

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์เตรียมโดยกระบวนการร่วมของ  
การทำให้ชุ่มกับการล่อผลึกสำหรับการรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์



นายวิรุฬห์ ตรงชวนกิจ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

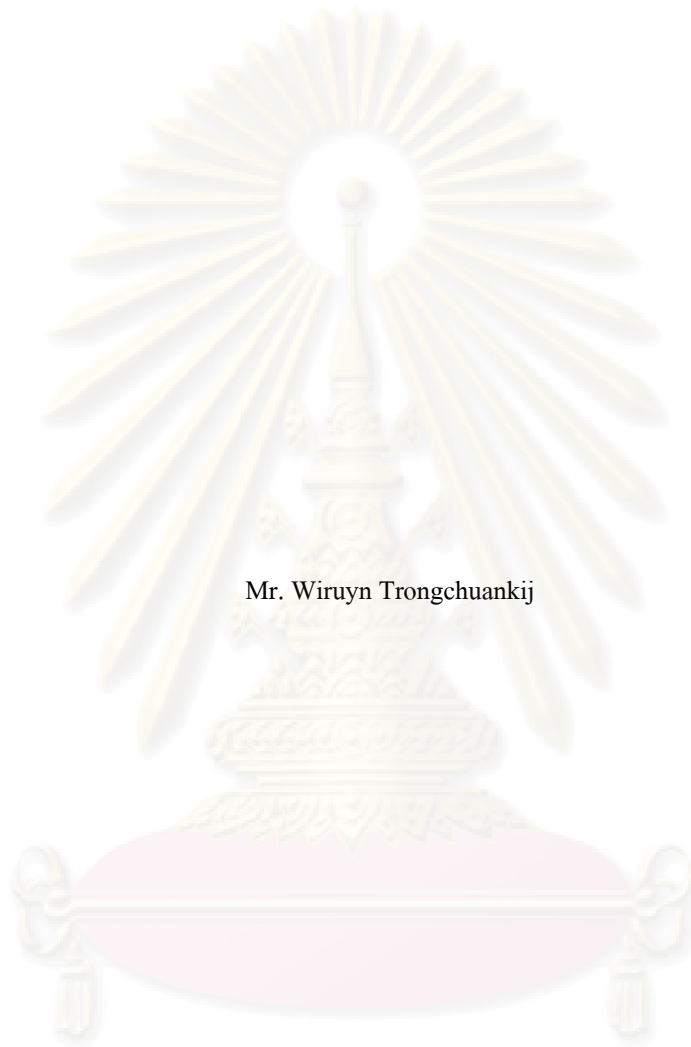
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Pt-Co ALLOY ELECTROCATALYSTS PREPARED BY COMBINED PROCESS OF  
IMPREGNATION AND SEEDING TECHNIQUE FOR OXYGEN REDUCTION  
IN PEM FUEL CELL



Mr. Wiruyn Trongchuankij

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์เตรียมโดย  
กระบวนการร่วมของการทำให้ชุ่มกับการล่อผลึกสำหรับการรีดักชัน  
ของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

โดย

นายวิรุฬห์ ตรงชวนกิจ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

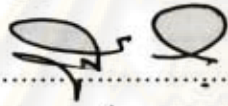
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

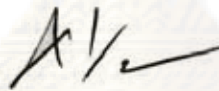
รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พงกษาทร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

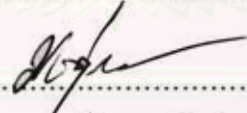


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)


คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



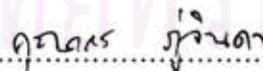
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธารพงษ์ วิทิตสานต์)



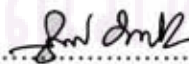
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พงกษาทร)



..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. คุณากร กุจินดา)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์)

วิรุฬห์ ตรงชวนกิจ : ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์เตรียมโดยกระบวนการร่วมของการทำให้ชุ่มกับการล่อผลึกสำหรับการรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. (Pt-Co ALLOY ELECTROCATALYSTS PREPARED BY COMBINED PROCESS OF IMPREGNATION AND SEEDING TECHNIQUE FOR OXYGEN REDUCTION IN PEM FUEL CELL) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. มะลิ หุ่นสม, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : รศ. ดร. เกี้ยวลี พฤษภาทร 108 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยอาศัยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก โดยมีตัวแปรที่ศึกษาคือ การล่อผลึก การปรับผิวตัวรองรับคาร์บอนด้วยกรดไนตริก-ซัลฟิวริก ความเป็นกรด-เบสในสารละลายก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการเพิ่มปริมาณโลหะผสม จากการศึกษาพบว่า การล่อผลึกทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น การปรับผิวของตัวรองรับทำให้ตัวรองรับมีการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นร้อยละ 16.3 เมื่อเทียบกับตัวรองรับที่ไม่ผ่านการปรับผิว ในขณะที่ความเป็นกรด-เบสได้ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและระดับความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 จะมีความเหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมากกว่าการเตรียมที่ความเป็นกรด-เบสอื่นๆ เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะผสมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณโลหะผสมที่เพิ่มขึ้นในช่วงร้อยละ 20 ถึง 40 โดยน้ำหนัก ไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคโลหะแต่เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะผสมมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้อนุภาคโลหะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น โดยภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการล่อผลึกคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ผ่านการปรับผิวโดยใช้สารละลายก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 ร้อยละ โดยน้ำหนักของโลหะผสมเท่ากับ 30 จะมีพื้นที่ที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 131 ตารางเมตรต่อกรัม และให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 772 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ นอกจากนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไปทดสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีวิถีทางในการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....วิรุฬห์ ตรงชวนกิจ.....  
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา .....2551.....ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 4972485523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: ELECTROCATALYST / OXYGEN REDUCTION REACTION / SEEDING TECHNIQUE

WIRUYN TRONGCHUANKIJ: Pt-Co ALLOY ELECTROCATALYSTS PREPARED BY COMBINED PROCESS OF IMPREGNATION AND SEEDING TECHNIQUE FOR OXYGEN REDUCTION IN PEM FUEL CELL. THESIS ADVISOR : ASST.PROF.MALI HUNSOM, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ASSOC.PROF.KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D., 108 pp.

This work was carried out to prepare Pt-Co/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell via the combined process of impregnation and seeding technique. The investigated parameters were seeding, carbon treatment, initial pH of precursor and metal loading. From the results, it was found that using seeding technique the small particle size electrocatalysts with a high electrochemical performance were obtained. The surface treatment of carbon support can improve its electrical conductivity by around 16.3 % compared with that of untreated support. Meanwhile, the pH had a significant effect on the morphology and the degree of alloying. It could be seen that the catalysts prepared with the initial pH of 2 had more propriety for oxygen reduction reaction than other initial pH. For the metal loading effect, the Pt-Co particle size increased as the metal content was increased. Particularly for the increase in the metal content from 20 to 40 wt.%, a slight growth of alloy particle size was observed while there were a huge change in the particle size occurred above 50 wt.%. The optimum condition for preparing Pt-Co/C electrocatalysts by the combined process of impregnation and seeding technique was found on 12 M acid-treated carbon support at the initial pH of 2, and 30 wt.% metal loading. The catalyst prepared at this condition provided an active surface area of 131 m<sup>2</sup>/g and gave a current density of 772 mA/cm<sup>2</sup> at 0.6 V in the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cell system. Moreover, the electrocatalytic reaction was studied by hydrodynamic voltammetry on the rotating disk electrode. It indicated that Pt-Co/C electrocatalyst had a direct 4 electron pathway for the oxygen reduction

Department :.....Chemical Technology.....Student's Signature : *Wiruyn Trongchumkij*.....  
Field of Study :.....Chemical Technology.....Advisor's Signature : *Mali Hunsom*.....  
Academic Year :...2008.....Co-Advisor's Signature : *Kejvalee Pruksathorn*.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พุกษาทร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และคณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน และ ทบวงมหาวิทยาลัยที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และ อาจารย์ ดร. คุณากร ภูจินดา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยุทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ

### บทที่

1	บทนำ.....	1
1.1	ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2	วัตถุประสงค์.....	2
1.3	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4	ขั้นตอนการวิจัย.....	2
2	วารสารปริทัศน์.....	4
2.1	เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2	ชนิดและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2.1	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....	4
2.2.2	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก.....	5
2.2.3	เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	5
2.2.4	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเดอออกไซด์.....	6
2.2.5	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	6
2.3	องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	7
2.3.1	เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	7
2.3.2	ขั้วไฟฟ้า.....	8
2.3.2.1	ประเภทของขั้วไฟฟ้า.....	10
2.3.2.2	การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	10
2.3.3	ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.3.3.1	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.3.3.2	ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.3.3.3	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	17

บทที่	หน้า
2.2.3.4 การเตรียมผลึกที่ว่องไว.....	18
2.2.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.3.4 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า.....	31
2.3.5 ตัวประสาน.....	32
2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	32
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	34
2.6 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	38
2.6.1 กราฟโพลาริเซชัน.....	38
2.6.2 ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	41
2.6.2.1 ปริมาณน้ำ.....	41
2.6.2.2 ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ.....	41
2.6.2.3 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	43
2.7 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	44
2.7.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	44
2.7.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี.....	46
2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	50
3 อุปกรณ์และวิธีทดลอง.....	53
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	53
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	53
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	54
3.4 ตัวแปรที่ศึกษา.....	54
3.5 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	54
3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีรีดักชันด้วยโบโรไฮไดรด์.....	54
3.5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการแพร่ซึม.....	54
3.5.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการหล่อผลึก.....	55
3.5.2 การปรับปรุงสภาพพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอน.....	56
3.5.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	57
3.5.3.1 การเตรียมชั้นของการแพร่.....	57
3.5.3.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
3.5.4 การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่น.....	59



บทที่	หน้า
3.5.5 การเตรียมขั้วไฟฟ้าประกอบเยื่อแผ่น.....	59
3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	60
3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง...	60
3.6.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในสถานทดสอบก่อนทำการทดสอบ.....	60
3.6.3 การทดสอบหาค่ากราฟโพลาริเซชัน.....	61
3.6.4 การปิดระบบของสถานทดสอบ.....	62
3.7 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลาย.....	62
3.8 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี.....	63
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	64
4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมกับการล่อผลึก.....	64
4.2 ผลของการปรับปรุงผงคาร์บอนวัลแคน.....	71
4.2.1 การปรับปรุงผงคาร์บอนวัลแคนเพื่อใช้เป็นตัวรองรับให้กับโลหะผสม...	72
4.2.2 การใช้ผงคาร์บอนวัลแคนเป็นชั้นแพร่ของแก๊ส.....	74
4.3 ผลของความเป็นกรด-เบสในสารละลาย.....	77
4.4 ผลของปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ.....	84
4.5 การศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน.....	92
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	94
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	94
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	95
รายการอ้างอิง.....	96
ภาคผนวก.....	102
ภาคผนวก ก.....	103
ภาคผนวก ข.....	105
ภาคผนวก ค.....	106
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	108

## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ตารางเปรียบเทียบลักษณะการทำงานและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ.....	7
2.2 โครงสร้างผลึกตามการจัดเรียงตัวของแลตทิซ.....	23
2.3 สมบัติของสารรีดิวซ์.....	29
2.4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ).....	38
4.1 ข้อมูลทางจลนศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีต่าง.....	71
4.2 พื้นที่ผิวของผงคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน.....	73
4.3 สมบัติทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ.....	75
4.4 อัตราส่วนโลหะผสมและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในสารละลายโลหะที่มีค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ.....	79
4.5 ขนาดอนุภาคและร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้ปริมาณโลหะผสมที่แตกต่างกัน.....	87
4.6 พื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ที่เตรียมขึ้นโดยใช้ปริมาณโลหะผสมที่แตกต่างกัน.....	91

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	โครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน.....	8
2.2	กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการเคลือบไอเคมี.....	11
2.3	กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์หรือการระบาย.....	12
2.4	กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพ่นละออง.....	13
2.5	เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.6	สถานะต่างๆ ของการแข็งตัวของโลหะ.....	19
2.7	สารละลายของแข็งแบบแทนที่.....	21
2.8	สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก.....	22
2.9	แสดงโครงสร้างของทรงสมมาตร ทรงคิวบ์ออกตะฮีดรอลและทรงเหลี่ยมแปดหน้า.....	30
2.10	การกระจายตัวโดยมวลเฉลี่ย และการกระจายตัวโดยพื้นผิว.....	31
2.11	องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	32
2.12	หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	33
2.13	แบบจำลองแสดงการดูดซับของออกซิเจนและวิถีทางการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	36
2.14	โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	40
2.15	ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์.....	41
2.16	ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า.....	42
2.17	ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมเลกุลกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป	43
2.18	แผนภาพเครื่องมือสำหรับ โวลแทมเมตรี.....	44
2.19	ขั้วไฟฟ้าช่วย.....	45
2.20	ขั้วไฟฟ้าจุลภาค.....	46
2.21	แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้าในภาวะนิ่ง และ ในภาวะไฮโดรไดนามิก.....	47
2.22	โวลแทมโมแกรมของ สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วไฟฟ้าหนึ่งและสแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วไฟฟ้าจันทมน.....	49
4.1	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก และไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก.....	65

ภาพที่	ฉ หน้า	
4.2	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกและที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกที่กำลังขยาย 35,000 เท่า.....	66
4.3	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก และที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกที่กำลังขยาย 300,000 เท่า.....	68
4.4	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก.....	69
4.5	กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก.....	70
4.6	การสลายตัวทางความร้อนของผงคาร์บอนก่อนการปรับปรุงพื้นผิวและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดที่ 3 โมลต่อลิตร 6 โมลต่อลิตร 9 โมลต่อลิตรและ 12 โมลต่อลิตร.....	74
4.7	กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีชั้นแพร่ ขั้วไฟฟ้าที่ชั้นแพร่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดและขั้วไฟฟ้าที่ชั้นแพร่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร.....	77
4.8	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในสารละลายโลหะผสมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1, 2, 4, 7 และ 12.....	78
4.9	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเมื่อเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 1, 2, 4, 7 และ 12 ที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า.....	81
4.10	การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1, 2, 4, 7 และ 12.....	82
4.11	กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1, 2, 4, 7 และ 12.....	84

ภาพที่	หน้า
4.12 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยมีปริมาณโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 20, 30, 40, 50 และ 60 โดยน้ำหนัก.....	85
4.13 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้น โดยมีปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ 20, ร้อยละ 30, ร้อยละ 40, ร้อยละ 50 และ ร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า	86
4.14 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้น โดยมีปริมาณโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 20, ร้อยละ 40, ร้อยละ 50 และ ร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก.....	89
4.15 กราฟโพราไลเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่มีปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ 20, 30, 40, 50 และ 60 โดยน้ำหนัก.....	90
4.16 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่เตรียมขึ้นบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลไฟวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ซึ่งอิมิตด้วยแก๊สออกซิเจน ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 500, 1000, 1500, 2000 และ 2500 รอบต่อนาที.....	92
ก.1 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นในช่วงที่เกิดการควบคุมแบบผสม.....	103
ก.2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ.....	104
ค.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี.....	106

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

เนื่องจากเชื้อเพลิงประเภทน้ำมันและถ่านหินเป็นทรัพยากรธรรมชาติมีอยู่อย่างจำกัดซึ่งเมื่อใช้แล้วก็จะหมดไป ดังนั้นเมื่อความต้องการในการใช้พลังงานในปัจจุบันเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการศึกษาค้นคว้าหาแหล่งพลังงานรูปแบบใหม่ที่มีปริมาณมากพอมาทดแทนซึ่งจะต้องมีความปลอดภัย ความสะดวก ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และควรจะให้พลังงานสูง เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) พลังงานจากชีวมวล (Biomass) รวมถึงเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปพลังงานที่มีประสิทธิภาพ เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นอุปกรณ์แปรรูปพลังงานที่ให้ประสิทธิภาพสูง ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิด ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจค้นคว้าวิจัยอย่างแพร่หลาย

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลหรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจพัฒนาอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการใช้งานในอุปกรณ์และเครื่องใช้ไฟฟ้าขนาดเล็ก สามารถเริ่มทำงานได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์เพราะมีอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง นอกจากนี้เซลล์ชนิดนี้ยังมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (Power density) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ [1-2] เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ในการเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าและความร้อนได้โดยตรง โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้เช่นเดียวกับกระบวนการผลิตพลังงานแบบดั้งเดิม จึงทำให้การผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปพลังงานสูงกว่ากระบวนการดั้งเดิม

อย่างไรก็ตามการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นแหล่งให้พลังงานในปัจจุบันยังไม่แพร่หลายมากนัก เนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตสูงและมีการสูญเสียเกิดขึ้นในเซลล์ค่อนข้างมาก เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแคโทดเกิดขึ้นได้ช้าจึงต้องทำการแก้ไขด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น แต่แพลทินัมมีราคาแพงและยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศ จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาวิจัยการใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม เพื่อให้ต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงมีราคาถูกลงโดยยังคงประสิทธิภาพทัดเทียมกับโลหะแพลทินัม

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำโลหะผสมมาใช้ในขั้วแคโทด พบว่าโลหะผสมสามารถลดปริมาณการใช้โลหะแพลทินัมลงได้ แต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมด้วยวิธีดั้งเดิม เช่น การเผาที่อุณหภูมิสูงหรือการทำให้ชุ่ม (Impregnation) ก็ยังประสบกับอุปสรรคที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอนุภาคขนาดใหญ่จึงทำให้มีความว่องไวต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการล่อผลึก (Seeding technique) ควบคู่กับการทำให้ชุ่ม ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำให้การก่อตัวของผลึกเกิดได้ไวและส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กในระดับ 2-3 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน [3]

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มด้วยเทคนิคการแพร่ซึมร่วมกับการล่อผลึก
2. ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมและทดสอบประสิทธิภาพภายในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว
3. ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีประสิทธิภาพทัดเทียมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมสำหรับเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยอาศัยกระบวนการร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมต่อไป

## 1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าเอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมด้วยวิธีการแพร่ซึมร่วมกับการล่อผลึกโดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่
  - การล่อผลึกและไม่ล่อผลึก

- การปรับผิวของตัวรองรับด้วยกรดที่ค่าความเข้มข้นต่างๆ
  - ความเป็นกรด-เบสในสารละลาย
  - ปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ
3. วิเคราะห์สัณฐานและเคมีวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เช่น องค์ประกอบและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างและระดับความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ลักษณะและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา
  4. ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น โพลาริเซชันและไซคลิกโวลแทมเมตรี
  5. ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี
  6. วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง
  7. เขียนวิทยานิพนธ์



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง [4]

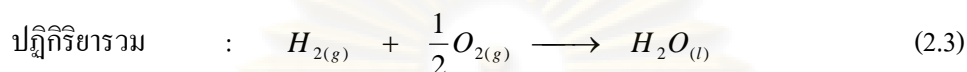
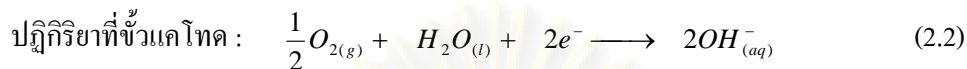
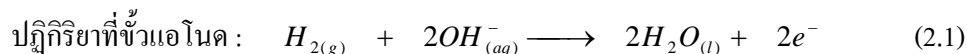
เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) เป็นอุปกรณ์แปรรูปพลังงานโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ในการเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าและความร้อนได้โดยตรงโดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ เซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ โดยที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ส่วนที่ขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนกับโปรตอนและอิเล็กตรอนได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและความร้อน ซึ่งไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ การค้นพบเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้นในปี 1893 โดยศาสตราจารย์คริสเตียน เฟรเดอริก โชนบาย (Christian Friedrich Schoenbein) ได้ค้นพบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน โดยมีสารพาประจุ (electrolyte) คือกรดซัลฟิวริกและมีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และในปีเดียวกันนั้นเอง เซอร์วิลเลียม โกรฟ (William Grove) ได้ค้นพบเซลล์เชื้อเพลิงครั้งแรกซึ่งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่สามารถทำงานได้ง่าย เรียกเซลล์ชนิดนี้ว่า เซลล์กัลวานิก (galvanic cell)

การจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การจำแนกตามชนิดของแก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์ การจำแนกตามช่วงของอุณหภูมิ แต่ในปัจจุบันนิยมแบ่งเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของสารพาประจุ

#### 2.2 ชนิดและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [4]

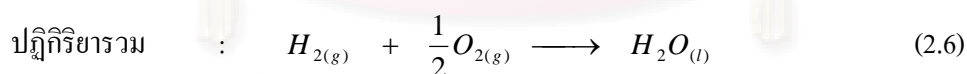
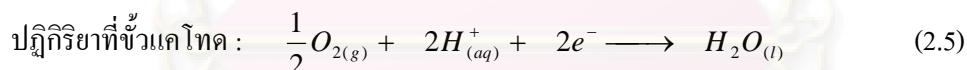
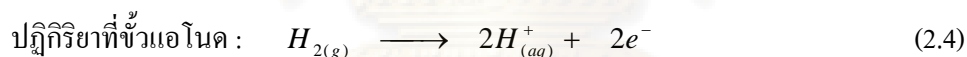
##### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel cell, AFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่มีการสร้างขึ้น โดยใช้สารพาประจุคือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว เนื่องจากมีสมบัติในการพาประจุได้สูงที่สุดในบรรดาสารไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์ และใช้แก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากระบบไวต่อการปนเปื้อนมาก ทำให้ระบบนี้มีราคาสูง การใช้งานจึงจำกัดอยู่ในงานด้านอวกาศ อุณหภูมิการทำงานจะอยู่ในช่วง 60-120 องศาเซลเซียส โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้ คือ



### 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) สามารถทนต่อแก๊สเจือปนได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ แต่ก็ยังใช้เชื้อเพลิงและตัวออกซิเจนชนิดเดียวกัน และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารพาประจุ อุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง 170-200 องศาเซลเซียส และเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานในช่วงอุณหภูมิสูงจึงทำให้ต้องใช้เวลานานในการเริ่มดำเนินงาน และเกิดปัญหาการกัดกร่อนในเซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะต่อการนำมาใช้งานในสถานีไฟฟ้าขนาดเล็กโดยในปัจจุบันได้มีการใช้งานในเชิงพาณิชย์ มีขนาดกำลังไฟฟ้าประมาณ 200 กิโลวัตต์ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ

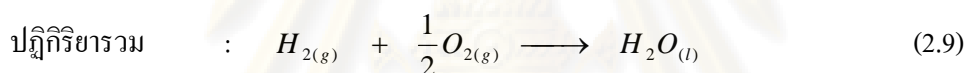
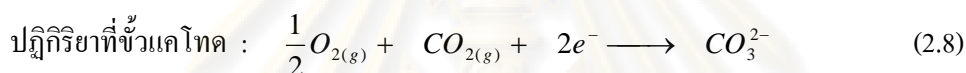
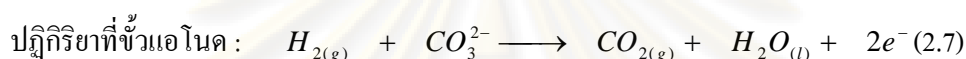


### 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้พอลิเมอร์เมมเบรนเป็นสารพาประจุ ดังนั้นจึงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับของเหลวจากสารพาประจุที่กัดกร่อน ในปัจจุบันได้มีบริษัทผลิตรถยนต์นำมาใช้เป็นรถต้นแบบ สำหรับรายละเอียดเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะอธิบายในหัวข้อต่อไป

### 2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอมเหลว

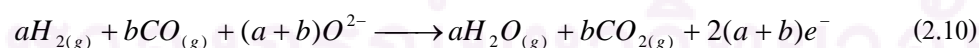
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) เป็นเซลล์ที่ใช้สารพาประจุพาพวกเกลือคาร์บอเนตหลอมของโซเดียมและโปแตสเซียมบนตัวรองรับลิเทียมอะลูมิเนียม มีอุณหภูมิการทำงานอยู่ที่ประมาณ 500-650 องศาเซลเซียส ดังนั้นปัญหาจากการกัดกร่อนจึงมีความสำคัญมาก เนื่องจากการใช้งานที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นิยมใช้ในโรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ เนื่องจากสามารถให้กำลังไฟฟ้าได้ในระดับเมกะวัตต์ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



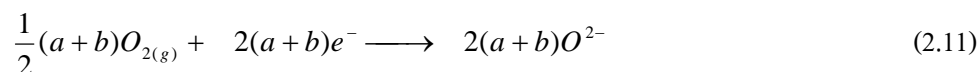
### 2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกชนิดที่เหมาะสมการนำมาใช้เป็นสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ ใช้สารเซรามิกเป็นสารพาประจุ ซึ่งสารที่ใช้มากที่สุดคือ สารประกอบเซอร์โคเนียออกไซด์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิในช่วง 650-1000 องศาเซลเซียส ดังนั้นสารไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้และออกซิเจนในอากาศสามารถนำมาใช้เป็นออกซิแคนต์ได้ ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือสามารถนำไอน้ำอุณหภูมิสูงที่เป็นผลผลิตของกระบวนการนี้ ไปใช้ป้อนกังหันไอน้ำต่อได้ ทำให้ประสิทธิภาพของระบบเพิ่มขึ้นอย่างมาก ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ

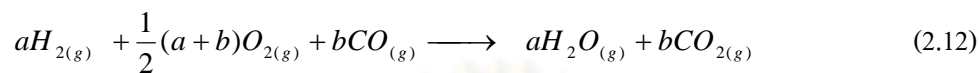
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด :



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด :



ปฏิกิริยารวม :



ซึ่งการเปรียบเทียบลักษณะการทำงานและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบลักษณะการทำงานและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [4]

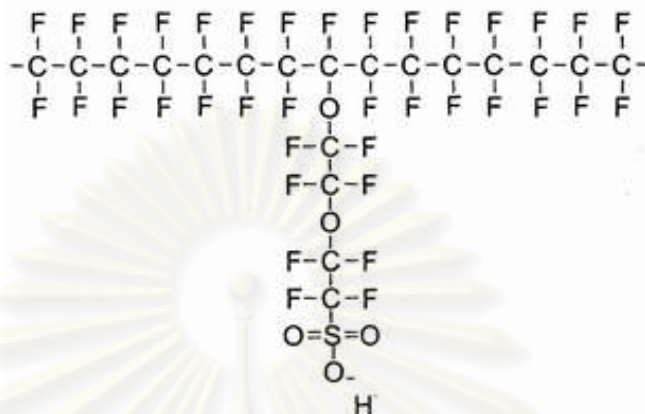
ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ไอออน ที่ เคลื่อนที่	อุณหภูมิใน การใช้งาน (องศาเซลเซียส)	ลักษณะการใช้งาน
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์	OH <sup>-</sup>	60-120	ใช้ในงานด้านอวกาศ
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก	H <sup>+</sup>	170-200	สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าขนาด 200 กิโลวัตต์
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวอีเอ็ม	H <sup>+</sup>	50-100	เหมาะสำหรับยานพาหนะ และ อุปกรณ์พกพาต่างๆ
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเด หลอมเหลว	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	500-650	เหมาะสำหรับสถานีไฟฟ้าขนาดกลาง ถึงขนาดใหญ่
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง	O <sup>2-</sup>	650-1000	เหมาะสำหรับระบบทุกขนาด

### 2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวอีเอ็ม [5-6]

โครงสร้างหลักของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวอีเอ็ม แบ่งออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ ได้แก่ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ขั้วไฟฟ้า และตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

#### 2.3.1 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

เยื่อแผ่นเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวอีเอ็ม เพราะเป็นส่วนที่มีการเคลื่อนที่ของไอออนต่างๆ ภายในจะประกอบไปด้วยโครงร่างของพอลิเมอร์จึงทำให้มีลักษณะคล้ายพลาสติก เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) และฟลูออโรเอทิลีน (Fluoroethylene) ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน [6]

จากโครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีนจะเห็นว่าส่วนของเทฟลอนซึ่งเป็นส่วนไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอน ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงทำให้พอลิเมอร์มีความทนทานต่อสารเคมี และเมื่อเกิดการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในขณะที่ส่วนโมเลกุลของกรดซัลโฟนิกที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่  $\text{SO}_3^-$  ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่ดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ซัลโฟเนตกับโปรตอนอ่อน จึงทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ในเยื่อแผ่นได้

สมบัติที่เหมาะสมของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ คือ ทนทานต่อสารเคมี ทนทานต่อปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน รีดักชัน และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) มีความแข็งแรงเชิงกลสามารถทนต่อแรงกดอัดได้ สามารถดูดซึมน้ำได้ สามารถนำโปรตอนได้ดี แต่มีการนำอิเล็กตรอนต่ำ ขอมให้แก๊สซึมผ่านได้น้อย มีขนาดที่แน่นอน ไม่เปลี่ยนรูปร่างเมื่ออุณหภูมิสูง มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ แต่ต้องอุ้มน้ำได้ดี มีค่าการถ่ายเทไอออนบวก (Cation) สูง พื้นผิวของเยื่อแผ่นต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดี มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity) [4-5]

### 2.3.2 ขั้วไฟฟ้า [5-7]

ขั้วไฟฟ้า (Electrode) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์จะประกอบไปด้วยชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) โดยขั้วไฟฟ้าที่ดีต้องมีความต้านทานต่ำ (Low resistance) หรือมีความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าสูง (High conductivity) ต้องเป็นทางผ่านของส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และมีความพรุนสูง เนื่องจากความพรุนของขั้วไฟฟ้าจะ

ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา การเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- (1) แก๊สเคลื่อนที่จากชั้นการแพร่ไปยังบริเวณผิวหน้าสัมผัสระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและสารพาประจุ
- (2) ตัวเร่งปฏิกิริยาคูดซับแก๊สบนพื้นผิว โดยการดูดซับจะขึ้นอยู่กับขนาดพื้นที่ผิว (Specific surface area) และชนิดของแก๊สในการเกิดปฏิกิริยา
- (3) โมเลกุลของแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไปอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate)

ชั้นการแพร่เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) เพื่อเป็นทางผ่านเข้าออกของแก๊สเชื้อเพลิงและน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา [6] โดยทั่วไปมักทำมาจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) หรือนำมาทอเป็นผ้า เรียกว่า ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) โดยชั้นแพร่ของแก๊สมีหน้าที่ดังนี้

- (1) เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องการไหลของแก๊ส (Flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ติดกัน
- (2) เป็นเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส
- (3) เป็นตัวนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อจะได้ครบวงจรได้กระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง
- (4) ส่งผ่านความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เพื่อกำจัดออกจากเซลล์
- (5) เป็นตัวรองรับเชิงกล (Mechanical support) เพื่อป้องกันการซ้อนทับกันระหว่างขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนกับช่องการไหลของแก๊ส

อย่างไรก็ตามกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนที่นำมาใช้จะต้องมีการปรับสภาพเพื่อให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น เช่น เพิ่มการจัดการน้ำให้กับขั้วไฟฟ้า ทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมบริเวณขั้วไฟฟ้า

ส่วนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชั้นที่มีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิปกติแก๊สเชื้อเพลิงหรือไฮโดรเจนจะไม่เกิดการแตกตัวเป็นประจุเนื่องจากโมเลกุลมีความเสถียรมาก จำเป็นจะต้องมีตัวกระตุ้นเพื่อให้เกิดการแตกตัว เช่น การเพิ่มอุณหภูมิหรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดพลังงานกระตุ้น (Activation Energy,  $E_a$ ) ซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยม

ใช้เป็นโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือ นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่มมากที่สุด คือ แพลทินัม

### 2.3.2.1 ประเภทของขั้วไฟฟ้า

#### 1. ขั้วไฟฟ้าแบบพรุน

ขั้วไฟฟ้าแบบพรุน (Porous Electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ยอมให้แก๊สแพร่ผ่าน สามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ดี และมีความพรุนสูง ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้จะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาในบริเวณที่เป็นส่วนที่ว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ข้อดีของขั้วไฟฟ้าแบบพรุนคือมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าร้อยละ 90 และจะเกิดได้ดีมากขึ้นหากเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โปรตอนบางและพื้นผิวของเยื่อแผ่นมีความขรุขระ โดยมากเยื่อแผ่นที่ใช้กับขั้วไฟฟ้าชนิดนี้มักมีความหนาอยู่ในช่วง 10-100 มิลลิ

#### 2. ขั้วไฟฟ้าแบบโลหะพรุน

ขั้วไฟฟ้าแบบโลหะพรุน (Porous Metal Electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดจากการเผาผงโลหะให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ โดยผงโลหะเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้จะทนต่อการกัดกร่อนได้ดี ในขณะที่ขนาดรูพรุนของขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและกระบวนการผลิต

### 2.3.2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า [8]

การเตรียมขั้วไฟฟ้ามีด้วยกันหลายวิธีขึ้น เช่น การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) การเคลือบไอเคมี (Chemical Vapor deposition) หรือ การพิมพ์หรือการระบาย (Printing or brushing) การสเปรย์ (Spray) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แตกต่างกันออกไป โดยลักษณะการเตรียมและองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมจะมีผลต่อสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ได้ เช่น ความหนาความพรุน การนำกระแสไฟฟ้า และความต้านทาน ซึ่งสมบัติดังกล่าวล้วนมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

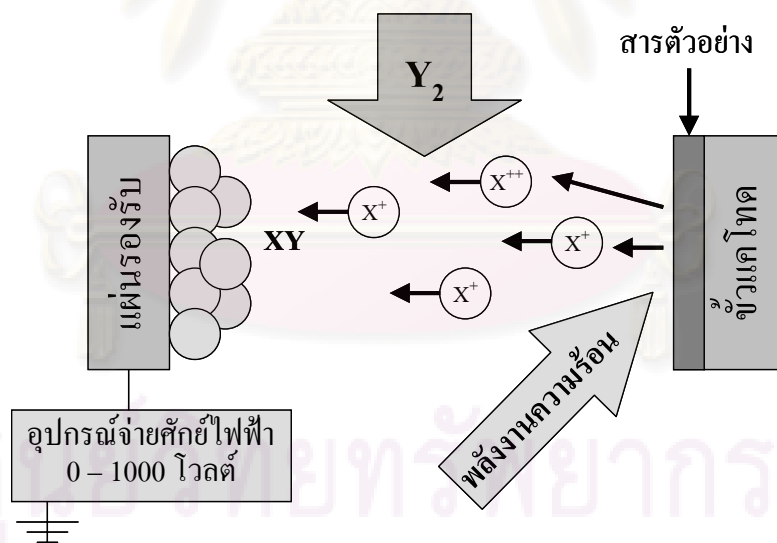
#### (ก) การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) อาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า คือการทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานซึ่งในที่นี้คือ กระจกคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอน โดยจุ่มกระจกคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนลงในสารละลายซึ่งมักจะเป็นสารละลายของโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน โลหะที่พอกพูนควรจับบนขั้วไฟฟ้า (ตัวรองรับคาร์บอน) ได้แน่นและเรียบสม่ำเสมอ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่มีโลหะพอกพูนอยู่ไปล้างให้ปราศจากไอออน

ต่างๆ ทำให้แห้ง และซังน้ำหนัก เมื่อการพอกพูนของโลหะบนขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในภาวะที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรจะลดลงจนเป็นศูนย์หรือมีค่าคงที่ที่น้อยมาก แม้ยังคงให้พลังงานแก่เซลล์ปฏิกิริยาหรือการไหลของกระแสไฟฟ้าย่อมไม่เกิดขึ้นอีก ซึ่งควรต้องนำขั้วไฟฟ้าที่มีการพอกพูนของโลหะออกจากวงจรของเซลล์ก่อนนำแหล่งพลังงานไฟฟ้าออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผกผันกลับของปฏิกิริยาซึ่งทำให้สารที่จับกับขั้วไฟฟ้าละลายกลับไปในสารละลาย [9]

#### (ข) การเคลือบไอเคมี (Chemical vapor deposition)

เทคนิคการเคลือบไอเคมี (Chemical vapor deposition) เป็นการให้ความร้อนกับของสารผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเคมีอื่นๆ เพื่อทำให้เกิดการแตกตัวของไอสารเคมี ในขณะที่เทคนิคนี้หากมีการใช้พลาสมาช่วยทำให้ไอเคมีแตกตัว จะเรียกว่า PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) แผ่นรองรับจะป้อนกระแสไฟฟ้าเพื่อเหนี่ยวนำประจุของไอที่เกิดขึ้นไปเคลือบบนพื้นผิว ขั้นตอนการเตรียม โดยวิธีเคลือบไอเคมีแสดงดังรูปที่ 2.2 [10]



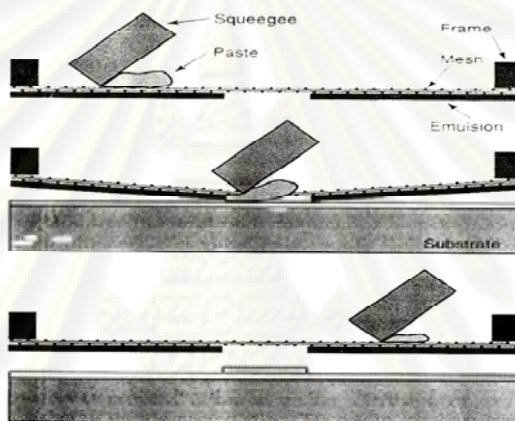
รูปที่ 2.2 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการเคลือบไอเคมี [10]

#### (ค) การพิมพ์หรือการระบาย [8]

ปัจจัยสำคัญในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพิมพ์หรือการระบายคือสารผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายรวมทั้งสารเคมีอื่นๆ จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง มีความหนืดที่เหมาะสมต่อการพิมพ์หรือการระบาย จากนั้นจึงนำสารผสมไประบายบนแผ่นรองรับ



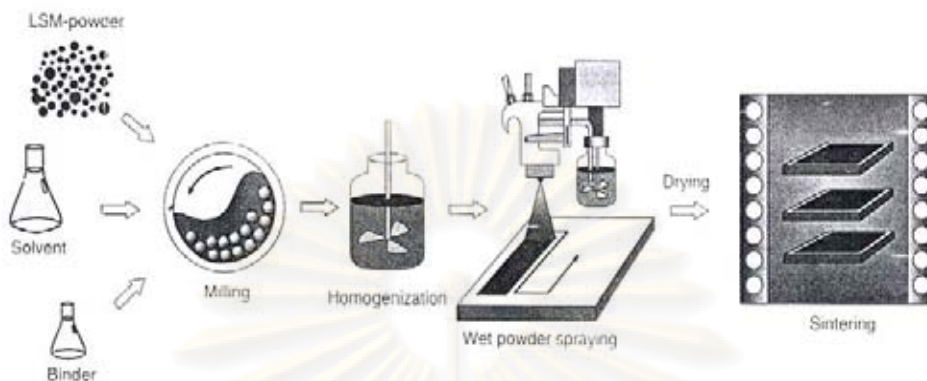
ด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ กระดาษคาร์บอน ฝ้ายคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับขั้วไฟฟ้าจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการประกบขั้วไฟฟ้าเข้ากับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอน โดยมีขั้นตอนการเตรียมแสดงดังในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์หรือการระบาย [8]

#### (ง) การฟ้นละออง

สารละลายที่ใช้ในกระบวนการฟ้นละอองนี้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีความละเอียดและผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกันกับสารละลาย แต่ต้องมีความหนืดที่ต่ำกว่าการพิมพ์หรือการระบาย สำหรับแผ่นรองรับที่ใช้ อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอน ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการสเปรย์แสดงในรูปที่ 2.4 เริ่มจากการนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น แล้วนำไปพ่นบนตัวรองรับ ระหว่างการพ่นจะเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับ หลังจากนั้นจึงนำไปประเหยให้แห้ง



รูปที่ 2.4 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการผงละออง [8]

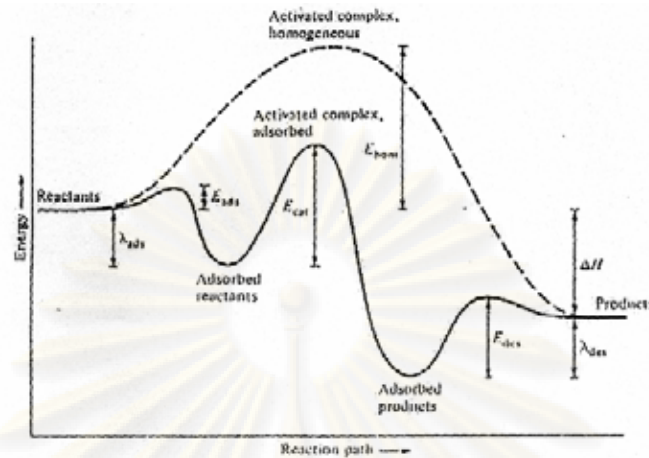
### 2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยาแม้ว่าอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงทำหน้าที่ 3 แบบคือ ดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Active surface area)

ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำให้ขั้นตอนของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่จะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา นั่นคือเปลี่ยนแปลงเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาไปในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ และเมื่อเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยลงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.5 เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

### 2.3.3.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภท คือ

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็น โมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสถียรภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูงและไวต่อปฏิกิริยาโดยเฉพาะปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งระบบปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อดีคือสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ แต่มีข้อเสียคือการแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะที่แตกต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง

### 2.3.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา [11-13]

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาด และปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ และระดับการกระจายตัวของโลหะในกรณีที่มีการฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีรูพรุนมากขึ้น โดยสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากถึง 1,500 ตารางเมตรต่อกรัม อย่างไรก็ตามมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่สามารถพัฒนาให้มีรูพรุนได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Non-porous solids) วิธีการเพิ่มพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำได้โดยการบดของแข็งที่ไม่มีรูพรุนนั้นให้มีขนาดเล็กลงและฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (Supporter) ซึ่งจะทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเหล่านั้น

(ก) พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะขึ้นกับขนาดและลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิว โดยพื้นที่ผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักจะเรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) แต่ในความเป็นจริงแล้วอนุภาคของของแข็งมักจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ บางอนุภาคก็มีลักษณะที่ไม่เป็นทรงกลม หรืออาจจะมีรูพรุนอยู่ภายใน ดังนั้นการหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method) โดยวิธีแรกเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับของโมเลกุล (หรืออะตอม) ของแก๊สที่ใช้เป็นตัวดูดซับ โดยทั่วไปนิยมเรียกวิธีการหาพื้นที่ผิวแบบนี้ว่า วิธี BET (Brunauer Emmett Teller method) ส่วนวิธีที่สองเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้ทำได้ง่ายแต่ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่ากับวิธีการดูดซับ

(ข) ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถหาได้อย่างคร่าวๆ โดยการต้มตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักในขณะที่แช่อยู่ในของเหลว เช่น น้ำ หลังจากที่อยู่อากาศภายในรูพรุนถูกแทนที่ด้วยของเหลวแล้วตัวอย่างจะถูกทำให้แห้งเฉพาะที่ผิว (Superficially dried) และนำไปชั่งน้ำหนักเมื่อหารน้ำหนักส่วนที่เพิ่มขึ้นด้วยความหนาแน่นของของเหลวนั้นก็จะได้ทราบปริมาตรของรูพรุน แต่วิธีนี้ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่าใดนัก วิธีที่ถูกต้องแม่นยำกว่าคือ วิธีฮีเลียม-ปรอท (Helium-mercury method) ซึ่งวิธีการนี้จะวัดปริมาตรของฮีเลียมซึ่งถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะนำเอา

สีเลียมออกจากระบบ และวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอีกครั้งเนื่องจากปรอทจะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะบรรยากาศได้ในขณะที่สีเลียมสามารถแพร่เข้าไปได้ ดังนั้นปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้นั้นจะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรในส่วนที่เป็นของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างระหว่างปริมาตรทั้งสองจะเท่ากับปริมาตรของช่องว่างหรือรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ (2.13)

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.13)$$

เมื่อ $\varepsilon_p$ คือ	สัดส่วนช่องว่างในอนุภาค
$V_p$ คือ	ปริมาตรของรูพรุนในอนุภาค
$V_T$ คือ	ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค

(ค) การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนเท่านั้นแต่จะขึ้นอยู่กับรัศมีของรูพรุนด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องการทราบการกระจายตัวของรูพรุนตามขนาดของรูพรุนต่างๆ ซึ่งเป็นเรื่องที่ยากเพราะว่าช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและโดยปกติมักจะเชื่อมต่อกัน ประเภทของรูพรุนบนตัวรองรับขนาดของรูพรุนสามารถแบ่งออกได้ดังนี้

1. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้จะส่งผลทำให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านจากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว เรียกรูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่า 50 นาโนเมตร นี้ว่า Macropore
2. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร เรียกว่า Mesopores
3. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร เรียกว่า Micropores
4. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร ซึ่งจะมีความใกล้เคียงกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของสารเรียกรูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ว่า Sub-micropores

สำหรับการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้โดยมีวิธีการวัดทั้งหมด 2 วิธี ดังนี้

**วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration)** ซึ่งหลักการของวิธีนี้คือเนื่องจากปรอทมีแรงตึงผิวมากจึงไม่ทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปียกดังนั้นถ้าต้องการที่จะทำให้ปรอทไหลเข้า

สู่ภายในของรูพรุนได้จะต้องการใช้ความดันในการอัด ซึ่งความดันที่ต้องใช้นี้จะขึ้นอยู่กับขนาดรัศมีของรูพรุน ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กก็จะต้องใช้แรงดันมาก ในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่จะใช้ความดันน้อยกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากแรงดึงดูดผิวของปรอท ซึ่งแรงในส่วนนี้จะต้านทานการไหลของปรอทเข้าสู่รูพรุน

**วิธีการคายไนโตรเจน (Nitrogen-desorption)** โดยวิธีนี้มีหลักการ คือ ทำการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำอย่างต่อเนื่องจากความดันต่ำจนกระทั่งความดันสูงขึ้นเรื่อยๆ โมเลกุลของไนโตรเจนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวโดยการเรียงซ้อนกันมากขึ้น จนกระทั่งเต็มรูพรุน และเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนภายในรูพรุน เมื่อรูพรุนทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบรรจุด้วยไนโตรเจนที่ควบแน่นแล้ว จะค่อยๆ ลดความดันลงเป็นช่วงๆ ทำให้ไนโตรเจนเกิดการระเหย โดยไนโตรเจนจะเริ่มระเหยออกจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่สุดก่อน และตามด้วยการระเหยจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กลงมาด้วยเหตุนี้ และวัดการคายไนโตรเจนที่อัตราส่วนความดันไอค่าต่างๆ ซึ่งทำให้สามารถทราบค่าปริมาตรของรูพรุนที่รัศมีต่างๆ นั้นได้

(ง) ระดับการกระจายตัวของโลหะ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยากว่าคือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ไม่เพียงแต่จำนวนพื้นที่ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลทำให้อะตอมที่ส่วนมุมและขอบของอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังอาจเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยาเนื่องจากผลของอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับนั้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะฉาบบนตัวรองรับส่วนใหญ่จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร ดังนั้นวิธีที่เหมาะสมในการหาระดับการกระจายตัวคือ วิธีการดูดซับแก๊ส โดยวิธีนี้เป็นวิธีหาระดับการกระจายตัวของโลหะ โดยการวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับและให้ 1 อะตอมที่ผิวโลหะสามารถดูดซับโมเลกุล (อะตอม) ของแก๊สได้ 1 โมเลกุล (อะตอม)

### 2.3.3.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ

1. องค์ประกอบที่ว่องไวซึ่งทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา (Active component) หรือเป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยา

2. ตัวรองรับหรือตัวพามักเป็นวัสดุที่มีความเอื่อยสำหรับการกระจายตัวขององค์ประกอบที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา สมบัติที่สำคัญของตัวรองรับคือ การมีพื้นที่ผิวสูง โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับมีดังต่อไปนี้
  - มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
  - มีเสถียรภาพหรือทนต่อภาวะต่าง ๆ ได้ในระหว่างทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
  - มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสูง
  - มีราคาถูกลง ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา หากนำไปสู่การประยุกต์ใช้จริงก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง
3. โพรโมเตอร์ (Promoter) เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ปฏิกิริยาที่ต้องการจะไม่เกิดบนพื้นผิวของโพรโมเตอร์ แต่จะทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ส่วนใหญ่จะใส่โพรโมเตอร์ในปริมาณน้อย

#### 2.2.3.4 การเตรียมผลึกที่ว่องไว [14]

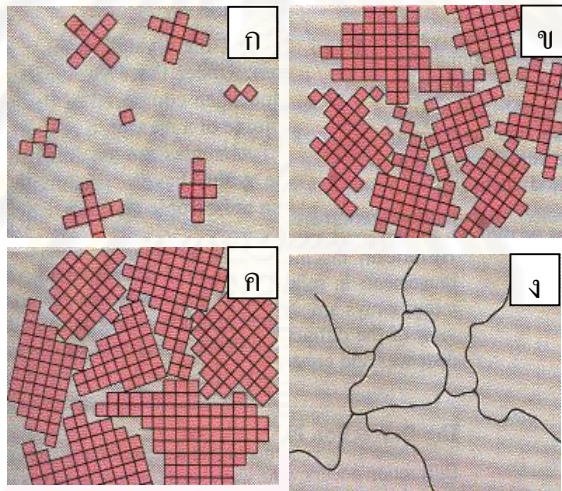
ปฏิกิริยาต่างๆ บนของแข็งซึ่งส่วนมากจะเป็นโลหะเกิดจากผลึกที่ว่องไวของของแข็งชนิดนั้นๆ ดังนั้นขั้นตอนการเตรียมผลึกจึงเป็นอีกขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญ เพื่อเป็นพื้นฐานของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งต่างๆ

##### (ก) การเกิดผลึก (Crystallization)

ผลึกคือ การเกาะเกี่ยวของโมเลกุลอย่างเป็นระบบ เกิดเป็นโครงสร้างที่มีความแน่นอนและมีรูปแบบซ้ำกันแผ่ขยายออกไปในเนื้อที่สามมิติ โดยทั่วไปสารที่เป็นของเหลวจะเกิดผลึกได้เมื่ออยู่ภายใต้กระบวนการแข็งตัว (Solidification) ที่ทุกอะตอมในของแข็งมีความพอดีที่จะอยู่โครงสร้างผลึก (Unit cell) เดียวกัน โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับเคมีของของเหลว สภาวะแวดล้อมขณะเกิดการแข็งตัวและความดันของกระบวนการ โดยทั่วไปการแข็งตัวของโลหะหรือโลหะผสมสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนดังนี้ คือ

- การเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) ซึ่งเป็นขั้นตอนของการเกิดนิวคลีไอ (Nuclei) ที่อยู่ในตัวโลหะที่หลอมเหลว ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ก)

- การเติบโตของนิวคลีไอไปเป็นผลึกและเกิดเป็น โครงสร้างของเกรน (Grains) โดยนิวคลีไอเล็กๆ ในโลหะที่หลอมเหลวจะค่อยๆ เติบโตขึ้นเป็นผลึกจนกระทั่งผลึกเหล่านี้จะก่อตัวกันเป็นโครงสร้างของเกรน บริเวณที่สัมผัสระหว่างเกรนจะถูกเรียกว่า ขอบเขตของเกรน (Grain boundaries) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ง) รูปร่างลักษณะของแต่ละเกรนที่เกิดขึ้นหลังจากกระบวนการแข็งตัวจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ หลายประการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความแตกต่างของอุณหภูมิ (Thermal Gradient)



รูปที่ 2.6 สถานะต่างๆ ของการแข็งตัวของโลหะ (ก) การเกิดนิวคลีไอ (ข) และ (ค) การโตขึ้นของนิวคลีไอเป็นผลึก (ง) การเชื่อมต่อกันของผลึกเกิดเป็นเกรนและมีเส้นแบ่งบริเวณของเกรน [15]

(ข) การโตขึ้นของผลึกในโลหะและการเกิดโครงสร้างของเกรน

หลังจากที่เกิดนิวคลีไอที่เสถียรขึ้นในกระบวนการแข็งตัวของโลหะแล้ว นิวคลีไอจะโตขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งได้เป็นผลึก โดยอะตอมภายในผลึกจะจัดเรียงตัวเป็นระเบียบอย่างสม่ำเสมอ แต่ทิศทางของผลึกจะแตกต่างกันไปเมื่อการแข็งตัวของโลหะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ แต่ละผลึกจะสัมผัสกัน ในทิศทางที่ต่างกัน โลหะที่ประกอบด้วยผลึกจำนวนมากนี้เรียกว่าโลหะหลายผลึก (Polycrystalline metal)

จำนวนของนิวคลีไอที่อยู่ในโครงสร้างของโลหะจะมีผลต่อโครงสร้างของเกรน กล่าวคือ ถ้าจำนวนนิวคลีไอที่เกิดขึ้นมีจำนวนน้อย จะทำให้ได้โครงสร้างของเกรนที่มีความหยาบและขนาดใหญ่ (Coarse grain) แต่ถ้ามีจำนวนนิวคลีไอที่เกิดขึ้นมากจะทำให้ได้โครงสร้างของเกรนที่ละเอียด



จำนวนนิวคลีโอไที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับอัตราเร็วในการเย็นตัวของสารอย่างมาก กล่าวคือ ถ้าทำให้โลหะเย็นตัวอย่างรวดเร็วจะมีผลทำให้เกิดนิวคลีโอไจำนวนมากและได้เกรนที่มีขนาดละเอียด ในทางตรงข้ามถ้าทำให้เย็นตัวอย่างช้าๆ จะทำให้เกิดนิวคลีโอไอน้อย และมีขนาดที่ใหญ่กว่า

นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อการเกิดจำนวนของนิวคลีโอไอ เช่น การมีสิ่งแปลกปลอม การกวนโลหะ และการหล่อผลึกหรือการเติม Grain refiner

#### (ค) สารละลายของแข็งโลหะ

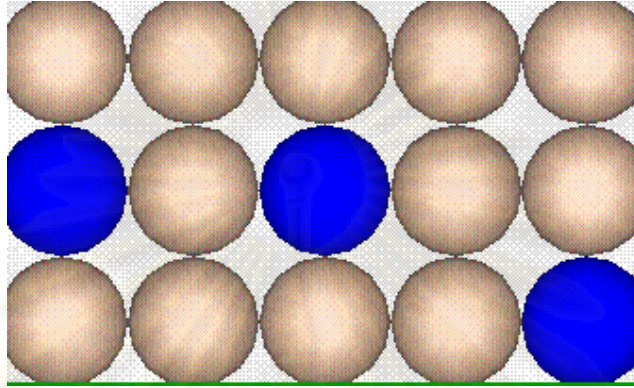
โลหะที่ใช้กันโดยทั่วไปในปัจจุบันนี้ ส่วนน้อยที่จะเป็นโลหะบริสุทธิ์ ตัวอย่างเช่น ทองแดงที่มีความบริสุทธิ์สูงร้อยละ 99.99 จะถูกนำมาใช้เป็นลวดตัวนำสำหรับงานทางด้าน อิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีมาก หรือโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ต่างๆ เพื่อต้องการความว่องไว (Activity) ในการเร่งปฏิกิริยามากๆ แต่โดยส่วนใหญ่แล้ว มักจะเป็นโลหะที่มีโลหะหรือโลหะผสมอยู่ เพื่อให้โลหะผสมนั้นมีคุณภาพที่พิเศษมากขึ้น เช่น ทำให้แข็งแรง ไม่เกิดสนิม ขยายตัวน้อยและทนทานต่อการกัดกร่อน เป็นต้น

โลหะผสมหรืออัลลอยด์ (Alloy) เป็นของผสมของโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป หรืออาจเป็นโลหะผสมกับอโลหะ โลหะผสมอาจมีลักษณะที่ค่อนข้างธรรมดา เช่น ทองเหลือง (Brass) ซึ่งประกอบด้วยโลหะ 2 ชนิด คือ ทองแดงร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก และสังกะสีร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก หรือโลหะผสมที่ค่อนข้างซับซ้อน เช่น โลหะผสม Superalloy Inconel 718 ที่มีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบหลักซึ่งถูกใช้เป็นส่วนหนึ่งในเครื่องยนต์เจ็ท (Jet engine) จะมีธาตุที่เป็นส่วนประกอบมากถึง 10 ชนิด โลหะผสมจัดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) คือ ของแข็งที่อะตอมของธาตุตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปกระจายตัวอยู่ในโครงสร้างเดียวกัน มี 2 แบบ คือ

- สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution) เกิดจากอะตอมของธาตุ 2 ชนิด คือ อะตอมของตัวถูกละลาย (Solute atoms) และอะตอมของตัวทำละลาย (Solvent atom) โดยอะตอมของตัวถูกละลายสามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลายในโครงสร้างผลึกได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึกของโลหะชนิดนี้จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่อาจเกิดการเสียรูปไปบ้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีขนาดของอะตอมที่แตกต่างกัน โดยภาวะที่อะตอมหนึ่งจะเข้าไปแทนที่อีกอะตอมหนึ่งได้ จะต้องมิลักษณะดังนี้คือ

1. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมทั้งสองจะต้องไม่ต่างกันเกินร้อยละ 15
2. โครงสร้างผลึกของธาตุทั้งสองจะต้องเหมือนกัน
3. ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี หรือสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบ จะต้องต่างกันไม่มากนัก มิฉะนั้นจะเกิดสารประกอบไม่ได้

#### 4. จะต้องมามีค่าเวเลนซ์เท่ากัน

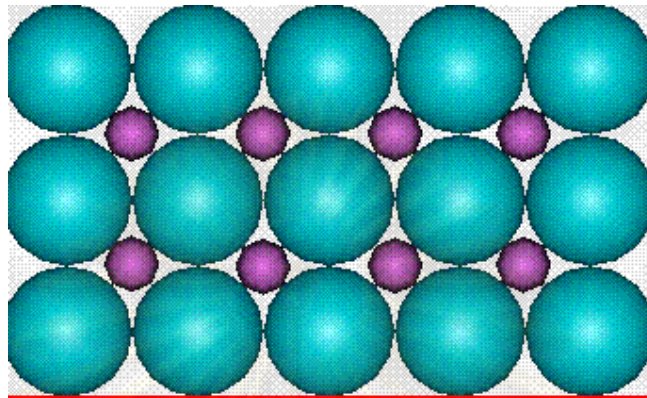


รูปที่ 2.7 สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (วงกลมสีเข้มกับสีอ่อนแสดงอะตอมของธาตุต่างกัน) [16]

หากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมของธาตุทั้งสองที่เป็นส่วนประกอบในสารละลายของแข็งแตกต่างกันก็จะทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเสียรูป เนื่องจากแลตทิซของอะตอมสามารถยืดหรือหดได้ในปริมาณที่จำกัด ดังนั้นความแตกต่างของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมจึงถูกจำกัดไว้เพียงค่าหนึ่งเพื่อที่จะรักษาสภาพโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็งได้เหมือนเดิม โดยหากความแตกต่างของเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมมากกว่าร้อยละ 15 แล้ว ความสามารถในการเกิดเป็นโลหะผสมก็จะเกิดได้ยาก

- สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (Interstitial solid solution) เป็นสารละลายที่เกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมของตัวถูกละลายเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายหรือ Parent atoms ช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายนี้ถูกเรียกว่า ซอก (Interstices) สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อขนาดอะตอมของตัวทำละลายมีขนาดอะตอมใหญ่กว่าขนาดของตัวถูกละลาย

ตัวอย่างอะตอมของเซลล์แทรกที่สำคัญ คือ อะตอมของคาร์บอนในเหล็กที่มีโครงสร้างแบบ FCC ซึ่งจะอยู่ตัวที่อุณหภูมิระหว่าง 912-1394 องศาเซลเซียส อะตอมของคาร์บอนจะเข้าไปแทรกในช่องว่างระหว่างอะตอมของเหล็กได้สูงสุดร้อยละ 2.08 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 1148 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก [17]

(ง) รูปแบบของผลึก [18]

สารแต่ละชนิด ย่อมก่อให้เกิดผลึกที่แตกต่างกันซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของสารนั้นๆ เนื่องจากพันธะระหว่างสารแต่ละชนิดแตกต่างกัน ส่งผลให้การจับตัวกันเป็นรูปทรงต่างๆ แตกต่างกัน แต่สารบางชนิดก็สามารถให้ผลึกในรูปแบบแตกต่างกันได้ แม้จะเป็นสารชนิดเดียวกัน

ในปัจจุบันได้มีการจำแนกรูปแบบของผลึก (Point group) ออกเป็น 32 รูปแบบ และหากจำแนกตามการจัดเรียงตัวของแลตทิซ (Bravais lattice) จะจำแนกได้เป็น 14 รูปแบบ อย่างไรก็ตาม ทุกๆ รูปแบบจะมาจากระบบความยาวและตำแหน่งของแกนผลึก 7 ระบบ ดังนี้

**รูปทรงสมมาตร (Isometric or Cubic structure)**

ทรงสมมาตรเป็นรูปแบบที่เกิดจากการที่แกนทั้ง 3 แกนตั้งฉากและตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน และมีขนาดความยาวเท่ากันทุกประการ ทำให้ผลึกมีสมบัติที่แข็ง แต่เปราะ แตกหักได้ง่ายเช่น โลหะแพลทินัม

**รูปทรงสี่มุม (Tetragonal structure)**

ทรงสี่มุมเกิดจากการที่แกนทั้ง 3 แกนตัดกึ่งกลางและตั้งฉากซึ่งกันและกัน และต้องมีแกน 2 แกนที่มีความยาวเท่ากันด้วย เช่น เซอร์คอน ( $ZrSiO_4$ )

**รูปทรงมุมฉาก (Orthorhombic structure)**

ทรงมุมฉากเกิดจากแกนทั้ง 3 แกนตั้งฉากและตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน โดยที่แกนทั้ง 3 แกนมีขนาดไม่เท่ากัน ตัวอย่างแร่ที่มีผลึกชนิดนี้ได้แก่แบไรต์ ( $BaSO_4$ )

### รูปทรงขนมเปียกปูน (Monoclinic structure)

เป็นรูปทรงที่แกนทั้ง 3 แกนมีขนาดไม่เท่ากันแต่ตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน โดยที่ 2 แกนจะทำมุมไม่ตั้งฉากกัน แต่ทั้ง 2 แกนนี้จะตั้งฉากกับอีกหนึ่งแกนที่เหลือ ตัวอย่างผลึกที่มีระบบของผลึกแบบนี้คือยิบซั่ม ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

### รูปทรงอสมมาตร (Triclinic structure)

รูปทรงนี้เกิดจากแกน 3 แกนที่ตัดกึ่งกลางซึ่งกันและกัน แต่ไม่มีเส้นใดที่ตั้งฉากกันเลย

### รูปทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal structure)

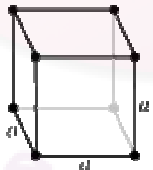
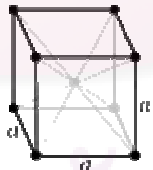
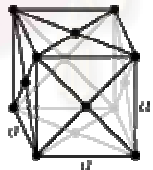
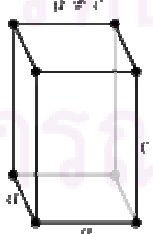
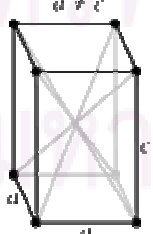
รูปทรงนี้มีแกนทั้งสิ้น 4 แกน สามแกนอยู่ในระนาบเดียวกัน ทำมุม 60 องศาซึ่งกันและกัน แบ่งเป็น 6 ส่วนเท่าๆ กัน และอีกแกนที่เหลือตั้งฉากกับระนาบของ 3 แกนแรก แบ่งเป็นสองส่วนเท่า ๆ กัน เช่น โลหะโคบอลต์

### รูปทรงสามมุม (Trigonal or Rhombohedral structure)

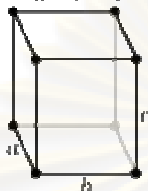
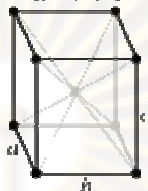
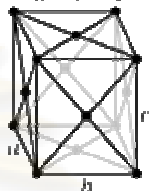
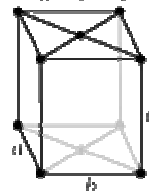
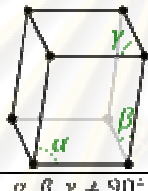
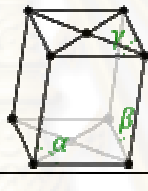
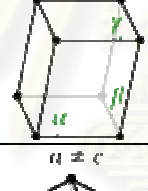
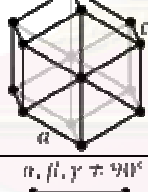
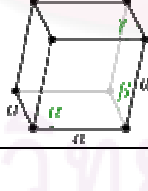
มีรูปร่างคล้ายทรงสมมาตรแต่ขนาดของมุม 3 มุม ไม่เท่ากับ 90 องศา โดยที่แกนทั้ง 3 แกนจะทำมุมไม่ตั้งฉากกัน

สำหรับโครงสร้างของผลึกทั้ง 7 ระบบ จะพบมาเป็นหน่วยย่อย 14 รูปแบบดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างผลึกตามการจัดเรียงตัวของแลตทิซ [18]

ระบบผลึก	รูปแบบผลึก		
	Simple	Body-centered	Face-centered
รูปทรงสมมาตร			
รูปทรงสี่มุม			

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างผลึกตามการจัดเรียงตัวของแลตทิซ (ต่อ)

ระบบผลึก	รูปแบบผลึก			
	Simple	Body-centered	Face-centered	Base-centered
รูปทรงมุมฉาก	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
	Simple	Centered		
รูปทรงขนานแปดเหลี่ยม	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
รูปทรงอสมมาตร	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
รูปทรงหกเหลี่ยม	$a \neq c$ 			
รูปทรงสามมุม	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			

### 2.2.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [11,19-20]

การเตรียมสารตั้งต้นและพื้นที่ที่มีความว่องไว มีหลายวิธีได้แก่

(ก) วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ในวิธีนี้สารละลายของเกลือโลหะในน้ำจะสัมผัสกับสารละลายของแอลคาไลน์แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งสามารถเปลี่ยนเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้ให้กลายเป็นออกไซด์ได้โดยการเผาเกลือของโลหะที่นำมาใช้ ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้น

ควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี โดยเกลือที่ใช้กันมากคือเกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูก เกลือที่ใช้รองลงไปคือเกลือของกรดอินทรีย์ เช่น เกลือออกซาเลตและเกลือฟอร์มเมต การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมขึ้น โดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกมา ซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์นั้นเมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา

จุดเด่นของวิธีนี้คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีการกระจายตัวของพื้นที่ที่มีความว่องไวอย่างสม่ำเสมอในระดับโมเลกุลแต่จะมีพื้นที่ที่มีความว่องไวบางส่วนฝังอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ซึ่งเป็นการสูญเปล่า วิธีการนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือโลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้หากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารว่องไวตั้งแต่ 2 ชนิด ขึ้นไป สิ่งที่ต้องระวังในการเตรียมคือ เกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนที่แตกต่างกันซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา การควบคุมการตกตะกอนทำได้โดยการเลือกใช้เกลือที่เหมาะสมปรับค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิของสารละลาย

#### (ข) วิธีโซล-เจล (Sol-gel) [20]

โซล คือ การกระจายอนุภาคของแข็ง (ขนาดประมาณ 0.1-1) ไมโครเมตรโดยของเหลว โดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นแบบบราวน์เนียนเท่านั้น

เจล คือ ลักษณะที่ของเหลวและของแข็งกระจายตัวเข้าหากัน แสดงให้เห็นว่าของเหลวแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของของแข็ง

โดยกระบวนการทั่วไปของการเตรียมโซล-เจล ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนได้แก่

- การทำให้อนุภาคของคอลลอยด์กระจายตัวในของเหลว คือ การเกิดโซล
- การตกตะกอนของโซลเพื่อการเคลือบลงบนตัวรองรับโดยการสเปรย์ การแช่ หรือการกวาด
- อนุภาคในโซลถูกทำให้เกิดปฏิกิริยาจากการเตรียมพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการกำจัดองค์ประกอบบางตัว เพื่อให้เกิดเสถียรภาพและการเกิดของเจลในลักษณะที่เป็นโครงข่าย
- ขั้นตอนสุดท้ายใช้ความร้อนในการบำบัดโดยการไพโรไลส์ ยังคงเหลือส่วนที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ และเกิดเป็นรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือผลึกที่ผ่านการเคลือบแล้ว

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโซล-เจลมีข้อดี คือ ช่วยให้ส่วนของสารว่องไวและตัวรองรับเกาะกันได้ดีซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาและป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัวของส่วนโลหะ

ซึ่งเป็นสารว่องไว ได้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังช่วยในการกระจายตัวของส่วนที่เป็นสารว่องไวในตัวรองรับอีกด้วย

(ค) วิธีแพร่ซึม (Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ให้ผลที่ดีที่สุดเช่นกัน วิธีการเตรียมคือนำเอาตัวรองรับซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารว่องไวละลายอยู่ วิธีการนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธี ชนิดเปียก (Wet impregnation) และ ชนิดแห้ง (Incipient wetness)

ในวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชนิดเปียกนั้น ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่เหมาะสมที่มีสารละลายว่องไวละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารว่องไวตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยนี้อาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายไปพร้อมๆ กัน จากนั้นเมื่อนำไปผ่านการเผาก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ต้องการ ข้อดีของวิธีนี้คือตัวรองรับแต่ละตัวจะได้สารว่องไวอย่างสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันของเกลือโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกลือที่ตกตะกอนบนตัวรองรับมักจะแตกต่างกันไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้อาจเกิดการละลายของตัวรองรับขึ้นได้

การควบคุมที่ดีกว่าทำได้โดยการใช้วิธีแพร่ซึมแบบแห้ง ซึ่งในที่นี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารว่องไวในปริมาณที่เหมาะสมลงบนตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย สิ่งที่เราควรระวังในที่นี้คือ ความสม่ำเสมอที่จะได้ ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดีเพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลาย จากนั้นก็จะปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในตัวรองรับ ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอ ก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง

ตัวรองรับที่เป็นสารประกอบออกไซด์บางชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์หลายชนิดที่มีชั้นของออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว บนพื้นผิวสามารถเปียกน้ำได้ ทำให้เกิดแรงแคปิลารีที่จะดึงน้ำเข้าสู่รูพรุน แม้ว่ารูพรุนนั้นจะเป็นรูปลายตัน แต่ปริมาณสารละลายที่เข้าไปได้ก็สามารถที่จะเข้าไปเกือบเต็มรูพรุน การละลายของแก๊สในสารละลายก็มีส่วนในการซึมเข้าไปของสารละลายด้วย ในกรณีของตัวรองรับที่ไม่เปียกน้ำหรือไม่มีออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว เช่น คาร์บอนที่มีความเป็นแกรไฟต์สูงอาจต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แทนการใช้น้ำหรือใช้สุญญากาศช่วย

## ซึ่งขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

### 1. การอบแห้ง

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้การควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวได้ ถ้าหากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆ กลือของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากรูพรุน แต่ถ้าหากการใช้สารว่องไวมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมาก เพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น

### 2. การเผาให้เป็นเถ้า

การเผาให้เป็นเถ้า (Calcination) เป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารว่องไวให้อยู่ในรูปของออกไซด์ นอกจากนี้เป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานในรูปแบบของโลหะมักจะเตรียมขึ้นในสภาพนี้ก่อน เพราะสภาพออกไซด์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำในขณะที่สภาพที่เป็นโลหะจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศสูง ดังนั้นการเผาให้เป็นเถ้าจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความปลอดภัยในการขนย้ายและบรรจุ

ในระหว่างการเผาให้เป็นเถ้าจะมีแก๊สหลายชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวของรีเอเจนต์ที่ใช้ในการเตรียม เช่น การเกิดกรดไฮโดรคลอริกจากเกลือคลอไรด์ หรือไนเตรต ซึ่งแก๊สเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน การระบายอากาศและออกแบบระบบปล่อยแก๊สที่ถูกต้องจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย

### 3. การรีดิวซ์

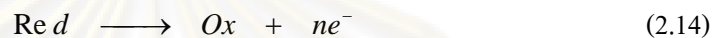
การรีดิวซ์ (Reduction) เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารว่องไวจากออกไซด์เป็นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้จะทำเฉพาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดิวซ์มักจะทำในสถานที่ใช้งาน แก๊สที่นิยมใช้คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติแล้วต้องการให้อุณหภูมิการรีดิวซ์ต่ำสุดเท่าที่จะทำได้ เพื่อลดการเกิดหลอมรวมตัว (Sintering) และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวของโลหะมากที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนั้นจะทำการขึ้นรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เรียบร้อยแล้วจึงค่อยทำการรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะก่อนนำมาใช้งาน เหตุผลที่ต้องทำเช่นนี้เพราะความปลอดภัยในการขนส่งและการจัดเก็บ ทั้งนี้เพราะโลหะเกือบทุกชนิดสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ การรีดิวซ์ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์อาจรีดิวซ์ออกได้ยากกว่าออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาให้เป็นไอออนของโลหะที่เติมเข้าไปอาจไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ที่รีดิวซ์ได้ยากขึ้น



ในบางกรณีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอาจใช้สารเคมีในการรีดิวซ์ ทำให้เกิดเนื้อโลหะลงบนตัวรองรับโดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ได้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา โลหะในรูปของประจุจะรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically reduction) แสดงดังสมการที่ (2.14) และ (2.15) ในระบบปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นอย่างสัมพันธ์กันทางเคมีไฟฟ้า

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



ที่ภาวะคงตัวอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองจะเท่ากัน และผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (Equilibrium potential) ระหว่างโลหะกับสารรีดิวซ์จะแสดงถึงค่าความต่างศักย์รวม (Mixed potential) นั่นเอง

เนื่องจากการใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นจึงมีปัจจัยหลายอย่างๆ ที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ดังนี้

1. องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยองค์ประกอบที่สำคัญต่างๆ นั่นคือ โลหะที่ต้องการเตรียม และสารรีดิวซ์ โดยโลหะนั้นควรเป็นโลหะที่สามารถเตรียมในรูปสารละลายได้ดี มีความเสถียรและสามารถถูกรีดิวซ์ได้โดยง่าย ซึ่งโลหะที่ใช้อาจอยู่ในรูปของเกลือหรือสารประกอบ สำหรับสารรีดิวซ์จะกล่าวในหัวข้อต่อไป นอกจากนี้ อาจมีการเติมสารอื่นๆ เพื่อช่วยยับยั้งการตกตะกอน เพิ่มความเสถียรให้กับระบบหรือสารที่มีสมบัติเฉพาะอื่นๆ ก็ได้

2. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา บอกถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุดสำหรับผิวหน้าชิ้นงานที่มีความเป็นฉนวนจนเริ่มเกิดปฏิกิริยาโดยสัมพันธ์กับความเสถียรของสารละลาย ถ้าความเสถียรของสารละลายต่ำ การเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มขึ้นได้ง่ายแม้ผิวหน้าชิ้นงานจะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผิวชิ้นงานจะนิยมใช้เป็นโลหะชนิดต่างๆ และใช้โลหะมีตระกูล เช่น แพลเลเดียมที่มีปริมาณ 0.03-0.05 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นตัวกระตุ้น ซึ่งแพลเลเดียมจะมีความเหมาะสมสำหรับการเตรียมโลหะนิกเกิลและทองแดงบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นฉนวน

แต่ถ้าใช้เงินเป็นตัวกระตุ้นจะเหมาะสำหรับการเตรียมโลหะทองแดงเท่านั้นและควรมีปริมาณอย่างน้อย 0.4 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร

3. สารรีดิวซ์ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของประจุของโลหะในสารละลาย ควรจะมีความรุนแรงและจำเพาะเจาะจงต่อปฏิกิริยานั้นๆ อีกทั้งยังต้องมีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดี ไม่ก่อให้เกิดพิษหรือแก๊สพิษ ปริมาณของสารรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นอกจากนี้การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องพอกพูนและสารรีดิวซ์ ดังแสดงในสมการที่ (2.16)

$$\Delta E = E_{Me} - E_{Red} \quad (2.16)$$

เมื่อ  $E_{Me}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย  
 $E_{Red}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

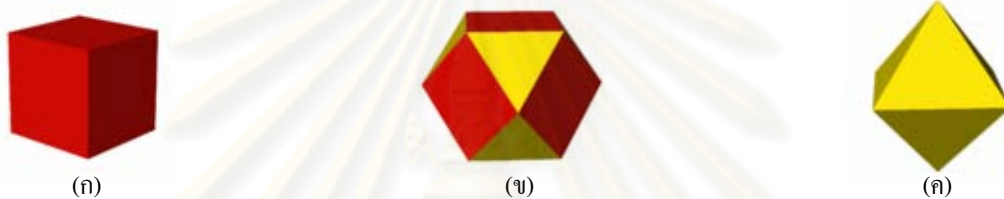
การใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปแบบอัตโนมัติ และนอกจากนี้ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์นั้นส่วนหนึ่งเป็นผลจากค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ซึ่งจะช่วยให้สารรีดิวซ์แตกตัวได้ดี นอกจากนี้การใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังมีข้อดีต่างๆ คือ ช่วยให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้า สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวนและกึ่งตัวนำได้ ชั้นโลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน และความหนาของชั้นโลหะจะขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย การยึดเกาะของชั้นโลหะที่พอกพูนได้กับผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง และมีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน

แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารรีดิวซ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีข้อเสียอยู่ที่ต้องเลือกสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยา อีกทั้งการควบคุมปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ยังทำได้ยาก สารรีดิวซ์ต่างๆ ที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติของสารรีดิวซ์ [21]

สารรีดิวซ์	จำนวนอิเล็กตรอนที่สามารถถ่ายโอนได้	ค่าศักย์ไฟฟ้าจากสมการรีดอกซ์ (โวลต์)
โซเดียมไฮโปฟอสเฟต	2	-1.40
ไฮดราซีน	4	-1.16
โคเมทิลเอมีนโบเรน	6	-1.20
ไดเอทิลเอมีนโบเรน	6	-1.10
โซเดียมโบโรไฮไดรด์	8	-1.20

เนื่องจากความว่องไวของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Structure-sensitive reaction) โดยทั่วไปการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยวิธีเพอร์ซิมจะได้โครงสร้างรูปแบบ FCC แต่โครงสร้างของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนคือ โครงสร้างแบบคิวบ์ออกตะฮีดรอล (Cuboctahedral structure) ซึ่งเป็น โครงสร้างผสมระหว่าง โครงสร้างทรงสมมาตรกับ โครงสร้างทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral structure) โดยเกิดจากทรงสมมาตรที่ถูกตัดมุมทั้ง 8 ด้าน จึงได้เป็น หน้าสามเหลี่ยม 8 หน้าและหน้าของทรงสมมาตรเดิมอีก 6 หน้า โครงสร้างทั้ง 2 แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของ (ก) ทรงสมมาตร (ข) ทรงคิวบ์ออกตะฮีดรอล (ค) ทรงเหลี่ยมแปดหน้า [22]

จากโครงสร้างดังกล่าว จึงทำให้เกิดระนาบผลึก (Crystallographic faces) แบบ [111] จำนวน 8 ระนาบ (ด้านสามเหลี่ยม) และแบบ [100] จำนวน 6 ระนาบ (ด้านสี่เหลี่ยม) ซึ่งแต่ละระนาบจะถูกเชื่อมเข้าด้วยกันโดยอะตอมที่อยู่บริเวณมุมและขอบ ซึ่งลักษณะการกระจายตัวของระนาบผลึกสามารถแสดงได้ 2 วิธีคือ

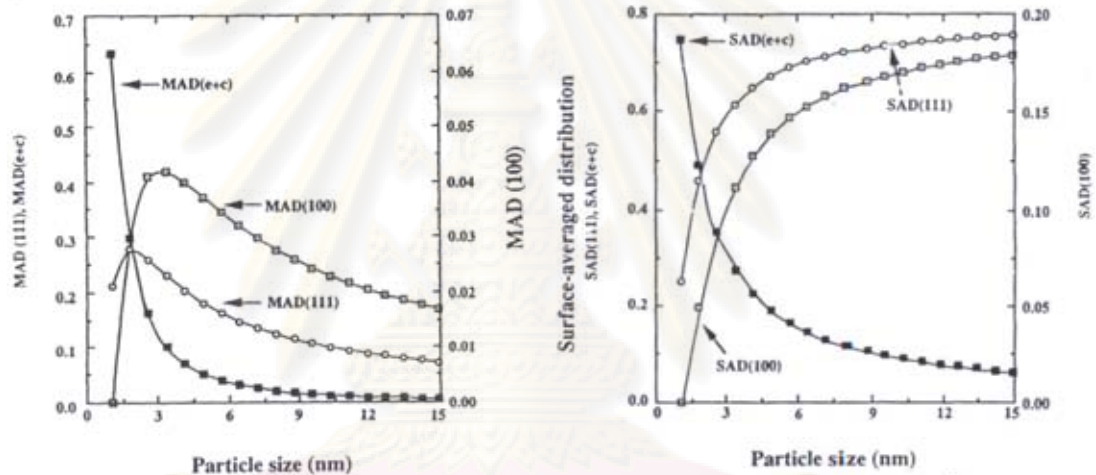
1. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายใน (Mass-averaged distribution, MAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.17) โดยที่  $N(t)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมภายในอนุภาค และ  $N(100)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่มีระนาบเป็นแบบ [100]

$$MAD(100) = \frac{N(100)}{N(t)} \quad (2.17)$$

2. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมที่พื้นผิว (Surface-averaged distribution, SAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.18) โดยที่  $N(s)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนั้นเอง

$$SAD(100) = \frac{N(100)}{N(s)} \quad (2.18)$$

จากกราฟการกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายในและการกระจายตัวเปรียบเทียบกับอะตอมที่พื้นผิวดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ก) และ 2.10 (ข) ตามลำดับ จะพบว่าอนุภาคของแพลทินัมที่มีขนาด 2 - 3 นาโนเมตรจะประกอบไปด้วยอะตอมที่มีระนาบผลึกแบบ [111] และ [100] เป็นจำนวนมาก ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะอยู่ที่ 2 - 3 นาโนเมตร



รูปที่ 2.10 (ก) การกระจายตัวโดยมวลเฉลี่ย และ (ข) การกระจายตัวโดยพื้นผิวเฉลี่ย [3]

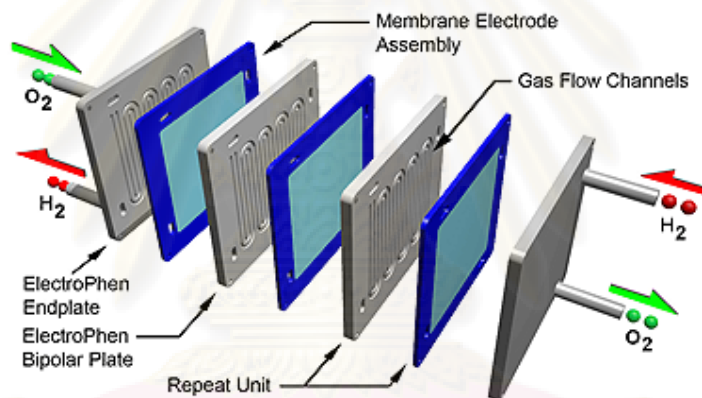
### 2.3.4 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า [5]

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate) เป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับหน่วยชั้นเซลล์เชื้อเพลิง (Stack cell) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ และเป็นช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) ช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส การระบายความร้อน และการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา ช่องทางการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า โดยรูปแบบของช่องทางการไหลคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง รูปแบบที่นิยมใช้ เช่น Serpentine, Parallel และ Spiral เป็นต้น วัสดุที่นิยมนำมาผลิตเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสม โลหะ เป็นต้น

### 2.3.5 ตัวประสาน [5]

ตัวประสาน (Seal) ทำขึ้นจากยางซิลิโคนมีหน้าที่เป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแอโนดให้ยึดติดกับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้า ทำนองเดียวกันยางซิลิโคนก็จะเป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแคโทดยึดติดกับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้า

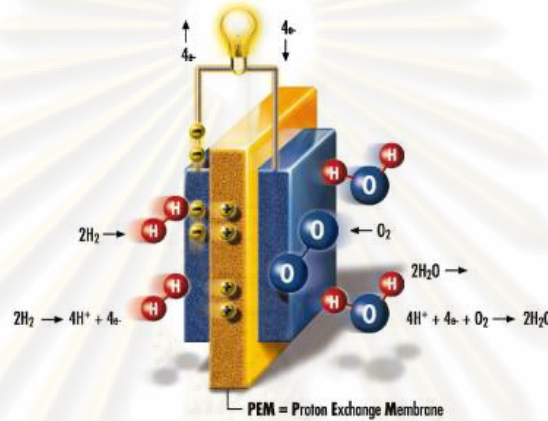
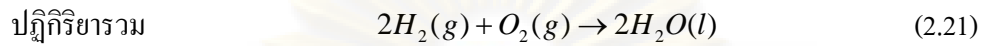
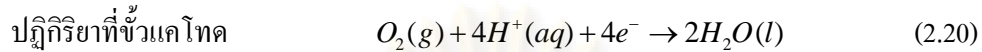
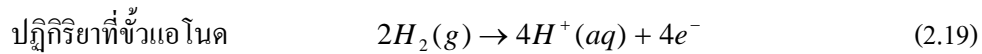
ในเซลล์เชื้อเพลิงแถวประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวหลายเซลล์ต่อกัน โดยมีแผ่นทำความเย็นอยู่ระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเป็นช่วง ๆ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวประกอบด้วยหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้าอยู่ตรงกลาง โดยมีตัวประสานประกอบทั้งสองด้านและมีแผ่นช่องทางการไหลประกอบอีกหนึ่งที่ปลายสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแถวจะถูกประกบด้วยแผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) เป็นแผ่นสุดท้ายดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [23]

### 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

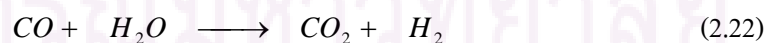
หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแสดงในรูปที่ 2.12 โดยแก๊สไฮโดรเจนจะเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ของไฮโดรเจนได้เป็นอิเล็กตรอนและโปรตอน ดังสมการที่ (2.19) อิเล็กตรอนที่ได้วิ่งผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอกมายังขั้วแคโทดทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า ในขณะที่เดียวกัน โปรตอนที่ได้จะแพร่ผ่านเมมเบรนไปยังขั้วแคโทด ที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ระหว่างโปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและความร้อน ดังสมการที่ (2.20) และได้ปฏิกิริยารวม แสดงดังสมการที่ (2.21)



รูปที่ 2.12 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพรีเอ็ม [24]

เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สอันตราย ติดไฟได้ง่าย ดังนั้นการนำไปประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์หรืออุปกรณ์พกพาต่างๆ จึงต้องมีการพัฒนากระบวนการผลิตหรือปรับปรุงการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนควบคู่การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่

1. การใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ น้ำ และแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
2. การใช้เครื่องแปรรูปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic converter) เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water-gas shift) ดังแสดงในสมการปฏิกิริยาที่ (2.22) จึงสามารถนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้ได้ตามต้องการ ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก็ถูกปล่อยสู่อากาศต่อไป



วิธีนี้นอกจากจะเพิ่มความปลอดภัยแล้วยังเป็นการประหยัดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสารอื่นๆมาเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้

3. การกักเก็บบนของแข็งต่างๆ เป็นกระบวนการบรรจุแก๊สให้เปรียบเสมือนอยู่ในรูปร่างของแข็ง เทคโนโลยีดังกล่าวสามารถช่วยลดพื้นที่การกักเก็บแก๊สได้มากกว่าเดิมสูงสุดถึง 5 เท่า [25] แบ่งออกได้เป็น 2 วิธีดังนี้
- การสร้างพันธะทางกายภาพกับพื้นผิว (Physisorption) ยิ่งพื้นที่ผิวมากก็ยิ่งเก็บไฮโดรเจนได้มาก ตัวอย่างของพื้นผิว เช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube) หรือ ซีโอไลต์ (zeolite)
  - การสร้างพันธะทางเคมีกับเนื้อโลหะ (Chemisorption) คล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ที่สามารถอัดประจุใหม่ได้ต่างๆ (Rechargeable battery) ได้แก่ สารจำพวกโลหะไฮไดรด์ (Metal hydride) ตัวอย่างเช่น แมกนีเซียม-นิกเกิล-ไฮไดรด์

## 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [26-29]

วิถีทางของการเกิดปฏิกิริยาแบ่งได้เป็น 2 วิถีทางคือ

1. การเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน (Direct four-electron pathway) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยวิถีทางนี้จะเป็นขั้นตอนที่แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์กลายเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) หรือน้ำ ดังแสดงในสมการที่ (2.23) และ (2.24) ซึ่งอาจปรากฏสารตัวกลางเปอร์ออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว แต่สารตัวกลางนี้จะไม่เปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์อยู่ในสารละลาย ในภาวะกรดและภาวะเบส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะต่างกันกล่าวคือ

ในภาวะเบส



ในภาวะกรด



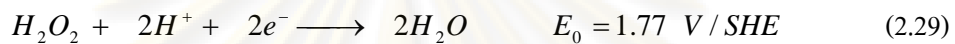
2. การเกิดปฏิกิริยาแบบ 2 อิเล็กตรอน (Two-electron pathway) เป็นการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ในสารละลาย เริ่มจากการเปลี่ยนแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นเปอร์ออกไซด์ ดังสมการที่ (2.25) และ (2.28) จากนั้นเปอร์ออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.26) และ (2.29) จะได้สมการรวมการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ดังสมการที่ (2.27) และ (2.30)

ในภาวะเบส





ในภาวะกรด



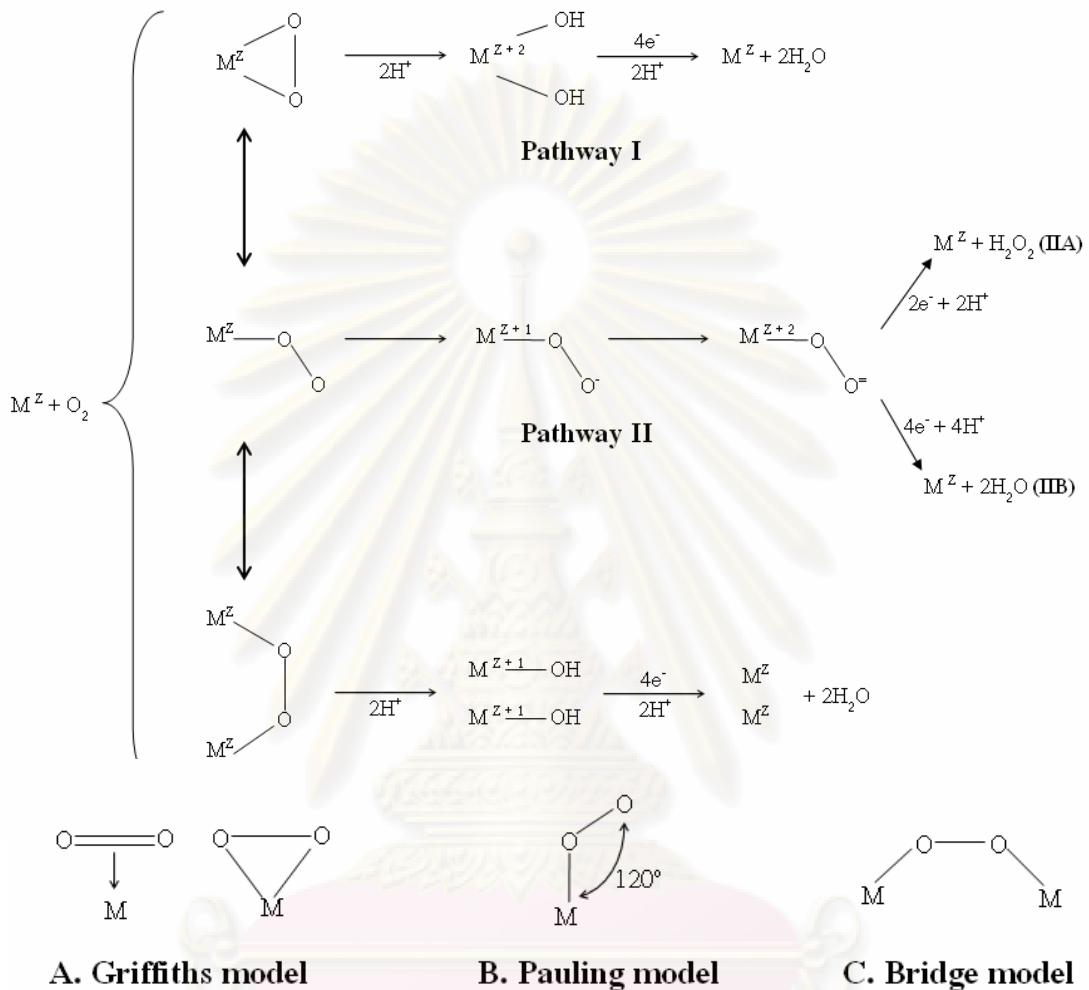
รูปที่ 2.13 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิธีทาง ดังนี้

1. วิธีทางที่ 1 (Pathway I) จากแบบจำลอง Griffiths แก๊สออกซิเจนจะสร้างพันธะกับโลหะแทรนซิชัน จากนั้นพันธะระหว่างแก๊สออกซิเจน (O-O) จะอ่อนแรงลงในขณะที่ความยาวพันธะเพิ่มมากขึ้นอันเป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโลหะ ส่งผลให้แก๊สออกซิเจนเกิดการแตกตัว ในขณะที่เดียวกันโปรตอนจะเข้ามาสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจน จากนั้นโลหะแทรนซิชันจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.31) เพื่อทำให้เกิดเป็นตำแหน่งที่ว่างไว้อีกครั้ง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิธีทางนี้จะประกอบไปด้วย สารประกอบของโคบอลต์(II) เหล็ก (II) และ เหล็ก (III) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบปิรามิดทรงสี่เหลี่ยม (Square pyramidal complexes of Co(II) Fe(II) และ Fe(III)) ไทโอสปินเนล (Thiospinels) และ ออกไซด์ของนิกเกิลที่โคปด้วยลิเทียม (Li-doped NiO)



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 2.13 แบบจำลองแสดงการดูดซับของออกซิเจนและวิถีทางการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [29]

2. วิถีทางที่ 2 (Pathway II) จากแบบจำลอง Pauling แก๊สออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับโลหะโดยหันปลายด้านใดด้านหนึ่งของโมเลกุลเข้าไปชนกับขั้วอิเล็กโตรด จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทประจุบางส่วน ในขณะเดียวกันคาดว่าจะมีการสร้างสารตัวกลางที่เป็นซูเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้น หลังเกิดการดูดซับของแก๊สออกซิเจนบนโลหะจะได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเป็นน้ำในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นแบบวิถีทางที่ใช้ 4 อิเล็กตรอน โดยตรง หรืออาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำในกรณีที่เป็นแบบวิถีทาง 2 อิเล็กตรอน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้จะ

ประกอบไปด้วยสารประกอบของโคบอลต์ (II) และเหล็ก (II) โครงสร้างเป็นแบบปิรามิดทรงสี่เหลี่ยม โลหะแทรนซิชันส่วนใหญ่ วัสดุที่เป็นคาร์บอน และ แกรไฟต์

3. วิถีทางที่ 3 (Pathway III) จากแบบจำลอง Bridge แก๊สออกซิเจนจะใช้อะตอมของโลหะสองตำแหน่งต่อการดูดซับแก๊สออกซิเจนหนึ่งตัว จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ คล้ายคลึงกับวิถีทางที่ 1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่จะเกิดวิถีทางนี้ได้แก่ แพลทินัม หรือโลหะแทรนซิชันอื่นๆ ที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงกับแพลทินัม (135 พิโคเมตร)

จากกลไกดังกล่าว จะสังเกตได้ว่าสารตัวกลางซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมีอยู่หลายชนิด จึงสามารถมีหลายกลไกในการเกิดปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลทำงานที่อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำมาก ดังนั้นปัญหาที่เกิดขึ้น คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิแดนซ์ค่อนข้างช้า ในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยาทั้งทางฝั่งแคโทดและแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกำลังได้รับการปรับปรุงประสิทธิภาพเนื่องจากราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมค่อนข้างสูง จึงส่งผลกระทบต่อราคาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเพื่อทดแทนแพลทินัม แต่พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยายังต่ำมากเมื่อเทียบกับแพลทินัมส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าโดยรวมของระบบต่ำลงซึ่งแสดงดังสมการที่ (2.32)

$$V = E - \frac{RT}{2\alpha F} \log j + \frac{RT}{2\alpha F} \log j_0 \quad (2.32)$$

เมื่อ	$V$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์
	$E$	คือ	ความต่างศักย์ขณะวงจรเปิดผันกลับได้
	$T$	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์
	$\alpha$	คือ	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ
	$R$	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส
	$F$	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์
	$j$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า
	$j_0$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน

จากสมการจะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะแปรผันตรงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยากว่าคือถ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้นก็จะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สูงขึ้นด้วย ตารางที่ 2.4 แสดงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ของปฏิกิริยาในเซลล์

เชื้อเพลิง จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดเดียวกันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนประมาณ  $10^5$  เท่า [30] และเมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนระหว่างโลหะผสมแพลทินัมและแพลทินัมบริสุทธิ์ดังแสดงในตารางที่ 2.4 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะผสมมีค่าสูงกว่าค่าดังกล่าวของแพลทินัมบริสุทธิ์เล็กน้อย ดังนั้นการใช้โลหะผสมในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงจึงได้รับความสนใจมากขึ้น นอกจากนี้การใช้โลหะผสมจะส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีต้นทุนในการผลิตต่ำลง

ตารางที่ 2.4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ) [31]

ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า	โลหะ	$\log j_0$	โลหะ	$\log j_0$
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Pt	-7.0	Pt-Cr	-6.01
	Ni	-7.45	Pt-Fe	-6.16
	Co	-6.62	Pt-Mn	-6.20
	Fe	-9.68	Pt-Co	-6.23
	Ir	-10.0	Pt-Ni	-6.31
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	Pd	1.0	W	-1.9
	Pt	0.9	Nb	-2.8
	Ir	0.3	Ti	-4.2
	Ni	-1.2	Cd	-6.6
	Au	-1.4	Pb	-8.0

## 2.6 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม [4]

### 2.6.1 กราฟโพลาริเซชัน

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้นๆ แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าลดลงไม่เท่ากับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีหรือที่ได้จากกระบวนการ การผันกลับได้ (Reversible process) ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะให้ค่าต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีประมาณ 1.229 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้กับวงจร

ภายนอกกับความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) การลดของความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพลลาไรเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลลาไรเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง ( $E_{cell}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.33)

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2.33)$$

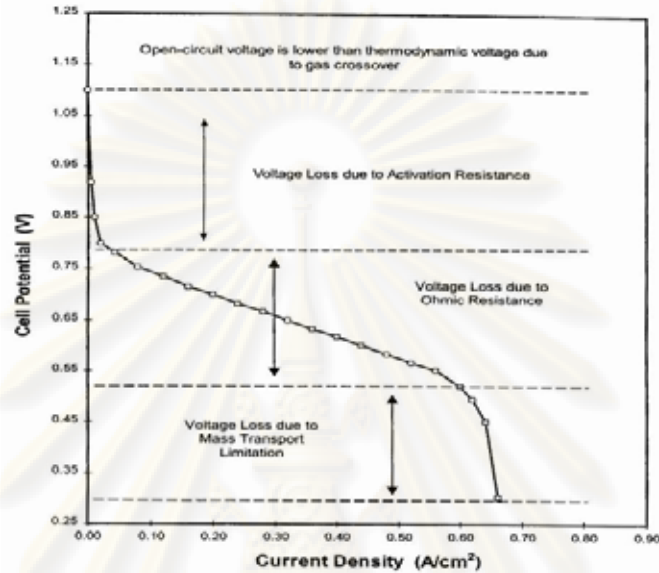
โดยที่  $E_{cell}^{\circ}$  คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์เมื่อเทียบขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)  
 $\eta_{act}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินจากปฏิกิริยาทางเคมีของทั้งขั้วแคโทดและแอโนด (โวลต์)  
 $\eta_{ohm}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความต้านทานที่ขั้วแอโนด (โวลต์)  
 $\eta_{conc}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความเข้มข้น (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลมาเขียนกราฟโพลลาไรเซชัน แสดงดังรูปที่ 2.13 จากรูปพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี โดยเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรรเปิด (Open-circuit potential) แต่จะมีค่าน้อยกว่าค่าทางทฤษฎีเนื่องจากเกิดการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Reactant cross over) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเมมเบรน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น เมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามฝั่งไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน ก็เกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกันส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current) [4] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจนก็จะเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าลดลง

การเกิดโพลลาไรเซชันขณะเกิดการดึงกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงมีความต่างศักย์คร่อมเซลล์ลดลง สามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลลาไรเซชันได้ 3 ช่วง ดังรูปที่ 2.14

1. โพลลาไรเซชันทางเคมี (Chemical polarization) หรือการสูญเสียจากการเกิดปฏิกิริยา (Activation losses) เป็นโพลลาไรเซชันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงเนื่องจากการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ทั้งนี้ปัจจัยต่างๆ ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง หากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลลาไรเซชันในทางเคมีมาก การลดค่าโพลลาไรเซชันทาง

เคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง หรือการเพิ่มความดัน



รูปที่ 2.14 โพลลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [32]

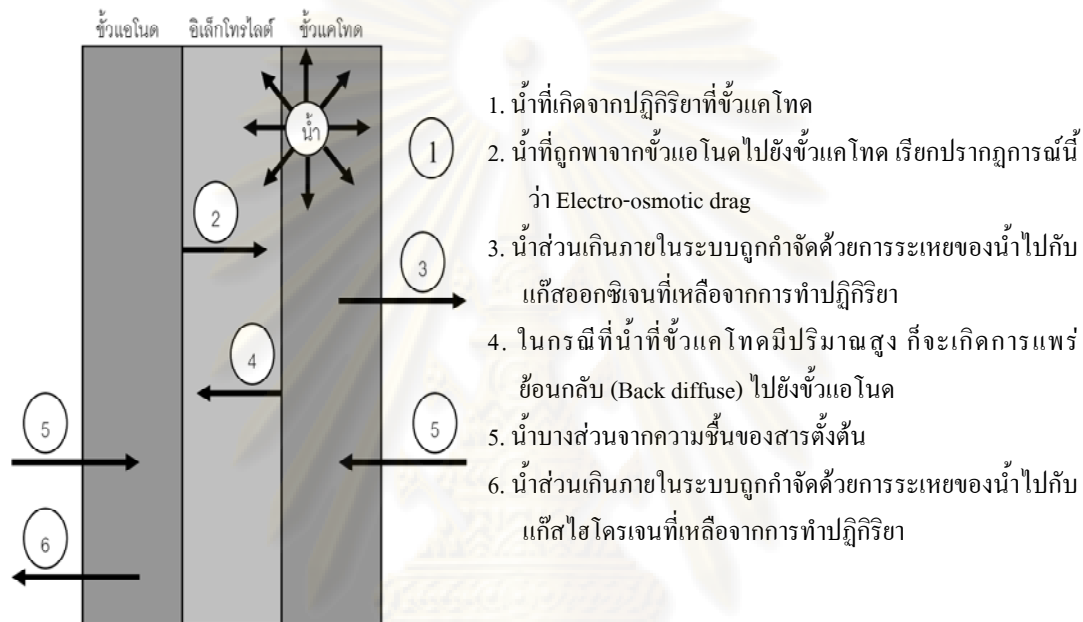
2. โพลลาไรเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization) หรือความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance) เกิดจากการต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนภายในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ความต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า และความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุ การลดโพลลาไรเซชันเนื่องจากความต้านทาน ทำได้โดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวสะสมกระแสไฟฟ้า ชั้นการแพร่และขั้วไฟฟ้าที่มีความต้านทานต่ำ นอกจากนี้การลดความหนาของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุ และขั้วไฟฟ้าเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอนและอิเล็กตรอน ก็เป็นอีกหนทางในการลดความต้านทานโอห์มมิกได้เช่นกัน

3. โพลลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization) หรือความต้านทานจากการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer resistance) เกิดจากเชื้อเพลิงถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลง เนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่างๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนิร์นสต์

## 2.6.2 ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

### 2.6.2.1 ปริมาณน้ำ [29]

ประสิทธิภาพในการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในเยื่อแผ่นดังแสดงในรูปที่ 2.15

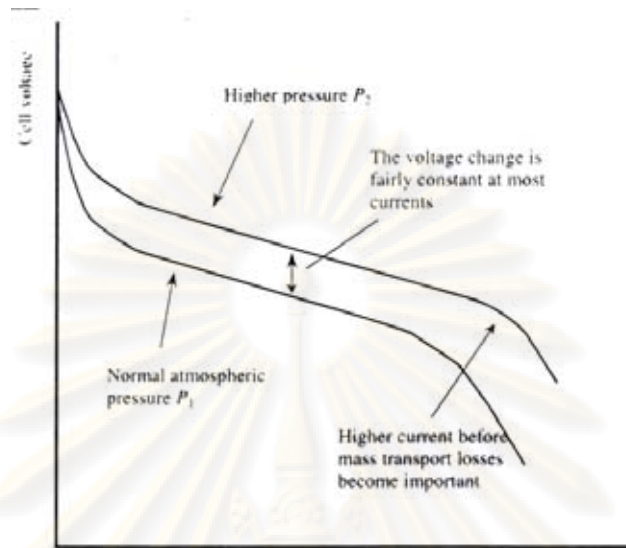


รูปที่ 2.15 ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ [6]

โดยการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามหากมีปริมาณของน้ำมากเกินไปที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะทำให้เกิดการอุดตันของรูพรุนบนขั้วไฟฟ้าทำให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

### 2.6.2.2 ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ [5-6,33]

แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ขนาดเล็กจะสามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศ แต่ในเซลล์เชื้อเพลิงขนาดใหญ่ที่มีขนาด 10 กิโลวัตต์ หรือใหญ่กว่าอาจต้องใช้ความดันสูงในการทำงาน เนื่องจากความดันสูงจะทำให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินในการก่อกัมมันต์ (Activation over voltage) ที่ขั้วแคโทด ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้ค่าแรงดันวงจรเปิดสูงขึ้นด้วย เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอิสระกิบส์ นอกจากนี้ยังทำให้ค่าโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า [6]

การเพิ่มความดันแก๊สโดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์จะมีผลทำให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่ามากขึ้น และมีค่าโดยประมาณ คือ

$$\Delta E_{cell} = \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{P''}{P'} \right) \quad (2.34)$$

เมื่อ	$\Delta E_{cell}$	คือ	ค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น (โวลต์)
	$R$	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่า 8.314 (จูลต่อ โมล-เคลวิน)
	$T$	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
	$F$	คือ	ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่า 96,485 (คูลอมบ์ต่อ โมล)
	$P''$	คือ	ค่าความดันสุดท้าย (บาร์)
	$P'$	คือ	ค่าความดันเริ่มต้น (บาร์)

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลเซลล์ทำงานที่ค่าความดันสูงซึ่งโดยปกติมีค่าอยู่ในช่วง 300-500 กิโลปาสกาล ทั้งแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนโดยเฉพาะในกรณีที่ใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ความดันสูงจะช่วยลดปัญหาในการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้ เนื่องจากเมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์จะทำให้ความเข้มข้นของ

ออกซิเจนบริเวณขั้วไฟฟ้าลดลงเร็วกว่าการใช้ออกซิเจน ทำให้ความแตกต่างของความดันระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทดมีมากกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

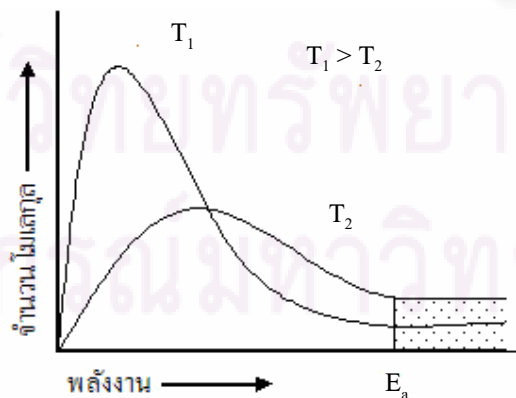
### 2.6.2.3 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [6]

อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะส่งผลต่อค่าโพลาริเซชันทางเคมี กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิการทำงานมีค่าสูงค่าโพลาริเซชันทางเคมีจะลดลงเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะขึ้นกับค่าคงที่ตัวหนึ่งของปฏิกิริยานั้น ๆ ตามสมการของอาร์เรเนียสซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.35)

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.35)$$

เมื่อ	$k$	คือ	ค่าคงที่อัตรา
	$A$	คือ	ค่าคงที่ของการชนกันของโมเลกุล (แฟกเตอร์ของอาร์เรเนียส)
	$E_a$	คือ	พลังงานก่อกัมมันต์ (จุดต่อ โมล)
	$R$	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อ โมล-เคลวิน)
	$T$	คือ	อุณหภูมิ (เคลวิน)

จากสมการจะเห็นว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาจะผันแปรตามอุณหภูมิ คือเมื่ออุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง แก๊สเชื้อเพลิงจะมีพลังงานจลน์ (Kinetic energy) สูง จึงเกิดการชนกันของโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลมีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) แสดงดังรูปที่ 2.17 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงตามไปด้วยดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ดีขึ้น



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมเลกุลกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป [11]



อย่างไรก็ดีถ้าอุณหภูมิการทำงานมีค่าสูงมากจนเกินไป โอกาสที่เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดการสูญเสียน้ำออกไปจะเป็นไปได้สูง ทำให้ขาดความสมดุลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง และค่าความต้านทานไฟฟ้าก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

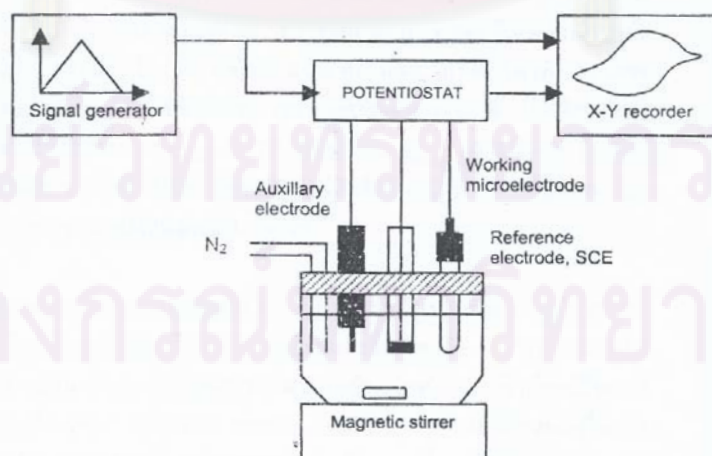
## 2.7 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า [9,34-36]

### 2.7.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีที่ต้องให้ศักย์ที่คงที่เข้าไปในวงจร และวัดกระแสที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (Microelectrode) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน เทคนิคที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์โดยโวลแทมเมทรี ได้แก่ โพลาริกราฟี แอมแปโรเมทรี พัลส์โวลแทมเมทรี สตรีปปีง โวลแทมเมทรี โวลแทมเมทรีแบบรอบและไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี

พารามิเตอร์ที่สำคัญของการกระตุ้นแบบรอบและโวลแทมโมแกรมแบบรอบ ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential,  $E_{\text{initial}}$ ) ทิศทางการกวาดเริ่มต้น (Initial sweep direction,  $-/+$ ) ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (Maximum potential,  $E_{\text{max}}$ ) ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (Minimum potential,  $E_{\text{min}}$ ) ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (Final peak potential) อัตราการสแกน (Scan rate,  $\phi$ ) ศักย์ไฟฟ้าที่ยอดแคโทดิก (cathodic peak potential,  $E_{\text{pc}}$ ) ศักย์ไฟฟ้าที่ยอดอานอดิก (Anodic peak potential) กระแสไฟฟ้าที่ยอดแคโทดิก (Cathodic peak current,  $i_{\text{pc}}$ ) และกระแสไฟฟ้าที่ยอดอานอดิก (Anodic peak current,  $i_{\text{pa}}$ )

การจัดเครื่องมือสำหรับโวลแทมเมทรี ใช้การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้วไฟฟ้าโดยมี Potentiostat ทำหน้าที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์



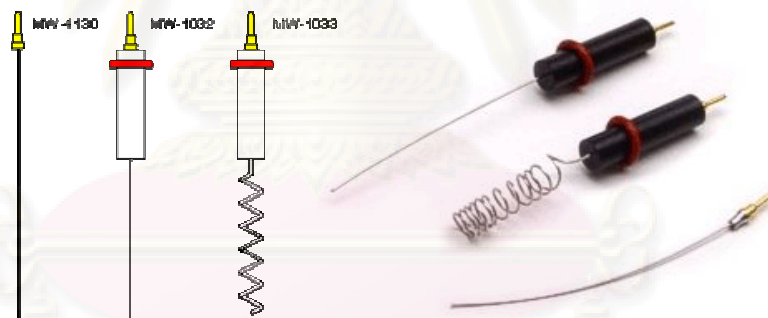
รูปที่ 2.18 แผนภาพเครื่องมือสำหรับโวลแทมเมทรีแบบรอบ [34]

เครื่องมือที่ใช้สำหรับไซคลิกโวลแทมเมตรีประกอบด้วย

(ก) เซลล์อิเล็กโทรไลติก โดยทั่วไปเป็นเซลล์ชนิดสามขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าใช้งานส่วนใหญ่เป็นขั้วไฟฟ้าแบบจานของแข็ง (Solid disk electrode) นิยมใช้ชนิดแพลทินัม กระจกคาร์บอน เงินทอง หรือ อะมัลกัม ส่วนขั้วไฟฟ้าปรอทแบบหยดจะใช้สำหรับสารละลายในน้ำที่ปฏิกิริยามีศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าลบมาก

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบค่า ดังนั้นจึงต้องทราบค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง นอกจากนี้ยังต้องมีความเสถียร ค่าความต่างศักย์ต้องคงที่ ไม่ว่าจะระบบจะเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อยเพียงใด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

ขั้วไฟฟ้าช่วยทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าเป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่โดยขั้วไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ กับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าช่วย เช่น ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม ดังรูป



รูปที่ 2.19 ขั้วไฟฟ้าช่วย [37]

ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี นิยมใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาค ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าแบบดิสก์ (Disk electrode) ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury drop electrode; HMDE) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (Dropping mercury electrode; DME)

ขั้วไฟฟ้าจุลภาค ขั้วไฟฟ้านิชนิดนี้มีขนาดเล็กและใช้งานง่าย ซึ่งถูกสร้างไว้ในพลาสติกขนาดกว้าง 6 มิลลิเมตร สูง 7.5 เซนติเมตร และถูกตรึงไว้กับแผ่นดิสก์ของวัสดุที่ต่างกันไป เช่น ทองแพลทินัม นิเกิลเงิน หรือ glassy carbon เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้าแบบดิสก์มีขนาดเท่ากับ 1.6 มิลลิเมตร หรือ 3.0 มิลลิเมตร ขึ้นกับชนิดของวัสดุที่เลือกใช้ ขั้วไฟฟ้าจุลภาคแสดงในรูปที่ 2.20

(ข) แหล่งกำเนิดสัญญาณ หน้าที่ให้สัญญาณศักย์ไฟฟ้าแบบรอบกับเซลล์ที่ศึกษา

- (ค) Potentiostat เป็นวงจรควบคุมศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ในช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการ
- (ง) แอมมิเตอร์ ทำหน้าที่วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นซึ่งเปลี่ยนแปลงขณะเกิดปฏิกิริยา
- (จ) เครื่องบันทึก ทำหน้าที่กักโวลแทมโมแกรม



รูปที่ 2.20 ขั้วไฟฟ้าจุลภาค [37]

ในการทำงานของไซคลิกโวลแทมเมทรีเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าในรูปคลื่นสามเหลี่ยม โดยช่วงแรกทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นตรงจากศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น +0.4 โวลต์ ไปยังศักย์ไฟฟ้า +1.2 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าคาโลเมล ขณะที่ทิศทางการสแกนผันกลับศักย์ไฟฟ้ากลับมายังจุดเริ่มต้น +0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการผันกลับเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนทาง (Switching potential) รอบการกระตุ้นเช่นนี้มีักกระตุ้นซ้ำหลายครั้ง ซึ่งอยู่ระหว่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นและศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย ช่วงของศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนทางที่ใช้ในการทดลองเป็นช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันที่ควบคุมโดยการแพร่ของสาร

ทิศทางการสแกนอาจเป็นทางลบหรือเป็นบวกขึ้นกับองค์ประกอบของสารตัวอย่าง การสแกนไปในทิศทางที่มีศักย์ไฟฟ้ามีค่าลดมากขึ้นเรียกว่า การสแกนไปข้างหน้า (Forward scan) ส่วนการสแกนในทิศทางที่ตรงกันข้ามคือศักย์ไฟฟ้ามีค่าเป็นบวกมากขึ้น เรียกว่า การสแกนผันกลับ (Reverse scan)

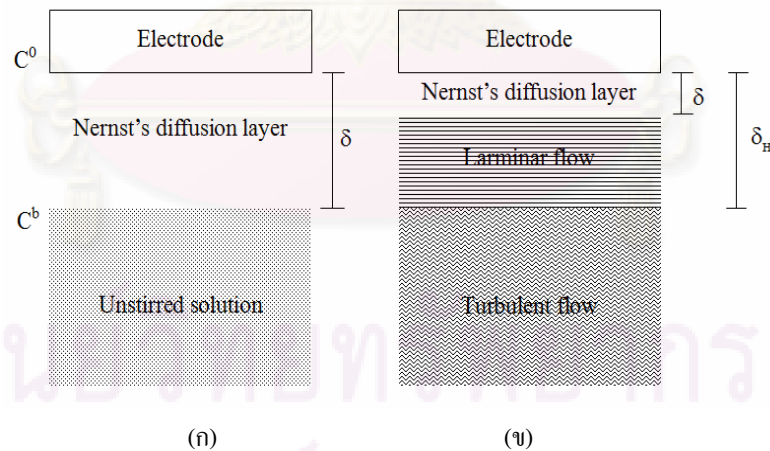
### 2.7.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี (Hydrodynamic voltammetry) [38]

ในปี 1958 Koutecky และ Levich ได้พัฒนาวิธีไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี โดยเสนอทฤษฎีแรกเกี่ยวกับกระบวนการจลนศาสตร์ที่ขั้วไฟฟ้าแบบจาน ความเข้าใจในหลักการของไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีต้องทราบหลักการของโวลแทมเมทรีที่ศึกษาในภาชนะนิ่งพร้อมกัน

การทดลองทางโวลแทมเมทรีในสารละลายหนึ่งนั้น การตอบสนองในรูปกระแสไฟฟ้าจะเกิดชั่วขณะแล้วลดลงอย่างรวดเร็วตามเวลา เมื่อค่ากระแสไฟฟ้ากลับไปเป็นค่าศูนย์ข้อมูลที่มีอยู่ก็หายไปเพื่อให้ข้อมูลยังคงอยู่หรือได้ข้อมูลมากขึ้นต้องผลักดันให้กระบวนการรีดอกซ์เกิดอย่างต่อเนื่อง ซึ่งทำได้โดยการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ที่ทำในวิธีโวลแทมเมทรีแบบกวาดเชิงเส้นตรง และที่เป็นไปได้อีกวิธีคือ การส่งสารละลายใหม่ๆ ไปยังขั้วไฟฟ้าโดยใช้วิธีทางกายภาพซึ่งคำว่า “ไฮโดรไดนามิก” ใช้สำหรับอธิบายกระบวนการดังกล่าว

เทคนิคทางไฮโดรไดนามิกเกี่ยวข้องกับระบบที่ขั้วไฟฟ้ามีการเคลื่อนไหวหรือระบบที่สารละลายถูกผลักดันให้ไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่อยู่หนึ่ง ข้อดีของวิธีทางไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีคือ ความไวของการวิเคราะห์เพิ่มขึ้นเนื่องจากการขนส่งมวลสารภายในภาวะไฮโดรไดนามิกดีมากขึ้นทำให้สถานะคงตัวค่อนข้างเร็ว และวัดกระแสไฟฟ้าได้อย่างแม่นยำสูงที่สถานะคงตัวซึ่งการอัดประจุสองชั้นจะไม่มีผลเกี่ยวข้องกับการวัด

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีคือในภาวะนี้ไม่มีการกวนและควบคุมไม่ให้เกิดไมเกรชัน โดยการใส่สารพาประจุก้อนหนูน การขนส่งมวลสารตัวอย่างจะเกิดเพียงแบบเดียวคือการแพร่ตามความแตกต่างของความเข้มข้นผ่านชั้นการแพร่ที่มีความหนา  $\delta$  ดังรูปที่ 2.21 (ก) จากความเข้มข้น  $C^b$  ในสารละลายไปยังพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่มีความเข้มข้น  $C^0$  จนถึงภาวะคงตัว



รูปที่ 2.21 แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้า (ก) ในภาวะนิ่ง และ (ข) ในภาวะไฮโดรไดนามิก [38]

ในสารละลายที่กวนอย่างรวดเร็วการขนส่งมวลสารตัวอย่างเกิดจากการพา (Convection) และการแพร่ที่รอยต่อประสานระหว่างสารละลาย ขั้วไฟฟ้าแบบนี้มีความซับซ้อนมากกว่าขั้วไฟฟ้า

ในสารละลายนิ่ง ที่รอยต่อประกอบด้วยย่านสามย่าน คือ ย่านการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent flow region) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่แบบสุ่ม ย่านการไหลแบบราบเรียบ (Laminar layer) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่มีระเบียบมากขึ้น หรือเรียกเป็นชั้นแทรนซิชัน (Transition layer) และ ย่านสารละลายนิ่งแข็ง (Stagnant solution region) เป็นบริเวณที่สารละลายนิ่งและติดกับพื้นผิว ขั้วไฟฟ้ามากที่สุด ซึ่งใกล้เคียงหรือเหมือนกับชั้นการแพร่ของเนินสต์ (Nerst's diffusion layer) ที่มีความหนา  $\delta$  เซนติเมตร ดังรูป 2.21 (ข)

ชั้นที่อยู่ชิดขั้วไฟฟ้ามากที่สุดจะอยู่นิ่งเพราะผลของความฝืดระหว่างพื้นผิวขั้วไฟฟ้ากับ โมเลกุลของสารละลาย โดยทั่วไปชั้นนี้มีความหนาในช่วง  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-3}$  เซนติเมตร ชั้นนี้กับชั้น แทรนซิชันบางครั้งรวม เรียกว่า “ชั้นไฮโดรไดนามิก” (Hydrodynamic layer) หรือ  $\delta_H$  ในสารละลาย โดยทั่วไป  $\delta_H$  มีความหนาประมาณ 10 เท่าของ  $\delta$  ความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ในสารละลายนิ่งมี ระยะทางมากกว่าในสารละลายที่มีการกวน พบว่าความหนาของชั้นการแพร่ที่ลดลงการตอบสนอง ของกระแสไฟฟ้ายิ่งสูงมากขึ้น

ในสารละลายที่ไม่มีการกวนที่ขั้วไฟฟ้าแบบนิ่ง จะเกิดการขนส่งแบบการแพร่เพียงอย่างเดียวและหมดไปตามเวลาของสารตัวอย่างที่เข้าไปในเนื้อสารละลาย ทำให้ผลที่ตามมาคือความแตกต่างของความเข้มข้นที่ข้ามผ่านชั้นนิ่งในสารละลายนิ่งมีค่าลดลง ส่วนสารละลายที่มีการกวน นั้นการแพร่เกิดเฉพาะในชั้นนิ่ง แต่ชั้นที่อยู่ห่างออกไปจากชั้นนิ่งสารจะถูกส่งมาอย่างต่อเนื่องโดย กระบวนการพา ดังนั้นการแพร่จึงถูกจำกัดโดยชั้นแคบๆ ของสารละลาย ( $\delta$ ) ซึ่งเวลาไม่มีผลในการ ขยายชั้นนี้เข้าไปในสารละลาย

ภายใต้ภาวะการกวนความแตกต่างของความเข้มข้นข้ามชั้นนิ่งนี้มีขนาดใหญ่มากทำให้ ผลลัพท์จากปฏิกิริยาแพร่ข้ามผ่านชั้นนี้และหมดไป นอกจากนี้ชั้นการแพร่ชนิดไฮโดรไดนามิก เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและระบบทั้งหมดถึงภาวะคงตัวอย่างรวดเร็ว คือ เกิดกระแสไฟฟ้าที่ควบคุมโดย การแพร่อย่างรวดเร็ว

ปัญหาสำคัญของโวลแทมเมตรีที่มีการกวนสารละลายนั้นคือไม่มีการควบคุมกระบวนการ ไฮโดรไดนามิกที่เกิดจากการกวนภายนอก การควบคุมที่แม่นยำที่สุดทำได้โดยการใช้ขั้วไฟฟ้าจาน หมุน (RDE) ซึ่งชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกของขั้วไฟฟ้าชนิด RDE มีค่าเป็น

$$\delta_H = 1.61D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/8} \quad (2.36)$$

เมื่อ	$D$	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	$\nu$	คือ	อัตราเร็วเชิงจลน์ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	$\omega$	คือ	อัตราเร็วของปฏิกิริยา (เรเดียนต่อวินาที)

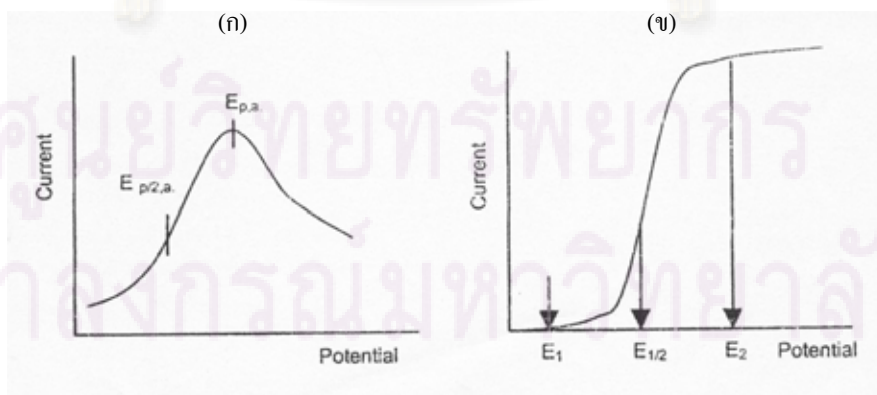
โดยเมื่อเพิ่มอัตราเร็วของการหมุน ชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกยิ่งเล็กลงทำให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น เมื่อรวมผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัด (Limiting current density) จะได้สมการของเลวิช (Levich's equation) ซึ่งมีค่าดังนี้

$$i = 0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^b \quad (2.37)$$

เมื่อ	$i$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$n$	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
	$F$	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์
	$C^b$	คือ	ความเข้มข้นของสารละลาย

เมื่อเปรียบเทียบโวลแทมโมแกรมแบบสแกนเชิงเส้นตรงของระบบที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแบบนิ่ง ในรูปที่ 2.22 (ก) กับระบบที่ขั้วไฟฟ้าแบบหมุนในรูปที่ 2.22 (ข) กระแสไฟฟ้าที่เกิดที่ขั้วไฟฟ้าแบบหมุนมีขนาดใหญ่มากกว่าขั้วไฟฟ้าแบบนิ่งเพราะเกิดการพาจากแรงทางกายภาพมากขึ้น หรือ  $\omega$  ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามสมการของเลวิช และกระแสจะถึงการตอบสนองในสถานะคงตัวที่ไม่ขึ้นกับเวลาเป็นบริเวณที่ราบสูงสำหรับ RDE ซึ่งแตกต่างกับโวลแทมโมแกรมที่เป็นฟิสิกอดแหลมสำหรับขั้วไฟฟ้าแบบนิ่ง

การทำไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีในภาวะที่มีการกวนในวิธีโวลแทมเมทรีแบบกวาดเชิงเส้นตรงและโวลแทมเมทรีแบบรอบ เมื่อบันทึกกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลาจะได้โวลแทมโมแกรมรูปโค้งกลับเหมือนกันทั้งสองวิธี ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดจะไปถึงที่ราบสูงไม่เกิดเป็นฟิสิกอดแหลมทั้งสองเทคนิค เพราะสารละลายที่อยู่ใกล้พื้นผิวขั้วไฟฟ้าไม่หมดไปโดยชั้นการแพร่ที่หนาขึ้นและสารตัวอย่างถูกส่งมายังพื้นผิวอย่างต่อเนื่องโดยแรงทางกายภาพของการพา



รูปที่ 2.22 โวลแทมโมแกรมของ (ก) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วไฟฟ้านิ่ง (ข) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วไฟฟ้าหมุน [38]

## 2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ชนนิกานต์ (2005) [39] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยวิธีการแพร่ซึมและวิธีคอลลอยด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการแพร่ซึมมีสมบัติดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีคอลลอยด์ จึงนำวิธีการแพร่ซึมไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม 2 ชนิด คือ แพลทินัมโคบอลต์ (Pt-Co/C) และ แพลทินัมโครเมียม (Pt-Cr/C) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโครเมียม โดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสมเป็น 1: 1 และเผาที่ 900 องศาเซลเซียสระยะเวลาในการเผา 90 นาที พบว่าให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ 11.25 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์

Salgado และคณะ (2006) [40] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C ด้วยการรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิก พบว่าโลหะของแพลทินัมและโคบอลต์ไม่สามารถเกิดเป็นโลหะผสมได้ แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าโลหะทั้ง 2 ชนิดเกิดเป็นโลหะผสมได้ อย่างไรก็ตามการเผาที่ 900 องศาเซลเซียสนั้นทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมใหญ่กว่าโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ถึง 5 เท่าและเมื่อทำการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหญ่ขึ้นทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

Antolini และคณะ (2006) [41] ศึกษาผลของโลหะผสม Pt-Co ในโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าระดับความเป็นโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและโคบอลต์มีผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยสเปกตรัมของ XRD ที่เลื่อนไปทาง 2 $\theta$  มากขึ้นแสดงให้เห็นว่าเกิดการแทรกสอดของโคบอลต์ในโครงสร้างผลึกของแพลทินัมได้มากขึ้น การแทรกสอดของโคบอลต์ที่มากขึ้นส่งผลให้ความยาวของพันธะ Pt-Pt ลดลงจึงทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมไปทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิง โดยเมื่อทำการเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียงแพลทินัมเป็นองค์ประกอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคือว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีการแทรกสอดของโคบอลต์มากกว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าเช่นกัน

Mercado และคณะ (2006) [42] ศึกษาอัตราการกัดกร่อนและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบพื้นฐานและใช้โลหะโคบอลต์เป็นตัวผสม พบว่าโลหะผสมจะสูญเสียส่วนที่ว่องไว เมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฝังแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอิล โดยความว่องไว (Activity) ในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะค่อยๆลดลงเมื่อเวลาผ่านไป เมื่อสิ้นสุดการทดสอบปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้ทำการทดสอบองค์ประกอบต่างๆบนพื้นผิว

ของตัวเร่งปฏิกิริยาทันที พบว่าเกิดการละลายของโลหะโคบอลต์ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและโคบอลต์เกิดการแพร่ผ่านจากขั้วไฟฟ้าไปสู่เมมเบรน

Travitsky และคณะ (2006) [43] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมด้วยวิธีโบโรไฮไดรด์ (Borohydried Method) โดยมีแพลทินัมเป็นโลหะพื้นฐานและใช้โลหะนิกเกิลและโคบอลต์เป็นตัวผสม บนตัวรองรับ 2 ชนิดคือ ซิลิกา และ คาร์บอน พบว่าเมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับทั้ง 2 ชนิดโดยใช้โลหะผสมชนิดเดียวกันเป็นส่วนที่ว่างไว้ ตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนจะให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่า นอกจากนี้ยังได้ศึกษาถึงผลการกัดกร่อนของโลหะผสมในกรด โดยทำการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าโลหะผสมเกิดการละลายของโลหะบางส่วนที่ผิวหน้าออกไป แต่เมื่อใช้เวลาในการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดเป็น 24 ชั่วโมง พบว่าโลหะผสมไม่เกิดการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น แสดงว่าการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดสามารถทำให้โลหะผสมเกิดความทนทานต่อสภาพความเป็นกรดในเซลล์เชื้อเพลิงได้ดีขึ้น

Guba และคณะ (2007) [44] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมลงบนตัวรองรับคาร์บอนชนิดต่างๆ เช่น เส้นใยคาร์บอน คาร์บอนนาโนทิวบ์ คาร์บอนแบล็ก (Carbon black) และถ่านกัมมันต์ แล้วเปรียบเทียบกับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยกรดไนตริก พบว่าการปรับปรุงผิวตัวรองรับด้วยกรดไนตริกได้ปรับเปลี่ยนโครงสร้างผิวของคาร์บอน ส่งผลให้ผิวของคาร์บอนมีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ซึ่งจะช่วยในการพอกพูนของแพลทินัม จึงทำให้เกิดการกระจายตัวที่ดีและได้ขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่ใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดเฉลี่ยของแพลทินัมอยู่ในช่วง 2.4-3.5 นาโนเมตร

Vengatesan และคณะ (2008) [45] ศึกษาการเตรียมคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลางด้วยวิธีซอฟต์คอลลอยด์ (Soft colloidal) และทำการเตรียมโลหะแพลทินัมลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมขึ้น โดยทำการเพิ่มปริมาณโลหะบนตัวรองรับจากร้อยละ 20 ไปเป็น 40 และ 80 โดยน้ำหนัก พบว่าขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมมีการแจกแจงในช่วงแคบโดยมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 2.7 3.4 และ 3.6 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะเป็นร้อยละ 20 40 และ 80 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะให้กับตัวรองรับสูงกว่าร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก รูพรุนขนาดเล็กมีปริมาตรลดลง

Zhu และคณะ (2007) [46] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมรูทีเนียมบนตัวรองรับที่โคบด้วยประจุของดีบุก โดยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้กระแสไฟฟ้า พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม โดยการกระตุ้นด้วยประจุของดีบุกส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจาย



ตัวที่ดีและมีการแจกแจงขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วงแคบ โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2-5 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 72.3 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นพื้นผิวส่งผลให้มีประสิทธิภาพสูงกว่ากระบวนการดั้งเดิมร้อยละ 36.1

Beard และคณะ (2008) [47] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมโดยใช้โลหะแพลเลเดียมที่ร้อยละ โดยน้ำหนักต่างๆ กัน ทำหน้าที่เปรียบเสมือนเป็น โปรโมเตอร์ให้กับโลหะแพลทินัมด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จากผลการทดลองพบว่าโลหะแพลเลเดียมที่ใช้เป็นโปรโมเตอร์ได้ส่งเสริมการกระจายตัวให้กับโลหะแพลทินัมและเพิ่มปริมาณการพอกพูนของอนุภาคโลหะแพลทินัมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยมีปริมาณของพลาเดียมและแพลทินัมเท่ากับร้อยละ 5 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จะให้ปริมาณของโลหะเท่ากับ  $8.4 \times 10^{17}$  อนุภาคต่อกรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (E-Tek) ที่มีปริมาณของแพลทินัมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีปริมาณของโลหะเท่ากับ  $4.4 \times 10^{17}$  อนุภาคต่อกรัม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไปทดสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีความชันของทافلที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ หรือกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม-แพลเลเดียม มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอนโดยตรง

Li และคณะ (2009) [48] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมโดยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบพัลส์ โดยทำการล่อผลึกของแพลทินัมที่ตัวรองรับคาร์บอนก่อนทำการป้อนกระแสพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ยังทำการควบคุมสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) จากการทดลองพบว่า การล่อผลึกของแพลทินัมไม่ได้ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคของแพลทินัมจากการเตรียมแบบพัลส์แต่อย่างใด ในขณะที่พอลิเอทิลีนไกลคอลกลับเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง โดยทำให้สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมเปลี่ยนรูปร่างจากกลมเป็นรูปร่างคล้ายใบไม้ (Leaflet shape) อีกทั้งยังส่งผลต่อขนาดอนุภาคของแพลทินัมจาก 10.2 นาโนเมตร เป็น 8.8 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบควบคุมโดยใช้วิธีล่อผลึกแพลทินัมและพอลิเอทิลีนไกลคอล พบว่าสามารถลดขนาดของแพลทินัมเป็น 6.7 นาโนเมตร และมีพื้นที่ทางเคมีไฟฟ้าเท่ากับ 35 ตารางเมตรต่อกรัม

### บทที่ 3

#### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

##### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก (Hexachloroplatinic acid, 98 %) ของบริษัท Fluka
2. ไดคลอโร โคบอลต์ (Dichloro cobalt, 98 %) ของบริษัท Fluka
3. เนฟิออน (Nafion117, 5 wt.%) ของบริษัท Fluka
4. พอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60 wt.%) ของบริษัท Aldrich
5. ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72, Cabot)
6. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37 %) ของบริษัท Carlo Erba
7. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30 %) ของบริษัท Carlo Erba
8. กรดฟอร์มิก (Formic acid, 99 %) ของบริษัท Carlo Erba
9. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98 %) ของบริษัท Lab-Scan
10. กรดไนตริก (Nitric acid, 98 %) ของบริษัท Lab-Scan
11. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, 30 %) ของบริษัท Carlo Erba
12. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.999 %) ของบริษัท Praxair
13. แก๊สออกซิเจน (Oxygen 99.999 %) ของบริษัท Praxair
14. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.99 %) ของบริษัท Praxair
15. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodiumborohydride, 98 %) ของบริษัท Alcan
16. 2-โพรพานอล (*i*-Propanol, 99.99 %) ของบริษัท Fisher
17. เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน Nafion membrane 115 ของบริษัท Electrochem

##### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ตู้อบ (Oven) รุ่น ED-115 ของบริษัท Binder
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (Scale)
3. ไมโครปิเปต (Micropipet)
4. โถปลอดความชื้น (Dessicator)
5. เครื่องอัดรูน-เย็น (Compression mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท Labtech

6. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath) รุ่น 575 ADE ของบริษัท Crest
7. pH Meter รุ่น CG840 ของบริษัท Scientetific promotion
8. ขวดก้นกลม 3 คอ (Two-necks round bottom flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
9. เตาไฟฟ้าให้ความร้อน (Hot plate)
10. ขั้วไฟฟ้าแบบหมุน (Rotating disc electrode) รุ่น 628-10 ของบริษัท Metrohm

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 ของบริษัท Autolab
2. เครื่อง Scanning electron microscope รุ่น JSM 5800 LV ของบริษัท Jeol
3. เครื่อง X-rays diffractometer ของบริษัท D8 Discover Bruker AXS
4. เครื่อง Transmission electron microscope รุ่น JEM 1230 ของบริษัท Jeol
5. เครื่อง Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP 2020 ของบริษัท Micromeritic
6. เครื่อง Electronic Load รุ่น PLZ-30F ของบริษัท Kikusui
7. เครื่อง Energy dispersive X-rays fluorescence spectroscopy รุ่น JSM 5800 LV ของบริษัท Jeol
8. เครื่อง Thermo Gravimetry/ Differential thermal analysis รุ่น Tyris diamond ของบริษัท Perkin elmer

### 3.4 ตัวแปรที่ศึกษา

1. การล่อผลึกและไม่ล่อผลึก
2. การปรับผิวของตัวรองรับด้วยกรดที่ค่าความเข้มข้นต่างๆ
3. ความเป็นกรด-เบสในสารละลาย
4. ปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ

### 3.5 วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีรีดักชันด้วยโบโรไฮไดรด์

##### 3.5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการแพร่ซึม

1. เตรียมผงคาร์บอนวัลแคนใส่ลงในบีกเกอร์ปริมาณ 100 มิลลิลิตร
2. เติมน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร

3. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายให้มีค่าตามต้องการ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร หรือแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร
4. นำบีกเกอร์ข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชัน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที
5. เติมสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 1.3 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่ 2
6. เติมสารละลายไดคลอโรโคบอลต์ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 1.4 มิลลิลิตร
7. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายผสมให้มีค่าเท่ากับสารละลายในข้อที่ 3
8. นำสารละลายผสมเติมลงในบีกเกอร์ของผงคาร์บอน
9. ทำการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที
10. ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
11. ทำการโซนิเคชันอีกครั้ง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
12. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
13. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และนำไปวิเคราะห์หาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

#### 3.5.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการล่อผลึก

1. เตรียมผงคาร์บอนวัลแคนใส่ในบีกเกอร์ปริมาณ 100 มิลลิกรัม
2. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร
3. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายให้มีค่าตามต้องการ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร หรือแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร
4. นำบีกเกอร์ข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชัน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที

5. เติมสารละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 1.3 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่ 2
6. เติมสารละลายไดคลอโรโคบอลต์ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 1.4 มิลลิลิตร
7. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายผสมให้มีค่าเท่ากับสารละลายในข้อที่ 3
8. แบ่งสารละลายผสมร้อยละ 10 โดยปริมาตร เติมลงในบีกเกอร์ของผงคาร์บอน
9. นำสารละลายข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที
10. ค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
11. ทำการโซนิเคชัน เป็นเวลา 30 นาที
12. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
13. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยามากระจายตัวในน้ำกลั่นอีกครั้ง
14. เติมสารละลายผสมที่เหลือลงในบีกเกอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
15. ทำการโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
16. เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
17. โซนิเคชันอีกครั้ง โดยใช้เวลา 1 ชั่วโมง
18. นำสารละลายไปกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น
19. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปวิเคราะห์หาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

### 3.5.2 การปรับปรุงสภาพพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอน

1. ผสมผงคาร์บอนกับกรดผสมไนตริก-ซัลฟิวริกภายในขวดสามคอที่ติดตั้งเครื่องควบคุมแรงดันไว้ โดยให้สัดส่วนความเข้มข้นระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกเป็น 1 ต่อ 1 และเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นกรดตามต้องการ
2. ให้ปริมาตรของกรดผสมเท่ากับ 7.5 มิลลิลิตรต่อผงคาร์บอน 1 กรัม ควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิ พร้อมกับทำการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก

3. ภายในระยะเวลา 6 ชั่วโมงแรก ต้องทำการปล่อยแก๊สที่เกิดขึ้นทุกๆ 30 นาที โดยสังเกตที่เครื่องควบแน่น ไม่ให้แก๊สที่เกิดขึ้นมีปริมาณเกินครึ่งหนึ่งของเครื่องควบแน่น
4. หลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาตามกำหนด เทของผสมลงในหลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกผงคาร์บอนออกจากกรดโดยการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 5000 รอบต่อ นาที เป็นเวลา 5 นาที
5. นำผงคาร์บอนที่ได้ไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น
6. ทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้อง แยกผงคาร์บอนออกแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาณ มากอีกครั้ง
7. วัดค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายด้วยเครื่องวัดค่าความเป็นกรด-เบส หากค่าความเป็นกรด-เบสที่ได้ยังมีค่าต่ำกว่า 5 ให้เติมน้ำกลั่นจนกระทั่ง สารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส อยู่ในช่วง 5-7
8. นำสารละลายที่ได้ไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น วัดค่าความเป็นกรด-เบส ของ สารละลายที่ผ่านกระดาษกรองจนกระทั่งสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7
9. นำผงคาร์บอนที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และนำไป วิเคราะห์หาสมบัติของผงคาร์บอนด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer และเครื่อง Thermo Gravimetry/ Differential thermal analysis ต่อไป

### 3.5.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

#### 3.5.3.1 การเตรียมชั้นของการแพร่ (Diffusion layer) โดยการทาผงคาร์บอน

1. ตัดผ้าคาร์บอนให้มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร แล้วนำไปขังน้ำหนัก เพื่อบันทึกค่า
2. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ลงไปในขวดเปล่า
3. เติม 2-โพรพานอลปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงไปในขวดข้างต้นแล้วนำไปผ่าน กระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมผงคาร์บอนปริมาณ 18 มิลลิกรัม ลงไปในขวดข้างต้นแล้วนำไปผ่าน กระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งผงคาร์บอนกระจายตัว ในสารละลายข้างต้นอย่างทั่วถึง
5. ตั้งอุณหภูมิบนเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

6. นำฝ้ายคาร์บอนที่ตัดไว้แล้ววางลงบนเตาไฟฟ้า
7. เมื่ออุณหภูมิบนฝ้ายคาร์บอนเท่ากับ 80 องศาเซลเซียส นำสารละลายที่เตรียมในข้อ 5 ทาลงบนฝ้ายคาร์บอน โดยทำให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ
8. ชั่งน้ำหนักของฝ้ายคาร์บอนข้างต้น บันทึกค่าและคำนวณหาน้ำหนักของชั้นการแพร่
9. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 7 จนกระทั่งชั้นการแพร่มีน้ำหนัก 2.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
10. นำฝ้ายคาร์บอนที่มีน้ำหนักตามที่ต้องการแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้งานต่อไป

### 3.5.3.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 3.5.1.1 - 3.5.1.2 หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า ปริมาณ 50 มิลลิกรัม ใส่ในขวดเปล่า
2. เติม 2-โพรพานอลปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร
3. นำขวดข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.57 มิลลิลิตร ลงไปในขวดข้างต้นแล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ตั้งอุณหภูมิบนเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
6. นำฝ้ายคาร์บอนที่เตรียมจากหัวข้อ 3.5.3.1 วางลงบนเตาไฟฟ้า
7. เมื่ออุณหภูมิของฝ้ายคาร์บอนเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส นำสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 4 ลงบนฝ้ายคาร์บอน โดยทำให้ทั่วทั้งแผ่น 1 รอบ
8. ชั่งน้ำหนักของฝ้ายคาร์บอนข้างต้น บันทึกค่าและคำนวณหาปริมาณโพลติเนียม
9. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 6 จนกระทั่งขั้วไฟฟ้ามีปริมาณโพลติเนียมเท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
10. นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### 3.5.4 การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่น [66]

1. ตัดเยื่อแผ่นให้มีขนาด 5 x 5 ตารางเซนติเมตร
2. แช่เยื่อแผ่นในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
3. นำเยื่อแผ่นที่ได้จากข้อ 2 มาแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
4. นำเยื่อแผ่นที่ได้จากข้อ 3 มาล้างสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกด้วยน้ำกลั่นจากนั้นจึงแช่เยื่อแผ่นในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
5. นำเยื่อแผ่นที่ได้จากข้อ 4 มาล้างสารละลายกรดซัลฟิวริกออกด้วยน้ำกลั่นจากนั้นจึงแช่เยื่อแผ่นในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อดังคลอไรด์ไอออน
6. เก็บเยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วในน้ำกลั่น เมื่อจะนำมาใช้งานจึงนำเยื่อแผ่นมาวางบนผ้าสะอาดและทิ้งเอาไว้ให้แห้งก่อนจะนำมาใช้งาน

### 3.5.5 การเตรียมขั้วไฟฟ้าประกอบเยื่อแผ่น (Membrane electrode assembly)

1. ตัดขั้วไฟฟ้าทางการค้าให้มีขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนด
2. ทาสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.008 กรัม ลงบนขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว
3. วางแบบหล่อที่ทำขึ้นจากยูรีเทนและตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสบนแผ่นสแตนเลส
4. นำขั้วไฟฟ้าที่ทานเนฟิออนแล้วข้างหนึ่งไปวางในร่องของแบบหล่อ โดยหงายด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมา
5. วางเยื่อแผ่นที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วจากหัวข้อที่ 3.5.4 ลงบนขั้วไฟฟ้า โดยให้ขั้วไฟฟ้าอยู่ตรงกลางของเยื่อแผ่นพอดี
6. วางขั้วไฟฟ้าอีกด้านหนึ่งลงในร่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสของแผ่นยูรีเทน โดยให้ด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาติดอยู่กับเยื่อแผ่น
7. ปิดด้วยแบบหล่อที่ทำขึ้นจากยูรีเทน



8. ประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสอีกแผ่น ก่อนนำไปกดอัดด้วยเครื่องอัดร้อน-เย็น
9. การกดอัดจะทำที่อุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส โดยให้แรงอัดที่ 65 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร สำหรับการอัดร้อนและอัดเย็นจะใช้เวลาอยู่ที่ 150 วินาที [39]
10. นำขั้วไฟฟ้าประกอบเยื่อแผ่นที่ได้ไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นก่อนนำไปใช้งานต่อไป

### 3.6 การทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

#### 3.6.1 การประกอบเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิง

1. ประกอบขั้วไฟฟ้าประกอบเยื่อแผ่นเข้ากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน โดยให้ขั้วไฟฟ้าทางการค้าเป็นขั้วแอโนด และขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นในหัวข้อ 3.5.3 เป็นขั้วแคโทด
2. นำแผ่นยางซิลิโคนบางที่ตัดร่องเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2.25 x 2.25 ตารางเซนติเมตร มาวางคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้าประกอบเยื่อแผ่นกับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทั้ง 2 ด้านเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
3. ประกอบด้านนอกของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าด้วยหน่วยให้ความร้อนอีกหนึ่งชั้น ก่อนใช้น็อตขันยึดทุกส่วนเข้าด้วยกัน
4. ใช้ประแจปอนด์เพื่อยึดทุกส่วนเข้าด้วยกัน โดยใช้โมเมนต์การหมุนที่ 40 ปอนด์แรง-นิ้ว
5. นำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในสถานีทดสอบ

#### 3.6.2 การเตรียมความพร้อมของเซลล์เชื้อเพลิงในสถานีทดสอบก่อนทำการทดสอบ

1. ตรวจสอบวาล์วต่างๆ ให้เปิดปิดในทิศทางที่ถูกต้องเพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สต่างๆ โดยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด ปีกวาล์วระบายความดัน (Relieve valve) ให้เรียบร้อย
2. ตรวจสอบความเรียบร้อยของข้อต่อต่างๆ
3. ตรวจสอบระดับน้ำในหน่วยให้ความชื้นให้มีระดับที่เหมาะสม
4. เชื่อมต่อสายไฟฟ้าระหว่างเครื่อง Electronic load เข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ข้าง
5. ติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิง

6. เปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สเพื่อเตรียมความพร้อมของเครื่องก่อนทำการทดลองประมาณ 15 นาที โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมีอัตราการไหลอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่ภาวะมาตรฐาน (Standard cubic centimeter per minute, sccm)
7. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อเตรียมความพร้อมของเครื่องก่อนทำการทดลองประมาณ 30 นาที
8. ก่อนทำการทดลองควรผ่านแก๊สในโตรเจนให้กับหน่วยทดสอบประมาณ 15 นาที เพื่อทดสอบการรั่วของแก๊สและไล่สิ่งตกค้างที่อยู่ภายในหน่วยทดสอบ
9. เปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนโดยให้มีความดันหัวถังอยู่ที่ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
10. กำหนดภาวะของเซลล์เชื้อเพลิงก่อนเริ่มทำงานที่อุณหภูมิห้อง ความดันบรรยากาศ ความต่างศักย์อยู่ระหว่าง 0.5-0.2 โวลต์ โดยสังเกตให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า อยู่ระหว่าง 500-800 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรเป็นเวลา 5 ชั่วโมง
11. เริ่มการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

### 3.6.3 การทดสอบหาค่ากราฟโพลาริเซชัน

1. เปิดอุปกรณ์ให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงและหน่วยให้ความชื้นทั้งสองข้างให้มีอุณหภูมิเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส
2. สังเกตค่าความต่างศักย์ที่แสดงอยู่ รอจนกระทั่งค่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงบันทึกค่าความต่างศักย์ โดยเรียกค่านี้อาความต่างศักย์ขณะวงจรมีเปิด (Open circuit voltage,  $E_{oc}$ )
3. ทำการทดสอบโดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ในช่วง 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าความต่างศักย์ขณะวงจรมีเปิด
4. เริ่มการทดสอบหาค่ากราฟโพลาริเซชัน ทำจนกระทั่งได้ค่าที่คงที่ จึงเริ่มบันทึกผลการทดลอง
5. ทำการคำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อนำไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของกราฟโพลาริเซชันของระบบ
6. นำผลการทดลองไปสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า

### 3.6.4 การปิดระบบของสถานีทดสอบ

1. ปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส ก่อนการปิดแก๊สที่หัวถังทั้งหมด
2. ปิดวาล์วเข้าทุกตัว และค่อย ๆ เปิดวาล์วออกเพื่อไล่แก๊สที่ยังตกค้างอยู่ในระบบ เมื่อความดันในระบบหมดแล้ว จึงปิดวาล์วออก
3. ปิดอุปกรณ์ให้ความร้อน
4. ถอดสายไฟที่เชื่อมระหว่างเครื่อง Potentiostat/Galvanostat กับเซลล์เชื้อเพลิง
5. ปิดโปรแกรม GPES แล้วจึงปิดเครื่องคอมพิวเตอร์
6. ปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
7. ถอดการติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงออกจากสถานีทดสอบ

### 3.7 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลาย

1. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยเติมในขวดก้นกลมสามคอ
2. ปลดปล่อยแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที พร้อมกับทำการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก
3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อเตรียมความพร้อมของเครื่องก่อนทำการทดลองประมาณ 30 นาที
4. ทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าใช้งานแกรไฟต์ด้วยกระดาษทรายน้ำ
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 3.5.1.1 - 3.5.1.2 ปริมาณ 17 มิลลิกรัม ใส่ในขวดเปล่า
6. เติม 2-โพรพานอล ปริมาตร 0.25 มิลลิลิตร
7. นำขวดข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
8. เปิดสารละลายจากข้อที่ 7 ลงบนส่วนปลาย (Tip) ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน
9. นำขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เตรียมขึ้นไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
10. เปิดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.4 ไมโครลิตร ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา
11. นำขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เตรียมขึ้นไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
12. นำขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ประกอบเข้ากับขวดก้นกลม
13. จากโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบไซคลิกโวลแทมเมทรี

14. ก่อนทำการทดสอบให้ป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยแบ่งเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกป้อนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1 โวลต์ เป็นเวลา 10 วินาที และช่วงที่ 2 ป้อนศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 10 วินาที
15. ตั้งค่าการทดสอบโดยวัดกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 3 ช่วง โดยช่วงที่ 1 จาก 0.4 โวลต์ ไปจนถึง 1.2 โวลต์ ช่วงที่ 2 ลดจาก 1.2 โวลต์ ไปจนถึง -0.2 โวลต์ และช่วงที่ 3 วัดจาก -0.2 โวลต์ ไปจนถึง 0.4 โวลต์ ทำซ้ำจนกระทั่งได้ค่าที่คงที่ จึงเริ่มบันทึกผลการทดลอง
16. ทำการคำนวณผลการทดสอบที่ได้เพื่อหาปริมาณพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาต่อไป

### 3.8 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

1. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยเติมในขวดก้นกลมสามคอ
2. ปลดปล่อยแก๊สออกซิเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที
3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อเตรียมความพร้อมของเครื่องก่อนทำการทดลองประมาณ 30 นาที
4. ทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าใช้งานแกรไฟต์ด้วยกระดาษทรายน้ำ
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในข้อ 3.5.1.1 - 3.5.1.2 ปริมาณ 17 มิลลิกรัม ใส่ในขวดเปล่า เติมสารละลาย 2-โพรพานอล ปริมาตร 0.25 มิลลิลิตร
6. นำขวดข้างต้นไปผ่านกระบวนการโซนิกेशनที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
7. ปิดสารละลายจากจากขวดในข้อที่ 7 ลงบนส่วนปลายของขั้วไฟฟ้าใช้งาน
8. นำขั้วไฟฟ้าใช้งานไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
9. ปิดสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.4 ไมโครลิตร ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา
10. นำขั้วไฟฟ้าใช้งานไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
11. นำขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ประกอบเข้ากับขวดก้นกลม
12. จากโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวปโวลแทมเมตรี
13. ตั้งความเร็วรอบของการหมุนขั้วไฟฟ้าใช้งานตามต้องการ ตั้งแต่ 500 จนถึง 2500 รอบต่อนาที
14. ตั้งค่าการทดสอบโดยวัดกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ -0.4 โวลต์ ไปจนถึง 0.4 โวลต์
15. ทำการคำนวณเพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมปฏิกิริยา

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะพื้นฐานวิทยา สมบัติทางเคมีและประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมกับการล่อผลึก

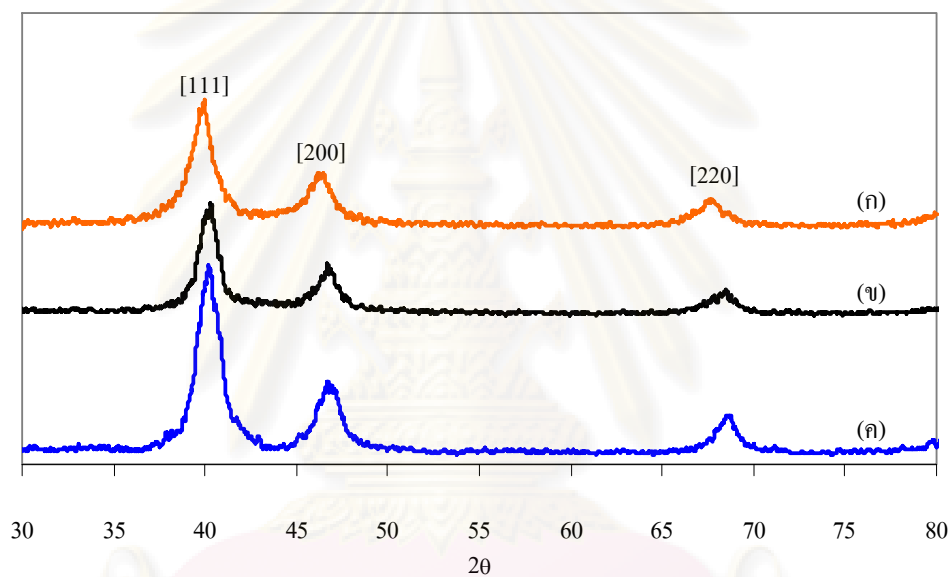
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมบนตัวรองรับ สามารถเตรียมด้วยวิธีต่างๆ เช่น วิธีการเผาผลึก (Calcination) การเผาพูนิก (Tempering) การแพร่ซึม การหลอมโลหะด้วยความร้อน [39-40,49-50] อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ยังคงมีขนาดที่ไม่เหมาะสม และมีลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นอุปสรรคในการพัฒนาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโดยอาศัยกระบวนการร่วมระหว่างการล่อผลึกกับการแพร่ซึม โดยเปรียบเทียบผลที่ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการแพร่ซึมเพียงอย่างเดียว จากนั้นทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเครื่องมือต่าง ๆ

เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีใหม่เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะถูกนำไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อตรวจสอบความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่พบผลึกรูปแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal, HCP) ของโคบอลต์แต่มีเพียงการเคลื่อนตำแหน่งของ  $\theta$  ของแพลทินัมไปที่ตำแหน่งองศาที่สูงขึ้น (Path difference, Phase shift) ปรากฏการณ์ข้างต้นสามารถอธิบายได้จากกฎของแบร็ก (Bragg's Law) ดังแสดงในสมการที่ (4.1)

$$2D \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

เมื่อ  $D$  คือระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice)  $\theta$  คือ ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ และ  $n$  คือจำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกันมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3...

จากสมการพบว่าหากค่า  $D$  มีค่าลดลง ค่าของมุม  $\theta$  จะเพิ่มขึ้น ซึ่งโคบอลต์จะมีระยะห่างระหว่างระนาบที่แคบกว่าแพลทินัม (ระยะห่างระหว่างระนาบของแพลทินัมและโคบอลต์เท่ากับ 177 และ 152 พิโคเมตร ตามลำดับ) เมื่อผลึกของโคบอลต์แทรกสอดเข้าไปในผลึกของแพลทินัม ระยะห่างระหว่างชั้นของโลหะผสมจะแคบลง ทำให้ตำแหน่งของ  $\theta$  สูงขึ้น ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูป 4.1 (ข) และ 4.1 (ค) สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์ และมีระบบผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic (FCC) โดยมีระนาบผลึก 3 รูปแบบคือ [111] [200] และ [220]

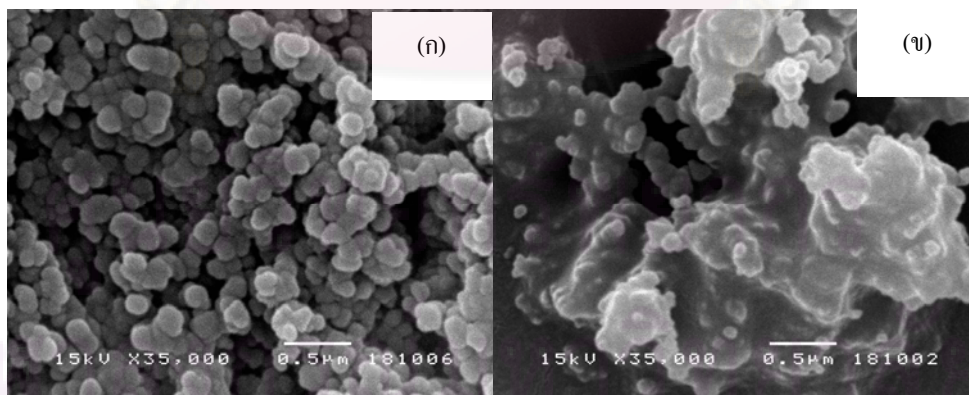


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก และ (ค) ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก

สำหรับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Scherrer [51] โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณขนาดของแพลทินัมโดยใช้ข้อมูลที่ระนาบ [200] เนื่องจากตัวรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือผงคาร์บอนวัลแคน ซึ่งผงคาร์บอนวัลแคนมีตำแหน่งของ XRD ที่ขึ้นซ้อนทับกับตำแหน่งของโลหะที่ระนาบ [111] ทำให้ค่าความเข้มที่ระนาบดังกล่าวมีค่าสูงเกินกว่าความเป็นจริงและจากงานวิจัยที่ผ่านมา [3] พบว่าระนาบที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันคือระนาบ [100] แต่จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ พบว่าไม่สามารถตรวจพบระนาบ [100] ได้ จึงทำการเลือกระนาบ [200] มาใช้ในการคำนวณหาขนาดอนุภาคของโลหะผสม จากการทดลองพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านและไม่

ผ่านกระบวนการร่วมของการแพร่ซึมและการหล่อผลึกจะมีขนาดอนุภาคโลหะผสมเท่ากับ 2.42 และ 4.29 นาโนเมตร ตามลำดับ

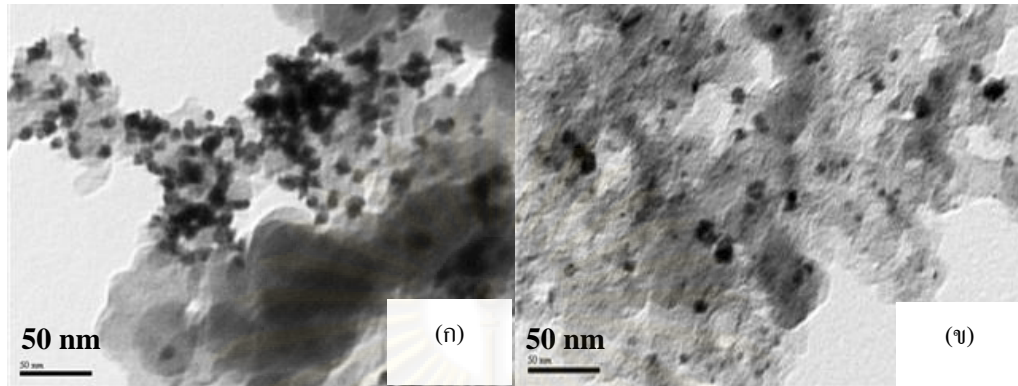
ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกที่กำลังขยาย 35,000 เท่าแสดงในรูปที่ 4.2 จากไมโครกราฟพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก (รูปที่ 4.2 (ก)) มีลักษณะกลมซ้อนทับกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ขนาดอยู่ในช่วง 50-200 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดของตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนอย่างไรก็ตามเนื่องจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายไม่เพียงพอจึงไม่สามารถวัดขนาดของอนุภาคโลหะผสมได้ และเมื่อพิจารณาสัญญาณของอิเล็กตรอนกระเจิงย้อนกลับ (Electron back scatter) จะสามารถเห็นการกระเจิงแสง (ส่วนสว่าง) ของโลหะผสมได้ โดยพบว่ามีโลหะผสมปกคลุมอยู่บนพื้นผิวบางส่วนของตัวรองรับคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งส่วนที่อยู่ด้านบนสุดของตัวรองรับจะสังเกตเห็นการกระเจิงแสงได้อย่างชัดเจน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึก (รูปที่ 4.2 ข) มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่แตกต่างออกไป โดยจะไม่สามารถสังเกตเห็นลักษณะกลมของตัวรองรับคาร์บอนได้ แต่จะพบว่าการกระเจิงแสงของโลหะผสมที่ปกคลุมตัวรองรับอย่างชัดเจนขึ้นแทน ทั้งนี้สามารถอธิบายได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมจะส่งผลทำให้โลหะผสมที่พอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอนเกิดการกระจายตัวบนผิวด้านคาร์บอนได้อย่างทั่วถึงทำให้อนุภาคของโลหะผสมมีลักษณะที่เชื่อมโยงกันมากกว่า จึงมีการกระเจิงแสงอย่างชัดเจนทั่วทั้งตัวรองรับคาร์บอน



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ (ก) ที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกและ (ข) ที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกที่กำลังขยาย 35,000 เท่า

รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกที่ กำลังขยาย 300,000 เท่า จากภาพถ่ายพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกมีการกระจายตัว (Dispersion) ของโลหะผสมเท่ากับ 88.69 ตารางนาโนเมตรต่ออนุภาคโลหะ หรือมีพื้นที่ระหว่างอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 88.69 ตารางนาโนเมตร นอกจากนี้อนุภาคโลหะผสมมีลักษณะเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้อนุภาคของโลหะผสมมีขนาดใหญ่ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกมีการกระจายตัวของโลหะผสมที่ดีกว่า โดยมีค่าการกระจายตัวเท่ากับ 263.59 ตารางนาโนเมตรต่ออนุภาคโลหะ หรือมีค่าการกระจายตัวที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกประมาณร้อยละ 66.35 ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมโลหะผสมจากโลหะ 2 ชนิด การใช้สารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงจะทำให้ขั้นตอนการเกิดผลึก (Nucleation) สามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว และทำให้ภายในสารละลายมีผลึกของโลหะผสมอยู่ในปริมาณสูง ดังนั้นขั้นตอนของการรวมผลึก (Agglomeration) จึงสามารถเกิดขึ้นได้ทันที ส่งผลทำให้ผลึกของโลหะผสมมีขนาดใหญ่และมีลักษณะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อผลึกให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กกว่ากระบวนการข้างต้น และโลหะผสมมีการกระจายตัวบนตัวรองรับอย่างทั่วถึง เนื่องจากการเติบโตของผลึกในขั้นตอนของการหล่อผลึกเกิดอันตรกิริยาที่แข่งขันกัน 2 ชนิด คือ การรวมผลึก และการเติบโตของผลึก [14] หากนิวคลีโอ (Nuclei) ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนของการเกิดผลึกมีอยู่เป็นจำนวนมากในสารละลาย และไม่มีแรงใดๆ มาเหนี่ยวนำนิวคลีโออื่นๆ นิวคลีโอดังกล่าวจะเกิดการรวมตัวกันอย่างอิสระและก่อโครงสร้างตามระบบผลึก จนผลึกมีขนาดใหญ่ในสารละลายก่อนที่จะพอกพูนบนตัวรองรับ แต่ในกรณีที่มีการหล่อผลึกนิวคลีโอจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการเติบโตของผลึกบนผลึกบริสุทธิ์ทันที ทำให้ขั้นตอนของการรวมผลึกในสารละลายลดลง ดังนั้นผลึกของโลหะผสมที่ได้จึงมีขนาดเล็กลง



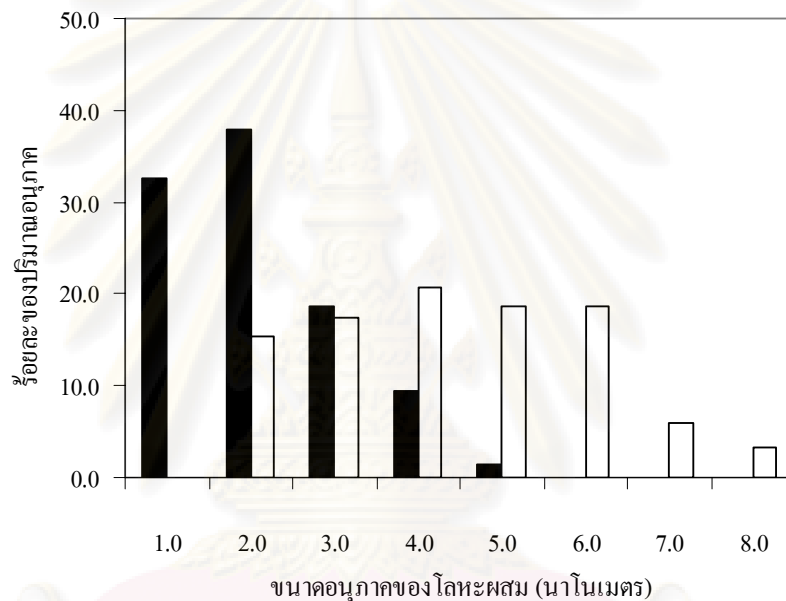


**รูปที่ 4.3** ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพลทินัมโคบอลต์ (ก) ที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกและ (ข) ที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

รูปที่ 4.4 แสดงการแจกแจงของขนาดผลึกโลหะผสม (Particle size distribution) ที่ได้จากการวัดขนาดของอนุภาคแบบสุ่มจำนวน 150 อนุภาค พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกมีการแจกแจงของขนาดผลึกของโลหะผสมในช่วง 1-5 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2.12 นาโนเมตร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกมีขนาดอนุภาคของโลหะผสมในช่วง 2-8 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 4.47 นาโนเมตร สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า เนื่องจากขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดกระบวนการรวมผลึกก่อนแล้วจึงพอกพูนลงบนตัวรองรับ ทำให้ผลึกโลหะผสมมีลักษณะเกาะกลุ่มกันในช่วงที่ผลึกของโลหะผสมมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก

เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่ได้จากภาพถ่าย TEM กับขนาดอนุภาคที่ได้จากการคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าขนาดอนุภาคของโลหะผสมมีค่าที่ใกล้เคียงกันดังแสดงตารางที่ 4.1 และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกไปทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยใช้อัตราการใช้ของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน โดยให้ความชื้นสัมพัทธ์แก๊สทั้ง 2 ชนิดเท่ากับร้อยละ

ละ 100 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก มีค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดเท่ากับ 1.017 โวลต์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกมีค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดเท่ากับ 0.987 โวลต์ เนื่องจากคาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกเกิดการเชื่อมโยงกัน อย่างหนาแน่น ทำให้แก๊สเกิดการแพร่ผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน (Reactant crossover) ลดลง ศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดจึงมีค่าสูงขึ้น (รูปที่ 4.2 (ข))

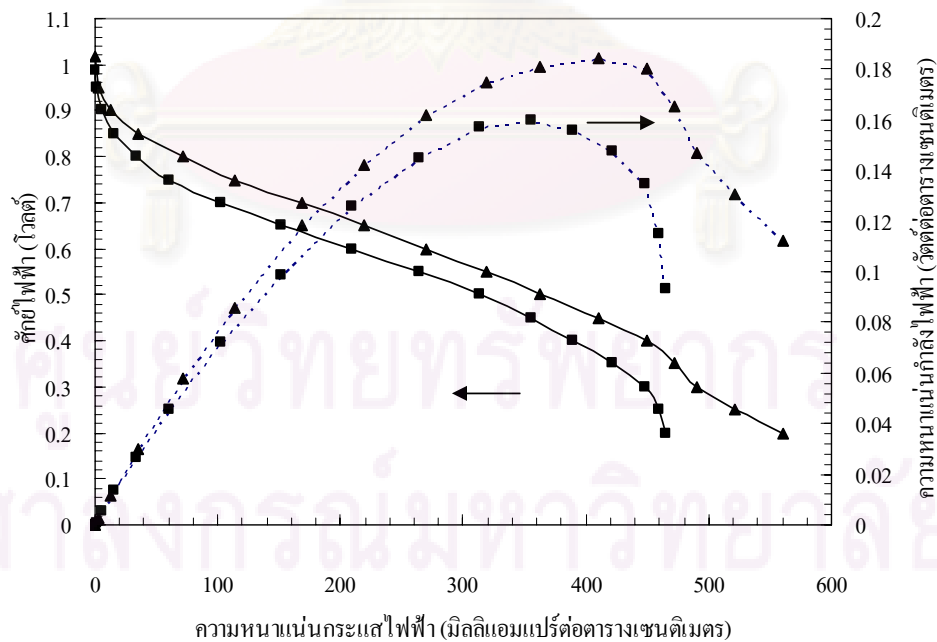


**รูปที่ 4.4** การกระจายตัวของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับ (■) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก และ (□) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก

เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ตารางที่ 4.1) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งชี้ถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงของการเกิดปฏิกิริยา พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.917 และ 0.882 โวลต์ ตามลำดับ จะสังเกตได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกทำให้อนุภาคของโลหะมีขนาดอนุภาคใหญ่ (4.47 นาโนเมตร) เมื่ออนุภาคของโลหะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น จะส่งผลทำให้ช่องว่างของออร์บิทัลดี (D-band vacancy) ลดลง [52] ซึ่งช่องว่างของออร์บิทัลดีนี้เป็นส่วนที่ทำให้เกิดการดูดซับอะตอมของออกซิเจน ดังนั้นเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่มากขึ้นจึงทำให้การดูดซับออกซิเจนเกิดขึ้นได้ไม่ดี ทำให้เกิดปฏิกิริยากับโปรตอนได้ยากขึ้น ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง

ของการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.9 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 13.72 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกร้อยละ 52.98 ทั้งนี้เนื่องจากการที่ขนาดอนุภาคของโลหะผสมที่เตรียมโดยผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกมีขนาดเล็กกว่า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากกว่า ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันจึงมีความว่องไวมากขึ้น และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าสูงขึ้น

เมื่อพิจารณากราฟโพลาริเซชันในช่วงของความต้านทานโอห์มมิกจะสังเกตเห็นได้ว่าความชันของกราฟโพลาริเซชันมีค่าที่ใกล้เคียงกัน หรือ อาจกล่าวได้ว่ากระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อความต้านทานโอห์มมิกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่ต่างกันนี้ ได้ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาอย่างเด่นชัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยผ่านและไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกมีปริมาณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 270 และ 210 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ หรือมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 0.16 และ 0.12 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 กราฟโพลาริเซชันของ (■) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึกและ (▲) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการล่อผลึก

อาจกล่าวได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร์ซิม และการล่อผลึก ไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการร่วมระหว่างการแพร์ซิมและการล่อผลึก มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมต่อไป

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยวิธีต่างๆ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	$E_0$ (โวลต์)	$J_{0.9}$ (มิลลิแอมแปร์ ต่อตาราง เซนติเมตร)	$E_{10 \text{ mA/cm}^2}$ (โวลต์)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโลหะผสม (นาโนเมตร)	
				XRD	TEM
ผ่านกระบวนการร่วม	1.017	13.72	0.917	2.42	$2.12 \pm 0.65$
ไม่ผ่านกระบวนการร่วม	0.987	6.54	0.882	4.29	$4.47 \pm 1.54$

แม้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการร่วมระหว่างการแพร์ซิมและการล่อผลึก จะสามารถทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีขนาดที่เล็กลงแต่ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงกลับยังคงไม่สูงมากนัก เนื่องจากมีค่าความต้านทานโอห์มมิกสูง ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความต้านทานโอห์มมิกลดน้อยลง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

#### 4.2 ผลของการปรับผิวคาร์บอนวัลแคน

ตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลสำคัญต่อประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าเป็นอย่างมาก เพราะทำหน้าที่หลายประการ เช่น ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับให้กับโลหะ ทำให้โลหะเกิดการกระจายตัวที่ดีและมีพื้นที่ผิวของโลหะเพิ่มขึ้น [53] และช่วยในการดูดซับแก๊สต่างๆ แล้วส่งต่อ (Spill over) ให้กับโลหะเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ตัวรองรับยังทำหน้าที่ในการส่งผ่านอิเล็กตรอนให้กับขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้ว เป็นชั้นการแพร่ของแก๊ส (Diffusion layer) และช่วยในการจัดการน้ำให้กับเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก

#### 4.2.1 การปรับปรุงผงคาร์บอนวัลแคนเพื่อใช้เป็นตัวรองรับให้กับโลหะผสม

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของตัวรองรับคาร์บอน [54] การเลือกชนิดของตัวรองรับคาร์บอนที่เหมาะสม [44] รวมไปถึงการใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ [55] เพื่อใช้เป็นตัวรองรับสำหรับโลหะชนิดต่างๆ และยังพบว่าแนวทางในการพัฒนาตัวรองรับที่เหมาะสมคือ การเพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวของตัวรองรับให้สูงขึ้น โดยที่ยังคงความสามารถในการนำอิเล็กตรอนที่ดีดั้งเดิม ในงานวิจัยนี้ได้เลือกตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนเป็นตัวรองรับให้กับโลหะผสม เนื่องจากคาร์บอนวัลแคนมีสมบัติที่เหมาะสมหลายประการ เช่น มีพื้นที่ผิวสูงเหมาะแก่การเป็นตัวรองรับโลหะ มีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีซึ่งเหมาะต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอน มีความเป็นรูพรุนสูงจึงสามารถให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าไปเกิดปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้ยังทนทานต่อการกัดกร่อนเพื่อขึ้นรูปเป็นขั้วไฟฟ้าประกอบเยื่อแผ่นได้ดี (Membrane electrode assembly, MEA) แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษากราฟโพลาริเซชันในรูปที่ 4.5 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนวัลแคนนั้นยังคงไม่สามารถทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพที่สูงมากนัก สาเหตุอาจเนื่องมาจากสมบัติทางกายภาพบางประการของคาร์บอนวัลแคนทำให้เกิดความต้านทานโอห์มมิกภายในเซลล์ จึงทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงโอห์มมิกลดลงอย่างมาก ซึ่งเมื่อพิจารณาสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนวัลแคนจากบริษัทผู้ผลิต [56] พบว่าคาร์บอนวัลแคนนั้นยังคงมีกาก (Residual ash) เจือปนอยู่ ซึ่งกากที่เจือปนนั้นอาจส่งผลให้เกิดความต้านทานการนำไฟฟ้าขึ้น การส่งผ่านอิเล็กตรอนจึงเกิดได้ไม่ดี ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ความต้านทานโอห์มมิกของคาร์บอนวัลแคนมีค่าสูง

ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหที่เกิดขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับผิวของตัวรองรับคาร์บอน เพื่อกำจัดกากที่ปนเปื้อนออกจากพื้นที่ผิวของผงคาร์บอนด้วยวิธีการชะออกด้วยกรด โดยใช้กรดผสมซัลฟิวริก-ไนตริกที่อัตราส่วนความเข้มข้นของกรดผสมเป็น 1:1 และเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดโดยรวมที่มีค่าต่างๆ กันคือ 3 6 9 และ 12 โมลต่อลิตร จากนั้นนำผงคาร์บอนทั้งที่ผ่านกระบวนการชะออกด้วยกรดและไม่ผ่านกระบวนการชะออกด้วยกรดไปทดสอบด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของผงคาร์บอนด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

จากการศึกษาพบว่าผงคาร์บอนมีพื้นที่ผิว (BET surface area) ประมาณ 146 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 40 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุน 0.174 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ส่วนผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับผิวด้วยกรดที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดในการปรับผิว จาก 3 ไปเป็น 6 โมลต่อลิตร พบว่าพื้นที่ผิวของผงคาร์บอนจะลดลงเท่ากับ 127 และ 132 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าพื้นที่ผิวของคาร์บอนเริ่มต้นเนื่องมาจากพื้นที่ผิวก่อนการปรับผิวเป็นผงคาร์บอนที่มีสิ่งปนเปื้อนเกาะอยู่ที่พื้นผิวบางส่วนจึงทำให้มีปริมาณพื้นที่ผิวสูง แต่เมื่อ

ทำการชะล้างปนเปื้อนออกด้วยกรดแล้ว กรดทำให้ความขรุขระของพื้นผิวลดลง ดังนั้นพื้นที่ผิวของผงคาร์บอนจึงลดลงด้วย

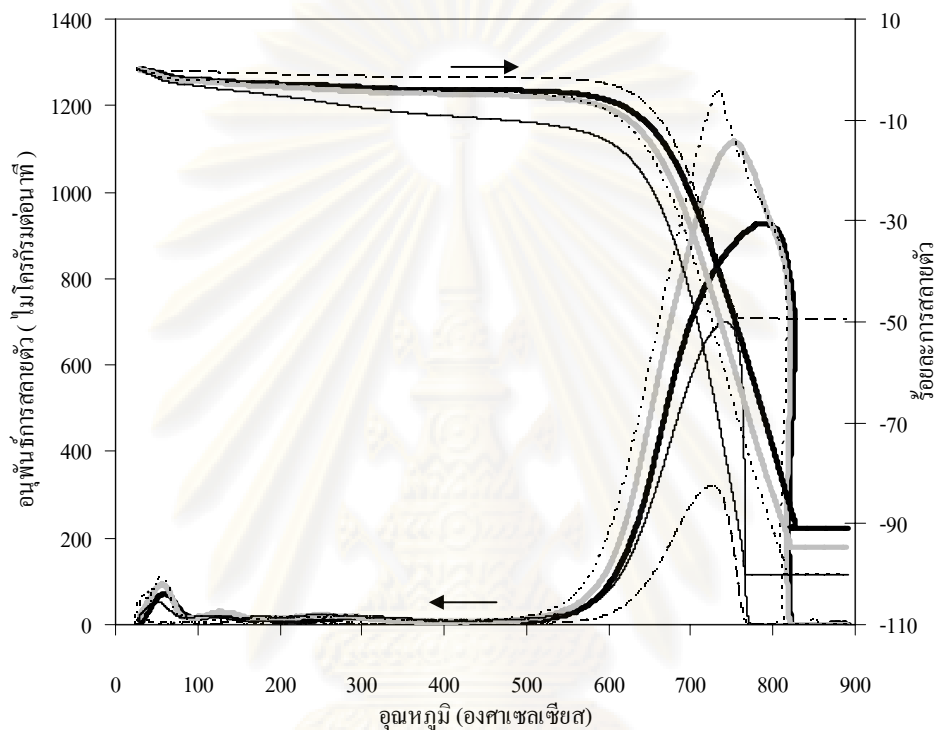
**ตารางที่ 4.2** พื้นที่ผิวของผงคาร์บอนที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวด้วยกรดที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

สมบัติของผงคาร์บอน	ผงคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับผิว	ผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับผิวด้วยกรดผสมความเข้มข้นต่างๆ (โมลต่อลิตร)			
		3	6	9	12
พื้นที่ผิวของ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	146	127	132	154	217
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	40	23.6	18.7	11.5	10.9
External surface area (ตารางเมตรต่อกรัม)	194	170	185	213	247
ปริมาตรรูพรุนแบบไมโครพอร์ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	0.174	0.25	0.28	0.39	0.42

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไปเป็น 9 และ 12 โมลต่อลิตร พบว่าปริมาณพื้นที่ผิวของตัวรองรับมีค่าสูงขึ้นเท่ากับ 154 และ 217 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เนื่องจากความเข้มข้นของกรดที่เพิ่มขึ้นได้ทำให้สิ่งปนเปื้อนที่ฝังตัวอยู่ในโพรงของคาร์บอนหลุดออกเป็นปริมาณที่มากขึ้น และสร้างรูพรุนขนาดเล็กไว้มากขึ้นเรื่อยๆ เช่นกัน รูพรุนที่มากขึ้นนี้ได้ทำให้พื้นที่ผิวโดยรวมของผงคาร์บอนเพิ่มขึ้น และในทางกลับกันการเพิ่มความเข้มข้นของกรดในการปรับผิวทำให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของผงคาร์บอนลดลงเนื่องจากกรดได้ทำการชะล้างปนเปื้อนออกจากพื้นผิวของผงคาร์บอน เมื่อสิ่งปนเปื้อนหลุดออกจากพื้นผิวของผงคาร์บอนได้ทำให้เกิด รูพรุนขนาดเล็กเพิ่มขึ้นจึงทำให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีค่าลดลงและเมื่อพิจารณาถึงปริมาตรรูพรุนแบบ ไมโครพอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดในการปรับผิว ปริมาตรรูพรุนแบบไมโครพอร์จะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากที่ได้กล่าวไปข้างต้นว่ากรดได้ทำให้พื้นที่ผิวของคาร์บอนเกิดรูพรุนมากขึ้น ดังนั้นเมื่อมีรูพรุนเพิ่มมากขึ้น ปริมาตรของรูพรุนจึงเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของกรดนั่นเอง

รูปที่ 4.6 แสดงการสลายตัวทางความร้อนของผงคาร์บอนด้วยเทคนิค TG/DTA พบว่าผงคาร์บอนก่อนการปรับผิวมีปริมาณกากมากถึงร้อยละ 50 ซึ่งสูงกว่าที่ทางบริษัทผู้ผลิต (Cabot, Inc) ระบุไว้ถึง 25.5 เท่า การที่ร้อยละของกากมีค่าที่แตกต่างกันนี้อาจมีสาเหตุมาจากการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนจะใช้แก๊สออกซิเจนเป็นแก๊สออกซิไดซ์ จึงทำให้โลหะที่เจือปนกลายเป็นโลหะออกไซด์ ทำให้น้ำหนักของกากมีค่าสูงและเมื่อพิจารณาสมบัติของผงคาร์บอนวัลแคนที่ผ่านการปรับผิวด้วยกรด พบว่าสมบัติของผงคาร์บอนที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น

โดยเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้นจาก 3 ไปเป็น 6 โมลต่อลิตร ร้อยละของกากที่วัดได้จะมีค่าลดลงจากร้อยละ 10 ไปเป็น 5 และเมื่อความเข้มข้นของกรดเป็น 12 โมลต่อลิตร ร้อยละของกากได้มีค่าเท่ากับ 0 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิวของผงคาร์บอนได้ถูกกำจัดไปหมด



**รูปที่ 4.6** การสลายตัวทางความร้อนของผงคาร์บอน (.....) ก่อนการปรับผิวและหลังการปรับผิวด้วยกรดที่ (—) 3 โมลต่อลิตร (---) 6 โมลต่อลิตร (.....) 9 โมลต่อลิตร และ (- - -) 12 โมลต่อลิตร

จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค BET และ TG/DTA พบว่าผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับผิวด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร มีความเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นตัวรองรับให้กับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะนอกจากกากที่ปนเปื้อนได้ถูกกำจัดไปหมดสิ้นแล้ว พื้นที่ผิวของผงคาร์บอนยังเพิ่มขึ้นค่อนข้างชัดเจน ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมากขึ้น จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลง [53]

#### 4.2.2 การใช้ผงคาร์บอนวัลแคนเป็นชั้นการแพร่ของแก๊ส

ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าชั้นการแพร่ของแก๊สมีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นชั้นการแพร่ของแก๊สจะต้องบาง มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี [17] และต้องมีความพรุนสูง เพื่อให้สารตั้งต้นสามารถแพร่ผ่านเข้าไปเกิดปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ

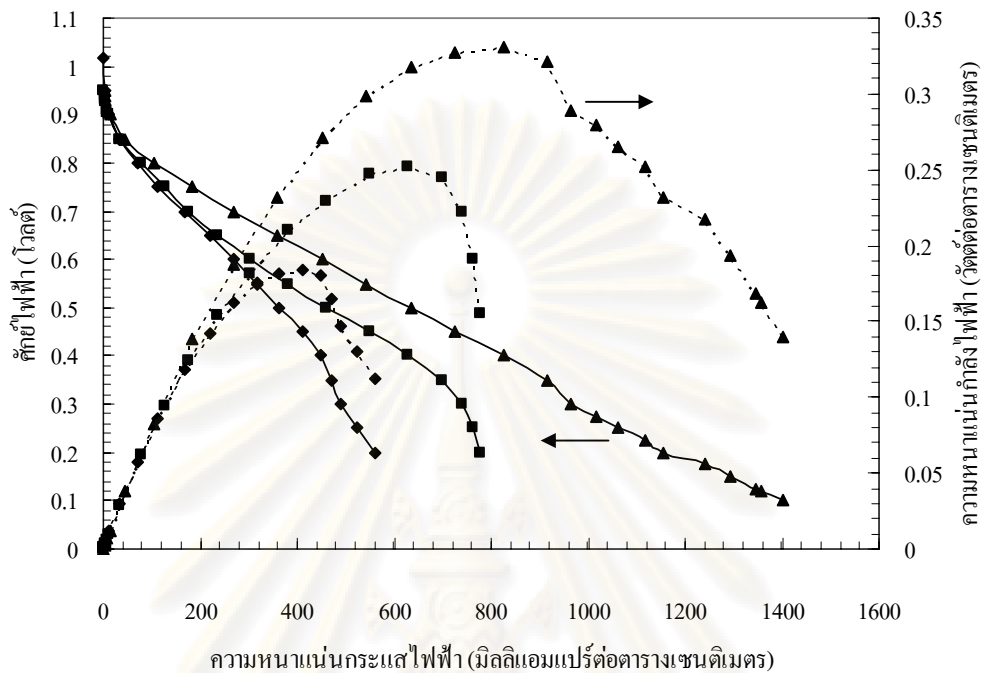
สมบัติทางไฟฟ้า	ขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีชั้นแพร่แก๊ส	ขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นการแพร่ของผงคาร์บอนชนิดต่างๆ	
		ไม่ผ่านการปรับปรุง	ผ่านการปรับปรุงที่ 12 โมลต่อลิตร
ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	9.63	6.23	7.10
ความต้านทาน (โอห์ม)	0.096	0.062	0.071
ความหนา (เซนติเมตร)	0.030	0.040	0.035
สภาพต้านทาน (โอห์ม-เซนติเมตร)	0.00867	0.00748	0.00746
สภาพนำไฟฟ้า (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)	115.34	133.69	134.14

ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ พบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าเมื่อไม่มีชั้นการแพร่จะให้ค่าความต้านทาน 0.096 โอห์ม แต่เมื่อเพิ่มชั้นการแพร่ให้กับขั้วไฟฟ้าพบว่าความต้านทานของขั้วไฟฟาลดลงเป็น 0.062 โอห์ม ส่งผลให้การนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 115.34 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็น 133.69 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้นการมีชั้นการแพร่จึงส่งผลดีต่อการนำไฟฟ้าภายในเซลล์ ทั้งนี้การใช้เพียงผ้าคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าให้กับเซลล์จะทำให้เกิดความต้านทานค่อนข้างสูงเนื่องจาก ผ้าคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นชั้นการแพร่นั้นทางบริษัทผู้ผลิต (Electrochem, Inc) ได้มีการเติมสารประกอบเทฟลอน (Poly-tetrafluoroethylene, PTFE) ลงไปในเนื้อผ้าเพื่อให้เกิดการจัดการน้ำภายในเซลล์ที่ดียิ่งขึ้น แต่สารประกอบเทฟลอนมีสมบัติที่ไม่นำไฟฟ้า จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ดังนั้นการมีชั้นการแพร่ของคาร์บอนจึงช่วยให้ผ้าคาร์บอนมีสมบัติในการนำไฟฟ้ามากขึ้นและเมื่อพิจารณาค่าการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นการแพร่ทั้ง 2 ชนิด คือ ชั้นการแพร่ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดและชั้นการแพร่ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร พบว่าชั้นการแพร่ทั้งสองให้ค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกันโดยมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 133.69 และ 134.14 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แต่ความหนาของขั้วไฟฟ้าที่ใช้คาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงจะมีความหนามากกว่าการปรับปรุงที่ 12 โมลต่อลิตร กล่าวคือขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากผงคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดจะมีความหนาเท่ากับ 0.040 เซนติเมตร แต่ขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร มีความหนา 0.035 เซนติเมตร เท่านั้น และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดมาประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงและทดสอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันบรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน และความชื้นสัมพัทธ์แก๊สทั้ง 2 ชนิดเท่ากับร้อยละ 100 พบว่าชั้นการแพร่ของแก๊สมีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วง



โอห์มมิกอย่างมากระหว่างแสดงในรูปที่ 4.7 โดยเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยไม่มีชั้นการแพร่ของแก๊สจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 0.6 โวลต์ เท่ากับ 74.04 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยมีชั้นการแพร่ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงและชั้นการแพร่ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร เซลล์เชื้อเพลิงจะให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 303.4 และ 451.92 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน โดยการมีชั้นการแพร่จะเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานให้กับเซลล์เชื้อเพลิงสูงถึงร้อยละ 75.6 และเมื่อเปรียบเทียบกับชั้นการแพร่ที่ผ่านการปรับปรุงจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานให้กับเซลล์เชื้อเพลิงได้สูงถึงร้อยละ 83.65 อย่างไรก็ตามแม้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยมีชั้นการแพร่ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงและชั้นการแพร่ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกันดังแสดงในตารางที่ 4.3 แต่จากการทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว กลับพบว่าการใช้ผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่า เนื่องจากเมื่อพิจารณาถึงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG/DTA ได้บ่งชี้ว่าผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร มีปริมาณการลดลง และมีความหนาแน่นน้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Paganin และคณะ [57] ที่ระบุว่าขั้วไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นตั้งแต่ 0.015 ถึง 0.035 เซนติเมตร จะให้ประสิทธิภาพการทำงานภายในเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด แต่เมื่อขั้วไฟฟ้ามีความหนาแน่นมากกว่า 0.035 เซนติเมตร ประสิทธิภาพภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงแม้ว่าจะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง ปัจจัยที่สำคัญอีกประการหนึ่งของชั้นการแพร่คือการเป็นช่องทางไหลของแก๊สเพื่อเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบความพรุนของคาร์บอน (จากตารางที่ 4.2) ที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร พบว่า การใช้ชั้นการแพร่ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร มีรูพรุนที่มากกว่าอาจส่งผลให้การแพร่ของแก๊สเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันก็จะเกิดได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ผงคาร์บอนที่ทำการปรับปรุงด้วยกรดที่ความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร เป็นชั้นการแพร่ของแก๊ส

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

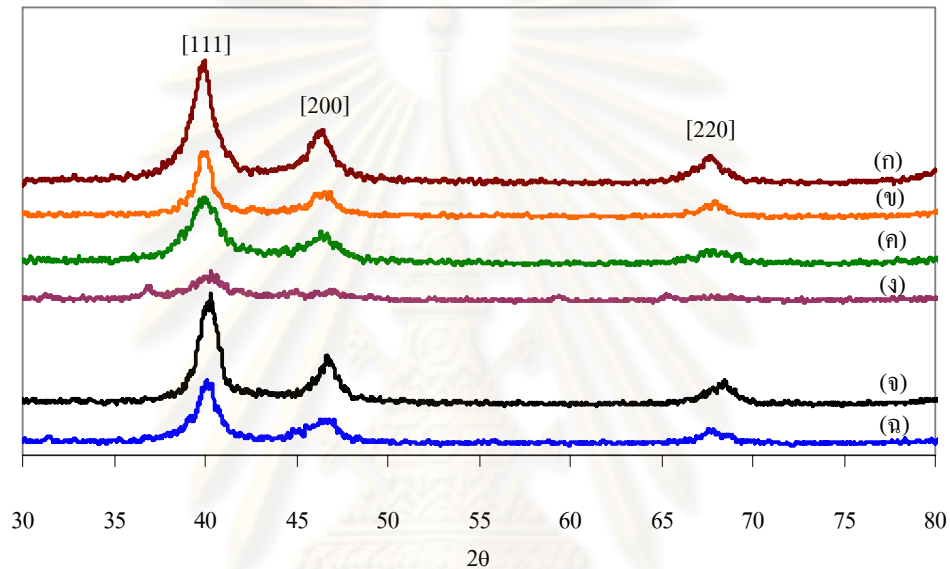


รูปที่ 4.7 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดย (◆) ขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีชั้นแกร์ (■) ขั้วไฟฟ้าที่ชั้นแกร์ไม่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดและ (▲) ขั้วไฟฟ้าที่ชั้นแกร์ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดที่ 12 โมลต่อลิตร

#### 4.3 ผลของความเป็นกรด-เบสในสารละลาย

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายก่อนเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก [58-59] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายก่อนเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสมและตัวรองรับคาร์บอน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายโลหะผสมในช่วงระหว่าง 1 ถึง 12 เพื่อหาขนาดที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน รูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารละลายโลหะผสมที่มีค่าความเป็นกรด-เบส ค่าต่างๆ พบว่าตำแหน่งของพีกที่ปรากฏในโลหะผสมที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสต่างๆ ยังคงมีระนาบผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic แต่ตำแหน่งของยอดพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสจะแตกต่างกันหรืออาจกล่าวได้ว่าตำแหน่งพีกของโลหะผสมจะแตกต่างกันตามความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นในสารละลายโลหะผสม โดยเมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบสจาก 1 ไปเป็น 7 พบว่าการแทรกสอดของโคบอลต์ก็จะเกิดได้ดีขึ้น โดยสังเกตได้จากตำแหน่งของพีกที่เลื่อนไปทาง  $2\theta$  ที่มากขึ้น ซึ่งแสดงถึงระดับความเป็น

โลหะผสมที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาตำแหน่งพีกของโลหะผสมที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 และ 12 พบว่าตำแหน่งพีกของโลหะผสมได้ปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกัน เนื่องจากการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่มีภาวะที่เป็นกลางและเบสทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีระดับความเป็น โลหะผสมเท่ากัน โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Travitsky และคณะ [43]



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) แพลทินัม กับตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสมที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (ข) 1 (ค) 2 (ง) 4 (จ) 7 และ (ฉ) 12

ตารางที่ 4.4 แสดงอัตราส่วนโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและโคบอลต์ พบว่าในกรณีที่ใช้ สารละลายก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะกรด (ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 2 และ 4) อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและโคบอลต์จะแตกต่างกัน กล่าวคือสัดส่วนโดยอะตอมของแพลทินัม จะมีค่าสูงกว่าโคบอลต์ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมในสารละลายกรด กรดจะ ทำการชะส่วนออกซิเดชันของโลหะผสมแพลทินัม-โคบอลต์ออกจากตัวรองรับและละลายกลับสู่ สารละลายได้ ซึ่งโลหะแพลทินัมที่อยู่ในสารละลายจะสามารถเกิดการพอกพูนใหม่ (Redeposition) ได้ แต่โลหะโคบอลต์ซึ่งมีค่า  $E^0$  ที่ต่ำกว่าแพลทินัมจะเกิดการพอกพูนใหม่ได้ยากกว่า จึงส่งผลให้ อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมและโคบอลต์ที่เตรียมในภาวะกรดไม่เท่ากัน จากกรณีดังกล่าวทำให้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่มีภาวะที่เป็นกลางจนถึงเบสไม่ส่งผลต่อระดับความเป็น โลหะผสม [43]

รูปที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายโดยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นในสารละลายที่ต่างกันจะส่งผลต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีภาวะเป็นกรดที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 2 และ 4 จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.97 1.86 และ 3.65 นาโนเมตร ตามลำดับ และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.12 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในภาวะที่เป็นกลางมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ที่สุดเท่ากับ 4.67 นาโนเมตร ซึ่งมีแนวโน้มใกล้เคียงกับขนาดของอนุภาคที่คำนวณจากกราฟ XRD

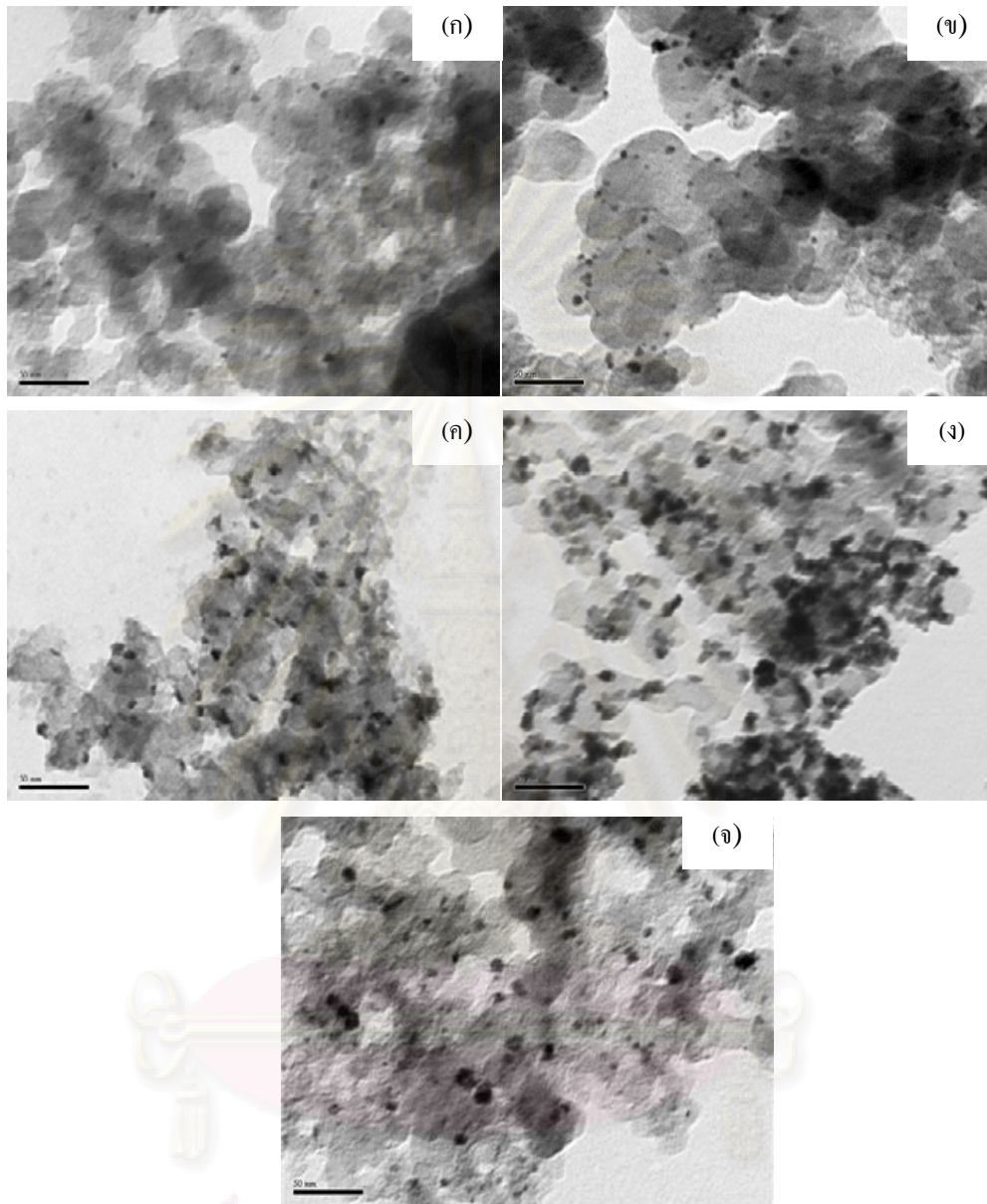
**ตารางที่ 4.4** อัตราส่วนโลหะผสมและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในสารละลายโลหะที่มีค่าความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ

ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลาย	Pt : Co		ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสม	ขนาดอนุภาคของโลหะผสม (นาโนเมตร)	
	EDX	XRD		TEM	XRD
1	97.8:2.2	82.0:18.0	8.8	2.97±1.04	3.25
2	80.8:19.2	71.0:29.0	12.0	1.86±0.87	2.21
4	68.1:31.9	62.0:38.0	13.7	3.65±0.95	2.04
7	49.5:50.5	50.0:50.0	19.2	4.67±0.75	4.21
12	52.9:47.1	50.0:50.0	20.6	2.12±0.95	2.42

สาเหตุที่ทำให้ขนาดของโลหะผสมแตกต่างกันเมื่อใช้ค่าความเป็นกรด-เบสที่แตกต่างกัน เพราะเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายก่อนทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผงคาร์บอนซึ่งมีสมบัติในการดูดซับจะดูดซับประจุบวกเมื่ออยู่ในสารละลายที่เป็นกรดและจะดูดซับประจุลบเมื่ออยู่ในสารละลายเบส ทำให้สภาพพื้นผิวของคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยหากอยู่ในสารละลายที่มีภาวะที่เป็นกรด สภาพพื้นผิวของคาร์บอนจะมีความเป็นขั้วบวกสูงและจะเหนี่ยวนำสารประกอบแพลทินัมและโคบอลต์ที่มีลิแกนด์ (Ligand) เป็นประจุลบให้เข้าไปใกล้พื้นผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น ดังนั้นเมื่อเกิดกระบวนการรีดักชันข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลสารจะลดลง ส่งผลให้การรวมตัวกันของอนุภาคโลหะลดลง ในทำนองเดียวกันเมื่อสารละลายอยู่ในภาวะที่เป็นเบส สภาพพื้นผิวของคาร์บอนจะมีความเป็นขั้วลบสูง ซึ่งเมื่อโลหะทั้งสองชนิดเกิดการแตกตัวออกจากลิแกนด์ แพลทินัมและโคบอลต์จะอยู่ในรูปของประจุบวกในขณะที่พื้นผิวของคาร์บอนจะมีสภาพเป็นประจุลบสูงทำให้เกิดการเหนี่ยวนำแพลทินัมเข้าสู่บริเวณพื้นผิวของคาร์บอน จากนั้นจึง

เกิดการพอกพูนขึ้น ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่มีภาวะความเป็นกรดหรือเบส จึงทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง แตกต่างจากการเตรียมในสารละลายที่มีภาวะที่เป็นกลาง ซึ่งไม่มีแรงใดๆ มาเหนี่ยวนำให้แพลทินัมเกิดการเคลื่อนที่เข้าสู่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับทำให้ขั้นตอนของการรวมผลึกเกิดได้ง่ายขึ้นอนุภาคของโลหะจึงมีขนาดใหญ่กว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะกรดและเบส

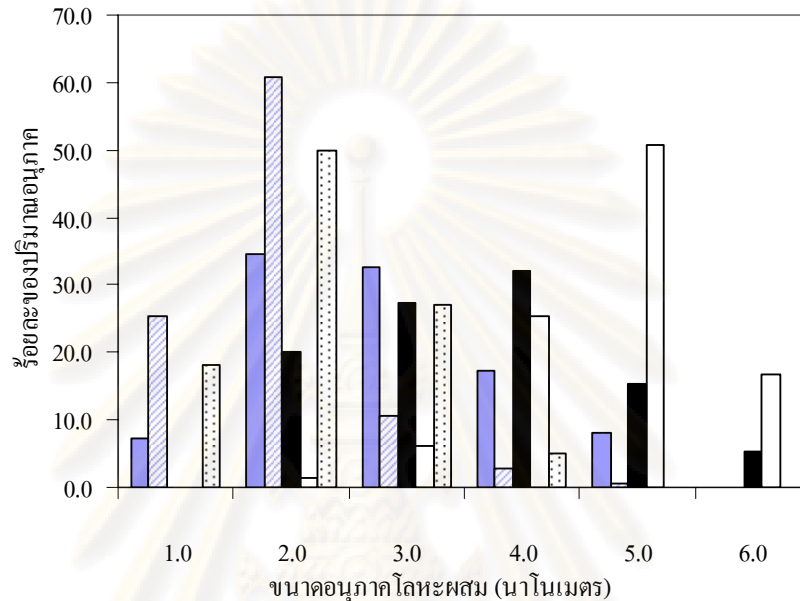
เมื่อพิจารณาร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ กันพบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ร้อยละโดยน้ำหนักได้เพิ่มขึ้นเช่นกัน กล่าวคือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 1 2 4 7 และ 12 จะมีร้อยละของปริมาณโลหะเท่ากับ 8.8 12.0 13.7 19.2 และ 20.6 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างจากที่คำนวณก่อนการเตรียม กรณีดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากการที่กรดสามารถชะส่วนอสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้โลหะที่ถูกชะออกไปบางส่วนไม่สามารถเกิดการพอกพูนได้อีกครั้ง ปริมาณของโลหะที่ทำการเตรียมลงบนตัวรองรับจึงมีค่าที่แตกต่างกัน ในขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่มีภาวะที่เป็นกลางและเบสจะไม่เกิดการชะออกของส่วนอสัณฐาน จึงทำให้ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการชะออกของโลหะส่วนที่เป็นอสัณฐานนี้ทำให้ขนาดอนุภาคของโลหะที่วัดโดยเทคนิค XRD และ TEM มีค่าไม่สอดคล้องกันเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4 เนื่องจากที่ค่าความเป็นกรด-เบสนี้ การละลายของโลหะส่วนที่เป็นอสัณฐานเริ่มเกิดขึ้นได้ยาก จึงทำให้มีโลหะส่วนที่เป็นอสัณฐานอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามาก ซึ่งโลหะส่วนนี้ทำให้พีกของ XRD มีลักษณะของฐานที่กว้างและอาจส่งผลทำให้การคำนวณขนาดของอนุภาคผิดพลาด และเมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีโลหะส่วนที่เป็นอสัณฐานอยู่มากขนาดอนุภาคของโลหะที่สามารถมองเห็นได้จากภาพถ่าย TEM จึงมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นและเมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับ พบว่าเมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นในสารละลายโลหะผสม ทำให้การกระจายตัวของอนุภาคโลหะลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 จะมีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสค่าอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสนี้ มีปริมาณของโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 8.8 โดยน้ำหนักเท่านั้น จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะของการกระจายตัวที่ดี



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเมื่อเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ (ก) 1 (ข) 2 (ค) 4 (ง) 7 และ (จ) 12 ที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า

รูปที่ 4.10 แสดงการแจกแจงของขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของโลหะผสมที่ได้จากการวัดขนาดอนุภาคแบบสุ่มจากภาพถ่าย TEM จำนวน 150 อนุภาค พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ จะให้การแจกแจงของขนาดอนุภาคมีลักษณะแคบและมีการกระจายตัวแบบปกติ (Normal distribution) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 2 และ 12 จะปรากฏอนุภาคที่มีขนาดประมาณ 1 นาโนเมตร ทั้งนี้

เนื่องจากที่ค่าความเป็นกรด-เบสดังกล่าวสารละลายจะมีความเป็นขั้วสูง ดังนั้นการเหนี่ยวนำประจุจึงสามารถเกิดขึ้นได้ดีกว่าในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสค่าอื่น



**รูปที่ 4.10** การแจกแจงของขนาดอนุภาคโลหะผสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (■) 1 (▨) 2 (■) 4 (□) 7 และ (▨) 12

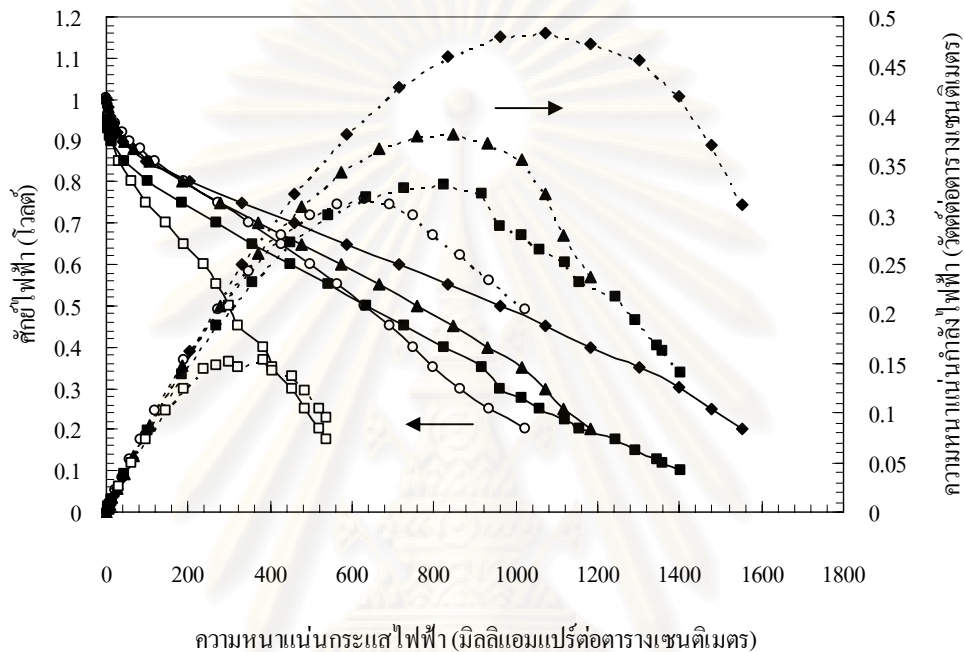
รูปที่ 4.11 แสดงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ โดยภาวะที่ใช้ในการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง คือ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน และให้ความชื้นสัมพัทธ์แก๊สทั้ง 2 ชนิดเท่ากับร้อยละ 100 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 2 4 7 และ 12 ให้ปริมาณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 500 714 573 240 และ 452 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ หรือมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.30 0.43 0.34 0.14 และ 0.27 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 และ 12 ให้กระแสไฟฟ้าต่ำจึงไม่เหมาะต่อการนำมาใช้เป็นภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 มีขนาดอนุภาคโลหะใหญ่กว่าและมีการกระจายตัวที่ต่ำกว่า การเตรียมที่ภาวะอื่นๆ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 นั้น มีระดับความเป็นโลหะผสมของแพลทินัมและโคบอลต์เป็น 50:50 ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา [58] พบว่าระดับ

ความเป็นโลหะผสมไม่ได้เป็นสิ่งชี้วัดถึงความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน หากแต่เป็นความสามารถในการดูดซับหมู่ไฮดรอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหากเกิดการแทรกสอดของโคบอลต์ที่มากขึ้น พันธะระหว่างหมู่ไฮดรอกไซด์กับโลหะก็จะยิ่งแข็งแรงขึ้น (Strongly adsorption) ดังนั้นการแทรกสอดของโคบอลต์ที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 นั้น อาจทำให้พันธะที่เกิดขึ้นแข็งแรงจนเกินไป ปฏิกิริยารีดักชันจึงเกิดขึ้นได้ยาก ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาจึงต่ำกว่าในภาวะที่เป็นกรดและเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในภาวะกรดที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 2 และ 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 มีความต้านทานโอห์มมิกที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 และ 4 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักโลหะต่ำ ซึ่งเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าโดยกำหนดให้มีปริมาณโลหะบนขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จะทำให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วไฟฟ้าที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 มีความหนามากกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 และ 4 จึงส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 มีความต้านทานโอห์มมิกสูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Abaoud และคณะ(2006) [60] ที่ศึกษาผลของความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยพบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยให้ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาลดลง ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวไม่ได้ระบุความหนาที่เหมาะสมสำหรับชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วไฟฟ้าไว้อย่างชัดเจน

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 และ 4 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 มีประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4 โดยจะมีความแตกต่างในช่วงของความต้านทานโอห์มมิกอย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4 ได้แสดงให้เห็นถึงส่วนของความเป็นออสัณฐานอย่างเด่นชัด (รูปที่ 4.8 (ง)) ซึ่งเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4 ไปทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงที่มีภาวะที่เป็นกรด ส่วนออสัณฐานบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการชะออกและทำให้เกิดโลหะประจุบวกขึ้น ซึ่งประจุบวกของโลหะจะเกิดการทำพันธะกับประจุลบของหมู่ซัลโฟเนตบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ทำให้ความสามารถในการรับส่งโปรตอนของเยื่อ



แผ่นลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 2 มาทำการศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

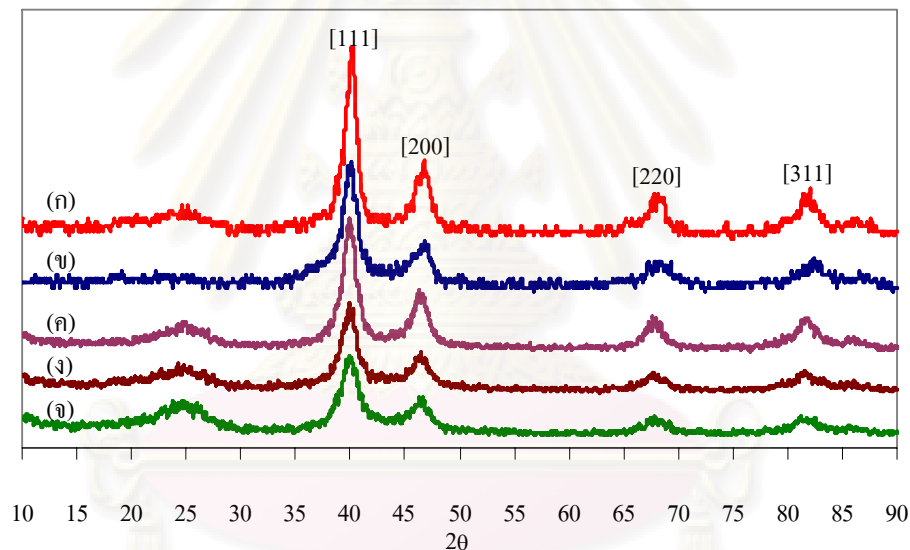


รูปที่ 4.11 กราฟโพลาร์ไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบส เริ่มต้นเท่ากับ (○) 1 (◆) 2 (▲) 4 (□) 7 และ (■) 12

#### 4.4 ผลของปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับ

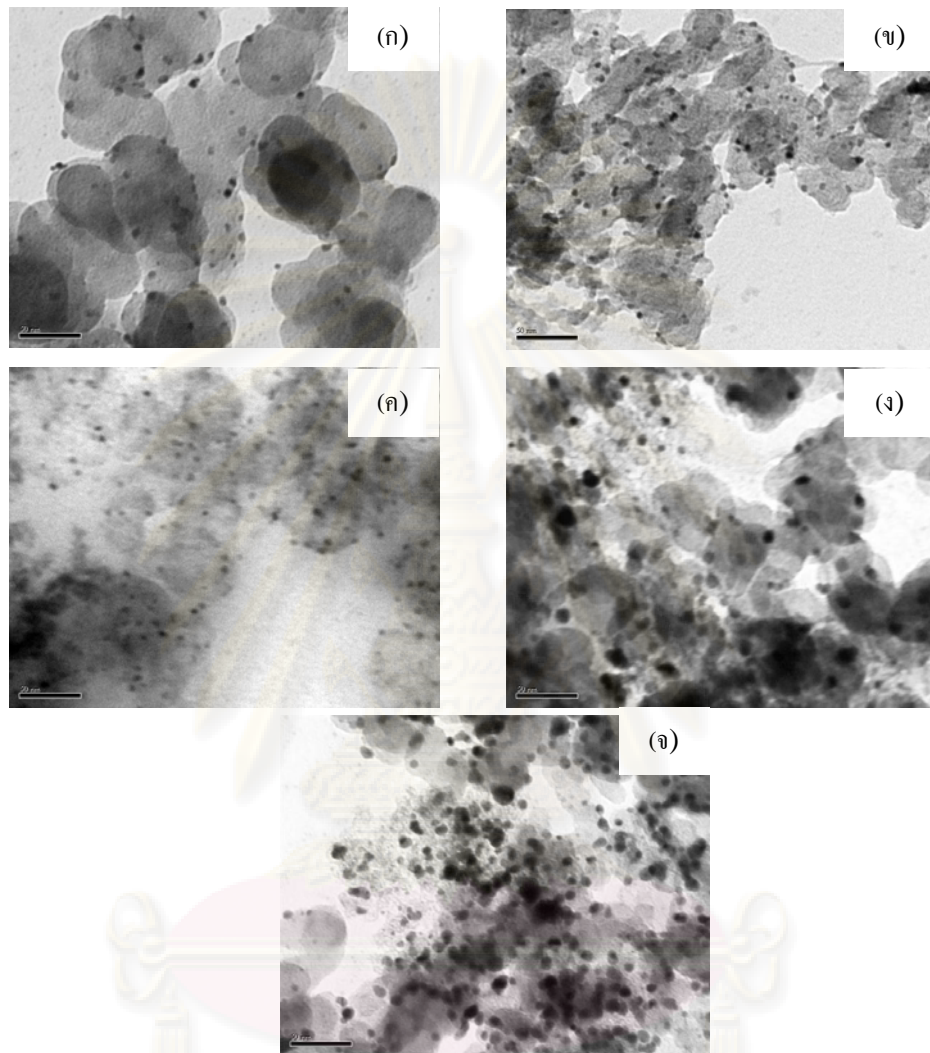
จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา [60-61] พบว่าความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมาก กล่าวคือชั้นไฟฟ้าที่มีความหนาลดลงจะส่งผลทำให้ความต้านทานภายในเซลล์ลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกำหนดให้มีปริมาณโลหะบนตัวรองรับมากขึ้นหรือมีปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก ที่ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 2 จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมที่ปริมาณโลหะผสมแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ปริมาณโลหะผสมต่างๆ มีตำแหน่งพิกของโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่ตำแหน่งเดียวกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นยังคงมีระบบผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic หรืออาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มปริมาณโลหะผสมไม่ส่งผลต่อระดับความเป็นโลหะผสม

เมื่อสังเกตลักษณะของความเข้มฟลัก (Intensity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่ร้อยละ โดย น้ำหนักต่างๆ กัน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะผสมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มฟลักของ XRD มี แนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่ปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก มีความเข้มฟลักสูงที่สุดหรือกล่าวได้ว่าการเพิ่มปริมาณโลหะผสมได้ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความ เป็นผลึกสูงขึ้น ซึ่งกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะอาศัยความเป็นผลึกของตัวเร่ง ปฏิกิริยาซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างผลึกของโลหะ (Geometric effect) เมื่อความเป็นผลึกสูงขึ้น ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนก็จะสามารถเกิดได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกจะส่งผลต่อ ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน กล่าวคือเมื่อความเป็นผลึกสูงขึ้นขนาดอนุภาคที่ได้จากการ คำนวณจากสมการของ Scherrer ก็จะเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยมีปริมาณโลหะผสม เท่ากับร้อยละ (ก) 60 (ข) 50 (ค) 40 (ง) 30 และ (จ) 20 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.13 แสดงภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ ปริมาณโลหะผสมแตกต่างกัน พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่ง ปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นและมีการกระจายตัวลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ โลหะผสม เท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนักจะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดเท่ากับ 1.86 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีน้ำหนักโลหะเท่ากับร้อยละ 30 40 50 และ 60 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.15 2.23 3.20 และ 3.35 นาโนเมตร ตามลำดับ



**รูปที่ 4.13** ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมที่ปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ (ก) 20 (ข) 30 (ค) 40 (ง) 50 และ (จ) 60 โดยน้ำหนัก ที่กำลังขยายเท่ากับ 300,000 เท่า

ตารางที่ 4.5 แสดงอัตราส่วนระหว่างโลหะผสมแพลทินัมและโคบอลต์ พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโลหะในสารละลายที่แตกต่างกันไม่ส่งผลต่ออัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะทั้ง 2 ชนิด และเมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ TEM จะสังเกตได้ว่าการเพิ่มปริมาณโลหะในช่วงร้อยละ 20 ถึง 40 โดยน้ำหนัก จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพียงเล็กน้อยหรืออาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มปริมาณโลหะ

ผสมในช่วงแรกไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ โลหะผสม เป็นร้อยละ 50 และ 60 โดยน้ำหนัก อนุภาคของโลหะผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น

ทั้งนี้จากงานวิจัยที่ผ่านมา [52] พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเพิ่มปริมาณ โลหะบนตัวรองรับมากขึ้นได้ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเพิ่มปริมาณของโลหะ ปริมาณของประจุของโลหะที่ลอยอย่างอิสระอยู่ในสารละลายจะมีจำนวนเพิ่มขึ้น ทำให้ขั้นตอนการรวมผลึกสามารถเกิดได้ง่ายกว่าขั้นตอนการพอกพูน อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้ง 2 เทคนิค ยังคงอยู่ในขอบเขตของขนาดอนุภาคที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา [62-63] พบว่าขนาดอนุภาคในช่วง 0.9-4.7 นาโนเมตร มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน

**ตารางที่ 4.5** ขนาดอนุภาคและร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้ปริมาณโลหะผสมที่แตกต่างกัน

ร้อยละของโลหะผสมที่ใช้เตรียม	Pt:Co	ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะผสมจากเทคนิค EDX	ขนาดอนุภาคของโลหะโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
			XRD	TEM
20	80.8:19.2	12.0	2.21	1.86 ± 0.88
30	78.6:21.4	16.7	2.95	2.15 ± 1.02
40	81.1:18.9	23.6	3.12	2.23 ± 1.20
50	80.1:19.9	30.3	4.97	3.20 ± 0.99
60	79.7:20.3	35.8	5.30	3.35 ± 1.21

รูปที่ 4.14 แสดงการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ทำการทดสอบโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ปริมาณโลหะต่างๆ เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ปริมาณโลหะผสมต่างๆ จะปรากฏฟีกออกซิเดชันและรีดักชันของไฮโดรเจนและออกซิเจนได้ทั้ง 4 ช่วง โดยเมื่อทำการวนรอบของศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 โวลต์ จนถึง 1.2 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจน (1) ซึ่งสังเกตได้ว่าฟีกดังกล่าวมีขนาดที่ค่อนข้างใหญ่ ทั้งนี้ อาจเป็นผลเนื่องจากการแทรกสอดของอนุภาคโอบอลต์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสร้างพันธะกับออกซิเจนได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตามออกซิเจนที่มีอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกอาจเป็นผลให้ฟีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจนเด่นชัดได้เช่นกันและเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าจาก 1.2 โวลต์

ไปจนถึง 0 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการรีดักชันของออกซิเจน (2) ช่วงการเกิดปฏิกิริยาที่กล่าวมาทั้ง 2 ช่วง เปรียบเสมือนการเตรียมพื้นผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเกิดการดูดซับไฮโดรเจน จากนั้นลดศักย์ไฟฟ้าที่ทำการป้อนให้เซลล์จาก 0 โวลต์ ไปเป็น -0.4 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน (3) ณ ตำแหน่งนี้เป็นตำแหน่งที่ไฮโดรเจนเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยจะมีทั้งการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) และการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) ซึ่งการดูดซับทางกายภาพได้ทำให้เกิดการดูดซับหลายชั้น (Multi layer) จึงทำให้ฟีกของการดูดซับไม่เหมาะต่อการคำนวณพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้า และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เป็น 0.4 โวลต์ จะปรากฏฟีกการคาย (Desorption) ของไฮโดรเจนหรือฟีกของเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (4) ทำการวัดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากช่วงที่ไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา (Hydrogen evolution) โดยทำการวัดพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่ไฮโดรเจนเกิดการคายซึ่งเป็นส่วนที่ยังคงเหลือแต่การดูดซับทางเคมีเท่านั้น โดยตัดยอดฟีกจากส่วนดับเบิลเลเยอร์ (Double layer) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.4 โวลต์ สำหรับพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณโลหะผสมเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้ามีแนวโน้มที่ลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 162.39 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อทำการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโลหะจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้สมการของ Stoyanova [64] หรือสมการ (4.2) บนข้อสมมติถึงรูปร่างของอนุภาคโลหะมีลักษณะเป็นทรงกลม

$$d = \frac{6 \times 10^3}{A_{ca} \rho} \quad (4.2)$$

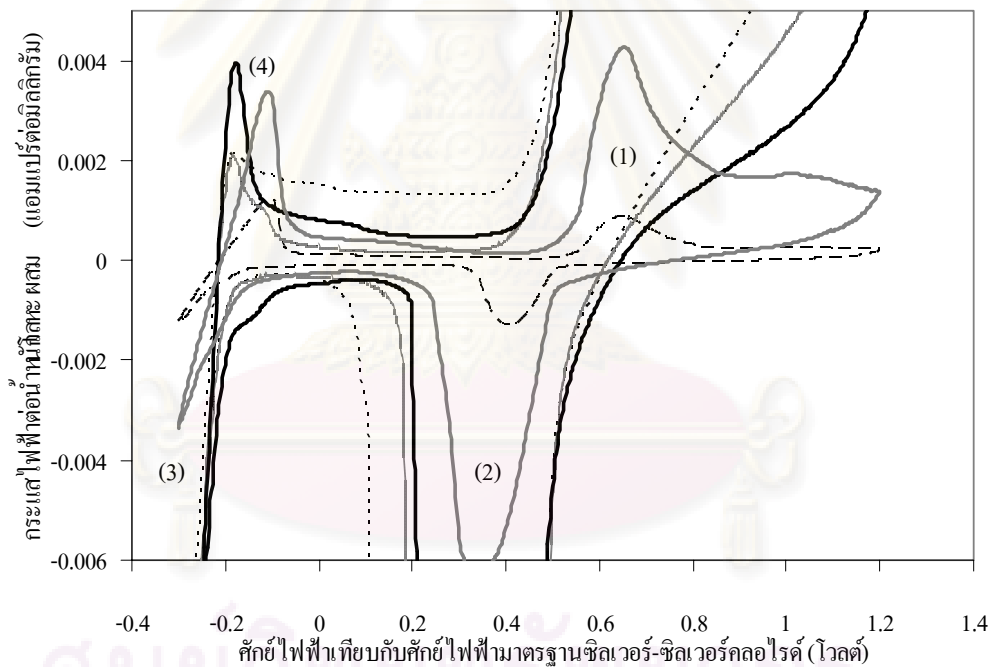
เมื่อ  $d$  คือขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)  $A_{ca}$  คือ พื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้า (ตารางเมตรต่อกรัม) และ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของโลหะโดยแพลทินัมมีความหนาแน่นเท่ากับ 21.45 (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) และโคบอลต์มีความหนาแน่นเท่ากับ 8.9 (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) ซึ่งจากผลการวิเคราะห์สัดส่วนโลหะจากเทคนิค EDX พบว่าสัดส่วนของโลหะแพลทินัมต่อโลหะโคบอลต์มีค่าเท่ากับ 80 ต่อ 20 ที่ปริมาณโลหะผสมต่างๆ กัน ดังนั้นความหนาแน่นของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จึงมีค่าเท่ากับ 18.92 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

พบว่าขนาดอนุภาคที่ได้มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทคนิค XRD และ TEM โดยการเพิ่มปริมาณโลหะผสมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีแนวโน้มที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นและจากสมการดังกล่าวสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการ

คำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะได้จากขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM [65] ดังแสดงในสมการที่ (4.3)

$$A_{sp} = \frac{6 \times 10^3}{\rho d} \quad (4.3)$$

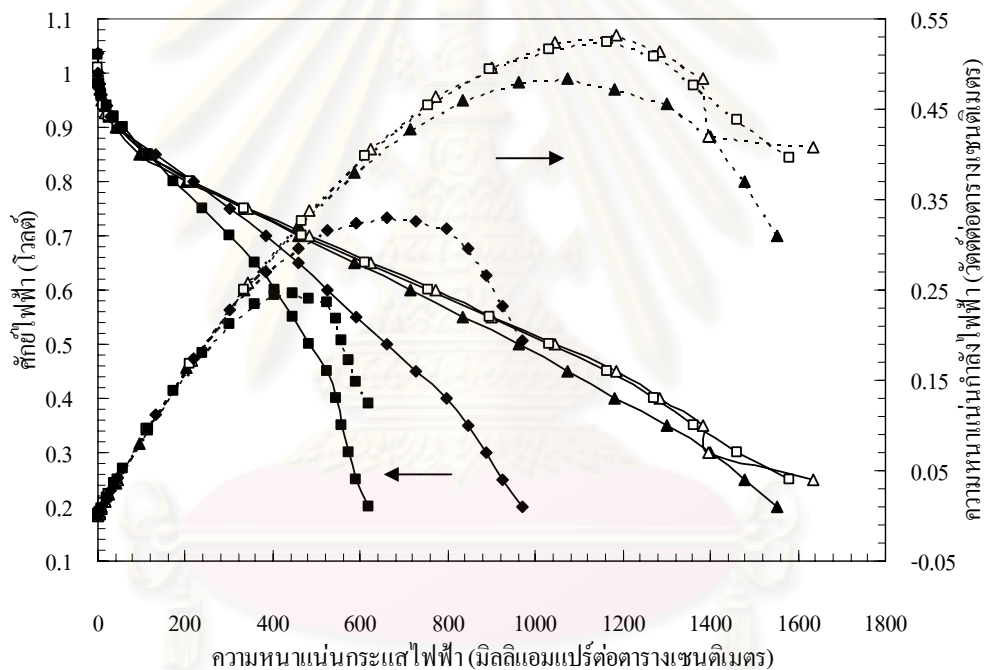
เมื่อ  $A_{sp}$  คือพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) (ตารางเมตรต่อกรัม) และ  $d$  คือขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM โดยจากผลการคำนวณขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้ (ตารางที่ 4.6) ยังคงพบว่ามีแนวโน้มที่สอดคล้องกับพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและเมื่อพิจารณาผลการทดลอง พบว่าพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้ามีความแตกต่างจากพื้นที่ผิวจำเพาะเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากลักษณะการวิเคราะห์ของเทคนิคทั้ง 2 ที่มีความแตกต่างกัน



รูปที่ 4.14 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้น โดยมีปริมาณ โลหะผสม เท่ากับร้อยละ (—) 20 (---) 30 (- · -) 40 (·····) 50 และ (— · —) 60 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.15 แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว โดยภาวะที่ใช้ทดสอบคือที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐาน และให้ความชื้นสัมพัทธ์แก๊สทั้ง 2 ชนิดเท่ากับร้อยละ 100 พบว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่เตรียมที่ร้อยละของโลหะผสมเท่ากับ 20 30 40 50 และ 60 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ เท่ากับ 714 772 757 526 และ 406 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร ตามลำดับ หรือมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.43 0.46 0.45 0.32 และ 0.24 วัตต์ ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ เมื่อพิจารณาถึงปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การเพิ่ม ปริมาณโลหะให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อการสูญเสียในช่วงของการเกิดปฏิกิริยา แต่กลับ ส่งผลที่แตกต่างกันอย่างเด่นชัดในช่วงของการสูญเสียจากความต้านทานโอห์มมิก ทั้งนี้เนื่องจาก ปริมาณโลหะผสมที่เพิ่มขึ้นได้ส่งผลให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นลดลง ดังนั้นการสูญเสีย เนื่องจากความต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้าจึงลดลง



รูปที่ 4.15 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่ปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ (▲) 20 (△) 30 (□) 40 (◆) 50 และ (■) 60 โดยน้ำหนัก

อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณโลหะผสมมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จะมีขนาดอนุภาคของโลหะผสมที่ใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ประมาณ 2 เท่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [45] ที่พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะผสมมากกว่าร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้รูพรุนขนาดเล็กของตัวรองรับมีปริมาณลดลงเหลือแต่รูพรุนขนาดใหญ่ ซึ่งปริมาณรูพรุนที่ลดลงได้ส่งผลให้การจัดการน้ำภายในเซลล์ลดลง อีกทั้งยังส่งผลต่อการแพร่ของ

แก่สในการเกิดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ปริมาณ โลหะผสมเท่ากับร้อยละ 50 และ 60 โดยน้ำหนัก จึงต่ำลง

**ตารางที่ 4.6** พื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ที่เตรียมขึ้น โดยใช้ปริมาณ โลหะผสมที่แตกต่างกัน

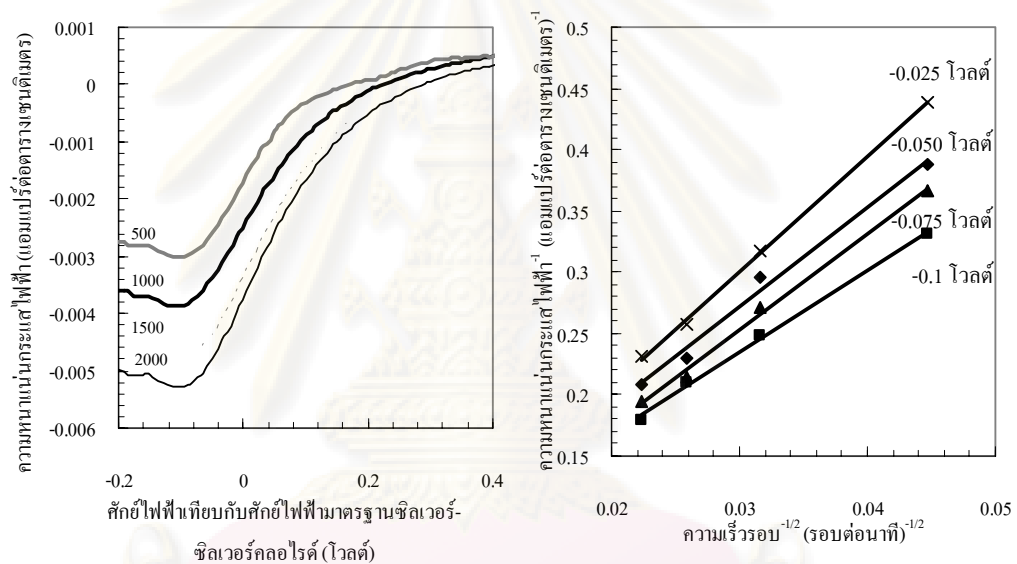
ร้อยละของโลหะผสมที่ใช้เตรียม	พื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้า (ตารางเมตรต่อกรัม)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดอนุภาคของโลหะจากเทคนิค CV (นาโนเมตร)
20	162.39	170.49	1.95
30	130.58	147.50	2.43
40	72.06	142.21	4.40
50	62.33	99.10	5.09
60	54.59	94.66	5.80

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจากกราฟโพลาริเซชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีความว่องไวในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน แม้ว่าพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าจะมีค่าที่แตกต่างกันมาก โดยปกติแล้วการที่พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยามีปริมาณมากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีค่าสูงขึ้น แต่จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ โลหะผสมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ 162.39 ตารางเมตรต่อกรัม ยังคงมีประสิทธิภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งลักษณะดังกล่าวอาจเป็นผลมาจากการเตรียมสารละลายเพื่อใช้พอกพูนขั้วไฟฟ้าได้ทำให้เกิดข้อจำกัดขึ้นในระบบ 3 เฟส (Three phase boundary layer) บนชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมของปริมาณเนฟิออนกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวมาก แต่ยังคงมีสัดส่วนของเนฟิออนที่ไม่เพียงพอ จึงต้องมีการศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมกับพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ผ่านมา [66] พบว่าการใช้สัดส่วนของเนฟิออนที่ร้อยละ 33 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวได้เปลี่ยนแปลงสัดส่วนของเนฟิออนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 3-4 นาโนเมตร ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีขนาดเล็กลงหรือมีพื้นที่ผิวมากขึ้นสัดส่วนดังกล่าวจึงอาจต้องเปลี่ยนแปลงไป



#### 4.5 การศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน

รูปที่ 4.16 (ก) แสดงกราฟโวลแทมโมแกรมเชิงเส้นของปฏิกิริยารีดักชันในกรดซัลฟิวริกบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน เพื่อศึกษาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้น ภาวะการทำงานจะใช้วิธีการทดสอบเช่นเดียวกับการทดสอบโวลแทมเมทรีแบบรอบ โดยป้อนแก๊สออกซิเจนให้กับสารละลายกรดซัลฟิวริกแทนการป้อนแก๊สไนโตรเจน และเปลี่ยนความเร็วรอบในการหมุนที่ค่าต่างๆ กัน คือ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที



**รูปที่ 4.16 (ก)** กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบต่างๆ และ (ข) กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

จากกราฟพบว่าโวลแทมโมแกรมเชิงเส้นสามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงแรกเป็นการควบคุมปฏิกิริยาโดยจลนพลศาสตร์ (Kinetic controlled region) ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยที่ช่วงนี้การแพร่จะไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ ดังนั้นค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จึงไม่ขึ้นกับความเร็วรอบของการหมุน โดยจากกราฟจะสังเกตได้ว่าที่ค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.4 ถึง 0.2 โวลต์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกันในทุกๆ ความเร็วรอบของการหมุน ในขณะที่ช่วงที่สองเป็นการควบคุมแบบผสม (Mix controlled region) ซึ่งเป็นช่วงที่มีผลของทั้งจลนพลศาสตร์และการแพร่เกิด

ควบคู่กัน โดยสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มความเร็วรอบของการหมุนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะดังกล่าวปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.2 ถึง -0.1 โวลต์ และช่วงสุดท้ายเป็นการควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion Controlled region) โดยพบว่าเมื่อระบบเข้าสู่ช่วงของการแพร่อย่างสมบูรณ์ค่ากระแสไฟฟ้าที่วิเคราะห์ได้จะแตกต่างกันตามความเร็วรอบของการหมุน โดยการควบคุมของการแพร่จะปรากฏในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง -0.1 ถึง -0.2 โวลต์

เมื่อนำผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ไปคำนวณเพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา โดยทำการคำนวณในช่วงของการควบคุมแบบผสมสำหรับในกรณีที่ว่าแรงปฏิกิริยาถูกเตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางบนขั้วไฟฟ้าขนาดเล็ก การใช้สมการของ Koutecky-Levich [38] ในการคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องจะมีความถูกต้องที่สุดโดยสมมติให้อันดับของการเกิดปฏิกิริยาเป็น 1 แสดงในสมการที่ (4.4)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (4.4)$$

โดยที่  $B$  มีค่าแสดงดังสมการที่ (4.5)

$$B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_{O_2} \quad (4.5)$$

เมื่อ  $i$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากกราฟ 4.16 (ก)  $i_k$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์  $F$  คือค่าคงที่ของฟาราเดย์  $D$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจน ( $1.9 \times 10^{-5}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)  $\omega$  คือความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้า (รอบต่อวินาที)  $\nu$  คือความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ ( $0.01$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และ  $C_{O_2}$  คือความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริก ( $1.1 \times 10^{-6}$  โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) [67] ซึ่งเมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง  $\omega^{-1/2}$  และ  $i^{-1}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ข) จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงโดยมีค่า  $i/B$  เป็นความชันของสมการ จากการคำนวณได้ค่า  $B$  เท่ากับ 0.125 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรรากที่สองของรอบต่อวินาที และเมื่อแทนลงในสมการที่ 4.5 จะได้จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา โดยตัวแรงปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์มีค่าที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 3.83 หรืออาจกล่าวได้ว่าตัวแรงปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์มีหนทางการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎี [3] ที่ระบุว่าเกิดการเกิดปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัมหรือโลหะผสมที่มีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบจะเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยใช้กระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อลึง จากการศึกษาพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กระบวนการร่วมระหว่างการแพร่ซึมและการหล่อลึงส่งผลให้ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน และให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่สูงกว่าการเตรียมโดยวิธีแพร่ซึมแบบธรรมดา

จากนั้นจึงทำการศึกษาถึงปัจจัยในการเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วไฟฟ้า โดยทำการปรับปรุงพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน จากการศึกษาพบว่าการปรับผิวดักรองรับคาร์บอนวัลแคนเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการนำไฟฟ้า และกระจายตัวของอนุภาคโลหะ ซึ่งภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวดักรองรับคาร์บอนวัลแคนคือการปรับปรุงโดยใช้กรดที่ความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร ซึ่งจะส่งผลให้ค่าและความต้านทานของตัวรองรับลดลง และมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดเท่ากับ 134.14 ซีเมนส์ต่อตารางเซนติเมตร ส่วนปัจจัยที่เหมาะสมต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 2 และใช้ปริมาณโลหะเท่ากับร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่ภาวะนี้จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 2 ถึง 3 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังมีการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ มีการรวมตัวกันของอนุภาคแพลทินัมน้อยเมื่อนำไปทดสอบพื้นผิวทางเคมีไฟฟ้าจากเทคนิค โวลแทมเมทรีแบบรอบพบว่ามีพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าเท่ากับ 130.58 ตารางเมตรต่อกรัมและเมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวทำการทดสอบ โดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด อัตราการป้อนแก๊สทั้งสองชนิดจะอยู่ที่ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่ภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวจะให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 757 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์หรือมีค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.46 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

การศึกษาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยใช้เทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีสัดส่วนของแพลทินัมต่อโคบอลต์เป็น 4 ต่อ 1 มีวิถีทางในการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมของเนฟลอนต่อพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการปรับปรุงชั้นการแพร่ของแก๊สเพื่อช่วยในการจัดการน้ำและช่วยส่งเสริมแก๊สในการเข้าทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การเติมสารก่อโพรง (Pore former) ควบคู่กับสัดส่วนที่เหมาะสมของเทฟลอนในชั้นการแพร่ของแก๊ส เพื่อลดการสูญเสียสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

- [1] Fuel cell 2000: Fuel cell basics: benefit [Online]. Available from:  
<http://www.fuelcells.org/basics/benefits.html> [2000, June 6]
- [2] Khoperia T.N. Electroless deposition in nanotechnology and ULSI. Microelectronic Engineering 69 (2003): 358-390.
- [3] Kinoshita K. Electrochemical Oxygen Technology. John Wiley & Sons, 1992.
- [4] Wolf V., Hubert A.G., Arnold L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, Vol. 2: Electrocatalysis. New York: John Willey & Sons, 2003.
- [5] Appleby A.J., Foulkes F.R. Fuel cell handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [6] Larminie J., Dick A. Fuel cell systems explained. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- [7] Terrance W. Dynamic Electrochemistry Transport and Mechanistic Insight. Proceedings of the fuel cell technology workshop, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 2000.
- [8] Wolf V., Hubert A.G., Arnold L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, Vol. 1: Fundamentals and survey of systems. New York: John Willey & Sons, 2003.
- [9] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
- [10] Chemical vapor deposition [online]. Available from: <http://chiuser.v.ac.nctu.edu.tw> [2009, April 9]
- [11] วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. คະຕະໄลชีสแบบเฮเทอโรจีเนียส – หลักทฤษฎีและการประยุกต์. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- [12] Charles N.S. Heterogeneous catalysis in industrial practice (second edition). New York: McGraw-Hill, 1991.
- [13] Answer.com, Online Dictionary, Encyclopedia and much more. Catalysis [online]. Available from: <http://www.answers.com/topic/catalysis?cat=technology> [2008, January 17]
- [14] Smith W., Hashemi J. Foundations of Material Science and Engineering. New York: McGraw-Hill, 2004.

- [15] Crystallization [online]. Available from:  
<http://info.lu.farmingdale.edu/depts/met/met205/crystallization.html> [2009, April 9]
- [16] สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution). (ออนไลน์) แหล่งที่มา:  
[http://www.elecnet.chandra.ac.th/learn/courses/5513101/chaptor\\_4/substitution.html](http://www.elecnet.chandra.ac.th/learn/courses/5513101/chaptor_4/substitution.html)  
 [2009, April 9]
- [17] สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (Interstitial solid solution). (ออนไลน์) แหล่งที่มา:  
[http://www.elecnet.chandra.ac.th/learn/courses/5513101/chaptor\\_4/interstition.html](http://www.elecnet.chandra.ac.th/learn/courses/5513101/chaptor_4/interstition.html)  
 [2009, April 9]
- [18] Crystal structure-Wikipedia, the free encyclopedia [online]. Available from:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_lattice](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_lattice) [2009, April 9]
- [19] Geus J.W., Production and thermal pretreatment of supported catalysts. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- [20] Schlesinger M., Paunovic M. Modern Electroplating. New York: John Wiley & Sons. 4<sup>th</sup> edition, 2000.
- [21] Chepuri R.K., Trivedi D.C. Chemical and electrochemical depositions of platinum groups metal and their applications, Coordination Chemistry Reviews, 249 (2005): 613-631.
- [22] Cuboctahedron-Wikipedia, the free encyclopedia [online]. Available from:  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Cuboctahedron> [2009, April 9]
- [23] KidH2 : Hydrogen fuel cell energy education lesson plans [online]. Available from:  
[http://www.kidh2.org/images/learn/pem\\_bz\\_.jpg](http://www.kidh2.org/images/learn/pem_bz_.jpg) [2009, April 9]
- [24] E\*Future: How fuel cells work [online]. Available from:  
<http://estarfuturcorp.com/fuelcellworks.html> [2009, April 9]
- [25] โครงการพัฒนาสารกึ่งตัวนำไฮโดรเจน (ออนไลน์). แหล่งที่มา :  
<http://www.eri.chula.ac.th/achieve/07jan09/Drวิทยา.pdf> [2552, เมษายน 9]
- [26] FCTec, Fuel Cell Test and Evaluation Center. Proton Exchange Membrane Fuel Cells [online]. Available from: [http://www.fctec.com/fctec\\_types\\_pem.asp](http://www.fctec.com/fctec_types_pem.asp). [2008, January 29]
- [27] Ralph T.R., Hogarth M.P. Catalysis for low temperature fuel cells Part I: The cathode challenges. Platinum metals Reviews 49 (2002): 3-14.
- [28] Kim K. Electrochemical oxygen technology. New York: John Willey & Sons, 1992.

- [29] Xianguo L. Principles of Fuel Cells. Taylor & Francis Group, 2005.
- [30] Lister S., McLean G. PEM fuel cell electrodes: a review. Journal of power sources 130 (2003): 61-76.
- [31] Ryan O., Won C.S., Whitney C., Fritz B. Fuel cell fundamentals. New York: John Willey & Sons, 2006.
- [32] Wood D.L., Yi J.S., Nguyen T.V. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. Electrochimica Acta 43 (1998): 3795-3809.
- [33] Foulkes F.R., Fuel cell handbook (fifth edition). New York: Van Nostrand Reinhold, 2000.
- [34] โชคชัย มนต์ประสาธน์. ไฟฟ้าเคมี. สำนักพิมพ์พี เอส พี สนพ, 2543.
- [35] พวงน้อย อักษรทอง. ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry). สำนักพิมพ์สำนักคณะกรรมการอุดมศึกษา, 2544.
- [36] ลาวัลย์ ศรีพงษ์. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2543.
- [37] BASi Platinum wire auxiliary electrodes [online]. Available from: [www.basinc.com/products/ec/auxele.html](http://www.basinc.com/products/ec/auxele.html) [2009, April 9]
- [38] Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons. 2<sup>nd</sup> Edition, 2000.
- [39] ชนนิกานต์ เล็กขาว. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมฐานแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์, 2548.
- [40] Salgado J.R.C., Antolini E., Gonzalez E.R. Carbon supported Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. Journal of power sources 141 (2006): 13-18.
- [41] Antolini E., Salgado J.R.C., Gonzalez E.R. The stability of Pt-M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt-Co catalyst. Journal of power sources 160 (2006): 957-968.
- [42] Mercado H.R.C., Popov B.N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. Journal of power sources 155 (2006): 253-263.

- [43] Travitsky N., Ripenein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cell. Journal of power sources 161 (2006): 782-789.
- [44] Guha A., Zawodzinski T.A. Jr., Schiraldi D.A. Evaluation of electrochemical performance for surface-modified carbons as catalyst support in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. Journal of Power Sources 172 (2007): 530-541.
- [45] Vengatesan S., Kim H.J., Kim S.K., Oh I.H., Lee S.Y., Cho E.A., Ha H.Y., Lim T.H. High dispersion platinum catalyst using mesoporous carbon support for fuel cells. Electrochimica Acta 54 (2008): 856-861.
- [46] Zhu J., Su Y., Cheng F., Chen J. Improving the performance of PtRu/C catalysts for methanol oxidation by sensitization and activation treatment. Journal of Power Sources 166 (2007): 331-336.
- [47] Beard K.D., Zee J.W.V. and Monnier J.R. Preparation of carbon-supported Pt-Pd electrocatalysts with improved physical properties using electroless deposition methods. Applied Catalysis B: Environmental (2008): article in press.
- [48] Li J., Ye F., Chen L., Wang T., Li J., Wang X. A study on novel pulse preparation and electrocatalytic activities of Pt/C-Nafion electrodes for proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources 186 (2009): 320-327.
- [49] Camara G.A., Giz M.J., Paganin V.A., Ticianelli E.A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. Journal of Electroanalytical Chemistry 537 (2002): 21-29.
- [50] Gupta S., Datta J., Electrode kinetics of ethanol oxidation on novel CuNi alloy supported catalysts synthesized from PTFE suspension. Journal of Power Sources 145 (2005): 124-132.
- [51] Warren B.E. X-ray Diffraction. Addison-Wesley, 1996.
- [52] Mayrhofer K.J.J., Blizanac B.B., Arenz M., Stamenkovic V.R., Ross P.N., Markovic N.M. Electrooxidation of CO on uniform arrays of Au nanoparticles: effects of particle size and interparticle spacing. Journal of Physical Chemistry B 109 (2005): 14433-14440.



- [53] Kim M., Park J.N., Kim H., Song S., Lee W.H. The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC. Journal of Power Sources 163 (2006): 93-97.
- [54] Guha A., Lu W., Zawodzinski T.A. Jr., Schiraldi D.A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. Carbon 45 (2007): 1506–1517.
- [55] Wang M., Woo K.D., Kim D.K. Preparation of Pt nanoparticles on carbon nanotubes by hydrothermal method. Energy Conversion and Management 47 (2006): 3235–3240.
- [56] Speciality carbon blacks-Cabot corporation [online]. Available from: <http://www.cabot-corp.com/Specialty-Carbon-Blacks/Downloads/DL200808140915PM2185> [2009, April 9]
- [57] Paganin V.A., Ticianelli E.A., Gonzalez E.R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996): 297–304.
- [58] Antolini E., Salgado J.R.C., Giz M.J., Gonzalez E.R. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005): 1213 – 1220.
- [59] Beard K.D., Schaal M.T., Zee J.W.V., Monnier J.R. Preparation of highly dispersed PEM fuel cell catalysts using electroless deposition methods, Applied Catalysis B: Environmental 72 (2007): 262–271.
- [60] Abaoud H.A., Ghouse M., Lovell K.V., Al-Motairy G.N. A hybrid technique for fabricating PEMFC's low platinum loading electrodes. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005): 385 – 391.
- [61] Lin J.H., Chen W.H., Su Y.J., Ko T.H. Effect of gas diffusion layer compression on the performance in a proton exchange membrane fuel cell. Fuel 87 (2008): 2420–2424.
- [62] Pozio A., Francesco M.D., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. Journal of Power Sources 105 (2002): 13-18.
- [63] Wang X., Hsing I. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica Acta 47 (2002): 2981-2987.

- [64] Stoyanova A., Naidenov V., Petrov K., Nikolov I., Vitanov T., E Budevski. Effect of preparation conditions on the structure and catalytic activity of carbon-supported platinum for the electro oxidation of methanol. Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999): 1197.
- [65] Tamizhmani G., Dodelet J.P., Guay D. Journal of Electro chemistry Society 143 (1996): 18.
- [66] ศศิกานต์ เอ็นดู. ผลของตัวแปรต่อการเตรียมเอ็มอีเอในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์, 2550.
- [67] Sabzi R. E. Electrocatalytic Oxidation of Thiosulfate at Glassy Carbon Electrode Chemically Modified with Cobalt Pentacyanonitrosylferrate. Journal of Brazillian Chemical Society 16 (2005): 1262-1268.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



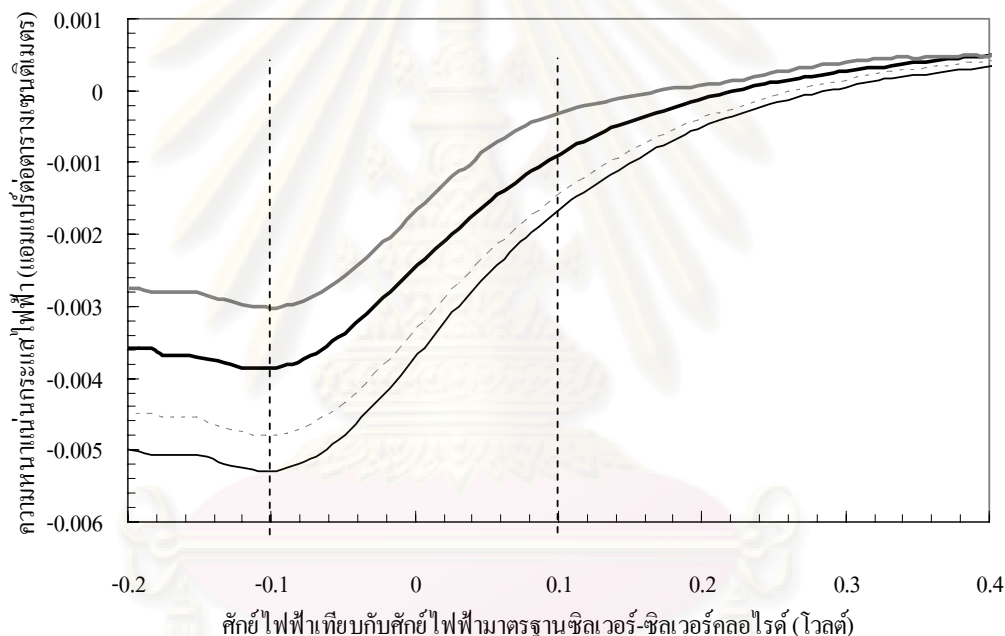
ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีซึ่งเป็นการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าจะได้โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นออกมา ซึ่งจากกราฟนี้จะทำให้ได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความเร็วรอบของการหมุน ณ ศักย์ไฟฟ้าคงที่ออกมา โดยทำการคำนวณในช่วงที่เกิดการควบคุมแบบผสม ดังแสดงในรูปที่ ก.1



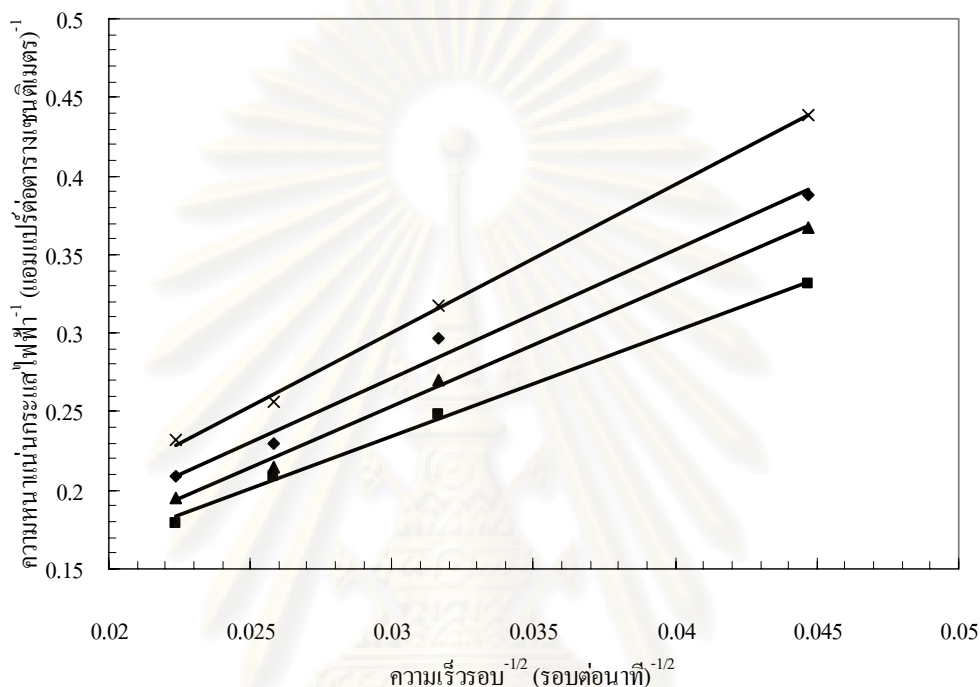
รูปที่ ก.1 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นในช่วงที่เกิดการควบคุมแบบผสม

นำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและอัตราเร็วของการหมุนที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน ไปสร้างความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $\omega^{-1/2}$  และ  $i^{-1}$  ดังแสดงในรูปที่ (ก.2) ตามสมการ (ก.1) จะได้ความชันคือค่า  $1/B$  ออกมา

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

เมื่อ  $i$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากกราฟ (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)

- $i_k$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์  
 $\omega$  คือความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้า (รอบต่อนาที)



รูปที่ ก.2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

นำส่วนกลับของความชันที่ได้จากกราฟ (ก.2) มาคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา โดยใช้สมการ (ก.2)

$$B = 0.62nFD^{3/4}\nu^{-1/6}C_{O_2} \quad (\text{ก.2})$$

- เมื่อ  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา  
 $F$  คือค่าคงที่ของฟาราเดย์มีค่าเท่ากับ 96,485 แอมแปร์-วินาทีต่อโมล  
 $D$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจนมีค่าเท่ากับ  $1.9 \times 10^{-5}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที [67]  
 $\nu$  คือความหนืดเชิงจลน์ของน้ำมีค่าเท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที [67]  
 $C_{O_2}$  คือความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริกมีค่า  $1.1 \times 10^{-6}$  โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [67]

## ภาคผนวก ข

## ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction

การคำนวณขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการวิเคราะห์ X-rays diffraction (XRD) สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer

$$L_{200} = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{\beta_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (\text{ข.1})$$

โดยที่  $L_{200}$  คือขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่มีระนาบผลึกเป็น [200] (นาโนเมตร)  
 $\lambda_{k\alpha 1}$  คือความยาวคลื่นของ X-rays ในที่นี้คือ 0.154056 นาโนเมตร  
 $\beta_{2\theta}$  คือความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของพีก Pt [200] (เรเดียน)  
 $\theta_{\max}$  คือมุม Bragg ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)

โดยทั่วไปแล้วจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ค่า  $\beta_{2\theta}$  และค่า  $\theta_{\max}$  จะมีค่าอยู่ในหน่วยขององศา ดังนั้นต้องทำการเปลี่ยนค่าให้อยู่ในรูปของเรเดียนโดยใช้สมการ (ข.2)

$$\text{Rad} = \frac{\text{Deg} \times \pi}{180} \quad (\text{ข.2})$$

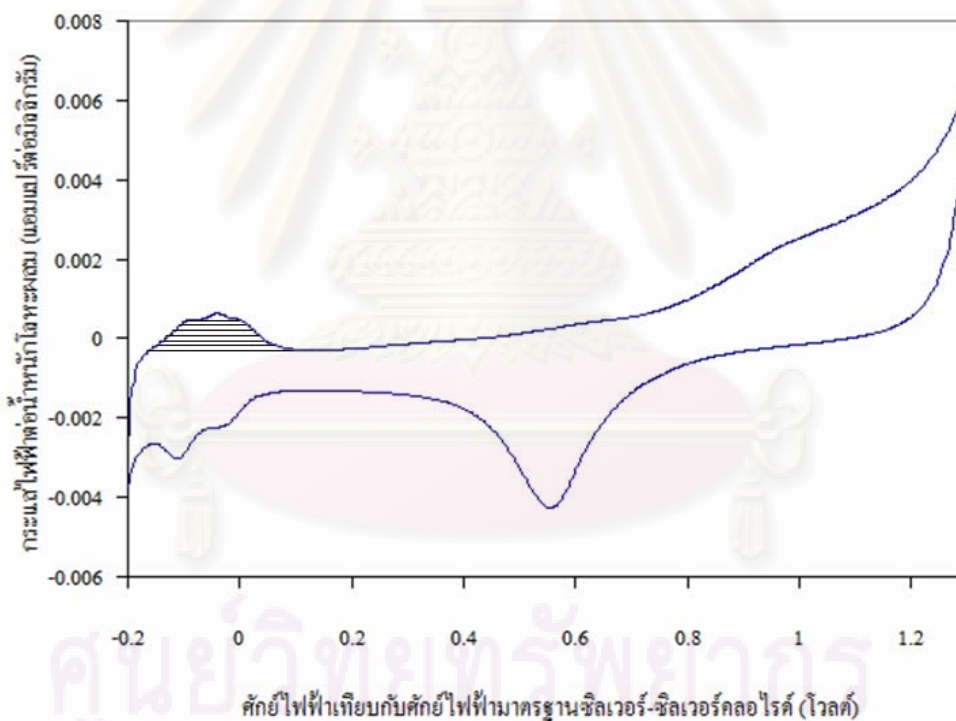
โดยที่ Rad คือค่าในหน่วยเรเดียน  
 Deg คือค่าในหน่วยองศา

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีซึ่งเป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าจะได้โวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งจากกราฟนี้จะสามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical surface area,  $A_{ea}$ ) ได้ โดยเริ่มจากการคำนวณค่าประจุไฟฟ้า (Charge) ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาจากพื้นที่ใต้กราฟจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงที่เกิดการคายแก๊สไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ ค.1 ซึ่งค่าที่ได้จะอยู่ในหน่วยแอมแปร์โวลต์ต่อมิลลิกรัม



รูปที่ ค.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี

เมื่อกำหนดหาพื้นที่ใต้กราฟแล้วจึงนำค่าที่ได้ไปคำนวณโดยใช้สมการ (ค.1)

$$A_{ea} = \frac{Q}{C_{Pt} \times S_R} \quad (\text{ค.1})$$

โดยที่ $A_{ea}$	คือพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตรของแพลทินัมต่อกรัมของแพลทินัม)
$Q$	คือพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี (แอมแปร์-โวลต์ต่อมิลลิกรัม)
$C_{Pt}$	คือความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมซึ่งมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม
$S_R$	คืออัตราการวัดค่าหรือ Scan rate (โวลต์ต่อวินาที) ในที่นี้คือ 0.02 โวลต์ต่อวินาที



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวิรุฬห์ ตรงชวนกิจ เกิดวันที่ 27 กันยายน 2524 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสามเสนวิทยาลัย จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จ การศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะ วิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (เกียรตินิยมอันดับ 2) ในปี การศึกษา 2548 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2549



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย