น Electronic Microprocessor PID Control
- 12) H-shape beaker
- 13) มัลติมิเตอร์ (Multimeter)
- 14) Voltage multiplier ของบริษัท Autolab
- 15) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ของบริษัท Metrohm
- 16) ขั้วแพลทินัม ของบริษัท Metrohm
- 17) ตะแกรงไทเทเนียม
- 18) เส้นใยคาร์บอน
- 19) แผ่นอะคริลิก
- 20) ขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุน (Rotating disk electrode) ของบริษัท Metrohm
- 21) เครื่องแก้วอื่นๆ

### 3.4 เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ในงานวิจัย

- 1) เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
- 2) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) ของบริษัท JSM รุ่น 6610LV
- 3) เครื่อง Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) ของบริษัท JSM รุ่น 6610LV
- 4) เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ของบริษัท Bruker รุ่น AXS:D8-Discover

### 3.5 ตัวแปรที่ศึกษา

- 1) ชนิดของขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน
- 2) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูน (Cathodic current density)
- 3) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ละลายออกบางส่วน (Anodic current density)
- 4) เวลาที่ใช้หยุดพอกพูนและเวลาที่ใช้ละลายโลหะออกบางส่วน (Off-time and reverse-time)

### 3.6 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.6.1 การปรับปรุงคุณภาพเมมเบรนเพื่อใช้กันระหว่าง H-shape beaker

- 1) ตัดเนฟิออนเมมเบรน 115 ให้มีขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตร เติมน้ำกลั่นให้ท่วมเมมเบรน แล้วแช่เมมเบรนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน
- 2) เทน้ำกลั่นออกแล้วเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปแช่ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำกลั่น
- 3) เติมสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตรแล้วนำไปแช่ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะที่ปนเปื้อนบนแผ่นเมมเบรน แช่ทิ้งไว้จนกว่าเมมเบรนจะมีสีใส
- 4) จากนั้นล้างสารละลายกรดซัลฟิวริกด้วยน้ำกลั่นจนกว่าค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับค่าของน้ำกลั่น
- 5) เก็บรักษาเมมเบรนหลังจากการปรับปรุงคุณภาพในน้ำกลั่น ก่อนนำมาใช้งานควรผึ่งให้แห้งโดยวางแผ่นเมมเบรนบนกระดาษฟิวเจอร์

### 3.6.2 การเตรียมชั้นรองรับบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน

การเตรียมพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดก่อนการพอกพูนด้วยไฟฟ้า ประกอบด้วยชั้นรองรับคาร์บอนซึ่งมีหน้าที่ช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ โดยผงคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นตัวรองรับจะต้องผ่านการปรับสภาพพื้นผิว เพื่อทำความสะอาดสิ่งเจือปนและเพิ่มความเป็นรูพรุนของผงคาร์บอน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวการยึดเกาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.6.2.1 การปรับสภาพพื้นผิวของผงคาร์บอน

- 1) เตรียมสารละลายกรดผสมระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร ในอัตราส่วน 1:1 ลงในขวดรูปชมพู่
- 2) เติมผงคาร์บอนลงในสารละลายข้อที่ 1 โดยมีอัตราส่วนผงคาร์บอนต่อสารละลายกรดคือ 7:3 โดยปริมาตร จากนั้นปิดฝาขวดรูปชมพู่ด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ที่เจาะรู
- 3) นำสารที่เตรียมได้ข้างต้น เขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 4) จากนั้นล้างและกรองผงคาร์บอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับน้ำกลั่น
- 5) นำผงคาร์บอนที่กรองได้ อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำในผงคาร์บอน
- 6) หลังจากการอบแห้งนำผงคาร์บอนบดให้ละเอียดด้วย Mortar และเก็บในโถดูดความชื้น สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้ขั้วอิเล็กโทรด 2 ชนิด คือ กลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนซึ่งจะมีขั้นตอนในการเตรียมชั้นรองรับที่แตกต่างกัน ดังนี้

#### 3.6.2.2 ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน

กลาสซีคาร์บอนที่ใช้ในงานวิจัยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร โดยก่อนนำมาใช้งานจะทำความสะอาดผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดจากนั้นจึงเตรียมสารละลายของชั้นรองรับคาร์บอน

- 1) ขัดผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยผงอะลูมินากับผ้าสักหลาด โดยใช้ผงอะลูมินาขนาด 1.0 0.3 และ 0.05 ไมโครเมตร ตามลำดับ จนผิวหน้าเรียบและมีความมันวาว จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 2 นาที
- 2) เช็ดทำความสะอาดผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยสารละลายเอซีโตน จากนั้นล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่น แล้วเป่าให้แห้ง

- 3) การเตรียมสารละลายชั้นรองรับคาร์บอน นำผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) ที่ผ่านการปรับสภาพแล้ว 0.025 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 750 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 4) เติมสารละลายไอโซโพรพานอล 1500 ไมโครลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 5) เติมสารละลายเนฟิออน ปริมาตร 90 ไมโครลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 6) หยดสารละลายที่เตรียมได้บนผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด เป่าให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสชั่วคราวจะได้ชั้นรองรับคาร์บอนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน

### 3.6.2.3 ขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน

สำหรับขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนที่ใช้ในงานวิจัยจะมีขนาด 3X2.3 ตารางเซนติเมตร การเตรียมชั้นรองรับคาร์บอนจะแบ่งเป็น 2 ส่วนประกอบด้วยชั้นไม่ชอบน้ำและชั้นชอบน้ำ มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

#### ชั้นไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic layer)

- 1) ผ่าคาร์บอนล้างด้วยสารละลายแอสिटอนเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนบนผ้าคาร์บอน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 2) เตรียมน้ำกลั่น 690 ไมโครลิตร ผสมกับสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ปริมาณ 8.74 ไมโครลิตร ลงใน vial จากนั้นเข้าสู่กระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 3) เติมสารละลายไอโซโพรพานอล 1380 ไมโครลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 4) เติมผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) ที่ปรับสภาพแล้ว 0.0184 กรัม แล้วทำการโซนิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 5) จากนั้นทาสารละลายที่เตรียมได้ทั่วผ้าคาร์บอน โดยจะได้น้ำหนัก 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แล้วนำผ้าคาร์บอนไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

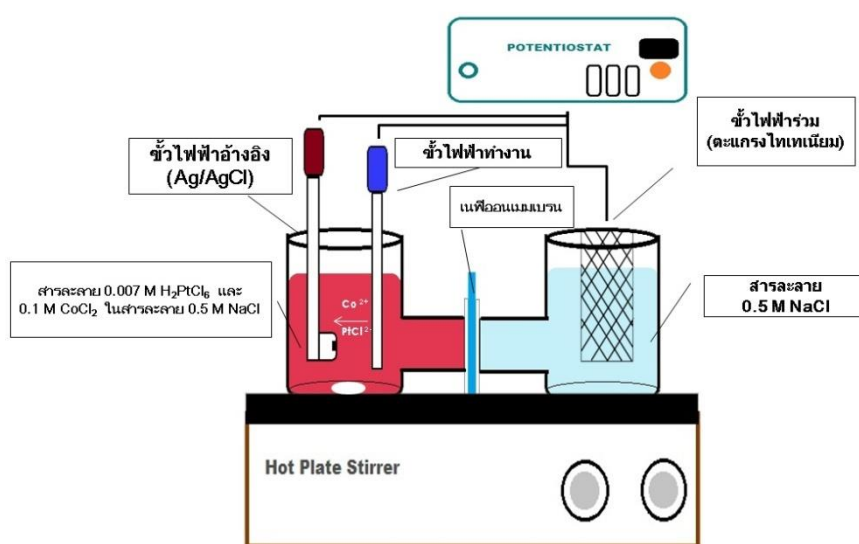
### ชั้นชอบน้ำ (Hydrophilic layer)

- 1) นำสารละลายกลีเซอรอล 2.19 ไมโครลิตร ผสมกับสารละลายเนฟิออน 63.45 ไมโครลิตร นำไปโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 2) นำสารละลายที่เตรียมได้ทาที่บนผ้าคาร์บอนจากส่วนแรก นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะชั้นชอบน้ำที่มีน้ำหนัก 2.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เก็บข้ออิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนในโถดูดความชื้น

### 3.7 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)

- 1) เตรียมสารละลายโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ 0.007 โมลต่อลิตรของกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก และ 0.1 โมลต่อลิตรของเกลือโคบอลต์คลอไรด์ ใน 0.5 โมลต่อลิตรของสารละลายโซเดียมคลอไรด์
- 2) เปิดสวิทช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที เพื่ออุ่นเครื่องให้พร้อมใช้งาน กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะปิด
- 3) จัดเตรียมอุปกรณ์สำหรับการพอกพูนดังรูป 3.1 โดยข้ออิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนที่เตรียมได้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ขั้วทั้งสองจุ่มลงในสารละลายโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ส่วนตะแกรงไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) จุ่มลงในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ใช้เนฟิออนเมมเบรนที่ปรับสภาพแล้วกั้นระหว่างสารละลายทั้งสอง โดยตลอดระยะเวลาการพอกพูนจะผ่านแก๊สไนโตรเจนเพื่อกำจัดออกซิเจนและสารละลายโลหะผสมจะถูกปั่นกวาดด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที
- 4) เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์เพื่อใช้สำหรับบันทึกข้อมูล ต่อสาย USB จากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และใช้โปรแกรม GPES เลือกคำสั่ง Chrono methods (Interval time > 0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Potentiometry (galvanostatic) จากนั้นระบุค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและเวลาสำหรับการพอกพูนตามที่ต้องการศึกษา

- 5) เมื่อตั้งค่าตัวแปรทางไฟฟ้าครบถ้วน จากนั้นกดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะทำงาน แล้วคลิกปุ่ม Start ที่โปรแกรม GPES เพื่อเริ่มการพอกพูน
- 6) เมื่อการพอกพูนของโลหะเสร็จสิ้น กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะปิด เพื่อหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้า
- 7) ถอดอุปกรณ์ที่เชื่อมต่อกับขั้วทำงานออกแล้วล้างขั้วทำงานด้วยน้ำกลั่น เพื่อกำจัดสารละลายที่ตกค้างบนขั้วอิเล็กโทรด ถ้าขั้วทำงานเป็นผ้าคาร์บอนให้นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำและกำจัดความชื้น ส่วนกลาสซีคาร์บอนนำมาเป่าให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 การต่อเซลล์ไฟฟ้าสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงและแบบตรงข้าม

### 3.8 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

#### 3.8.1 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรด โดยใช้เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) ของบริษัท JSM รุ่น 6610LV ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

ศึกษาองค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณของธาตุที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรด ด้วยเครื่อง Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) ของบริษัท JSM รุ่น 6610LV ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



### 3.8.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาโครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรด ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

## 3.9 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

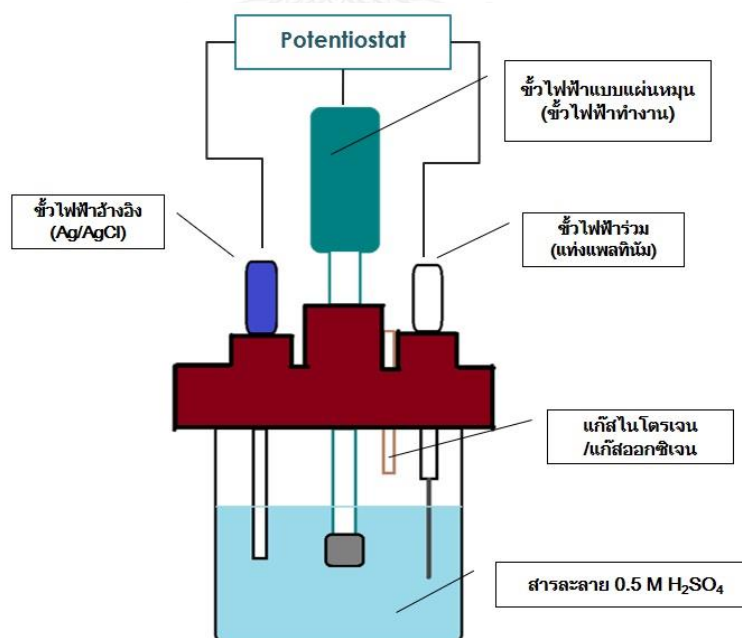
สำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าจะแบ่งเป็น 2 เทคนิค ประกอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) โดยงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ผลจากปริมาณประจุที่ใช้คายซ์ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับโลหะแพลทินัม และเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (Rotating disk electrode, RDE) เพื่อวิเคราะห์ถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ขั้นตอนการทดสอบมีดังนี้

### 3.9.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

- 1) เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร
- 2) จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนไปใส่อ่างล้างต้นเป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดแก๊สออกซิเจน
- 3) เปิดสวิทช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที เพื่ออุ่นเครื่องให้พร้อมใช้งาน กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะปิด
- 4) กรณีสั้วอิเล็กโทรดชนิดผ้าคาร์บอนให้ตัดชิ้นงานเป็นวงกลมมีพื้นที่ประมาณ 0.1 ตารางเซนติเมตร และประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าทำงาน ส่วนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน ประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าทำงานเช่นกัน
- 5) ติดตั้งอุปกรณ์ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Ag/AgCl) และขั้วไฟฟาร่วม (แท่งแพลทินัม) ดังรูปที่ 3.2
- 6) เชื่อมต่อเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กับคอมพิวเตอร์เพื่อบันทึกข้อมูล แล้วเปิดโปรแกรม NOVA เลือกคำสั่ง CV staircase ทดสอบโดยวัดกระแสไฟฟ้าในช่วงศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นตั้งแต่ -0.103 -0.053 -0.003 0.0 0.05 และ 0.1 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน และศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายที่ 1.0 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ทดสอบจนกระทั่งลักษณะกราฟไม่เปลี่ยนแปลง นำผลการทดสอบมาวิเคราะห์ปริมาณประจุที่ใช้สำหรับคายซ์ของอะตอมไฮโดรเจน

### 3.9.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน

- 1) เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร
- 2) จากนั้นผ่านแก๊สออกซิเจนไปในสารละลายข้างต้นตลอดระยะเวลาการทดสอบ
- 3) เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที เพื่ออุ่นเครื่องให้พร้อมใช้งาน กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะปิด
- 4) กรณีสัณฐานคาร์บอนให้ตัดชิ้นงานเป็นวงกลมมีพื้นที่ประมาณ 0.1 ตารางเซนติเมตร ประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุน ส่วนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน ประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นหมุนเช่นกัน
- 5) ติดตั้งอุปกรณ์และขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Ag/AgCl) และขั้วไฟฟ้าร่วม (แท่งแพลทินัม) ดังรูปที่ 3.2
- 6) เชื่อมต่อเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กับคอมพิวเตอร์เพื่อบันทึกข้อมูล แล้วเปิดโปรแกรม NOVA เลือกคำสั่ง LSV staircase ทดสอบโดยวัดกระแสไฟฟ้าในช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.20 ถึง 0.95 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน
- 7) ในช่วงการทดสอบจะปรับความเร็วรอบการหมุนตั้งแต่ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที แต่ละความเร็วรอบจะทดสอบจนกระทั่งลักษณะกราฟไม่เปลี่ยนแปลง นำผลการทดสอบมาวิเคราะห์ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 การต่อเซลล์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (แก๊สไนโตรเจน) และเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (แก๊สออกซิเจน)

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงในสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิเล็กโทรไลต์ เพื่อศึกษาผลของตัวแปรทางไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน รวมถึงองค์ประกอบทางเคมีและลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้บนกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า สำหรับการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็่ม

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าจะใช้สารละลายผสมเกลือแพลทินัม ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ความเข้มข้น 0.007 โมลต่อลิตร และเกลือโคบอลต์ ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ตามงานวิจัยของปราณี [28] โดยงานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกศึกษาผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน รูปแบบกระแสไฟฟ้าที่ใช้ศึกษาสำหรับการพอกพูนโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ได้แก่ รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (PC) โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก ( $i_c$ ) 10 20 และ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และรูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (PRC) โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก ( $i_a$ ) 10 20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและกำหนดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกคงที่ที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร การทดลองส่วนที่สอง ศึกษาผลของตัวแปรทางไฟฟ้าของรูปแบบกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (PC) โดยจะศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ในการพอกพูน ( $i_c$ ) ช่วงเวลาหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{\text{off}}$ ) และรูปแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (PRC) โดยจะศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดแบบผันกลับเพื่อใช้ในการละลายออกบางส่วน (Reverse current density,  $i_R$  หรือ  $i_a$ ) และช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับเพื่อการละลายออกบางส่วน ( $T_{\text{rev}}$ ) เพื่อหาอัตราส่วนองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็่ม

#### 4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน

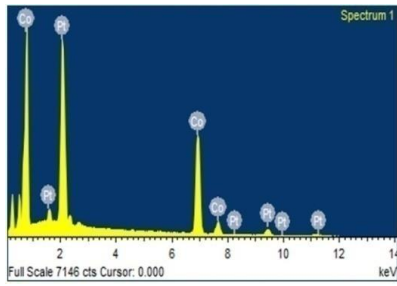
##### 4.1.1 ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดต่อองค์ประกอบทางเคมี สัณฐานวิทยา

ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน โดยใช้ผงคาร์บอนเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากผงคาร์บอนมีความเป็นรูพรุนสูงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี [48] ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เตรียมโดยใช้สารละลายผสมเกลือแพลทินัม ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ความเข้มข้น 0.007 โมลต่อลิตร และเกลือโคบอลต์ ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร (การเตรียมสารเคมีแสดงในภาคผนวก ก.) กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนสำหรับการทดลองนี้มีอยู่ 3 รูปแบบ คือ กระแสไฟฟ้าคงที่ (DC) กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (PC) และกระแสไฟฟ้าแบบตรงข้าม (PRC) องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนโดยใช้กระแสไฟฟ้ารูปแบบต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.1 และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยเทคนิค EDS แสดงดังรูปที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้ารูปแบบกระแสไฟฟ้าคงที่ (DC) กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (PC) และกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (PRC) บนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน

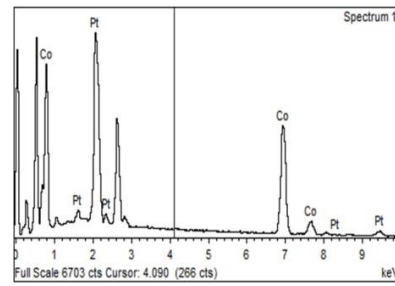
รูปแบบกระแสไฟฟ้า	$i_c$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$i_a$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$T_{\text{on}}$ (s)	$T_{\text{off}} / T_{\text{rev}}$ (s)	ชนิดขั้วอิเล็กโทรด			
					กลาสซีคาร์บอน		ผ้าคาร์บอน	
					Pt (at%)	Co (at%)	Pt (at%)	Co (at%)
DC	20	—	100	—	18	82	19	81
	10	—	—	—	89	11	87	13
PC	20	—	0.5	0.1	27	73	27	73
	30	—	—	—	16	84	17	83
PRC	—	10	—	—	58	42	58	42
	20	20	0.5	0.1	76	24	77	23
—	—	50	—	—	89	11	88	12

ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน



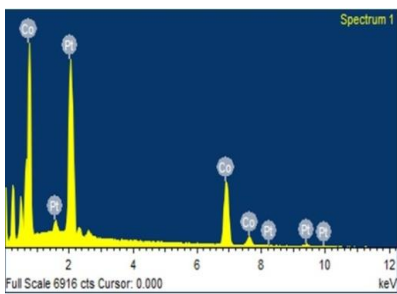
Pt<sub>18</sub>Co<sub>82</sub>

ขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน

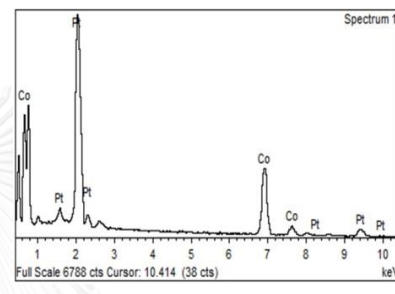


Pt<sub>19</sub>Co<sub>81</sub>

(ก) กระแสไฟฟ้าคงที่ (DC) ที่  $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

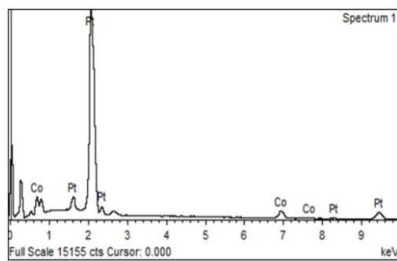


Pt<sub>27</sub>Co<sub>73</sub>

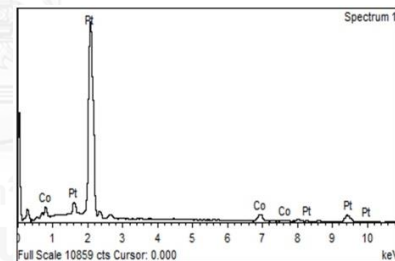


Pt<sub>27</sub>Co<sub>73</sub>

(ข) กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (PC) ที่  $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   $T_{\text{on}} = 0.5 \text{ s}$   $T_{\text{off}} = 0.1 \text{ s}$

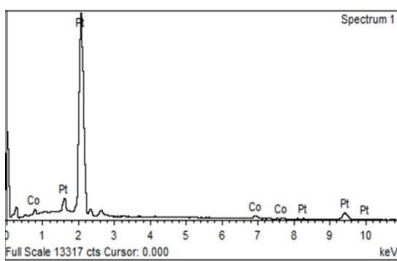


Pt<sub>76</sub>Co<sub>24</sub>

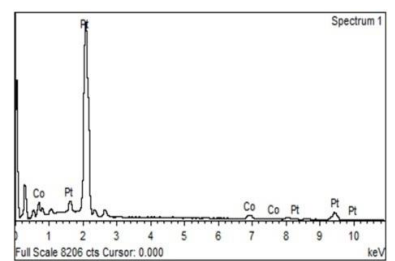


Pt<sub>77</sub>Co<sub>23</sub>

(ค) กระแสไฟฟ้าแบบตรงข้าม (PRC) ที่  $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   $T_{\text{on}} = 0.5 \text{ s}$   $i_a = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   $T_{\text{off}} = 0.1 \text{ s}$



Pt<sub>89</sub>Co<sub>11</sub>



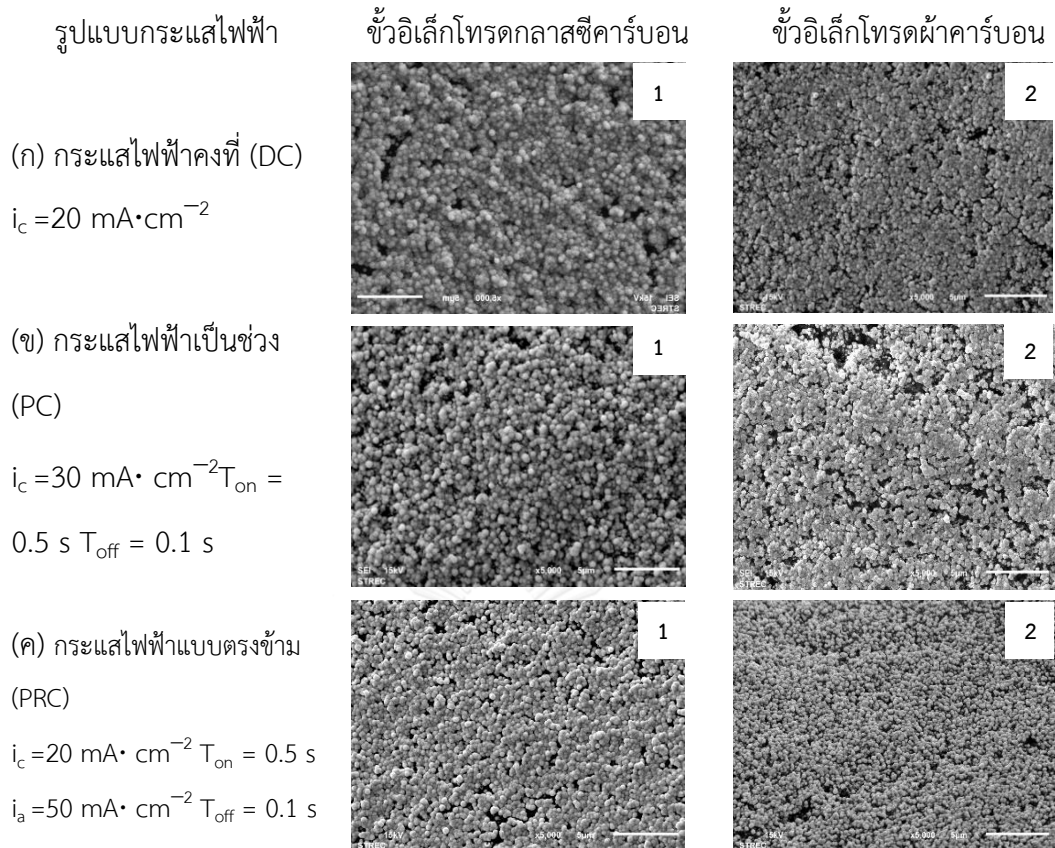
Pt<sub>88</sub>Co<sub>12</sub>

(ง) กระแสไฟฟ้าแบบตรงข้าม (PRC) ที่  $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   $T_{\text{on}} = 0.5 \text{ s}$   $i_a = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   $T_{\text{off}} = 0.1 \text{ s}$

รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนด้วยเทคนิค EDS

จากรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองชนิด พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ถูกพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้ารูปแบบเดียวกัน จะมีอัตราส่วนของโลหะแพลทินัมที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนที่ใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบผลของการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสไฟฟ้าคงที่ (DC) และแบบเป็นช่วง (PC) ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกเดียวกัน ( $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ถูกพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงจะมีองค์ประกอบของแพลทินัมสูงกว่าการพอกพูนแบบกระแสไฟฟ้าคงที่ เนื่องจากรูปแบบ PC จะมีเวลาหยุดให้กระแสไฟฟ้า ( $T_{off}$ ) ช่วงนั้นจะเกิดการชดเชยการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer) จากสารละลาย (Bulk solution) ไปยังผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด แพลทินัมจึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เพิ่มมากขึ้น และเมื่อพิจารณารูปแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (PC) พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราส่วนโลหะแพลทินัมลดลง ส่วนรูปแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (PRC) เมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกคงที่และเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่ 10 20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราส่วนโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนโลหะแพลทินัมที่ได้จากการพอกพูนบนอิเล็กโทรดชนิดผ้าคาร์บอนและกลาสซีคาร์บอนมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกัน แสดงว่าชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่มีผงคาร์บอนเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าจะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 5000 เท่าแสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ มีลักษณะการกระจายตัวสม่ำเสมอ ทั่วผิวหน้าทั้งขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน ดังนั้นชนิดของขั้วอิเล็กโทรดไม่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรด (1) กลาสซีคาร์บอน และ (2) ผ้าคาร์บอน ประกอบด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่รูปแบบกระแสไฟฟ้าต่างๆ : (ก) กระแสไฟฟ้าคงที่ (ข) กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

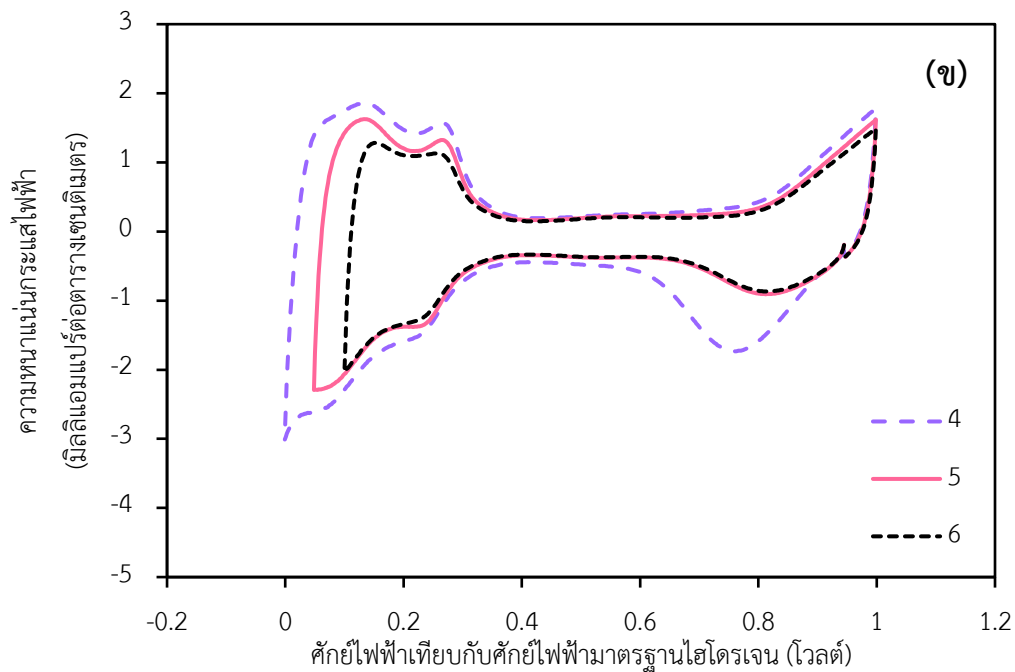
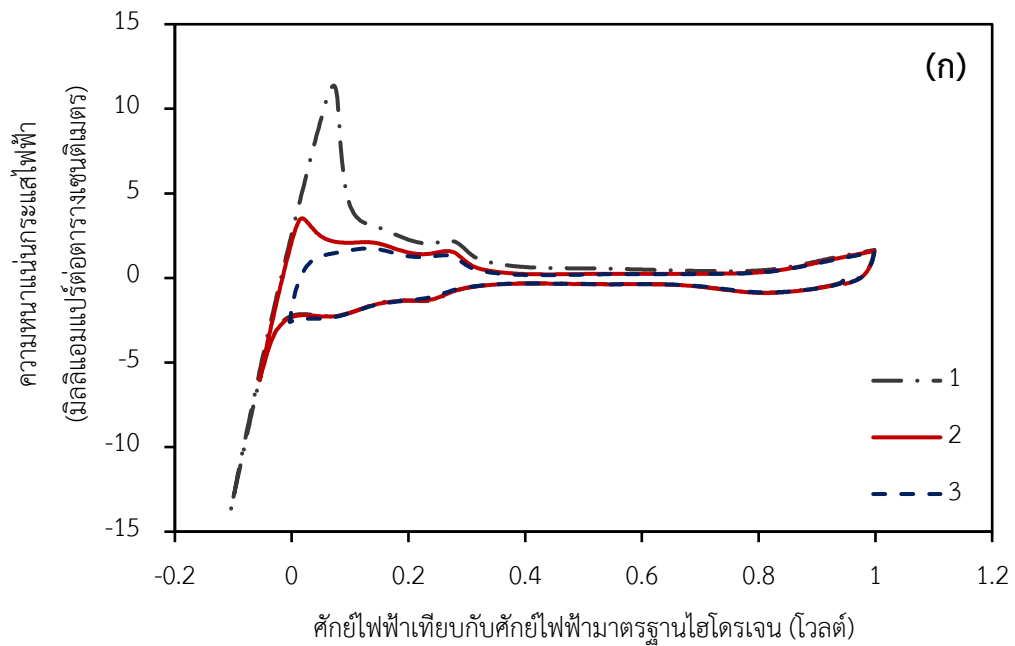
#### 4.1.2 ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้

การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน สำหรับการทดลองนี้จะแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยการทดสอบคุณสมบัติการดูดซับ (Hydrogen adsorption) และคายซับ (Hydrogen desorption) ของไฮโดรเจนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและการวิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction, ORR) ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (Rotating disk electrode, RDE)

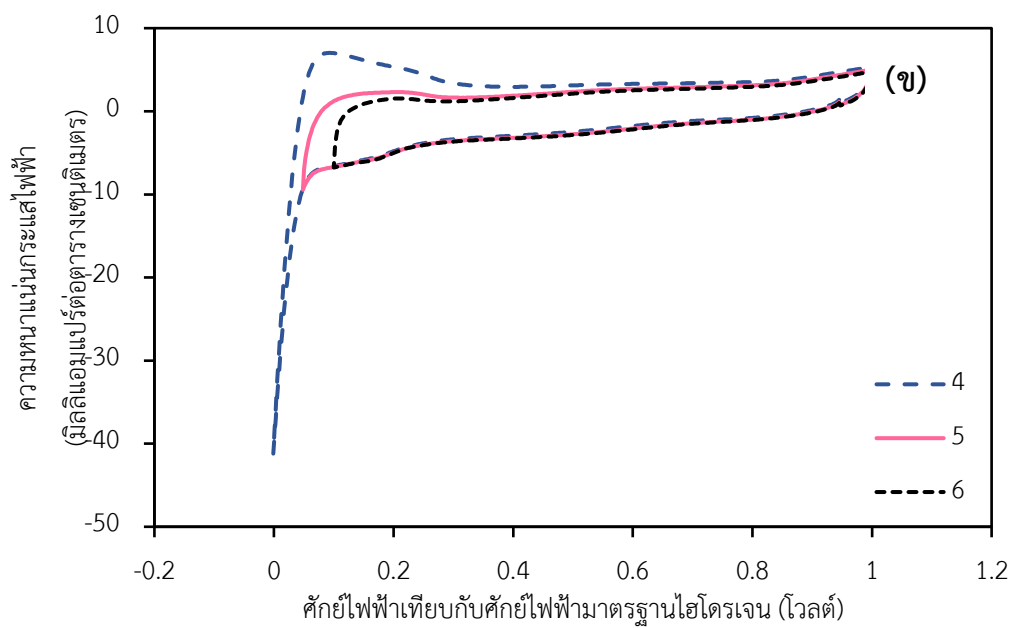
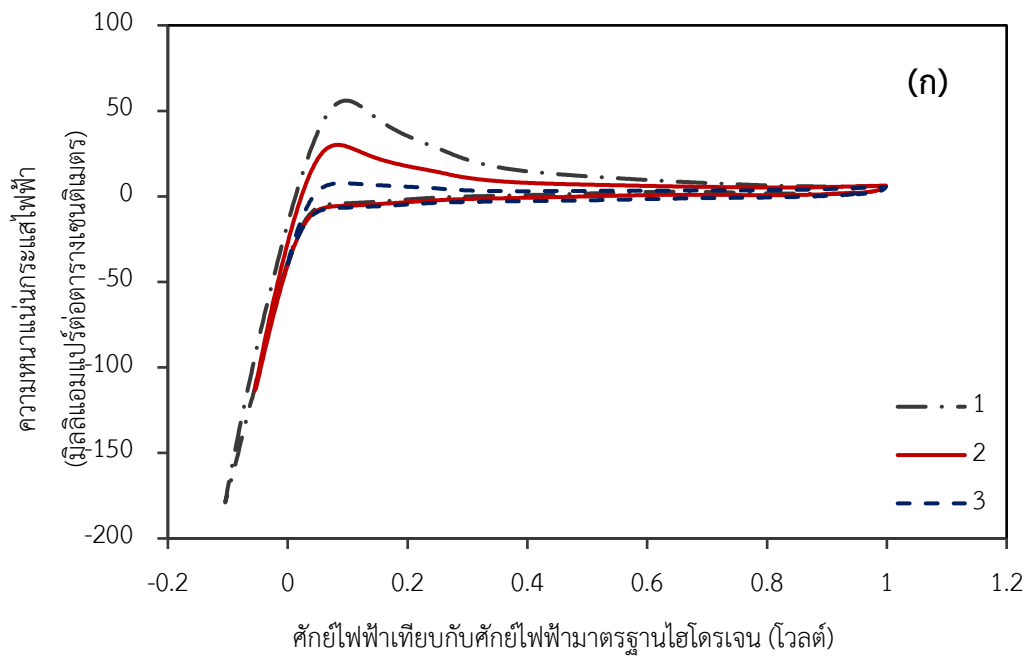
การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ทดสอบในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ภาวะอิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยพื้นที่ผิวของขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนมีค่าเป็น 0.0314 และ 0.0962 ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ อัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อวินาที โดยช่วงของศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ศึกษา คือ -0.103 ถึง 0.10 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน เพื่อหาช่วงของศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองส่วนนี้จะหาช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากรูปที่ 4.3 และ 4.4 แสดงการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมบริสุทธิ์ที่พอกพูนได้บนกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน ตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองจะถูกเตรียมโดยการให้รูปแบบกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นในการทดลองตั้งแต่ -0.103 -0.053 -0.003 0 0.05 และ 0.1 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนและใช้ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุดที่ 1.0 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวจะแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (Forward) และย้อนกลับ (Backward) จะปรากฏพีกของปฏิกิริยารีดักชัน—ออกซิเดชันของอะตอมไฮโดรเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งเกี่ยวข้องกับปริมาณประจุไฟฟ้าของการดูดซับ ( $Q_{ads}$ ) และการคายซับ ( $Q_{des}$ ) ตามลำดับ การหาปริมาณประจุไฟฟ้าจะคำนวณโดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟที่เกิดการดูดซับและคายซับของอะตอมไฮโดรเจน โดยจะตัดยอดพีกจากส่วนขึ้นประจุไฟฟ้าคู่ ผลการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟทั้งการดูดซับ ( $Q_{ads}$ ) และการคายซับ ( $Q_{des}$ ) ของขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองที่ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.2





รูปที่ 4.3 (ก-ข) กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (1) -0.103 (2) -0.053 (3) -0.003 (4) 0 (5) 0.05 (6) 0.1 โวลต์ ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 (ก-ข) กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (1) -0.103 (2) -0.053 (3) -0.003 (4) 0 (5) 0.05 (6) 0.1 โวลต์ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณประจุไฟฟ้าของการดูดซับ ( $Q_{ads}$ ) และคายซับ ( $Q_{des}$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

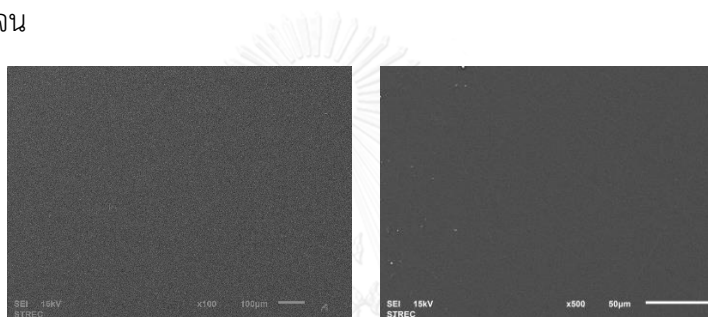
ศักย์ไฟฟ้า เริ่มต้นเริ่มต้น (V vs. SHE)	ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน			ขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน		
	$Q_{ads}$ (mA s·cm <sup>-2</sup> )	$Q_{des}$ (mA s·cm <sup>-2</sup> )	$\frac{Q_{des}}{Q_{ads}}$	$Q_{ads}$ (mA s·cm <sup>-2</sup> )	$Q_{des}$ (mA s·cm <sup>-2</sup> )	$\frac{Q_{des}}{Q_{ads}}$
-0.103	22.13	58.65	2.65	50.95	505.50	9.92
-0.053	22.23	28.69	1.29	35.71	176.45	4.94
-0.003	15.14	18.12	1.20	26.14	35.90	1.37
0	16.39	19.42	1.18	35.53	18.52	0.52
0.05*	15.50	15.38**	0.99	18.92	3.29	0.17
0.1	9.72	9.20	0.95	11.13	3.55	0.32

\*การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในการทดลองส่วนถัดไปจะใช้ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ 0.05 V vs. SHE

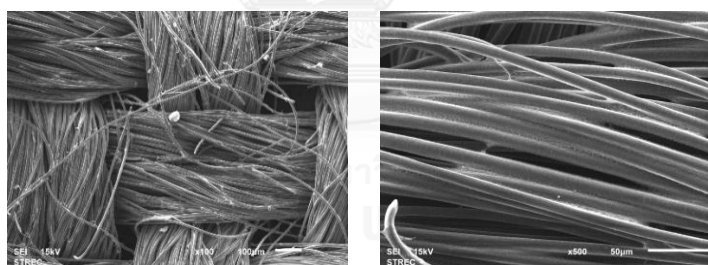
\*\*ปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ใช้สำหรับอ้างอิงในงานวิจัยนี้

จากตารางที่ 4.2 แสดงอัตราส่วนระหว่างปริมาณประจุไฟฟ้าที่เกิดจากการดูดซับ ( $Q_{ads}$ ) และคายซับ ( $Q_{des}$ ) ของอะตอมไฮโดรเจนกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน เพื่อหาช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ค) สำหรับใช้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เกณฑ์ปริมาณประจุไฟฟ้าการดูดซับและการคายซับ ตามหลักทฤษฎีแล้วปริมาณประจุไฟฟ้าการดูดซับ ( $Q_{ads}$ ) และคายซับ ( $Q_{des}$ ) ของอะตอมไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมควรมีค่าใกล้เคียงกัน [42] พบว่าขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนมีปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการดึงดูดและแยกอะตอมไฮโดรเจนเพื่อเกิดการดูดซับ-คายซับมีค่าที่ไม่แตกต่างกัน (อัตราส่วน  $Q_{des}/Q_{ads}$  ประมาณ 1) ในหลายช่วงศักย์ไฟฟ้า และมีค่าใกล้เคียงกันอย่างมากที่ศักย์ไฟฟ้า 0.05 โวลต์ ซึ่งงานวิจัยโดยทั่วไปที่วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาจะศึกษาในช่วงศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ 0.05 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน [38, 40, 41, 49] การที่ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนมีค่า  $Q_{ads}-Q_{des}$  .ใกล้เคียงกัน เนื่องจากพื้นที่ผิวของขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนมีลักษณะหยาบและเรียบ ดังรูปที่ 4.5 (ก) การยึดเกาะของอะตอมไฮโดรเจนจึงเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดอย่างแท้จริง ส่วนขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน มีลักษณะเป็นเส้นใยที่สานทับกันเป็นมัดๆ [32, 33] ดังรูปที่ 4.5 (ข) เมื่อเกิดการพอกพูนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้อาจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนอาจพอกพูนตามร่องระหว่างมัดเส้นใยผ้า เมื่อนำมา

ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี การยึดเกาะของอะตอมไฮโดรเจนสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งผิวหน้าและบริเวณร่องของเส้นใย ทำให้ไม่สามารถประมาณพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงได้ จากผลการทดลองข้างต้นงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนซึ่งมีความแม่นยำมากกว่า เนื่องจากการหาปริมาณประจุไฟฟ้าบริเวณที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือบริเวณการดูดซับของอะตอมไฮโดรเจน ( $Q_{ads}$ ) ที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.05 โวลต์ อาจเกิดการคลาดเคลื่อนเพราะช่วงศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำหรือโปรตอนเป็นแก๊สไฮโดรเจน เพื่อขจัดปัญหานี้การทดลองลำดับถัดไปจะหาพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยา โดยอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือบริเวณประจุไฟฟ้าคายซับของอะตอมไฮโดรเจน ( $Q_{des}$ ) และศึกษาช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.05 ถึง 1.0 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน



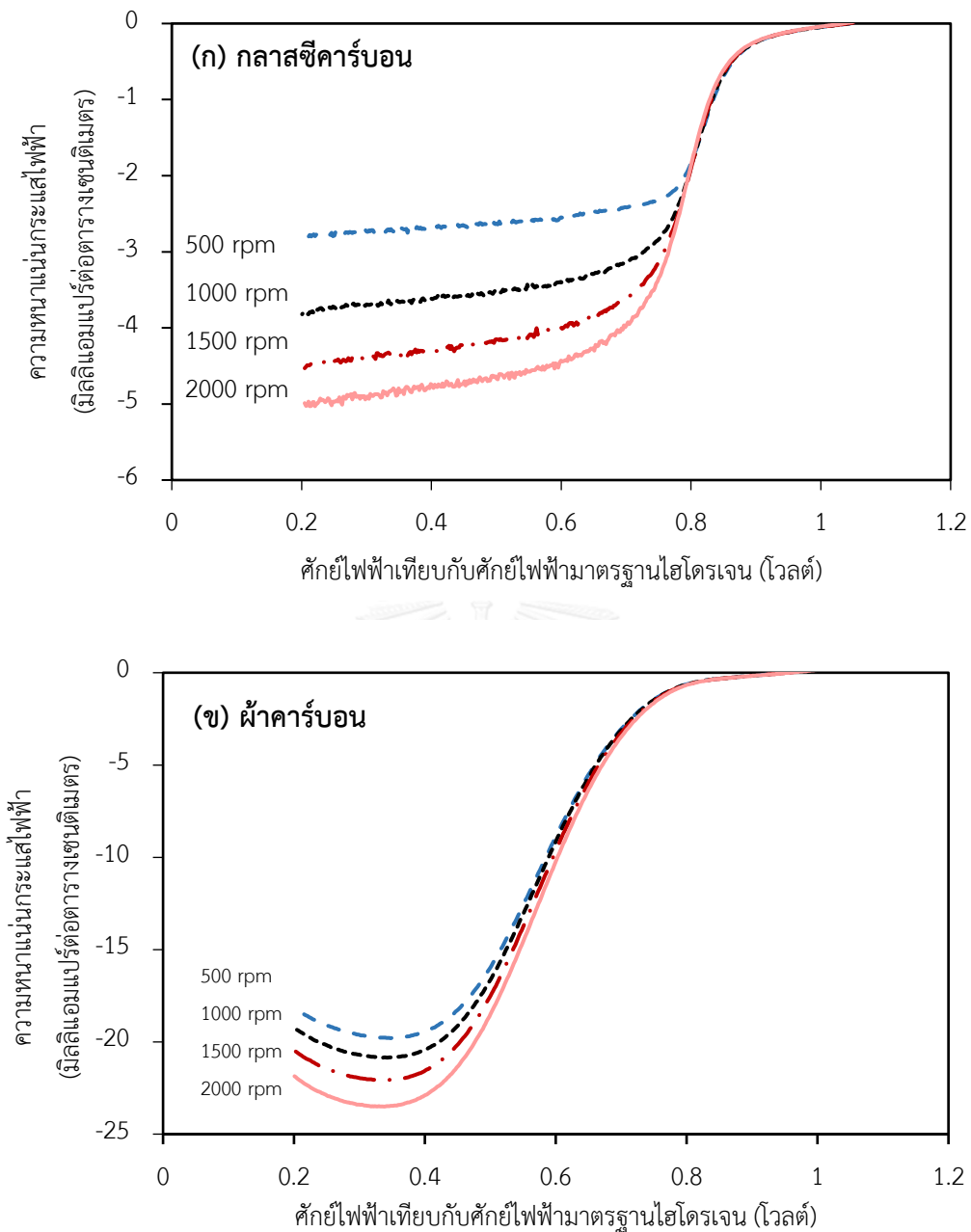
(ก) ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน



(ข) ขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอน

รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงสัณฐานวิทยาของ (ก) ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนที่กำลังขยาย 100 และ 500 เท่า (ข) ขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนที่กำลังขยาย 100 และ 500 เท่า

วิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอนด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (Rotating disk electrode, RDE) ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ภาวะอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจน การทดลองนี้ศึกษาที่อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อวินาที ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ศึกษา คือ  $-0.2$  ถึง  $0.95$  โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน เมื่อพิจารณากราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนและผ้าคาร์บอน ดังรูปที่ 4.6 (ก-ข) ซึ่งมีการเปลี่ยนความเร็วรอบการหมุนที่ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที ตามลำดับ พบว่าลักษณะของกราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นแบ่งเป็น 3 ช่วง แสดงดังรูปที่ 2.22 ได้แก่ (1) ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามักเข้าใกล้ศูนย์หรือไม่ขึ้นกับความเร็วยรอบการหมุน เป็นช่วงการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาหรือเรียกว่า Kinetic control กล่าวคือ อัตราการถ่ายโอนมวลสารของตัวออกซิไดส์ในสารละลายสู่ผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดเกิดขึ้นเร็วกว่าอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนบริเวณผิวของขั้วอิเล็กโทรด (2) ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้น ช่วงนี้จะเกิดปฏิกิริยาผสมกันระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล หรือเรียกว่า Mixed-kinetic mass transfer control (3) ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามักคงที่ ปฏิกิริยาในช่วงนี้จะถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลสารของตัวออกซิไดส์เข้าสู่ผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด หรือเรียกว่า Mass transfer control ดังนั้นค่าสูงสุดของอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะแสดงในรูปของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density,  $i_L$ )



รูปที่ 4.6 แสดงกราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความเร็วรอบต่างๆ

จากรูปที่ 4.6 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรด (ก) กลาสซีคาร์บอน และ (ข) ผ้าคาร์บอน เมื่อทดสอบความว่องไวของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้วยขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองชนิด พบว่าเมื่อความเร็วรอบการหมุนเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แกน Y) จะมากขึ้นตามเช่นกัน แต่ขั้วอิเล็กโทรดผ้า

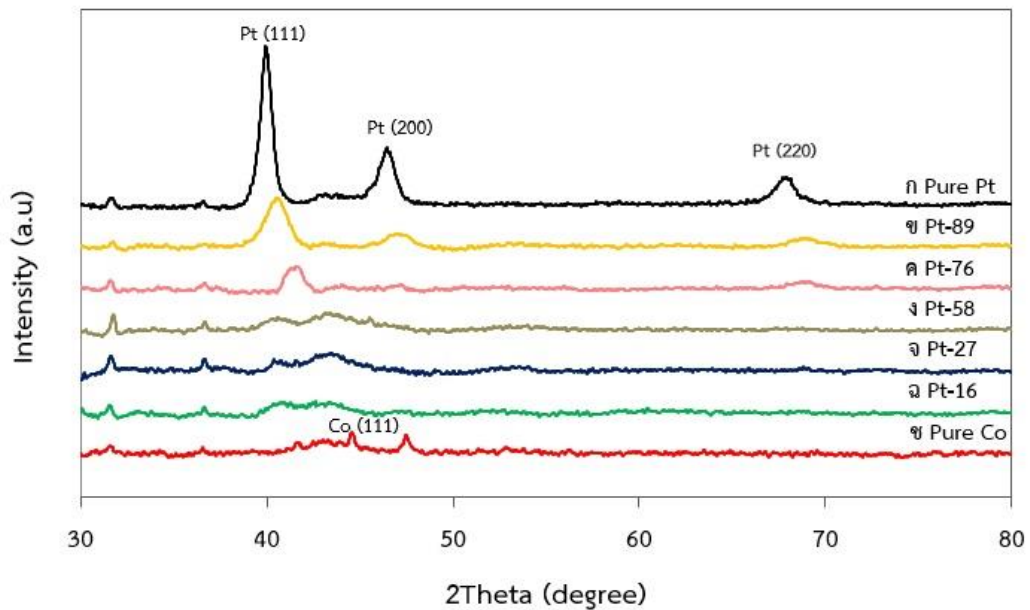
คาร์บอนจะปรากฏค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มากเกินไปจริงและมากกว่าขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนประมาณ 10 เท่า รวมถึงลักษณะของกราฟไม่สามารถระบุช่วงควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างชัดเจน เนื่องมาจากโครงสร้างทางกายภาพของผ้าคาร์บอน ดังรูปที่ 4.5 (ข) ที่เกิดจากการซ้อนทับกันของเส้นใยคาร์บอนซึ่งมีผลต่อการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาและส่งผลต่อการวิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเช่นเดียวกับวิเคราะห์พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี เนื่องด้วยการคำนวณค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคือ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ซึ่งจะใช้ค่าพื้นที่ผิวตามหลักทางเรขาคณิตทั่วไปของรูปทรงสี่เหลี่ยมหรือวงกลม เป็นต้น แต่พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาจริงของผ้าคาร์บอนจะมีมากกว่าพื้นที่ทางเรขาคณิต (Geometric area) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Łukaszewski และคณะ [50] กล่าวว่า พารามิเตอร์ที่มีความสำคัญต่อการแสดงลักษณะพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่เป็นของแข็ง (Solid electrode) คือ พื้นที่ผิวจริง (Real surface area) ตามปกติพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าของแข็งที่มีผิวไม่เรียบจะมีพื้นที่จริงสูงกว่าพื้นที่ทางเรขาคณิต จากลักษณะทางกายภาพของผ้าคาร์บอนทำให้ไม่สามารถประมาณพื้นที่ผิวจริงของการเกิดปฏิกิริยาได้

สำหรับงานวิจัยลำดับถัดไปจะศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ซึ่งหากนำผลของขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนมาวิเคราะห์หาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์หรือจำนวนอิเล็กตรอนจะได้ผลการวิเคราะห์ที่ผิดพลาดได้ ดังนั้นจึงศึกษาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.1.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

สำหรับการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) เพื่อตรวจสอบความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนซัพพอร์ตและเพื่อศึกษาโครงสร้าง ขนาดผลึกของโลหะที่มีองค์ประกอบต่างกัน โดยศึกษาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนซัพพอร์ตคาร์บอน เนื่องจากซัพพอร์ตกลาสซีคาร์บอนมีพื้นที่สำหรับการพอกพูนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กมาก (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 มิลลิเมตร) จึงไม่สามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ได้ จากรูปที่ 4.7 ในการที่จะสร้างพันธะของโลหะผสมได้นั้นผลึกโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จะเกิดจากการรวมตัวกัน โดยอะตอมของโคบอลต์จะแทรกที่โครงสร้างผลึกของแพลทินัม และเนื่องจากโคบอลต์มีระยะห่างระหว่างอะตอมแคบกว่าแพลทินัม ( $D_{Pt}$  และ  $D_{Co}$  เท่ากับ 177 และ 152 พิโคเมตร ตามลำดับ) จึงส่งผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบของโลหะผสมแคบกว่าโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ โดยผล XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ (เส้น ก) ปรากฏพีกของการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $39.90^\circ$   $46.51^\circ$  และ  $67.65^\circ$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของระนาบผลึก (111) (200) (220) ตามลำดับ จากระนาบดังกล่าวทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ที่เตรียมได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้ามีลักษณะผลึกแบบ Face centered cubic (FCC) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บริสุทธิ์ (เส้น ข) ปรากฏพีกของการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $44.59^\circ$  ตรงกับตำแหน่งระนาบผลึกของโคบอลต์ที่ (111) การคำนวณปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นบนระนาบผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์จะสามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's Law) (การคำนวณแสดงในภาคผนวก ข) โดยตาราง 4.3 แสดงค่าตำแหน่งพีกแพลทินัม ระยะห่างระหว่างระนาบ ขนาดผลึกกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่องค์ประกอบ  $Pt_{100}$   $Pt_{89}Co_{11}$  และ  $Pt_{76}Co_{24}$  ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ร้อยละแพลทินัม 58 ถึง 16 จะไม่สามารถทำการหาค่าดังกล่าวได้เนื่องจากพีกแพลทินัมปรากฏไม่เด่นชัด





รูปที่ 4.7 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนที่องค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งระนาบแพลทินัม ระยะห่างระหว่างระนาบขนาดผลึกกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่องค์ประกอบทางเคมีต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตำแหน่งพีกแพลทินัม (111) (องศา)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ระยะห่างระหว่างผลึก d-spacing (นาโนเมตร)	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (นาโนเมตร)
Pt <sub>100</sub>	39.91	11.56	0.226	0.391
Pt <sub>89</sub> Co <sub>11</sub>	40.41	6.21	0.222	0.385
Pt <sub>76</sub> Co <sub>24</sub>	41.62	7.81	0.217	0.375

จากรูปที่ 4.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (เส้น ข–ฉ) ที่พอกพูนได้ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน พบว่าตำแหน่งของพีกแพลทินัมเลื่อนไปยังมุม 2θ ที่เพิ่มขึ้น (Phase shift) แสดงว่าเกิดการหดตัวของแลตทิซแพลทินัม เป็นผลมาจากการแทรกสอด (interpenetration) ของอะตอมโคบอลต์ที่มีขนาดเล็กกว่าอะตอมแพลทินัม (ขนาดอะตอมของ

โลหะแพลทินัมและโคบอลต์ คือ 1.38 และ 1.25 อังสตรอม ตามลำดับ) [15] หรือโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์เกิดการรวมตัวกันเป็นโลหะผสมมากขึ้น นอกจากนี้ค่าระยะห่างระหว่างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (ตารางที่ 4.3) จะลดลงเมื่อมีองค์ประกอบของโลหะโคบอลต์มากขึ้น เมื่อพิจารณาพร้อมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี จึงยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีการสร้างพันธะระหว่างโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์เกิดเป็นโลหะผสม (Alloy) ขนาดผลึกของแพลทินัมที่พอกพูนได้คำนวณหาโดยใช้สมการ Debye—Scherrer (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข) โดยใช้ข้อมูลจากตำแหน่งของพีกแพลทินัม (111) เนื่องจากการเรียงตัวระนาบดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพสูงในการเร่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [15] ขนาดผลึกที่ประมาณได้แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าผลึกของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์มีขนาดใหญ่กว่าผลึกโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ เนื่องจากแพลทินัมมีค่าศักย์ไฟฟ้าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สูงกว่าโคบอลต์ [51] การเกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือการพอกพูนจึงเกิดได้เร็วกว่า ผลึกของแพลทินัมจึงเติบโตอย่างต่อเนื่องและขยายใหญ่ขึ้น ส่วนการเติมโลหะโคบอลต์จะช่วยลดระยะห่างระหว่างระนาบลง โดยผลึกของโลหะผสมที่พอกพูนได้จะมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าผลึกแพลทินัมบริสุทธิ์ และจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ที่มีองค์ประกอบของแพลทินัมลดลงตั้งแต่ร้อยละ 58 ถึงร้อยละ 16 จะไม่พบพีกของแพลทินัมและโคบอลต์อย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ตามจากรูป 4.7 (เส้น ข) ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $44.59^\circ$  ตรงกับตำแหน่งระนาบผลึกของโคบอลต์ (111) และจากข้อมูลตาราง 4.3 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบของโคบอลต์เพิ่มขึ้น (เส้น ง-ฉ) จะเกิดการเลื่อนของตำแหน่งพีกไปยัง  $2\theta$  ที่สูงขึ้นหรือเข้าใกล้ตำแหน่งระนาบผลึกของโคบอลต์บริสุทธิ์มากขึ้น ซึ่งจะพบว่าที่องค์ประกอบดังกล่าว ( $Pt_{58}$  ถึง  $Pt_{16}$ ) จะไม่ปรากฏพีกของโคบอลต์บริสุทธิ์ (111) แสดงว่า อะตอมของโคบอลต์เข้าแทรกในโครงสร้างของผลึกแพลทินัมและไม่ได้แยกตัวออกเป็นผลึกโคบอลต์อิสระ

## 4.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน

การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงมีรูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าสลับกับการหยุดให้กระแสไฟฟ้าตามช่วงระยะเวลาที่กำหนด ตัวแปรทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก ( $i_c$ ) เวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{on}$ ) เวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{off}$ ) รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแสดงดังรูปที่ 2.12 สำหรับงานวิจัยนี้จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอน ซึ่งจะศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกและเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า โดยตลอดการทดลองจะกำหนดให้เวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{on}$ ) คงที่ที่ 0.5 วินาที โดยการใช้เซลล์ไฟฟ้าสำหรับการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1

### 4.2.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก คือ กระแสไฟฟ้าที่ป้อนสู่ระบบเพื่อให้เกิดการพอกพูนของโลหะบนขั้วอิเล็กโทรดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ กลไกการพอกพูนแสดงดังสมการที่ (4.1 – 4.3)

ด้านแคโทด



ด้านแอโนด



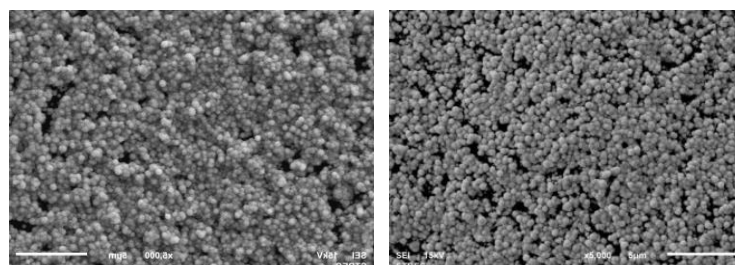
งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก ( $i_c$ ) ที่ 10 20 และ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยให้เวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{on}$ ) และเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{off}$ ) คงที่ที่ 0.1 และ 0.5 วินาที ตามลำดับ ปริมาณอัตราส่วนองค์ประกอบทางเคมีของโลหะแพลทินัม โคบอลต์ ปริมาณประจุไฟฟ้าการคายซับ แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก องค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

รูปแบบ กระแสไฟฟ้า	$i_c$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$T_{on}$ (s)	$T_{off}$ (s)	Pt (at.%)	Co (at.%)	$Q_{des}$ (mA s.cm <sup>-2</sup> )
DC	20	100	0	18	82	1.0
	10			89	11	12.4
PC	20	0.5	0.1	27	73	2.3
	30			16	84	1.8

จากตารางที่ 4.4 พบว่าการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกให้สูงขึ้นจะส่งผลทำให้องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนมีอัตราส่วนของโคบอลต์ที่สูงขึ้น (อัตราส่วนแพลทินัมลดลงจากร้อยละ 89 ถึง 16) โดยปกติโลหะแพลทินัมจะเกิดการพอกพูนซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายเนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน ( $E^0$ ) ที่มากกว่าโลหะโคบอลต์ ดังแสดงที่สมการข้างต้น ดังนั้นที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกต่ำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกพอกพูนจึงมีองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมที่สูง แต่เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกจึงเปรียบเสมือนการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอกพูนให้สูงขึ้น โลหะโคบอลต์จึงมีโอกาสเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่าย เป็นการเพิ่มพลังงานให้โคบอลต์ซึ่งเกิดการพอกพูนได้ยากให้สามารถพอกพูนได้มากขึ้น นอกจากนี้การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมโดยการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer) จากสารละลายไปยังผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงจะเกี่ยวข้องกับระยะเวลาที่ให้และหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกสูงๆ โลหะแพลทินัมบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจะถูกพอกพูนและหมดไปอย่างรวดเร็วเนื่องจากผลของ  $E^0$  โลหะโคบอลต์จึงมีโอกาสถูกพอกพูนในลำดับถัดมา แพลทินัมไอออนจากสารละลายจะแพร่มายังผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดเพื่อทดแทนส่วนที่ถูกพอกพูนแต่เนื่องจากสารละลายมีความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ที่สูง ( $H_2PtCl_6$  0.007 โมลต่อลิตร  $CoCl_2$  0.1 โมลต่อลิตร) ดังนั้นเมื่อพอกพูนด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดจึงมีองค์ประกอบของโลหะโคบอลต์ที่สูงกว่าโลหะแพลทินัม และพบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกสูงจะเพิ่มอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen evolution) และยังเกิดการทำลายบริเวณผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดส่งผลให้องค์ประกอบของโลหะ

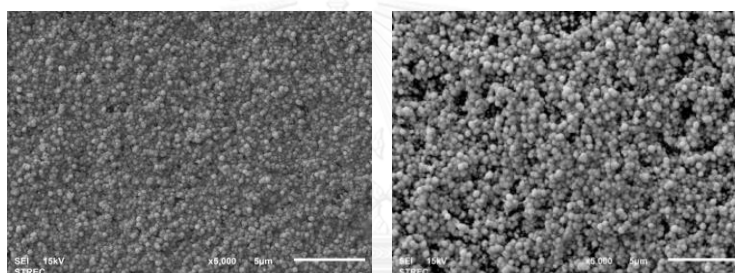
แพลทินัมลดลง [39, 46] ลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่ ภาวะรูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9



(ก) กระแสไฟฟ้าคงที่

(ข)  $i_c$  10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

(i) 20  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$



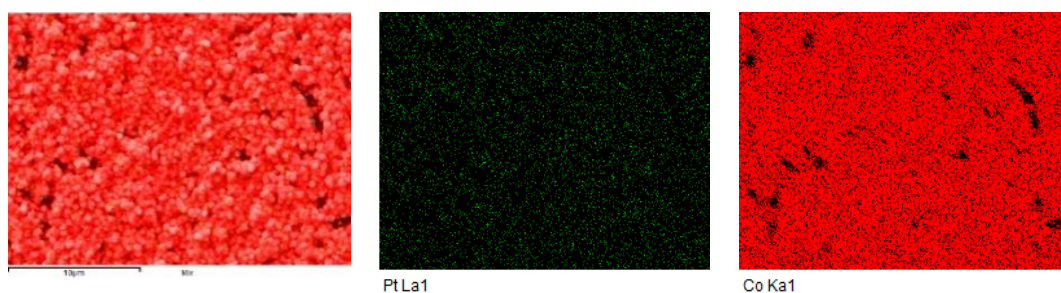
(ค)  $i_c$  20  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

(ง)  $i_c$  30  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

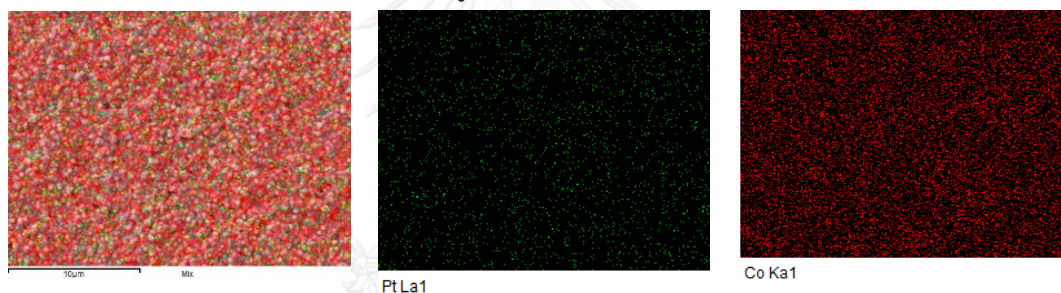
รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบ (ก) กระแสไฟฟ้าคงที่ และ (ข—ง) กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก เท่ากับ 10 20 และ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.8 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกต่างๆ พบว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีขนาดอนุภาคแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญซึ่งจะอยู่ในช่วง 0.36— 0.47 ไมโครเมตร โดยกลไกการเกิดผลึกประกอบด้วยเกิดการสร้างผลึกใหม่ (Nucleation) และกระบวนการเติบโตของผลึก (Crystals growth) การที่ระบบมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกสูง จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะอย่างรวดเร็ว ก่อให้เกิดการสร้างผลึกใหม่หรือนิวคลีโอ (Nuclei) เริ่มต้นเกิดขึ้นพร้อมกันเป็นจำนวนมาก

มากการเติบโตของผลึกจึงเกิดช้ากว่า ขนาดอนุภาคจึงไม่ขยายเพิ่มมากนัก ส่วนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะช้า การเกิดนิวคลีโอเริ่มต้นจะเกิดขึ้นตามไปด้วย การพอกพูนจะเกิดขึ้นบนนิวคลีโอก่อนหน้าทำให้ขนาดของอนุภาคขยายเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ (DC) ที่จะเกิดการพอกพูนช้าและซ้อนทับลงบนบริเวณนิวคลีโอเดิม [17, 46]



(ก)  $\text{Pt}_{18}:\text{Co}_{82}$  รูปแบบ DC  $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$



(ข)  $\text{Pt}_{27}:\text{Co}_{83}$  รูปแบบ PC  $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   $T_{\text{on}} = 0.5 \text{ s}$   $T_{\text{off}} = 0.1 \text{ s}$

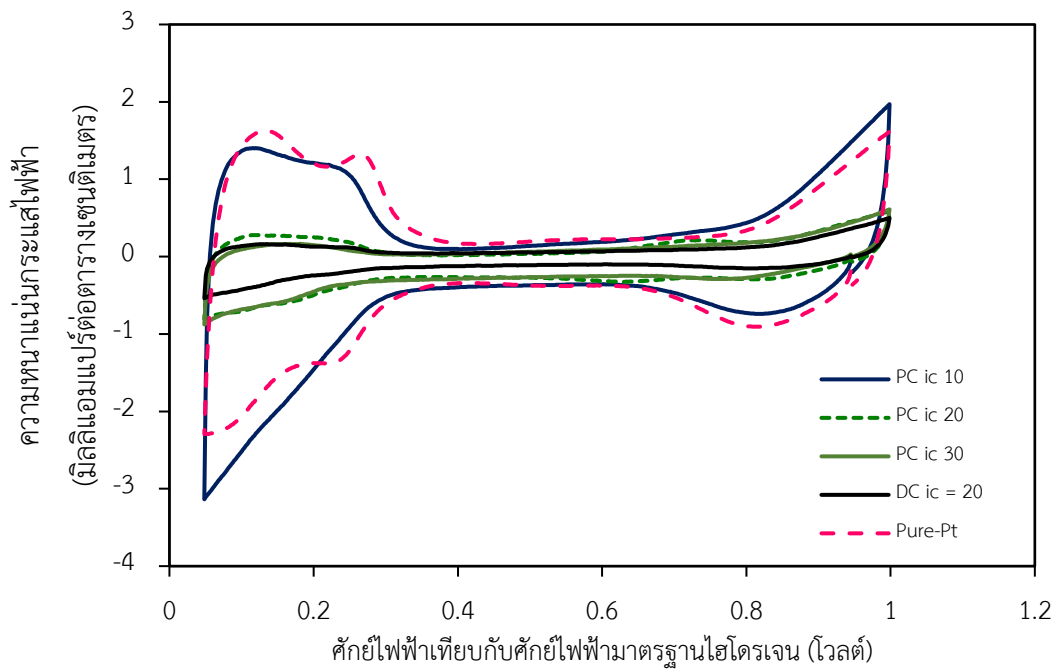
รูปที่ 4.9 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้า (X5000)

(ก) รูปแบบกระแสไฟฟ้าคงที่ (ข) รูปแบบกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ( $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

การวิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้ารูปแบบต่างๆบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน แสดงดังรูป 4.9 (ก) การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบคงที่ ( $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) และ (ข) การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ( $i_c = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   $T_{\text{on}} = 0.5 \text{ s}$   $T_{\text{off}} = 0.1 \text{ s}$ ) จากทั้งสองภาวะการพอกพูนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด แสดงว่าการเตรียมด้วยวิธีดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยามีการผสมกันอย่างดี โดยที่จุดสีเขียว แสดงการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมและจุดสีแดง แสดงการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์ ซึ่งความหนาแน่นของจุดสีจะสามารถบ่งบอกถึงปริมาณของโลหะชนิดนั้น เช่น รูป (ก) พบว่า จุดสีแดง (Co) จะมีความหนาแน่นค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับจุดสี

เซียว (Pt) จากการพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่าที่ภาวะดังกล่าวมีอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ  $Pt_{18}:Co_{82}$

สำหรับการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ศึกษาช่วงของศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น 0.05 ถึงศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด 1.0 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อ้างอิงจากผลการทดลองหัวข้อ 4.1.2) แสดงดังรูปที่ 4.10 พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะคำนวณจากปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัม ( $Q_{des}$ ) คือ พิกที่บริเวณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าบวก (แกน Y) พบว่าภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกต่ำ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับ ( $Q_{des}$ ) สูง เนื่องจากการพอกพูนที่ภาวะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกต่ำจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัมได้ง่าย ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีปริมาณองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมสูง ส่งผลให้มีค่าพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา (Surface area) สูงขึ้นด้วย เนื่องจากแพลทินัมมีความสามารถในการสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจนได้ดี การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (คายซับ) ของอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัมจะมีปริมาณประจุไฟฟ้าเกิดขึ้นมาก ในทางตรงกันข้ามการพอกพูนที่ภาวะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกสูง องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จะมีปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่สูง จึงมีค่าปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับ ( $Q_{des}$ ) ของอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัมที่ต่ำ หากพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกแตกต่างกัน (ตารางที่ 4.4) ร่วมกับขนาดอนุภาคที่มีขนาดค่อนข้างใกล้เคียงกัน (รูปที่ 4.8) จะสามารถสรุปได้ว่าอิทธิพลที่ส่งผลต่อปริมาณพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าน่าจะมาจากองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ ณ ภาวะต่างๆ มากกว่าผลของขนาดอนุภาคซึ่งจะอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.10 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 10 20 และ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



#### 4.2.2 ผลของช่วงเวลาหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้า

การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงจะมีตัวแปรของช่วงเวลามาเกี่ยวข้อง ได้แก่ เวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{on}$ ) และเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{off}$ ) โดยเวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้า คือ ระยะเวลาที่ให้แก่ระบบเพื่อให้โลหะเกิดการก่อตัวเป็นนิวมลิวและเติบโตเป็นผลึก ส่วนเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า คือ ระยะเวลาที่ระบบหยุดป้อนกระแสไฟฟ้า ในช่วงเวลานี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าใดๆแต่จะไม่ส่งผลกระทบต่อระบบการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) ของไอออนโลหะมาทดแทนส่วนที่ถูกใช้ไปในการพอกพูนที่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องตามอิทธิพลของความเข้มข้นที่แตกต่างระหว่างที่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรดและสารละลาย (Bulk solution)

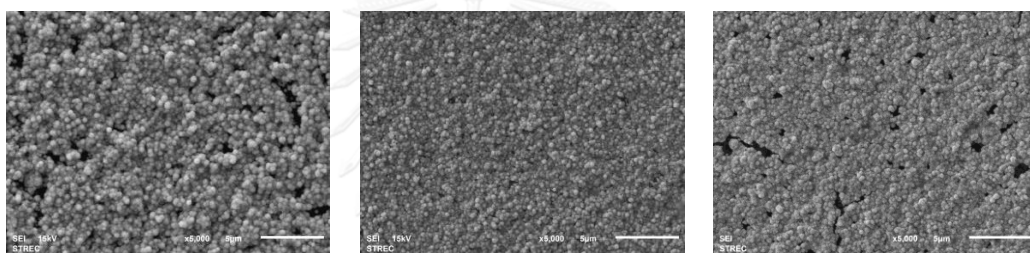
งานวิจัยนี้ศึกษาผลของช่วงเวลาหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{off}$ ) ต่อองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน โดยจะศึกษาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกคงที่ที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ระยะเวลาจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.5 วินาที และเปลี่ยนแปลงระยะเวลาหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ 0.1 0.2 0.3 และ 0.5 วินาที ภาวะที่ศึกษา องค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงภาวะศึกษาของเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ผลขององค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

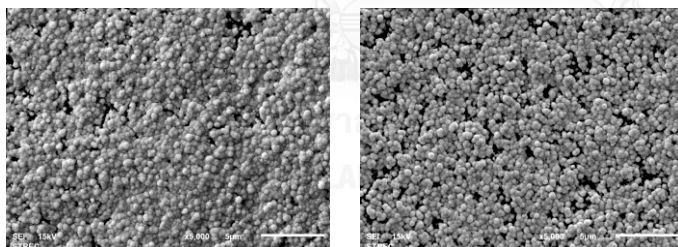
รูปแบบกระแสไฟฟ้า	$i_c$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$T_{on}$ (s)	$T_{off}$ (s)	Pt (at.%)	Co (at.%)	$Q_{des}$ ( $\text{mA}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
DC	20	100	0	18	82	1.0
			0.1	27	73	2.3
			0.2	38	62	2.7
			0.3	78	22	7.8
			0.5	88	12	13.9
PC	20	0.5				

จากผลการทดลอง พบว่าการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง โดยเปลี่ยนแปลงระยะเวลาหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้าในช่วง 0.1 ถึง 0.5 วินาที จะสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบทางเคมีของแพลทินัมได้ในช่วงกว้าง คือ ร้อยละ 27 ถึง ร้อยละ 88 ดังแสดงในตารางที่ 4.5 การเพิ่มขึ้นของระยะเวลาหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าจะส่งผลให้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาโลหะผสมมีปริมาณองค์ประกอบของแพลทินัมสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่ม ระยะเวลาหยุดจ่าย กระแสไฟฟ้า ทำให้ไอออนของโลหะ (Electroactive species) ในสารละลายเกิดการถ่ายเทมวลสาร มายังผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดได้มากขึ้น บริเวณผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดจึงเต็มไปด้วยไอออนโลหะ แพลทินัมและโคบอลต์ เมื่อเกิดการพอกพูนโลหะแพลทินัมซึ่งมีค่า  $E^0$  ที่สูงจึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันบน ขั้วอิเล็กโทรดได้ง่ายและไวกว่าโคบอลต์ ส่วนระยะเวลาที่หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสมมีปริมาณองค์ประกอบของแพลทินัมลดลง เนื่องจากการลดลงของระยะเวลาที่หยุดจ่าย กระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ไอออนในสารละลายถ่ายเทมายังผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดน้อยลง ปริมาณของ ไอออนโลหะที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันจึงมีน้อย การพอกพูนจึงถูกกำหนดโดยการถ่ายเทมวลสาร [15] และเนื่องจากสารละลายมีความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ที่มากกว่า ( $H_2PtCl_6$  0.007 โมลต่อลิตร  $CoCl_2$  0.1 โมลต่อลิตร) ไอออนโลหะในสารละลายส่วนใหญ่จึงเป็นโคบอลต์ไอออน การพอกพูนที่ ระยะเวลาหยุดให้กระแสไฟฟ้าน้อยจึงมีปริมาณองค์ประกอบของโลหะโคบอลต์ที่สูง



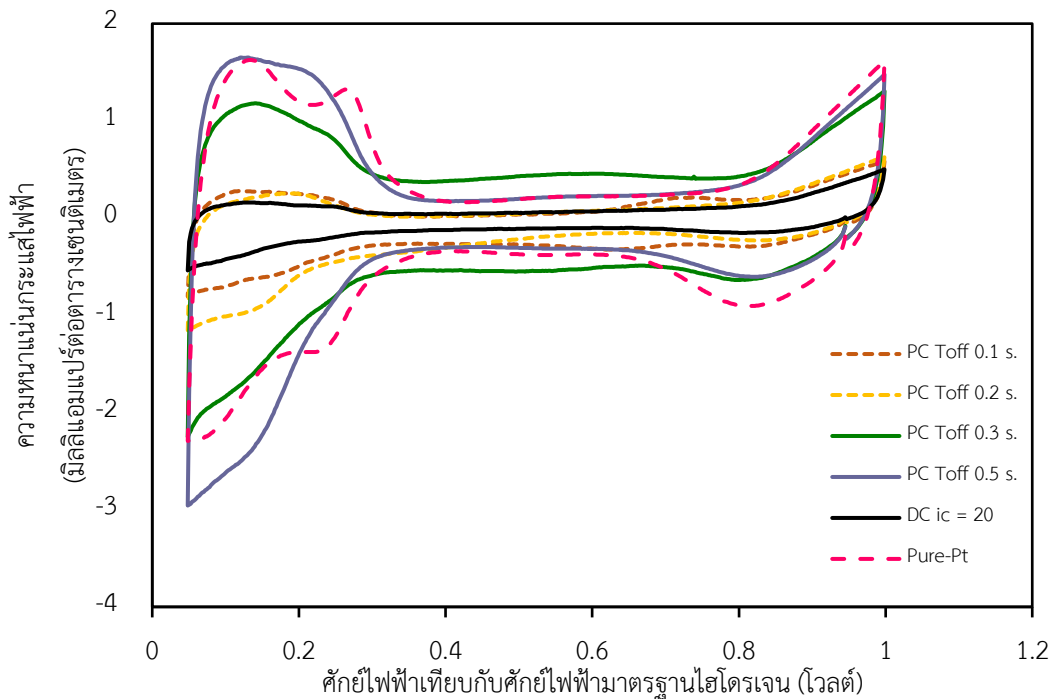
(ก) กระแสไฟฟ้าคงที่

(ข) PC  $T_{off}$  0.1 s.(ค) PC  $T_{off}$  0.2 s.(ง) PC  $T_{off}$  0.3 s.(จ) PC  $T_{off}$  0.5 s.

รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดง สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนโดยการให้ กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ระยะเวลาหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 และ 0.5 วินาที

จากลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่า ระยะเวลา หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อนุภาคเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อหยุดให้กระแสไฟฟ้า ระบบยังคงมีกระแสไฟฟ้าตกค้างบางส่วนจาก double layer capacity จึงเกิดการพอกพูนโลหะซ้ำที่ บริเวณนิวเคลียสไอเดิม โดยอัตราการเกิดผลึกใหม่ (Nucleation rate) จะลดลงแต่จะมีการเติบโตของ

ผลึก (Crystals growth) ที่เพิ่มขึ้น [46] และเมื่อช่วงเวลาของการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้านานขึ้นจะเกิดการถ่ายเทมวลสารไปยังผิวอิเล็กโทรดเพิ่มขึ้น ไอออนของแพลทินัมจะเคลื่อนที่จากสารละลายมาสู่ผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรด เพื่อชดเชยส่วนที่ถูกใช้ไปในการพอกพูนส่งผลให้บริเวณผิวหน้าขั้วอิเล็กโทรดเต็มไปด้วยไอออนของแพลทินัม การพอกพูนที่ภาวะนี้จึงมีปริมาณองค์ประกอบของแพลทินัมสูง



รูปที่ 4.12 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่เวลาหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 และ 0.5 วินาที ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.12 พิจารณาถึงการหาพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า โดยคำนวณจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของประจุไฟฟ้าการคายซับ ( $Q_{des}$ ) ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัม ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเวลาหยุดให้กระแสไฟฟ้านานขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่พอกพูนได้จะมีปริมาณองค์ประกอบของแพลทินัมที่สูง ส่งผลให้ปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัมมีแนวโน้มสูงขึ้น ค่าพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยา (Surface area) จึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

#### 4.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน

การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแบบตรงข้าม เป็นรูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าเพื่อเกิดการพอกพูนสลับกับการให้กระแสไฟฟ้าย้อนกลับเพื่อเกิดการละลายออกบางส่วนของโลหะที่พอกพูนไม่สมบูรณ์ ตัวแปรทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก ( $i_c$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนอดิก ( $i_a$ ) หรือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดแบบผันกลับเพื่อใช้ในการละลายออกบางส่วน (Reverse current density,  $i_R$ ) ช่วงเวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการพอกพูน ( $T_{on}$ ) และช่วงเวลากการจ่ายกระแสในการละลายออกบางส่วนหรือเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ( $T_{rev}$ ) รูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามแสดงดังรูปที่ 2.13 สำหรับงานวิจัยนี้จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน ซึ่งจะศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนอดิก ( $i_a$ ) และช่วงเวลากการจ่ายกระแสไฟฟ้าในการละลายออกบางส่วน ( $T_{rev}$ ) โดยตลอดการทดลองจะใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกคงที่ที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและช่วงเวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการพอกพูนคงที่ที่ 0.5 วินาที โดยเซลล์ไฟฟ้าสำหรับการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1

##### 4.3.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนอดิก

การพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ประกอบด้วยการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 รูปแบบแก่ระบบ รูปแบบแรก คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก เพื่อเกิดการพอกพูนโลหะ โดยจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนขั้วอิเล็กโทรด (ขั้วแคโทด) ขั้นตอนนี้จะเกิดการสร้างผลึกและการเติบโตของผลึก รูปแบบที่สอง คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนอดิก เป็นการให้กระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการละลายออกของโลหะที่พอกพูนไม่สมบูรณ์ โดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนขั้วอิเล็กโทรด (ขั้วแอนอด) หรือเรียกว่าเป็นการให้กระแสไฟฟ้าทิศทางตรงกันข้าม ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าชนิดนี้ถูกนำมาใช้เพื่อต้องการปรับปรุงลักษณะทางกายภาพของผลึกและเพื่อควบคุมองค์ประกอบทางเคมีของโลหะที่ถูกพอกพูน

ตารางที่ 4.6 แสดงภาวะศึกษาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก ผลขององค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

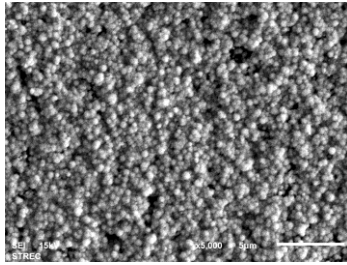
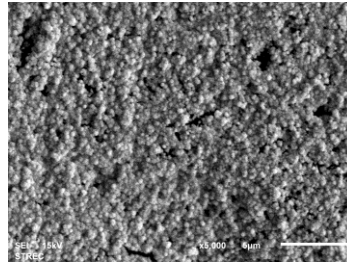
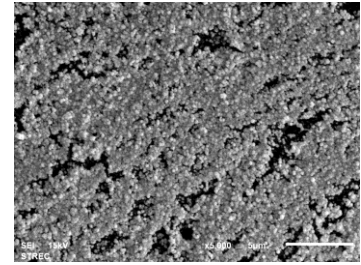
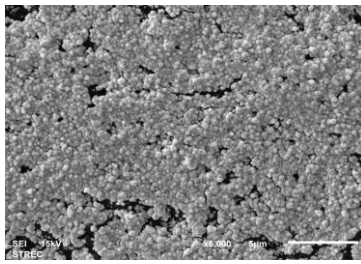
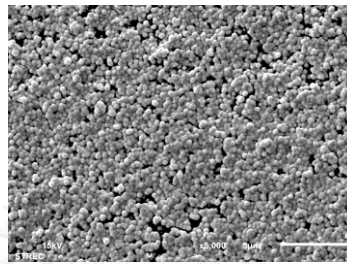
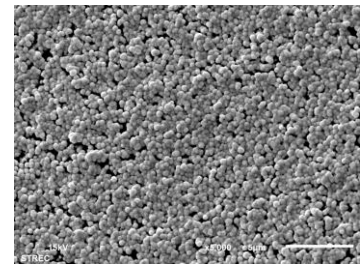
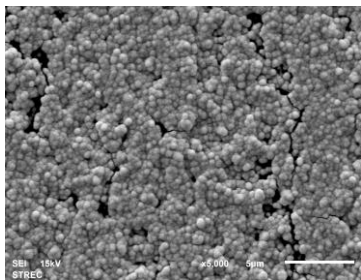
รูปแบบ กระแสไฟฟ้า	$i_c$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$i_a$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$T_{on}$ (s)	$T_{rev}$ (s)	Pt (at.%)	Co (at.%)	$Q_{des}$ (mA s.cm <sup>-2</sup> )
DC	20	0	100	0	18	82	1.00
		1			33	67	2.30
		5			38	62	3.00
		10			58	42	3.50
		0.1			58	42	3.50
PRC	20	20	0.5	0.05	76	24	6.50
		50			89	11	15.3
		100			89	11	15.6
		200			87	13	16.3

จากตารางที่ 4.6 ศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่ 1 5 10 20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยกำหนดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกคงที่ที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ช่วงเวลาที่จ่ายกระแสไฟฟ้าและช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ คงที่เท่ากับ 0.5 และ 0.1 วินาที ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกในช่วง 1 ถึง 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีองค์ประกอบโลหะแพลทินัมตั้งแต่ร้อยละ 33 ถึง 89 โดยพบว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีปริมาณองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมสูงขึ้น เมื่อเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนของโลหะจะพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน ( $E^0$ ) ซึ่งโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์มีค่าเท่ากับ 0.74 และ -0.28 โวลต์ ตามลำดับ โลหะแพลทินัมมีค่า  $E^0$  มากกว่าโลหะโคบอลต์จึงเกิดการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดได้ง่าย ในทางตรงกันข้ามเมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก บริเวณขั้วอิเล็กโทรดจะเกิดปฏิกิริยาผ่นกลับและพิจารณาจากค่า  $E^0$  พบว่าโลหะโคบอลต์มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกว่า การละลายออกบางส่วนของโลหะที่ถูกพอกพูนไม่สมบูรณ์จึงเกิดขึ้นกับโลหะโคบอลต์เป็นส่วนมาก ดังนั้นองค์ประกอบทางเคมีของโลหะแพลทินัมจึงสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก

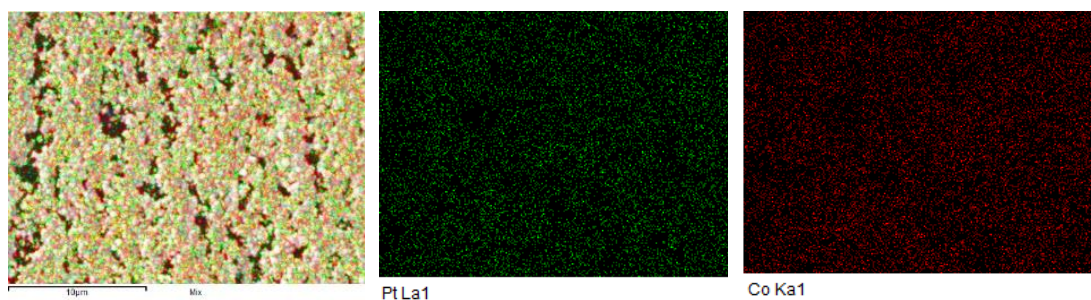
เมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่ 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยมีตัวแปรทางไฟฟ้าควบคุม คือ ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าย้อนกลับ ( $q_{rev}$ ) คงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่พอกพูนได้จะมีค่าองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมที่ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วงร้อยละ 87–89 อาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่มากกว่า 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรแทบจะไม่ส่งผลต่อการองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ถูกพอกพูน หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ การละลายออกของโลหะโคบอลต์เกิดได้ยากขึ้น เนื่องจากเมื่อทำการพอกพูนโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ โลหะทั้งสองจะรวมตัวกันสร้างพันธะเป็นโลหะผสม (Alloy) [52] ดังนั้นเมื่อป้อนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่สูงมากๆ ( $i_a > 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) การละลายออกของโลหะในช่วงปฏิกิริยาผันกลับ (ออกซิเดชัน) จึงเกิดได้ยากและไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่ป้อนแก่ระบบในช่วงดังกล่าวจึงถูกนำไปใช้สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำแทน [17] ดังสมการ 4.4



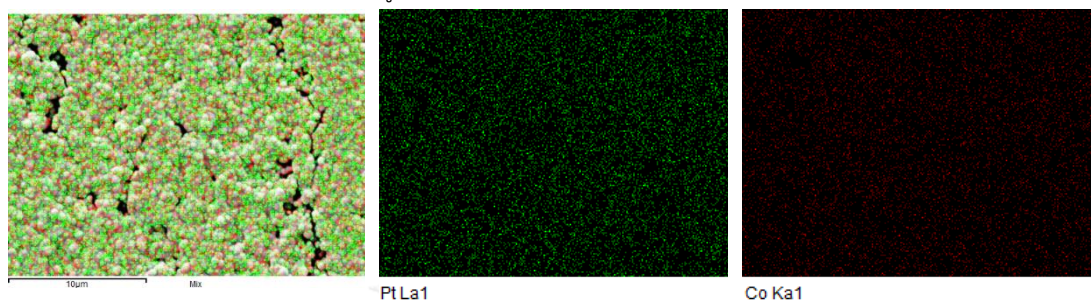
โดยรูปที่ 4.13 และ 4.14 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนที่ภาวะการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก

(ก) PRC  $i_a = 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .(ข) PRC  $i_a = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .(ค) PRC  $i_a = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .(ง) PRC  $i_a = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .(จ) PRC  $i_a = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .(ฉ) PRC  $i_a = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .(ช) PRC  $i_a = 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนโดยการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนอดิกเท่ากับ (ก) 1 (ข) 5 (ค) 10 (ง) 20 (จ) 50 (ฉ) 100 และ (ช) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



(ก)  $Pt_{76}:Co_{24}$  รูปแบบ PRC  $i_a = 20 \text{ mA/cm}^2$   $T_{on} = 0.5 \text{ s}$   $T_{rev} 0.1 \text{ s}$

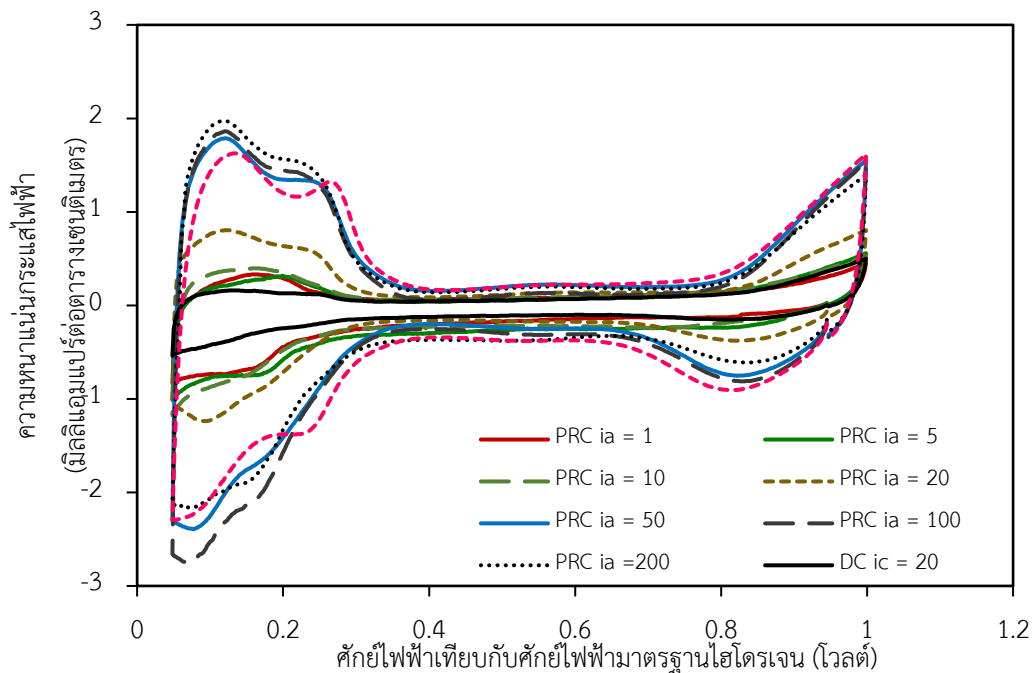


(ข)  $Pt_{87}:Co_{13}$  รูปแบบ PRC  $i_a = 200 \text{ mA/cm}^2$   $T_{on} = 0.5 \text{ s}$   $T_{rev} 0.025 \text{ s}$

รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้า (X5000) ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก (ก) 20 และ (ข) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

จากรูปที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด ขนาดของอนุภาคแตกต่างกันเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ สำหรับการวิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้ารูปแบบเป็นช่วงแบบตรงข้ามบนขั้วอิเล็กโทรดชนิดกลาสซีคาร์บอน แสดงดังรูป 4.14 ที่การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก (ก) 20 และ (ข) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จากทั้งสองภาวะการพอกพูนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด แสดงว่าการเตรียมด้วยวิธีดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยามีการผสมกันได้ดี โดยจุดสีเขียวและจุดสีแดง แสดงการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมและโลหะโคบอลต์ ตามลำดับ ซึ่งความหนาแน่นของจุดสีจะบ่งบอกถึงปริมาณของโลหะชนิดนั้น เช่น รูป (ข) พบว่า จุดสีเขียว (Pt) จะมีความหนาแน่นมากเมื่อเทียบกับจุดสีแดง (Co) จากการพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่าที่ภาวะดังกล่าวมีอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ  $Pt_{87}:Co_{13}$





รูปที่ 4.15 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกที่ 1 5 10 20 50\* 100\* และ 200\* มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

\*ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าย้อนกลับครั้งที่ 2 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร

เมื่อพิจารณากราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก (รูปที่ 4.15) ซึ่งค่า  $Q_{des}$  แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกสูงขึ้น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนขั้วอิเล็กโทรดจะสูงขึ้น ส่งผลให้โลหะโคบอลต์ที่ถูกพอกพูนมีโอกาสละลายออกสู่สารละลายมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงประกอบด้วยประกอบของโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุที่แพลทินัมมีความสามารถในการสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจนได้ดี การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัมจะมีค่า  $Q_{des}$  เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก 50 100 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมีร้อยละของแพลทินัมใกล้เคียงกัน (ร้อยละ 87–89) พบว่า จะมีค่า  $Q_{des}$  ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ (Pure-Pt) ที่เตรียมจากการพอกพูนแบบเป็นช่วง (PC) ซึ่งค่า  $Q_{des}$  จะอยู่ในช่วง  $15.3 - 16.3 \text{ mA s.cm}^{-2}$

#### 4.3.2 ผลของช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ

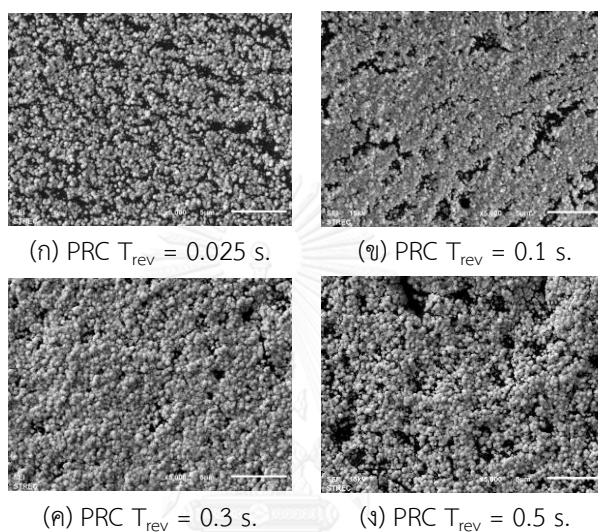
สำหรับการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม เมื่อป้อนกระแสไฟฟ้าในรูปแบบผันกลับจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนขั้วอิเล็กโทรด ช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับหรือ  $T_{rev}$  จึงมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาผันกลับที่ 0.025 0.1 0.3 และ 0.5 วินาที เมื่อกำหนดให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกและแอนโอดิกคงที่ที่ 20 และ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และเวลาจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.5 วินาที

ตารางที่ 4.7 แสดงช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ผลขององค์ประกอบทางเคมีและปริมาณประจุไฟฟ้าคายขั้วของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

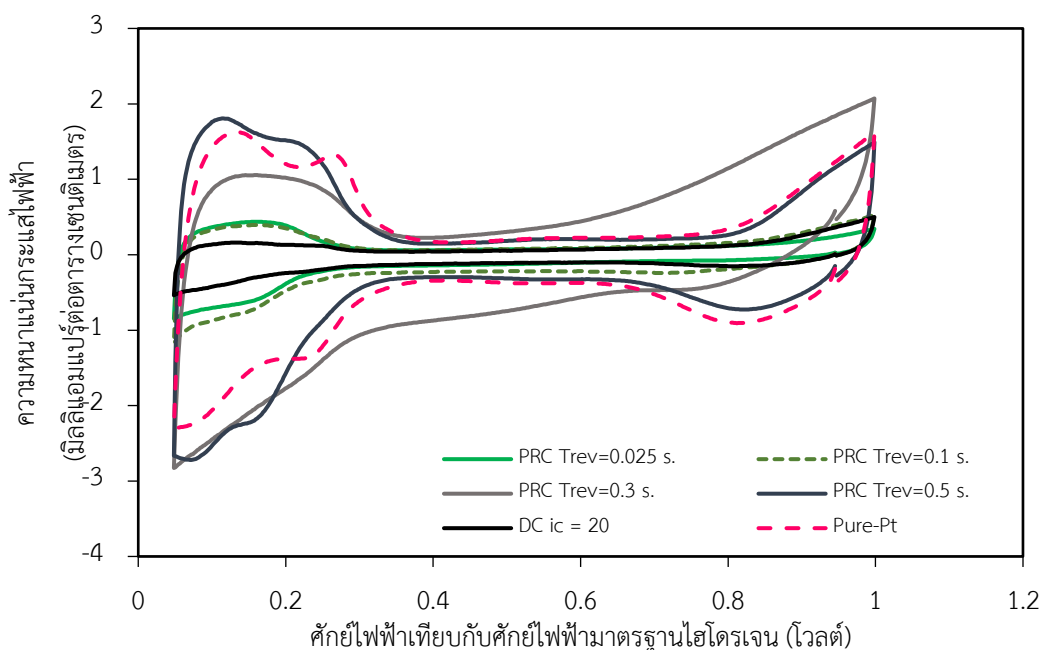
รูปแบบ กระแสไฟฟ้า	$i_c$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$i_a$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$T_{on}$ (s)	$T_{rev}$ (s)	Pt (at.%)	Co (at.%)	$Q_{des}$ (mA s cm <sup>-2</sup> )
DC	20	0	100	0	18	82	1.0
				0.025	41	59	3.3
PRC	20	10	0.5	0.1	58	42	3.5
				0.3	79	21	9.9
				0.5	91	9	15.4

จากตารางที่ 4.7 ทำการศึกษาช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาผันกลับตั้งแต่ 0.025 ถึง 0.5 วินาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมร้อยละ 41 ถึง 91 พบว่าการเพิ่มช่วงเวลาเกิดปฏิกิริยาผันกลับสูงขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่พอกพูนได้จะมีปริมาณองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมที่สูง เมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนโอดิกแก่ระบบ ขั้วอิเล็กโทรดจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับ (Reverse reaction) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยจากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน ( $E^0$ ) พบว่าโลหะโคบอลต์มีโอกาสถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่าโลหะแพลทินัม ดังนั้นการเพิ่มเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับมากขึ้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วอิเล็กโทรดจะเกิดมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการละลายออกของโลหะที่พอกพูนไม่สมบูรณ์ รวมถึงโลหะที่มีค่า  $E^0$  ต่ำก็จะถูกกำจัดออกจากขั้วอิเล็กโทรดด้วย การเพิ่มเวลาการเกิดปฏิกิริยาผันกลับให้นานขึ้น จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมสูงขึ้นถึงร้อยละ 91 ซึ่งถือเป็นอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับการศึกษาถึงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

แอโนดิก เมื่อพิจารณาร่วมกับหัวข้อ 4.3.1 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกและเวลาของการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจะไม่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของแพลทินัมมากกว่าร้อยละ 91 เนื่องจากระหว่างการพอกพูนนั้นจะเกิดโครงสร้างแบบโลหะผสม (Alloy) การละลายออกของโลหะโคบอลต์จึงเกิดขึ้นน้อยมากหรือแทบจะไม่เกิดขึ้น



รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X5000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่พอกพูนได้บนขั้วอิเล็กโทรดทกลาสซีคาร์บอนโดยการให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ที่ช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเท่ากับ (ก) 0.025 (ข) 0.1 (ค) 0.3 และ (ง) 0.5 วินาที



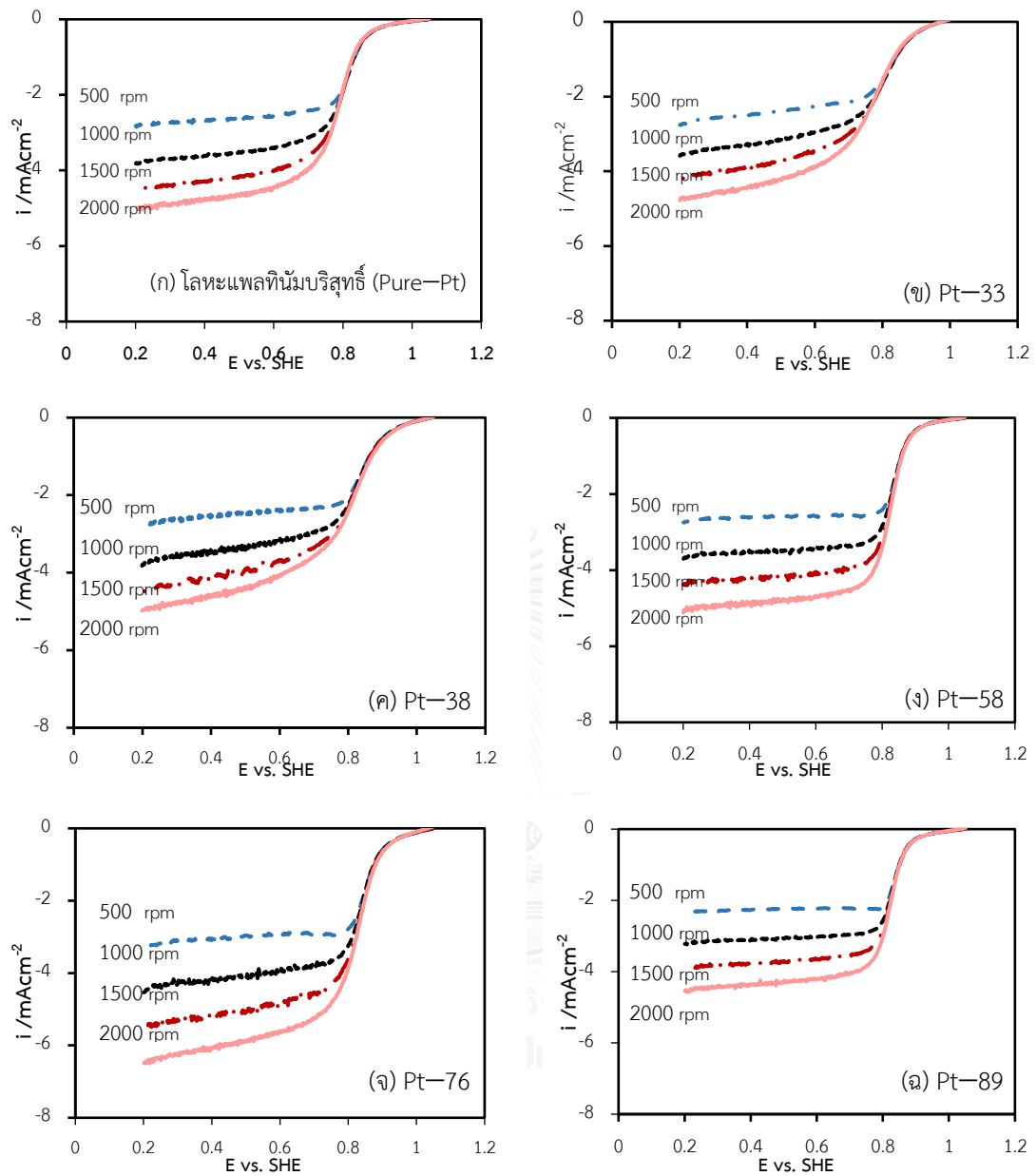
รูปที่ 4.17 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม โดยช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาผันกลับที่ 0.025 0.1 0.3 และ 0.5 วินาที

จากรูปที่ 4.16 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยการเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะการกระจายตัวแตกต่างกันเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาพร้อมกับกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ แสดงรูปที่ 4.17 และผลการวิเคราะห์หาปริมาณประจุไฟฟ้าคายซ์ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัม ( $Q_{des}$ ) แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่าการมีช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับนานขึ้นจะเพิ่มระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนขั้วอิเล็กโทรดสูงขึ้น โดยโลหะโคบอลต์มีค่า  $E^0$  ต่ำจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายและเกิดการละลายออกสู่สารละลายมากกว่าโลหะแพลทินัม ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีปริมาณองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้น ซึ่งจากลักษณะสัณฐานวิทยาไม่สามารถนำมาอธิบายถึงปรากฏการณ์นี้ได้เด่นชัดเมื่อเทียบกับผลขององค์ประกอบทางเคมี โดยค่า  $Q_{des}$  จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

#### 4.4 การศึกษาผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

สำหรับงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทราบภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงและแบบตรงข้าม สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.2 และ 4.3 จะพบว่าตัวแปรทางไฟฟ้า (คือ  $i_c$ ,  $i_a$ ,  $T_{on}$  และ  $T_{rev}$ ) มีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยจะได้อัตราส่วนของโลหะแพลทินัมในช่วงกว้างตั้งแต่ร้อยละ 16 ถึง 91 การวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในส่วนนี้จะศึกษาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม เนื่องจากรูปแบบดังกล่าวจะป้อนกระแสไฟฟ้าแบบย้อนกลับ เพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งคาดว่าจะสามารถกำจัดผลึกโลหะที่ก่อตัวแบบไม่สมบูรณ์ออกได้บางส่วน คงเหลือผลึกโลหะที่สมบูรณ์มากกว่าการเตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

วิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (RDE) ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ภาวะอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจน ที่อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อวินาที ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ศึกษา คือ  $-0.2$  ถึง  $0.95$  โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ที่การเปลี่ยนความเร็วรอบการหมุน 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที ตามลำดับ จะพบว่าลักษณะของกราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นแบ่งเป็น 3 ช่วง ดังที่กล่าวในหัวข้อ 4.1.2 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามที่องค์ประกอบต่างๆบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (ก) โลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ (ข) PRC  $i_a = 1$  (ค) PRC  $i_a = 5$  (ง) PRC  $i_a = 10$  (จ) PRC  $i_a = 20$  (ฉ) PRC  $i_a = 50$  โดยตัวเลขในแต่ละกราฟจะแสดงถึงองค์ประกอบของแพลทินัม (%Pt)

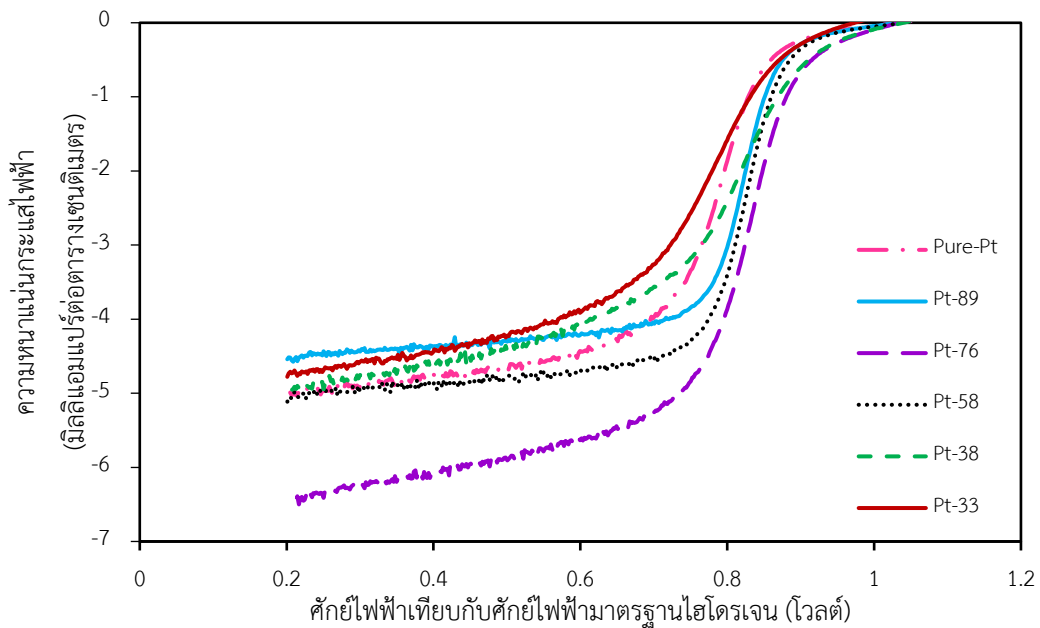
การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะศึกษาในช่วงการเกิดปฏิกิริยาผสมระหว่าง จลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล ระบบจะถูกควบคุมโดยการจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวลสาร หรือเรียกว่าช่วง Mixed kinetic mass transfer control ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแต่ละ อัตราส่วนจะมีช่วงของศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน สามารถคำนวณหาความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์รวมถึงจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ ออกซิเจนได้จากสมการ Koutecky—Levich ดังแสดงในสมการ 2.40

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{สมการ 2.40})$$

เมื่อ

B	คือ	$B = 0.62nFD^{3/2}V^{1/6}C_{O_2}$
i	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงการเกิดปฏิกิริยาผสมกันระหว่าง จลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
$i_k$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ (มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร)
n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96485 คูลอมป์ต่อโมล
D	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจนในสารละลาย เท่ากับ $1.9 \times 10^{-5}$ ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
$\omega$	คือ	ความเร็วเชิงมุมของการหมุนขั้วไฟฟ้า (เรเดียนต่อวินาที)
V	คือ	ความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ เท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
$C_{O_2}$	คือ	ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริก คือ $1.1 \times 10^{-6}$ (โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

จากสมการที่ 2.40 สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{i}$  กับ  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  ที่ช่วง ศักย์ไฟฟ้าในช่วงระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล (การคำนวณแสดงในภาคผนวก ง) จะได้ สมการเส้นตรงซึ่งจุดตัดแกน Y เท่ากับ  $\frac{1}{i_k}$  และความชันเท่ากับ  $\frac{1}{B}$  โดยค่า  $i_k$  คือ ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ สำหรับการเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของโลหะผสม แพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆในงานวิจัยนี้จะศึกษาที่ความเร็วรอบการหมุน 2000 รอบต่อ นาที แสดงดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามที่องค์ประกอบแตกต่างกัน ความเร็วรอบการหมุน 2000 รอบต่อนาที

ตารางที่ 4.8 อัตราส่วนโลหะแพลทินัม—โคบอลต์ ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $E_{1/2}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ ( $i_k$ ) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.70 โวลต์ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ( $n$ )

รูปแบบการพอกพูน	Pt (at.%)	Co (at.%)	$E_{1/2}$ (V)	$\frac{1}{i_k}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$i_k$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$n$
PC $i_c = 20$	100	0	0.793	0.072	13.88	4.02
PRC $i_a = 50$	89	11	0.829	0.054	18.48	3.45
PRC $i_a = 20$	76	24	0.845	0.030	33.04	4.29
PRC $i_a = 10$	58	42	0.832	0.059	16.81	4.13
PRC $i_a = 5$	38	62	0.824	0.100	9.968	4.19
PRC $i_a = 1$	33	67	0.796	0.133	7.506	4.14



จากรูปที่ 4.19.กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Half wave potential,  $E_{1/2}$ ) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับครึ่งหนึ่งของกระแสไฟฟ้าจำกัด อยู่ในช่วง Mixed—kinetic mass transfer control [49] เพื่อบ่งบอกถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า แสดงดังตารางที่ 4.8 ค่า  $E_{1/2}$  จากการทดลองมีแนวโน้มดังนี้  $Pt_{76}Co_{24} > Pt_{58}Co_{42} > Pt_{89}Co_{11} > Pt_{38}Co_{62} > Pt_{33}Co_{67} > Pt_{100}$  (การคำนวณแสดงในภาคผนวก ง) ซึ่ง  $Pt_{76}Co_{24}$  มีค่า  $E_{1/2}$  เลื่อนไปทางบวกสูงสุด มีค่าเท่ากับ 0.845 โวลต์ และมีความมากกว่าโลหะผสมแพลทินัมบริสุทธิ์ที่มีค่า  $E_{1/2}$  เท่ากับ 0.793 โวลต์ และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในช่วง Mixed—kinetic mass transfer control (0.8—0.6 โวลต์) [41, 53] ที่องค์ประกอบต่างๆ พบว่า  $Pt_{76}Co_{24}$  มีค่า  $i_k$  สูงสุด เท่ากับ 33.04 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ถัดมาคือ  $Pt_{89}Co_{11} > Pt_{58}Co_{42} > Pt_{100} > Pt_{38}Co_{62} > Pt_{33}Co_{67}$  ตามลำดับ จะเห็นว่าที่  $Pt_{76}Co_{24}$  มีประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่อ้างอิงถึง [49, 54-56] เนื่องจากผิวของโลหะผสมมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน และเมื่ออะตอมของโคบอลต์แทรกในโครงสร้าง FCC ของแพลทินัมจะช่วยลดที่ว่างระหว่างหน่วยเซลล์ (lattice parameter) ทำให้แต่ละอะตอมของแพลทินัมอยู่ใกล้กันมากขึ้นและเชื่อมต่อกันเป็นพันธะสั้นๆของแพลทินัม ส่งผลให้เพิ่มความสามารถการดึงดูดออกซิเจนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี และเอื้อต่อการดูดซับออกซิเจนเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เช่นเดียวกับงานวิจัย [43, 47, 57] ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีอัตราส่วน  $Pt_3Co$  มีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงสุด เนื่องจากอิเล็กตรอนของโคบอลต์ในชั้น d—band ซึ่งเกี่ยวข้องกับระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy) จะเลื่อนมาชิดกันมากขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่เหมาะสมที่สุด สำหรับให้โมเลกุลของออกซิเจนมาเกาะที่ผิวหน้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่อัตราส่วน  $Pt_{76}Co_{24}$  สามารถเตรียมได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกและแอนโอดิกเท่ากับ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรโดยใช้ช่วงเวลาจ่ายกระแสไฟฟ้าและเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ คือ 0.5 และ 0.3 วินาที ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้ในทุกอัตราส่วนพบว่า  $n$  มีค่าเท่ากับหรือใกล้เคียงกับ 4 ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎี [10, 25] ที่กล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล (แพลทินัม) หรือโลหะผสมที่มีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบ จะเกิดปฏิกิริยาแบบวิถีทาง 4 อิเล็กตรอน โดยแก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์เป็นน้ำ ดังนี้  $O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลขององค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงในสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิเล็กโทรไลต์ การทดลองจะแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกจะศึกษาผลชนิดของขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนและกลาสซีคาร์บอนต่อสมบัติทางเคมี กายภาพ และเคมีไฟฟ้า จากการทดลองพบว่า เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยรูปแบบการให้กระแสไฟฟ้าชนิดเดียวกัน (กระแสไฟฟ้าคงที่ กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงและแบบตรงข้าม) บนขั้วอิเล็กโทรดต่างชนิดกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จะมีองค์ประกอบทางเคมีและลักษณะทางกายภาพที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อวิเคราะห์ถึงสมบัติเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี และเทคนิคไฮโดรไดนามิกแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน เพื่อหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม และศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ตามลำดับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนบนขั้วอิเล็กโทรดผ้าคาร์บอนได้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่สอดคล้องกับทฤษฎีพื้นฐานของเทคนิคดังกล่าว เนื่องจากลักษณะทางกายภาพของผ้าคาร์บอนที่เกิดจากการถักทอและซ้อนทับกันของเส้นใยคาร์บอน การพอกพูนของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนจะแทรกตามรอยถักของผ้าคาร์บอน เมื่อนำมาทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี การยึดเกาะของอะตอมไฮโดรเจนสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งผิวหน้าและบริเวณร่องของเส้นใย การหาช่วงศักย์ไฟฟ้าในการวิเคราะห์หาปริมาณประจุไฟฟ้าดูดซับและการคายซับของอะตอมไฮโดรเจนจึงเป็นไปได้ยาก ทำให้ค่าพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาไม่ถูกต้องและเที่ยงตรง ผลการวิเคราะห์จึงได้ค่าที่เกินความจริงอย่างมาก ซึ่งสังเกตได้จากผลของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (ORR) ดังนั้นการทดลองลำดับถัดไปจึงใช้ขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนสำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า เพื่อให้ได้ถึงคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ได้อย่างแท้จริง

ส่วนที่สองจะศึกษาผลของการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงและแบบตรงข้ามบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน สำหรับการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง พบว่าการเพิ่มความแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกจาก 10 20 และ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจะมีองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมลดลงจากร้อยละ 89 เป็น 16 ส่วนการเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ( $T_{off}$ ) พบว่าการให้เวลาหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้านานขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.5 วินาที จะส่งผลต่อปริมาณของโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 27 เป็น 88 สำหรับการพอกพูนด้วยไฟฟ้า

เป็นช่วงแบบตรงข้าม พบว่า การเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิกจาก 1 ถึง 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ปริมาณของโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 33 เป็น 89 ส่วนการเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ( $T_{rev}$ ) พบว่าการให้เวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับนานขึ้นจาก 0.025 เป็น 0.5 วินาที ปริมาณของโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 41 เป็น 91

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัม ในงานวิจัยนี้จะรายงานเป็นปริมาณประจุไฟฟ้าคายประจุระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัม ( $Q_{des}$ ) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีปริมาณของโลหะแพลทินัมในองค์ประกอบมาก จะมีค่า  $Q_{des}$  สูงขึ้นตามไปด้วย โดยค่า  $Q_{des}$  จะแปรผันตามกับปริมาณโลหะแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมนั้นๆ

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่องค์ประกอบ  $Pt_{33}Co_{67}$   $Pt_{38}Co_{62}$   $Pt_{58}Co_{42}$   $Pt_{76}Co_{24}$   $Pt_{89}Co_{11}$  และ  $Pt_{100}$  เพื่อเปรียบเทียบความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ ( $i_k$ ) และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา พบว่า  $Pt_{76}Co_{24}$  มีค่า  $E_{1/2}$  เลื่อนไปทางบวกมากที่สุด มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์สูงสุด ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมองค์ประกอบอื่นรวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ องค์ประกอบ  $Pt_{76}Co_{24}$  เตรียมจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิกและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนดิก เท่ากับ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ช่วงเวลาจ่ายกระแสไฟฟ้าและเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ คือ 0.5 และ 0.3 วินาที ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าที่  $Pt_{76}Co_{24}$  จะมีกัมมันตภาพของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ลสูงที่สุด และคาดว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ภาวะดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้เพื่อลดต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของความถี่ต่อองค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางกายภาพ สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง และแบบตรงข้าม

### รายการอ้างอิง

1. L. Xianguo, *Principles of fuel cells*. 2005: Taylor & Francis Group.
2. เซลล์เชื้อเพลิง. [cited 2017 April 12th]; Available from: <https://goo.gl/4VzPWj>.
3. สุกาญญา เลขพัฒน์, เซลล์เชื้อเพลิงแหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต. วารสารวิชาการ มหาวิทยาลัยอีสเทิร์นเอเซีย.
4. ไฟฟ้าเคมี. [cited 2017 April 12th]; Available from: <https://www.fuelcell.co.th>.
5. *Fuel cell*. [cited 2017 April 12th]; Available from: <https://goo.gl/k1TS2z>.
6. S. Litster and G. McLean, *Pem fuel cell electrodes*. *J. Power Sour*, 2004. 130: p. 61-76.
7. มะลิ หุ่นสม, เซลล์เชื้อเพลิงแหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต. 2555.
8. *Membrane-electrode assembly*. [cited 2017 April 10th]; Available from: <https://goo.gl/dZ43cq>.
9. D.N. Son and H. Kasai, *Proton transport through aqueous Nafion membrane*. *Eur. Phys. J. E*, 2009. 29: p. 351-361.
10. J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Springer, 2008.
11. *Gas diffusion layers*. [cited 2017 April 12th]; Available from: <https://goo.gl/hnwaFh>.
12. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. 2003: John Wiley & Sons.
13. W. Xing, G. Yin, and J. Zhang, *Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts*. Elsevier B. V., 2014.
14. *Bipolar plates*. [cited 2017 April 12th]; Available from: <https://goo.gl/ULzHtF>.
15. ยุพา แซ่เจ็ง, การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าสำหรับ เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์. 2550, วิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
16. *Seal*. [cited 2017 April 12th]; Available from: <https://goo.gl/PUwIR8>.
17. ณภาพัช ไชยทรัพย์อนันต์, การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์. 2553, วิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

18. นพรัตน์ ศรีหรั่ง, การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์. การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ครั้งที่ 5, 2550.
19. C.R.K. Rao and D.C. Trivedi, *Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2005. 249: p. 613-631.
20. M.S. Chandrasekar and M. Pushpavanam, *Pulse and pulse reverse plating - Conceptual, advantages and applications*. Electrochim. Acta, 2008. 53: p. 3313-3322.
21. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 1980: New York : John Wiley & Sons.
22. *Crystallization process*. [ cited 2017 April 13 th] ; Available from: <https://goo.gl/7hwxhR>.
23. วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ์, ค่ะตะไลซิสแบบเฮทเทอโรจีเนียส-หลักทฤษฎีและการประยุกต์. 2534, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
24. O. T. Holton and J.W. Stevenson, *The role of platinum in proton exchange membrane fuel cell*. Platinum Metals Rev, 2013. 57: p. 259-271.
25. K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*. 1992: New York : John Wiley & Sons.
26. *Particulate Metals*. [ cited 2017 April 13 th] ; Available from: <https://goo.gl/CIUuZf>.
27. N. Chaisubanan and N. Tantavichet, *Pulse reverse electrodeposition of Pt-Co alloys onto carbon cloth electrodes*. J. Alloy Compd, 2013 559: p. 69–75.
28. พวงสมบัติ, ป., ผลของอิเล็กโทรไลต์ในการชุบต่อองค์ประกอบและกัมมันตภาพโออาร์อาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์. 2558, วิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
29. G. V. Fortunato and et al, *Oxygen-reduction reaction strongly electrocatalyzed by Pt electrodeposited onto graphene or graphene nanoribbons*. J. Power Sour, 2016. 302: p. 247-258.

30. A. A. Isse and et al, *Silver nanoparticles deposited on glassy carbon. Electrocatalytic activity for reduction of benzyl chloride*. *Electrochemistry Comm*, 2006. 8: p. 1707-1712.
31. L. Chen and et al, *Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application*. *Electrochemistry Comm*, 2011. 13: p. 133-137.
32. V. Radhakrishnan and P. Haridoss, *Differences in structure and property of carbon paper and carbon cloth diffusion media and their impact on proton exchange membrane fuel cell flow field design*. *Materials and Design*, 2011. 32: p. 861-868.
33. *Carbon cloth*. [cited 2017 April 13th]; Available from: <https://goo.gl/NZ0YUB>.
34. *Glassy carbon*. Available from: <https://goo.gl/G1Oy5o>.
35. P. J. F. Harris, *Fullerene-related structure of commercial glassy carbons*. *Philosophical Magazine*. 84(29): p. 3159-3167.
36. R. O'Hayre and et al, *Fuel cell fundamentals*. 2006: New York : John Wiley & Sons.
37. D. Shekhawat, J.J. Spivey, and D. A. Berry, *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier B.V. , 2011.
38. T. Binninger and et al, *Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst*. *J. Elec. Soc*, 2014. 161: p. H121-H128.
39. D. Wang, et al., *Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts*. *Nature materials*, 2013. 12: p. 81-87.
40. S. D. Domínguez and et al, *Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers*. *J. Appl. Electrochem*, 2008. 38: p. 259-268.
41. M. K. Jeon, Y. Zhang, and et al, *A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction*. *Electrochim. Acta*, 2010. 55: p. 5318-5325.
42. *Bio-Logic Application note #11*. Available from: <http://www.bio-logic.info>.

43. S. Woo and et al, *Preparation of cost-effective Pt–Co electrodes by pulse electrodeposition for PEMFC electrocatalysts*. *Electrochim. Acta*, 2011. 56: p. 3036-3041.
44. G. Adilbish and et al, *Effect of the deposition time on the electrocatalytic activity of Pt/ C catalyst electrodes prepared by pulsed electrophoresis deposition method*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013. 38: p. 3606-3613.
45. F. Fouda-Onana and et al, *Modified pulse electrodeposition of Pt nanocatalyst as high-performance electrode for PEMFC*. *J. Power Sour*, 2014. 271: p. 401-405.
46. H. Kim and et al, *Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition*. *J. Power Sour*, 2004. 138: p. 14-24.
47. S. Choi and et al, *Composition-Controlled PtCo Alloy Nanocubes with Tuned Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction*. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2012. 4: p. 6228-6234.
48. Ermete Antolini, *Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts*. *Applied catalysis B*, 2009. 88: p. 1-24.
49. A. Uzunoglu, A. S. Ahsen, and et al, *Structural, electronic, and electrochemical analyses of sputtercoated Pt and Pt–Co/GCE electrodes with ultra-low metal loadings for PEM fuel cell applications*. *J. Appl. Electrochem*, 2017. 47: p. 139-155.
50. M. Łukaszewski, M. Soszko, and et al, *Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes* *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016. 11: p. 4442-4469.
51. K. H. Choi, H. S. Kim, and T. H. Lee, *Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition*. *J. Power Sour*, 1998. 75: p. 230-235.
52. Lifeng Liu, Eckhard Pippel, and et al, *Nanoporous Pt-Co Alloy Nanowires: Fabrication, Characterization, and Electrocatalytic Properties*. *Nano Lett.*, 2009. 9(12): p. 4352-4358.
53. Héctor R. Colón-Mercado and Branko N. Popov, *Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells*. *J. Power Sour*, 2006. 155: p. 253-263.

54. Z. Liu, L. Ma, and et al, *Pt Alloy Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. *Catalysis Reviews*, 2013. 55(3): p. 255-288.
55. Y. Zhao, J. Liu, and et al, *Composition-controlled synthesis of carbon supported Pt-Co alloy nanoparticles and the origin of their ORR activity enhancement*. *Phys. Chem.*, 2014. 16: p. 19298-19306.
56. Ermete Antolini, Jose R.C. Salgado, and et al, *The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells* *J. Power Sour*, 2006. 160: p. 957-968.
57. S. Koh, M. F. Toney, and et al, *Activity-stability relationships of ordered and disordered alloy phases of Pt<sub>3</sub>Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)*. *Electrochim. Acta*, 2007. 52: p. 2765-2774.







## ภาคผนวก ก

## การเตรียมสารละลายเกลือโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์

งานวิจัยในนี้ใช้สารละลาย 0.007 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0.1 M  $\text{CoCl}_2$  ใน 0.5 M NaCl

ก. การเตรียมสารละลาย 0.5 M NaCl

มวลโมเลกุลของ NaCl 1 โมล = 58.45 g/mol

เตรียมในขวดปรับปริมาตร 1000 ml หรือ 1 ลิตร  $\rightarrow$  ใช้น้ำ DI 1 ลิตร

$$\begin{aligned} g_{\text{NaCl}} &= MW_{\text{NaCl}} \times \text{Mol}_{\text{sol.}} \times V_{\text{sol}} \\ &= (58.45 \text{ g/mol}) \times (0.5 \text{ mol/L}) \times 1 \text{ L} \\ &= \underline{29.225 \text{ g.}} \end{aligned}$$

ข. การเตรียมสารละลาย 0.007 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

เริ่มจาก  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  จำนวน 1 กรัม ต้องการปรับให้อยู่ในรูปความเข้มข้น (N) โมลต่อลิตร

$$MW_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 517.9 \text{ g/mol}$$

ใช้น้ำ DI ในการปรับปริมาตร 5 ml  $\rightarrow$  0.005 L

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } N &= (1 \text{ gPt} / 517.9 \text{ g}) / 0.005 \text{ L} \\ &= \underline{0.386 \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

เมื่อต้องการเตรียมสารละลาย 0.007 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ในขวดปรับปริมาตร 100 ml จะต้องใช้ปริมาตรเท่าใด =  $V_1$

$$\begin{aligned} \text{โดยใช้สูตรการคำนวณในรูป} \quad N_1 V_1 &= N_2 V_2 \\ V_1 &= [(0.007 M_{\text{Pt}}) \times (100 \text{ ml})] / (0.386 M_{\text{Pt}}) \\ &= \underline{1.813 \text{ ml}} \rightarrow \text{Pt} \end{aligned}$$

ค. การเตรียมสารละลาย 0.1 M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

สาร  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  จะอยู่ในรูปของแข็ง  $\rightarrow$   $MW_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 273.93 \text{ g/mol}$

เมื่อต้องการเตรียมสารละลาย 0.1 M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในขวดปรับปริมาตร 100 ml (0.1 L)

จะต้องใช้ปริมาณเท่าใด =  $g_{\text{Co}}$

$$g_{\text{Co}} = (0.1 \text{ L}) \times 0.1 M_{\text{Co}} \times 273.93 \text{ g/mol} = \underline{2.7393 \text{ g}} \rightarrow \text{Co}$$

เติมสารละลายที่เตรียมได้ข้างต้น (Pt+Co) ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 ml โดยใช้สารละลาย 0.5 M NaCl (ข้อ ก) .ในการปรับปริมาตรจะได้ 0.007 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0.1 M  $\text{CoCl}_2$  ใน 0.5 M NaCl

## ภาคผนวก ข

การคำนวณหาขนาดอนุภาคและระยะห่างระหว่างระนาบอะตอม (d-spacing) ของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

- 1) การหาระยะห่างระหว่างระนาบอะตอม (d-spacing) โดยกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) จะถูกนำมาใช้ในการอธิบายถึงการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกแสดงดังสมการ (ข.1)

$$d = n \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{สมการ ข.1})$$

โดยที่

- d คือ ระยะระหว่างระนาบ หรือ d-spacing ในอะตอมมิกแลตทิซ (นาโนเมตร)  
 $\theta$  คือ ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน (เรเดียน)  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 0.154056 นาโนเมตร (รังสีเอกซ์ Cu K $\alpha$ )  
n คือ จำนวนเต็มบวกใดๆของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกัน

จากตัวอย่างข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์

$$\theta = 0.348 \text{ เรเดียน} \quad \text{ดังนั้น} \quad \sin \theta = 0.34102$$

$$\lambda = 0.154056 \text{ นาโนเมตร}$$

$$n = 1$$

จะได้ ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) เท่ากับ 0.22579 นาโนเมตร

- 2) การหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + l^2 + k^2}{a^2} \quad (\text{สมการ ข.2})$$

เมื่อ

- d คือ ระยะระหว่างระนาบ หรือ d-spacing ในอะตอมมิกแลตทิซ (นาโนเมตร)  
a คือ แลตทิซพารามิเตอร์  
h,k,l คือ เลขแสดงระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้ใช้ระนาบ (111)

พิจารณาที่  $d = 0.22579$  นาโนเมตร ที่ระนาบแฟลทินัม (111) แทนค่าสมการ ข.2

$$\frac{1}{0.22579^2} = \frac{1^2+1^2+1^2}{a^2}$$

$$a = 0.391 \text{ นาโนเมตร}$$

3) การหาขนาดอนุภาคจากสมการของ Debye-Scherrer Equation

$$L = \frac{0.9\lambda_{k\alpha}}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (\text{สมการ ข.3})$$

โดยที่	L	คือ	ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)
	$\lambda_{k\alpha}$	คือ	ความยาวของรังสีเอกซ์ เท่ากับ 0.154056 นาโนเมตร
	$\beta_{2\theta}$	คือ	ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของ Pt (111) (เรเดียน)
	$\theta$	คือ	Bragg angle ของการเลี้ยวเบนของรังสี (เรเดียน)

จากตัวอย่างข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์

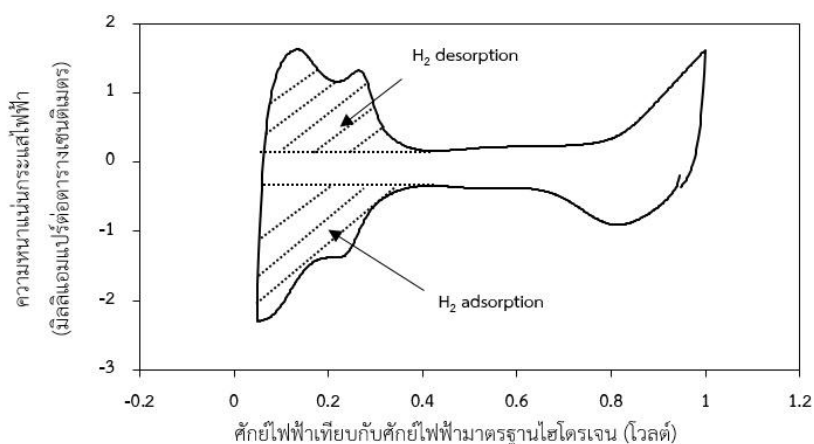
$$\begin{aligned} \text{กำหนด} \quad \lambda_{k\alpha} &= 0.154056 \text{ นาโนเมตร} \\ \beta_{2\theta} &= 0.013 \text{ เรเดียน} \\ \theta &= 0.348 \text{ เรเดียน} \quad \text{ดังนั้น} \quad \cos \theta = 0.94006 \end{aligned}$$

แทนค่าในสมการ (ข.3) จะได้ ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (L) เท่ากับ 11.565 นาโนเมตร

## ภาคผนวก ค

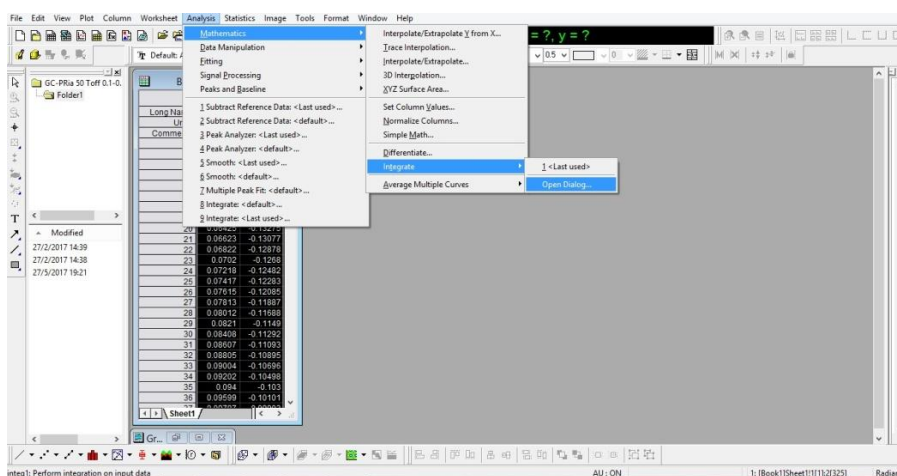
## การคำนวณหาปริมาณประจุไฟฟ้าคายซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม OriginPro8.1

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเกี่ยวข้องกับปริมาณของประจุไฟฟ้าจากการคายซ์ของอะตอมไฮโดรเจนกับแพลทินัม บริเวณพีก  $H_2$  -desorption จนถึงขั้นประจุไฟฟ้าคู่ ดังรูปที่ ค.1



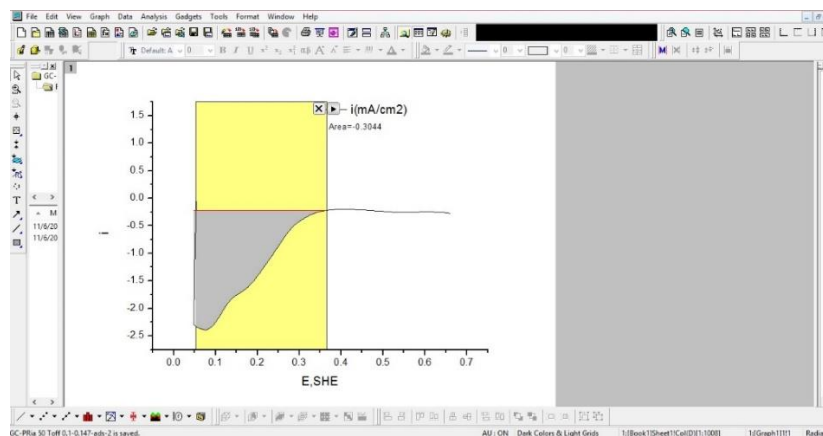
รูปที่ ค.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงพื้นที่ใต้กราฟบริเวณ  $H_2$  -desorption เพื่อให้คำนวณหาปริมาณประจุไฟฟ้าคายซ์ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

1.เปิดโปรแกรม OriginPro8.1 คัดลอกช่วงข้อมูลความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าจากโปรแกรม Excel มายังกล่องข้อมูลที่โปรแกรม OriginPro8.1 ในรูปคู่ลำดับ X-Y แล้วพลอตกราฟ (Plot→Line) แล้วเลือกคำสั่งดังรูป



2.1 โปรแกรมจะปรากฏพื้นที่ใต้กราฟดังรูป จากนั้นนำข้อมูลพื้นที่ (Area) ไปคำนวณหาปริมาณประจุไฟฟ้า

การหาพื้นที่การดูดซับ

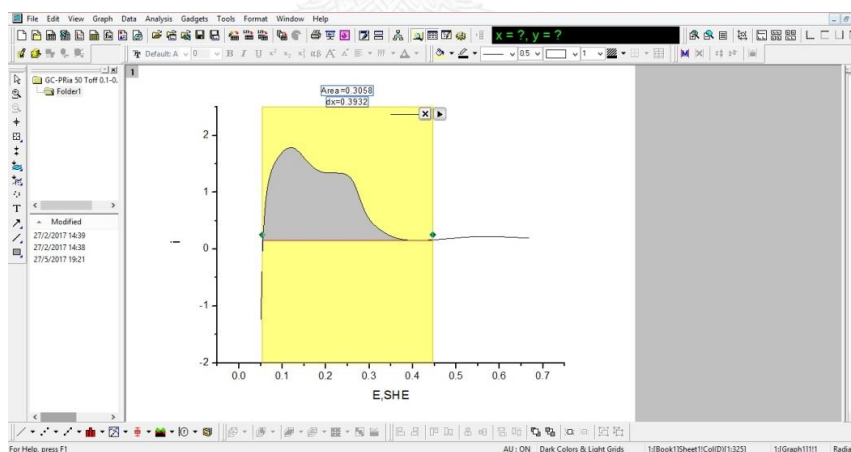


จากการหาพื้นที่ใต้กราฟ =  $0.3044 \text{ V} \cdot (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$

อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) =  $20 \text{ mV/sec}$ .

ปริมาณประจุไฟฟ้าของการดูดซับ =  $\frac{0.3044 \text{ V} \cdot (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})}{20 \text{ mV/sec}} = \underline{0.0152 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}}$

การหาพื้นที่การคายซับ



จากการหาพื้นที่ใต้กราฟ =  $0.3058 \text{ V} \cdot (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$

อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) =  $20 \text{ mV/sec}$ .

ปริมาณประจุไฟฟ้าของการคายซับ =  $\frac{0.3058 \text{ V} \cdot (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})}{20 \text{ mV/sec}} = \underline{0.0153 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}}$

## ภาคผนวก ง

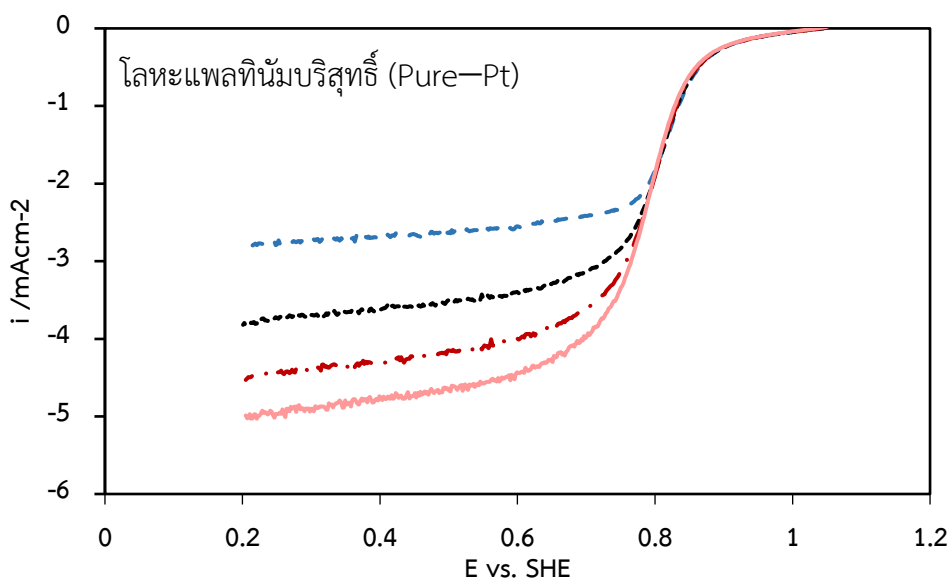
1) การคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ ( $i_k$ ) และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ( $n$ )

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเพื่อหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคไฮโดรนามิกโวลแทมเมทรีแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุนที่ความเร็วรอบ 500 1000 1500 2000 รอบต่อนาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ ง.1 หาค่าความสัมพันธ์จากสมการ Koutecky - Levich

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\sqrt{\omega}}$$

โดยที่

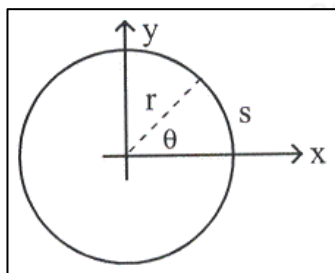
B	คือ	$B = 0.62nFD^{2/3} \nu^{1/6} C_{O_2}$
i	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงการเกิดปฏิกิริยาผสมกันระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
$i_k$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96485 คูลอมป์ต่อโมล
D	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจนในสารละลาย เท่ากับ $1.9 \times 10^{-5}$ ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
$\omega$	คือ	ความเร็วเชิงมุมของการหมุนขั้วไฟฟ้า (เรเดียนต่อวินาที)
$\nu$	คือ	ความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ เท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
$C_{O_2}$	คือ	ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริก คือ $1.1 \times 10^{-6}$ (โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ ง.1 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่รอบความเร็วหมุนต่างๆ

สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{i}$  กับ  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  แสดงดังรูปที่ ง.2 จากสมการเส้นตรงจะได้จุดตัดแกน Y เท่ากับ  $\frac{1}{i_k}$  และความชันเท่ากับ  $\frac{1}{B}$  โดยค่า  $i_k$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ สำหรับการวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในงานวิจัยนี้จะศึกษาที่ความเร็วรอบการหมุน 2000 รอบต่อนาที

การเปลี่ยนความเร็วรอบต่อวินาทีเป็นเรเดียนต่อวินาที



1 เรเดียน = มุมที่วัดมาจากจุดศูนย์กลางของวงกลมมาที่เส้นรอบวง

โดยส่วนโค้งที่รองรับมุมนั้นมีความยาวเท่ากับรัศมีของวงกลม

เนื่องจากเส้นรอบวงของวงกลม =  $2\pi r$

ดังนั้นจำนวนของมุมใน 1 รอบ =  $2\pi r/r = 2\pi$  เรเดียน

เปลี่ยนความเร็วเชิงมุมจากหน่วย 2000 rpm (รอบต่อนาที)

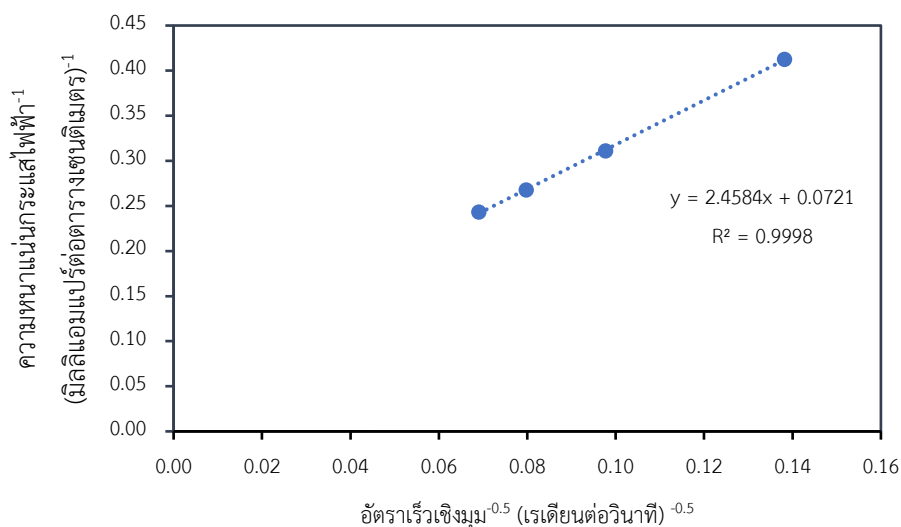
ให้เป็นหน่วย rad/s = ?

$$\omega = \left( 2000 \frac{\text{rev}}{\text{min}} \right) \left( 2\pi \frac{\text{rad}}{\text{rev}} \right) \left( \frac{\text{min}}{60\text{s}} \right)$$

$$\omega = 209.33 \text{ rad/s}$$

$$\omega^{0.5} = 14.46 \text{ rad/s} \rightarrow \omega^{-0.5} = 0.0691 \text{ s/rad}$$





รูปที่ 2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็รรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.70 โวลต์

การคำนวณ

จากสมการเส้นตรง  $y = 2.4584x + 0.0721$

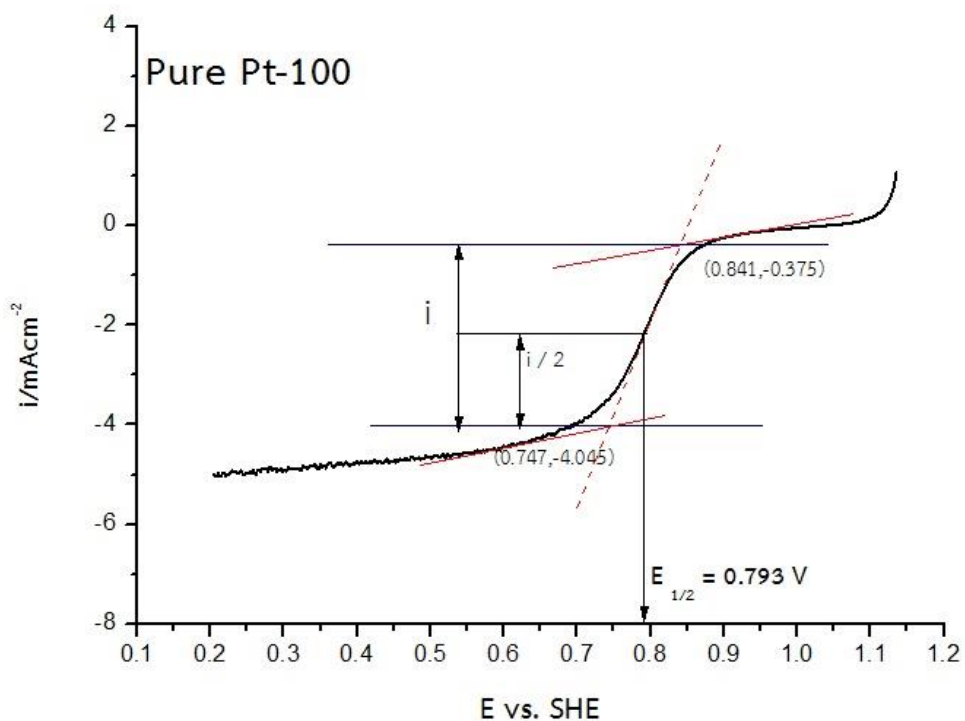
ความชันของกราฟ เท่ากับ 2.4584 คือ  $\frac{1}{B}$  ดังนั้น  $B = 0.4067$

ซึ่ง B คือ  $B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}V^{\frac{1}{6}}C_{O_2}$

จะได้ n เท่ากับ 4.067 ปฏิกริยานี้จะมีอิเล็กตรอนซึ่งใกล้เคียงกับ 4 อิเล็กตรอน

จุดตัดกราฟ เท่ากับ 0.0721 คือ  $\frac{1}{i_k}$

ดังนั้น  $i_k = 13.88$  มิลลิแอมแปร์

2) การคำนวณหาค่า Half wave potential ( $E_{1/2}$ )

รูปที่ 3.3 กราฟแสดงการหาค่า  $E_{1/2}$  ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ที่รอบความเร็วหมุน 2000 รอบต่อวินาที

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจิตติมา ศรีวรรณบุตร เกิดวันที่ 30 กรกฎาคม 2532 ที่จังหวัดเชียงใหม่ สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนดาราวิทยาลัย จังหวัดเชียงใหม่ สำเร็จการศึกษา ปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปี การศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภาคปลาย ปีการศึกษา 2557 และเข้าร่วมงานการประชุมทางวิชาการ PETRO-MAT and PPC SYM 2017 "The 23rd PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 8th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology" ในวันที่ 23 พฤษภาคม 2560 ณ โรงแรมปทุมวัน ปริ๊นเซส กรุงเทพมหานคร