

การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-คอปเปอร์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง
สำหรับการเกิดไฮโดรเจนแบบรีดักชัน

นายกฤตย์ งามเลิศโกศล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

PREPARATION OF Ni-Cu ALLOY ELECTRODE BY PULSE ELECTRODEPOSITION
FOR HYDROGEN EVOLUTION REDUCTION

Mr. Krit Ngamlerdpokin

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-คอปเปอร์โดยการพอก
พูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงสำหรับการเกิดไฮโดรเจนแบบ
รีดักชัน

โดย

นายกฤตย์ งามเลิศโกศล

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤษษาทร)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.วีณา เสียงเพระะ)

กฤตย์ งามเลิศโกศล : การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-คอปเปอร์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงสำหรับการเกิดไฮโดรเจนแบบรีดักชัน (PREPARATION OF Ni-Cu ALLOY ELECTRODE BY PULSE ELECTRODEPOSITION FOR HYDROGEN EVOLUTION REDUCTION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. นิสิต ตัณฑวิเชียร, 109 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง เพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจน โดยทำการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงโดยใช้การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงและการให้กระแสแบบเป็นช่วงในสารละลายซัลเฟต ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงมีตัวแปรที่ศึกษา คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 50 100 150 และ 300 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรโดยกำหนดค่าประจุไฟฟ้าให้คงที่ที่ 150 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ส่วนการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงนั้นมีตัวแปรที่ศึกษา คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า โดยกำหนดค่าประจุไฟฟ้าให้คงที่ที่ 15 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและทำการศึกษาผลของลักษณะผิวของขั้วสเตรทก่อนการพอกพูนและอุณหภูมิที่ใช้ในการพอกพูน (25 50 และ 75 องศาเซลเซียส) จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงนั้นจะให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้านิกเกิลบริสุทธิ์และทองแดงบริสุทธิ์ โดยเมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะส่งผลให้องค์ประกอบของนิกเกิลเพิ่มขึ้นและทองแดงลดลง ซึ่งเมื่อองค์ประกอบของทองแดงลดลงนั้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนมีค่าลดลงด้วย ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงซึ่งการเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ค่าประจุไฟฟ้าเท่ากับ 150 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนสูงสุดที่ 8.91×10^{-4} แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งให้ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลต่อทองแดงที่ 8:92 โดยเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนสูงจะส่งผลถึงพลังงานที่ใช้ในการเกิดไฮโดรเจนที่ต่ำลง

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2554.....

5272208723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: WATER ELECTROLYSIS / HYDROGEN EVOLUTION REDUCTION / ELECTRODEPOSITION

KRIT NGAMLERDPOKIN : PREPARATION OF Ni-Cu ALLOY ELECTRODE BY PULSE ELECTRODEPOSITION FOR HYDROGEN EVOLUTION REDUCTION: ADVISOR : ASST.NISIT TANTAVICHET, Ph.D., 109 pp.

This research studied the preparation of Ni-Cu alloy electrodes by direct current and pulse current electrodeposition from a sulphate plating bath for hydrogen production. The variable studied for the direct current deposition was the current density (10, 50, 100, 150 and 300 mA/cm²), where the charge was fixed at 150 C/cm². The variables studied for the pulse current deposition were peak current density, time on, time off, where the charge was fixed at 15 C/cm². In addition, the preparation process of substrates and the depositing temperature were also included in this study. The results showed that Ni-Cu alloy had substantially higher electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction (HER) than pure Ni and pure Cu. At higher current densities, the composition of copper decreased and nickel composition increased. With decreasing copper content, the exchange current density for HER decreased. It was found that the overall exchange current densities for the HER of the Ni-Cu electrode prepared by direct current electrodeposition was higher than those prepared by pulse current electrodeposition. Substrate preparation without the use of aluminum powder under DC electrodeposition using the current density of 10 mA/cm² at 75^oc, where the Ni-Cu alloy composition was found to be 8:92, gave the highest exchange current density (8.91x10⁻⁴ A/cm²). The higher exchange current densities resulted in lower voltages and, thus, lower power consumption for hydrogen production.

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

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

Academic Year :2011.....

กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิลิต ตัณฑวิเชียร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ คณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูงและบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤษชาทร และ ดร. วิธนา เสียงเพราะ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนแนะนำให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

กราบขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคและเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

สุดท้ายขอขอบคุณ คุณณัทกฤษ กิจพิทักษ์ คุณสุรัชย์ สิริพิพัฒน์ และมิตรสหายทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฅ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 ทฤษฎี.....	4
2.1.1 หลักการไฟฟ้าเคมีเบื้องต้น.....	4
2.1.2 ศักย์ขั้วไฟฟ้า.....	6
2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2.1.4 การแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า	10
2.1.5 การพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า	12
2.1.5.1 การควบคุมการทำงานของกระบวนการพอกพูนโลหะ ด้วยกระแสไฟฟ้า.....	12
2.1.5.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการพอกพูนด้วยไฟฟ้า.....	16
2.1.5.3 การถ่ายเทไอออนในสารละลาย.....	17
2.1.5.4 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าขณะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า.....	18
2.1.5.5 จลนพลศาสตร์ของขั้วไฟฟ้า.....	19

บทที่	หน้า	
2.1.6	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน	20
2.1.7	สมการบัทเลอร์-โวลเมอร์.....	21
2.1.8	ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน	23
2.1.9	การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี.....	23
2.1.9.1	ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก.....	23
2.1.9.2	ไซคลิกโวลแทมเมทรี.....	24
2.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
3	อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	26
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	26
3.2	วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	26
3.3	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	26
3.4	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	28
3.5	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	28
3.5.1	การเตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดหรือซับสเตรท (substate) เพื่อใช้ในการพอกพูนโดยไฟฟ้า.....	28
3.5.2	การเตรียมสาร.....	29
3.5.2.1	การเตรียมสารละลายนิกเกิลในสารละลาย.....	29
3.5.2.2	การเตรียมสารละลายนิกเกิล-คอปเปอร์ในสารละลายซัลเฟต.....	29
3.5.2.3	การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์.....	30
3.5.3	ขั้นตอนการทดลอง.....	30
3.5.3.1	การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า.....	30
(i)	การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง.....	30
(ii)	การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง.....	31
3.5.3.2	การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าเคมี ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่พอกพูนได้.....	33
(i)	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี.....	33
(ii)	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติก.....	33
3.6	การวิเคราะห์สมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้.....	34

บทที่	ณ หน้า
3.6.1	ลักษณะทางสัณฐานและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 34
3.6.2	การหาค่าประกอบทางเคมีของตัวเร่ง..... 34
3.6.3	การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด..... 34
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 35
4.1	การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยวิธีการพอกพูน ด้วยไฟฟ้าโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง..... 35
4.1.1	ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบของอิเล็กโทรด..... 35
4.1.2	ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า 38
4.1.3	การตรวจสอบความเป็นโลหะผสมของขั้วไฟฟ้า โลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง..... 39
4.1.4	การทดสอบขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำ ด้วยกระแสไฟฟ้า..... 40
4.1.4.1	ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน..... 42
4.1.4.2	การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก..... 44
4.2	การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าโดยการใช้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง..... 45
4.2.1	ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบของอิเล็กโทรด..... 45
4.2.2	ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า..... 49
4.2.3	การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า..... 50
4.2.3.1	ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน..... 50
4.2.3.2	การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก..... 53
4.3	ผลของตัวแปรต่างๆที่ศึกษาในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง..... 54
4.3.1	ผลของเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (t_{off}) ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง..... 54
4.3.1.1	ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า..... 54
4.3.1.2	การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยา

แยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า.....	55
4.3.1.2.1 ผลของเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน.....	56
4.3.1.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก...	59
4.3.2 ผลของเวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (t_{on}) ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง.....	60
4.3.2.1 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า.....	60
4.3.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยา แยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า.....	61
4.3.2.2.1 ผลของเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า ต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน.....	63
4.3.2.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้า แคโทดิก (cathodic potential).....	65
4.3.3 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดในการพอกพูนด้วย กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง.....	67
4.3.3.1 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า.....	67
4.3.3.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยา แยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า.....	69
4.3.3.2.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยต่อความ ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน.....	69
4.3.3.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ใน การเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก.....	72
4.4 ผลของการเตรียมพื้นผิวก่อนทำการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า ต่อลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรด.....	73
4.4.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อลักษณะพื้นผิวและ องค์ประกอบของอิเล็กโทรด.....	73
4.4.2 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า.....	78
4.4.3 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า.....	79

บทที่	ม หน้า
4.4.3.1 ผลของการเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม ต่อค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน.....	80
4.4.3.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก.....	82
4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง.....	83
4.5.1 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า.....	86
4.5.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า.....	86
4.5.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน.....	87
4.5.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก.....	89
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	91
รายการอ้างอิง.....	92
ภาคผนวก.....	95
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ.....	96
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์กราฟทาเฟล.....	98
ภาคผนวก ค การหาค่าประกอบทางเคมีของตัวเร่ง.....	101
ภาคผนวก ง ผลการทดลอง.....	103
ภาคผนวก จ การหาความหนาของชั้นการเคลือบบนขั้วสเตรทหลังทำการพอกพูน	105
ภาคผนวก ฉ การหาค่าประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้ากระแส.....	107
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	109

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงชนิดของขั้วไฟฟ้ากับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น.....	5
2.2	แสดงศักย์รีดักชันที่มาตรฐาน 25 °C.....	3
3.1	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆที่ใช้ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบ กระแสตรง.....	32
3.2	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆที่ใช้ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจาก 3.5.1.1 หรือ 3.5.1.2.....	32
4.1	สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยใช้ความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 150 C/cm ²	36
4.2	สรุปค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับ ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่ เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 150 C/cm ²	43
4.3	สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยใช้ความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็น ช่วงโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm ²	46
4.4	สรุปค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับ ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่ เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm ²	52
4.5	สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูน ด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm ² ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาในการให้ กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาที โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการ หยุดให้กระแสไฟฟ้ากับตัวแปรต่างๆในการพอกพูน.....	57
4.6	สรุปค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับ ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่	

ตารางที่

	เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่เวลาในการหยุดให้กระแสที่ค่าต่างๆโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 เมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาที.....	58
4.7	สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนโดยการให้กระแสแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm^2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดคงที่ที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาทีโดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการให้กระแสไฟฟ้ากับตัวแปรต่างๆในการพอกพูน.....	62
4.8	สรุปค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่เวลาในการให้กระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ค่าต่างๆที่ค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 เมื่อทำการกำหนดเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที.....	64
4.9	สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm^2 ที่เวลาในการให้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.002 วินาที เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.008 วินาที โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยกับตัวแปรต่างๆในการพอกพูน.....	68
4.10	สรุปค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนโดยให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 เวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาที เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที.....	70
4.11	สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดโดยการพอกพูนโดยให้กระแสแบบเป็นช่วงบนขั้วสเตรทที่ไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2	74

ตารางที่		หน้า
4.12	สรุปค่าความหนาแน่นกระแสแล็กเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่างๆบนพื้นผิวอิเล็กโทรดที่เตรียมโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยคงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร.....	81
4.13	สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดโดยการขัดโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมและพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 150 C/cm^2	85
4.14	สรุปค่าความหนาแน่นกระแสแล็กเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงบนพื้นผิวอิเล็กโทรดที่เตรียมโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมโดยใช้อุณหภูมิต่างๆ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร.....	88

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	แสดงศักยภาพมาตรฐานของขั้วไฟฟ้า.....	6
2.2	เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา....	8
2.3	แสดงปฏิกิริยากระบวนการการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า.....	11
2.4	กระบวนการการพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า.....	12
2.5	รูปแบบกระแสไฟฟ้าในกระบวนการพอกพูน.....	14
2.6	กราฟทาเฟล.....	22
2.7	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป.....	24
4.1	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆ : (ก) 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ง) 150 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (จ) 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ฉ) พื้นผิวขั้วสเตรทที่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียมก่อนทำการพอกพูน.....	37
4.2	แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่เตรียมได้ : (ก) ขั้วไฟฟ้าโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์ (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,DC) (ข) ขั้วไฟฟ้าโลหะทองแดงบริสุทธิ์ (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร, DC) (ค) ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,DC) (ง) ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง (300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,DC) และ (จ) ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,PC).....	41
4.3	กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักยภาพไฟฟ้าส่วนเกินกับ log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ.....	42

ภาพที่

4.4	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่าต่างๆ.....	44
4.5	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงสัญญาณของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆ : (ก) 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ง) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (จ) 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ฉ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง.....	47
4.6	กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆ.....	50
4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง.....	53
4.8	กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm ² ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาที และเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆ.....	56
4.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง	

ภาพที่

หน้า

เซนติเมตร ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาทีและเวลาในการหยุดให้กระแสที่ค่าต่างๆ..... 59

4.10 กราฟทาเพลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อทำการกำหนดเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาทีและเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆ..... 63

4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เมื่อทำการกำหนดเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที..... 66

4.12 กราฟทาเพลแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ค่าต่างๆที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm² เมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาทีและเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที..... 69

4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เมื่อทำการเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ค่าต่างๆโดยเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาทีและเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที..... 72

4.14 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงสัณฐานของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆ : (ก) 12.5

มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ง) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (จ) 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ฉ) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง (ช) ชั้บสเตรทโดยไม่ใช่ผงอะลูมิเนียมก่อนการพอกพูน..... 75

4.15 กราฟทาเพลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสม นิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงโดยการ เตรียมพื้นผิวชั้บสเตรทโดยไม่ใช่ผงอะลูมิเนียม..... 80

4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการ เกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสม นิกเกิล-ทองแดง ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าสูงสุดต่างๆภายใต้ภาวะดังตารางที่ 4.12..... 83

4.17 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงสัณฐานของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมด้วยการพอกพูน ด้วยไฟฟ้ากระแสตรงบนชั้บสเตรทที่ไม่ได้ขัดด้วยผงอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิต่างๆ : (ก) 25 องศาเซลเซียส (ข) 50 องศาเซลเซียส (ค) 75 องศาเซลเซียส..... 84

4.18 กราฟทาเพลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสม นิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าตรงที่ความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร บนชั้บสเตรทที่ไม่ได้ ขัดโดยผงอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิต่างๆ..... 87

4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการ เกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสม นิกเกิล-ทองแดง ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรง ที่อุณหภูมิต่างๆดังตารางที่ 4.14..... 90

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันโลกได้รับผลกระทบจากวิกฤตการณ์ด้านพลังงานอย่างต่อเนื่อง จึงมีการคิดค้นพัฒนาพลังงานทุกรูปแบบเพื่อทดแทนพลังงานจากฟอสซิลที่กำลังจะหมดไป เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานลม รวมถึงพลังงานจากแก๊สไฮโดรเจน

พลังงานจากไฮโดรเจนเป็นพลังงานที่ไม่ก่อให้เกิดมลพิษเนื่องจากไม่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนั้นยังสามารถนำมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงได้ โดยการผลิตไฮโดรเจนมีด้วยกันหลายวิธีเช่น การรีฟอร์มด้วยไอน้ำ ซึ่งเป็นวิธีหลักที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนในปัจจุบัน วิธีออกซิเดชันบางส่วน วิธีแกซีฟิเคชัน วิธีไพโรไลซิส เป็นต้น ซึ่งวิธีเหล่านี้มีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาทั้งสิ้น เนื่องจากวิธีเหล่านี้ล้วนใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน ซึ่งมีคาร์บอนในโครงสร้างเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไฮโดรเจนทั้งสิ้น ดังนั้นพลังงานจากไฮโดรเจนที่ผลิตโดยวิธีเหล่านี้จึงยังไม่ถือว่าเป็นพลังงานที่สะอาด ปราศจากมลพิษอย่างแท้จริง แต่มีอีกวิธีหนึ่งในการผลิตไฮโดรเจนคือวิธีแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (water electrolysis) ซึ่งไม่มีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาระหว่างการผลิตไฮโดรเจน เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้คือน้ำซึ่งไม่มีคาร์บอนในโครงสร้าง นอกจากนั้นน้ำยังเป็นสารที่พบได้ทั่วไปบนผิวโลก ซึ่งถือว่าเป็นแหล่งพลังงานที่ไม่มีวันหมด และถ้าพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มาจากแหล่งไฟฟ้าที่สามารถหมุนเวียนนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (renewable energy) เช่น พลังงานแสงแดด พลังงานลม พลังงานจากน้ำตกหรือเขื่อน เป็นต้น จะทำให้ไม่มีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ซึ่งถือได้ว่าเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่ยั่งยืน (sustainable energy)

ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยกระบวนการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า มักนิยมใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่ทำจากแพลทินัม (Pt) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการแยกแก๊สไฮโดรเจนได้ดีกว่าโลหะชนิดอื่น แต่มีราคาสูง ทำให้มีการคิดค้นขั้วตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่มีราคาถูกกว่าเพื่อใช้ในปฏิกิริยาดังกล่าว ซึ่งการเตรียมขั้วโลหะด้วยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดวิธีหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเตรียมขั้วโลหะที่มีราคาไม่สูงมากมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งโดยปกติโลหะนิกเกิล ถูกรายงานว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการแยกน้ำ

ด้วยกระแสไฟฟ้าที่ดี [1] และสามารถเพิ่มสมรรถภาพโดยการนำมาผสมกับโลหะอื่นๆ เช่น โคบอลต์ โมลิบดีนัม ทองแดง เป็นต้น

งานวิจัยนี้เลือกศึกษาการเตรียมขั้วโลหะผสมนิกเกิลและทองแดง ซึ่งทองแดงนั้นสามารถหาได้ง่ายและมีราคาถูก เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า ในการผลิตไฮโดรเจนที่มีสมรรถภาพสูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ารูปแบบต่างๆ ได้แก่ ไฟฟ้ากระแสตรงและกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เพื่อนำขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้มาใช้ในการบวกรวณการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้
2. ศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่พอกพูนได้ตลอดจนสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ในส่วนของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบกระแสตรง ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (cathodic current, i_c) และเวลาที่ใช้ในการพอกพูน (depositing time, t) และในส่วนของพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงตัวแปรที่จะศึกษาได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) เวลาที่ใช้ในการให้กระแสไฟฟ้า (t_{on}) และระยะเวลาการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (t_{off}) อัตราส่วนระหว่างระยะเวลาที่ให้กระแสไฟฟ้าต่อระยะเวลาทั้งหมดในหนึ่งรอบ (Duty cycle, %)
3. เพื่อศึกษาผลของการเตรียมพื้นผิวบนขั้วสเตรทที่มีความหยาบต่างๆ กันต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่พอกพูนได้ตลอดจนสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา HER ในส่วนของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบกระแสตรงและแบบเป็นช่วง
4. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ค่าต่างๆ กันต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่พอกพูนได้ตลอดจนสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา HER ในส่วนของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบกระแสตรง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงผลของตัวแปรที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบกระแสตรงและกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมได้และได้ขั้วอิเล็กโทรดที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า
2. มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับกระบวนการการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าและในด้านของเคมีไฟฟ้าเป็นอย่างดี
3. สามารถนำขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ไปประยุกต์ เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมในการผลิตไฮโดรเจน
4. สามารถนำความรู้และประสบการณ์ในการทำงานวิจัย รวมถึงการแก้ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นมาประยุกต์ใช้ในการทำงานในอนาคตต่อไปได้

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบศึกษาการทำงานของอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงบนขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้วิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงและกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงภายใต้ภาวะต่างๆ
4. วิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานและสมบัติอื่นๆของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่เตรียมได้ เช่น องค์ประกอบของโลหะแต่ละชนิดของขั้วไฟฟ้าโลหะผสม โครงสร้างพื้นผิวและการกระจายตัวของขั้วไฟฟ้าโลหะผสม
5. ทดสอบประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น polarization, cyclic voltammetry เป็นต้น
6. วิเคราะห์ข้อมูล และสรุปผลการทดลอง
7. เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 หลักการเคมีไฟฟ้าเบื้องต้น [2]

เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) โดยเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่สามารถเกิดขึ้นเองได้ เช่น ปฏิกิริยาการกัดกร่อนของโลหะและเซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) โดยเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ เช่น ปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำเพื่อให้ได้แก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน (กระบวนการอิเล็กโทรไลซิสของน้ำ, water electrolysis) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถจะเกิดขึ้นได้ต้องอาศัยแรงผลักดันจากพลังงานไฟฟ้าภายนอก (electrical energy) เข้าช่วย

อิเล็กโทรไลซิส หมายถึง กระบวนการแยกสลายสารเคมีด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งทำได้โดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือสารอิเล็กโทรไลต์ที่หลอมเหลว แล้วสารอิเล็กโทรไลต์เกิดการแยกสลายได้สารใหม่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด โดยอาศัยอุปกรณ์ที่มีชื่อว่า เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte cell) ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

1. แหล่งพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก เช่น แบตเตอรี่
2. ขั้วไฟฟ้า (electrode) จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วเสมอ คือ ขั้วแคโทด (cathode) จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และขั้วแอโนด (anode) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยในปฏิกิริยารีดอกซ์จะมีสารหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เรียกสารนี้ว่า ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และอีกสารหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เรียกสารนี้ว่า ตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ถ้าแบ่งปฏิกิริยาปฏิกิริยารีดอกซ์ออกเป็น 2 ส่วน จะได้ครึ่งปฏิกิริยา (Half-cell reaction) สองปฏิกิริยา คือ ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน (ครึ่งปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน) และครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ครึ่งปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน)

โดยครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดที่ขั้วแอโนดซึ่งต่อกับขั้วบวกของแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าภายนอกโดยไอออนลบของสารอิเล็กโทรไลต์ จะเสียอิเล็กตรอนให้แก่ขั้วบวกเกิดสารหรือแก๊สของไอออนลบ ขณะที่ครึ่งปฏิกิริยารีดักชันจะเกิดที่ขั้วแคโทดซึ่งต่อกับขั้วลบของแหล่งจ่าย

กระแสไฟฟ้าภายนอกโดยไอออนบวกของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะเข้ามารับอิเล็กตรอนจากขั้วลบ เกิดโลหะของไอออนบวก ดังสรุปในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้ากับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ขั้วไฟฟ้า	ปฏิกิริยา	ชนิดของปฏิกิริยา	สิ่งที่เกิดขึ้น
บวก (ขั้วแอโนด)	จ่ายอิเล็กตรอน	ออกซิเดชัน	สารหรือแก๊สของไอออนลบ
ลบ (ขั้วแคโทด)	รับอิเล็กตรอน	รีดักชัน	โลหะของไอออนบวก

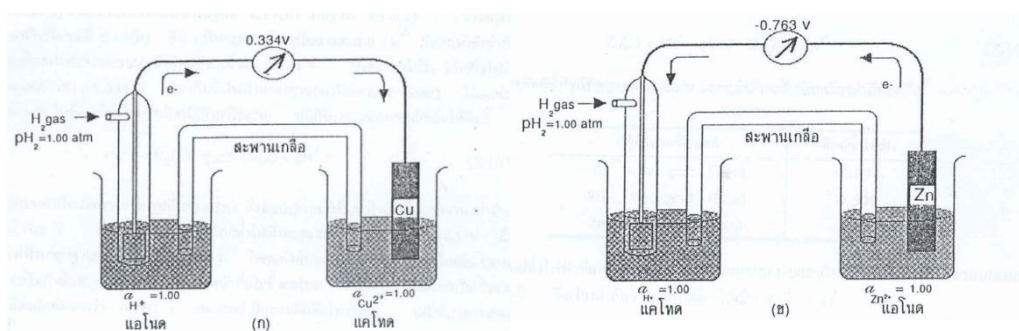
โดยปกติสารประกอบที่มีลักษณะเป็นของแข็งจะไม่สามารถแยกสลายด้วยไฟฟ้าได้โดยตรง แม้ว่าภายในสารนั้นจะมีทั้งไอออนลบและไอออนบวกเป็นองค์ประกอบอยู่ก็ตาม เนื่องจากไอออนจะตรึงอยู่กับที่ ดังนั้นต้องนำสารนั้นมาผ่านขั้นตอนโดยให้การหลอมเหลวหรือนำมาละลายน้ำ ซึ่งจะช่วยให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนภายในผลึกนั้นถูกทำลายเพื่อให้สารแยกสลายได้ ทำให้ไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างมีอิสระภายในเซลล์ไฟฟ้า การทำอิเล็กโทรไลซิสจะเกิดขึ้นได้ ต้องจัดเตรียมอุปกรณ์เซลล์อิเล็กโทรไลต์ให้พร้อมเสียก่อน โดยการนำอิเล็กโทรไลต์ เริ่มต้นจากการปิดวงจรไฟฟ้าเพื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าทั้งสองลงไปในสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะส่งผลให้ไอออนต่างๆ (ที่มีอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์) พากันเคลื่อนที่มายังขั้วไฟฟ้าที่มีประจุตรงข้ามกับชนิดของไอออนนั้น โดยขณะปฏิกิริยากำลังดำเนินไป ไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้ามาให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วบวก แล้วอิเล็กตรอนก็จะเคลื่อนที่จากขั้วบวกผ่านวงจรไฟฟ้าที่ต่ออยู่ภายนอกไหลเข้าสู่ขั้วลบ และอิเล็กตรอนที่อยู่ขั้วลบก็จะถูกจ่ายให้กับไอออนบวกที่เคลื่อนที่เข้ามารับอิเล็กตรอน

3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือสารที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนอิสระเมื่อละลายน้ำหรือหลอมเหลว ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้เนื่องจากโดยทั่วไป สารละลายนั้นจะประกอบไปด้วยไอออนจึงมักเรียกกันว่า สารละลายไอออนิก ในบางครั้งอาจเรียกสั้นๆ ว่า ไลต์ โดยส่วนใหญ่นิยมเลือกใช้ในสารละลายที่มีความเป็นกรดและเบสแก่ชนิดแตกตัวสมบูรณ์
4. ภาชนะที่บรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งทำจากวัสดุที่ไม่เป็นตัวนำไฟฟ้า

2.1.2 ศักย์ขั้วไฟฟ้า (Electrode potential, E) [3]

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเคมีไฟฟ้าหนึ่ง ๆ เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ ซึ่งนำมาหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าได้ ต่อเมื่อเทียบกับศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ที่ทราบค่าซึ่งโดยปกติจะใช้ขั้วไฟฟ้าของปฏิกิริยาไฮโดรเจนเป็นเกณฑ์อ้างอิงเนื่องจากมีค่าเป็นศูนย์ ที่ภาวะมาตรฐาน (25 องศาเซลเซียส)

การใช้เกณฑ์ของค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาไฮโดรเจนเป็นขั้วอ้างอิง ก็เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบศักย์ขั้วไฟฟ้าต่างๆ ในมาตรฐานเดียวกัน โดยสัจนิยมของการกำหนดเครื่องหมายศักย์ขั้วไฟฟ้าตาม IUPAC กำหนดไว้ว่า “ในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้า ที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนกับขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้า ค่าผลลัพท์ศักย์ของวงจร ถือเป็นค่าศักย์ของเซลล์นั้น โดยเครื่องหมายของค่าศักย์ที่ได้ ถ้าเป็นบวกแสดงว่าวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้างกล่าวว่าเป็นการต่อแบบเซลล์กัลวานิก การดำเนินไปของปฏิกิริยารีดักชันเป็นไปอย่างต่อเนื่อง โดยมีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ทำหน้าที่เป็นแคโทด ในทางกลับกัน ถ้าผลลัพท์ศักย์ของวงจรเป็นลบ แสดงว่าปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนแทน และขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์กลับทำหน้าที่เป็นแอโนด” ดังภาพ 2.1

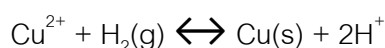


ภาพที่ 2.1 แสดงศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้า [3]

(ก) สำหรับขั้วไฟฟ้าทองแดง $[Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)]$

(ข) สำหรับขั้วไฟฟ้าสังกะสี $[Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)]$

เปรียบเทียบตัวอย่างเซลล์เคมีไฟฟ้าในภาพที่ 2.1.ก กับภาพที่ 2.1.ข ขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ในภาพ 2.1.ก คือแท่งทองแดงจุ่มอยู่ในสารละลาย ทองแดงไอออนมีแอกทิวิตีเท่ากับ 1.00 ผลลัพท์ศักย์ของวงจรมีค่าเท่ากับ 0.334 โวลต์ ซึ่งอธิบายได้ว่า ศักย์ขั้วไฟฟ้าที่เป็นทองแดงมีค่า +0.334 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานของไฮโดรเจน (SHE) โดยแท่งทองแดงทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ปฏิกิริยารวมของเซลล์เขียนได้ดังนี้



ผลลัพธ์ศักย์ไฟฟ้าบนหน้าปัดของวงจรวจรในภาพ 2.1.ข ซึ่งมีแท่งสังกะสีเป็นขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาศักย์กลับเป็น -0.763 โวลต์ ซึ่งหมายความว่า ศักย์ขั้วไฟฟ้าของแท่งสังกะสีเท่ากับ -0.763 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานของไฮโดรเจน (SHE) โดยแท่งสังกะสีทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดของเซลล์กัลวานิก (หรือถ้าต้องการให้แท่งสังกะสี ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด จำเป็นต้องให้พลังงานไฟฟ้าจากภายนอกให้ค่าศักย์มากกว่า -0.763 โวลต์ และเซลล์เป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์) ปฏิกิริยาของเซลล์เขียนได้ดังนี้



จากตัวอย่างศักย์ขั้วไฟฟ้าของแท่งทองแดง และแท่งสังกะสี เขียนเรียงลำดับได้ดังนี้

ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์	ศักย์ขั้วไฟฟ้า
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	0.334
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0.763

ศักย์ขั้วไฟฟ้าที่แสดง บอกให้รู้ถึงความสามารถของไอออนในการเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (ออกซิไดซิงเอเจนต์) ซึ่งเรียงลำดับจากมากไปน้อยเป็น $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{2+}$

การเรียงลำดับเปรียบเทียบศักย์ขั้วไฟฟ้าได้นี้ เพราะสารละลายของทุกครึ่งเซลล์ในภาพที่ 2.1.ก และภาพที่ 2.1.ข ถูกกำหนดว่ามีแอคทิวิตีของไอออนเท่ากับหนึ่งเหมือนกันหมด ในที่นี้อาจกล่าวได้ว่า ศักย์ขั้วไฟฟ้าของขั้วทองแดงและสังกะสีที่วัดได้เป็นค่าที่ศักย์มาตรฐานของแต่ละขั้วไฟฟ้า (Standard electrode potential) ดังตารางที่ 2.2 ถ้าแอคทิวิตีของไอออนของแต่ละครึ่งเซลล์ข้างต้นมีค่าไม่เท่ากับหนึ่ง ศักย์ที่ได้ย่อมแปรเปลี่ยนไปจากนี้ โดยสามารถหาค่าได้จาก Nernst equation [4] โดยสมการเขียนได้ดังสมการที่ (2.1)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (2.1)$$

เมื่อ E หมายถึง ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ณ ภาวะใดๆ (โวลต์)

E^0 หมายถึง ค่าความต่างศักย์มาตรฐานระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด (โวลต์)

R หมายถึง ค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ 8.314 (จูล/โมล*เคลวิน)

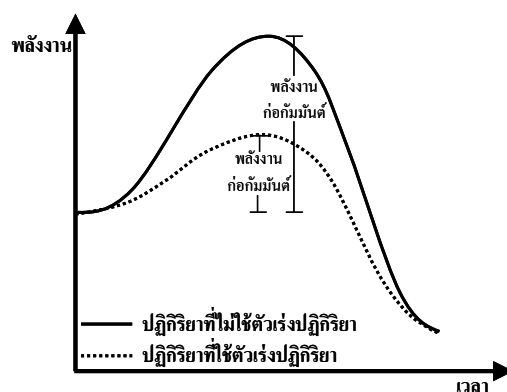
T หมายถึง อุณหภูมิ (เคลวิน)

n หมายถึง จำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (equivalent/โมล)

F หมายถึง ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,480 (คูลอมป์/equivalent)
 [ox],[red] หมายถึง ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ตามลำดับ (โมลต่อลิตร)

2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [5]

หน้าที่หลักของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เป็นทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นง่ายและเกิดขึ้นเร็ว ซึ่งในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า มักจะเกิดบริเวณพื้นผิว (Surface reaction) ของขั้วไฟฟ้า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา นั่นคือทำหน้าที่เปลี่ยนแปลง เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาไปในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ และเมื่อเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยลง จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [5]

ตารางที่ 2.2 แสดงศักย์รีดักชันที่มาตรฐาน 25 °C [3]

ปฏิกิริยาครีงเซลล์	E° (V)
$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0.53
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0.59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0.92
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1.07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1.61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1.82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2.87

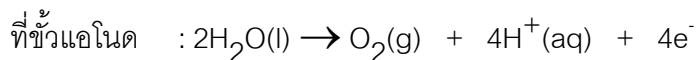
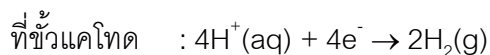
ปกติตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถจำแนกได้ 3 ชนิดโดยพิจารณาจากสถานะ (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระบบจะมีลักษณะที่เหมือนกัน ดังนั้นภาพแบบปฏิกิริยาจึงเหมือนกัน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างกับสารตั้งต้น หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส ของเหลว หรือแก๊สอยู่ร่วมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) เท่านั้น
3. เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเพาะ (Specific catalyst) นั่นคือจะเร่งปฏิกิริยาได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น

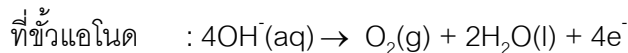
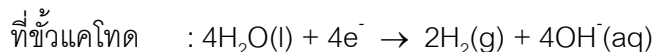
2.1.4 การแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis) [6]

กระบวนการการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าหรือ water electrolysis ดังภาพที่ 2.3 เป็นกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำ ซึ่งปฏิกิริยาในการเกิดแก๊สไฮโดรเจนนั้นเรียกว่า Hydrogen Evolution Reaction (HER) โดยอาศัยหลักการเคมีไฟฟ้า โดยใช้กระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ขั้วแคโทดหรือขั้วลบสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีการรับอิเล็กตรอนเกิดแก๊สไฮโดรเจนขึ้น ในขณะที่เดียวกันที่ขั้วแอโนดหรือขั้วบวกจะมีการจ่ายอิเล็กตรอนขึ้นเกิดเป็นแก๊สออกซิเจนขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วทั้งสองขึ้นอยู่กับว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นกรดหรือเบส

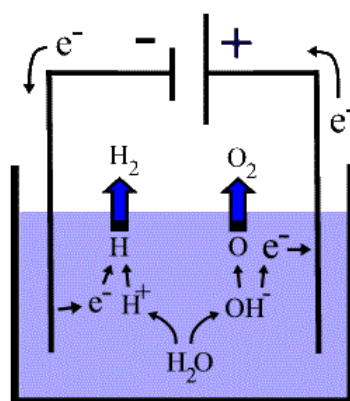
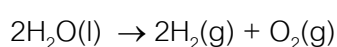
ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นกรด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย



และถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นเบส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย



โดยทั้ง 2 กรณีจะมีปฏิกิริยารวมแบบเดียวกันคือ



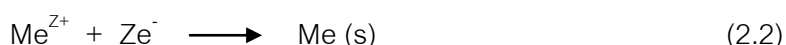
ภาพที่ 2.3 แสดงปฏิกิริยากระบวนการการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า [8]

ซึ่งปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้เนื่องจากปฏิกิริยาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีค่าพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibbs Free Energy) เท่ากับ 79895.088 จูลที่ภาวะมาตรฐาน ดังนั้นจึงต้องมีการให้พลังงานจากแหล่งพลังงานภายนอกเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญคือ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและรวดเร็วขึ้นส่งผลให้พลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในการผลิตไฮโดรเจนที่น้อยลง ซึ่งโดยปกติขั้วไฟฟ้าที่ทำจากแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีแต่มีราคาสูง ทำให้มีการคิดค้นขั้วตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่มีราคาถูกกว่าเพื่อใช้ในปฏิกิริยาดังกล่าว ซึ่งการเตรียมขั้วโลหะด้วยวิธีพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าเป็นการเตรียมขั้วไฟฟ้าวิธีหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเตรียมขั้วโลหะที่มีราคาไม่สูงมากมายใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

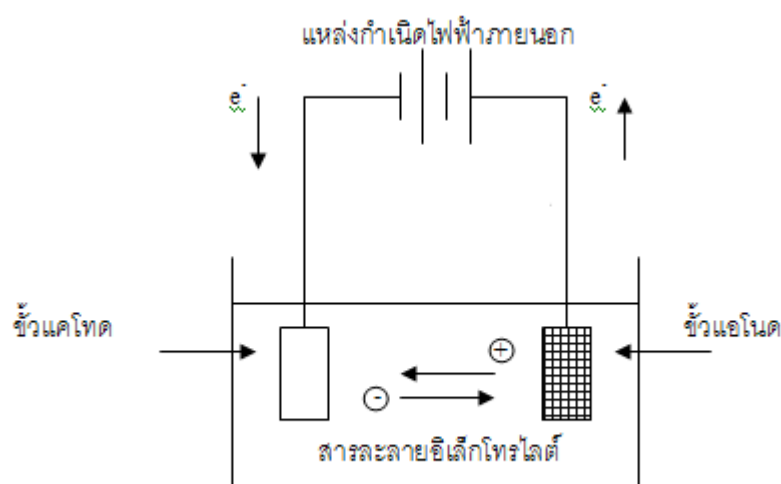
2.1.5 การพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) [7]

หลักการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้า เกิดขึ้นได้โดยการต่อขั้วไฟฟ้ากับเครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกแสดงดังภาพที่ 2.4

ระหว่างการพอกพูนไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปผ่านขั้วไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไอออนที่แต่ละขั้ว โดยที่ขั้วลบไอออนที่ทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์จะเคลื่อนที่มาเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทดดังสมการที่ (2.2)

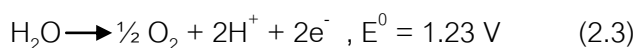


โดยที่ Me คือ โลหะ และ Z คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ร่วมในการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.4 กระบวนการพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า [8]

เรียกขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันว่า “ขั้วแคโทด (Cathode)” ส่วนโมเลกุลหรือไอออนของสารรีดิวซ์ในสารละลายจะเกิดออกซิไดส์ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนออกสู่ระบบที่ขั้วบวกหรือขั้วแอโนด โดยถ้าใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากวัสดุเฉื่อย เช่น โลหะหายาก ได้แก่ แพลทินัม (Platinum, Pt) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการผลิตก๊าซออกซิเจนขึ้น แสดงดังสมการที่ (2.3)

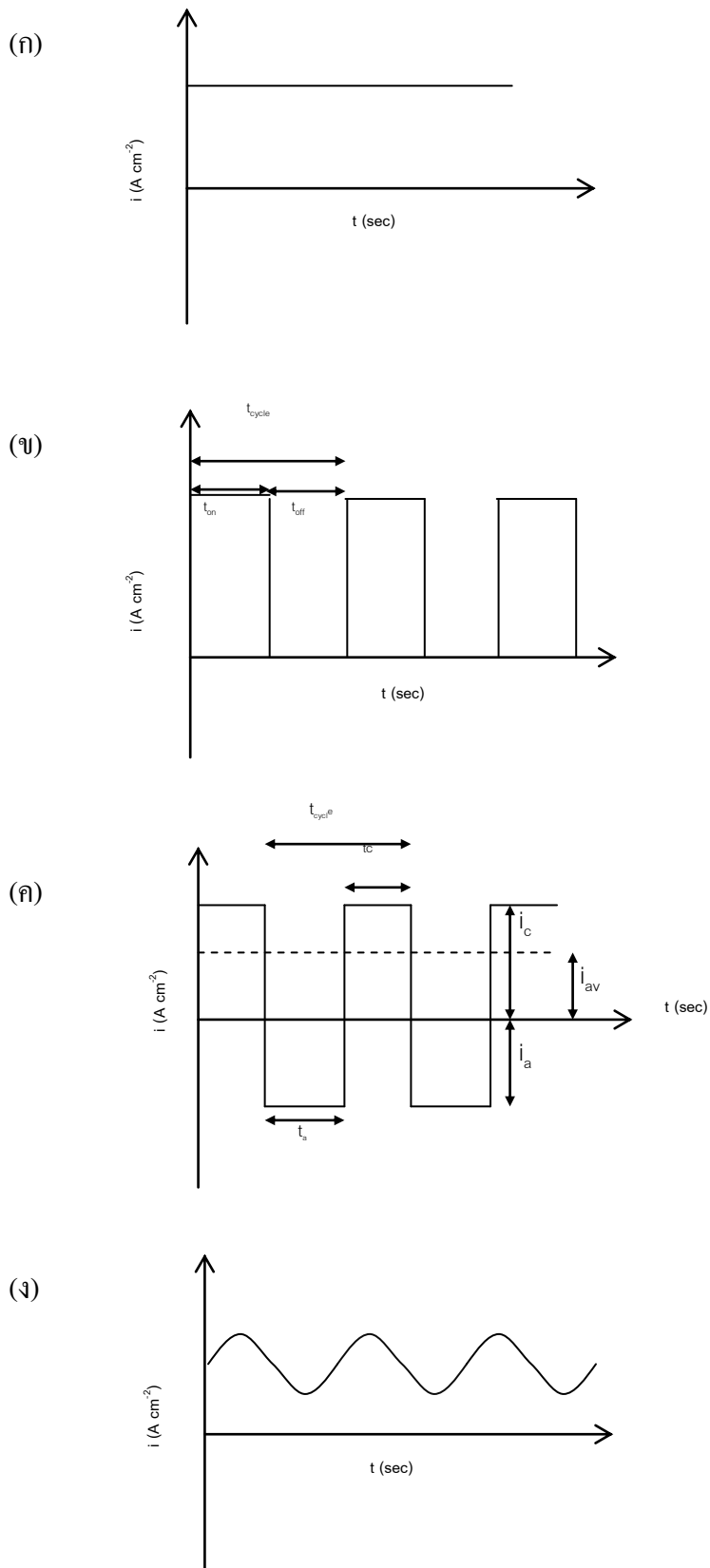


2.1.5.1 การควบคุมการทำงานของกระบวนการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า [9],[10]

โดยทั่วไป การควบคุมกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าสามารถทำได้ 2 แบบ คือ การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าและการทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้า ซึ่งการควบคุม

กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าทั้ง 2 แบบสามารถนำไปใช้ในการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าได้หลายภาพแบบ โดยในที่นี่จะกล่าวถึงการพอกพูนโลหะโดยการควบคุมด้วยกระแสไฟฟ้า ดังนี้

- การให้กระแสไฟฟ้าคงที่ตลอดการพอกพูน (Direct current electrodeposition) แสดงดังภาพที่ 2.5(ก) ซึ่งถ้าสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติต่างๆ เช่นค่าความเป็นกรด-ด่าง การเกิดการตกตะกอน จะได้ผลการพอกพูนที่สม่ำเสมอ แต่ถ้าสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนแปลงไปจะทำให้ลักษณะของผิวเคลือบไม่สม่ำเสมอ การยึดเกาะไม่ดี
- การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (Pulse current electrodeposition) เป็นการให้กระแสไฟฟ้าแบบให้และหยุดเป็นช่วงแสดงดังภาพที่ 2.5(ข) โดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบนี้พบว่าพื้นที่ผิวการชุบมีการยึดเกาะที่ดีขึ้น ซึ่งลักษณะของพื้นผิวที่ได้ขึ้นกับช่วงระยะ เวลาให้และหยุดกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้ระหว่างการหยุดกระแสไฟฟ้าจะเป็นช่วง เวลาที่ไอออนของโลหะสามารถถ่ายเทจากสารละลาย (bulk solution) มายังผิวหน้าของอิเล็กโทรดได้ ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถช่วยในการถ่ายโอนมวลสารในระบบทำให้สามารถใช้กระแสที่สูงกว่าที่ใช้ในการพอกพูนแบบกระแสไฟฟ้าคงที่
- การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (Pulse reverse electrodeposition) คือให้กระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะสลับกับการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับหรือละลายออกบางส่วนของโลหะที่พอกพูนได้ เพื่อให้มีการละลายโลหะส่วนเกินที่ถูกพอกพูนบางส่วนออก แสดงดังภาพที่ 2.5(ค) ซึ่งจะให้ผลการพอกพูนคล้ายกับการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง
- การให้กระแสไฟฟ้าแบบคลื่น (Symmetric sinusoidal pulse electrodeposition) ดังแสดงในภาพที่ 2.5(ง) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนให้เร็วและช้าเป็นจังหวะ



ภาพที่ 2.5 ภาพแบบกระแสไฟฟ้าในกระบวนการพอกพูน

ตัวแปรที่สามารถเปลี่ยนแปลงเพื่อควบคุมการพอกพูนของการพอกพูนแบบ กระแสคงที่นั้น มีเพียงตัวแปรเดียว คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) ในขณะที่การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงมีตัวแปรอิสระที่สามารถเปลี่ยนแปลงเพื่อควบคุมการ พอกพูนให้ได้โลหะที่พอกพูนมีคุณสมบัติตามต้องการหลายตัวได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า สูงสุดที่ใช้ (i_p) เวลาที่ให้กระแสไฟฟ้า (t_{on}) และเวลาที่หยุดกระแสไฟฟ้า (t_{off}) โดยตัวแปรที่ใช้ในการ ให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (2.41)-(2.43)

$$\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (2.41)$$

$$f = \frac{1}{T} \quad (2.42)$$

$$T = t_{on} + t_{off} \quad (2.43)$$

เมื่อ θ หรือ duty cycle คือ อัตราส่วนระหว่างระยะเวลาที่ให้กระแสไฟฟ้า ต่อระยะเวลาทั้งหมดในหนึ่งรอบ (Duty cycle, %)

t_{on} คือ เวลาที่ให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)

t_{off} คือ เวลาที่หยุดให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)

T คือ เวลาทั้งหมดใน 1 รอบ (วินาที)

f คือ ความถี่ (เฮิรตซ์)

โดยการพอกพูนแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงนั้น จะมีอัตราการพอกพูนโลหะ เหมือนกับการพอกพูนแบบกระแสไฟฟ้าคงที่โดยค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยเป็นไปตามสมการ (2.44)

$$i_{avg} = \left(\frac{\theta}{100}\right)(i_p) = \left(\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}\right)(i_p) \quad (2.44)$$

เมื่อ i_{avg} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ใช้ในการพอกพูน (แอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)

i_p คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ในการพอกพูน (แอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร)

ในกรณีของการพอกพูนโดยใช้กระแสเป็นช่วงแบบตรงข้าม กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย เป็นไปดังสมการที่ (2.45)

$$i'_{avg} = \frac{i_c t_c - i_a t_a}{t_c + t_a} \quad (2.45)$$

เมื่อ i'_{avg} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

i_c คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทด (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

i_a คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอโนด (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

t_c คือ เวลาที่ใช้พอกพูนโลหะ (วินาที)

t_a คือ เวลาที่ใช้ละลายโลหะ (วินาที)

โดยมี Duty cycle (θ') เป็นไปดังสมการที่ (2.46)

$$\theta' = \frac{t_c}{t_c + t_a} \quad (2.46)$$

ข้อดีของการใช้กระแสเป็นช่วงและกระแสเป็นช่วงแบบตรงข้าม [10] คือ

1. การพอกพูนโดยใช้ความหนาแน่นกระแสเป็นช่วง ค่ากระแสจำกัด (Limiting current density) จะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเกิดการเติมเต็มประจุของโลหะเข้าสู่ชั้นการแพร่ (Diffusion layer) ระหว่างการหยุดให้กระแส ในขณะที่การใช้กระแสเป็นช่วงแบบตรงข้ามจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง
2. การควบคุมสมบัติของโลหะเช่น องค์ประกอบ โครงสร้าง ความเป็นรูพรุน สามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรที่กล่าวไปข้างต้น

2.1.5.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการพอกพูนด้วยไฟฟ้า [11]

1. ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) คือปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขั้วไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ซึ่งรวมถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด
2. คุณสมบัติของสารที่ใช้ในการพอกพูนโดยทั่วไปคือโลหะ โดยไอออนของโลหะเหล่านี้จะมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนไม่เท่ากัน ทำให้ผิวของโลหะที่พอกพูนด้วยไฟฟ้ามีลักษณะต่างกัน
3. การกวน (Agitation) เช่นการกวนสารละลายโดยแท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic stir) หรือการหมุนขั้วไฟฟ้า (Rotating electrode) ทำให้ไอออนในสารละลายเคลื่อนที่ไปยังผิวของขั้วงานได้ดีขึ้น และทำให้เกิดการพอกพูนที่ดี เนื่องจากเป็นการช่วยการถ่ายเทมวลสารของไอออนโลหะจากสารละลายไปยังผิวของขั้วไฟฟ้า

4. อุณหภูมิ (Temperature) อุณหภูมิมีผลต่อการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลาย ทำให้ไอออนในสารละลายสามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา
5. สารแต่งเติม (Additives) เป็นสารที่ใช้เติมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อปรับปรุงคุณภาพและโครงสร้างของการพอกพูนสาร สารแต่งเติมมีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีของสารที่เกิดการพอกพูนและขบวนการเกิดผลึกของโลหะที่พอกพูน
6. เวลา (Time) เวลาที่มีผลต่อลักษณะพื้นฐานและปริมาณของสารที่พอกพูนได้

2.1.5.3 การถ่ายเทไอออนในสารละลาย (Mass transfer) [12]

กลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการถ่ายเทไอออนในสารละลายมี 3 กลไก คือ การแพร่ (Diffusion) คอนเวกชันหรือการพา (Convection) และไมเกรชัน (Migration)

1. การแพร่ (Diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าหรือจากสารละลายไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าที่มีการเกิดปฏิกิริยา โดยอัตราเร็วในการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้น (concentration gradient)
2. คอนเวกชันหรือการพา (Convection) การที่ไอออนในสารละลายถูกพาเข้าหาหรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าอันเป็นผลจากความแตกต่างของความดันหรือความหนาแน่นของสารละลายหรือด้วยกลไกภายนอก เช่น โดยการคนหรือเขย่าสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่งการเคลื่อนตัวของไอออนภายในสารละลายกลไกการนำพาไอออนจากสารละลายเข้าหาหรือออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า
3. การเคลื่อนที่ด้วยสนามไฟฟ้า (Migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลายนั้นซึ่งแตกต่างจากระบบอื่นที่อนุภาคไม่มีประจุ (ไม่เป็นไอออน) โดยไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าขั้วแคโทดและไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของอนุภาคเข้าหาหรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของ

ขั้วไฟฟ้าอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีผลให้การไหลของกระแสในวงจรนั้นเพิ่มขึ้นหรือลดลงไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีไอออนที่มีประจุเท่ากันจำนวนมากอยู่รวมกันจะเกิดการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชันทำให้มีการสูญเสียกระแสส่วนหนึ่งไปในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

2.1.5.4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าขณะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process on the surface of electrode) [13]

ไม่ว่าไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์จะถูกนำพาจากสารละลายมายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าด้วยกลไกใดก็ตามกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ตรงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นไปได้โดยวิธีใดวิธีหนึ่ง ดังต่อไปนี้

1. ถ้าไอออนหรือประจุที่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้นและมีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของการรับและการให้อิเล็กตรอนเกิดขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎฟาราเดย์ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic process)” ผลลัพธ์ของการเกิดกระบวนการฟาราเดอิกที่ขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดการไหลของกระแส (Faradaic current) เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า
2. ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เพียงแต่ถูกดูดซับไว้ที่บริเวณรอยต่อของสารละลายกับขั้วไฟฟ้า โดยไม่มีปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้น โดยประจุที่ถูกดูดซับไว้มีการเรียงตัวตรงบริเวณรอยต่อนั้นในระหว่างการเกิดการเรียงตัวมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าขึ้น แต่ก็เพียงชั่วขณะที่เรียงตัวยังไม่ยุติ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process)”

2.1.5.5 จลนพลศาสตร์ของขั้วไฟฟ้า (Electrode kinetics) [14]

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า เป็นอัตราส่วนโดยตรงกับกระแสไฟฟ้า ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) ดังสมการ (2.47)

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (2.47)$$

$$\frac{Q}{nF} = N \quad (2.48)$$

$$v = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (2.49)$$

เมื่อ i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

Q คือ ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร)

t คือ เวลา (วินาที)

v คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (โมลต่อตารางเซนติเมตร วินาที)

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96485 (คูลอมบ์ต่อโมล)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

N คือ ความหนาแน่นของจำนวนโมลของสาร (โมลต่อตารางเซนติเมตร)

การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะซับซ้อนกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพราะปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาเกิดที่พื้นที่ระหว่างผิวของขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับการถ่ายโอนมวลสารสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

เมื่อให้กระแสไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่งเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะที่แคโทด ปริมาณของโลหะที่เกิดปฏิกิริยานั้นสามารถหาค่าได้โดยกฎของฟาราเดย์ ซึ่งสามารถเขียนแสดงดังสมการที่ (2.50)

$$m = \frac{sMt}{nF} = \frac{sMQ}{nF} \quad (2.50)$$

เมื่อ m คือ มวลของสารที่ควรจะเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี (กรัม)

s คือ จำนวนโมลของตัวออกซิไดส์ตามสมการเคมี

M คือ มวลโมเลกุล (กรัมต่อกรัมโมล)

I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)

t คือ เวลา (วินาที)

Q คือ ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร)

สมการดังกล่าวจะใช้ได้เมื่อเป็นกระบวนการควบคุมค่ากระแสไฟฟ้าให้คงที่ แต่ในกรณีที่กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองไม่คงที่ ค่าประจุไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถหาได้จากสมการ (2.51)

$$Q = \int_0^t Idt \quad (2.51)$$

มวลของสารที่คำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีหมายความว่า กระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่ให้แก่ระบบถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนโลหะทั้งหมด ในทางปฏิบัติปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบอาจไม่ได้ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการทั้งหมด เนื่องจากสูญเสียไปในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง จึงจำเป็นต้องมีการคำนวณประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current Efficiency, η) [15] โดยถ้าเป็นสารบริสุทธิ์จะแสดงดังสมการที่ (2.52)

$$\eta = \frac{ZF}{iAt} \left(\frac{m}{M} \right) \quad (2.52)$$

แต่ถ้าเป็นโลหะผสมจะแสดงดังสมการที่ (2.53)

$$\eta = \frac{ZF}{iAt} \left(\frac{m_j}{M_j} + \frac{m_l}{M_l} + \dots \right) \quad (2.53)$$

เมื่อ Z คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)

m_j คือ น้ำหนักของสาร j (กรัม)

M_j คือ มวลโมเลกุลของสาร j (กรัมต่อกรัมโมล)

i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

t คือ เวลา (วินาที)

A คือ พื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยา (ตารางเซนติเมตร)

2.1.6 ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential, η) [16]

ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินหมายถึงผลของความต่างของศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านที่สมดุลกับขั้วไฟฟ้ามีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน โดยค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินสำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลติกคือพลังงานที่ต้องใช้เพื่อที่จะบังคับให้ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเกิดในอัตราที่ต้องการ โดยปกติแล้ว ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแอโนดจะมีค่ามากกว่าศักย์ไฟฟ้าที่สมดุลในขณะที่

ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดจะมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าที่สมดุล ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยอธิบายได้จากสมการทาเฟล ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินจะขึ้นกับความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ในกรณีที่ปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้านั้นเกิดช้า(ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนต่ำ) จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่มากกว่าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่เกิดเร็ว

ปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้ามักจะเกิดขึ้นมากกว่า 1 ขั้นตอนและมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเกี่ยวข้องในทุกๆขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนได้แก่

1. ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของการกระตุ้น (Activation Overpotential) หมายถึง ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่อยู่เหนือจุดสมดุลเพื่อที่จะใช้ในการเกิดกระแสไฟฟ้า
2. ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของความเข้มข้น (Concentration Overpotential) หมายถึง ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นโดยความแตกต่างของความเข้มข้นของประจุในสารละลายกับผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าน้อยกว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นในสารละลาย
3. ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของความต้านทาน (Ohmic Overpotential) หมายถึง ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต้านทานในเซลล์เคมีไฟฟ้า เช่น ความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์

2.1.7 สมการบัทเลอร์-โวลเมอร์ (Butler-Volmer equation) [17]

สมการของบัทเลอร์-โวลเมอร์ สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.54)

$$i = i^0 \left(\frac{C_{A,surf}}{C_{A,bulk}} \exp \left[\frac{\alpha n f (\eta)}{RT} \right] - \frac{C_{B,surf}}{C_{B,bulk}} \exp \left[\frac{-(1-\alpha) n f (\eta)}{RT} \right] \right) \quad (2.54)$$

เมื่อ $C_{A,surf}$ คือ ความเข้มข้นของสาร A บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า

$C_{A,bulk}$ คือ ความเข้มข้นของสาร A ในสารละลาย

$C_{B,surf}$ คือ ความเข้มข้นของสาร B บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า

$C_{B,bulk}$ คือ ความเข้มข้นของสาร B ในสารละลาย

i^0 คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

α คือ สัมประสิทธิ์ความเบี่ยงเบน

E คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)

E_{rev} คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าสมดุล (โวลต์)

η คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน, $E - E_{rev}$ (โวลต์)

เนื่องจากการวิจัยนี้ η คือค่าความต่างศักย์ส่วนเกินซึ่งจะสนใจเฉพาะส่วนของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน เพราะฉะนั้นสมการบัทเลอร์-โวลเมอร์ จะลดภาพเหลือเพียงสมการ (2.55)

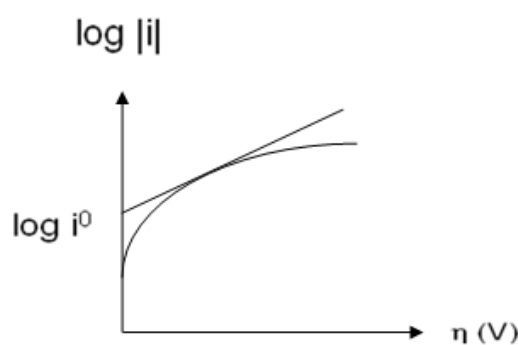
$$i = i^0 \frac{C_{B,surf}}{C_{B,bulk}} e\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (2.55)$$

เมื่อทำการจัดภาพตามสมการและทำการ take log แล้วจะได้สมการ (2.56) ซึ่งเรียกว่า Tafel equation

$$\log|i| = \log i^0 - \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \quad (2.56)$$

สมการ (2.56) นั้นเมื่อนำมาเทียบกับสมการเส้นตรง $y = mx+c$, ความชันที่ได้คือ $-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}$

ดังภาพ 2.6



ภาพที่ 2.6 กราฟทาเฟล

ซึ่งเมื่อเราลากเส้นตรงตัดแกน y จะได้ $\log i^0$ มาและนำมาทำการถอด log ออก จะได้ค่า i^0 หรือค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน

2.1.8 ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (exchange current density, i^0) [18]

ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนหมายถึงกระแสที่อยู่ในช่วงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเท่ากับศูนย์ ในปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถเขียนปฏิกิริยารีดักชันที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสมดุล โดยกระบวนการการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะดำเนินการต่อเนื่องที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าและสารละลายทั้ง 2 ทิศทาง โดยกระแสแคโทดิกจะเท่ากับกระแสแอนโอดิก ในการที่กระแสไหลแบบต่อเนื่องทั้ง 2 ทิศทางนี้เรียกว่า ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน เมื่อทำการตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าให้มีค่าเป็นลบมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน กระแสแคโทดิกจะมีค่ามากกว่ากระแสแอนโอดิก ในปฏิกิริยารีดักชันนั้นกระแสแคโทดิกจะมีค่าเป็นบวก โดยความหนาแน่นกระแสสุทธิจะเกิดจากผลต่างระหว่างความหนาแน่นกระแสแคโทดิกและแอนโอดิก

2.1.9 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยทางเคมีไฟฟ้านี้ โดยทั่วไปแล้วจะใช้การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode method) ซึ่งระบบจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าต่างๆดังนี้

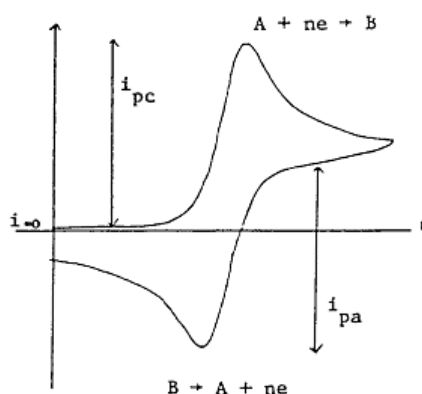
1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษา โดยเป็นการวัดหรือควบคุมค่าความต่างศักย์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
2. ขั้วไฟฟ้าสวนทาง (Counter electrode, CE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้วงจรเคมีไฟฟ้าสมบูรณ์ เพื่อให้มีการไหลของกระแสไฟฟ้าในระบบ
3. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, REF) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบค่าของปฏิกิริยาที่ต้องการวัด ดังนั้นจึงต้องทราบค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง นอกจากนี้ยังต้องมีความเสถียร ค่าความต่างศักย์ต้องคงที่ไม่ว่าระบบจะเปลี่ยนแปลงไปมากน้อยเพียงใด

2.1.9.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) [19]

ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก หมายถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดในปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งเป็นค่าที่สามารถวัดได้โดยทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนแบบวิธีกัลวานอสแตติก (Galvanostatic test) โดยค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่วัดได้นั้นจะบ่งบอกถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจน ซึ่งถ้าค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่วัดออกมาได้นั้นมีค่าน้อยจะบ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาในไฮโดรเจนนั้นสามารถเกิดได้ง่าย

2.1.9.2 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) [20]

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่จะทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าแบบฟาราเดย์ (Faradaic current) ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่กำหนด โดยการวัดค่าจะเริ่มจากที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น จากนั้นความต่างศักย์ไฟฟ้าจึงค่อยๆ เพิ่มขึ้นไปด้วยอัตราคงที่จนถึงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจำกัดที่กำหนดไว้ ซึ่งที่ความต่างศักย์ไฟฟ้านี้ อาจเรียกได้ว่าเป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าสลับ (Switching potential) และที่จุดนี้ความต่างศักย์ไฟฟ้าจะเริ่มผวนกลับไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นในทางย้อนกลับ โดยระหว่างนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะถูกวัดตลอดช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่กำหนด ซึ่งข้อมูลที่ได้จะอยู่ในภาพแบบกราฟไชคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 ซึ่งในส่วนนี้จะหมายถึงในช่วงแรกของการวัดค่า หรือช่วงที่วัดไปข้างหน้าจะมีการเกิดสารตัวกลางขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นสารตัวกลางนี้จะถูกรีดิวซ์ในช่วงหลังของการวัดค่า หรือช่วงที่การวัดค่าย้อนกลับนั่นเอง ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เพื่อที่จะวิเคราะห์ลักษณะเบื้องต้นของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า เนื่องจากสามารถทำได้โดยง่าย นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ข้อมูลเกี่ยวกับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของระบบนั้นๆ ได้ด้วย ส่วนวิธี linear potential sweep นั้นก็เป็นวิธีที่คล้ายกับวิธีไชคลิกโวลแทมเมทรี แต่ต่างกันตรงที่วิธี linear potential sweep นั้นมีแต่การสแกนความต่างศักย์ไปข้างหน้า (forward) อย่างเดียว ไม่มีการสแกนกลับมาที่จุดเริ่มต้น



ภาพที่ 2.7 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป [20]

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Krstajic และคณะ (2008) [21] ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-โมลิบดีนัม โดยวิธีการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า เพื่อศึกษาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในสารละลาย NaOH โดยเทคนิคโพลาไรเซชัน ไซคลิกโวลแทมเมทรี และ อิมพีแดนซ์ พบว่าขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-โมลิบดีนัมที่เตรียมได้นั้นสามารถเกิดแก๊สไฮโดรเจนในสารละลาย NaOH ได้สูง และมีความเสถียรที่ดี ในสารละลาย NaOH 1 M ที่ 25 °C แต่ความเสถียรต่ำลงที่ภาวะ 33% NaOH ที่ 85 °C ถึงแม้จะมีการเร่งของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสูง ซึ่งน่าจะเป็นผลเนื่องจากการเสื่อมสภาพของโลหะผสมนิกเกิล-โมลิบดีนัมที่เคลือบนั่นเอง

Sheela และคณะ (2008) [22] ศึกษาโลหะผสมนิกเกิล-สังกะสีที่เตรียมโดยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้าโดยศึกษาภาวะและปริมาณสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการผลิตโลหะผสมนิกเกิล-สังกะสี ซึ่งถูกทดสอบศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของไฮโดรเจนโดยการวัดโพลาไรเซชัน (Polarization) เพื่อหาค่าคงที่ของทافلพารามิเตอร์ (Tafel parameters) และทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของพื้นผิวของอิเล็กโทรดโลหะผสมนิกเกิล-สังกะสีที่เตรียมได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) และวิธีการกระจายออกของลำแสงเมื่อผ่านสิ่งกีดขวางโดยผ่านรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) งานวิจัยนี้พบว่าขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่เตรียมได้ที่มีอัตราส่วนของสังกะสีร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ให้คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของการเกิดไฮโดรเจน (hydrogen over potential) ต่ำที่สุด

Bei-ping และคณะ (2008) [23] ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-เหล็ก-โคบอลต์-โมลิบดีนัม โดยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้าในสารละลายซีเตรทและทำการละลายโมลิบดีนัมกับเหล็กที่พอกพูนได้บางส่วนออกจากขั้วไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และทำการวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของซีเดียมโมลิเบตในสารละลายที่มีต่อส่วนประกอบของโลหะผสมที่เตรียมได้ โดยการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของพื้นผิวของอิเล็กโทรดโดยวิธี SEM และ วิธี XRD โดยพบว่าเมื่อทำการเพิ่มองค์ประกอบของโคบอลต์ในโลหะผสมนิกเกิล-เหล็ก-โมลิบดีนัม จะช่วยเพิ่มสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากงานวิจัยพบว่า นิกเกิลร้อยละ 35.63 เหล็กร้อยละ 24.67 โมลิบดีนัมร้อยละ 23.52 และโคบอลต์ร้อยละ 16.18 โดยน้ำหนักของขั้วโลหะไฟฟ้าผสมที่เตรียมได้จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุด โดยพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ต่ำที่สุดของ

การเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจนในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 30 ที่ 80 องศาเซลเซียสและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของการเกิดไฮโดรเจนสูงสุด

Solmaz และคณะ (2008) [24] ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าบนทองแดง โลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมได้ถูกวัดองค์ประกอบโดยวิธีอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) และวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพด้วยวิธี SEM จากการวิจัยพบว่าโครงสร้างของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้นั้นมีลักษณะเป็นรูพรุนและมีคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของไฮโดรเจนที่ดีในสารละลายอัลคาไลน์ การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง จะให้สมรรถภาพสูงกว่าขั้วนิกเกิลบริสุทธิ์

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- 3.1.1 นิกเกิลซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (Nickel(II)sulfate heptahydrate, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
บริษัท SIGMA-ALDRICH เกรด AR
- 3.1.2 นิกเกิลคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Nickel(II)chloride hexahydrate, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
บริษัท SIGMA-ALDRICH เกรด AR
- 3.1.3 ทองแดงซัลเฟตเพนตะไฮเดรต (Copper(II)sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
บริษัท BDH เกรด AR
- 3.1.4 โซเดียมซิเตรท (Sodium Citrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Ajax Finechem เกรด AR
- 3.1.5 กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98%) บริษัท BDH เกรด AR
- 3.1.6 กรดบอริก (Boric acid) บริษัท BDH เกรด AR
- 3.1.7 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide, 99%) บริษัท Ajax Finechem เกรด AR

3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.2.1 ทองแดงลักษณะแผ่นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.357 เซนติเมตร (พื้นที่หน้าตัด 0.1 ตารางเซนติเมตร)
- 3.2.2 แท่งเทฟลอน

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.3.1 เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) จากบริษัท Autolab Model : Autolab Type III
- 3.3.2 โปรแกรม GPES
- 3.3.3 เตาอบ ยี่ห้อ Binder MODEL
- 3.3.4 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH Meter)
- 3.3.5 เครื่องชั่งสาร

- 3.3.6 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)
- 3.3.7 ตาข่ายแพลทินัม (Platinum mesh)
- 3.3.8 เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)
- 3.3.9 บีกเกอร์ขนาด 100 ml จำนวน 5 ใบ
- 3.3.10 ซ้อนตักสาร
- 3.3.11 แท่งแก้วคนสาร
- 3.3.12 ขวดรูปชมพู่ขนาด 100 ml จำนวน 3 ใบ
- 3.3.13 กระจกตวงขนาด 100 ml จำนวน 1 ใบ
- 3.3.14 กระจกทรายเบอร์ 320, 800, 2000 อย่างละ 10 ใบ
- 3.3.15 เครื่องกวนสาร
- 3.3.16 แม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar)
- 3.3.17 ขวดน้ำกลั่นปริมาตร 100 ml
- 3.3.18 หลอดหยดสาร
- 3.3.19 ถาดอะลูมิเนียมขนาดเล็ก
- 3.3.20 ผงอะลูมิเนียม

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- 3.4.1 เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท Autolab รุ่น PG STATO 30
- 3.4.2 เครื่อง Scanning Electron Microscope ของบริษัท Jeol รุ่น JSM 6400
- 3.4.3 เครื่อง Energy Dispersive X-ray (EDX) ของบริษัท Jeol รุ่น JSM 6400
- 3.4.4 เครื่อง X-rays diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover

3.5 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การเตรียมพื้นผิวอิเล็กทรอนิกส์หรือซับสเตรท (substrate) เพื่อใช้ในการพอกพูนโดยไฟฟ้า

3.5.1.1 การเตรียมอิเล็กโทรดที่ทำมาจากทองแดง

ทำได้โดยนำทองแดงทรงกระบอกมาผ่านการเตรียมให้มีรูปแบบแผ่นวงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.357 เซนติเมตร (พื้นที่หน้าตัด 0.1 ตารางเซนติเมตร) จากนั้นนำซับสเตรทมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 320 800 และ 2000 ตามด้วยผงอะลูมิเนียมและไม่ใช้ผง

อะลูมิเนียมตามลำดับ ล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเข้าเครื่องอบแห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 30 นาที จากนั้นเก็บขวดไฟฟ้าไว้ที่ตู้อบความชื้น เพื่อรอการนำมาใช้งานต่อไป

3.5.2 การเตรียมสาร

3.5.2.1 การเตรียมสารละลายนิกเกิลในสารละลายซัลเฟต

- เตรียมนิกเกิลซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.107 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดย ชั่งสาร 3.03 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- เตรียมนิกเกิลคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.049 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งสาร 0.116 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- เตรียมกรดบอริก (H_3BO_3) 0.02 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งสาร 0.4125 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- จากนั้นนำมาผสมกันรวมปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

3.5.2.2 การเตรียมสารละลายนิกเกิล-ทองแดงในสารละลายซัลเฟต

- เตรียมนิกเกิลซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.02 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดย ชั่งสาร 0.561 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- เตรียมทองแดงซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.002 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งสาร 0.049 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- เตรียมโซเดียมซีเตรต ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0.20 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งสาร 5.88 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- จากนั้นนำมาผสมกันรวมปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร
- จากนั้นนำมาปรับค่าความเป็นกรด-ต่างเท่ากับ 5 โดยใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)

3.5.2.3 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์

ซึ่งน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 5.60 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับจนมีปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร

3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.5.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า

(i) การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง

1. ทำการติดตั้งชุดทดลองเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสเตท โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 3.5.1.1 ต่อเป็นขั้วไฟฟ้าด้านแคโทดซึ่งทำหน้าที่เป็น Working electrode ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และตาข่ายแพลทินัมเป็นขั้วแอนโนดทำหน้าที่เป็น Counter electrode โดยใช้สารละลายโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมไว้ในการพอกพูนทางเคมีไฟฟ้า กวนสารละลายผสม ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการพอกพูน
2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono method (Interval time > 0.1 s) และเลือกวิธีแบบ Potentiometry (galvanostatic)
3. ตั้งค่ากระแสไฟฟ้าและเวลาที่จะใช้ตามต้องการในการพอกพูนแต่ละครั้ง ดังตารางที่ 3.1
4. กด Start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มทำการพอกพูนโลหะ
5. ถอดเซลล์ออก หลังจากการพอกพูนเสร็จสิ้น นำขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการเคลือบด้วยนิกเกิลและทองแดงไปอบ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งน้ำหนัก เพื่อหาน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูน

ได้ (ผลต่างระหว่างน้ำหนักก่อนและหลังการพอกพูน) เก็บข้อมูลไว้ใน
 โถงดูความขึ้น เพื่อรอการใช้งานต่อไป

(ii) การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

1. ทำการติดตั้งชุดทดลองเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสเตท โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 3.5.1.1 ต่อเป็นขั้วไฟฟ้าด้านแคโทดซึ่งทำหน้าที่เป็น Working electrode ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และตาข่ายแพลทินัมเป็นขั้วแอนโนดทำหน้าที่เป็น Counter electrode โดยใช้สารละลายโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมไว้ในการพอกพูนทางเคมีไฟฟ้า กวนสารละลายผสม ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการพอกพูน
2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono method (Interval time < 0.1 s) และเลือกวิธีแบบ Potentiometry (galvanostatic)
3. ตั้งค่ากระแสไฟฟ้าและเวลาที่จะใช้และจำนวนรอบตามต้องการในการพอกพูนแต่ละครั้งดังตารางที่ 3.2
4. กด Start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มทำการพอกพูนโลหะ
5. ถอดเซลล์ออก หลังจากการพอกพูนเสร็จสิ้น นำขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการเคลือบด้วยนิกเกิลและทองแดงไปอบ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งน้ำหนัก เพื่อหาน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ (ผลต่างระหว่างน้ำหนักก่อนและหลังการพอกพูน) เก็บข้อมูลไว้ใน โถงดูความขึ้น เพื่อรอการใช้งานต่อไป

ตารางที่ 3.1 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่ใช้ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)
150	10
	50
	100
	150
	300

ตารางที่ 3.2 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่ใช้ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก 3.5.1.1

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm ²)	ความถี่ (Hz)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm ²)	duty cycle (%)
15	10	100	12.5	80
			20	50
			50	20
			100	10
			300	3.3

3.5.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่พอกพูนได้

(i) การวิเคราะห์หาไฮโดรเจนโดยเทคนิคโวลแทมเมทรี (Voltametry)

- นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ทำการพอกพูนจากขั้นตอน 3.5.3.1 มาต่อกับเครื่องโพเทนชิโอสเตทเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานต่อขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และตาข่ายแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟาร่วม ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์
- เปิดเครื่องโพเทนชิโอสเตทและเปิดคอมพิวเตอร์โดยใช้โปรแกรม GPES เลือก method → Linear sweep voltammetry → Normal
- จากนั้นตั้งค่าที่ Edit procedure page 1 โดยตั้งค่าที่ Potentials
Begin potential (V) : ใส่ค่าที่มากกว่าค่า Open circuit potential 0.1 โดยประมาณ
End potential (V) : ใส่ค่าที่น้อยกว่าค่า Open circuit potential 0.4 โดยประมาณ
Step potential (V) : 0.00106
Scan rate (V/s) : 0.009998
- บันทึกค่า Open circuit potential จากนั้นกด Start แล้วรอเก็บข้อมูล ซึ่งข้อมูลที่ได้จะเป็นกราฟทาเพล จากนั้นนำกราฟมาทำการวิเคราะห์ต่อไป

(ii) การวิเคราะห์โดยเทคนิคกัลวานอสแตติก (Galvanostatic)

- นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ทำการพอกพูนจากขั้นตอน 3.5.3.1 มาต่อกับเครื่องโพเทนชิโอสเตทเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานต่อขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และตาข่ายแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟาร่วม ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์
- เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ

Chrono method (Interval time > 0.1 s) และเลือกวิธีแบบ Potentiometry (galvanostatic)

3. ตั้งค่ากระแสไฟฟ้าเป็น 0.3 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและเวลา 10,800 วินาที (180 นาที)
4. กด Start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มการทดสอบ
5. บันทึกค่าโวลต์ที่อ่านได้มาพล็อตกราฟ

3.6 การวิเคราะห์สมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้

สมบัติพื้นฐานของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่มีผลต่อปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า ที่ควรศึกษามีดังนี้

3.6.1 ลักษณะทางสัณฐานและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาลักษณะสัณฐานของโลหะผสมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

3.6.2 การหาค่าประกอบทางเคมีของตัวเร่ง

ศึกษาหาอัตราส่วนของนิกเกิลและทองแดงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้บนขั้วไฟฟ้า โดยใช้เครื่อง Energy Dispersive X-ray (EDX) ที่กำลังขยาย 500 เท่า

3.6.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า

ศึกษาความเป็นอัลลอยด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current electrodeposition)

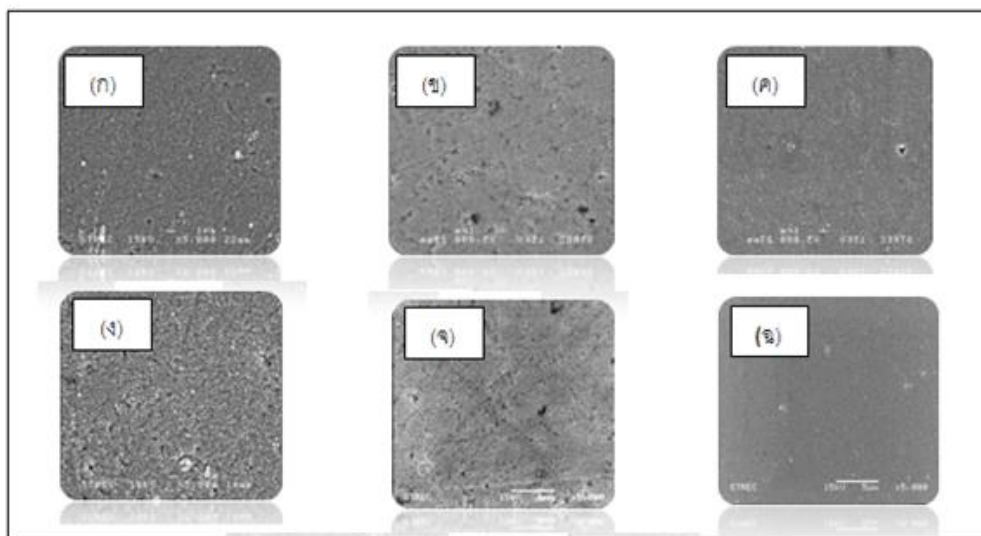
จากการทดลองด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรงในการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง เพื่อใช้ในกระบวนการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis) ผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

4.1.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของอิเล็กโทรด

การศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าโดยการเตรียมพื้นผิวที่ใช้ในการพอกพูนขั้วไฟฟ้า บนขั้วขั้วบสเตรทที่เตรียมโดยการขัดผองอะลูมิเนียมในขั้นตอนสุดท้าย (ขั้นตอน 3.5.1.1) โดยทำการพอกพูนที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 C/cm^2 โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 50, 100, 150 และ 300 mA/cm^2 ที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลดังตารางที่ 4.1 โดยภาพ SEM แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมได้ แสดงดังภาพที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ โดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 150 C/cm²

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	ศักย์ไฟฟ้าช่วงที่เกิดการพอกพูน (V)	น้ำหนักที่พอกพูนได้ (g)	ลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างนิกเกิล:ทองแดง	ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า		
						η_{Ni} (%)	η_{Cu} (%)	$\eta_{รวม}$ (%)
150	10	-0.466	0.00018	ผิวมีสีทองแดง มันวาง และติดแน่น	13:87	0.512	3.169	3.681
	50	-0.461	0.00022	ผิวมีสีส้มอมทองแดง ด้านเล็กน้อย และติดแน่น	19:81	0.915	3.874	4.789
	100	-0.458	0.0012	ผิวเริ่มมีสีเทาอ่อนๆ มันวางและติดแน่น	55:45	14.46	10.92	25.38
	150	-0.455	0.0024	ผิวเริ่มมีสีเทาเข้ม ด้านเล็กน้อยและติดแน่น	70:30	36.82	14.57	51.39
	300	-0.457	0.0034	ผิวมีสีเทาเข้มอมดำ ด้านมากและติดแน่น	81:19	60.36	13.07	73.43



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆ (ก) 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ง) 150 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (จ) 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (ฉ) พื้นผิวขั้วสเตรทที่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียมก่อนทำการพอกพูน

เมื่อพิจารณาผิวของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่พอกพูนด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่าต่างๆพบว่าลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น จะมีสีทองแดง มันวาวและติดแน่นเนื่องจากองค์ประกอบของทองแดงอะตอมที่พบนั้นเท่ากับ 87% ซึ่งมากกว่านิกเกิลอะตอมที่พบเพียง 13% จึงส่งผลถึงสีที่ได้ของพื้นผิวของอิเล็กโทรด เมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นองค์ประกอบของนิกเกิลอะตอมจะเพิ่มขึ้นและองค์ประกอบของทองแดงอะตอมจะลดลงโดยเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ลักษณะสีที่พบที่ผิวนั้นจะมีสีส้มอมทองแดง ด้านเล็กน้อยและติดแน่นซึ่งองค์ประกอบของทองแดงน่าจะยังมากกว่าของนิกเกิลโดยองค์ประกอบของทองแดงอะตอมลดลงเป็น 81% และนิกเกิลอะตอมเพิ่มขึ้น 19% เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พบนั้นจะมีสีเทาอ่อน มันวาวและติดแน่นโดยพบว่าองค์ประกอบโดยประมาณของนิกเกิลเริ่มมากกว่าทองแดงเล็กน้อยโดยทองแดงอะตอมที่พบนั้นเท่ากับ 45% ซึ่งมีน้อยกว่านิกเกิลอะตอมที่พบเท่ากับ 55% เมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเป็น 150 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พบนั้นจะมีสีเทาเข้ม ด้านเล็กน้อยและติดแน่นโดยองค์ประกอบ

ของทองแดงอะตอมที่พบเพียง 30% ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่านิกเกิลอะตอมที่พบเท่ากับ 70% และที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสุดท้ายคือที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พบนั้นจะมีสีเทาเข้มอมดำ ด้านมากและติดแน่น เนื่องจากองค์ประกอบของทองแดงอะตอมที่พบนั้นน้อยเพียง 19% ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่านิกเกิลอะตอมที่พบเท่ากับ 81% โดยสรุปผลข้างต้นที่กล่าวมานั้น จะสังเกตได้ว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจะทำให้องค์ประกอบของนิกเกิลสูงขึ้นและองค์ประกอบของทองแดงลดลง อาจจะเป็นเนื่องมาจากความเข้มข้นในสารละลายนั้นมีปริมาณของนิกเกิลไอออนมากกว่าทองแดงไอออนอยู่มากเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ความเข้มข้นของทองแดงไอออนที่อยู่ในบริเวณผิวหน้าอาจถูกใช้ในปฏิกิริยาจนหมดลง จึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไป กระแสไฟฟ้าที่เหลือจึงนำไปใช้ในการเกิดนิกเกิลไอออนแทนและเนื่องจากนิกเกิลไอออนบริเวณผิวหน้ามีมากขึ้นจึงพอกพูนได้มากขึ้นเป็นที่มาที่ว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น องค์ประกอบของนิกเกิลที่พอกพูนได้มีมากขึ้นในขณะที่องค์ประกอบของทองแดงที่วัดได้นั้นลดลง เมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพของผิวโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้พบว่าพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงทุกอันจะเรียบสม่ำเสมอเนื่องจากการเตรียมพื้นผิวก่อนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้านั้น จะทำการขัดด้วยผงอะลูมิเนียมซึ่งทำให้พื้นผิวของขั้วสเตรทก่อนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้านั้นมีความเรียบและเงา ซึ่งหลังจากการพอกพูนแล้ว พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าจะยังคงเรียบและสม่ำเสมอทุกๆ ค่าความหนาแน่นกระแสที่ใช้ โดยภาพจาก SEM (ภาพที่ 4.1) พบว่าลักษณะทางสัณฐานของขั้วไฟฟ้าที่พอกพูนได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทุกค่าจะมีลักษณะที่คล้ายกันโดยมีความเรียบและผลึกที่เกิดขึ้นจะมีความละเอียด อันสรุปได้ว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีผลต่อองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พอกพูนได้แต่ไม่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพมากนัก

4.1.2 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้สามารถหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของขั้วอิเล็กโทรดก่อนและหลังการพอกพูนด้วยไฟฟ้าและเมื่อนำมาประกอบกับผลขององค์ประกอบของนิกเกิล-ทองแดง จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าได้ แสดงดังตารางที่ 4.1

จากตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้จะมากขึ้นและเมื่อนำมาคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจะพบว่า ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ค่า

ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นจะสูงกว่านิกเกิลเล็กน้อยเนื่องมาจากว่าทองแดงเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายกว่านิกเกิล ($E^0_{Cu} > E^0_{Ni}$) และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ไอออนของทองแดงบริเวณผิวหน้านั้นมีมากพอที่จะใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจึงสูงกว่าของนิกเกิล และเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึง 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นจะลดต่ำกว่าของนิกเกิล เนื่องจากเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ทองแดงไอออนบริเวณผิวหน้าเริ่มถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนหมด กระแสไฟฟ้าที่เหลือจึงใช้ในการเกิดนิกเกิลไอออนขึ้นมาแทน ทำให้ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลสูงกว่าทองแดงและเมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 150 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่า ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เนื่องจากในสารละลายนั้น ทองแดงไอออนถูกใช้ในปฏิกิริยาจนหมด เหลือแต่นิกเกิลไอออนเพียงอย่างเดียว จึงส่งผลให้นิกเกิลไอออนเกิดการพอกพูนที่ผิวของขั้วสเตรทได้มาก จึงส่งผลถึงประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลที่สูงขึ้น แต่เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 150 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะพบว่าประสิทธิภาพของทองแดงมีค่าใกล้เคียงกัน อันเนื่องมาจาก ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงนั้น ทองแดงไอออนจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนหมด ทองแดงไอออนในสารละลายจึงค่อยๆ เคลื่อนที่มาทดแทนไอออนอย่างช้าๆ ทำให้ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงไอออนที่พบนั้นมีค่าคงที่เมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและเมื่อพิจารณาค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟารวมของการพอกพูนนั้นจะสังเกตได้ว่าการเพิ่มขึ้นอย่างมาก และเมื่อทำการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้สูงขึ้น น้ำหนักที่พอกพูนได้จะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมเพิ่มขึ้น

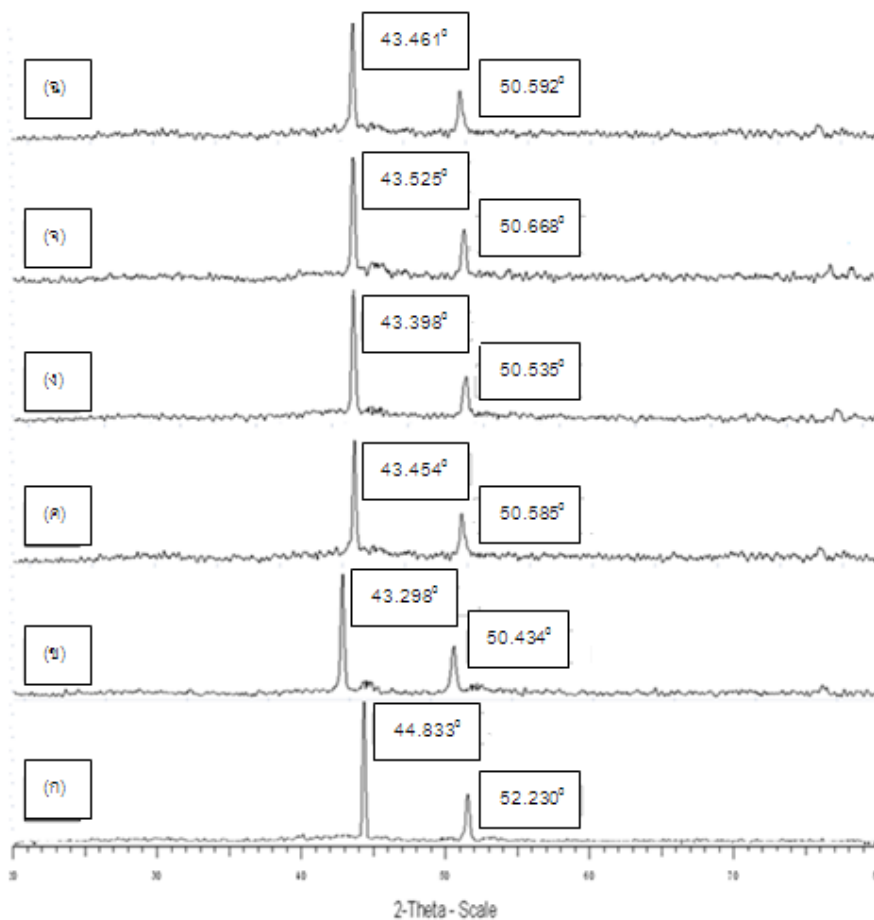
4.1.3 การตรวจสอบความเป็นโลหะผสมของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมขึ้นไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อตรวจสอบความเป็นโลหะผสม จากผลการทดสอบที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร จะแสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าพีคที่เกิดขึ้นของขั้วไฟฟ้าโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 44.833° และ 52.230° ในส่วนพีคของขั้วไฟฟ้าโลหะทองแดงบริสุทธิ์นั้นจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 43.298° และ 50.434° และเมื่อทำการสังเกตพีคของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 43.454°

และ 50.585° พีกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 43.398° และ 50.535° ส่วนพีกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 43.525° และ 50.668° พีกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 43.461° และ 50.592° จะสังเกตได้ว่าพีกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงทั้ง 4 แบบนั้น จะเกิดขึ้นอยู่ระหว่างพีกของนิกเกิลและทองแดง จึงสามารถสรุปได้ว่า ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงและแบบเป็นช่วงนั้นที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆจะเป็นโลหะผสมหรืออัลลอยด์

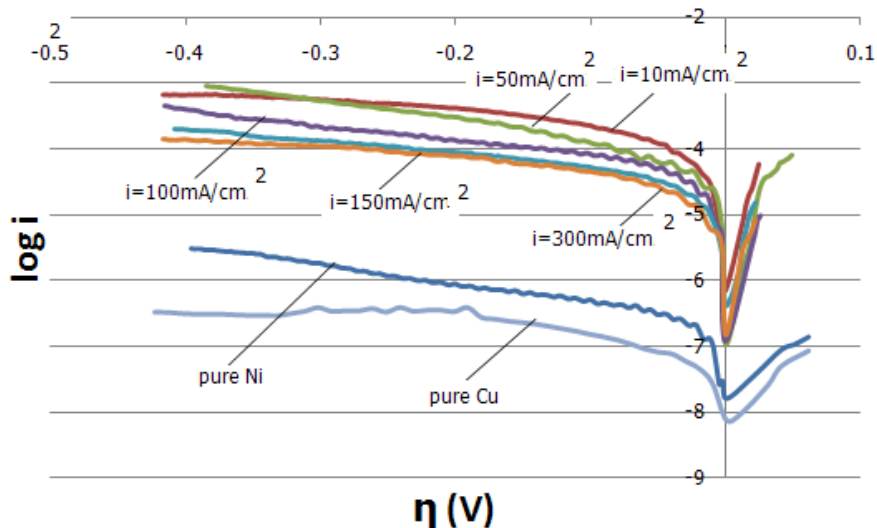
4.1.4 การทดสอบขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยการให้ไฟฟ้าแบบกระแสตรงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ด้วยกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Linear sweep voltammetry และนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาวาดกราฟในภาพแบบทาเฟล (Tafel plot) เพื่อทำการหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density, i^0) ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก



ภาพที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมที่เตรียมได้ (ก) ขั้วไฟฟ้าโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์ (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,DC) (ข) ขั้วไฟฟ้าโลหะทองแดงบริสุทธิ์ (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร, DC) (ค) ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,DC) (ง) ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง (300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,DC) และ (จ) ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,PC) และ (ฉ) ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส,DC)

4.1.4.1 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน



ภาพที่ 4.3 กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า ส่วนเกินกับ \log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียม โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

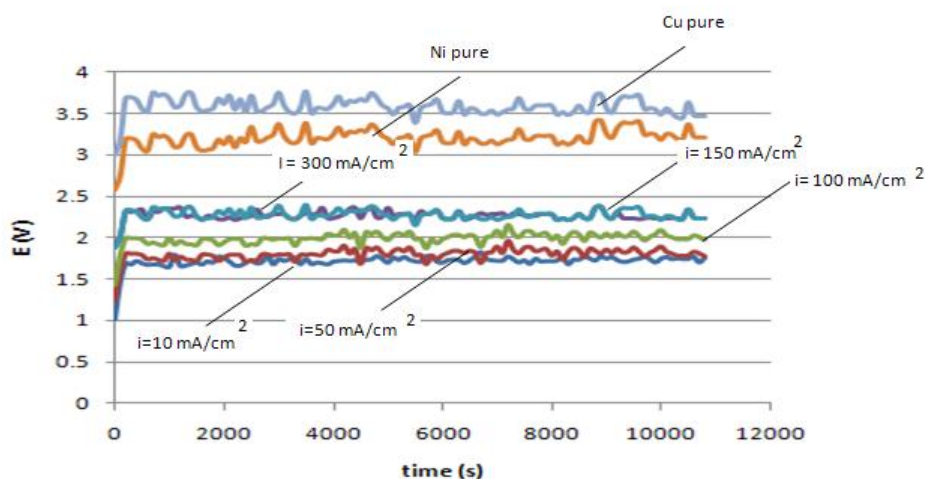
จากภาพที่ 4.3 และตารางที่ 4.2 นั้นสามารถสรุปได้ว่า นิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำจะส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูง ซึ่งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงหมายถึงการเกิดไฮโดรเจนได้มาก จากการทดลองพบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะขึ้นกับองค์ประกอบของนิกเกิล-ทองแดงที่วัดได้ ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำจะได้โลหะผสมของนิกเกิล-ทองแดงที่มีองค์ประกอบของทองแดงมากกว่านิกเกิล จะส่งผลถึงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงและเมื่อเรียงลำดับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจากสูงสุดไปน้อยสุด โดยดูจากองค์ประกอบที่พบนั้น จะพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบองค์ประกอบของทองแดง 87% นิกเกิล 13% ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงสุดที่ 1.99×10^{-4} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบองค์ประกอบของทองแดง 19% นิกเกิล 81% ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่ำที่สุดที่ 3.16×10^{-5} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในส่วนของลักษณะทางสัญญาณที่พบนั้นไม่น่าจะส่งผลถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเนื่องจาก ผิวของขั้วไฟฟ้าที่พอกพูนได้นั้นเรียบและสม่ำเสมอเหมือนกันทุกชิ้น

ตารางที่ 4.2 สรุปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 150 C/cm^2

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	ค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า (mA/cm^2)	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง นิกเกิล:ทองแดง	ค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน, i^0 (A/cm^2)	ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (V)
150	10	13:87	1.99×10^{-4}	1.65
	50	19:81	5.01×10^{-5}	1.71
	100	55:45	3.16×10^{-5}	1.93
	150	70:30	1.99×10^{-5}	2.32
	300	81:19	1.90×10^{-5}	2.34
นิกเกิลบริสุทธิ์	10	100% Ni	1.99×10^{-7}	3.13
ทองแดงบริสุทธิ์	ไม่ได้ผ่านการพอกพูน	100% Cu	7.59×10^{-8}	3.64

4.1.4.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) ในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Galvanostatic tests โดยบังคับให้มีการเกิด HER บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้คงที่ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรตามมาตรฐานการทดสอบของโรงงาน [25] และกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดสอบ 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการทดลองจะมีการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการทำ HER โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดแสดงดังภาพที่ 4.4 และค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆระหว่างการเกิด HER จะแสดงในตารางที่ 4.2



ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SHE และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่าต่างๆ

จากภาพที่ 4.4 และตารางที่ 4.2 นั้น ขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมภายใต้ภาวะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ต่ำซึ่งจะส่งผลถึงพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนที่น้อย ซึ่งที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้นจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำที่สุดที่ 1.65 โวลต์ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง

เซนติเมตร จากตารางที่ 4.2 นั้นสามารถสรุปได้ว่า ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำจะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกมีค่าต่ำ

4.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า โดยการใช้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (Pulse current electrodeposition)

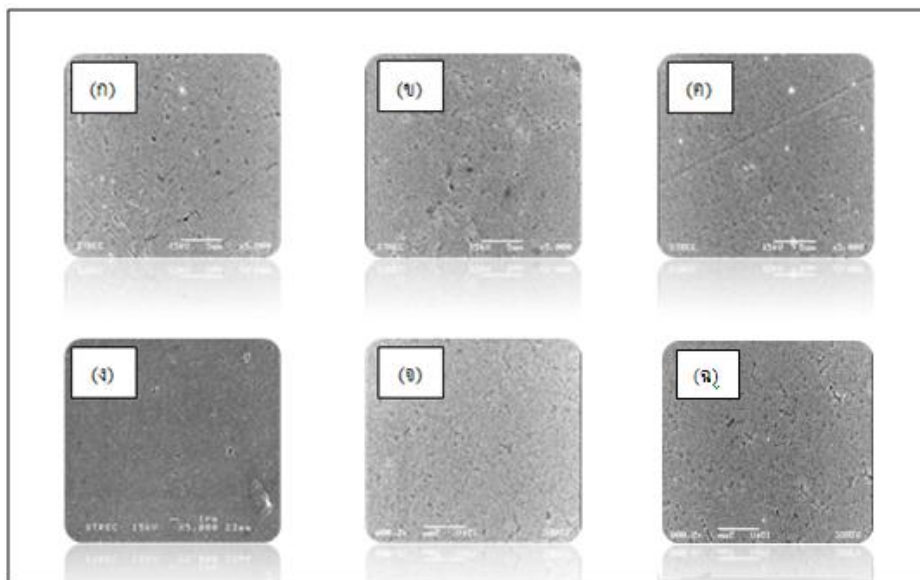
จากการทดลองด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าโดยใช้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงเพื่อใช้ในกระบวนการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis) โดยจะเปลี่ยนตัวแปรเช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) เวลาในการให้กระแส (t_{on}) เวลาในการหยุดให้กระแส (t_{off}) ผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของอิเล็กโทรด

การศึกษาผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดโดยการเตรียมพื้นผิวที่ใช้ในการพอกพูนขั้วไฟฟ้า บนขั้วขั้วสเตรทที่เตรียมโดยการขัดผงอะลูมิเนียมในขั้นตอนสุดท้ายที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 C/cm^2 และเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) เป็น 12.5, 20, 50, 100 และ 300 mA/cm^2 โดยกำหนดให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (i_a) เท่ากับ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความถี่เท่ากับ 100 เฮิร์ตซ์ ที่อุณหภูมิห้อง ดังตารางที่ 4.3 โดยภาพ SEM แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมได้จะแสดงดังภาพที่ 4.5

ตารางที่ 4.3 สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm^2)	ความถี่ (Hz)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm^2)	duty cycle (%)	ศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่เกิดการพอกพูน (V)	น้ำหนักที่พอกพูนได้ (g)	ลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้	อัตราส่วนโดย	ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า		
								อะตอมระหว่างนิกเกิล : ทองแดง	η_{Ni} (%)	η_{Cu} (%)	$\eta_{\text{รวม}}$ (%)
15	10 (DC)	-	10	-	-0.466	0.000018	ผิวมีสีทองแดงเข้มเงา และติดแน่น	10:90	0.306	2.55	2.856
	10	100	12.5	80	-0.488	0.000012	ผิวมีสีทองแดงเข้มเงา และติดแน่น	8:92	0.21	2.235	2.445
			20	50	-0.487	0.000017	ผิวมีสีทองแดงอ่อนเงา และติดแน่น	11:89	0.409	3.063	3.472
			50	20	-0.482	0.000022	ผิวมีสีทองแดงอ่อนเงาเล็กน้อยและติดแน่น	16:84	0.77	3.74	4.51
			100	10	-0.512	0.00025	ผิวเริ่มมีสีเทาเข้มเงาเล็กน้อย และติดแน่น	50:50	27.39	25.3	52.69
			300	3.3	-0.515	0.0003	ผิวมีสีเทาเข้ม ด้านเล็กน้อย และติดแน่น	84:16	55.23	24.3	79.53



ภาพที่ 4.5 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงลักษณะของผิวไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆ (ก) 12.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 20 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ง) 100 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (จ) 300 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ (ฉ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง

จากตารางที่ 4.1 และ 4.3 พบว่าภาวะในการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 และ 15 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น ลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้ที่พบนั้นจะมีลักษณะคล้ายกันโดยผิวของอิเล็กโทรดมีสีทองแดงเข้ม มันวาวและติดแน่น เหมือนกันแต่ต่างกันตรงที่น้ำหนักที่พอกพูนได้โดยที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น น้ำหนักที่วัดได้จะมีค่าเท่ากับ 0.00018 กรัม ในขณะที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น น้ำหนักที่วัดได้จะอยู่ที่ 0.000018 กรัม ซึ่งต่างกัน 10 เท่า เนื่องจากความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนต่างกัน 10 เท่า (เวลาที่ใช้ในการพอกพูนที่ประจุไฟฟ้าที่ 150 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรนั้นจะใช้เวลา 15000 วินาที แต่ในส่วนของค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรนั้นจะใช้เวลาแค่ 1500 วินาที) ในส่วนขององค์ประกอบที่วัดได้นั้น ที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะพบ

นิกเกิลอะตอม 13% ทองแดงอะตอม 87% ในขณะที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 คุลมอมป์ต่อตาราง เซนติเมตร และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะพบนิกเกิล อะตอม 10% ทองแดงอะตอม 90% ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าค่าประจุไฟฟ้าที่ต่างกันแต่ความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้เท่ากันนั้นจะไม่ส่งผลถึงองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดง แต่จะ ส่งผลถึงน้ำหนักที่พอกพูนได้เท่านั้น ในส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิ แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น ลักษณะผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้จะมีสีทองแดงเข้ม มั่นเงา และติดแน่น และเมื่อวัดองค์ประกอบของทองแดงอะตอมจะพบที่ 92% และองค์ประกอบของ นิกเกิลอะตอมที่ 8% ในส่วนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร ลักษณะสีที่พบที่ผิวนั้นจะมีสีทองแดงอ่อน เงาและติดแน่น เนื่องจากองค์ประกอบของ ทองแดงอะตอมที่พบนั่นเท่ากับ 89% ซึ่งมีมากกว่านิกเกิลอะตอมที่พบเพียง 11% ในส่วนของค่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พื้นผิวของอิเล็กโทรดที่ พบนั้นจะมีสีทองแดงอ่อน เงาเล็กน้อยและติดแน่น โดยองค์ประกอบของทองแดง อะตอมที่พบ เท่ากับ 84% ซึ่งมีมากกว่านิกเกิลอะตอมที่พบที่ 16% ในส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า สูงสุดที่ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พบนั้นจะมีสีเทาเข้ม เงา เล็กน้อยและติดแน่น เนื่องจากองค์ประกอบของทองแดงอะตอมที่พบเท่ากับ 50% ซึ่งมีปริมาณ เท่ากับนิกเกิลอะตอมที่พบคือ 50% ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดสุดท้ายคือที่ 300 มิลลิ แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พบนั้นจะมีสีเทาเข้ม ด้านเล็กน้อยและติดแน่น เนื่องจากองค์ประกอบของทองแดงอะตอมที่พบนั้นน้อยเพียง 16% ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่านิกเกิล อะตอมที่พบเท่ากับ 84% โดยสรุปผลข้างต้นที่กล่าวมานั้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า สูงสุดขึ้น ลักษณะของผิวอิเล็กโทรดที่สังเกตได้นั้นที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิ แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้นจะมีลักษณะเป็นสีทองแดงและเมื่อเพิ่มความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าสูงสุดเป็น 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ผิวของอิเล็กโทรดที่สังเกตได้จะเป็น ลักษณะสีเทาเข้ม ซึ่งตรงกับผลขององค์ประกอบที่วัดได้โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น องค์ประกอบของทองแดงอะตอมจะพบมากที่สุดที่ 92% ซึ่งจะส่งผลถึงสีของผิวอิเล็กโทรดที่ออกสีทองแดง ส่วนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น องค์ประกอบของนิกเกิลอะตอมจะพบมากที่สุดที่ 84% ซึ่งจะส่งผลถึงสีของผิวอิเล็กโทรดที่ออกสีเทาเข้ม และจากทฤษฎีกล่าวไว้ว่า ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าสูงสุดจะส่งผลต่อองค์ประกอบของนิกเกิลและที่พบบนขั้วไฟฟ้าที่พอกพูนได้โดย ปฏิกริยาการพอกพูนด้วยไฟฟ้าของโลหะนิกเกิลนั้นจะถูกควบคุมโดยพลังงานกระตุ้นเมื่อเทียบกับ

ซึ่งถูกควบคุมโดยการแพร่ เมื่อทำการเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดจะส่งผลถึงการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของพลังงานกระตุ้นของขั้วไฟฟ้าจึงทำให้ปริมาณของนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้นส่งผลทำให้ปริมาณของทองแดงลดลง จึงทำให้สีของขั้วไฟฟ้าจะเปลี่ยนจากสีทองแดงกลายเป็นสีเทาเมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้สูงขึ้น [26] ในภาพที่ 4.5 พบว่าพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงนั้นจะเรียบสม่ำเสมอคล้ายกันหมดทุกๆค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ โดยจะกล่าวได้ว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ในการพอกพูนโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงจะไม่ส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพมากนักแต่จะส่งผลต่อองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้อย่างเห็นได้ชัดเช่นเดียวกับการพอกพูนโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง และขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงนั้นจะเป็นโลหะผสมหรืออัลลอยด์ ดังภาพที่ 4.2

4.2.2 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

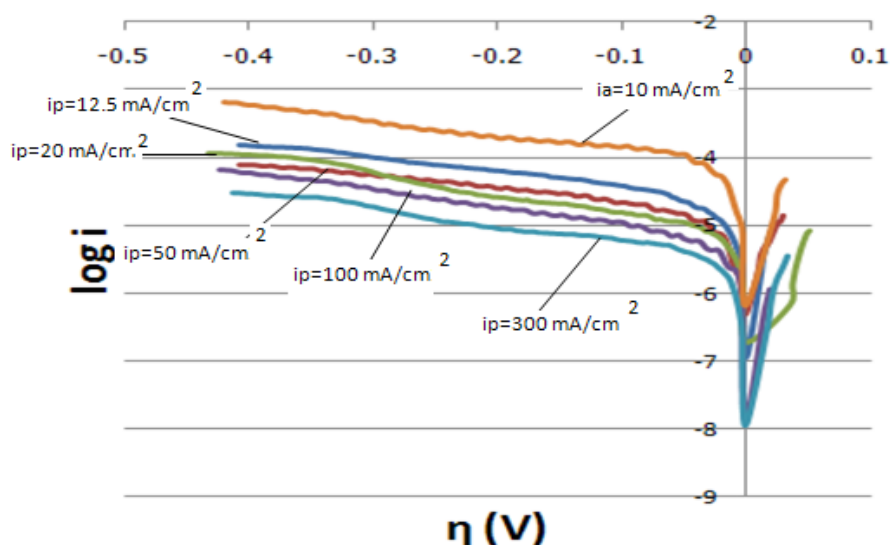
น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้สามารถหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังการพอกพูนด้วยไฟฟ้าและเมื่อนำมาประกอบกับผลขององค์ประกอบของนิกเกิล-ทองแดง จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าได้ แสดงดังตารางที่ 4.3

ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่ค่าประจุไฟฟ้า 150 และ 15 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงนั้น และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 20 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลและทองแดงจะมีค่าใกล้เคียงกัน และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำนั้นค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นจะสูงกว่านิกเกิลเล็กน้อย เนื่องจากที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ทองแดงไอออนบริเวณผิวหน้านั้นมีมากพอที่จะใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจึงสูงกว่าของนิกเกิล ในส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 100 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงนั้น ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงนั้นจะมีการหยุดให้กระแส ทำให้ทองแดงไอออนสามารถเคลื่อนที่จากสารละลายมายังผิวหน้าเพื่อชดเชยในส่วนที่ถูกใช้หมดไปได้

4.2.3 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ด้วยกระบวนการแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Linear sweep voltammetry และนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาวาดกราฟในภาพแบบทาเฟล (Tafel plot) เพื่อทำการหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density, i^0) ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก

4.2.3.1 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน



ภาพที่ 4.6 กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ \log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆ

จากภาพที่ 4.6 และตารางที่ 4.4 นั้นสามารถสรุปได้ว่า โลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ต่ำจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของ HER มีค่าสูง โดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนนั้นจะขึ้นกับองค์ประกอบของนิกเกิล-ทองแดงที่วัดได้ ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำนั้นจะพบ

องค์ประกอบของทองแดงมากกว่านิกเกิล จะส่งผลถึงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงและเมื่อเรียงลำดับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจากสูงสุดไปน้อยสุด โดยดูจากองค์ประกอบที่พบนั้น จะพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบองค์ประกอบของทองแดง 92% และนิกเกิล 8% ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงที่สุดที่ 1.80×10^{-5} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อเทียบกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่พอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรง จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมากกว่าการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบองค์ประกอบของทองแดง 16% และนิกเกิล 84% ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่ำที่สุดที่ 5.01×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

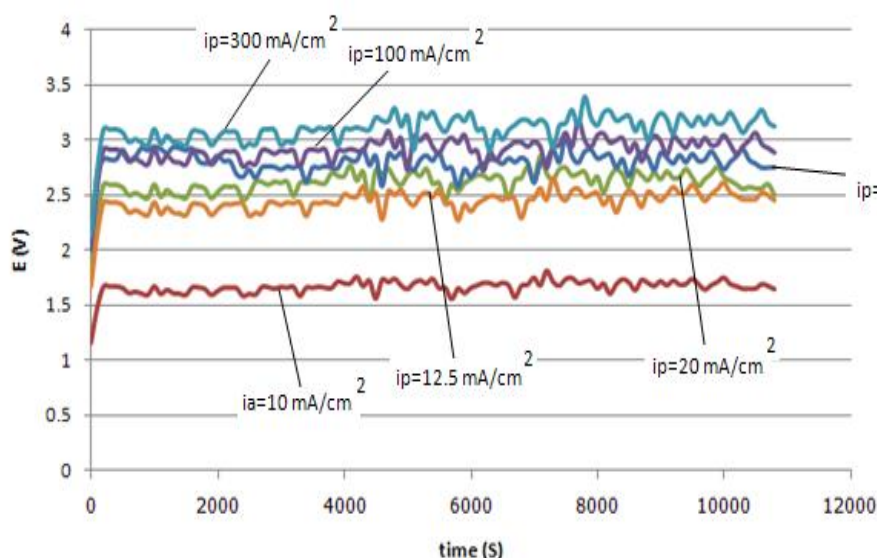
เมื่อเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะพบว่าที่การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงนั้นจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าการพอกพูนโดยให้กระแสแบบเป็นช่วงในทุกๆ กรณีเปรียบเทียบได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรมีค่าอยู่ที่ 1.90×10^{-5} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรแต่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเพียง 1.80×10^{-5} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในส่วนของลักษณะทางสัณฐานดังภาพที่ 4.5 ที่พบนั้นไม่น่าจะส่งผลถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเนื่องจากทุกๆ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้านั้น ผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้ยังคงเรียบและสม่ำเสมอเหมือนกันทุกชิ้น

ตารางที่ 4.4 สรุปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	ค่าความ หนาแน่น กระแสไฟฟ้า เฉลี่ย (mA/cm^2)	ความถี่ (Hz)	ค่าความ หนาแน่น กระแสไฟฟ้า สูงสุด (mA/cm^2)	Duty cycle (%)	อัตราส่วนโดย อะตอมระหว่าง นิกเกิล:ทองแดง	ค่าความ หนาแน่น กระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยน, i^0 (A/cm^2)	ค่าศักย์ไฟฟ้าแค โทดิก (V)
15	10 (DC)	-	10	-	10:90	1.00×10^{-4}	1.68
	10	100	12.5	80	8:92	1.80×10^{-5}	2.36
			20	50	11:89	1.25×10^{-5}	2.51
			50	20	16:84	7.94×10^{-6}	2.68
			100	10	50:50	6.30×10^{-6}	2.84
			300	3.3	84:16	5.01×10^{-6}	3.01

4.2.3.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) ในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Galvanostatic tests โดยบังคับให้มีการเกิด HER บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้คงที่ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดสอบ 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการทดลองจะมีการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการทำ HER โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดแสดงดังภาพ 4.7 และค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆระหว่างการเกิด HER จะแสดงในตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SHE และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

จากภาพที่ 4.7 และตารางที่ 4.4 นั้น ในการพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ต่ำจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER นั้นต่ำลงไปด้วย ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ต่ำนั้นจะส่งผลถึงพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนน้อยตามไปด้วย ซึ่งที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง

เซนติเมตรนั้นจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำที่สุดที่ 2.36 โวลต์ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 1.80×10^{-5} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ต่ำกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง โดยมีค่าอยู่ 1.68 โวลต์และมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเท่ากับ 1.00×10^{-4} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งผลทั้งหมดสอดคล้องกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่วัดค่าได้ดังตารางที่ 4.4 และสามารถสรุปได้ว่าการพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วง ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ต่ำจะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกมีค่าต่ำแต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงนั้นจะมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงกว่าและมีค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำกว่าการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

4.3 ผลของตัวแปรต่างๆที่ศึกษาในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

4.3.1 ผลของเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (t_{off}) ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

การศึกษาค่าผลของเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (t_{off}) โดยเตรียมที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 C/cm^2 และกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) เป็น 50 mA/cm^2 กำหนดให้เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (t_{on}) เท่ากับ 0.002 วินาที และตัวแปรอื่นๆ จะแปรตามตัวแปรที่กำหนดค่าไว้ ดังตารางที่ 4.5

4.3.1.1 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้สามารถหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังการพอกพูนด้วยไฟฟ้า จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมได้ แสดงดังตารางที่ 4.5

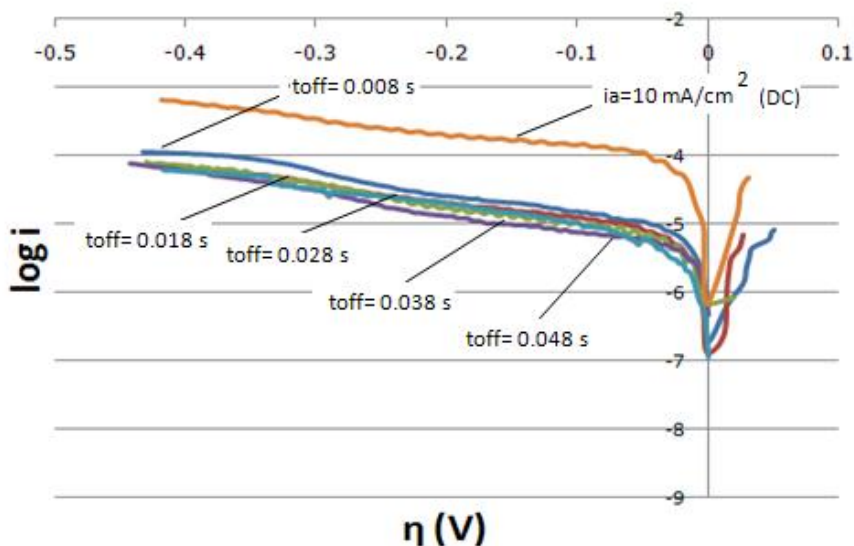
จากตารางที่ 4.5 นั้นจะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการหยุดให้กระแส น้ำหนักที่วัดได้จะน้อยลงเนื่องจากเมื่อหยุดให้กระแสไฟฟ้าทำให้ไอออนของโลหะนั้นไม่เกิดการพอกพูนที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทำให้น้ำหนักที่ชั่งได้นั้นออกมาน้อยลง และเมื่อสังเกตประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการหยุดให้กระแส ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมนั้นน่าจะลดลง โดยในปกตินั้นเมื่อเวลาในการหยุดให้กระแสเพิ่มขึ้น ทองแดงอะตอมจะ

สามารถเคลื่อนที่จากสารละลายมายังบริเวณผิวหน้าเพื่อทดแทนทองแดงไอออนที่ถูกใช้หมดในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการหยุดให้กระแสขึ้น นิกเกิลอะตอมอาจจะไม่เกิดการพอกพูนที่ผิวหน้าได้เช่นเดียวกันทำให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลนั้นต่ำลง และจากการทดลองข้างต้นจะพบว่า ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลนั้นจะมีค่าสูงกว่าค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงอยู่มากเนื่องจากในสารละลายนั้นมีปริมาณของนิกเกิลไอออนอยู่เป็นจำนวนมากกว่าทองแดงไอออนหลายเท่า เมื่อกำหนดประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมจะลดลงเนื่องจากผลของนิกเกิลนั้นมีมากกว่า

4.3.1.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ด้วยกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Linear sweep voltammetry และนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาวาดกราฟในภาพแบบทาเฟล (Tafel plot) เพื่อทำการหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density, i^0) ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก

4.3.1.2.1 ผลของเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน



ภาพที่ 4.8 กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ \log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm^2 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาทีและเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆ

จากตารางที่ 4.6 สังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการหยุดให้กระแสของการพอกพูนโดยให้กระแสแบบเป็นช่วงนั้น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะลดลงเพียงเล็กน้อยจาก 7.94×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มาอยู่ที่ 3.98×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่า เวลาในการหยุดให้กระแสจะส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน แต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ทำการเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด โดยผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนนั้นมีแนวโน้มเดียวกันกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ได้จากการกำหนดเวลาในการหยุดให้กระแสให้คงที่

ตารางที่ 4.5 สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm² ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาที โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้ากับตัวแปรต่างๆ ในการพอกพูน

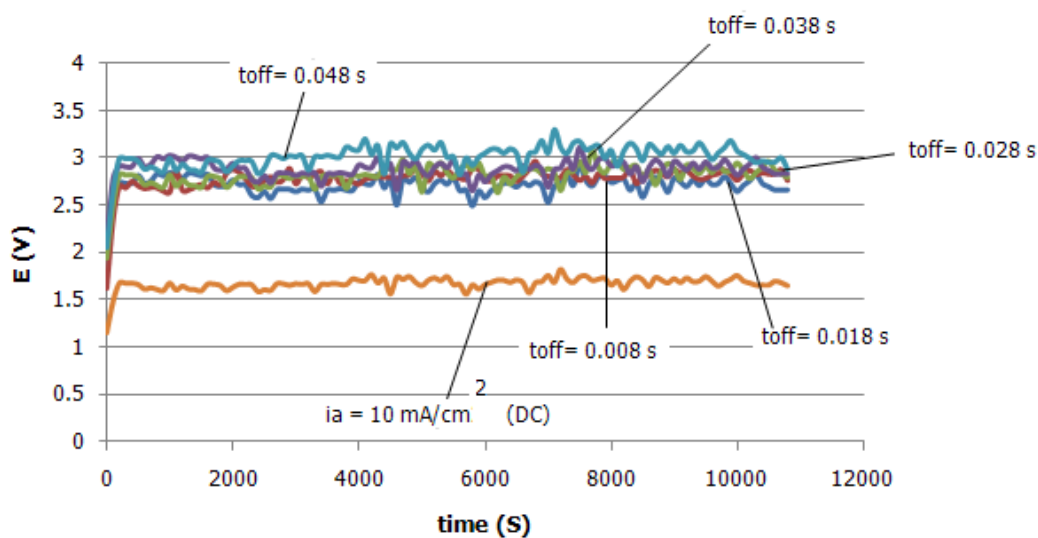
ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm ²)	เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (s)	เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (s)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm ²)	ความถี่ (Hz)	Duty cycle (%)	น้ำหนักที่พอกพูนได้ (g)	$\eta_{รวม}$ (%)
15	50	0.002	0.008	10	100	20	0.000022	4.63
			0.018	5	50	10	0.000021	4.42
			0.028	3.3	33.33	6.6	0.000019	4.00
			0.038	2.5	25	5	0.000018	3.64
			0.048	2	20	4	0.000016	3.37

ตารางที่ 4.6 สรุปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสม นิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่เวลาในการหยุดให้กระแสที่ค่าต่างๆโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆโดยค่า ประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 เมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาที

ค่าประจุ ไฟฟ้า (C/cm^2)	ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า สูงสุด (mA/cm^2)	เวลาในการ ให้ กระแสไฟฟ้า (s)	เวลาในการ หยุดให้ กระแสไฟฟ้า (s)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm^2)	ความถี่ (Hz)	Duty cycle (%)	ค่าความ หนาแน่น กระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยน, i^0 (A/cm^2)	ค่า ศักย์ไฟฟ้า แคโทดิก (V)
15	-	-	-	$i_a = 10$ (DC)	-	-	1.00×10^{-4}	1.68
	50	0.002	0.008	10	100	20	7.94×10^{-6}	2.68
			0.018	5	50	10	6.30×10^{-6}	2.71
			0.028	3.3	33.33	6.6	5.75×10^{-5}	2.83
			0.038	2.5	25	5	4.32×10^{-6}	2.89
			0.048	2	20	4	3.98×10^{-6}	2.94

4.3.1.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) ในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Galvanostatic tests โดยบังคับให้มีการเกิด HER บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้คงที่ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดสอบ 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการทดลองจะมีการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการทำ HER โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดแสดงดังภาพ 4.9 และค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆระหว่างการเกิด HER จะแสดงในตารางที่ 4.6



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SHE และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาทีและเวลาในการหยุดให้กระแสที่ค่าต่างๆ

จากภาพที่ 4.9 และตารางที่ 4.6 นั้นเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการหยุดให้กระแสมากขึ้นในการพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วงจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกนั้นสูงขึ้น ซึ่งที่เวลาในการหยุดให้กระแสที่ 0.008 วินาทีนั้นจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำที่สุดที่ 2.68 โวลต์ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 7.94×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆเมื่อเวลาในการหยุดให้กระแสมากขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนลดต่ำลง โดยที่เวลาในการหยุดให้กระแสที่ 0.048 วินาที จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสูงที่สุดที่ 2.94 โวลต์ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าเท่ากับ 3.98×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ต่ำกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง โดยมีค่าอยู่ 1.68 โวลต์และมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเท่ากับ 1.00×10^{-4} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งผลทั้งหมดสอดคล้องกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่วัดค่าได้ดังตารางที่ 4.6 และสามารถสรุปได้ว่าการพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วง ที่ใช้เวลาในการหยุดให้กระแสมากขึ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าต่ำและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกมีค่าสูงแต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงนั้นจะมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าและมีค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำกว่าการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

4.3.2 ผลของเวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (t_{on}) ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

การศึกษาผลของเวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (t_{on}) โดยเตรียมที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 C/cm² และกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) ที่ 50 mA/cm² กำหนดให้เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (t_{off}) เท่ากับ 0.008 วินาที และตัวแปรอื่นๆจะแปรตามตัวแปรที่กำหนดค่าไว้ดังตารางที่ 4.7

4.3.2.1 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้สามารถหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังการพอกพูนด้วยไฟฟ้า จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมได้ แสดงดังตารางที่ 4.7

จากตารางที่ 4.7 นั้นจะสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการให้กระแสไฟฟ้า น้ำหนักที่วัดได้จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเนื่องจากเมื่อมีการเพิ่มเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าทำให้ ไอออนของโลหะนั้นเกิดการพอกพูนที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและเมื่อสังเกตประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า โดยรวมนั้นจะพบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการให้กระแสไฟฟ้า ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวม นั้นน่าจะเพิ่มขึ้น โดยในปกตินั้นเมื่อเวลาในการให้กระแสเพิ่มขึ้น ทองแดงอะตอมจะถูกใช้หมดใน การเกิดปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นลดลง แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการ ให้กระแสมากขึ้น นิกเกิลอะตอมอาจจะสามารถพอกพูนที่ผิวหน้าได้มากขึ้นทำให้ประสิทธิภาพเชิง กระแสไฟฟ้าของนิกเกิลนั้นสูงขึ้น และจากการทดลองข้างต้นจะพบว่า ค่าประสิทธิภาพเชิง กระแสไฟฟ้าของนิกเกิลนั้นจะมีค่าสูงกว่าค่าเชิงประสิทธิภาพของทองแดงอยู่มากเนื่องจากใน สารละลายนั้นมีปริมาณของนิกเกิลไอออนอยู่เป็นจำนวนมากกว่าทองแดงหลายเท่า เมื่อคำนวณ ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้ารวม จะทำให้ค่ามากขึ้นเนื่องจากค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ของนิกเกิลมีมากกว่าค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดง

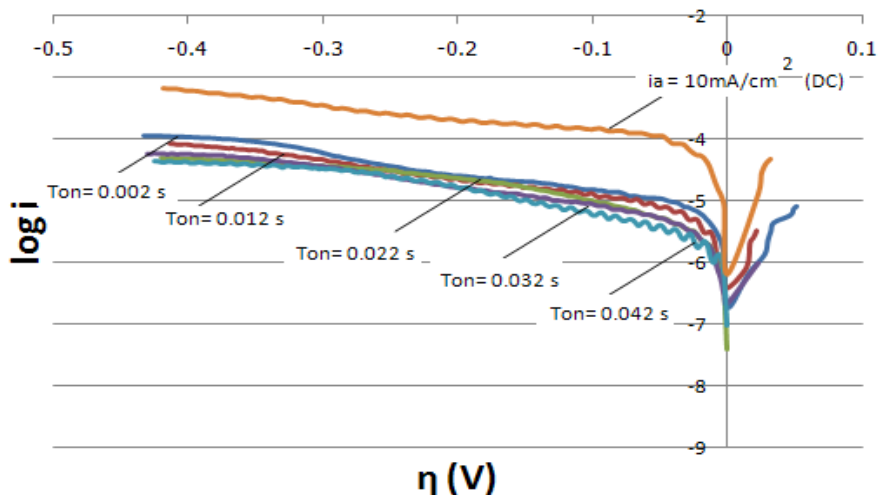
4.3.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึง นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ด้วยกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Linear sweep voltammetry และนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าความ ต่างศักย์ไฟฟ้ามาวาดกราฟในภาพแบบทาเฟล (Tafel plot) เพื่อทำการหาค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density, i^0) ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบน ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก

ตารางที่ 4.7 สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนโดยการให้กระแสแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm² ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดคงที่ที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาทีโดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการให้กระแสไฟฟ้ากับตัวแปรต่างๆในการพอกพูน

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า สูงสุด (mA/cm ²)	เวลาในการหยุด ให้กระแสไฟฟ้า (s)	เวลาในการให้ กระแสไฟฟ้า (s)	ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm ²)	ความถี่ (Hz)	Duty cycle (%)	น้ำหนักที่ พอกพูนได้ (g)	$\eta_{รวม}$ (%)
15	50	0.008	0.002	10	100	20	0.000022	4.63
			0.012	30	50	60	0.000023	4.85
			0.022	36.65	33.33	73.3	0.000024	5.06
			0.032	40	25	80	0.000026	5.48
			0.042	42	20	84	0.000027	5.69

4.3.2.2.1 ผลของเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน



ภาพที่ 4.10 กราฟทาลเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ \log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อทำการกำหนดเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาทีและเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆ

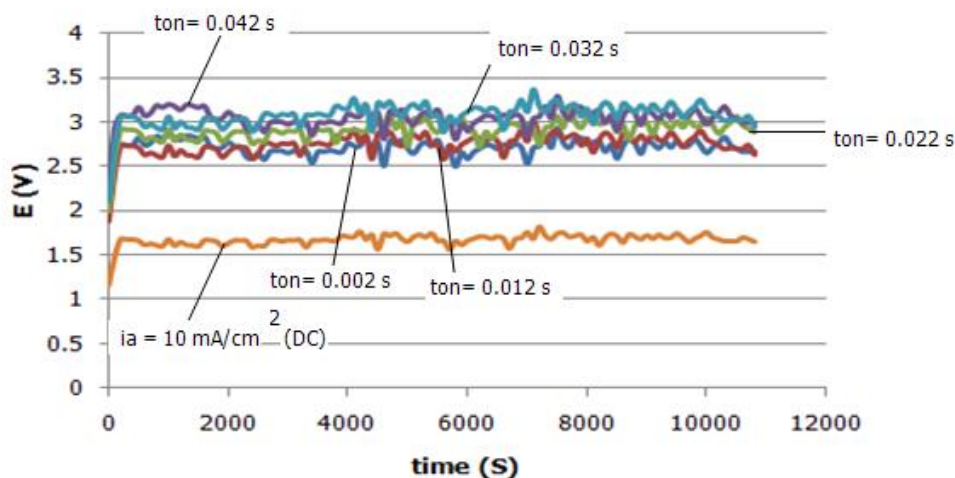
ตารางที่ 4.8 สรุปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่เวลาในการให้กระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ค่าต่างๆที่ค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 เมื่อทำการกำหนดเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm^2)	เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (s)	เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (s)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm^2)	ความถี่ (Hz)	Duty cycle (%)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน, i^0 (A/cm^2)	ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (V)
15	-	-	-	$i_a = 10$ (DC)	-	-	1.00×10^{-4}	1.68
	50	0.008	0.002	10	100	20	7.94×10^{-6}	2.68
			0.012	30	50	60	6.32×10^{-6}	2.70
			0.022	36.65	33.33	73.3	5.80×10^{-5}	2.81
			0.032	40	25	80	4.41×10^{-6}	2.86
			0.042	42	20	84	4.28×10^{-6}	2.91

จากตารางที่ 4.8 สังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าของการพอกพูนโดยให้กระแสแบบเป็นช่วงนั้น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจะลดลงเพียงเล็กน้อยจาก 7.94×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มาอยู่ที่ 4.28×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่า เวลาในการให้กระแสไฟฟ้านั้นจะส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ทำการเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด โดยผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนนั้น จะมีแนวโน้มเดียวกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ได้จากการกำหนดเวลาในการให้กระแสให้คงที่

4.3.2.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) ในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Galvanostatic tests โดยบังคับให้มีการเกิด HER บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้คงที่ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดสอบ 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการทดลองจะมีการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการทำ HER โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดแสดงดังภาพที่ 4.11 และค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆระหว่างการเกิด HER จะแสดงในตารางที่ 4.8



ภาพที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SHE และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เมื่อทำการกำหนดเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที

จากภาพที่ 4.11 และตารางที่ 4.8 นั้นเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการให้กระแสมากขึ้นในการพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วงจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกนั้นสูงขึ้น ซึ่งที่เวลาในการให้กระแสที่ 0.002 วินาทีนั้นจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำที่สุดที่ 2.68 โวลต์ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 7.94×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆเมื่อเวลาในการให้กระแสมากขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนลดต่ำลง โดยที่เวลาในการให้กระแสที่ 0.042 วินาที จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสูงที่สุดที่ 2.91 โวลต์ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าเท่ากับ 4.28×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ต่ำกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงโดยมีค่าอยู่ 1.68 โวลต์และมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเท่ากับ 1.00×10^{-4} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งผลทั้งหมดสอดคล้องกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่วัดค่าได้ดังตารางที่ 4.8 และสามารถสรุปได้ว่า การพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วง ที่ใช้เวลาในการให้กระแสมากขึ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าต่ำและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกมีค่าสูงแต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงนั้นจะมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าและมีค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำกว่าการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

4.3.3 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

การศึกษาค่าผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดในหัวข้อนี้จะต่างจากการศึกษาค่าผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดในหัวข้อที่ 4.2 โดยการศึกษาค่าผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) ในหัวข้อนี้จะศึกษาที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 C/cm^2 และกำหนดให้เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (t_{on}) เท่ากับ 0.002 วินาที เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (t_{off}) เท่ากับ 0.008 วินาที ความถี่เท่ากับ 100 เฮิร์ตซ์ และ duty cycle เท่ากับ 20% และตัวแปรอื่นๆจะแปรตามตัวแปรที่กำหนดค่าไว้ ดังตารางที่ 4.9

4.3.3.1 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้สามารถหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังการพอกพูนด้วยไฟฟ้าและเมื่อนำมาประกอบกับผลขององค์ประกอบของนิกเกิล-ทองแดง จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าได้ แสดงดังตารางที่ 4.9

จากตารางที่ 4.9 นั้นจะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด น้ำหนักที่วัดได้หลังจากการพอกพูนจะสูงขึ้นตามไปด้วยส่งผลถึงประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมมีค่าสูงขึ้น เมื่อนำค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสโดยรวมของตารางที่ 4.9 เทียบกับตารางที่ 4.3 จะพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรของทั้ง 2 ตารางนั้นมีค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกันแสดงว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 และ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรแต่เมื่อพิจารณาที่ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดที่ 500 750 และ 1500 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในตารางที่ 4.9 เทียบกับความหนาแน่นกระแสสูงสุดที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในตารางที่ 4.3 จะพบว่าค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมมีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่มีค่าสูง ทองแดงไอออนจะถูกใช้หมดในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพของทองแดงไอออนนั้นคงที่ที่แต่นิกเกิลไอออนนั้นมีอยู่เป็นจำนวนมากซึ่งสามารถจะเกิดปฏิกิริยาต่อได้จึงมีค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลสูง เมื่อนำค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลและทองแดงมารวมกันจะทำให้ ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมนั้นสูงขึ้น

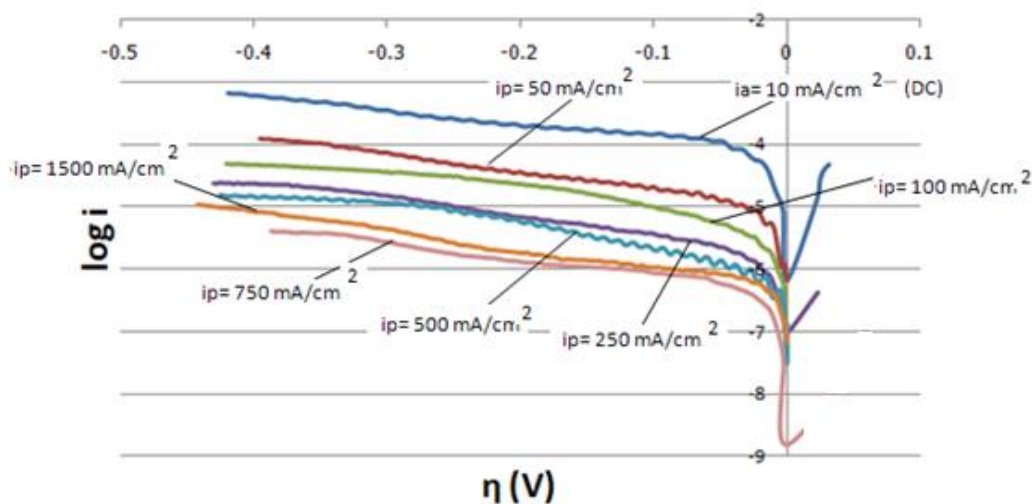
ตารางที่ 4.9 สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm² ที่เวลาในการให้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.002 วินาที เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.008 วินาที โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยกับตัวแปรต่างๆในการพอกพูน

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (s)	เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (s)	ความถี่ (Hz)	Duty cycle (%)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm ²)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm ²)	น้ำหนักที่พอกพูนได้ (g)	$\eta_{\text{รวม}}(\%)$
15	0.002	0.008	100	20	50	10	0.000022	4.63
					100	20	0.00025	52.74
					250	50	0.00029	64.32
					500	100	0.00034	75.40
					750	150	0.00035	77.62
					1500	300	0.00037	82.06

4.3.3.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ด้วยกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Linear sweep voltammetry และนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาวาดกราฟในภาพแบบทาเฟล (Tafel plot) เพื่อทำการหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density, i^0) ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก

4.3.3.2.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน



ภาพที่ 4.12 กราฟทาเฟลแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ \log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ค่าต่างๆที่ค่าประจุไฟฟ้า 15 C/cm^2 เมื่อทำการกำหนดเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาทีและเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที

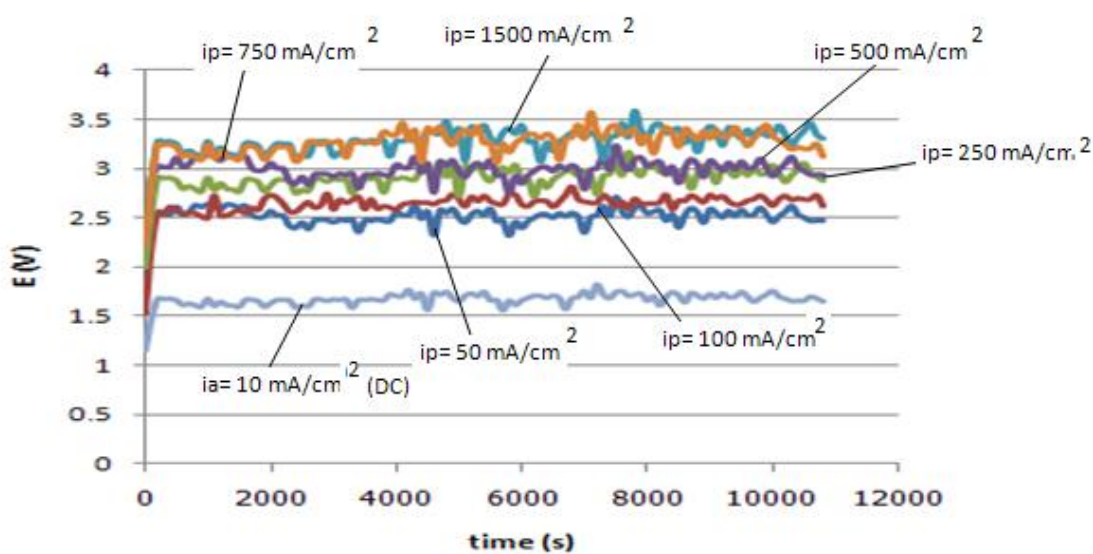
ตารางที่ 4.10 สรุปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการพอกพูนโดยให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 เวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาที เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	เวลาในการให้กระแสไฟฟ้า (s)	เวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้า (s)	ความถี่ (Hz)	Duty cycle (%)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm^2)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm^2)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน, i^0 (A/cm^2)	ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (V)
15	-	-	-	-	-	$i_a = 10$ (DC)	1.00×10^{-4}	1.68
	0.002	0.008	100	20	50	10	7.94×10^{-6}	2.68
					100	20	6.20×10^{-6}	2.87
					250	50	3.16×10^{-6}	2.91
					500	100	1.07×10^{-6}	2.96
					750	150	7.94×10^{-7}	2.99
					1500	300	7.07×10^{-7}	3.10

จากตารางที่ 4.10 พบว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าต่ำลงเช่นเดียวกับผลของตารางที่ 4.4 และเมื่อเทียบผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.10 จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนใกล้เคียงกันแต่เมื่อเทียบผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 250 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในตารางที่ 4.10 และที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในตารางที่ 4.4 จะพบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนนั้นค่อนข้างที่จะต่างกันซึ่งอาจจะ เป็นผลมาจากการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ต่างกันกล่าวคือ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 250 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในตารางที่ 4.10 จะใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยอยู่ที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในตารางที่ 4.4 จะใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยอยู่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเมื่อมีการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่มากขึ้นอาจส่งผลถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ลดต่ำลง และจากตารางที่ 4.10 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 500 750 และ 1500 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น จะใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ 100 150 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ ซึ่งเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยสูงขึ้น จะส่งผลถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ลดลงอาจจะเป็นผลมาจากองค์ประกอบของทองแดงที่ลดลงอย่างมากซึ่งผลที่ได้นั้นเป็นไปตามหัวข้อ 4.2.3 และเนื่องจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า น้ำหนักที่พอกพูนได้ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนนั้นจะเปลี่ยนไปตามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด ในส่วนตรงนี้จะเป็นการยืนยันได้ว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ได้นั้นจะเปลี่ยนตามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดแต่จะไม่เปลี่ยนตามผลของเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าหรือเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าหรืออาจจะเปลี่ยนตามแต่มีผลน้อยมากๆและที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ 750 และ 1500 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน นิกเกิลและทองแดงบริสุทธิ์ อาจจะเป็นผลมาจากองค์ประกอบของทองแดงที่ลดลงอย่างมากตามแนวโน้มของการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

4.3.3.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) ในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Galvanostatic tests โดยบังคับให้มีการเกิด HER บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้คงที่ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดสอบ 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการทดลองจะมีการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการทำ HER โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดแสดงดังภาพที่ 4.13 และค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ต่าง ๆ ระหว่างการเกิด HER จะแสดงในตารางที่ 4.10



ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SHE และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เมื่อทำการเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ค่าต่างๆโดยเวลาในการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.002 วินาทีและเวลาในการหยุดให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.008 วินาที

จากภาพที่ 4.13 และตารางที่ 4.10 ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง เมื่อทำการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดมากขึ้นส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกนั้นสูงขึ้น ซึ่งที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้นจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำที่สุดที่ 2.68 โวลต์ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 7.94×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดมากขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนลดต่ำลง โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 1500 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสูงที่สุดที่ 3.10 โวลต์ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าเท่ากับ 7.07×10^{-7} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ต่ำกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงโดยมีค่าอยู่ 1.68 โวลต์และมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเท่ากับ 1.00×10^{-4} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งผลทั้งหมดสอดคล้องกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่วัดค่าได้ดังตารางที่ 4.4 และสามารถสรุปได้ว่า การพอกพูนด้วยการให้กระแสแบบเป็นช่วง ที่ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดมากขึ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าต่ำและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกมีค่าสูงแต่เมื่อเทียบกับการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงนั้นจะมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าและมีค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกต่ำกว่าการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง

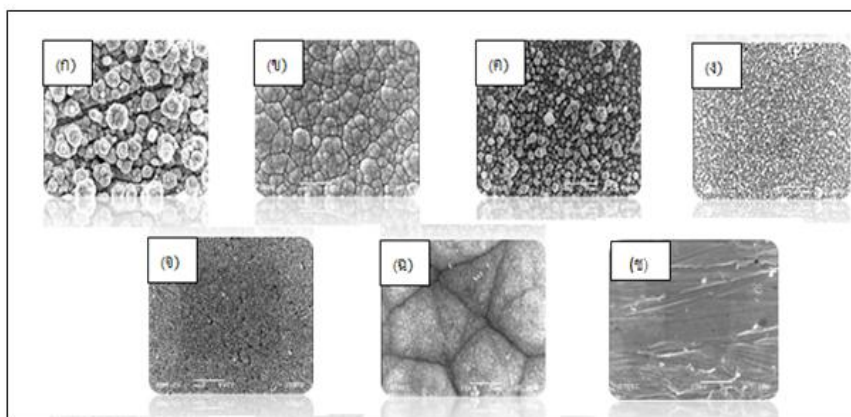
4.4 ผลของการเตรียมพื้นผิวก่อนทำการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าต่อลักษณะพื้นผิวของอิเล็คโทรด

4.4.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของอิเล็คโทรด

การศึกษาผลของการเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม ในการพอกพูนขั้วไฟฟ้าและเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่มีการเตรียมพื้นผิวโดยการขัดด้วยผงอะลูมิเนียม (ขั้นตอน 3.5.1.1) โดยทำการศึกษาภายใต้ภาวะการให้กระแสแบบเป็นช่วงที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 15 C/cm^2 และเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_p) เป็น 12.5, 20, 50, 100 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยกำหนดให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (i_a) เท่ากับ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความถี่เท่ากับ 100 เฮิร์ตซ์ ที่อุณหภูมิห้อง ดังตารางที่ 4.11 โดยภาพ SEM แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมได้จะแสดงดังภาพที่ 4.14

ตารางที่ 4.11 สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดโดยการพอกพูนโดยใช้กระแสแบบเป็นช่วงบนขั้วสเตรทที่ไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm²

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (mA/cm ²)	ความถี่ (Hz)	duty cycle (%)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm ²)	น้ำหนักที่พอกพูนได้ (g)	ลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง	ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า		
							นิกเกิล:ทองแดง	η_{Ni} (%)	η_{Cu} (%)	$\eta_{รวม}$ (%)
15	10 (DC)	-	-	10	0.000018	ผิวมีสีทองแดงเข้ม เงามา และติดแน่น	10:90	0.35	2.91	3.26
	10	100	80	12.5	0.000014	ผิวมีสีทองแดงเข้ม เงามาเล็กน้อย และติดแน่น	9:91	0.276	2.579	2.855
			50	20	0.000018	ผิวมีสีทองแดงอ่อน เงามาเล็กน้อย และติดแน่น	13:87	0.512	3.17	3.682
			20	50	0.000024	ผิวมีสีทองแดงอ่อนมาก เงามา น้อยมาก และติดแน่น	17:83	0.894	4.03	4.924
			10	100	0.00028	ผิวเริ่มมีสีเทาเข้ม เงามาเล็กน้อย และติดแน่น	53:47	32.527	26.64	59.167
			3.3	300	0.0003	ผิวมีสีเทาเข้ม ด้านเล็กน้อย และติดแน่น	86:14	60.31	25.38	85.69



ภาพที่ 4.14 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงลักษณะของผิวไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมโดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ค่า (ก) 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ง) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (จ) 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ฉ) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง และ (ช) ขั้วสเตรทโดยไม่ใช่ผงอะลูมิเนียมก่อนการพอกพูน

จากตารางที่ 4.11 และ 4.3 เมื่อทำการเปรียบเทียบกันระหว่างที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่เท่ากัน น้ำหนักที่พอกพูนได้ ลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้ รวมถึงองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พบนั้นจะใกล้เคียงกัน โดยอิเล็กโทรดที่พอกพูนที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรบนขั้วสเตรทที่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.3) นั้นพบว่าลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นจะมีสีทองแดงเข้ม เงาม และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 8% และทองแดง 92% ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับอิเล็กโทรดที่เตรียมบนขั้วสเตรทที่ไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.11) ซึ่งมีลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นจะมีสีทองแดงเข้ม เงามเล็กน้อย และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 9% และทองแดง 91% จากผลของทั้ง ตารางที่ 4.3 และ 4.11 นั้น องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงทั้ง 2 ตารางนั้นใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำภาพ SEM มาเปรียบเทียบกันแล้วจะพบว่า การเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช่ผงอะลูมิเนียมพื้นผิวที่สังเกตได้จะมีลักษณะเป็นผลึกเกิดขึ้นมาอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับการเตรียมพื้นผิวโดยใช้ผงอะลูมิเนียมซึ่งพื้นผิวจะเรียบและสม่ำเสมอจนตลอดทั้งพื้นผิวไม่สามารถสังเกตเห็นผลึกที่ชัดเจนเท่ากับการเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช่ผงอะลูมิเนียม ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อมาที่จะนำมาเปรียบเทียบกันคือ ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

นั้น บนชั้นสเตรทที่ขัดโดยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.3) นั้นพบว่าลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นจะมีสีทองแดงอ่อน เงาม และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 11% และทองแดง 89% ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับอิเล็กโทรดที่เตรียมบนชั้นสเตรทที่ไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.11) ซึ่งมีลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นจะมีสีทองแดงอ่อน เงามเล็กน้อย และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 13% และทองแดง 87% จากผลของทั้งตารางที่ 4.3 และ 4.11 องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงทั้ง 2 ตารางใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำภาพ SEM มาเปรียบเทียบกันแล้วจะพบว่า การเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม นั้น พื้นผิวที่สังเกตได้จะมีลักษณะเป็นผลึกเกิดขึ้นมาอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับการเตรียมพื้นผิวโดยใช้ผงอะลูมิเนียมซึ่งพื้นผิวจะเรียบและสม่ำเสมอหมดทั้งพื้นผิว ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อมาที่จะนำมาเปรียบเทียบกันคือ ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร บนชั้นสเตรทที่ขัดโดยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.3) นั้นพบว่าลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นเริ่มมีสีทองแดงอ่อน เงามเล็กน้อย และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 16% และทองแดง 84% ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับอิเล็กโทรดที่เตรียมบนชั้นสเตรทที่ไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.11) ซึ่งมีลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นจะมีสีทองแดงอ่อนมาก เงามน้อยมากๆ และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 17% และทองแดง 83% จากผลของทั้งตารางที่ 4.3 และ 4.11 องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงทั้ง 2 ตารางนั้นใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำภาพ SEM มาเปรียบเทียบกันแล้วจะพบว่า การเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม นั้น พื้นผิวที่สังเกตได้จะมีลักษณะเป็นผลึกแต่ขนาดของผลึกเริ่มมีความละเอียดเมื่อเทียบกับการเตรียมพื้นผิวโดยใช้ผงอะลูมิเนียมซึ่งพื้นผิวจะเรียบและสม่ำเสมอหมดทั้งพื้นผิว โดยข้างต้นที่กล่าวมานั้น เมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดมีค่าต่ำเช่นที่ 12.5 20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรนั้น สีของพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่สังเกตได้นั้นจะเป็นสีทองแดง เนื่องจากองค์ประกอบของทองแดงนั้นจะมีปริมาณมากกว่าองค์ประกอบของนิกเกิล ในส่วนต่อมาที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร บนชั้นสเตรทที่ขัดโดยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.3) นั้นพบว่าลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นจะเริ่มมีสีเทา เงามเล็กน้อย และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 50% และทองแดง 50% ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับอิเล็กโทรดที่เตรียมบนพื้นผิวชั้นสเตรทที่ไม่ขัดโดยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.11) ซึ่งมีลักษณะของพื้นผิวอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้นั้นจะเริ่มมีสีเทาเข้ม เงามเล็กน้อย และติดแน่น และมีองค์ประกอบของนิกเกิล 53% และทองแดง 47% จากผลของทั้งตารางที่ 4.3 และ 4.11 องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงทั้ง 2 ตารางนั้นใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำภาพ SEM มาเปรียบเทียบกันแล้วจะ

พบว่า การเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม นั้น พื้นผิวที่สังเกตได้จะมีลักษณะผลึกเกิดขึ้นอย่างละเอียดเมื่อเทียบกับการเตรียมพื้นผิวโดยใช้ผงอะลูมิเนียมซึ่งพื้นผิวจะเรียบและสม่ำเสมอ หมดจดตลอดทั้งพื้นผิว และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่จะนำมาเปรียบเทียบกันคือ ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร บนชั้นสเตรทที่ขัดโดยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.3) นั้น ลักษณะสีผิวของอิเล็กโทรดที่พบนั้นจะมีสีเทาเข้ม ด้านเล็กน้อยและติดแน่น และพบองค์ประกอบของนิกเกิลเท่ากับ 84% และทองแดง 16% ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับอิเล็กโทรดที่เตรียมบนชั้นสเตรทที่ไม่ขัดโดยผงอะลูมิเนียม (ตารางที่ 4.11) ซึ่งมีลักษณะสีผิวของอิเล็กโทรดที่พบนั้นจะมีสีเทาเข้ม ด้านเล็กน้อยและติดแน่น และพบองค์ประกอบของนิกเกิลเท่ากับ 86% และทองแดง 14% จากผลของทั้งตารางที่ 4.3 และ 4.11 องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงทั้ง 2 ตารางนั้นใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำภาพ SEM มาเปรียบเทียบกันแล้วจะพบว่า การเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม นั้น พื้นผิวที่สังเกตได้จะมีลักษณะผลึกเกิดขึ้นอย่างละเอียดมากจนเกือบจะเรียบเนียนเป็นเนื้อเดียวกัน เช่นเดียวกับการเตรียมพื้นผิวโดยใช้ผงอะลูมิเนียมซึ่งพื้นผิวจะเรียบและสม่ำเสมอ หมดจดตลอดทั้งพื้นผิว จากผิวของชั้นสเตรทที่เตรียมทั้ง 2 แบบคือแบบขัดด้วยผงอะลูมิเนียมและไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียมสามารถสรุปได้ว่า ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ในการพอกพูนบนชั้นสเตรทที่ไม่ขัดโดยผงอะลูมิเนียมจะส่งผลเหมือนกับชั้นสเตรทที่ขัดโดยผงอะลูมิเนียมซึ่งปฏิกิริยาการพอกพูนด้วยไฟฟ้าของโลหะนิกเกิลนั้นจะถูกควบคุมโดยพลังงานกระตุ้นเมื่อเทียบกับซึ่งถูกควบคุมโดยการแพร่ เมื่อทำการเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดจะส่งผลถึงการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของพลังงานกระตุ้นของขั้วไฟฟ้าจึงทำให้ปริมาณของนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้นส่งผลทำให้ปริมาณของทองแดงลดลง จึงทำให้สีของขั้วไฟฟ้าจะเปลี่ยนจากสีทองแดงกลายเป็นสีเทาและเมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้สูงขึ้น ในภาพที่ 4.14 การขัดชั้นสเตรทโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 100 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ภาพไมโครกราฟที่สังเกตได้จะมีขนาดอนุภาคเล็กและกระจายตัวได้ดีกว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งอยู่รวมกันเป็นกลุ่มเนื่องจากเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง ทำให้มีพลังงานเพียงพอที่จะสามารถนำไปใช้ในกระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) ของโลหะ โดยนิวเคลียส (Nuclei) ของโลหะที่เกิดขึ้นจะเติบโตกลายเป็นผลึกอนุภาคของโลหะซึ่งในระหว่างกระบวนการเกิดนิวเคลียสนี้ถ้าปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วจะทำให้มีนิวเคลียสเริ่มต้นเกิดขึ้นพร้อมกันเป็นจำนวนมากซึ่งและส่งผลทำให้การเติบโตของผลึกถูกควบคุม ดังนั้นอนุภาคของโลหะที่เกิดขึ้นจึงมีขนาดเล็กละเอียดกว่ากว่าการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ เพราะเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

ต่ำลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า จำนวนนิวเคลียสเริ่มต้นมีปริมาณน้อย โลหะที่มาพอกพูนมีแนวโน้มที่จะเกิดการพอกพูนช้าลงบนอนุภาคโลหะเดิมและการขยายขนาดของอนุภาคโลหะเกิดได้มากขึ้น [27] เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายไมโครกราฟจึงเห็นว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่และเกิดการซ้อนทับกัน และอีกเหตุผลหนึ่งคือ พื้นผิวก่อนทำการพอกพูนนั้นมีความขรุขระ เนื่องจากไม่ได้ใช้ผงอะลูมิเนียม เมื่อทำการพอกพูน อนุภาคของนิกเกิลและทองแดงจะมาเกาะและทำการพอกพูนซ้ำๆทับกันจนเห็นขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นเนื่องจากตามมุมหรือเหลี่ยมของพื้นผิวนั้น อนุภาคจะใช้พลังงานน้อยกว่าในการเกาะที่ผิวเรียบ เนื่องจากมีสนามไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำได้หลายทิศทาง ซึ่งจากองค์ประกอบและภาพ SEM ที่ปรากฏจะสามารถสรุปได้ว่าการเตรียมพื้นผิวที่ต่างกันนั้นจะไม่ส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพ แต่จะส่งผลต่อลักษณะองค์ประกอบที่พบกันเท่านั้น

4.4.2 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้สามารถหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังการพอกพูนด้วยไฟฟ้าและเมื่อนำมาประกอบกับผลขององค์ประกอบของนิกเกิล-ทองแดง จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าได้ แสดงดังตารางที่ 4.11

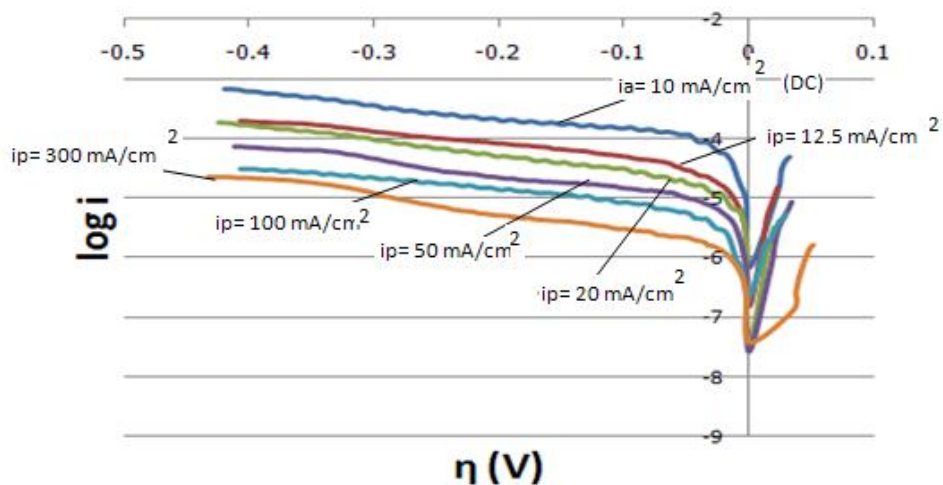
จากตารางที่ 4.11 พบว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้จะมากขึ้นและเมื่อนำมาคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจะพบว่า ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5, 20 และ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นจะสูงกว่านิกเกิลเล็กน้อยเนื่องมาจากว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ไอออนของทองแดงบริเวณผิวหน้านั้นมีมากพอที่จะใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจึงสูงกว่าของนิกเกิลแต่เมื่อเทียบค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงและนิกเกิลในตารางที่ 4.3 นั้น จะพบว่าค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทั้งทองแดงและนิกเกิลจะต่ำกว่าค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าในตารางที่ 4.11 เล็กน้อย เนื่องจากการเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทโดยใช้ผงอะลูมิเนียมจะทำให้นิกเกิลอะตอมและทองแดงอะตอมที่พอกพูนที่บริเวณผิวหน้าได้น้อยกว่าพื้นผิวขั้วสเตรทที่เตรียมโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม และเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึง 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นจะลดต่ำกว่าของนิกเกิล เนื่องมาจากเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ไอออนของทองแดงบริเวณผิวหน้าเริ่มถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนหมด กระแสไฟฟ้าที่เหลือจึงใช้ในการเกิดนิกเกิล ไอออนขึ้นมาแทน ทำให้ค่าประสิทธิภาพเชิง

กระแสไฟฟ้าของนิกเกิลสูงกว่า และเมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่า ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เนื่องจากในสารละลายนั้น ไอออนของทองแดงถูกใช้ในปฏิกิริยาจนหมด เหลือแต่นิกเกิลไอออนเพียงอย่างเดียว จึงส่งผลให้นิกเกิลไอออนเกิดการพอกพูนที่ผิวของขั้วสเตรทได้มาก จึงส่งผลถึงประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของนิกเกิลที่สูงขึ้น โดยผลของการเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมจะให้ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยรวมมากกว่าการเตรียมพื้นผิวโดยใช้ผงอะลูมิเนียมเพียงเล็กน้อย

4.4.3 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ด้วยกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Linear sweep voltammetry และนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามารวบรวมกราฟในภาพแบบทาเฟล (Tafel plot) เพื่อทำการหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density, i^0) ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก

4.4.3.1 ผลของการเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทโดยไม่ให้ผงอะลูมิเนียมต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน



ภาพที่ 4.15 กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ \log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงโดยการเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทโดยไม่ให้ผงอะลูมิเนียม

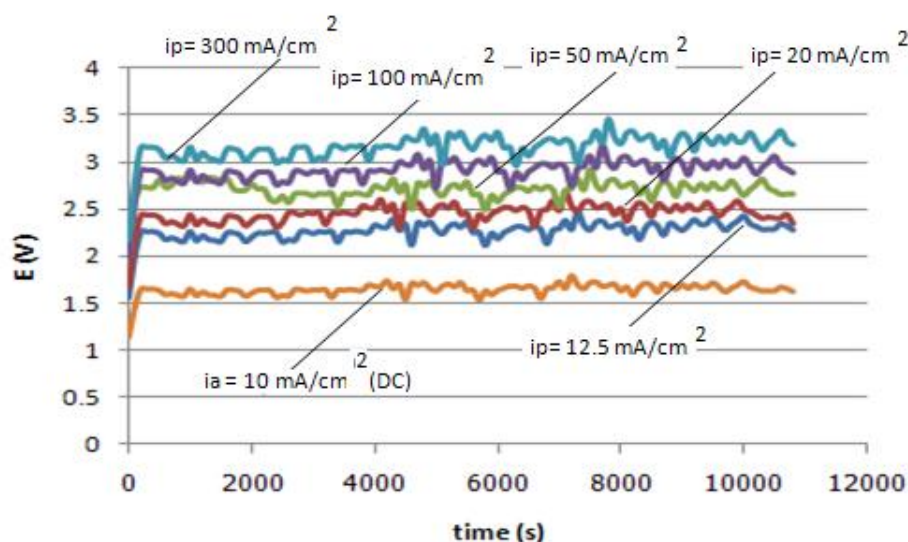
ตารางที่ 4.12 สรุปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่างๆบนพื้นผิวอิเล็กโทรดที่เตรียมโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 15 C/cm^2 และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยคงที่ที่ $10 \text{ มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร}$

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	ค่าความ หนาแน่น กระแสไฟฟ้า เฉลี่ย (mA/cm^2)	ความถี่ (Hz)	ค่าความ หนาแน่น กระแสไฟฟ้า สูงสุด (mA/cm^2)	Duty cycle (%)	อัตราส่วนโดยอะตอม ระหว่าง นิกเกิล: ทองแดง	ค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยน, $i^0(\text{A/cm}^2)$	ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโท ดิก (V)
15	10 (DC)	-	10	-	10:90	1.04×10^{-4}	1.66
	10	100	12.5	80	9:91	1.99×10^{-5}	2.31
			20	50	13:87	1.58×10^{-5}	2.48
			50	20	17:83	8.91×10^{-6}	2.61
			100	10	53:47	7.07×10^{-6}	2.79
			300	3.3	86:14	6.23×10^{-6}	2.99

จากตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.12 และภาพที่ 4.15 เมื่อเทียบระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 12.5 20 50 100 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรของทั้ง 2 ตารางจะพบว่า เมื่อเปลี่ยนการเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทจากการขัดด้วยผงอะลูมิเนียมเป็นไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียม จะส่งผลต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน โดยการเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทโดยไม่ขัดด้วยผงอะลูมิเนียม จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่า เนื่องจากลักษณะทางกายภาพที่พบในภาพ SEM ผลึกที่เกิดขึ้นจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มาก จะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าพื้นผิวสัมผัสที่เรียบ แต่ถ้าดูจากองค์ประกอบที่พบของทั้งตารางที่ 4.4 และ 4.12 นั้น จะพบว่าองค์ประกอบของทองแดงและนิกเกิลที่พบที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่างๆ จะให้ค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงขึ้นเนื่องมาจากการเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม จะขึ้นอยู่กับลักษณะทางสัณฐานที่พบ ไม่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของทองแดงและนิกเกิลที่พบ

4.4.3.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) ในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Galvanostatic tests โดยบังคับให้มีการเกิด HER บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้คงที่ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดสอบ 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการทดลองจะมีการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการทำ HER โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดแสดงดังภาพที่ 4.16 และค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆระหว่างการเกิด HER จะแสดงในตารางที่ 4.12



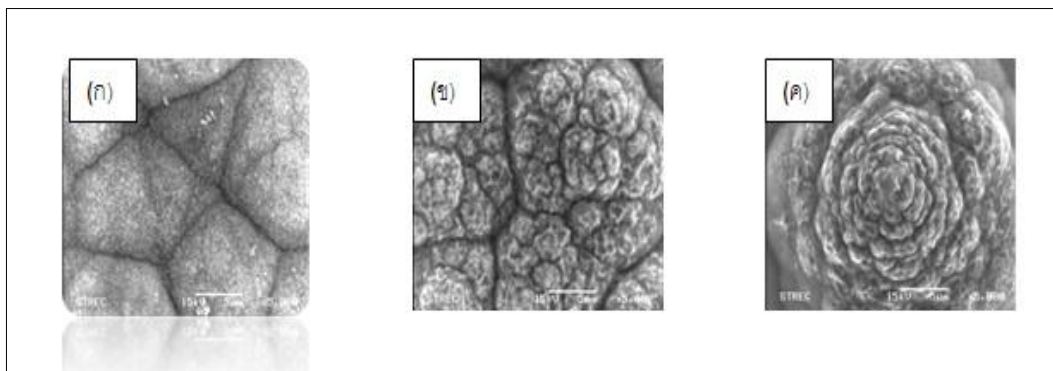
ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SHE และเวลาในการทดสอบการเกิดศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่างๆ ภายใต้ภาวะดังตารางที่ 4.12

จากตารางที่ 4.12 พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา HER ต่ำที่สุดเท่ากับ 1.66 โวลต์ เมื่อเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยวิธีการให้กระแสแบบเป็นช่วงในทุกๆกรณี ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของการชดเชยระหว่างการเตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมและใช้ผงอะลูมิเนียม จะพบว่า การเตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าการเตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดโดยใช้ผงอะลูมิเนียมเนื่องจากจะทำให้ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า

4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง

การทดลองเบื้องต้นที่กล่าวมาทั้งหมดนั้นจะเห็นได้ว่าการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงกว่าการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบเป็นช่วงโดยใช้ผิวขั้วสเตรทที่ไม่เรียบมากโดยการเตรียมพื้นผิวโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมจะให้ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าผิวของขั้วสเตรทที่มีความเรียบมากโดยการเตรียมพื้นผิวโดยการใส่ผงอะลูมิเนียมดังนั้นจึงเลือกการเตรียมพื้นผิวที่ใช้ในการพอกพูนขั้วไฟฟ้าแบบกระแสตรงโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมมาทำการทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆที่ 50 และ 75 องศาเซลเซียส

โดยเตรียมที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 C/cm^2 เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงเพื่อนำมาใช้ประสิทธิภาพในการเกิดไฮโดรเจนสูงสุด โดยลักษณะทางสัณฐานและคุณสมบัติต่างๆของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงแสดงดังตารางที่ 4.13 และภาพที่ 4.17



ภาพที่ 4.17 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงสัณฐานของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่เตรียมด้วยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงบนขั้วสเตรทที่ไม่ได้ขัดด้วยผงอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิ (ก) 25 องศาเซลเซียส (ข) 50 องศาเซลเซียส และ (ค) 75 องศาเซลเซียส

จากตารางที่ 4.13 และภาพที่ 4.17 นั้นจะพบว่าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ผิวของอิเล็กโทรดจะมีสีทองแดง มันวาว และติดแน่น และพบองค์ประกอบของนิกเกิลที่ 10% และทองแดง 90% ซึ่งองค์ประกอบของทองแดงที่มากนั้นจะส่งผลถึงสีของอิเล็กโทรดที่สังเกตได้ และเมื่อเทียบผลของอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียสที่เท่ากันของตารางที่ 4.1 ซึ่งการเตรียมผิวของขั้วสเตรทโดยการขัดด้วยผงอะลูมิเนียมและตารางที่ 4.13 ซึ่งการเตรียมผิวของขั้วสเตรทโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม จะพบว่าองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พบนั้นจะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ต่างกันตรงที่ลักษณะทางสัณฐานที่พบโดยที่ปรากฏดังภาพที่ 4.17 นั้นจะเป็นผลึกขนาดใหญ่ ขรุขระ และจากตารางที่ 4.13 นั้น เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พบนั้นจะมีค่าใกล้เคียงกันแต่ต่างกันตรงที่ลักษณะทางสัณฐานที่พบโดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50 องศาเซลเซียส พื้นผิวที่สังเกตได้นั้นจะมีลักษณะขรุขระมากขึ้นและเริ่มก่อตัวกันเป็นชั้น และที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียสนั้น พื้นผิวที่สังเกตได้ ผลึกจะซ้อนทับกันหนาขึ้นและเรียงกันเป็นชั้นมากขึ้น ซึ่งจากตารางที่ 4.13 และภาพที่ 4.17 นั้นสามารถสรุปได้ว่าการเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมในการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พบนั้นจะมีค่าใกล้เคียงกัน จะต่างกันตรงที่ลักษณะทางสัณฐานที่พอกพูนได้

ตารางที่ 4.13 สรุปคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ที่เตรียมพื้นผิวอิเล็กโทรดโดยการขัดโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมและพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิต่างๆโดยค่าประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 150 C/cm^2

ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่พอกพูนได้ (g)	ลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่พอกพูนได้	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างนิกเกิล:ทองแดง	ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า		
						η_{Ni} (%)	η_{Cu} (%)	$\eta_{\text{รวม}}$ (%)
150	10	25	0.00019	ผิวมีสีทองแดง มันวาง และติดแน่น	10:90	0.416	3.461	3.877
		50	0.00022	ผิวมีสีทองแดง ด้านเล็กน้อย และติดแน่น	9:91	0.433	4.053	4.486
		75	0.00023	ผิวมีสีส้มอมทองแดง มันวางและติดแน่น	8:92	0.403	4.283	4.686

4.5.1 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

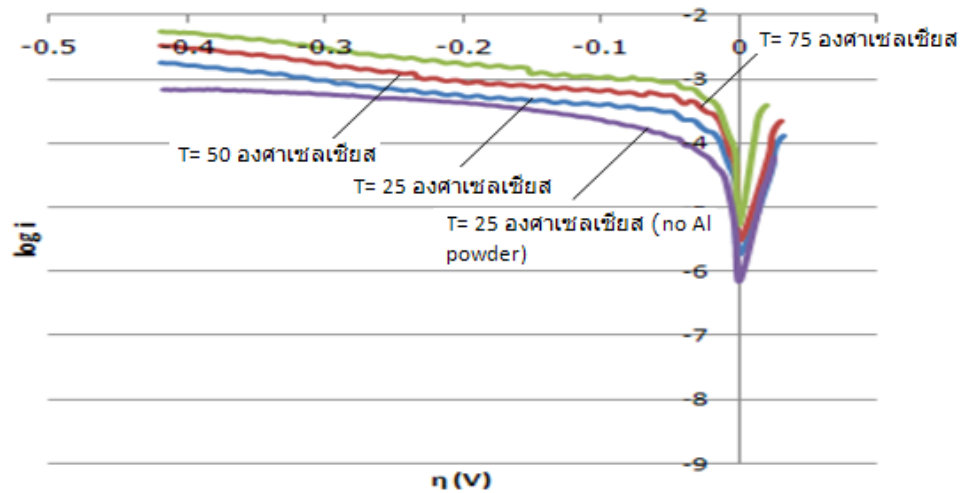
น้ำหนักของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่พอกพูนได้สามารถหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังการพอกพูนด้วยไฟฟ้าและเมื่อนำมาประกอบกับผลขององค์ประกอบของนิกเกิล-ทองแดง จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าได้ แสดงดังตารางที่ 4.13

จากตารางที่ 4.13 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แนวน้ำหนักของน้ำหนักที่พอกพูนได้ องค์ประกอบของทองแดงและค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าวรวมจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยโดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น มีแนวโน้มที่จะส่งผลถึงองค์ประกอบของทองแดงมากกว่านิกเกิลเนื่องจากค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของทองแดงนั้นสูงกว่านิกเกิลโดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้จลนพลศาสตร์ของทองแดงสูงขึ้น และสาเหตุที่ผลขององค์ประกอบของนิกเกิลที่พอกพูนได้ไม่เด่นชัดน่าจะเป็นสาเหตุมาจากที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) การพอกพูนของทองแดงนั้นจะเด่นกว่าการพอกพูนของนิกเกิล ($\eta_{Cu} > \eta_{Ni}$) เพราะฉะนั้นเมื่อทำการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิจะส่งผลให้เห็นถึงความแตกต่างของการพอกพูนของทองแดงมากกว่าการพอกพูนของนิกเกิล

4.5.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Water electrolysis)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ด้วยกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Linear sweep voltammetry และนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า มาวาดกราฟในภาพแบบทาเฟล (Tafel plot) เพื่อทำการหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยน (Exchange current density, i^0) ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก

4.5.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน



ภาพที่ 4.18 กราฟทาเฟลของการเกิดปฏิกิริยา HER โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินกับ \log ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆ ที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร บนขั้วสเตรทที่ไม่ได้ขัดโดยผงอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิต่างๆ

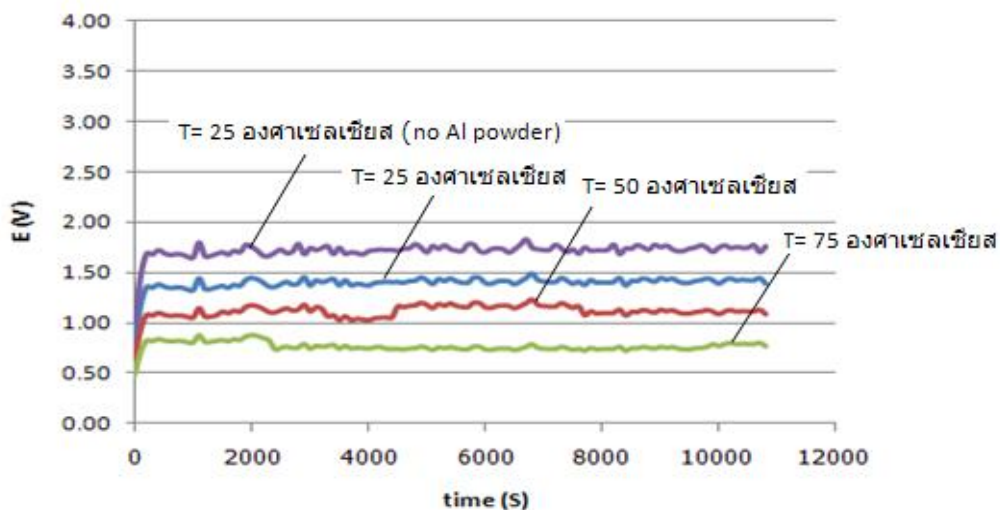
ตารางที่ 4.14 สรุปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจน (HER) ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงบนพื้นผิวอิเล็กโทรดที่เตรียมโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมโดยใช้อุณหภูมิต่างๆ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

การเตรียมพื้นผิวก่อนทำการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรง	ค่าประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างนิกเกิล:ทองแดง	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน, i^0 (A/cm ²)	ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (V)
ไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม	150	10	25	13:87	1.99×10^{-4}	1.65
ใช้ผงอะลูมิเนียม			25	10:90	2.51×10^{-4}	1.43
			50	9:91	5.01×10^{-4}	1.11
			75	8:92	8.91×10^{-4}	0.95

จากตารางที่ 4.14 นั้นสามารถอธิบายได้ว่า ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เมื่อเปลี่ยนการเตรียมพื้นผิวจากการไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมในการขัดเป็นการใช้ผงอะลูมิเนียม จะทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น น่าจะเป็นปัจจัยมาจากลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่สังเกตได้ ไม่น่าจะเป็นผลมาจากโดยองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พบเนื่องจากองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พบนั้นใกล้เคียงกัน แต่ลักษณะทางสัณฐานต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยการไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม นั้น จะมีพื้นที่ผิวที่ขรุขระมากกว่าและส่งผลถึงพื้นที่ผิวสัมผัสเยื่อซึ่งสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าพื้นผิวที่เรียบ โดยมาจากการเตรียมพื้นผิวโดยใช้ผงอะลูมิเนียมซึ่งเป็นผลทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น จะทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น โดยน่าจะเป็นผลมาจากลักษณะทางสัณฐานของขั้วไฟฟ้าที่พบ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าจะเห็นเป็นลักษณะของผลึกแต่แตกต่างกันอย่างชัดเจน และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 75 องศาเซลเซียส พื้นผิวที่สังเกตได้นั้นจะก่อตัวเป็นชั้นและมีความขรุขระมาก ซึ่งหมายถึงพื้นที่ผิวสัมผัสที่มากขึ้นที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่องค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงนั้นต่างกันเพียงเล็กน้อย ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิ จะทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้นน่าจะมาจากลักษณะทางสัณฐานของขั้วไฟฟ้าที่พอกพูนได้ มิได้เกิดจากองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พบ

4.5.2.2 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential)

หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแล้วจึงนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทำการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic potential) ในสารละลายโพแทสเซียมไดออกไซด์เข้มข้น 1 M โดยวิธี Galvanostatic tests โดยบังคับให้มีการเกิด HER บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้คงที่ที่ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดสอบ 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการทดลองจะมีการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการทำ HER โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดแสดงดังภาพที่ 4.19 และค่าเฉลี่ยของความต่างศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงต่างๆ ระหว่างการเกิด HER จะแสดงในตารางที่ 4.14



ภาพที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และเวลาในการทดสอบการเกิด ศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกสำหรับการเกิดปฏิกิริยา HER ของขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรง ที่อุณหภูมิต่างๆดังตารางที่ 4.14

จากตารางที่ 4.14 พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา HER ต่ำที่สุดเท่ากับ 0.95 โวลต์ โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา HER ต่ำลงตามไปด้วย ซึ่งเป็นไปในแนวทางเดียวกันกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนแสดงดังตารางที่ 4.14

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีในการปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนของกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า พบว่า การเตรียมพื้นผิวของขั้วสเตรทก่อนทำการพอกพูน การพอกพูนด้วยไฟฟ้าทั้งแบบกระแสตรงและการให้กระแสแบบเป็นช่วง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด รวมถึงอุณหภูมิ ส่งผลโดยตรงต่อขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง และกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน

จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงทั้งหมดที่เตรียมได้จากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง เมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่ดีกว่าขั้วไฟฟ้าโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์และทองแดงบริสุทธิ์ การพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรงจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าการพอกพูนด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงในทุกกรณี โดยการเตรียมพื้นผิวก่อนทำการพอกพูนโดยไม่ใช้ผงอะลูมิเนียมด้วยกระแสไฟฟ้าทั้งแบบกระแสตรงและกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมากกว่าการเตรียมพื้นผิวก่อนทำการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าโดยใช้ผงอะลูมิเนียม เมื่อทำการเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดจะทำให้องค์ประกอบของทองแดงในขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนั้นลดลง และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่ำลงทำให้อัตราการใช้พลังงานในการผลิตไฮโดรเจนมากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาเพิ่มเติมสำหรับการพอกพูนขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงด้วยกระแสไฟฟ้าแบบผันกลับเพื่อให้ทราบถึงผลที่ชัดเจน ว่าการผันกลับของกระแสไฟฟ้ามีผลต่อค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนอย่างไร

รายการอ้างอิง

- [1] Gabriel, L., Janine, C.P. and Emilse, A.M. Efficiency and stability of transition metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction using ionic liquids as electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) : 84-90.
- [2] มนนภา เทพสุด. ปฏิบัติการเคมีทั่วไป. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยศรีปทุม, 2547
- [3] ฉัฐบรรณ วรณรัตน์. ผลของตัวแปรต่ออิเล็กโทรดีโพสิชันของนิกเกิล. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.
- [4] Wahl, H. A Short History of Electrochemistry. *Galvanotechnik* 96 (2005) : 1820–1828.
- [5] วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีนีเยส – หลักทฤษฎีและการประยุกต์. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- [6] ศรุตยา ธีระพงศ์ไพบูลย์. การกำจัดปรอทออกจากน้ำเสียโดยการแยกสลายด้วยไฟฟ้าร่วมกับ การตกตะกอนด้วยโซเดียมซัลไฟด์. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต, ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.
- [7] วังนิตา จริยโกศล. การเตรียมขั้วโลหะผสมเพื่อใช้ในปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส. วิทยานิพนธ์ ปริญญา มหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [8] Livie, R.D. The electrolysis of water. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 476 (1999) : 92-93.
- [9] Saejeng, Y. and Tantavichet, N. Preparation of Pt–Co alloy catalysts by electrodeposition for oxygen reduction in PEMFC. *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) : 123-134.
- [10] Schlesinger, M. and Paunovic, M. Modern Electroplating. New York: John Wiley & Sons. 2nd Edition, 2000.
- [11] Lawrence, J. Electroplating Engineering Handbook, 4th edition, Van Nostrand Reinhold Company (1984) : 364

- [12] Chandrasekar, M.S. and Malathy, P. Pulse and Pulse Reverse Plating Conceptual, advantage and application. Electrochimica Acta 53 (2008) : 3313-3322.
- [13] Kissinger, P. T. and Heineman, W. R. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. New York: Marcel Dekker. 2nd Edition, 1996.
- [14] Sugumaran, N. and Shukla, A.K. A novel approach for estimating the electrode kinetic parameters of gas-diffusion electrodes using the inflection point in steady-state current/potential data. Journal of Power Sources 39 (1992) : 249-254.
- [15] Shaffer, L. and Mintz, M. Electrodialysis in Principles of Desalination, New York: Academic Press. 2nd Edition, 1980.
- [15] Bard, A.J. and Faulkner, L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons. 2nd Edition, 2000.
- [16] Short, G. D. and Edmund, B. Concentration Overpotentials on Antimony Electrodes in Differential Electrolytic Potentiometry. Analytical Chemistry 37 (2008) : 962–967.
- [17] Burstein, G.T. A Century of Tafel's Equation. Corrosion Science 47 (2010) : 2858–2870.
- [18] Carl, H., Hamann, N. and Andrew, H. Electrochemistry, 2nd Edition, 2007.
- [19] Heinze, J. Cyclic Voltammetry-Electrochemical Spectroscopy. New Analytical Methods Angewandte Chemie International Edition in English 23 (1984): 831–847.
- [20] Nicholson, R.S. and Irving, S. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. Analytical Chemistry 36 (1964) : 706–723.
- [21] Krstajic, N.V., Jovic, V.D., Gajic-Krstajic, L., Jovic, B.M., Antozz, A.L. and Martelli, G.N. Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) : 3676-3687.

- [22] Sheela, G., Pushpavanam, M. and Pushpavanam, S. Zinc–nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) : 627-633.
- [23] Bei-ping, L., Zhu-qing, G., Bi-ye, R., Yu-fang, Y. and Meng-jun, C. Surface structure and catalytic activity of electrodeposited Ni-Fe-Co-Mo alloy electrode by partially leaching Mo and Fe. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16 (2008) : 623-628.
- [24] Solmaz, R., Doner, A. and Kardas, G. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Cu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. Electrochemistry Communications 10 (2008) : 1909-1911.
- [25] Lupi, C., Delleria, A. and Pasquali, M. Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) : 2101-2106.
- [26] Yundong, Li., Hui, J., Weihua, H and Hui, T. Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni-Co alloys produced by pulse electrodeposition. Applied Surface Science 254 (2008) : 6865-6869.
- [27] Qing, H., Shuang, C. and Nianwen, P. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) : 5194-5201.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

ตัวอย่างการคำนวณ

1) การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การเตรียมสารละลายนิกเกิล-คอปเปอร์ในสารละลายซัลเฟต

- เตรียมนิกเกิลซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.02 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

MW ของ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 280.71$

วิธีคิด สารละลายปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร มี $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ อยู่ 0.02 โมล

ดังนั้น สารละลายปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะมี $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ อยู่เท่ากับ $\frac{0.02 \times 100}{1000} =$

2×10^{-3} โมล

$$\text{และจากความสัมพันธ์ } \text{Mole} = \frac{g}{\text{MW}} \rightarrow g = \text{Mole} \times \text{MW}$$

ดังนั้น จะต้องชั่ง $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0.002 \times 280.71 = 0.561$ กรัม

จากนั้นละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร

- เตรียมคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.002 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

MW ของ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.69$

วิธีคิด สารละลายปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร มี $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ อยู่ 0.002 โมล

ดังนั้น สารละลายปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะมี $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ อยู่เท่ากับ $\frac{0.002 \times 100}{1000} =$

2×10^{-4} โมล

$$\text{และจากความสัมพันธ์ } \text{Mole} = \frac{g}{\text{MW}} \rightarrow g = \text{Mole} \times \text{MW}$$

ดังนั้น จะต้องชั่ง $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.0002 \times 249.69 = 0.049$ กรัม

จากนั้นละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร

- เตรียมโซเดียมซีเตรต ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0.20 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

MW ของ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = 294.10$

วิธีคิด สารละลายปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร มี $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ อยู่ 0.20 โมล

ดังนั้น สารละลายปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะมี $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ อยู่เท่ากับ $\frac{0.02 \times 100}{1000} =$

0.02 โมล

$$\text{และจากความสัมพันธ์ } \text{Mole} = \frac{g}{MW} \rightarrow g = \text{Mole} \times MW$$

ดังนั้น จะต้องชั่ง $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ $0.02 \times 294.10 = 5.88$ กรัม

จากนั้นละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ข.

การวิเคราะห์กราฟทาเฟล (Tafel plot)

เมื่อทำการทดสอบโวลแทมเมทรีแล้ว จะได้ข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ ซึ่งจะสามารถทำการวิเคราะห์ทาเฟลพาราเมเตอร์ได้จากสมการของ Butler-Volmer ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$i = i^0 \left(\frac{C_{A,surf}}{C_{A,bulk}} \exp \left[\frac{\alpha n f (\eta)}{RT} \right] - \frac{C_{B,surf}}{C_{B,bulk}} \exp \left[\frac{-(1-\alpha) n f (\eta)}{RT} \right] \right) \quad (1.1)$$

เมื่อ

$C_{A,surf}$ คือ ความเข้มข้นของสาร A บริเวณผิวของอิเล็กโทรด

$C_{A,bulk}$ คือ ความเข้มข้นของสาร A ในสารละลาย

$C_{B,surf}$ คือ ความเข้มข้นของสาร B บริเวณผิวอิเล็กโทรด

$C_{B,bulk}$ คือ ความเข้มข้นของสาร B ในสารละลาย

i^0 คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

α คือ สัมประสิทธิ์ความเบี่ยงเบน

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยา

f คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊สเท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลต่อเคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

E คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)

E_{rev} คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าสมดุล (โวลต์)

η คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน, $E - E_{rev}$ (โวลต์)

เนื่องจากงานวิจัยนี้ η คือค่าความต่างศักย์ส่วนเกินซึ่งจะสนใจเฉพาะส่วนของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน เพราะฉะนั้นสมการบัทเลอร์-โวลเมอร์ จะลดรูปเหลือเพียงสมการ (1.2)

$$i = i^0 \frac{C_{B,surf}}{C_{B,bulk}} e \left(- \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right) \quad (1.2)$$

โดยช่วง η ในสมการบัทเลอร์-โวลเมอร์ ที่อยู่ในรูปแบบอย่างง่ายนั้นจะอยู่ในช่วงระหว่าง -0.1 ถึง -0.3 โวลต์

เมื่อทำการจัดรูปตามสมการและทำการ take log แล้วจะได้สมการ (1.3) ซึ่งเรียกว่า สมการทาเฟล

$$\log|i| = \log i^0 - \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \quad (1.3)$$

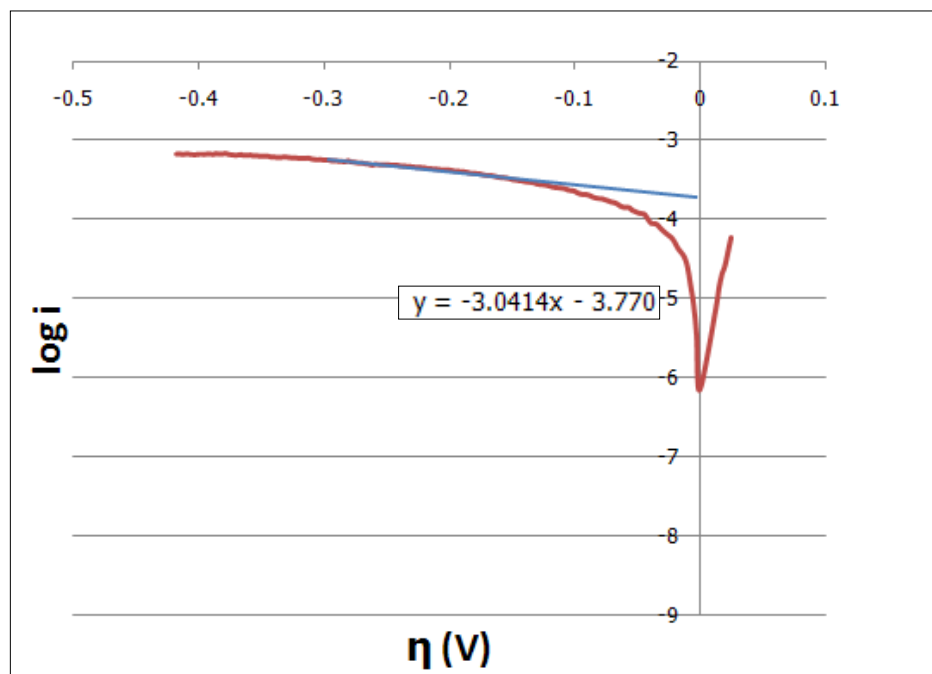
สมการ (1.3) นั้นเมื่อนำมาเทียบกับสมการเส้นตรง $y = mx+c$, ความชันที่ได้คือ $-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}$ และ จุดตัดแกนคือ $\log i^0$

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาพล็อตเป็นกราฟเส้นตรงใน Excel โดยให้แกน X เป็น ค่า Overpotential และแกน y เป็นค่าของ $\log i$

นำจุดตัดของกราฟที่ทำการพล็อตได้มาคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (Exchange current density) ตามสมการที่ 1.3

จากการศึกษาผลขององค์ประกอบของสารละลายที่มีผลต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสม นิกเกิล-ทองแดง

ยกตัวอย่างขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ในสารละลายซัลเฟต ที่เตรียมที่ภาวะของ ค่าประจุ 150 C/cm^2 และความหนาแน่นกระแส 10 mA/cm^2 สามารถพล็อตกราฟทาเฟลได้ดังนี้



จากกราฟเมื่อนำช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน ที่ -0.1 ถึง -0.3 V มาพล็อตเป็นกราฟ
เส้นตรงจะได้สมการเส้นตรงออกมาเป็น

$$y = -3.0414x - 3.770$$

จากสมการ 1.4 สามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสแล็กเปลี่ยนได้

$$\text{Intercept} = \log i^0$$

$$-3.770 = \log i^0$$

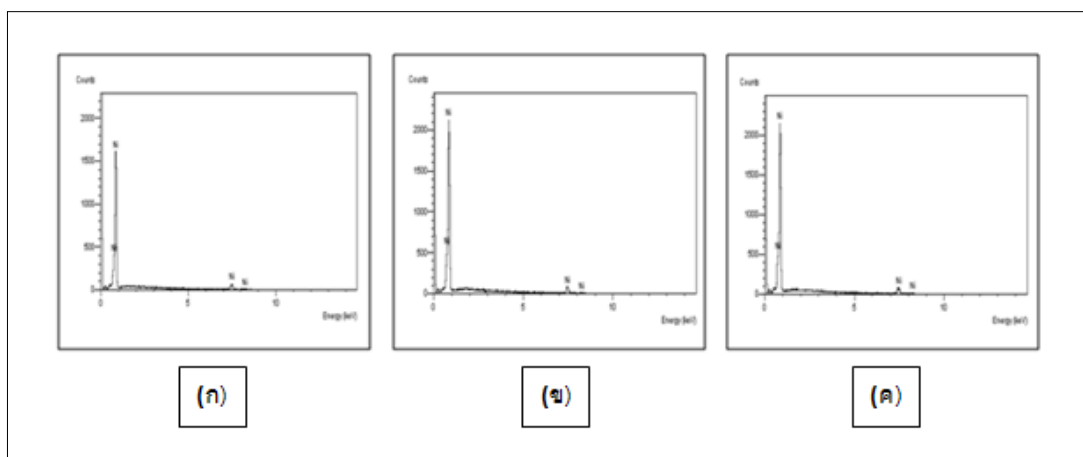
เพราะฉะนั้น

$$i^0 = 10^{-3.770} = 1.99 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

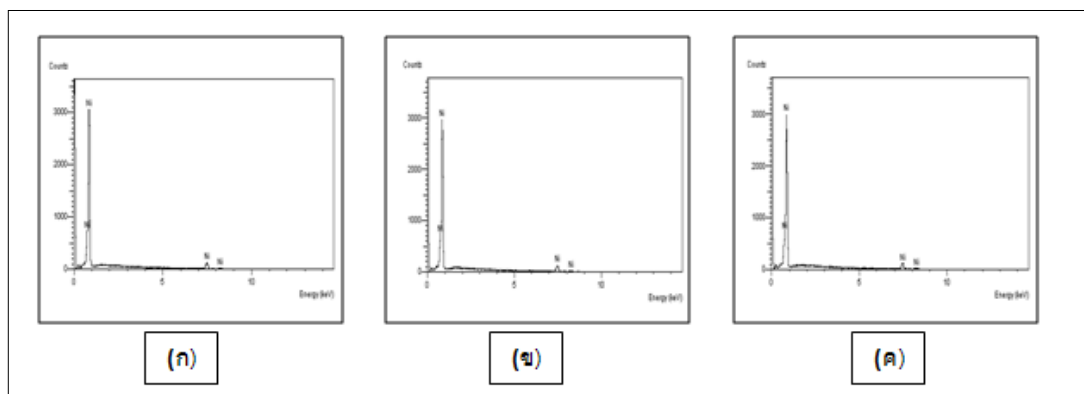
ภาคผนวก ค

การหาค่าประกอบทางเคมีของตัวเร่ง

ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของนิกเกิลและทองแดงที่พอกพูนอยู่บนขั้วอิเล็กโทรดนั้น จะใช้เครื่อง EDX ที่กำลัง 10 กิโลโวลต์ซึ่งในการทดลองนั้นจะทำการพอกพูนโลหะนิกเกิลลงบน ชั้นสเตรทที่เป็นทองแดง โดยทำการทดสอบโดยการพอกพูนโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์ลงบนชั้นสเตรทที่เป็นทองแดงที่ภาวะประจุไฟฟ้าเท่ากับ 150 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า 10 และ 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังจากทำการพอกพูนด้วย กระแสไฟฟ้า ความหนาของผิวที่เคลือบอยู่บนชั้นสเตรทที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 2.62 และ 49.64 ไมโครเมตร ตามลำดับ แล้วนำขั้วไฟฟ้าที่พอกพูนได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วย EDX ปรากฏว่า ทองแดงที่ถูกเคลือบโดยนิกเกิลที่ความหนา 2.62 และ 49.64 ไมโครเมตรนั้นมีองค์ประกอบที่วัดได้ โดยใช้ EDX ที่กำลัง 10 กิโลโวลต์ จะมีเฉพาะนิกเกิล โดยไม่มีองค์ประกอบของทองแดงปรากฏ ไม่ ว่าที่ความหนาเท่าใดก็ตามดังภาพที่ 1 และ 2



ภาพที่ 1 แสดงผล EDX ที่กำลัง 10 กิโลโวลต์ ของขั้วไฟฟ้าโลหะนิกเกิลที่พอกพูนบนชั้นสเตรทที่เป็นทองแดงโดยความหนาของชั้นผิวที่พอกพูนได้เท่ากับ 2.62 ไมโครเมตร ที่ภาวะประจุไฟฟ้าเท่ากับ 150 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



ภาพที่ 2 แสดงผล EDX ที่กำลัง 10 กิโลโวลต์ ของขั้วไฟฟ้าโลหะนิกเกิลที่พอกพูนบนขั้วสเตรทที่เป็นทองแดงโดยความหนาของชั้นผิวที่พอกพูนได้เท่ากับ 49.64 ไมโครเมตร ที่ภาวะประจุไฟฟ้าเท่ากับ 150 คุลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

จากผลการทดสอบ EDX ข้างต้นทั้ง 2 กรณี สามารถสรุปได้ว่า องค์ประกอบทองแดงและนิกเกิลที่ทำการวัดได้นั้นเป็นองค์ประกอบที่วัดได้จากผิวที่พอกพูนบนตัวขั้วสเตรทเท่านั้น ไม่ได้รวมถึงเนื้อของขั้วสเตรท

ภาคผนวก ง

ผลการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิลโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)

ตารางที่ 1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ประจุไฟฟ้า 150 C/cm^2 โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสตรง

ประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm^2)	เวลา (sec)	น้ำหนักจากการพอกพูน (mg)	ความหนา (μm)	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างนิกเกิล : ทองแดง
150	10	15000	0.18	49.6	13:87
	50	3000	0.22	40.6	19:81
	100	1500	1.2	7.4	55:45
	150	1000	2.4	3.7	70:30
	300	500	3.4	2.6	81:19

ตารางที่ 2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ประจุไฟฟ้า 15 C/cm^2 โดยการพอกพูนด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง โดยการเตรียมพื้นผิวแบบใช้ผงอะลูมิเนียม

ประจุไฟฟ้า (C/cm^2)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm^2)	เวลา (sec)	น้ำหนักจากการพอกพูน (mg)	ความหนา (μm)	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างนิกเกิล : ทองแดง
15	12.5	1500	0.012	7.4	8:92
	20	1500	0.017	5.2	11:89
	50	1500	0.022	4.0	16:84
	100	1500	0.25	3.5	50:50
	300	1500	0.30	2.9	84:16
15 (DC)	$i_a = 10$	1500	0.018	6.3	10:90

ตารางที่ 3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงที่ประจุไฟฟ้า 15 C/cm² โดยการพอกพูนด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง โดยการเตรียมพื้นผิวแบบไม่ใช้ผงอะลูมิเนียม

ประจุไฟฟ้า (C/cm ²)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (mA/cm ²)	เวลา (sec)	น้ำหนักจากการพอกพูน (mg)	ความหนา (μm)	อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างนิกเกิล : ทองแดง
15	12.5	1500	0.014	6.3	9:91
	20	1500	0.018	4.9	13:87
	50	1500	0.024	3.7	17:83
	100	1500	0.28	3.1	53:47
	300	1500	0.30	2.9	86:14
15 (DC)	$i_a = 10$	1500	0.016	5.5	10:90

ภาคผนวก จ.

การหาความหนาของชั้นการเคลือบบนขั้วสเตอหลังจากการพอกพูน

ตัวอย่างการคำนวณการหาความหนาของชั้นการเคลือบบนขั้วสเตอหลังจากการพอกพูน

สามารถทำการคำนวณได้โดยการใช้สมการ

$$D = \frac{m}{V}$$

- โดย D คือ ความหนาแน่นของโลหะผสม (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
 m คือ ผลต่างของน้ำหนักของขั้วสเตอท่อนการพอกพูนและหลังการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า
 V คือ ปริมาตรของขั้วสเตอซึ่งในที่นี้คือ พื้นที่ของขั้วสเตอ (A) **X** ความหนาของชั้นการเคลือบ (t)

$$D\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{m(g)}{A(cm^2) \times t(cm)}$$

ในการคำนวณหาความหนาแน่นของโลหะผสมนั้น จะใช้สมการ

$$D_{alloy}\left(\frac{g}{cm^3}\right) = (D_A \times \%A) + (D_B \times \%B) + \dots$$

- โดย D_A คือ ความหนาแน่นของโลหะชนิด A (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
 D_B คือ ความหนาแน่นของโลหะผสม B (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

ตัวอย่างข้อมูลที่จะใช้ในการนำมาคำนวณหาความหนาของชั้นเคลือบ

ความหนาแน่นของนิกเกิลบริสุทธิ์ 8.908 g/cm³

ความหนาแน่นของทองแดงบริสุทธิ์ 8.94 g/cm³

ที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 C/cm² และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 10 mA/cm²

น้ำหนักที่ชั่งได้หลังจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้า 0.00018 g

พื้นที่ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 0.1 cm²

อัตราส่วนโดยอะตอมของนิกเกิลต่อทองแดง 13:87

การคำนวณหาความหนาแน่นของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดงนั้น จะใช้สมการ

$$D_{Ni-Cu}\left(\frac{g}{cm^3}\right) = (D_{Ni} \times \%Ni) + (D_{Cu} \times \%Cu)$$

$$D_{Ni-Cu} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = (8.908 \times 0.13) + (8.94 \times 0.87)$$

$$D_{Ni-Cu} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = 8.93584 \frac{g}{cm^3}$$

การคำนวณหาความหนาของชั้นการเคลือบ จะใช้สมการ

$$D \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m(g)}{A(cm^2) \times t(cm)}$$

$$8.93584 \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{0.00018(g)}{0.1(cm^2) \times t(cm)}$$

$$t(cm) = 4964.35cm$$

ภาคผนวก จ.

การหาค่าประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้ากระแส (Current efficiency, η)

ตัวอย่างการหาค่าประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้ากระแส (Current efficiency, η)

สามารถคำนวณได้โดยสมการดังนี้

$$\eta = \frac{ZF}{iAt} \left(\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} + \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} + \dots \right)$$

เมื่อ	Z	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา
	F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96,485 (คูลอมบ์ต่อโมล)
	m_{Ni}, m_{Cu}	คือ	ผลต่างของน้ำหนักของขั้วสเตรทก่อนการพอกพูนและหลังการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า(กรัม)
	M_{Ni}	คือ	มวลโมเลกุลของนิกเกิล (กรัมต่อกรัมโมล)
	M_{Cu}	คือ	มวลโมเลกุลของทองแดง (กรัมต่อกรัมโมล)
	i	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	t	คือ	เวลา (วินาที)
	A	คือ	พื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยา (ตารางเซนติเมตร)

ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างข้อมูลที่จะใช้ในการนำมาคำนวณหาประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้ากระแส

ที่ค่าประจุไฟฟ้าที่ 150 C/cm^2 และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 10 mA/cm^2

น้ำหนักที่ซึ่งได้หลังจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้า 0.00018 g

พื้นที่ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 0.1 cm^2

อัตราส่วนโดยอะตอมของนิกเกิลต่อทองแดง 13:87

η ของนิกเกิลสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\eta_{Ni} = \frac{ZF}{iAt} \left(\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} \right)$$

$$\eta_{Ni} = \frac{2 \times 96480}{\left(\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \times \frac{1 \text{ A}}{1000 \text{ mA}} \times 0.1 \text{ cm}^2 \times 15000 \text{ s} \right)} \left(\frac{0.00018 \times 0.13}{58.69} \right)$$

$$\eta_{Ni} = \frac{4.51}{880.35} \times 100\%$$

$$\eta_{Ni} = 0.512\%$$

η ของทองแดงสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\eta_{Cu} = \frac{ZF \left(\frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} \right)}{iAt}$$

$$\eta_{Cu} = \frac{2 \times 96480}{\left(\frac{10mA}{cm^2} \times \frac{1A}{1000mA} \times 0.1cm^2 \times 15000s \right)} \left(\frac{0.00018 \times 0.87}{63.54} \right)$$

$$\eta_{Cu} = \frac{30.21}{953.1} \times 100\%$$

$$\eta_{Cu} = 3.169\%$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกฤตย์ งามเลิศโกคิน เกิดวันที่ 1 เมษายน 2530 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนวัดสุทธิวราราม จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จ การศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีวิศวกรรม คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขา เคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2552