

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามสำหรับ  
เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์

นางสาวณภักษ์ ไชยทรัพย์อนันต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

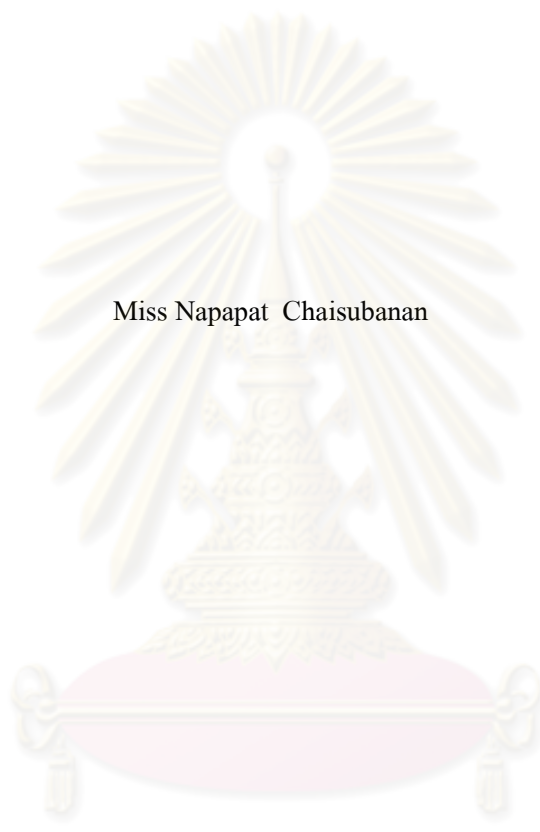
ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5 1 7 2 2 1 8 9 2 3

PREPARATION OF Pt-Co ALLOY CATALYST USING PULSE REVERSE ELECTRODEPOSITION  
FOR PEM FUEL CELL



Miss Napapat Chaisubanan

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

โดย

นางสาวณภักษ์ ไชยทรัพย์อนันต์

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร. นิสิต คัมขวิเชฐ


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

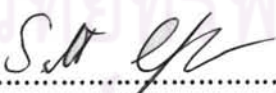
  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชราพงษ์ วิทิตสานต์)

นิสิต คัมขวิเชฐ ..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(อาจารย์ ดร. นิสิต คัมขวิเชฐ)

  
..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

  
..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. สุมิตรา จรสรโรจน์กุล)

ณภาภัช ไชยทรัพย์อนันต์ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (PREPARATION OF Pt-Co ALLOY CATALYST USING PULSE REVERSE ELECTRODEPOSITION FOR PEM FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ.ดร. นิสิต คัมทวิเชฐ, 97 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน และสามารถควบคุมปริมาณลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยตัวแปรทางไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม โดยมีตัวแปรที่ศึกษาในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกระหว่าง 20 – 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอโนดิกระหว่าง 50 – 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยกำหนดให้ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นประจุด้านแคโทดต่อความหนาแน่นประจุด้านแอโนด คือ 2:1 จากการทดลองพบว่า การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกมีผลต่อปริมาณ โครงสร้างและพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีค่าน้อยที่สุด (ประมาณ 0.04 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) และมีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสูงสุด (ประมาณ 2200 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม) เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอโนดิกเพื่อศึกษาผลที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์พบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูน อัตราส่วนระหว่างอะตอมของโลหะทั้งสอง และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก สำหรับการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยพิจารณาจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้นมีวิถีทางในการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

ภาควิชา...เคมีเทคนิค.....  
สาขาวิชา...เทคโนโลยีเชื้อเพลิง...  
ปีการศึกษา...2553.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ณภาภัช ไชยทรัพย์อนันต์.....  
ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... นิสิต คัมทวิเชฐ.....



## 5172218923 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORD: PLATINUM-COBALT ALLOY / CATALYST / ELECTRODEPOSITION

NAPAPAT CHAISUBANAN: PREPARATION OF Pt-Co ALLOY CATALYST  
USING PULSE REVERSE ELECTRODEPOSITION FOR PEM FUEL CELL.  
THESIS ADVISOR: NISIT TANTAVICHET, Ph.D, 97 pp.

This research studies the preparation of the Pt-Co alloy catalyst on the electrode by the pulse reverse electrodeposition technology to use for the oxygen reduction reaction (ORR) in the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The cathodic current density ( $i_c$ ) was varied between 20 and 200 mA.cm<sup>-2</sup> and the anodic current density ( $i_a$ ) was varied between 50 and 200 mA.cm<sup>-2</sup> with a fixed total charge density of 2 C.cm<sup>-2</sup> and ratio of cathodic charge density to anodic charge density of 2:1. It was found that the cathodic current density significantly affected the catalyst loading, morphology and grain size of deposited Pt-Co/C electrocatalyst. The cathodic current density of 200 mA.cm<sup>-2</sup> gave the lowest catalyst loading (about 0.04 mg.cm<sup>-2</sup>) and highest active surface area (1100 – 2200 m<sup>2</sup>.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>). On the other hand, the anodic current density did not show the substantial effect on the Pt-Co/C catalyst loading, morphology, grain size and composition of the catalyst. The electrocatalytic reaction towards ORR studied by hydrodynamic voltammetry on the rotating disk electrode indicated that Pt-Co/C electrocatalyst had a direct 4 electron pathway for the oxygen reduction reaction. Moreover it was found that Pt-Co/C provided higher electrocatalytic activity (14.71 mA.cm<sup>-2</sup>) than Pt/C (12.35 mA.cm<sup>-2</sup>) which indicate the potential of Pt-Co catalyst to use for the ORR in PEMFC.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department ...Chemical Technology...

Field of study: ...Fuel Technology.....

Academic year: ...2010.....

Student's Signature...*Napapat Chaisubanan*.....

Advisor's Signature...*Nisit Tantavichet*.....

## กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ คณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึง ผศ.พงษ์ ทรงพงษ์ และ ผศ.ดร.ชิตี บวรรัตนารักษ์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธาราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ และ ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

กราบขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

สุดท้ายขอขอบคุณ คุณศราวดี ธนศิลป์ คุณกิริติณัฐณ์ ธนกิจธรรมกุล และมิตรสหายทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ งานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....                            | ง    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....                         | จ    |
| กิตติกรรมประกาศ.....                            | ฉ    |
| สารบัญ.....                                     | ช    |
| สารบัญตาราง.....                                | ญ    |
| สารบัญภาพ.....                                  | ฎ    |
| <br>  |      |
| บทที่   |      |
| 1    บทนำ.....                                  | 1    |
| 1.1    ที่มาและความสำคัญ.....                   | 1    |
| 1.2    วัตถุประสงค์.....                        | 2    |
| 1.3    ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....           | 2    |
| 1.4    ขั้นตอนการวิจัย.....                     | 2    |
| 2    วารสารปริทัศน์.....                        | 3    |
| 2.1    เซลล์เชื้อเพลิง.....                     | 3    |
| 2.2    ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....              | 4    |
| 2.2.1    เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็่ม.....       | 4    |
| 2.2.2    เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง.....  | 4    |
| 2.2.3    เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....      | 5    |
| 2.2.4    เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก.....    | 5    |
| 2.2.5    เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเดอหลอม..... | 6    |
| 2.2.6    เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....    | 6    |
| 2.3    โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม..... | 8    |
| 2.3.1    ขั้วไฟฟ้า.....                         | 8    |
| 2.3.1.1    ประเภทของขั้วไฟฟ้า.....              | 9    |
| 2.3.1.2    การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....              | 10   |
| 2.3.2    เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....         | 12   |
| 2.3.3    ตัวเร่งปฏิกิริยา.....                  | 14   |
| 2.3.3.1    กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 15   |
| 2.3.3.2    การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 15   |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| 2.3.3.3   | ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....                                    | 16 |
| 2.3.3.3.1 | พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....  | 16 |
| 2.3.3.3.2 | ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง.....                                      | 17 |
| 2.3.3.3.3 | การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ...                                       | 17 |
| 2.3.3.3.4 | ระดับการกระจายตัวของโลหะ.....   | 18 |
| 2.3.3.3.5 | โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 19 |
| 2.3.3.4   | การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....  | 21 |
| 2.3.4     | แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า.....   | 30 |
| 2.3.5     | ตัวประสาน.....  | 31 |
| 2.4       | หลักการทํางานและปฏิกิริยาพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟီอีม.....                  | 31 |
| 2.5       | กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....                                      | 32 |
| 2.6       | การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....                                    | 35 |
| 2.6.1     | ไซคลิกโวลแทมเมตรี.....  | 35 |
| 2.6.2     | ไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี.....  | 37 |
| 2.6.3     | โพลาริเซชัน.....  | 40 |
| 2.7       | ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟီอีม.....                       | 43 |
| 2.5.3.1   | ปริมาณน้ำ.....  | 43 |
| 2.5.3.2   | ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ.....   | 43 |
| 2.5.3.3   | อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....   | 45 |
| 2.8       | เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....   | 46 |
| 3         | อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....   | 48 |
| 3.1       | สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....  | 48 |
| 3.2       | วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....  | 48 |
| 3.3       | เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....   | 48 |
| 3.4       | เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....   | 49 |
| 3.5       | ตัวแปรที่ศึกษา.....   | 49 |
| 3.6       | วิธีการดำเนินการวิจัย.....  | 49 |
| 3.6.1     | การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพอกพูนด้วย<br>กระแสไฟฟ้า..... | 49 |
| 3.6.1.1   | การเตรียมชั้นตัวรองรับคาร์บอน.....  | 50 |



| บทที่  | หน้า |
|--|------|
| 3.6.1.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม<br>โคบอลต์โดยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า.....       | 51   |
| 3.6.2 การปรับปรุงคุณภาพเมมเบรน.....  | 52   |
| 3.7 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....                                     | 52   |
| 3.7.1 ลักษณะทางสัณฐานและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 53   |
| 3.7.2 การหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด.....  | 53   |
| 3.7.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด.....  | 53   |
| 3.8 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลาย.....  | 53   |
| 3.9 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี.....  | 54   |
| 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....  | 55   |
| 4.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก.....   | 56   |
| 4.2 การศึกษากลไกของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....   | 67   |
| 4.3 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอโนดิก.....  | 73   |
| 4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....   | 74   |
| 4.5 การเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยา<br>โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์..... | 80   |
| 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....   | 85   |
| รายการอ้างอิง.....   | 87   |
| ภาคผนวก.....   | 90   |
| ภาคผนวก ก การคำนวณหาปริมาณแพลทินัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX....                                      | 91   |
| ภาคผนวก ข ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction.....   | 92   |
| ภาคผนวก ค การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า.....   | 93   |
| ภาคผนวก ง การคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา.....   | 95   |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....  | 97   |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....   | 7    |
| 2.2 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อแผ่นแลกเปลี่ยน<br>โปรตอนที่ภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ).....  | 35   |
| 4.1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม<br>แพลทินัมโคบอลต์.....  | 56   |
| 4.2 ปริมาณ องค์กรประกอบ และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม<br>โคบอลต์.....   | 57   |
| 4.3 พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นกระแสจำกัด ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า<br>ทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม.....  | 68   |
| 4.4 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า ปริมาณ องค์กรประกอบ<br>และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....  | 75   |
| 4.5 พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นกระแสจำกัด ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทาง<br>จลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม.....  | 79   |
| 4.6 ปริมาณ องค์กรประกอบ และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมและตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....   | 80   |
| 4.7 พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นกระแสจำกัด ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทาง<br>จลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมและ<br>ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์..... | 83   |

สารบัญภาพ

| ภาพประกอบที่ | หน้า   |    |
|--------------|--|----|
| 2.1          | หลักการงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง.....  | 4  |
| 2.2          | โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเซลล์.....   | 8  |
| 2.3          | กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพ่นละออง.....   | 11 |
| 2.4          | กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการพิมพ์หรือการระบาย.....                                      | 11 |
| 2.5          | โครงสร้างของซัลโฟเนตพอลิเมอร์โพรทอน.....   | 13 |
| 2.6          | เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....       | 15 |
| 2.7          | ลักษณะ โครงสร้างแบบคิโอบอกคิโอบอกของแพลทินัม.....  | 19 |
| 2.8          | การกระจายตัวโดยมวลเฉลี่ย และการกระจายตัวโดยพื้นผิว.....                                    | 20 |
| 2.9          | กระบวนการเคมีไฟฟ้า.....  | 22 |
| 2.10         | รูปแบบกระแสไฟฟ้าในกระบวนการพอกพูน.....   | 24 |
| 2.11         | การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย.....  | 27 |
| 2.12         | การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....  | 32 |
| 2.13         | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป.....  | 36 |
| 2.14         | วงจร Potentiostatic อย่างง่าย.....   | 37 |
| 2.15         | แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้า.....   | 38 |
| 2.16         | โวลแทมโมแกรม.....  | 40 |
| 2.17         | โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงเปลี่ยน โพรทอน.....                             | 42 |
| 2.18         | ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเซลล์.....                  | 43 |
| 2.19         | ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า.....                                | 44 |
| 2.20         | ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลคูณกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป.....                 | 45 |
| 3.1          | การต่อเซลล์ไฟฟ้าเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า..... | 52 |

| ภาพประกอบที่  | หน้า |
|---|------|
| 4.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5000) แสดง<br>สันฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า<br>คาโทดิกที่ค่าต่างๆ : (ก) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 100 มิลลิ<br>แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ค) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ<br>(ง) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร.....  | 59   |
| 4.2 วิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการ<br>ละลายออกของโลหะ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่น<br>กระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (ก) Pt/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร,PC) (ข) Pt-Co/C (20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ค) Pt-Co/C<br>(50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ง) Pt-Co/C (100 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร) และ (จ) Pt-Co/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร)..... | 61   |
| 4.3 วิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการ<br>ละลายออกของโลหะ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่น<br>กระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (ก) Pt/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร,PC) (ข) Pt-Co/C (20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ค) Pt-Co/C<br>(50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ง) Pt-Co/C (100 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร) และ (จ) Pt-Co/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร)..... | 62   |
| 4.4 วิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการ<br>ละลายออกของโลหะ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่น<br>กระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (ก) Pt/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร,PC) (ข) Pt-Co/C (20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ค) Pt-Co/C<br>(50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ง) Pt-Co/C (100 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร) และ (จ) Pt-Co/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง<br>เซนติเมตร).....  | 63   |

| ภาพประกอบที่   | หน้า |
|--|------|
| 4.5 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการละลายออกของโลหะ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร .....   | 65   |
| 4.6 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการละลายออกของโลหะ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร .....   | 65   |
| 4.7 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการละลายออกของโลหะ 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร.....   | 66   |
| 4.8 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบ 2000 รอบต่อนาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการละลายออกของโลหะ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร..... | 69   |



## ภาพประกอบที่

หน้า

- 4.9 กราฟโวลแทจเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบ 2000 รอบต่อนาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการละลายออกของโลหะ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (–) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (–) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (–) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (–) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร..... 70
- 4.10 กราฟโวลแทจเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบ 2000 รอบต่อนาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการละลายออกของโลหะ 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสำหรับการพอกพูนที่ค่าต่างๆ : (–) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (–) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (–) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (–) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ..... 70
- 4.11 (ก) กราฟโวลแทจเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบต่างๆ และ (ข) กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง..... 72
- 4.12 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5000) แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ : (ก) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $i_a = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) (ข) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $i_a = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) และ (ค) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 0.17 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $i_a = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ )..... 76

ภาพประกอบที่

หน้า

- 4.13 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน : (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  200 mA.cm<sup>-2</sup> ,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup> ,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) และ (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 0.17 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup> ,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>)..... 77
- 4.14 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซออกซิเจน ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที : (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  200 mA.cm<sup>-2</sup> ,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup> ,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) และ (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 0.17 คูลมอมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup> ,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>)..... 78
- 4.15 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5000) แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์: (ก)Pt/C(PC) (ข)Pt-Co/C(PC) และ (ค)Pt-Co/C (PRC)..... 82
- 4.16 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน : (—) Pt/C (PC) (—) Pt-Co/C (PC) และ (—) Pt-Co/C (PRC)..... 83
- 4.17 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซออกซิเจน ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที : (—) Pt/C (PC) (—) Pt-Co/C (PC) และ (—) Pt-Co/C (PRC)..... 84

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีนำมาซึ่งการใช้พลังงานจำนวนมาก โดยแหล่งพลังงานที่นำมาใช้มากที่สุดคือ น้ำมันดิบ (crude oil) แต่เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ทำให้ประสบปัญหาการขาดแคลนและปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากของเสียจากกระบวนการเผาไหม้ เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นหนึ่งในสาเหตุให้ปรากฏการณ์เรือนกระจกทวีความรุนแรงขึ้น จึงมีความพยายามในการพัฒนาพลังงานรูปแบบอื่นๆ โดยเฉพาะการพัฒนาศักยภาพของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งเป็นอุปกรณ์แปรรูปพลังงานที่เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process) ก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) โดยปราศจากการเผาไหม้ ซึ่งผลพลอยได้ (By product) คือ น้ำและความร้อน จึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลากหลาย รวมถึงการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งไม่ก่อให้เกิด แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการแปรรูปพลังงานจากเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้า

เซลล์เชื้อเพลิงที่นิยมนำมาใช้งานและได้รับความสนใจในการพัฒนาประสิทธิภาพเป็นอย่างมากคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เนื่องจากมีขนาดเล็ก มีปัญหาการกัดกร่อนน้อยเนื่องจากอิเล็กโทรไลต์อยู่ในสถานะของแข็ง ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (<80°C) [1] และความดันบรรยากาศ แต่มีข้อเสียคือ ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเฉพาะปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซออกซิเจน (Oxygen reduction reaction, ORR) ด้านคาโทดเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ช้า จึงต้องเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นโลหะหายากและราคาสูง คือแพลทินัม ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสูงตามด้วย จึงได้มีการศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ และหาตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับโลหะทรานซิชันอื่นๆ เพื่อการลดปริมาณการใช้แพลทินัม โดยยังคงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้

งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของแพลทินัมกับโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นวิธีการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และสามารถควบคุมปริมาณและขนาดอนุภาคตลอดจนองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย โดยจะมุ่งเน้นถึงการใส่กระแสในรูปแบบเป็นช่วงแบบตรงข้าม เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซออกซิเจนที่มีประสิทธิภาพสูง และลดปริมาณการใช้โลหะแพลทินัม ซึ่งมีศักยภาพในการลดต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงได้

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม
2. ศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม เช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน (Cathodic current,  $i_c$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการละลายออกของโลหะ (Anodic current,  $i_a$ ) ที่มีต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งทางกายภาพและเคมี
3. หาภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามเพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบถึงผลของตัวแปรที่ใช้ในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามที่มีต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

## 1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการพอกพูนโลหะด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า
2. ออกแบบศึกษาการทำงานของอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมกับโคบอลต์บนขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้วิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามภายใต้ภาวะต่างๆ
4. วิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานและสมบัติอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เช่น องค์ประกอบของโลหะแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นผิวและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. วิเคราะห์ข้อมูล และสรุปผลการทดลอง
6. เขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง [2]

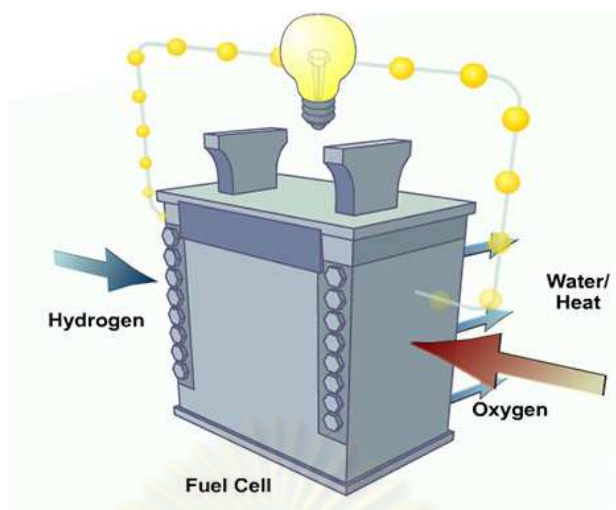
เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นเซลล์กัลวานิกชนิดหนึ่งที่มีสารตั้งต้นของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์อยู่ในรูปของแก๊สที่ป้อนเข้าไปในเซลล์แบบต่อเนื่อง เมื่อสารเหล่านี้ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ก็จะมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น เชื้อเพลิงที่นำมาใช้ในเซลล์ชนิดนี้ ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ในปี ค.ศ. 1802 Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กรดไนตริกเป็นสารพาประจุ (Electrolyte) แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1839 Grove ได้ประสบความสำเร็จในการสร้างเซลล์ไฮโดรเจน-ออกซิเจน ซึ่งได้รายงานผลการค้นคว้าใน “Gaseous Voltaic Battery” ซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาของออกซิเจนและไฮโดรเจนในการผลิตน้ำและให้กระแสไฟฟ้าออกมาในปริมาณมากพอที่จะทำให้คนขาดใจได้ถ้าถูกช็อต

ต่อมาในปี ค.ศ. 1921 Baur ได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้อุณหภูมิสูง (High temperature cell) เมื่อใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนดและใช้ออกไซด์ของเหล็กเป็นขั้วแคโทด และสารคาร์บอเนตของแอลคาไลนั้หลอมเหลว (Molten alkaline carbonate) เป็นสารพาประจุ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามยังคงพบปัญหาทางด้านวัสดุที่ใช้ในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากความยากลำบากในการกำจัดกากถลุง (Slag) ที่เกิดขึ้นนั่นเอง

จากนั้นนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรชาวอังกฤษได้ทำการปรับปรุงค้นคว้าเซลล์เชื้อเพลิงในห้องทดลองอย่างต่อเนื่อง จนใน ค.ศ. 1959 Bacon และ Frost จากมหาวิทยาลัยเคมบริดจ์ ได้ประกาศว่าสามารถปรับปรุงและสร้างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังขนาด 6 กิโลวัตต์ ซึ่งเพียงพอที่จะใช้ในการขับเคลื่อนสินค้า เลื่อยไฟฟ้าและเครื่องเชื่อมไฟฟ้า ซึ่งในเวลาใกล้เคียงกันนั้น (เดือนตุลาคม ค.ศ. 1959) ทางสหรัฐอเมริกา โดย Ibrig จากบริษัท Allis-Chalmers ได้คิดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงให้กับรถแทรกเตอร์ที่มีกำลัง 20 แรงม้าได้เป็นผลสำเร็จ

จากการพัฒนาในอดีตที่มีผู้ให้ความสนใจเพียงเล็กน้อยแค่ 2-3 กลุ่ม จนในเวลาต่อมามีผู้ให้ความสนใจมากมาย และมีการพัฒนาอย่างไม่หยุดยั้ง จนในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงถูกพัฒนาให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียงน้ำ และความร้อนแสดงดังรูปที่ 2.1 ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ





รูปที่ 2.1 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง [3]

## 2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

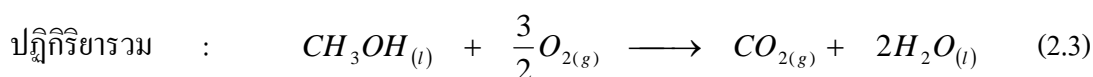
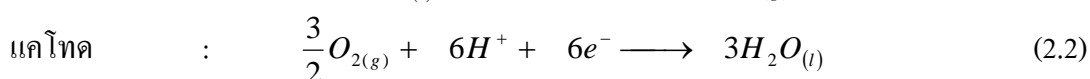
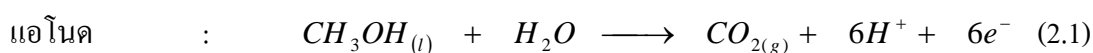
การจำแนกชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การจำแนกตามชนิดของแก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์ การจำแนกตามช่วงของอุณหภูมิ และการจำแนกตามชนิดของสารพาประจุ ซึ่งในหัวข้อนี้จะเสนอการจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของสารพาประจุที่ใช้ได้แก่

### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดพรีเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ได้รับความนิยมและจะถูกนำไปใช้ในรถยนต์หรืออุปกรณ์พกพาต่าง ๆ ในอนาคต ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้อต่อไป

### 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell, DMFC)

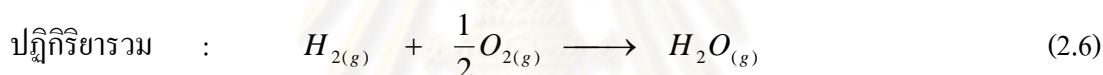
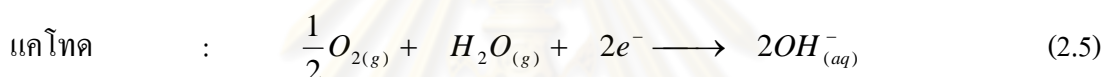
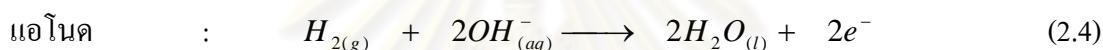
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจเช่นกัน โดยพัฒนามาจากเซลล์เชื้อเพลิงพรีเอ็มซึ่งมีหลักการทำงานเหมือนกัน ต่างกันตรงที่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ซึ่งมีข้อดีคือเมทานอลสามารถจัดเก็บได้ง่าย เคลื่อนย้ายได้สะดวกและมีความปลอดภัยกว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพรีเอ็ม สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิในการทำงานที่ประมาณ 90 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความเหมาะสมที่จะนำมาปรับใช้ในอุปกรณ์เคลื่อนที่และอุปกรณ์ไร้สายต่างๆ อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณขั้วแอโนดและขั้วแคโทดเกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้า จึงต้องมีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นต่อไป

### 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้เริ่มมีการพัฒนามาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1932 และถูกพัฒนาจนสามารถสร้างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังการผลิต 5 กิโลวัตต์ ได้สำเร็จในปี ค.ศ. 1952 ซึ่งสารพาประจุที่ใช้จะเป็นแบบต่างทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะที่ไม่ใช่พวกโลหะมีตระกูลได้ แต่ยังคงให้สมรรถนะในการทำงานที่แตกต่างไม่มากนักเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล สำหรับปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะเขียนได้คือ

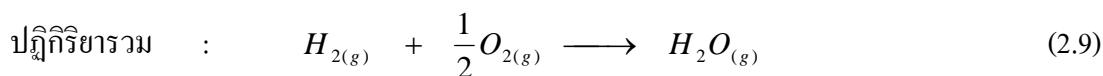
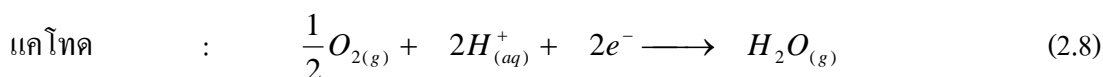
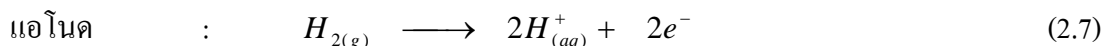


สารพาประจุที่ใช้คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากสารละลายนี้มีคุณสมบัติในการนำประจุได้สูงที่สุดในบรรดาสารไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์ โดยจะใช้สารที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 30 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการนำประจุ และอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์จะอยู่ที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เคยถูกใช้ในโครงการอวกาศของสหรัฐในช่วงปี 1960 แต่เนื่องจากระบบไวต่อการปนเปื้อนมาก จึงต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์เท่านั้น ทำให้ระบบมีราคาสูงมาก ไม่สามารถนำมาขายในท้องตลาดได้

### 2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

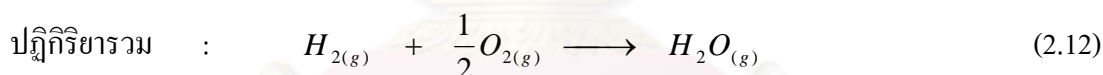
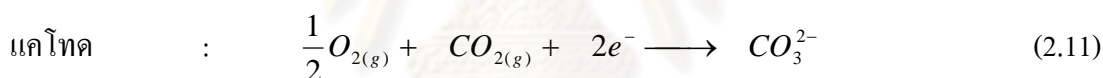
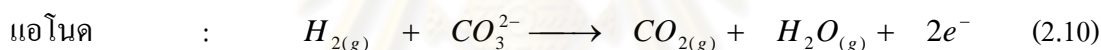
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีแนวโน้มที่จะถูกนำไปใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดเล็ก เนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่าแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอม ทำให้ต้องใช้เวลาในการอุ่นระบบที่นานกว่า จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในรถยนต์ แต่สามารถทำงานได้ต่อเนื่องถึง 40,000 ชั่วโมง สำหรับหลักการการทำงานหรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น มีดังนี้



โดยสารพาประจุที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้คือกรดฟอสฟอริก ซึ่งมีอุณหภูมิการทำงานที่ 170-200 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ยังทำให้สารพาประจุยังคงมีเสถียรภาพอยู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นโลหะมีตระกูล

### 2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเดทลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC)

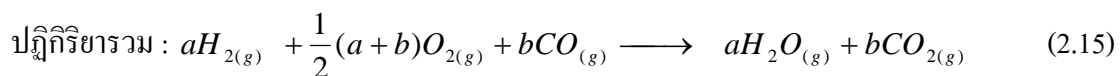
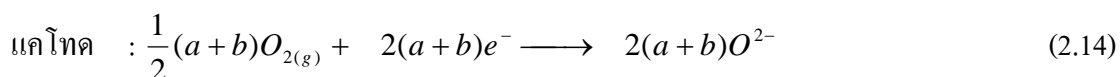
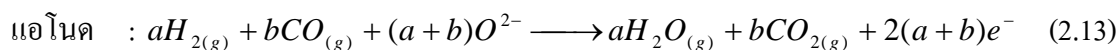
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกประเภทหนึ่งที่เหมาะสมสำหรับสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ แต่เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง คือที่ประมาณ 600 องศาเซลเซียส ทำให้ไม่ต้องใช้วัสดุพิเศษจึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ราคาถูกลงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง และยังสามารถให้อุณหภูมิความดันสูงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



ของผสมของเกลือลิเทียมคาร์บอนเดทกับเกลือโปแตสเซียมคาร์บอนเดทที่เกาะอยู่บนตัวกลางลิเทียมอะลูมินา ( $LiAlO_2$ ) จะถูกใช้เป็นตัวพาประจุในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ โดยอุณหภูมิการทำงานจะอยู่ที่ 500-700 องศาเซลเซียส

### 2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมในการนำมาใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มาก ในขณะเดียวกันก็ยังผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงออกมาซึ่งสามารถนำไปใช้ในการปั่นกังหันแก๊สเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย เนื่องจากเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิที่สูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้มีปัญหาเรื่องเสถียรภาพ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ ทั้งสารพาประจุและขั้วไฟฟ้ามักทำมาจากวัสดุประเภทเซรามิกจำพวกออกไซด์ของแข็ง เช่น Ytria – doped Zirconia ซึ่งวัสดุเหล่านี้จะสามารถเป็นตัวนำประจุได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส นั่นเอง

ลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

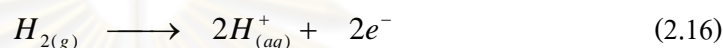
| ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง                                    | ประจุเคลื่อนที่               | อุณหภูมิในการทำงาน ( องศาเซลเซียส) | ลักษณะการนำไปใช้งาน                               |
|---|-------------------------------|------------------------------------|---|
| ชนิดพีอีเอ็ม<br>(Proton exchange membrane fuel cell, PEM) | H <sup>+</sup>                | 50-100                             | เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ |
| ชนิดเมทานอลโดยตรง<br>(Direct methanol fuel cell, DMFC)    | H <sup>+</sup>                | 90                                 | เหมาะสำหรับใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่ต่างๆ |
| ชนิดแอลคาไลน์<br>(Alkaline fuel cell, AFC)                | OH <sup>-</sup>               | 50-200                             | ใช้ในยานขนส่งอวกาศ                                |
| ชนิดกรดฟอสฟอริก(Phosphoric acid fuel cell, PAFC)          | H <sup>+</sup>                | 170-200                            | สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้สูงถึง 200 กิโลวัตต์       |
| ชนิดคาร์บอเนตหลอม<br>(Molten carbonate fuel cell, CFC)    | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 500-700                            | เหมาะสำหรับระบบขนาดกลางไปจนถึงขนาดใหญ่            |
| ชนิดออกไซด์แข็ง<br>(Solid oxide fuel cell, SOFC)          | O <sup>2-</sup>               | 500-1000                           | เหมาะสำหรับระบบขนาดใหญ่                           |

## 2.3 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

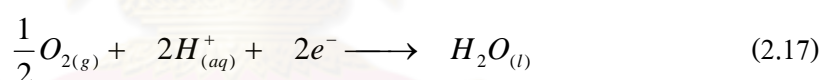
โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์สามารถ แบ่งออกเป็น 4 ส่วนใหญ่ๆ ได้แก่

### 2.3.1 ขั้วไฟฟ้า (Electrode) [4,5]

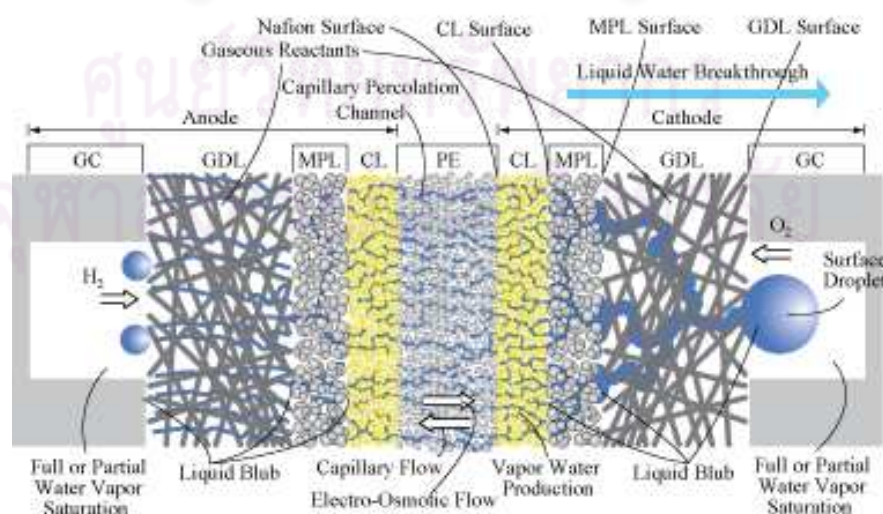
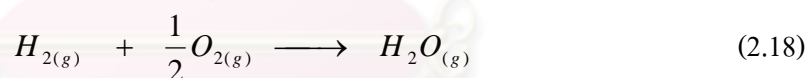
โดยปกติแล้วในเซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งขั้วแอโนดจะทำหน้าที่เป็นขั้วลบ โดยที่บริเวณขั้วไฟฟ้าจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนผิวหน้าด้านหนึ่งซึ่งประกบอยู่กับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ในขณะที่อีกด้านหนึ่งจะติดกับช่องที่ป้อนแก๊สที่ป้อนเข้าระบบ ขั้วแอโนดจะทำการผลิตและส่งอิเล็กตรอนกับโปรตอนจากแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าระบบดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2.16)



ในขณะที่ขั้วแคโทดจะทำหน้าที่เป็นขั้วบวก มีลักษณะเช่นเดียวกับขั้วแอโนด แต่ที่ขั้วนี้ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้ามาในระบบ ซึ่งออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยากับโปรตอนที่เกิดขึ้นที่มาจากขั้วแอโนดผ่านอิเล็กโทรไลต์ และอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและความร้อน ดังแสดงในสมการปฏิกิริยาที่ (2.17)



ปฏิกิริยารวม :



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์ [6]



โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขั้วไฟฟ้าต้องมีความต้านทานต่ำหรือมีความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าสูง และมีความพรุนสูง เนื่องจากความพรุนของขั้วไฟฟ้าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของก๊าซเชื้อเพลิงหรือก๊าซออกซิเจนไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ดี โดยการเคลื่อนที่ของก๊าซเชื้อเพลิงหรือก๊าซออกซิเจนสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊สจากชั้นแก๊สไปยังบริเวณผิวหน้าสัมผัสระหว่างชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารพาประจุ
2. การดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็น โปรตอนและอิเล็กตรอน

### 2.3.1.1 ประเภทของขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายประเภท ดังนี้

#### - ขั้วไฟฟ้าแบบพรุน (Porous electrode)

ขั้วไฟฟ้าที่แก๊สสามารถแพร่ผ่านได้ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ผลิตจากวัสดุที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี บางและมีรูพรุน ข้อดีของขั้วไฟฟ้าพรุนคือสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าร้อยละ 90 และจะเกิดได้ดีมากขึ้นหากเยื่อแลกเปลี่ยน โปรตรอนที่ใช้เป็นสารพาประจุมีความหนาอยู่ในช่วง 10-100 มิลล์ ทั้งนี้ยังขึ้นกับความเรียบของพื้นผิว ลักษณะการกระจายตัวและความหนาของชั้นปฏิกิริยา การทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และบริเวณการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### - ขั้วไฟฟ้าแบบโลหะพรุน (Porous metal electrode)

ขั้วไฟฟ้าโลหะพรุนเกิดจากการเผาผงโลหะ โดยผงโลหะเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ ความแข็งแรงของขั้วไฟฟ้าขึ้นกับกระบวนการผลิต ขนาดรูพรุนของขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าที่ได้จะต้องยอมให้แก๊สหรือสารพาประจุผ่าน

#### - ขั้วไฟฟ้าสกรีนแบบพรุน (Porous screen electrode)

เป็นขั้วไฟฟ้าที่อยู่ในกลุ่มขั้วไฟฟ้าแบบพรุน ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้เตรียมจากการผสมตัวรองรับที่นำกระแสไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบน้ำ เช่น แพลทินัมดำ โลหะผสม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า และในตัวเร่งปฏิกิริยายังผสมองค์ประกอบที่ไม่ชอบน้ำ เช่น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE)

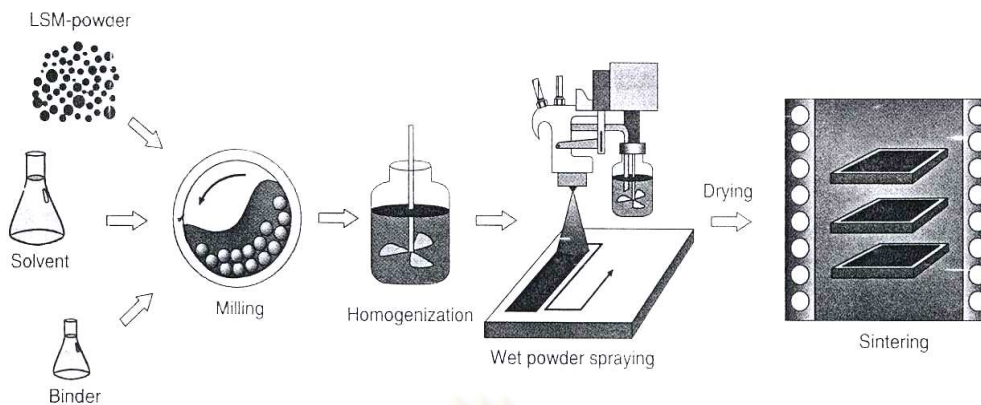
การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบ Porous screen เริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาและพอลิเมอร์ฟลูออโรเอทิลีน เมื่อผสมกันดีแล้วนำไปอัดเย็นทั้งสองข้างตัวรองรับ โดยใช้ความดัน 210-270 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปอัดด้วยความร้อนที่ความดัน 300-700 กิโลกรัมแรงต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 7.5 นาที ในขั้นสุดท้ายนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปประกบกับแผ่นเทฟลอน (Teflon) เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สและเพิ่มความไม่ชอบน้ำ โดยการอัดจะเป็นตัวกำหนดรูพรุนและความหนาของขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะส่งผลต่อความต้านทาน และการเคลื่อนที่ของแก๊ส อิเล็กตรอน และน้ำในขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสฟอริก และชนิดแอลคาไลน์

### 2.3.1.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า [7]

การเตรียมขั้วไฟฟ้ามีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่ต้องการ และความยากง่ายในการเตรียม เช่น การพิมพ์หรือการระบาย (Printing or brushing) การสเปรย์ (Spray) การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แตกต่างกันออกไป โดยลักษณะการเตรียมและองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมจะมีผลต่อคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ได้ เช่น ความหนาความพรุน การนำกระแสไฟฟ้า และความต้านทาน ซึ่งสมบัติดังกล่าวล้วนมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

#### - การพ่นละออง (Spray)

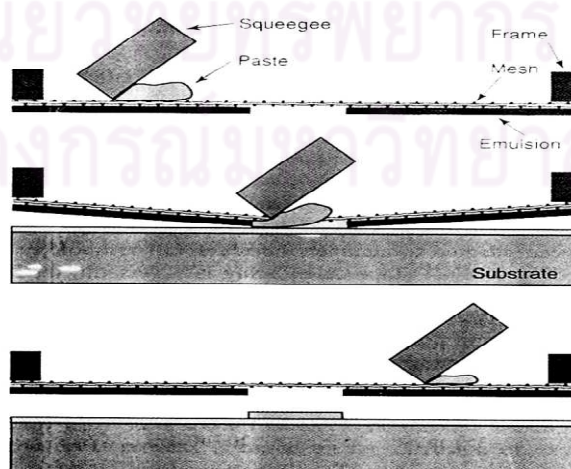
กระบวนการพ่นละอองนี้สารละลายที่ใช้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีความละเอียดและผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับแผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอนขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพ่นละอองแสดงในรูปที่ 2.3 เริ่มจากการนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น แล้วนำไปพ่นบนตัวรองรับ ระหว่างการพ่นจะเกิดการระเหยของตัวทำละลายทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับหลังจากนั้นนำไปประเหยให้แห้ง ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ ความหนืด (Viscosity) ของสารผสมก่อนการพ่นละอองและระยะเวลาในการแห้ง (Drying time) ของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.3 กระบวนการเตรียมขี้ไฟฟ้าด้วยวิธีการพ่นละออง [7]

#### - การพิมพ์หรือการระบาย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยวิธีนี้ จะเริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำละลายและสารเคมีอื่นๆ เช่นเดียวกับการการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยการพ่นละออง แต่สารผสมจะต้องมีความหนืดสูงกว่าการพ่นละออง และต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง จากนั้นจึงนำสารผสมไประบายบนแผ่นรองรับด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ แผ่นรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ กระดาษคาร์บอน ผ้าคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับขี้ไฟฟ้าจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการประกบขี้ไฟฟ้าเข้ากับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่ใช้ในการเตรียมขี้ไฟฟ้าจะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอน โดยมีขั้นตอนการเตรียมแสดงดังในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการเตรียมขี้ไฟฟ้าด้วยการพิมพ์หรือการระบาย [7]

### - การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) [8]

การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า คือ การทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานในที่นี้คือ กระดาษ(หรือผ้า)คาร์บอน โดยจุ่มกระดาษคาร์บอนลงในสารละลายซึ่งมักจะเป็นสารละลายของโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน โลหะที่พอกพูนควรจับบนขั้วไฟฟ้า (ตัวรองรับคาร์บอน) ได้แน่นและเรียบสม่ำเสมอ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่มีโลหะพอกพูนอยู่ไปล้างให้ปราศจากไอออนต่างๆ ทำให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก เมื่อการพอกพูนของโลหะบนขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในภาวะที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรจะลดลงจนเป็นศูนย์หรือมีค่าคงที่ที่น้อยมาก แม้ยังคงให้พลังงานแก่เซลล์ปฏิกิริยาหรือการไหลของกระแสไฟฟ้ายอมไม่เกิดขึ้นอีก ซึ่งควรต้องนำขั้วไฟฟ้าที่มีการพอกพูนของโลหะออกจากวงจรของเซลล์ก่อนนำแหล่งพลังงานไฟฟ้าออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยาซึ่งทำให้สารที่จับกับขั้วไฟฟ้าละลายกลับไปในสารละลาย

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อพื้นผิวของโลหะที่พอกพูนบนขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปพลังงานศักย์ที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้ามากเกินไป ซึ่งจะเป็นการเร่งการพอกพูนของสารทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบ การที่ไอออนในสารละลายมีการเคลื่อนไหวตลอดเวลาด้วยแรงกวนสารละลายหรือการหมุนของขั้วไฟฟ้า จะช่วยให้การพอกพูนของสารเป็นไปได้ดี สม่ำเสมอ การเพิ่มอุณหภูมิในสารละลายในระหว่างการพอกพูน มีส่วนช่วยการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเร่งการพอกพูนสารที่ขั้วไฟฟ้า แต่ทั้งนี้ขึ้นกับลักษณะและภาวะในการเกิดปฏิกิริยา สาเหตุหนึ่งของการทำให้การพอกพูนสารไม่เรียบหตุคง่ายเพราะอาจเกิดแก๊สขึ้นระหว่างการพอกพูน เช่น การเกิดรีดักชันให้แก๊สไฮโดรเจนหรือการเกิดออกซิเดชันของน้ำ ให้แก๊สออกซิเจนในระหว่างการพอกพูน ถึงแม้ว่าฟองแก๊สจะช่วยให้เกิดการพาประจุได้ดีขึ้นแต่ขณะเดียวกันก็สกัดกั้นการพอกพูนของสารบนขั้วไฟฟ้า ทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบและหลุดออกได้ง่าย

เมื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้วจะนำประกบเข้ากับเยื่อแผ่นด้วยวิธีการกดอัดด้วยความร้อน การประกบดังกล่าวจะต้องให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาและเยื่อแผ่นหรือสารพาประจุมากที่สุด

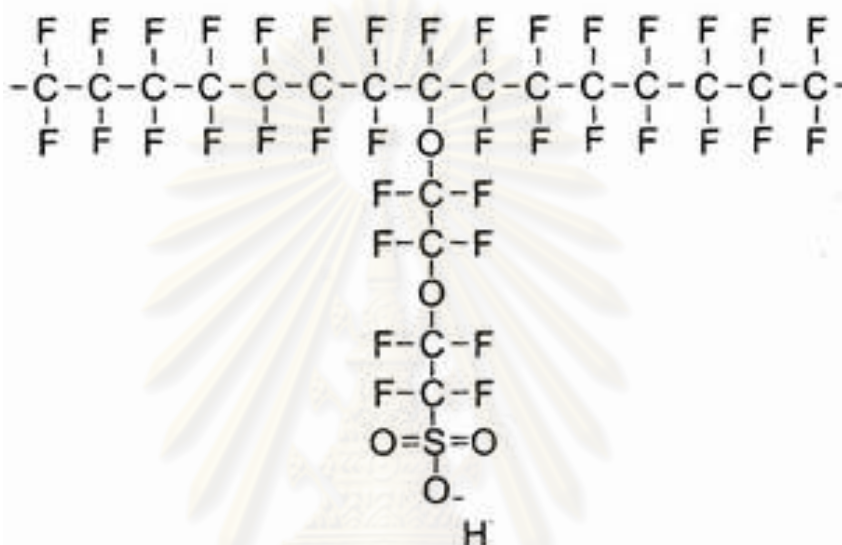
### 2.3.2 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane) [9]

เป็นส่วนที่มีความสำคัญเพราะเป็นบริเวณที่มีการเคลื่อนที่ของไอออนชนิดต่างๆ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มจะมีลักษณะเหมือนแผ่นพลาสติกใส ภายในจะประกอบไปด้วยโครงร่างของพอลิเมอร์ โดยจะมีประจุที่เคลื่อนที่อยู่ในสารละลายภายในช่องว่างในโครงร่างแห ในขณะที่ประจุตรงข้ามจะถูกยึดติดอยู่ตามโครงร่างแหหรืออาจเปรียบเทียบกับฟองน้ำที่มีประจุติดอยู่ตามเนื้อฟองน้ำและมีประจุตรงข้ามอยู่ในรูพรุนของฟองน้ำ และจะเห็นได้ว่า



ประจุที่เคลื่อนที่อยู่ในสารละลายในร่างแหเหล่านี้สามารถแลกเปลี่ยนกับประจุชนิดเดียวกันที่อยู่ในสารละลายที่อยู่ภายนอกร่างแหได้โดยอาศัยกระบวนการแพร่ (Diffusion process) แบบผันกลับได้ (Reversible) เพื่อให้สามารถเคลื่อนที่เข้าและออกร่างแหได้

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยน โพรตอนมีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือฟลูออโรเอทิลีน (Fluoroethylene) ซึ่งโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทิลีน [9]

จากโครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีนจะเห็นว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอน ซึ่งความแข็งแรงของพันธะดังกล่าวทำให้พอลิเมอร์มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่าโมเลกุลของกรดซัลโฟนิกที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่  $\text{SO}_3^-$  ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่ดูดซับน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ซัลโฟเนตกับโปรตอนอ่อน จึงทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ในเยื่อแผ่นได้

นอกจากเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุจะแบ่งตามชนิดของประจุแล้ว ยังสามารถแบ่งเป็นแบบเอกพันธ์ (Homogeneous) และแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) โดยเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุแบบเอกพันธ์จะมีเฉพาะเนื้อเรซิน (Resin) ยึดกันเป็นแผ่นบาง หรืออาจจะมีใยสังเคราะห์เสริมความแข็งแรงทำให้สามารถนำประจุได้ดีกว่าแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งเตรียมโดยการยึดเม็ดเรซินเข้าด้วยกันให้เป็นแผ่นด้วยพอลิเมอร์เฉื่อย (Inert polymer) เพื่อความแข็งแรง อย่างไรก็ตามในปัจจุบันนี้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุแบบเอกพันธ์ได้รับความนิยมมากกว่าเพราะความแข็งแรงและความทนทาน



เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ควรมีสมบัติดังนี้

1. สามารถนำประจุได้ดี (High ionic conductivity)
2. มีมวลโมเลกุลสูงหรือเป็นพอลิเมอร์สายยาว เพราะจะทำให้ละลายน้ำได้ยาก และทนทานต่อสารเคมีได้ดี ซึ่งจะช่วยให้อายุการใช้งานของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนได้
3. การถ่ายโอนน้ำควรจะทำให้ได้น้อย เพื่อป้องกันไม่ให้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุด้านใดด้านหนึ่งแห้งเกินไป การที่แผ่นแลกเปลี่ยนประจุแห้งจะส่งผลทำให้การนำประจุลดลง หรือไม่ก็อาจเกิดการเปลี่ยนรูปร่างจนทำให้ผิวสัมผัสระหว่างแผ่นแลกเปลี่ยนประจุกับขั้วไฟฟ้าลดลง และหากปล่อยให้แห้งมากเกินไป ก็อาจทำให้เกิดแก๊สเชื้อเพลิงเข้าทำปฏิกิริยากันโดยตรงได้
4. ยอมให้น้ำแพร่ผ่านข้ามเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุได้ดี เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในแผ่นแลกเปลี่ยนประจุ และเพื่อป้องกันไม่ให้แผ่นแลกเปลี่ยนประจุแห้ง
5. ยอมให้แก๊สซึมผ่านได้น้อย หรือไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่านเลย เพราะจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น และจะช่วยป้องกันการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์
6. ดูดซับน้ำในปริมาณที่เหมาะสม โดยแผ่นแลกเปลี่ยนประจุสามารถขับน้ำออกจากแผ่นได้เมื่อมีปริมาณน้ำมาก และดูดซับเก็บไว้ภายในได้เมื่อมีปริมาณน้ำภายในแผ่นน้อย
7. มีความแข็งแรง และสามารถรับแรงได้พอสมควร
8. ผิวหน้าที่เป็นบริเวณแลกเปลี่ยนประจุต้องเรียบพอที่จะให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนกับขั้วไฟฟ้ามากมีพื้นที่มากๆ

### 2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

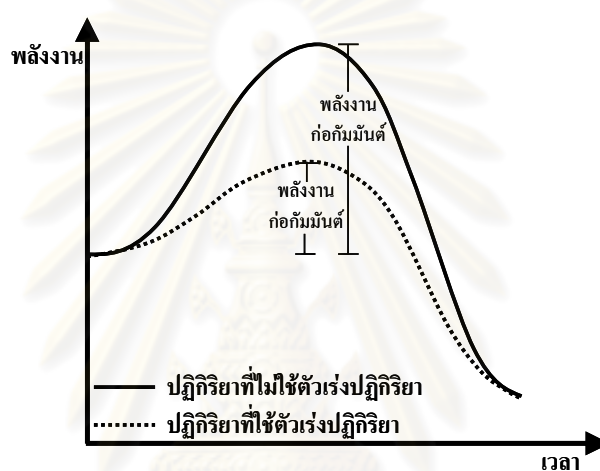
หน้าที่หลักของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ทำหน้าที่ดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ในที่นี้จะหมายถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยส่วนใหญ่แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มจะเป็นผงแพลทินัมเคลือบอยู่บนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากแพลทินัมมีความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีมาก ทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนแตกออกเป็นอะตอมเกาะอยู่ที่ผิวของโลหะ ซึ่งอะตอมของไฮโดรเจนนี้จะว่องไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยามากกว่าโมเลกุลของไฮโดรเจน และการใช้แพลทินัมแบบผงละเอียดนั้นจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว ส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งโดย

ปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ลจะทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้โลหะชนิดอื่นๆ[10]

### 2.3.3.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mechanism of catalysis) [11]

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา นั่นคือทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาไปในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ และเมื่อเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยลงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 เส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

### 2.3.3.2 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Classification of catalytic) [11]

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถจำแนกได้ 3 ชนิดโดยพิจารณาจากสถานะ (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างกับสารตั้งต้น หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส ของเหลว หรือแก๊สอยู่ร่วมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชั้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) เท่านั้น

3. เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเพาะ (Specific catalyst) นั่นคือจะเร่งปฏิกิริยาได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น

### 2.3.3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาด และปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ และระดับการกระจายตัวของโลหะในกรณีที่มีการฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีรูพรุนมากขึ้น โดยสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากถึง 1,500 ตารางเมตรต่อกรัม อย่างไรก็ตามมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่สามารถพัฒนาให้มีรูพรุนได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous solids) วิธีการเพิ่มพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำได้โดยการบดของแข็งที่ไม่มีรูพรุนนั้นให้มีขนาดเล็กลงและฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (Supporter) เพื่อทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเหล่านั้น

#### 2.3.3.3.1 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะขึ้นกับขนาดและลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิว โดยพื้นผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก จะเรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) แต่ในความเป็นจริงแล้วอนุภาคของแข็งมักจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ บางอนุภาคก็มีลักษณะที่ไม่เป็นทรงกลม หรืออาจจะมีรูพรุนอยู่ภายใน ดังนั้นการหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method) โดยวิธีแรกเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับของโมเลกุล (หรืออะตอม) ของแก๊สที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับ โดยทั่วไปนิยมเรียกวิธีการหาพื้นที่ผิวแบบนี้ว่า วิธี BET (Brunauer Emmett Teller method) ส่วนวิธีที่สองเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้ทำได้ง่ายแต่ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่ากับวิธีการดูดซับ

### 2.3.3.3.2 ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง

ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถหาได้โดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes Principle) (อ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM C 373)[12] โดยการต้มตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักในขณะแช่อยู่ในของเหลว เช่น น้ำ หลังจากให้อากาศภายในรูพรุนถูกแทนที่ด้วยของเหลวแล้วตัวอย่างจะถูกทำให้แห้งเฉพาะที่ผิว (Superficially dried) และนำไปชั่งน้ำหนักเมื่อหารน้ำหนักส่วนที่เพิ่มขึ้นด้วยความหนาแน่นของของเหลวนั้นก็จะทราบปริมาตรของรูพรุน และวิธีการหาปริมาตรช่องว่างอีกวิธีหนึ่งคือ วิธีฮีเลียม-ปรอท (Helium-mercury method) ซึ่งวิธีการนี้จะวัดปริมาตรของฮีเลียมซึ่งถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะนำเอาฮีเลียมออกจากระบบ และวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอีกครั้ง เนื่องจากปรอทจะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะบรรยากาศได้ ในขณะที่ฮีเลียมสามารถแพร่เข้าไปได้ ดังนั้นปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้นั้นจะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรในส่วนที่เป็นของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างระหว่างปริมาตรทั้งสองจะเท่ากับปริมาตรของช่องว่างหรือรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ (2.19)

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.19)$$

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

### 2.3.3.3.3 การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ

โดยปกติแล้วประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนเท่านั้นแต่จะขึ้นอยู่กับรัศมีของรูพรุนด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องการทราบการกระจายตัวของขนาดรูพรุนตามขนาดของรูพรุนต่างๆ ซึ่งเป็นเรื่องที่ยากเพราะว่าช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและโดยปกติมักจะเชื่อมต่อกันประเภทของรูพรุนบนตัวรองรับขนาดของรูพรุนสามารถแบ่งออกได้ดังนี้

1. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้จะมีผลทำให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านจากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว เรียก รูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร นี้ว่า Macropore

2. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร เรียกว่า Mesopores
3. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร เรียกว่า Micropores
4. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร ซึ่งจะมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของสารเรียกรูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ว่า Sub-micropores

สำหรับการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้โดยมีวิธีการวัดทั้งหมด 2 วิธี ดังนี้

1. วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ซึ่งหลักการของวิธีนี้คือ เนื่องจากปรอทมีแรงตึงผิวมากจึงไม่ทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปียก ดังนั้นถ้าต้องการที่จะทำให้ปรอทไหลเข้าสู่ภายในของรูพรุนได้จะต้องใช้ความดันในการอัด ซึ่งความดันที่ต้องใช้นี้จะขึ้นอยู่กับขนาดรัศมีของรูพรุน ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กก็จะต้องใช้แรงดันมาก ในขณะที่ รูพรุนขนาดใหญ่จะใช้ความดันน้อยกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากแรงตึงผิวของปรอทซึ่งแรงในส่วนนี้จะต้านทานการไหลของปรอทเข้าสู่รูพรุน
2. วิธีการคายไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) โดยวิธีนี้มีหลักการ คือ ทำการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำอย่างต่อเนื่องจากความดันต่ำ จนกระทั่งความดันสูงขึ้นเรื่อยๆ โมเลกุลของไนโตรเจนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวโดยการเรียงซ้อนกันมากขึ้น จนกระทั่งเต็มรูพรุน และเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนภายในรูพรุน เมื่อรูพรุนทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบรรจุด้วยไนโตรเจนที่ควบแน่นแล้ว จะค่อย ๆ ลดความดันลงเป็นช่วงๆ ทำให้ไนโตรเจนเกิดการระเหย โดยไนโตรเจนจะเริ่มระเหยออกจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่สุดก่อน และตามด้วยการระเหยจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กลงมาด้วยเหตุนี้ และวัดการคายไนโตรเจนที่อัตราส่วนความดันไอค่าต่างๆ ซึ่งทำให้สามารถทราบค่าปริมาตรของรูพรุนที่รัศมีต่าง ๆ นั้นได้

#### 2.3.3.3.4 ระดับการกระจายตัวของโลหะ

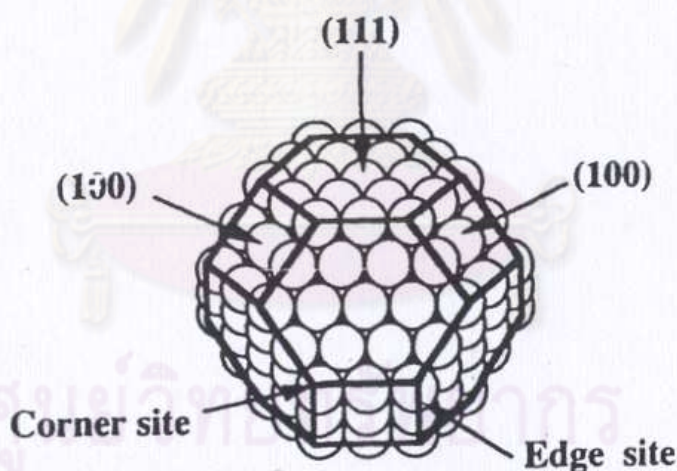
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ไม่เพียงแต่จำนวนพื้นที่ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลทำให้อะตอมที่ส่วนมุม (Corner) และขอบ (Edge) ของอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังอาจเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือก (Selectivity) ของ



ปฏิกิริยาเนื่องจากผลของอันตกริยา (Interaction) ระหว่างโลหะและตัวรองรับนั้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะฉาบบนตัวรองรับ ส่วนใหญ่มักจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร ดังนั้นวิธีที่เหมาะสมในการหาระดับการกระจายตัวคือ วิธีการดูดซับแก๊ส โดยวิธีนี้เป็นวิธีหาระดับการกระจายตัวของโลหะ โดยการวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับและให้ 1 อะตอมที่พื้นที่ผิวโลหะสามารถดูดซับโมเลกุล (อะตอม) ของแก๊สได้ 1 โมเลกุล (อะตอม)

### 2.3.3.3.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

เนื่องจากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนนั้นจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Structure-sensitive reaction) สำหรับโครงสร้างของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนคือโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอล (Cubo-octahedral structure, COS) ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวจะประกอบไปด้วยแพลทินัมที่มีระนาบผลึก (Crystallographic faces) แบบ [111] จำนวน 8 ระนาบ และแบบ [100] จำนวน 6 ระนาบ ซึ่งแต่ละระนาบจะถูกเชื่อมเข้าด้วยกันโดยอะตอมที่อยู่บริเวณมุมและขอบดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ลักษณะโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอลของแพลทินัม[10]

ซึ่งลักษณะการกระจายตัวของระนาบผลึกสามารถแสดงได้ 2 วิธีคือ

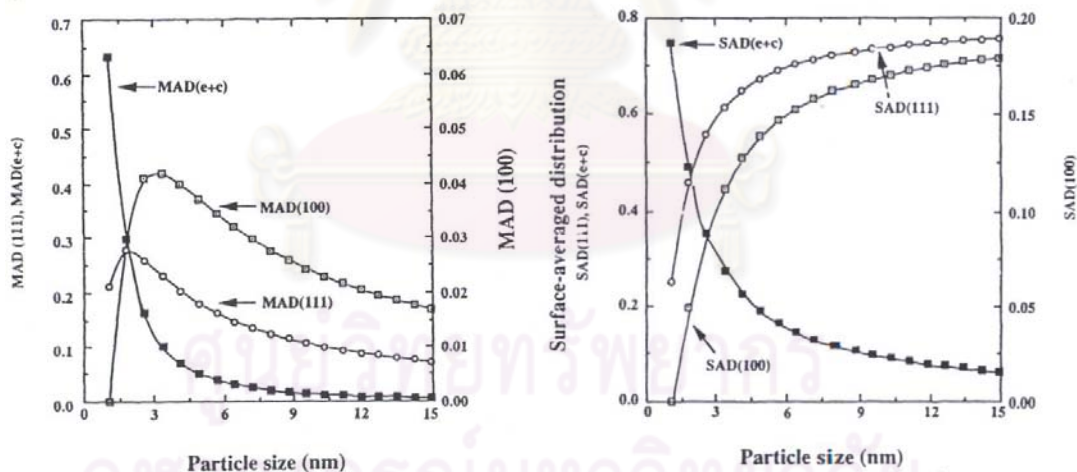
1. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายใน (Mass-averaged distribution, MAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.20) โดยที่  $N(t)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมภายในอนุภาค และ  $N(100)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่มีระนาบเป็นแบบ [100]

$$MAD(100) = \frac{N(100)}{N(t)} \quad (2.20)$$

2. การกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมที่พื้นผิว (Surface-averaged distribution, SAD) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.21) โดยที่  $N(s)$  จะแสดงถึงจำนวนอะตอมที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนั้นเอง

$$SAD(100) = \frac{N(100)}{N(s)} \quad (2.21)$$

จากกราฟการกระจายตัวเปรียบเทียบกับจำนวนอะตอมภายในและการกระจายตัวเปรียบเทียบกับอะตอมที่พื้นผิวดังแสดงในรูปที่ 2.8(ก) และ 2.8(ข) ตามลำดับ จะพบว่าอนุภาคของแพลทินัมที่มีขนาด 2 ถึง 3 นาโนเมตรจะประกอบไปด้วยอะตอมที่มีระนาบผลึกแบบ [111] และ [100] เป็นจำนวนมากหรือมีลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นแบบคิวโบออกตะฮีดรอลนั่นเอง ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าขนาดอนุภาคของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะอยู่ที่ 2–3 นาโนเมตร



รูปที่ 2.8 (ก) การกระจายตัวโดยมวลเฉลี่ย และ(ข) การกระจายตัวโดยพื้นผิวเฉลี่ย [10]

### 2.3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [13,14]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธีประกอบไปด้วยหลายขั้นตอน แต่สามารถแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลักคือ

1. การบรรจุสารตั้งต้นที่ว่องไว (Active precursor) ลงบนตัวรองรับ ซึ่งขั้นตอนนี้รวมไปถึงการดูดซับ (Adsorption) การแพร่ซึม (Impregnation) การทำให้แห้ง (Drying) และการตกตะกอน (Precipitation)
2. การกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ต้องการออกเพื่อให้เหลือแต่เพียงตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีสามารถอธิบายได้ดังนี้

- **วิธีการแพร่ซึม** สามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีย่อยได้แก่

1. วิธีอินซิเพียนเวทเนส (Incipient wetness) ซึ่งวิธีนี้เหมาะกับการใช้ตัวรองรับเป็นเม็ด (Palletized support) โดยวิธีนี้ปริมาณของสารละลายโลหะจะต้องคำนวณให้เพียงพอที่จะเติมให้เต็มพอดีกับรูพรุนของตัวรองรับ จากนั้นทำการระเหยไล่ตัวทำละลายออกจนหมด
2. วิธีอิมเพรกเนชันแบบเปียก (Wet impregnation) ซึ่งวิธีนี้เหมาะกับการใช้ตัวรองรับเป็นผง (Powdered supports) เนื่องจากวิธีนี้สามารถใช้สารละลายโลหะปริมาณมาก ๆ ได้ และขั้นตอนการกวนอย่างต่อเนื่องสามารถดำเนินการไปพร้อม ๆ กับขั้นตอนการทำให้แห้ง (Drying) และวิธีนี้สามารถทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของสารที่มีความว่องไวอยู่เป็นจำนวนมาก

- **วิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition)**

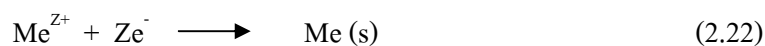
เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และประจุของโลหะในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในลักษณะของฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic reaction) ขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการพอกพูนโลหะควรมีลักษณะที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic surface) การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าอาจหมายถึงรวมถึงเทคนิคต่างๆ ในการเคลือบโลหะโดยสารละลายที่ปราศจากการใช้กระแสไฟฟ้า

- **วิธีการพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) [15]**

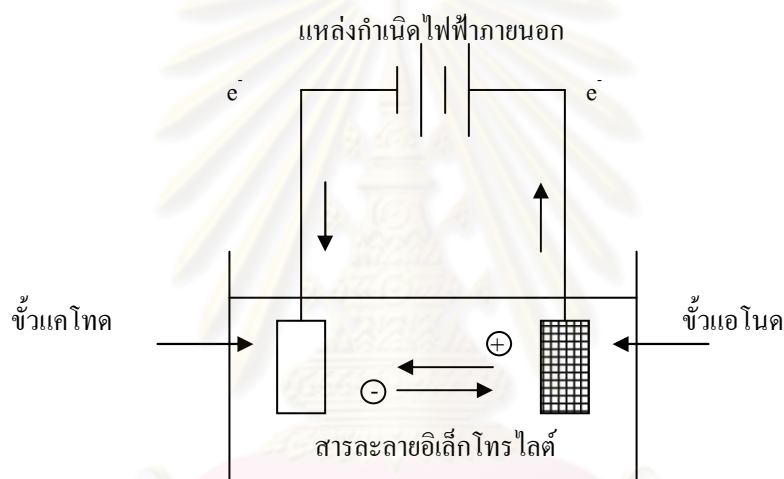
หลักการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งกระบวนการเคมีไฟฟ้า คือ กระบวนการใช้กระแสไฟฟ้าเพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี การเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาทางเคมี

เกิดขึ้นได้โดย การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่างขั้ว อิเล็กโทรด 2 ขั้วที่ต่อกับเครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกแสดงดังรูปที่ 2.9

ระหว่างการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปผ่านขั้วไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน – รีดักชันของไอออนที่แต่ละขั้ว โดยไอออนที่ทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดส์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทดดังสมการที่ (2.22)

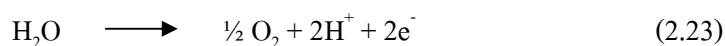


โดยที่ Me คือ โลหะ และ Z คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ร่วมในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 กระบวนการเคมีไฟฟ้า

เรียกขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือขั้วลบว่า “ขั้วแคโทด (Cathode)” ส่วนขั้วทางขวามือ ในรูปที่ 2.9 โมเลกุลหรือไอออนของสารรีดิวซ์ในสารละลายจะเกิดออกซิไดส์ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนออกสู่ระบบที่ขั้วแอโนด ถ้าใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากวัสดุเฉื่อย เช่น โลหะหายาก ได้แก่ แพลทินัม (Platinum, Pt) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการผลิตก๊าซออกซิเจนขึ้น แสดงดังสมการที่ (2.23)



เรียกขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือขั้วบวกว่า “ขั้วแอโนด (Anode)” ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ จากขั้วแอโนดผ่านสายไฟของแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้า ภายนอกสู่ขั้วแคโทด

● การควบคุมการทำงานของกระบวนการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า  
[15,16]

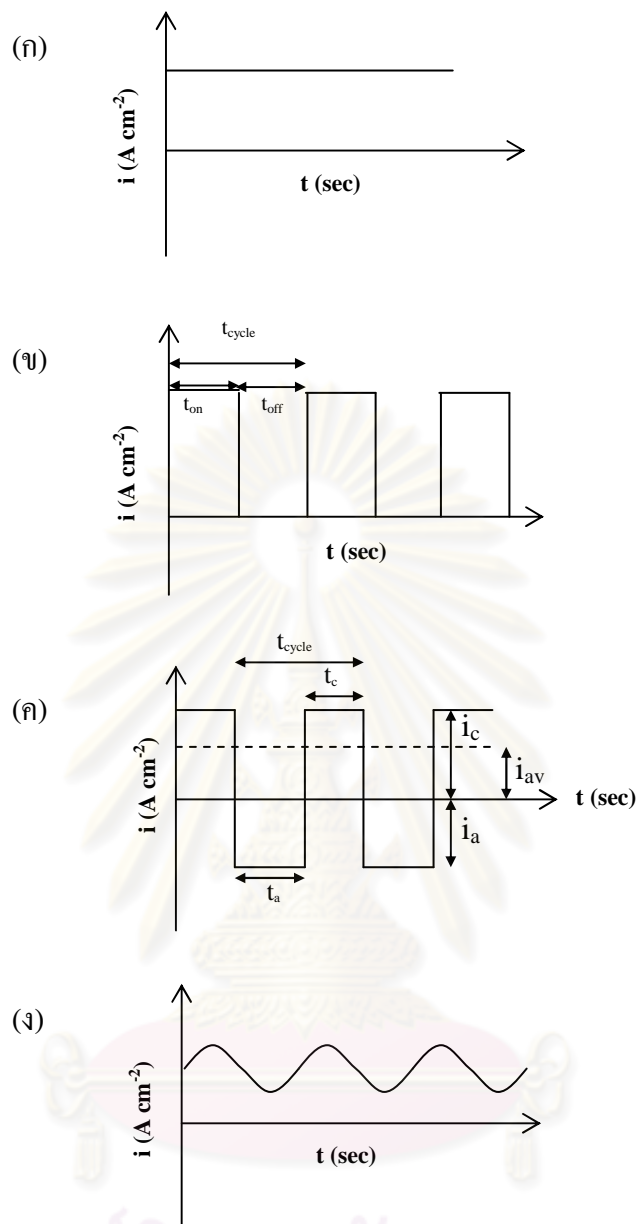
โดยทั่วไป การควบคุมกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าสามารถทำได้ 2 แบบ คือ

1. การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า (Controlled-potential method) เช่น การควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Potentiostatic mode) การควบคุมความต่างศักย์ให้เปลี่ยนแปลงแบบเป็นเส้นตรง (Linear potential sweep voltammetry) การควบคุมความต่างศักย์ให้เปลี่ยนแปลงแบบเป็นเส้นตรงแบบย้อนกลับ (Cyclic voltammetry) การควบคุมความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็นช่วง (Voltammetric pulse)
2. การทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้า (Controlled-Current) เช่น ควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ (Galvanostatic mode) ควบคุมกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (Galvanostatic pulse)

การควบคุมกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าทั้ง 2 แบบที่กล่าวมาข้างต้นสามารถนำไปใช้ในการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าได้หลายรูปแบบ โดยในที่นี้จะกล่าวถึงการพอกพูนโลหะโดยการควบคุมด้วยกระแสไฟฟ้า ดังนี้

- การให้กระแสไฟฟ้าคงที่ตลอดการพอกพูน (Direct current electrodeposition) แสดงดังรูปที่ 2.10(ก) ซึ่งถ้าสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่เปลี่ยนแปลง จะได้ผลการพอกพูนที่สม่ำเสมอ แต่ถ้าสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนแปลงไปจะทำให้ลักษณะของผิวเคลือบไม่สม่ำเสมอ การยึดเกาะไม่ดี
- การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง (Pulse current electrodeposition) เป็นการให้กระแสไฟฟ้าแบบให้และหยุดเป็นช่วงแสดงดังรูปที่ 2.10(ข) โดยการให้กระแสไฟฟ้าแบบนี้พบว่าพื้นที่ผิวการหุบมีการยึดเกาะที่ดีขึ้น แต่ลักษณะของพื้นผิวที่ได้ขึ้นกับช่วงระยะเวลาให้และหยุดกระแสไฟฟ้า นอกจากนั้นระหว่างการหยุดกระแสไฟฟ้าจะเป็นช่วงเวลาให้ออกอนของโลหะสามารถถ่ายเทจากสารละลาย (Bulk solution) มายังผิวหน้าของอิเล็กโทรดได้ ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถช่วยในการถ่ายโอนมวลสารในระบบ
- การให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม (Pulse reverse electrodeposition) คือให้กระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะสลับกับการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเพื่อให้มีการละลายโลหะส่วนเกินที่ถูกพอกพูนบางส่วนออก แสดงดังรูปที่ 2.10(ค) ซึ่งจะให้ผลการพอกพูนคล้ายกับการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง
- การให้กระแสไฟฟ้าแบบคลื่น (Symmetric sinusoidal pulses electrodeposition) ดังแสดงในรูปที่ 2.10(ง) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนให้เร็วและช้าเป็นจังหวะ





รูปที่ 2.10 รูปแบบกระแสไฟฟ้าในกระบวนการพอกพูน

ตัวแปรที่สามารถเปลี่ยนแปลงเพื่อควบคุมการพอกพูนแบบกระแสคงที่นั้น มีเพียงตัวแปรเดียว คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ในขณะที่การให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วงมีตัวแปรอิสระที่สามารถเปลี่ยนแปลงเพื่อควบคุมการพอกพูน คือ กระแสไฟฟ้าที่ใช้ ( $I_p$ ) เวลาที่ใช้ในการให้ ( $t_{on}$ ) และหยุดกระแสไฟฟ้า ( $t_{off}$ ) และตัวแปรที่ใช้ในการให้กระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (2.24)

$$\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (2.24)$$

$$f = \frac{1}{T} \quad (2.25)$$

$$T = t_{on} + t_{off} \quad (2.26)$$

เมื่อ  $\theta$  หรือ duty cycle คือ อัตราส่วนระหว่างระยะเวลาที่ให้กระแสไฟฟ้าต่อระยะเวลาทั้งหมดในหนึ่งรอบ (Duty cycle, %)

$t_{on}$  คือ ระยะเวลาที่ให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)

$t_{off}$  คือ ระยะเวลาที่หยุดให้กระแสไฟฟ้า (วินาที)

$T$  คือ ระยะเวลาทั้งหมดใน 1 รอบ (วินาที)

$f$  คือ ความถี่ (เฮิรตซ์)

โดยทั่วไปนิยมใช้ค่า duty cycle ประมาณร้อยละ 5 หรือมากกว่า และเวลาที่ให้กระแสไฟฟ้าจะมีค่าตั้งแต่ไมโครวินาทีถึงมิลลิวินาที สำหรับการพอกพูนแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงนั้น จะมีอัตราการพอกพูนโลหะเหมือนกับพอกพูนแบบกระแสไฟฟ้าคงที่โดยค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยเป็นไปตามสมการ (2.27) [16]

$$i_{avg} = \left(\frac{\theta}{100}\right)(i_p) = \left(\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}\right)(i_p) \quad (2.27)$$

เมื่อ  $i_{avg}$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ใช้ในการพอกพูน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

$i_p$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ในการพอกพูน (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

ในกรณีของการพอกพูนโดยใช้กระแสเป็นช่วงแบบตรงข้าม กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยเป็นไปตามสมการที่ (2.28)

$$i'_{avg} = \frac{i_c t_c - i_a t_a}{t_c + t_a} \quad (2.28)$$

|       |   |
|-------|---|
| 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 ( $\theta'$ ) เป็นไปตามสมการที่ (2.29)                     |

$$\theta' = \frac{t_c}{t_c + t_a} \quad (2.29)$$

ข้อดีของการใช้กระแสเป็นช่วงและกระแสเป็นช่วงแบบตรงข้าม[16] คือ

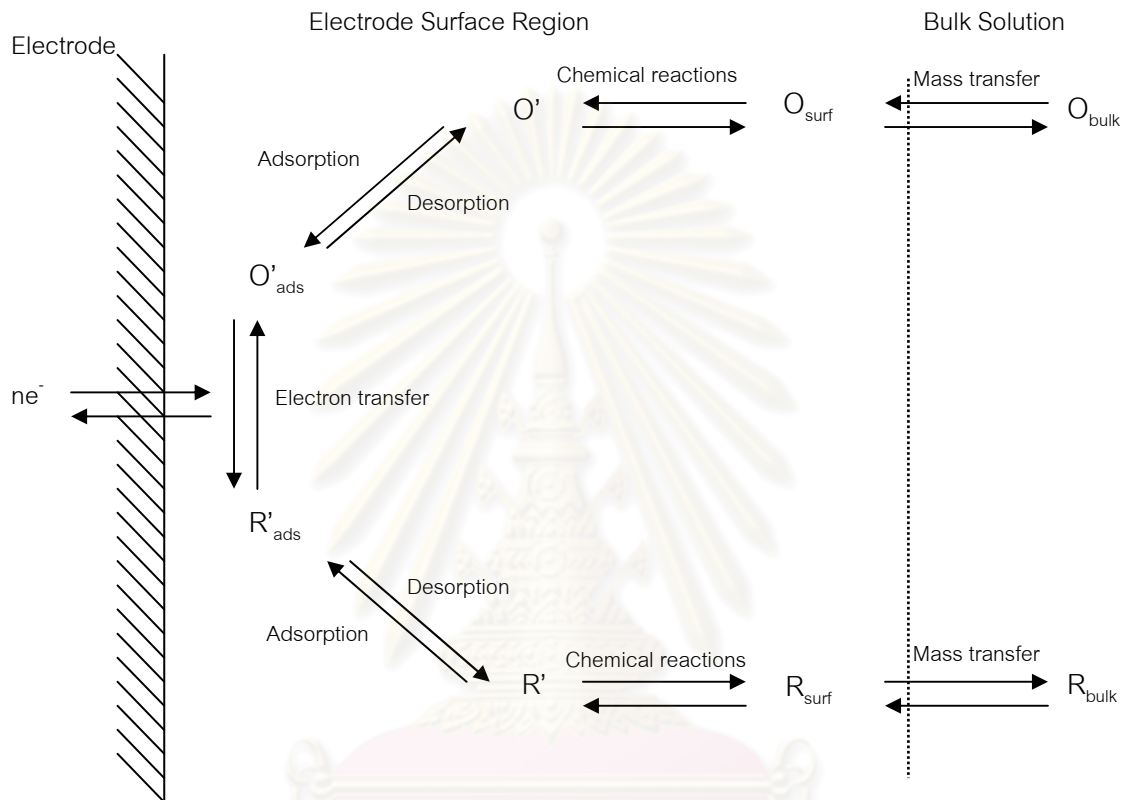
1. การพอกพูนโดยใช้กระแสเป็นช่วงค่ากระแสจำกัด (Limiting current density) จะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเกิดการเติมเต็มประจุของโลหะเข้าสู่ชั้นการแพร่ (Diffusion layer) ระหว่างการหยุดให้กระแส ในขณะที่การใช้กระแสเป็นช่วงแบบตรงข้ามจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง
2. การควบคุมสมบัติของโลหะเช่น องค์ประกอบ โครงสร้าง รูพรุน และปริมาณก๊าซไฮโดรเจน สามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรที่กล่าวไปข้างต้น
3. การพอกพูนโดยใช้กระแสเป็นช่วงแบบตรงข้าม เมื่อเกิดการผันกลับของกระแสไฟฟ้าจะช่วยลดความหนาแน่นของชั้นโลหะที่เกิดขึ้นเมื่อใช้กระแสไฟฟ้าสูงได้ และช่วยไม่ให้เกิดการพอกพูนลงไปในรูพรุนของตัวรองรับ

ข้อเสียของการใช้กระแสเป็นช่วงและกระแสเป็นช่วงแบบตรงข้าม[16] คือ

1. ค่าใช้จ่ายสำหรับอุปกรณ์ที่ใช้ในการพอกพูนแบบกระแสเป็นช่วงจะสูงกว่าการพอกพูนแบบกระแสคงที่ เนื่องจากมีความซับซ้อนมากกว่า
2. เทคโนโลยีนี้ต้องการความคิดและการวางแผนล่วงหน้าอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้ได้ผลที่ดีที่สุด

- การถ่ายโอนมวลสารและการเกิดปฏิกิริยาเคมี[17]

นอกจากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าดังสมการ  $Ox^+ + ne^- \leftrightarrow Red$  การเกิดปฏิกิริยาโดยรวมประกอบด้วยการถ่ายโอนมวลสารจากสารละลาย (Bulk solution) ไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า อีกด้วยแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย [17]

การถ่ายโอนมวลสารเป็นถ่ายโอนไอออนตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ในสารละลายสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าการถ่ายโอนมวลสารในสารละลายประกอบไปด้วย 3 กลไกด้วยกันคือ การแพร่ (diffusion) การพา(convection) และไมเกรชัน(migration) โดยสามารถอธิบายแต่ละกระบวนการได้ดังนี้

- การแพร่ (Diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นของสารละลาย อัตราเร็วในการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้น (concentration gradient)

- การพา (Convection) ของไอออนหรือโมเลกุลเข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของสารละลายภายในระบบ
- ไมเกรชัน (Migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลายนั้นซึ่งแตกต่างจากระบบอื่นที่อนุภาคไม่มีประจุ (ไม่เป็นไอออน) โดยไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าขั้วแคโทดและไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของอนุภาคเข้าหาหรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีผลให้การไหลของกระแสในวงจรนั้นเพิ่มขึ้นหรือลดลงไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีไอออนที่มีประจุเท่ากันจำนวนมากอยู่รวมกันจะเกิดการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน ทำให้มีการสูญเสียกระแสส่วนหนึ่งไปในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

● จลนพลศาสตร์ที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode kinetics)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า เป็นอัตราส่วนโดยตรงกับกระแสไฟฟ้า ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) ดังสมการ (2.30)

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (2.30)$$

$$\frac{Q}{nF} = N \quad (2.31)$$

$$v = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (2.32)$$

- 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 จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา
  - $N$  คือ ความหนาแน่นของจำนวนโมลของสาร (โมลต่อตารางเซนติเมตร)



การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะซับซ้อนกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพราะปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาเกิดที่พื้นที่ระหว่างผิวของขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับการถ่ายโอนมวลสารสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และผลของพื้นที่ผิวอาจส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในหน่วยของโมลต่อวินาทีต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวแสดงดังสมการที่ (2.33)

$$v = \frac{i}{nF} \quad (2.33)$$

เมื่อ  $i$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

เมื่อให้กระแสไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่งเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะที่แคโทดปริมาณของโลหะที่เกิดปฏิกิริยานั้นสามารถหาค่าได้โดยกฎของฟาราเดย์ ซึ่งสามารถเขียนแสดงดังสมการที่ (2.34)

$$m = \frac{sMt}{nF} = \frac{sMQ}{nF} \quad (2.34)$$

เมื่อ  $m$  คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี (กรัม)

$s$  คือ จำนวนโมลของตัวออกซิไดส์ตามสมการเคมี

$M$  คือ มวลโมเลกุล (กรัมต่อกรัม โมล)

$I$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)

$t$  คือ เวลา (วินาที)

$Q$  คือ ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (คูลอมป์)

สมการดังกล่าวจะใช้ได้เมื่อเป็นกระบวนการควบคุมค่ากระแสไฟฟ้าให้คงที่ แต่ในกรณีที่กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองไม่คงที่ ต้องหาค่าประจุไฟฟ้าโดยประมาณตลอดการทดลองดังสมการ (2.35)

$$Q = \int_0^t Idt \quad (2.35)$$

มวลของสารที่คำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีหมายความว่า กระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่ให้แก่ระบบถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ

ไอออนโลหะทั้งหมด ในทางปฏิบัติปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบไม่ได้ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการทั้งหมด เนื่องจากสูญเสียไปในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อาทิเช่น การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการวัดประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current Efficiency,  $\phi_c$ ) แสดงดังสมการที่ (2.36)

$$\phi_c = \frac{\text{Actual Mass}}{\text{Theoretical Mass}} \quad (2.36)$$

ส่วนความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวออกซิไดส์ในสารละลาย ขึ้นอยู่กับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารละลายและผิวหน้าของขั้วแคโทด ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา ( $K_{\text{rxn}}$ ) และความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ โดยที่ตัวแปรทั้งสองต่างก็ขึ้นกับค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทด ( $\Delta E^\circ_{\text{rxn}}$ ) ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยสมการของเนิร์นสต์ (Nernst's equation) ดังสมการที่ (2.37)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (2.37)$$

|       |              |     |  |
|-------|--------------|-----|--|
| เมื่อ | $E$          | คือ | ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ณ สถานะใด ๆ (โวลต์) |
|       | $E^0$        | คือ | ค่าความต่างศักย์มาตรฐานระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด (โวลต์)      |
|       | $R$          | คือ | ค่าคงที่ของแก๊สเท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลต่อเคลวิน)                |
|       | $T$          | คือ | อุณหภูมิ (เคลวิน)  |
|       | $n$          | คือ | จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา                        |
|       | $F$          | คือ | ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96485 (คูลอมบ์ต่อโมล)                 |
|       | $[ox],[red]$ | คือ | ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ตามลำดับ (โมลต่อลิตร)     |

### 2.3.4 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate) เป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับหน่วยชั้นเซลล์เชื้อเพลิง (Stack cell) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ และเป็นช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) ช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส การระบายความร้อน และการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา ช่องทางการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า โดยรูปแบบของช่องทางการไหลคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่

เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง รูปแบบที่นิยมใช้ได้แก่ Serpentine, Parallel และ Spiral เป็นต้น วัสดุที่นิยมนำมาผลิตเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสม โลหะ เป็นต้น

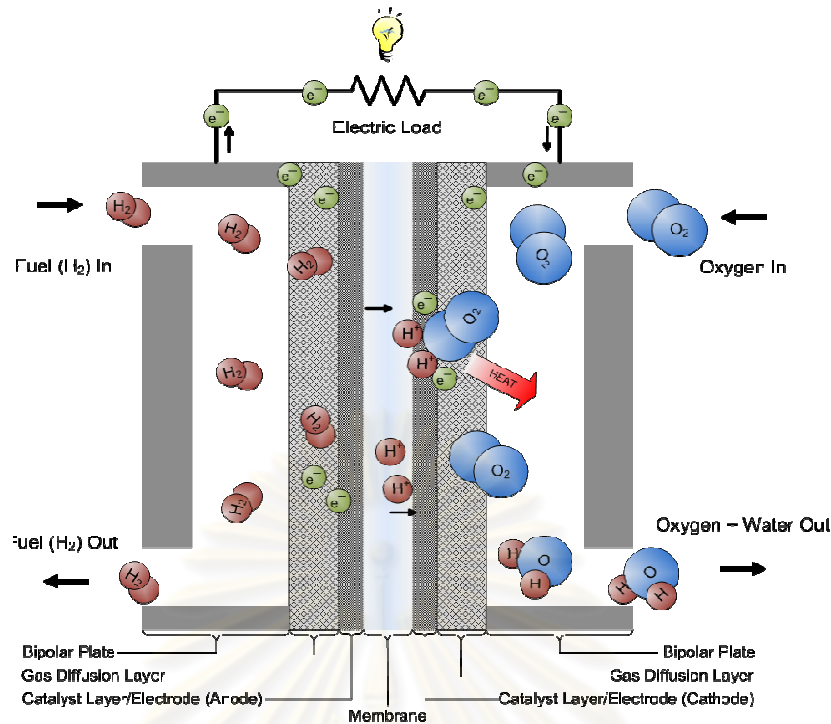
### 2.3.5 ตัวประสาน

ตัวประสาน (Seal) ทำขึ้นจากยางซิลิโคนมีหน้าที่เป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแอโนดให้ยึดติดกับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้า ทำนองเดียวกันยางซิลิโคนก็จะเป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแคโทดยึดติดกับหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้า

ในเซลล์เชื้อเพลิงแถวประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวหลายเซลล์ต่อกัน โดยมีแผ่นทำความเย็นอยู่ระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเป็นช่วง ๆ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวประกอบด้วยหน่วยประกอบเยื่อแผ่นและขั้วไฟฟ้าอยู่ตรงกลาง โดยมีตัวประสานประกอบทั้งสองด้านและมีแผ่นช่องทางการไหลประกอบอีกหนึ่งที่ปลายสุดของเซลล์เชื้อเพลิงแถวจะถูกประกบด้วยแผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) เป็นแผ่นสุดท้าย

## 2.4 หลักการทำงานและปฏิกิริยาพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ล

รูปที่ 2.12 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ โดยแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปในขั้วแอโนดโดยใช้ความดัน เมื่อแก๊สไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเกิดการแตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนดังสมการที่ (2.16) โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอก ส่วนโปรตอนนั้นจะผ่านช่องของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังขั้วแคโทด ซึ่งจะไปรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่รับมาจากวงจรภายนอก และอะตอมของแก๊สออกซิเจนซึ่งแตกตัวโดยการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นโมเลกุลของน้ำขึ้นมาดังสมการที่ (2.17) โดยการไหลของอิเล็กตรอนจะนำไปใช้เป็นไฟฟ้ากระแสตรงได้ เพื่อประโยชน์ในงานด้านต่างๆ ปฏิกิริยารวมเกิดขึ้นดังสมการที่ (2.18) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (Open Circuit Potential,  $E_{oc}$ ) ของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้ภาวะอุดมคติมีค่าเท่ากับ 1.23 โวลต์



รูปที่ 2.12 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [18]

## 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [19-21]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสเฟตเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้อุณหภูมิในการทำงานต่ำ ดังนั้นจึงส่งผลทำให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูง ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ช้าแคโทดจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาที่ช้าแอโนดถึงหนึ่งแสนเท่า ดังนั้นประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ช้าแคโทด

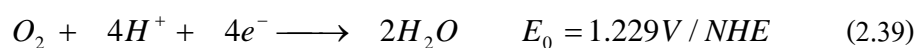
จลนพลศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันขึ้นอยู่กับตัวแปรในการทดลองหลายตัวแปร เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของสารพาประจุ การรีดักชันของออกซิเจนสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีทางคือ

1. วิธีทางการใช้ 4 อิเล็กตรอนโดยตรง (Direct 4-electron pathway) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยใช้วิธีทางนี้จะป็นขั้นตอนที่แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์กลายเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) หรือน้ำ ดังแสดงในสมการที่ (2.38) และ (2.39) ซึ่งขั้นตอนการเกิดการรีดิวซ์นี้อาจปรากฏสารตัวกลางเปอร์ออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว แต่สารตัวกลางนี้จะไม่เปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์อยู่ในสารละลาย

ในสารละลายแอลคาไลน์



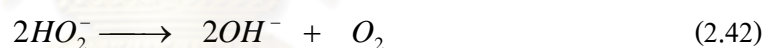
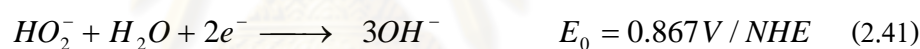
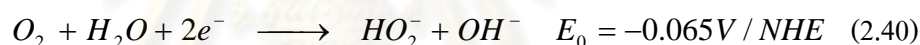
ในสารละลายกรด



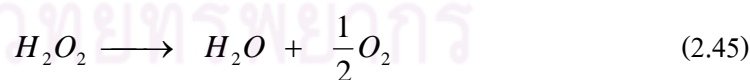
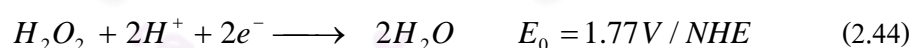
สำหรับวิธีทางนี้จะปรากฏขึ้นมากบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจำพวกโลหะมีตระกูลเช่น แพลทินัม แพลลาเดียม หรือ เงิน ออกไซด์ของโลหะ รวมไปถึงกลุ่มวงขนาดใหญ่ของโลหะทรานซิชัน (Transition-metal macrocycle) บางชนิดด้วย

2. วิธีทางเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) หรืออาจเรียกว่าวิธีทางสองอิเล็กตรอน (2-electron pathway) โดยจะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ในสารละลาย ซึ่งแสดงได้ดังสมการดังต่อไปนี้

ในสารละลายแอลคาไลน์



ในสารละลายกรด



โดยจะเริ่มจากการเปลี่ยนแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นเปอร์ออกไซด์ในสารละลายดังสมการที่ (2.40) และ (2.43) จากนั้นเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ (2.41) และ (2.44) เมื่อรวมสมการข้างต้นจะได้สมการการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ดังสมการที่ (2.42) และ (2.45) และวิธีทางนี้จะปรากฏขึ้นมากบนวัสดุที่เป็นคาร์บอนเกือบทุกชนิด ทอง พรอท ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันเกือบทุกชนิด นอกจากนี้ยังรวมไปถึงกลุ่มวงขนาดใหญ่ของโลหะทรานซิชันบางชนิด ทั้งนี้สารตัวกลางซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมีอยู่หลายชนิด จึงสามารถมีหลายกลไกในการเกิดปฏิกิริยา



เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลทำงานที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำมาก ดังนั้นปัญหาที่เกิดขึ้น คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนค่อนข้างช้า ในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยาทั้งทางฝั่งแคโทดและแอโนด โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะแปรผันตรงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนดังสมการที่ (2.46) จะเห็นว่าถ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้นจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สูงขึ้นด้วย

$$E_{\text{cell}} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - \frac{RT}{n_e F} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad (2.46)$$

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

จากตารางที่ 2.2 จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดเดียวกันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนประมาณ  $10^5$  เท่า[22] การที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมีค่าต่ำนั้นส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าโดยรวมของระบบต่ำลง และเมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนระหว่างโลหะผสมแพลทินัมและแพลทินัมบริสุทธิ์ดังแสดงในตารางที่ 2.2 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะผสมมีค่าสูงกว่าค่าดังกล่าวของแพลทินัมบริสุทธิ์เล็กน้อย ดังนั้นการใช้โลหะผสมในการเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงจึงได้รับความสนใจมากขึ้น นอกจากนี้การใช้โลหะผสมจะส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีต้นทุนในการผลิตต่ำลง

ตารางที่ 2.2 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ) [1]

| ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า  | โลหะ | $\log i_0$ | โลหะ  | $\log i_0$ |
|--|------|------------|-------|------------|
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$             | Pd   | 1          | W     | -1.9       |
|  | Pt   | 0.9        | Nb    | -2.8       |
|  | Ir   | 0.3        | Ti    | -4.2       |
|  | Ni   | -1.2       | Cd    | -6.6       |
|  | Au   | -1.4       | Pb    | -8         |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | Pt   | -7         | Pt-Cr | -6.01      |
|  | Ni   | -7.45      | Pt-Fe | -6.16      |
|  | Co   | -6.62      | Pt-Mn | -6.2       |
|  | Fe   | -9.68      | Pt-Co | -6.23      |
|  | Ir   | -10        | Pt-Ni | -6.31      |

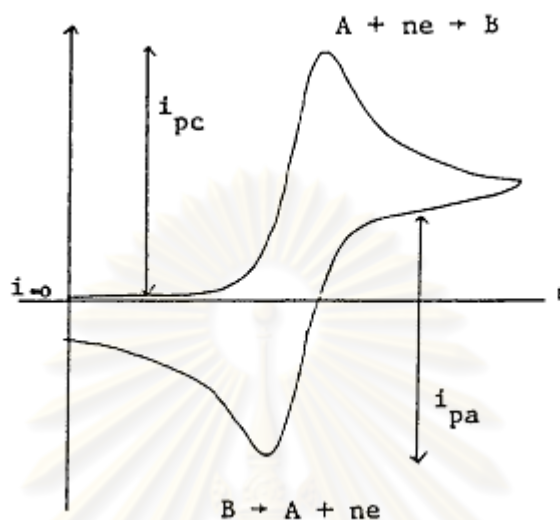
## 2.6 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

การวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจะใช้วิธีการวิเคราะห์ที่คล้ายกับการวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าทั่วไป โดยที่ในปัจจุบันมีวิธีการวิเคราะห์อยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีจะแสดงผลการวิเคราะห์ที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งมีวิธีต่าง ๆ ดังนี้

### 2.6.1 ไชคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่จะทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าแบบฟาราเดย์ (Faradaic current) ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ ในช่วงความต่างศักย์ที่กำหนด โดยการวัดค่าจะเริ่มจากที่ค่าความต่างศักย์เริ่มต้น จากนั้นจึงค่อยๆ เพิ่มขึ้นไปจนถึงค่าความต่างศักย์จำกัดที่กำหนดไว้ ซึ่งที่ความต่างศักย์นี้อาจเรียกได้ว่าเป็นความต่างศักย์สลับ (Switching potential) และที่จุดนี้การวัดค่าจะเริ่มไปในทางย้อนกลับ และค่าที่ได้จะเหมือนกับในช่วงแรกของการวัดค่าแต่อยู่ในทิศทางตรงกันข้าม ซึ่งข้อมูลที่ได้จะอยู่ในกราฟไชคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งในส่วนนี้จะหมายถึงในช่วงแรกของการวัดค่า หรือช่วงที่วัดไปข้างหน้ามีการเกิดสารตัวกลางขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นสารตัวกลางนี้จะถูกรีดิวซ์ในช่วงหลังของการวัดค่าหรือช่วงที่การวัดค่าย้อนกลับนั่นเอง ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้นิยมใช้กัน

อย่างแพร่หลายเพื่อที่จะวิเคราะห์ลักษณะเบื้องต้นของกระบวนการรีดอกซ์ เนื่องจากสามารถทำได้โดยง่าย นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ข้อมูลเกี่ยวกับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของระบบนั้นๆ ได้ด้วย

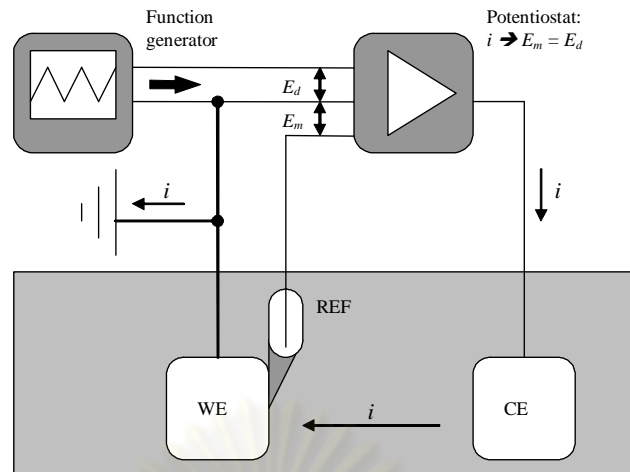


รูปที่ 2.13 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมทั่วไป [23]

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรีนี้ โดยทั่วไปแล้วจะใช้การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode method) ซึ่งระบบจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าต่างๆดังนี้

1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, REF) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบค่า ดังนั้นจึงต้องทราบค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง นอกจากนี้ยังต้องมีความเสถียร ค่าความต่างศักย์ต้องคงที่ไม่ว่าระบบจะเปลี่ยนแปลงไปมากน้อยเพียงใด
2. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษา โดยเป็นการวัดค่าความต่างศักย์หรือควบคุมเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
3. ขั้วไฟฟ้าสวนทาง (Counter electrode, CE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้วงจรไฟฟ้าเคมีสมบูรณ์ เพื่อให้มีการไหลของกระแสไฟฟ้าในระบบ

สำหรับการติดตั้งขั้วไฟฟ้านั้นแสดงอยู่ในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงวงจร Potentiostatic อย่างง่าย โดย WE CE และ REF แทนขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าสวนทาง และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของเซลล์เคมีไฟฟ้าตามลำดับ ขณะที่  $E_d$  คือศักย์ไฟฟ้าเพิ่มเติมที่ป้อนและ  $E_m$  คือศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อ Potentiostat ทำหน้าที่ปรับทั้งสองค่านี้ให้เท่ากัน [24]

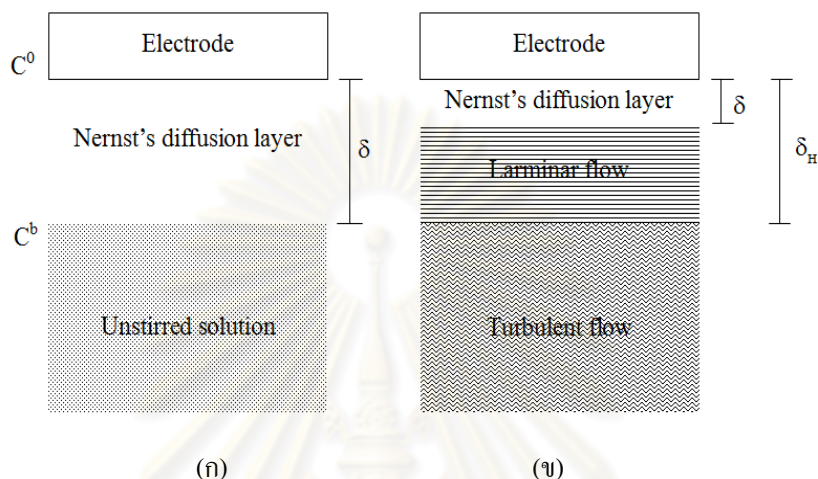
## 2.6.2 ไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี (Hydrodynamic voltammetry) [17]

ในปี 1958 Koutecky และ Levich ได้พัฒนาวิธีไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี โดยเสนอ ทฤษฎีแรกเกี่ยวกับกระบวนการจลนพลศาสตร์ที่ขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุน ความเข้าใจในหลักการของไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีต้องทราบหลักการของโวลแทมเมตรีที่ศึกษาในภาชนะนี้พร้อมกัน

การทดลองทางโวลแทมเมตรีในสารละลายหนึ่งนั้น การตอบสนองในรูปกระแสไฟฟ้าจะเกิดชั่วขณะแล้วลดลงอย่างรวดเร็วตามเวลา เมื่อค่ากระแสไฟฟ้ากลับไปเป็นค่าศูนย์ข้อมูลที่มีอยู่ก็หายไปเพื่อให้ข้อมูลยังคงอยู่หรือได้ข้อมูลมากขึ้นต้องผลัดกันให้กระบวนการรีดอกซ์เกิดอย่างต่อเนื่อง ซึ่งทำโดยการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ที่ทำในวิธีโวลแทมเมตรีแบบกวาดเชิงเส้นตรง และที่เป็นไปได้อีกวิธีคือ การส่งสารละลายใหม่ๆ ไปยังขั้วไฟฟ้าโดยใช้วิธีทางกายภาพซึ่งคำว่า “ไฮโดรไดนามิก” ใช้สำหรับอธิบายกระบวนการดังกล่าว

เทคนิคทางไฮโดรไดนามิกเกี่ยวข้องกับระบบที่ขั้วไฟฟ้ามีการเคลื่อนไหวหรือระบบที่สารละลายถูกผลัดกันให้ไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่อยู่นิ่ง ข้อดีของวิธีทางไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีคือ ความไวของการวิเคราะห์เพิ่มขึ้นเนื่องจากการขนส่งมวลสารภายในภาวะไฮโดรไดนามิกดีมากขึ้นทำให้สถานะคงตัวค่อนข้างเร็ว และวัดกระแสไฟฟ้าได้อย่างแม่นยำสูงที่สถานะคงตัวซึ่งการอัดประจุสองชั้น (double layer capacitance) จะไม่มีผลเกี่ยวข้องกับการวัด

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีคือ ในภาวะนิ่งไม่มีการกวนและควบคุมไม่ให้เกิดไมเกรชันโดยการใส่สารพาประจุเกือบหนูน การขนส่งมวลสารตัวอย่างจะเกิดเพียงแบบเดียวคือการแพร่ตามความแตกต่างของความเข้มข้นผ่านชั้นการแพร่ที่มีความหนา  $\delta$  ดังรูปที่ 2.15 (ก) จากความเข้มข้น  $C^b$  ในสารละลายไปยังพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่มีความเข้มข้น  $C^0$  จนถึงภาวะคงตัว



รูปที่ 2.15 แผนภาพรอยต่อสารละลายกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้า (ก) ในภาวะนิ่ง และ (ข) ในภาวะไฮโดรไดนามิก [17]

ในสารละลายที่กวนอย่างรวดเร็วการขนส่งมวลสารตัวอย่างเกิดจากการพา (Convection) และการแพร่ที่รอยต่อประสานระหว่างสารละลาย ขั้วไฟฟ้าแบบนี้มีความซับซ้อนมากกว่าขั้วไฟฟ้าในสารละลายนิ่ง ที่รอยต่อประกอบด้วยระบบการไหลสามระบบ คือ ระบบการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent flow region) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่แบบสุ่ม ระบบการไหลแบบราบเรียบ (Laminar layer) เป็นบริเวณที่สารละลายเคลื่อนที่มีระเบียบมากขึ้น หรือเรียกเป็นชั้นทรานซิชัน (Transition layer) และระบบสารละลายนิ่งแข็ง (Stagnant solution region) เป็นบริเวณที่สารละลายนิ่งและติดกับพื้นผิวขั้วไฟฟ้ามากที่สุด ซึ่งใกล้เคียงหรือเหมือนกับชั้นการแพร่ของเนินสต์ (Nerst's diffusion layer) ที่มีความหนา  $\delta$  เซนติเมตร ดังรูป 2.15 (ข)

ชั้นที่อยู่ชิดขั้วไฟฟ้ามากที่สุดจะอยู่นิ่งเพราะผลของความฝืดระหว่างพื้นผิวขั้วไฟฟ้ากับโมเลกุลของสารละลาย โดยทั่วไปชั้นนี้มีความหนาในช่วง  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-3}$  เซนติเมตร ชั้นนี้กับชั้นทรานซิชันบางครั้งรวม เรียกว่า “ชั้นไฮโดรไดนามิก” (Hydrodynamic layer) หรือ  $\delta_H$  ในสารละลายโดยทั่วไป  $\delta_H$  มีความหนาประมาณ 10 เท่าของ  $\delta$  ความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ในสารละลายนิ่งมีระยะทางมากกว่าในสารละลายที่มีการกวน พบว่าความหนาของชั้นการแพร่นี้ลดลง การตอบสนองของกระแสไฟฟ้ายิ่งสูงมากขึ้น



ในสารละลายที่ไม่มีการกวนที่ขั้วไฟฟ้าแบบนิ่ง จะเกิดการขนส่งแบบการแพร่เพียงอย่างเดียวและหมดไปตามเวลาของสารตัวอย่างที่เข้าไปในเนื้อสารละลาย ทำให้ผลที่ตามมาคือความแตกต่างของความเข้มข้นที่ข้ามผ่านชั้นนิ่งในสารละลายนี้มีค่าลดลง ส่วนสารละลายที่มีการกวนนั้นการแพร่เกิดเฉพาะในชั้นนิ่ง แต่ชั้นที่อยู่ห่างออกไปจากชั้นนิ่งสารจะถูกส่งมาอย่างต่อเนื่องโดยกระบวนการพา ดังนั้นการแพร่จึงถูกจำกัดโดยชั้นแคบๆ ของสารละลาย ซึ่งเวลาไม่มีผลในการขยายชั้นนี้เข้าไปในสารละลาย

ภายใต้ภาวะการกวนความแตกต่างของความเข้มข้นข้ามชั้นนิ่งนี้มีขนาดใหญ่มากทำให้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแพร่ข้ามผ่านชั้นนี้และหมดไป นอกจากนี้ชั้นการแพร่ชนิดไฮโดรไดนามิกเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและระบบทั้งหมดถึงภาวะคงตัวอย่างรวดเร็ว คือ เกิดกระแสไฟฟ้าที่ควบคุมโดยการแพร่อย่างรวดเร็ว

ปัญหาสำคัญของโวลแทมเมตรีที่มีการกวนสารละลายนั้นคือไม่มีการควบคุมกระบวนการไฮโดรไดนามิกที่เกิดจากการกวนภายนอก การควบคุมที่แม่นยำที่สุดทำได้โดยการใช้ขั้วไฟฟ้าจานหมุน (Rotating disk electrode, RDE) ซึ่งชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกของขั้วไฟฟ้าสามารถประมาณได้จากสมการ (2.47)

$$\delta_H = 1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/8} \quad (2.47)$$

|       |          |     |  |
|-------|----------|-----|--|
| เมื่อ | $D$      | คือ | ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) |
|       | $\omega$ | คือ | อัตราเร็วเชิงมุมของขั้วไฟฟ้า (เรเดียนต่อวินาที)  |
|       | $\nu$    | คือ | อัตราเร็วเชิงจลน์ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)      |

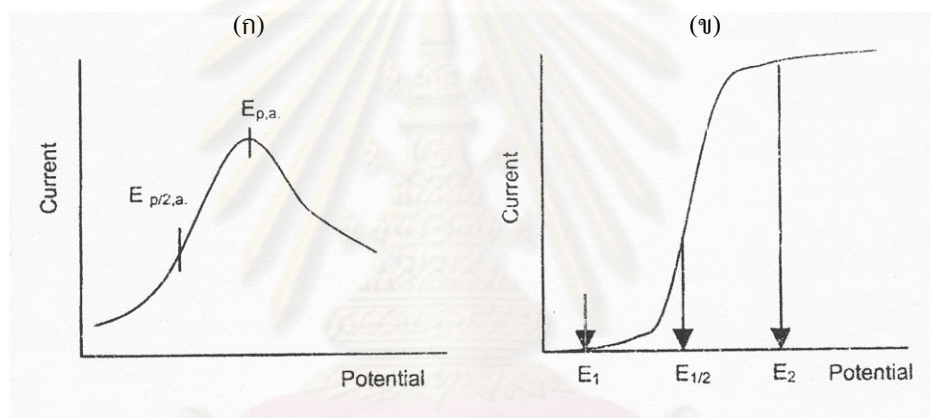
โดยเมื่อเพิ่มอัตราเร็วของการหมุน ชั้นการแพร่ไฮโดรไดนามิกยิ่งบางลงทำให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น เมื่อรวมผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัด (Limiting current density) จะได้สมการของเลวิช (Levich's equation) ซึ่งมีค่าดังสมการ (2.48)

$$i = 0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^b \quad (2.48)$$

|       |       |     |  |
|-------|-------|-----|--|
| เมื่อ | $i$   | คือ | ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) |
|       | $n$   | คือ | จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา          |
|       | $F$   | คือ | ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 คูลอมบ์ต่อโมล)        |
|       | $C^b$ | คือ | ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลิตร)              |

เมื่อเปรียบเทียบโวลแทมโมแกรมแบบสแกนเชิงเส้นตรงของระบบที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแบบนิ่ง ในรูปที่ 2.16 (ก) กับระบบที่ขั้วไฟฟ้าแบบหมุนในรูปที่ 2.16 (ข) กระแสไฟฟ้าที่เกิดที่ขั้วไฟฟ้าแบบหมุนจะสูงกว่าขั้วไฟฟ้าแบบนิ่ง เพราะเกิดการพาจากแรงทางกายภาพมากขึ้น ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามสมการของเลวิช และกระแสจะถึงการตอบสนองในสถานะคงตัวที่ไม่ขึ้นกับเวลาเป็นบริเวณที่ราบสูงสำหรับ RDE ซึ่งแตกต่างกับโวลแทมโมแกรมที่เป็นฟิสิกอดแหลมสำหรับขั้วไฟฟ้าแบบนิ่ง

การทำไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีในภาวะที่มีการกวาดแบบวิธีโวลแทมเมทรีแบบกวาดเชิงเส้นตรงและโวลแทมเมทรีแบบรอบ เมื่อบันทึกกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลาจะได้อกราฟรูปโค้งกลับเหมือนกันทั้งสองวิธี ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขีดจำกัดจะไปถึงที่ราบสูงไม่เกิดเป็นฟิสิกอดแหลมทั้งสองเทคนิค เพราะสารละลายที่อยู่ใกล้พื้นผิวขั้วไฟฟ้าไม่หมดไปโดยชั้นการแพร่ที่หนาขึ้นและสารตัวอย่างถูกส่งมายังพื้นผิวอย่างต่อเนื่องโดยแรงทางกายภาพของการพา



รูปที่ 2.16 โวลแทมโมแกรมของ (ก) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วไฟฟ้านิ่ง (ข) สแกนเชิงเส้นตรงที่ขั้วไฟฟ้าหมุน[17]

### 2.6.3 โพลาริเซชัน (Polarization) [2]

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้นๆ แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าลดลงไม่เท่ากับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีหรือที่ได้จากกระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะให้ค่าต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีประมาณ 1.229 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้กับวงจรภายนอกกับความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) การลดลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพลาริเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่

ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง ( $E_{cell}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.49)

$$E_{cell} = E_{cell,rev} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2.49)$$

เมื่อ  $E_{cell,rev}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าผันกลับได้ของเซลล์เมื่อเทียบขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)  
 $\eta_{act}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินจากปฏิกิริยาทางเคมีของทั้งขั้วแคโทดและแอโนด (โวลต์)  
 $\eta_{ohm}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความต้านทานที่ขั้วแอโนด (โวลต์)  
 $\eta_{conc}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความเข้มข้น (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์มาเขียนกราฟโพลาริเซชัน แสดงดังรูปที่ 2.17 จากรูปพบว่าที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าผันกลับได้ตามทฤษฎี โดยเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open-circuit potential) แต่จะมีค่าน้อยกว่าค่าทางทฤษฎีเนื่องจากเกิดการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (Reactant cross over) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเมมเบรน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น เมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามฝั่งไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน ก็เกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกันส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (Internal current) [2] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจนก็จะเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าลดลง

การเกิดโพลาริเซชันขณะที่มีการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงเกิดจากการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในรูปแบบต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาริเซชันได้ 3 ช่วง ดังรูปที่ 2.17

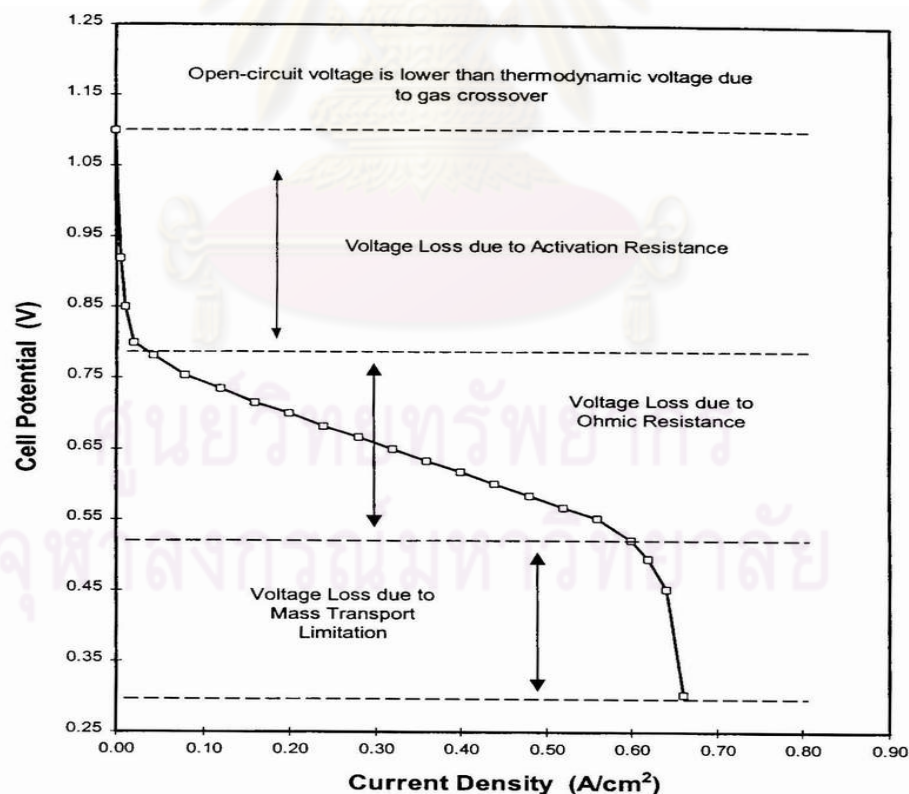
1. โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical polarization) หรือการสูญเสียจากการเกิดปฏิกิริยา (Activation losses) เป็นโพลาริเซชันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงเนื่องจากการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน ทั้งนี้ปัจจัยต่างๆ ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง หากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะส่งผลให้เกิดโพลาริเซชันในทางเคมีที่สูง การลดค่าโพลาริเซชันทางเคมีสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง หรือการเพิ่มความดัน

2. โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization) หรือความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic resistance) เกิดจากการต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนภายใน

เซลล์เชื้อเพลิง เช่น ความต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า และความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุ การลดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ทำได้โดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวสะสมกระแสไฟฟ้า ชั้นการแพร่และขั้วไฟฟ้าที่มีความต้านทานต่ำ นอกจากนี้การลดความหนาของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนประจุ และขั้วไฟฟ้าเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอนและอิเล็กตรอน ก็เป็นอีกหนทางในการลดความต้านทานโอห์มมิกได้เช่นกัน

3. โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization) หรือความต้านทานจากการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer resistance) เกิดจากเชื้อเพลิงถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลง เนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่างๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนินสต์

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงมาเขียนกราฟ จะทำให้ได้กราฟที่ชื่อว่า กราฟโพลาริเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.17

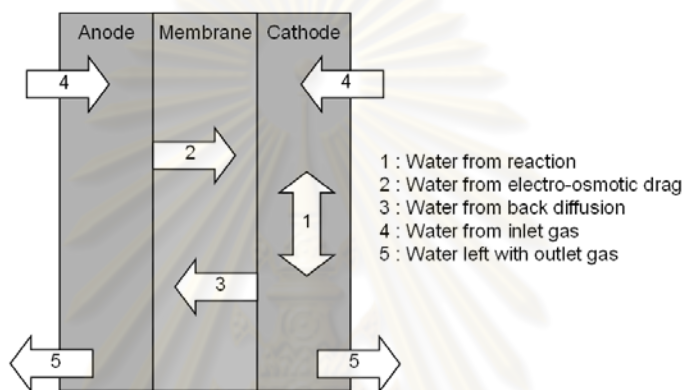


รูปที่ 2.17 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน [25]

## 2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์[2]

### 2.7.1 ปริมาณน้ำ [2,21]

ประสิทธิภาพในการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในเยื่อแผ่น โดยการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามถ้ามีปริมาณของน้ำมากเกินไปจะทำให้เกิดน้ำท่วม คือน้ำไปอุดตันรูพรุนของขั้วไฟฟ้า ทำให้แก๊สแพร่ผ่านเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง รูปที่ 2.18 แสดงทิศทางการเคลื่อนที่ของน้ำในเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2.18 ปรากฏการณ์ของน้ำที่เกิดขึ้นทุกกระบวนการในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์ [2]

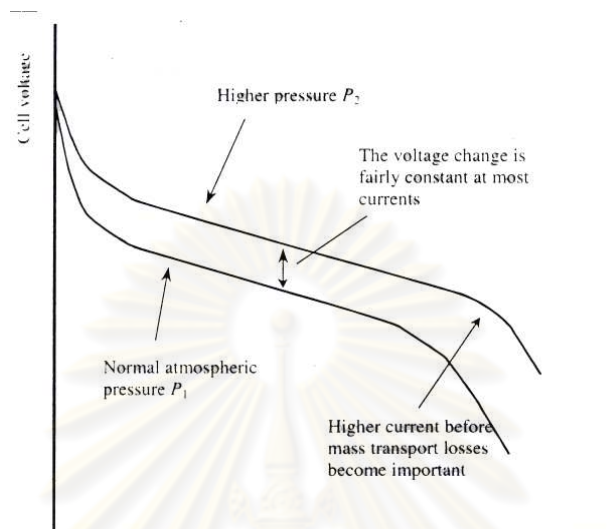
จากรูปจะเห็นว่าน้ำที่อยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดและจากกระบวนการให้ความชื้น (Humidification) ของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังมีปรากฏการณ์ที่น้ำถูกพาจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดหรือที่เรียกว่า Electro-osmotic drag ซึ่งเมื่อทำงานไปได้สักระยะหนึ่งก็จะทำให้ปริมาณน้ำที่ขั้วแคโทดมีสูงมากขึ้นจนเกิดการแพร่ย้อนกลับของน้ำจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด หรือที่เรียกว่า Back diffusion อย่างไรก็ตามการแพร่ของน้ำภายในเซลล์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความหนาของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และความสมดุลของปริมาณความชื้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง น้ำส่วนเกินภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกกำจัดออกจากเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยการระเหยและออกไปพร้อมกับสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

### 2.7.2 ความดันของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบ [2,4,9]

ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์ขนาดเล็กจะสามารถทำงานที่ความดันบรรยากาศ แต่ในเซลล์เชื้อเพลิงขนาดใหญ่ที่มีขนาด 10 กิโลวัตต์ หรือใหญ่กว่าอาจต้องใช้ความดันสูงในการทำงาน เนื่องจากความดันสูงจะทำให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินในการก่อกัมมันต์ (Activation



over voltage) ที่ขั้วแคโทด ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้ค่าแรงดันวงจรเปิดสูงขึ้นด้วย เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอิสระกิบส์ นอกจากนี้ยังทำให้ค่าโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 ผลกระทบของการเพิ่มความดันต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า[2]

การเพิ่มความดันแก๊สโดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สที่เป็นสารออกซิเดนต์จะมีผลทำให้ค่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่ามากขึ้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสมการที่ (2.50)

$$\Delta E_{cell} = \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{P''}{P'} \right) \quad (2.50)$$

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

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเซลล์ทำงานที่ความดันสูง ซึ่งโดยปกติมีค่าอยู่ในช่วง 300-500 กิโลปาสกาล ทั้งแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน แต่ในกรณีที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิเดนต์ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ความดันสูงจะช่วยลดปัญหาในการเกิด

โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้ เนื่องจากเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิแดนซ์จะทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนบริเวณขั้วไฟฟ้าลดลงเร็วกว่าการใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์เป็นสารออกซิแดนซ์ ทำให้ความแตกต่างของความดันระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทดมีค่าสูง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

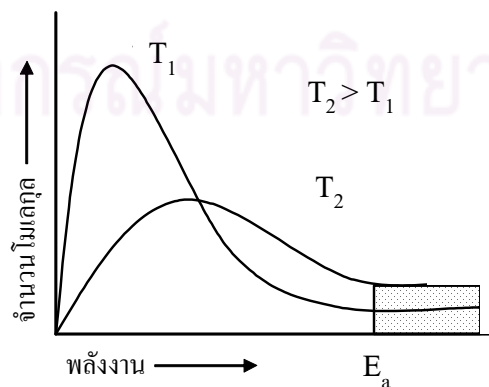
### 2.7.3 อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [9]

เมื่ออุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงค่าโพลาริเซชันทางเคมีจะลดลงเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะขึ้นกับค่าคงที่ของปฏิกิริยานั้น ๆ ตามสมการของอาร์เรเนียสซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.51)

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.51)$$

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

จากสมการจะเห็นว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาจะผันแปรตามอุณหภูมิ คือเมื่ออุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง แก๊สเชื้อเพลิงจะมีพลังงานจลน์ (Kinetic energy) สูง จึงเกิดการชนกันของโมเลกุลมากขึ้น ทำให้โมเลกุลมีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) แสดงดังรูปที่ 2.20 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงตามไปด้วยดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ดีขึ้น



รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวน โมเลกุลกับค่าพลังงานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป [11]

อย่างไรก็ดีถ้าอุณหภูมิการทำงานมีค่าสูงมากจนเกินไป โอกาสที่เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกทำลายหรือมีการสูญเสียน้ำออกไปจึงเป็นไปได้สูง ส่งผลให้ขาดความสมดุลของน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง และค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

## 2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Rajalakshmi N. และคณะ[26] ศึกษาการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสเป็นช่วง บนตัวรองรับกระดาษคาร์บอนซึ่งประกอบด้วยชั้นไม่ชอบน้ำต่อการเคลือบด้วยผงคาร์บอนและเพฟลอน จากนั้นทาสารละลายเนฟิออนเพื่อเพิ่มความชอบน้ำให้แก่ตัวรองรับ ขั้นตอนทั้งหมดนี้ทำไว้เพื่อลดปริมาณการใช้แพลทินัมและเพื่อสร้างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาระดับนาโนแล้วจึงนำไปทำการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง จากผลการทดสอบเพื่อหาค่าความต้านทานพบว่ามีความเพียง 0.00076 มิลลิโอห์มต่อตารางเซนติเมตร และยังพบว่าปริมาณแพลทินัมที่ใช้บนตัวรองรับคาร์บอนลดลงประมาณหกเท่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าทั่วไป คือขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีปริมาณแพลทินัมประมาณร้อยละ 3.5 ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าทั่วไปมีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 20 และจากการนำไปทดสอบสมรรถนะพบว่าให้ค่ากระแสไฟฟ้า 350 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ 0.6 โวลต์

Jingling Li และคณะ[27] ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสเป็นช่วง โดยพอกพูนอนุภาคแพลทินัมลงบนตัวรองรับ C-Nafion และศึกษาถึงผลการเติมโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) ลงในสารละลายที่ใช้พอกพูน ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงให้เห็นลักษณะของผลึกแพลทินัมและผลของการเติม PEG ที่เกิดขึ้นกับผลึกแพลทินัม โดยพบว่าขนาดของผลึกแพลทินัมที่พอกพูนได้เมื่อเติม PEG ลงในสารละลายที่นำไปพอกพูนจะมีขนาดเล็กลง คือมีค่าประมาณ 6.8 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับเม็ดแพลทินัมที่ได้จากสารละลายซึ่งไม่ได้เติม PEG ซึ่งมีค่าประมาณ 11.3 นาโนเมตร ในส่วนการวิเคราะห์หาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาทำโดยการหาพื้นที่ใต้กราฟของการคายซับไฮโดรเจนจากการทำ cyclic voltammetry ได้ค่าพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติม PEG (20.7 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม) น้อยกว่า พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม PEG (35.0 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)

Youngmi และคณะ[28] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม รูธเนียม โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีพื้นระของเนฟิออนอยู่ด้วย เพื่อเพิ่มพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาและลดต้นทุนการผลิต โดยองค์ประกอบของแพลทินัมและ รูธเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของรูธเนียมในสารละลาย จากการทดลองพบว่าขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีค่าอยู่ระหว่าง 3-4 นาโนเมตร โดยความเข้มข้นของแพลทินัม 20 มิลลิโมลต่อลิตร และความเข้มข้นของรูธเนียม

30 มิลลิโมลต่อลิตรในสารละลาย จะให้ค่าอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง Pt : Ru ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เป็น 1:1 ทั้งนี้จากการทดสอบสมรรถนะของเซลล์ประกอบเยื่อแผ่น ปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่เตรียมให้สมรรถนะและความทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยการพ่นตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนชั้นการแพร่ของแก๊ส

Martin และคณะ[29] ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า โดยอนุภาคโลหะแพลทินัมจะถูกพอกพูนลงบนตัวรองรับผงคาร์บอน โดยก่อนนำไปพอกพูนตัวรองรับจะถูกทำให้มีสภาพความชอบน้ำเพิ่มสูงขึ้นโดยการเติมสารละลายเนฟิออนลงไปเล็กน้อย จากภาพตัดขวางหลังการพอกพูนพบว่า ปริมาณของโลหะแพลทินัมที่พอกพูนได้บนตัวรองรับจะลดลงเมื่อวัดจากพื้นผิวเข้าสู่เนื้อใน เนื่องจากปริมาณแพลทินัมจะถูกจำกัดโดยการแพร่ของไอออน  $PtCl_6^{2-}$  ผ่านรูพรุนของตัวรองรับที่มีการทำสารละลายเนฟิออน และจากการทดสอบสมรรถนะของเซลล์ประกอบเยื่อแผ่นพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณแพลทินัมต่ำ (ต่ำกว่า 0.05 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) จะให้ค่ามวลจำเพาะ (mass specific activity) สูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณแพลทินัมสูง

ยูพา และคณะ[15] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า จากการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมสำหรับการพอกพูนแบบให้กระแสไฟฟ้าคงที่คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อนำภาวะที่ได้มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วง พบว่าการพอกพูนแบบให้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงจะให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 200 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (Duty cycle ร้อยละ 5) ความถี่ 1 เฮิร์ตซ์ เวลาในการให้และหยุดกระแสไฟฟ้า 0.05 และ 0.95 วินาที โดยอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ที่ได้คือ 88:12 ทั้งนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรที่ใช้ในการพอกพูน ไม่ส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่กลับส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ และจากการทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 325.13 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ ซึ่งให้สมรรถนะดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ซึ่งเตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบให้กระแสตรงซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ 120 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยยังไม่พบการศึกษาการเตรียมโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลจากรายงานในอดีต

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

| ชื่อสาร  | บริษัท     |
|--|------------|
| กรดเฮกซะคลอโรแพลตินิก<br>(Hexachloroplatinic acid hydrate, 98%, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )  | Fluka      |
| โคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต<br>(Cobalt(II)sulfate heptahydrate, 97.5%, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ) | Fluka      |
| สารละลายเนฟิออน (Nafion117, 5%wt)  | Fluka      |
| เนฟิออนเมมเบรน (Nafion 115)  | Fluka      |
| ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)   | Fluka      |
| พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60%wt)                                   | Aldrich    |
| ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogenperoxide, 30%)   | Carlo Erba |
| กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98%)  | Lab-scan   |
| แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.999%)  | Praxair    |
| แก๊สออกซิเจน (Oxygen 99.999%)  | Praxair    |
| แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.99%)   | Praxair    |

#### 3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

|                              | บริษัท       |
|------------------------------|--------------|
| ผงคาร์บอน                    | Gigantic     |
| ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth)    | Electro-Chem |
| กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) | E-TEK        |

#### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. (H-shape) double compartment electrochemical cell
2. ตู้อบ



3. เต้าเผา
4. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
5. ไมโครปิเปต
6. โถดูดความชื้น
7. อ่างให้ความร้อน (Water bath)
8. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
9. อ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath)
10. เครื่องปั่นกวน (Stirrer)
11. ขั้วไฟฟ้าจานหมุน (Rotating Disk Electrode)
12. ตะแกรงไทเทเนียม
13. ตะแกรงแพลทินัม
14. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl
15. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ

### 3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท Autolab รุ่น PG STATO 30
2. โปรแกรม Frequency Response Analysis, FRA version 4.9
3. เครื่อง Scanning Electron Microscope ของบริษัท Jeol รุ่น JSM 6400
4. เครื่อง X-rays diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover

### 3.5 ตัวแปรที่ศึกษา

1. ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนโลหะ (Cathodic current)
2. ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการละลายออกของโลหะ (Anodic current)
3. เวลาที่ใช้ในการพอกพูน

### 3.6 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.6.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด จะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ การเตรียมชั้นตัวรองรับคาร์บอนที่ยังไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และการเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.6.1.1 การเตรียมชั้นตัวรองรับคาร์บอน (Carbon electrode)

ชั้นตัวรองรับคาร์บอนเป็นชั้นที่มีความสำคัญสำหรับขั้วอิเล็กโทรด เพราะช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด และช่วยกระจายแก๊สเชื้อเพลิงระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและชั้นแก๊สแพร่เป็นการเพิ่มสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยแบ่งเป็นสองส่วน คือส่วน ไม่ชอบน้ำและส่วนที่ชอบน้ำ ซึ่งมีปริมาณรวม 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

#### 1. ส่วนไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic layer)

1. นำน้ำกลั่น 0.5 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 6.33 ไมโครลิตร ในบีกเกอร์ นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที
2. เติมสารละลายไอโซโพรพานอล 1 มิลลิลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 15 นาที
3. นำผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) อบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนจำพวกสารอินทรีย์
4. เติมผงคาร์บอน 13.51 มิลลิกรัม นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. นำผ้าคาร์บอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้น
6. นำสารละลายผสมที่เตรียมได้ทำให้ทั่วผ้าคาร์บอนขนาด 5 ตารางเซนติเมตร โดยในขณะที่ทำต้องทำการโซนิเคชันตลอดเวลา ทาจนสารละลายในบีกเกอร์หมด
7. นำผ้าคาร์บอนที่ทาแล้วไปอบที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะได้ชั้นคาร์บอนส่วนแรกซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ปริมาณ 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

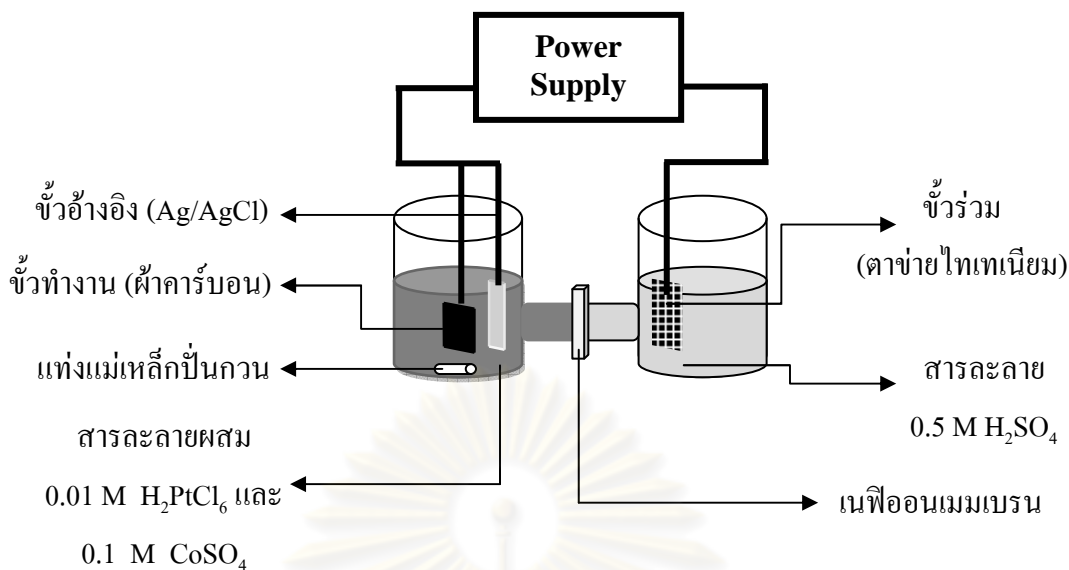
#### 2. ส่วนชอบน้ำ (Hydrophilic layer)

1. นำกลีเซอรอล 1.58 ไมโครลิตร ผสมกับสารละลายเนฟิออน ปริมาตร 45.65 ไมโครลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2. นำมาทาที่บนส่วนแรก (ส่วนไม่ชอบน้ำ) ให้ทั่ว โดยในขณะที่ทาต้องทำการ โชนิเคชันตลอดเวลา ทาจนสารละลายในบีกเกอร์หมด
3. นำผ้าคาร์บอนไปอบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก็จะได้เป็นชั้น ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ ปริมาณ 0.8 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

### 3.6.1.2 การเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีพอกพูนด้วย กระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)

1. เตรียมสารละลายผสม 0.01 โมลาร์กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับ 0.1 โมลาร์ โคบอลต์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต
2. ต่อเซลล์ตามรูป 3.3 โดยต่อผ้าคาร์บอนเป็นขั้วแคโทด (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) จุ่มอยู่ในสารละลายผสมฯ และตะแกรงไทเทเนียมเป็นขั้วแอโนด (Counter electrode) จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.5 โมลาร์กรดซัลฟิวริก โดยใช้เนฟิออน เมมเบรนกั้นกลางระหว่างสารละลายผสมฯและสารละลายกรดซัลฟิวริก กวนสารละลายผสมฯที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที ด้วยเครื่องกวน แม่เหล็กไฟฟ้าตลอดระยะเวลาการพอกพูน
3. เปิดสวิทช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่ออุ่นเครื่องประมาณ 30 นาที ก่อนทำการทดลอง กดปุ่ม Cell Enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด
4. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับทำหน้าที่บันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกวิธีแบบ Chrono methode (Interval time < 0.1s) และเลือกวิธีแบบ Potentiometry (galvanostatic)
5. ตั้งค่ากระแสไฟฟ้าและเวลาที่จะใช้ตามต้องการในการพอกพูนแต่ละครั้ง
6. กด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด Start ที่โปรแกรม เพื่อเริ่มทำการพอกพูนโลหะ
7. เมื่อทำการพอกพูนโลหะเสร็จให้ปิด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อหยุดการทำงานของเซลล์
8. ถอดเซลล์ออก นำผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเคลือบด้วยแพลทินัมกับโคบอลต์ไป อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนัก เพื่อนำ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ (ผลต่างระหว่างน้ำหนักก่อนและหลังการ พอกพูน) เก็บขั้วอิเล็กโทรดไว้ในโถสุญญากาศ เพื่อรอการใช้งานต่อไป



รูปที่ 3.1 การต่อเซลล์ไฟฟ้าเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด โดยการพอกพูนด้วย  
กระแสไฟฟ้า

### 3.6.2 การปรับปรุงคุณภาพของเมมเบรน

1. นำเมมเบรนแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปน
2. นำเมมเบรนแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
3. นำเมมเบรนแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดไอออนของโลหะ
4. นำเมมเบรนแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำซ้ำ 3 ครั้งเพื่อกำจัดไอออน
5. นำเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วนำมาแช่ในน้ำกลั่นเพื่อรอการใช้งานต่อไป

### 3.7 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์ โดยสมบัติพื้นฐานที่ควรศึกษามีดังนี้

### 3.7.1 ลักษณะทางสัณฐานและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาการกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่กำลังขยาย 50-20,000 เท่า

### 3.7.2 การหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด

ศึกษาหาอัตราส่วนของแพลทินัมและ โคบอลต์จากตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้ เครื่อง Energy Dispersive X-ray (EDX) ที่กำลังขยาย 500 เท่า

### 3.7.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด

ศึกษาโครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

## 3.8 การวิเคราะห์แบบไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลาย

1. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ในขวดก้นกลมสามคอ
2. ปลอ่ยก๊าซไนโตรเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที เพื่อเป็นการไล่ก๊าซออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายออกไป
3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อเตรียมความพร้อมของเครื่องก่อนทำการทดลองประมาณ 30 นาที
4. ตัดชิ้นงานเป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร
5. ติดเส้นใยคาร์บอนลงบนด้านหลังของชิ้นงาน นำไปประกบเข้ากับแผ่นอะคริลิก
6. นำขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เตรียมขึ้น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ประกอบเข้ากับขวดก้นกลม โดยระวังอย่าให้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามสัมผัสกัน
7. จากโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบไซคลิกโวลแทมเมทรี
8. ตั้งค่าการทดสอบโดยวัดกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ -0.4 – 1.3 V โดยทำการทดสอบจนกระทั่งกราฟที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง นำผลการทดสอบที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยา



### 3.9 การวิเคราะห์แบบไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

1. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ในขวดก้นกลมสามคอ
2. ปล่อก๊าซออกซิเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยก๊าซออกซิเจน
3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เพื่อเตรียมความพร้อมของเครื่องก่อนทำการทดลองประมาณ 30 นาที
4. ตัดชิ้นงานเป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร
5. นำชิ้นงานไปประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนเพื่อใช้เป็นขั้วทำงาน
6. นำขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ประกอบเข้ากับขวดก้นกลม
7. จากโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวEEP โวลแทมเมตรี ( Linear sweep voltammetry)
8. ตั้งค่าการทดสอบโดยวัดกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ -0.4 โวลต์ ไปจนถึง 0.8 โวลต์
9. ปรับความเร็วรอบของการหมุนขั้วไฟฟ้าใช้งานตามต้องการ ตั้งแต่ 500 จนถึง 3000 รอบต่อนาที
10. ทำการคำนวณเพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมปฏิกิริยาและค่ากระแสจำกัด

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยา และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม เป็นการพัฒนาผลการทดลองมาจากการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ และกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง[15] โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาเพื่อให้ทราบถึงผลต่อการพอกพูนโลหะคือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการพอกพูนโลหะหรือกระแสคาโทดิก (Cathodic current density) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการละลายออกของโลหะหรือกระแสแอนอดิก (Anodic current density) และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Loading)

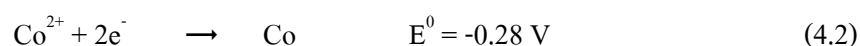
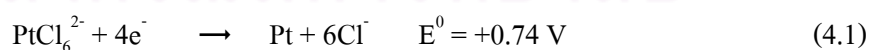
การทดลองจะศึกษาในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 20-200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแอนอดิก 50-200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตัวแปรควบคุมที่ใช้ในการทดลองนี้กำหนดให้ ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งนำมาจากการศึกษาของยูพาและคณะ[15] และอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคาโทดิกต่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าแอนอดิกคือ 2:1 ซึ่งเวลาที่ใช้ในการทดลอง ตลอดจน duty cycle และความถี่นั้นเปลี่ยนแปลงตามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกและแอนอดิกที่ใช้ในการพอกพูน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้สารละลายผสม  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และ  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยค่าตัวแปรที่ใช้ในการทดลองการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม แสดงดังตารางที่ 4.1 และปริมาณ องค์ประกอบและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

| $i_c$                  | $i_a$                  | $t_c$ | $t_a$ | $T_{total}$ | duty cycle | ความถี่ |
|------------------------|------------------------|-------|-------|-------------|------------|---------|
| (mA.cm <sup>-2</sup> ) | (mA.cm <sup>-2</sup> ) | (s)   | (s)   | (s)         | %          | Hz      |
|                        | 50                     |       | 0.1   | 240         | 8.3        | 1.7     |
| 20                     | 100                    | 0.5   | 0.05  | 220         | 9.1        | 1.8     |
|                        | 200                    |       | 0.025 | 210         | 9.5        | 1.9     |
|                        | 50                     |       | 0.1   | 120         | 16.7       | 3.3     |
| 50                     | 100                    | 0.2   | 0.05  | 100         | 20.0       | 4.0     |
|                        | 200                    |       | 0.025 | 90          | 22.2       | 4.4     |
|                        | 50                     |       | 0.1   | 80          | 25.0       | 5.0     |
| 100                    | 100                    | 0.1   | 0.05  | 60          | 33.3       | 6.7     |
|                        | 200                    |       | 0.025 | 50          | 40.0       | 8.0     |
|                        | 50                     |       | 0.1   | 60          | 33.3       | 6.7     |
| 200                    | 100                    | 0.05  | 0.05  | 40          | 50.0       | 10.0    |
|                        | 200                    |       | 0.025 | 30          | 66.7       | 13.3    |

#### 4.1 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาพอกพูนโลหะลงบนขั้วไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 2.10 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงของการพอกพูนโลหะแสดงดังสมการที่ (4.1) และ (4.2)



จากตารางที่ 4.2 พบว่าการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกส่งผลต่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ โดยเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสคาโทดิกสูงขึ้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากโดยปกตินอกเหนือจากปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะแล้ว กระแสไฟฟ้าบางส่วนจะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาการเกิดก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง

(Side reaction) เมื่อใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงจึงทำให้ปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นได้มากตามไปด้วย อีกทั้งฟองก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นอาจเกิดผลกระทบต่อกระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่า การเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนโลหะไม่ส่งผลต่อองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์เห็นได้จากอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างแพลทินัมและโคบอลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกัน โดยอัตราส่วนของโลหะแพลทินัมที่พอกพูนได้มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 90–95 การที่องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่นี้ เป็นไปได้ว่าในระหว่างการพอกพูนโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ที่เกิดการพอกพูนแล้วมีเสถียรภาพมากพอที่จะไม่ละลายออกกลับสู่สารละลาย

ตารางที่ 4.2 ปริมาณ องค์ประกอบ และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

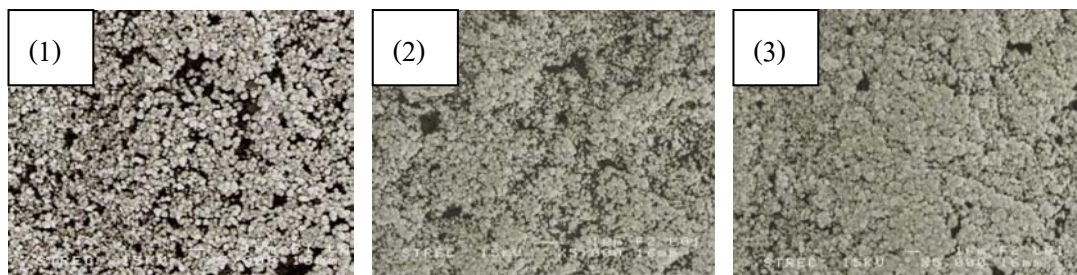
| $i_c$ | $i_a$ | ปริมาณตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา<br>( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) | EDX                                       | XRD              |
|-------|-------|---|---|------------------|
|       |       |   | อัตราส่วนโดย<br>อะตอมระหว่าง<br>Pt:Co (%) | ขนาดผลึก<br>(nm) |
| 20    | 50    | 0.4493  | 91 : 9                                    | 1.50             |
|       | 100   | 0.4278  | 90 : 10                                   | 1.33             |
|       | 200   | 0.4928  | 90 : 10                                   | 1.49             |
| 50    | 50    | 0.2754  | 89 : 11                                   | 2.28             |
|       | 100   | 0.2174  | 90 : 10                                   | 2.32             |
|       | 200   | 0.3188  | 91 : 9                                    | 8.54             |
| 100   | 50    | 0.2464  | 91 : 9                                    | 1.27             |
|       | 100   | 0.2029  | 93 : 7                                    | 1.16             |
|       | 200   | 0.2029  | 94 : 6                                    | 1.35             |
| 200   | 50    | 0.0579  | 91 : 9                                    | 1.48             |
|       | 100   | 0.0539  | 95 : 5                                    | 1.60             |
|       | 200   | 0.0423  | 94 : 6                                    | 1.67             |

ภาพถ่ายไมโครกราฟแสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่กำลังขยาย 5,000 เท่าแสดงในรูปที่ 4.1 โดยที่รูป 4.1 (1) แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร รูป 4.1 (2) แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และรูป 4.1 (3) แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

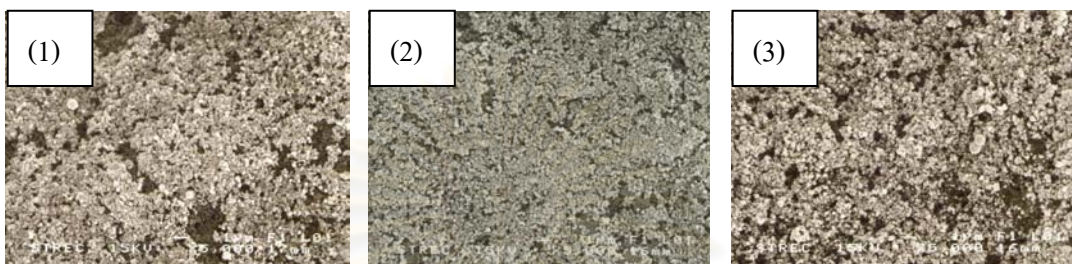
จากไมโครกราฟพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูง (100 – 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) จะมีขนาดอนุภาคเล็กและกระจายตัวได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (20 – 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งอยู่รวมกันเป็นกลุ่ม เนื่องจากเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูง ทำให้มีพลังงานเพียงพอที่จะสามารถนำไปใช้ในกระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) ของโลหะ โดยนิวเคลียส (Nuclei) ของโลหะที่เกิดขึ้นจะเติบโตกลายเป็นผลึกอนุภาคของโลหะซึ่งในระหว่างกระบวนการเกิดนิวเคลียสนี้ถ้าปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วจะทำให้มีนิวเคลียสเริ่มต้นเกิดขึ้นพร้อมกันเป็นจำนวนมากซึ่งและส่งผลทำให้การเติบโตของผลึกถูกควบคุม ดังนั้นอนุภาคของโลหะที่เกิดขึ้นจึงมีขนาดเล็กกว่าการใช้กระแสคาโทดิกต่ำ เพราะเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า จำนวนนิวเคลียสเริ่มต้นมีปริมาณน้อย โลหะที่มาออกพูนมีแนวโน้มที่จะเกิดการพอกพูนช้าลงบนอนุภาคโลหะเดิมและการขยายขนาดของอนุภาคโลหะเกิดได้มากขึ้น เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายไมโครกราฟจึงเห็นว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่และเกิดการซ้อนทับกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

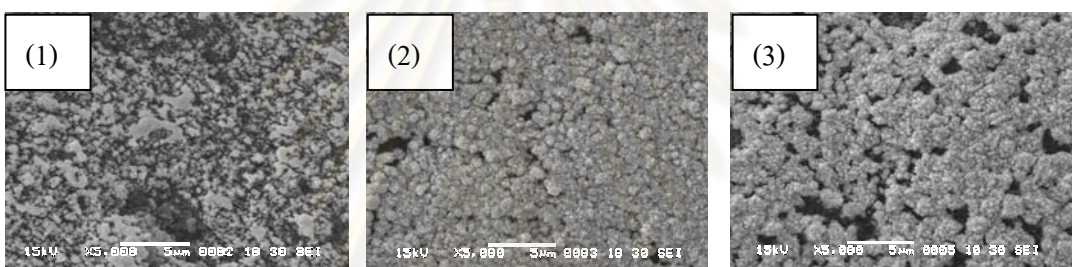




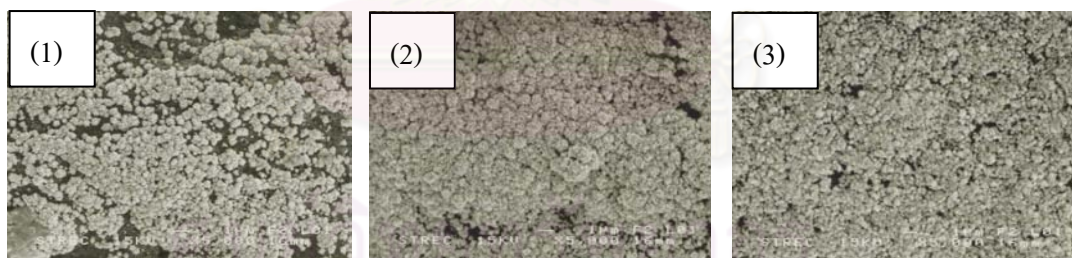
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5000) แสดง  
 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ :  
 (ก) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร  
 (ค) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (ง) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

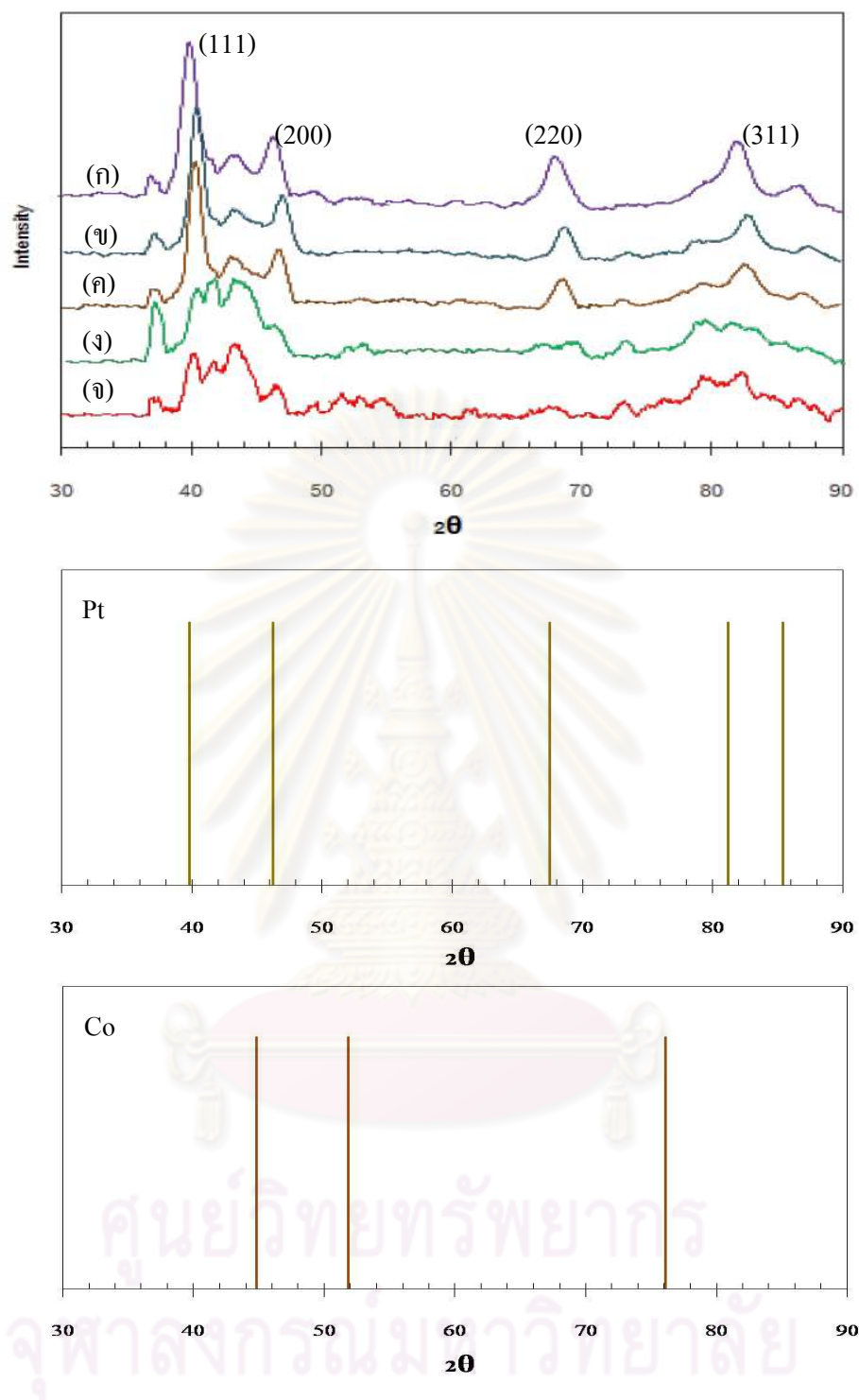
เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อตรวจสอบความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลึกของโคบอลต์ เมื่อแทรกสอดเข้าไปในผลึกของแพลทินัม จะทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของโลหะผสมแคบลง เนื่องจากโคบอลต์มีระยะห่างระหว่างระนาบแคบกว่าแพลทินัม (ระยะห่างระหว่างระนาบของแพลทินัมและโคบอลต์เท่ากับ 177 และ 152 พิโคเมตร ตามลำดับ) อีกทั้งค่า  $2\theta$  ของแพลทินัมมีค่าน้อยกว่าโคบอลต์ ( $2\theta$  ของแพลทินัม[111] และโคบอลต์[111] เท่ากับ  $39.7^\circ$  และ  $44.8^\circ$  ตามลำดับ) ทำให้ตำแหน่ง  $2\theta$  ของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางที่  $2\theta$  สูงขึ้น

ปรากฏการณ์ข้างต้นสามารถอธิบายได้จากกฎของแบร็ก (Bragg's Law) ดังแสดงในสมการที่ (4.3)

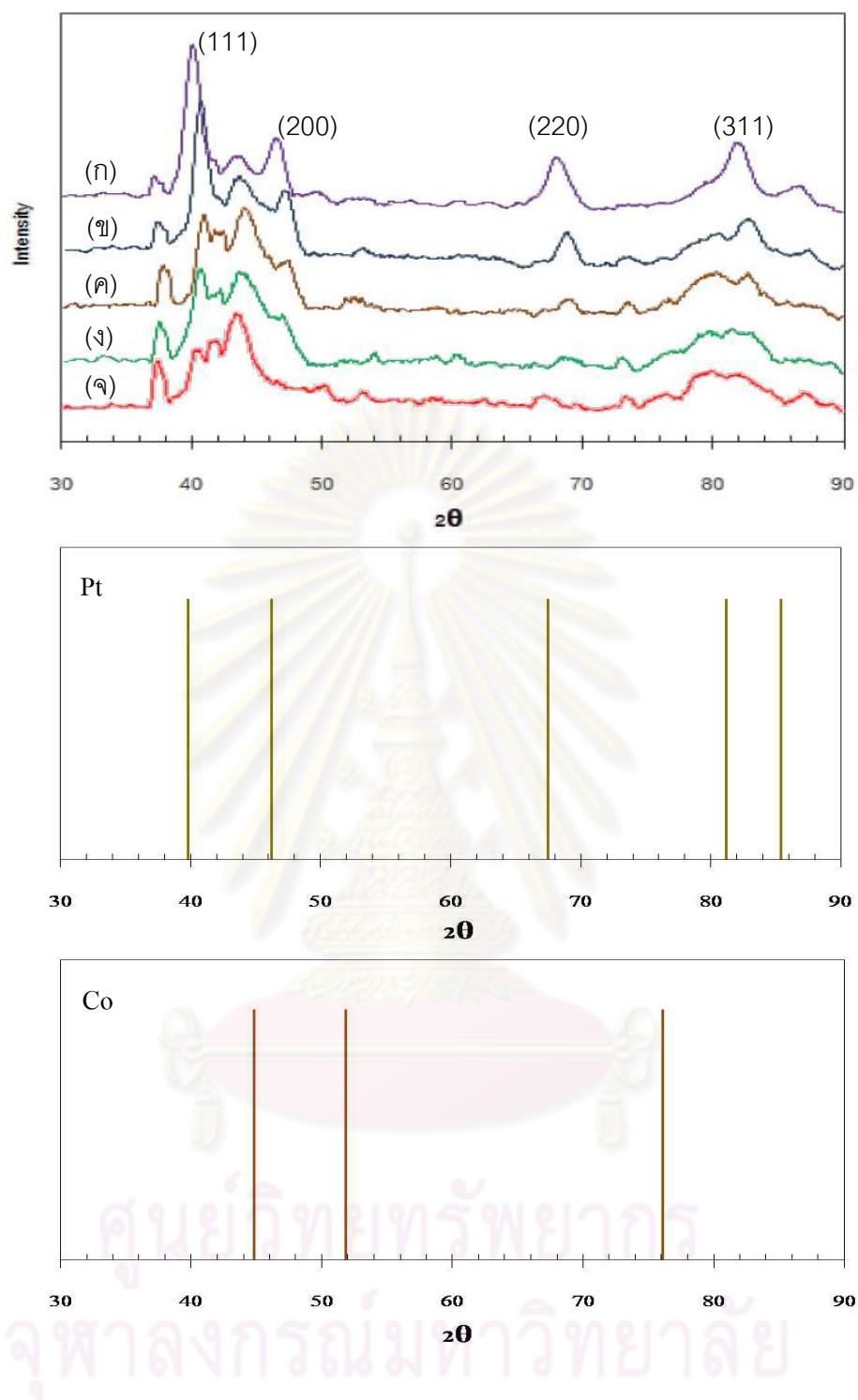
$$2D \sin \theta = n\lambda \quad (4.3)$$

|       |           |     |  |
|-------|-----------|-----|--|
| เมื่อ | D         | คือ | ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice)                     |
|       | $\theta$  | คือ | ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน   |
|       | $\lambda$ | คือ | ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์   |
|       | n         | คือ | จำนวนเต็มใดๆ ของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกันมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3... |

จากสมการพบว่าหากค่า D มีค่าลดลง ค่าของมุม  $2\theta$  จะเพิ่มขึ้น และจากผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.2 - 4.4 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่พบผลึกรูปแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal, HCP) ของโคบอลต์แต่มีเพียงการเคลื่อนตำแหน่งของ  $2\theta$  ของแพลทินัมไปที่ตำแหน่งองศาที่สูงขึ้น (Path difference, Phase shift) ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกประกอบกับผลของ EDX สามารถสรุปได้ว่าโลหะแพลทินัมและโคบอลต์มีการสร้างพันธะโลหะผสมเกิดขึ้น และมีระบบผลึกเป็นแบบ Face-centered cubic (FCC) โดยมีระนาบผลึก 3 รูปแบบคือ [111] [200] และ [220] โดยจะพบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลให้กราฟที่ได้มีความสูงต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณมากพิกจะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณน้อย[30] อีกทั้งยังพบการปรากฏพีกของคาร์บอนซึ่งถูกใช้เป็นตัวรองรับที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $37.8^\circ$  และ  $44^\circ$  โดยขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากความสูงของพีกคาร์บอนจะต่ำและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยความสูงของพีกคาร์บอนจะสูงขึ้น

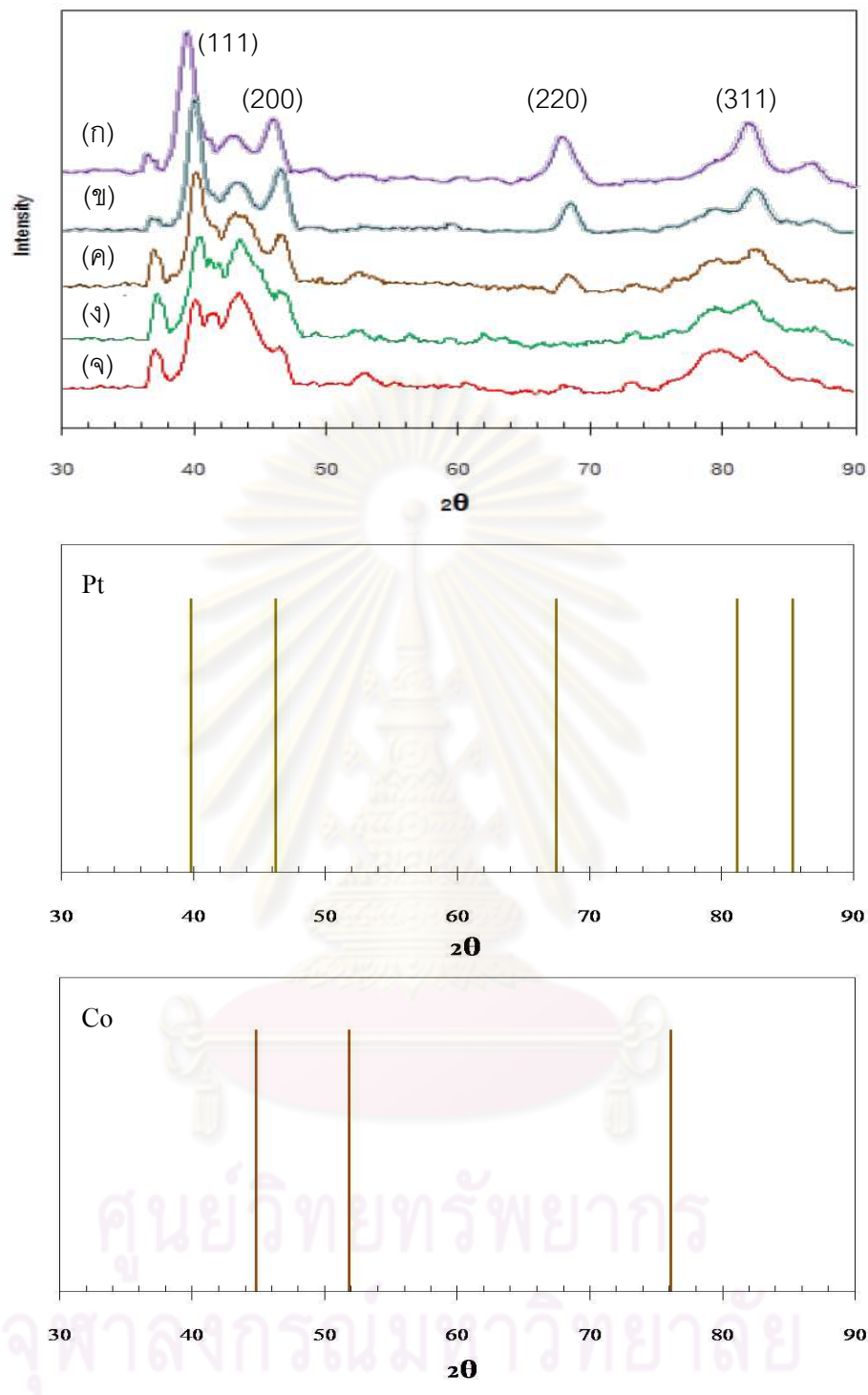


รูปที่ 4.2 วิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอนดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ : (ก) Pt/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,PC) (ข) Pt-Co/C (20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ค) Pt-Co/C (50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ง) Pt-Co/C (100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และ (จ) Pt-Co/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 4.3 วิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าออกโหนดิก 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ : (ก) Pt/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,PC) (ข) Pt-Co/C (20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ค) Pt-Co/C (50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ง) Pt-Co/C (100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และ (จ) Pt-Co/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)



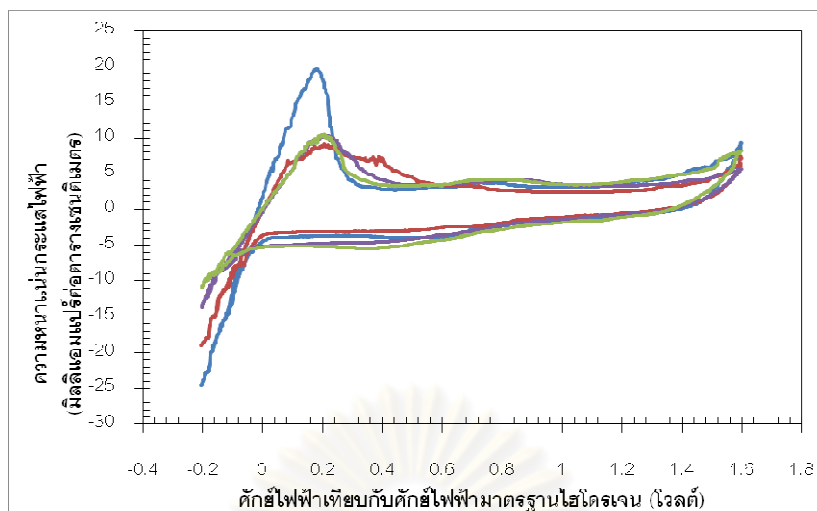


รูปที่ 4.4 วิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าออกานอดิก 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ : (ก) Pt/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร,PC) (ข) Pt-Co/C (20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ค) Pt-Co/C (50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) (ง) Pt-Co/C (100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และ (จ) Pt-Co/C (200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

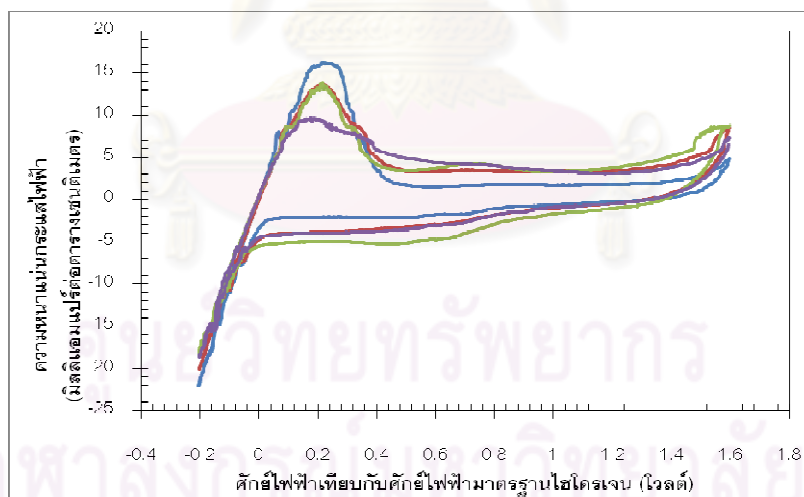


ความกว้างของครึ่งพีกระนาบ[100] หรือ [111] สามารถนำมาคำนวณขนาดผลึกของ แพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ โดยใช้สมการของ Scherrer [31] แสดงดังภาคผนวก ข. ในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณขนาดของแพลทินัมโดยใช้ข้อมูลที่ระนาบ [111] เนื่องจากงานวิจัยที่ผ่านมา[10] พบว่าระนาบที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันคือระนาบ [100] แต่จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ พบว่าไม่สามารถตรวจพบระนาบ [100] ได้ จึงทำการเลือกระนาบ [111] มาใช้ในการคำนวณหาขนาดผลึกของโลหะแพลทินัมโดยขนาดผลึกของโลหะแพลทินัมแสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกของโลหะผสมที่เตรียมขึ้นมีขนาดเล็กและมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาประกอบกับภาพถ่ายไมโครสโคปทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำนั้น แม้ขนาดผลึกที่เตรียมได้มีขนาดเล็กแต่จะอยู่รวมตัวกัน ไม่กระจายออกทำให้ดูเหมือนว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่[27] ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงจะเกิดผลึกขึ้นอย่างกระจายตัวทั่วบริเวณขั้วไฟฟ้าจึงเห็นอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็ก

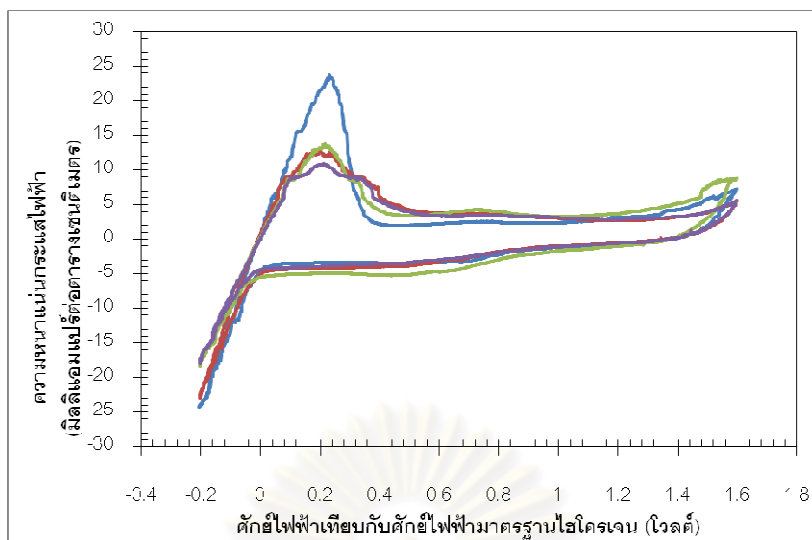
การวิเคราะห์หาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน แสดงดังรูปที่ 4.5-4.7 การทดสอบทำโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยทำการวนรอบของศักย์ไฟฟ้าที่ -0.2 โวลต์ จนถึง 1.6 โวลต์ เริ่มจากการลดศักย์ไฟฟ้าจาก 0.4 โวลต์ ไปเป็น -0.2 โวลต์ จะปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน ณ ตำแหน่งนี้เป็นตำแหน่งที่ไฮโดรเจนเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยจะมีทั้งการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) และการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) ซึ่งการดูดซับทางกายภาพได้ทำให้เกิดการดูดซับหลายชั้น (Multi layer) จึงทำให้ฟีกของการดูดซับไม่เหมาะต่อการคำนวณพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้า และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เป็น 0.4 โวลต์ จะปรากฏฟีกการคายซับ (Desorption) ของไฮโดรเจนหรือฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ทำการวัดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากช่วงที่ไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา (Hydrogen evolution) โดยทำการวัดพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่ไฮโดรเจนเกิดการคายซับ ซึ่งเป็นส่วนที่ยังคงเหลือแต่การดูดซับทางเคมีเท่านั้น โดยตัดยอดฟีกจากส่วนดับเบิลเลเยอร์ (Double layer) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.4 โวลต์



รูปที่ 4.5 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโนดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ :  
 (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร  
 (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.6 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโนดิก 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ :  
 (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร  
 (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.7 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิมตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ :  
 (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร  
 (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

พื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.3 สามารถหาได้จากการคำนวณดังแสดงในภาคผนวก ค. พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าสูงเช่นกัน เนื่องจากการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงสำหรับการพอกพูนโลหะ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็ก กระจายตัวได้ดีและไม่เกิดการพอกพูนซ้อนทับกันดังที่กล่าวข้างต้นแสดงดังรูปที่ 4.1 (ก) และ (ข) ทำให้มีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาสูงแม้ว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำประมาณ 15 เท่า แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งการมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากและอนุภาคโลหะมีขนาดเล็กแต่กลับเกิดการซ้อนทับหรือรวมตัวกันดังรูปที่ 4.1 (ค) และ (ง) เป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาไป แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำ

#### 4.2 การศึกษากลไกของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

เนื่องจากความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีมากกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน เพื่อการปรับปรุงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมให้ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนสูงกว่าโลหะแพลทินัม [1] และจากสมการ 2.46 พบว่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนและความหนาแน่นกระแสจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยายังส่งผลโดยตรงถึงศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

การศึกษากลไกของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสามารถทำได้โดยเทคนิค Linear sweep voltammetry ในสารละลายกรดซัลฟิวริกอมัต์ด้วยก๊าซออกซิเจนและใช้ขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุน (Rotating disk electrode) ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าจำกัดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้น

โดยทั่วไปค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับหลายกระบวนการ ซึ่งอาจแบ่งได้เป็น 2 ส่วนคือ กระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer) คือ การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารละลายและผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า และกระบวนการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) คือ การถ่ายโอนตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ในสารละลายสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งตามปกติแล้วการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นเร็วกว่าการถ่ายโอนมวลสารมาก ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาจะถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นเข้าสู่ผิวขั้วไฟฟ้าเพื่อเกิดกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน [32]

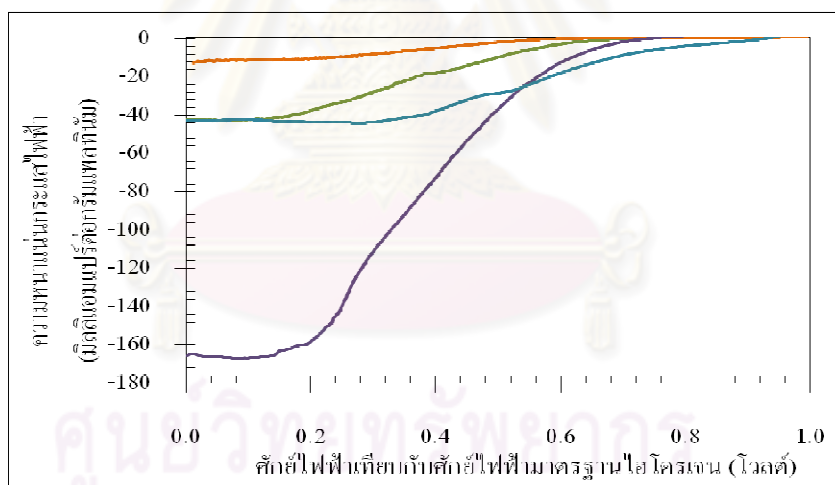
ตารางที่ 4.3 พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นกระแสจำกัด ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

| $i_c$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | $i_a$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา              |                                      | $i_L$                  |                         | ศักย์ไฟฟ้า*<br>(V) | $i_k$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | $i_{k, mass}$<br>(mA.mgPt <sup>-1</sup> ) | B    | จำนวนอิเล็กตรอน<br>(n) |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------|---|------|------------------------|
|                                 |                                 | (m <sup>2</sup> .gPt <sup>-1</sup> ) | (m <sup>2</sup> .mPt <sup>-2</sup> ) | (mA.cm <sup>-2</sup> ) | (mA.gPt <sup>-1</sup> ) |                    |                                 |   |      |                        |
| 20                              | 50                              | 205.1                                | 921.60                               | 10.87                  | 22.08                   | 0.36               | 20.00                           | 45.92                                     | 0.38 | 3.8                    |
|                                 | 100                             | 180.9                                | 773.85                               | 6.28                   | 12.96                   |                    | 13.89                           | 33.58                                     | 0.37 | 3.6                    |
|                                 | 200                             | 145.8                                | 718.27                               | 6.29                   | 11.34                   |                    | 12.82                           | 26.86                                     | 0.41 | 4.1                    |
| 50                              | 50                              | 291.9                                | 803.94                               | 17.50                  | 61.88                   | 0.55               | 17.24                           | 64.90                                     | 0.41 | 4.1                    |
|                                 | 100                             | 282.9                                | 614.97                               | 14.83                  | 62.09                   |                    | 26.32                           | 125.05                                    | 0.44 | 4.4                    |
|                                 | 200                             | 187.4                                | 597.27                               | 10.10                  | 41.70                   |                    | 23.81                           | 76.83                                     | 0.41 | 4.1                    |
| 100                             | 50                              | 439.6                                | 1083.30                              | 28.98                  | 96.64                   | 0.62               | 17.54                           | 73.41                                     | 0.40 | 4.0                    |
|                                 | 100                             | 434.8                                | 882.20                               | 17.81                  | 71.54                   |                    | 47.62                           | 239.85                                    | 0.39 | 3.8                    |
|                                 | 200                             | 416.4                                | 844.81                               | 15.82                  | 42.49                   |                    | 38.5                            | 193.4                                     | 0.41 | 4.1                    |
| 200                             | 50                              | 2294.3                               | 1328.43                              | 8.34                   | 133.17                  | 0.24               | 47.62                           | 846.10                                    | 0.40 | 3.9                    |
|                                 | 100                             | 2215.8                               | 1194.31                              | 8.53                   | 131.15                  |                    | 76.92                           | 1450.15                                   | 0.35 | 3.5                    |
|                                 | 200                             | 2188.8                               | 925.84                               | 8.97                   | 165.15                  |                    | 43.48                           | 1047.94                                   | 0.36 | 3.6                    |

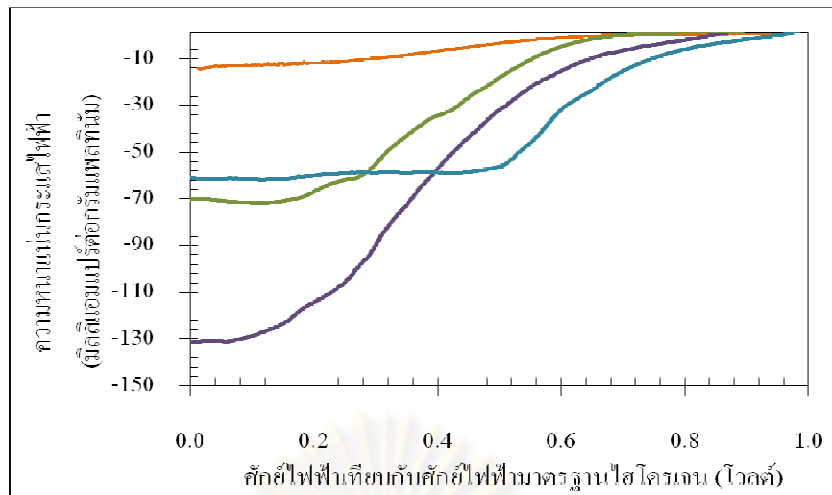
หมายเหตุ : \* ศักย์ไฟฟ้าในช่วงของการเกิดปฏิกิริยาแบบผสมระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวลสาร



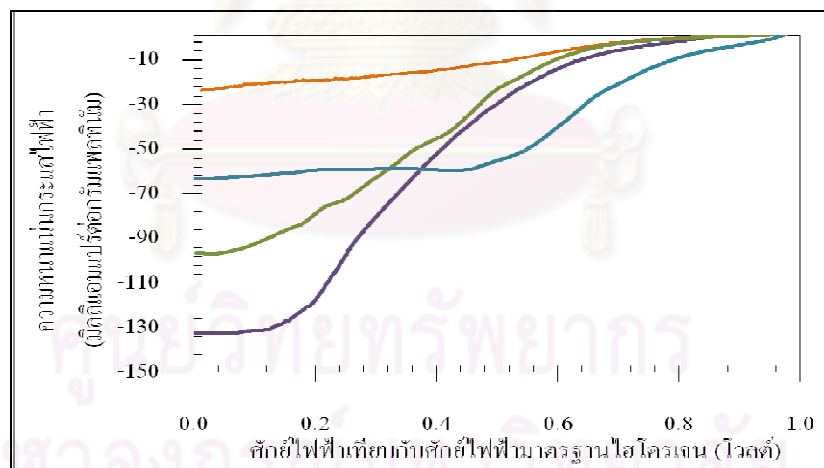
จากรูป 4.8 – 4.10 สามารถสังเกตได้ว่าลักษณะของกราฟสามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงคือ (1) ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าใกล้ศูนย์ เป็นช่วงการเกิดปฏิกิริยาแบบถูกควบคุมโดยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา คือ อัตราการถ่ายโอนมวลสารของตัวออกซิไดซ์ไปสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นเร็วมากเมื่อเทียบกับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า อัตราการเกิดปฏิกิริยาพิจารณาได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic current density,  $i_k$ ) (2) ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นแบบเชิงเส้น โดยปฏิกิริยาเป็นแบบผสมกันระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล (3) ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าคงที่ เป็นช่วงการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลสาร จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าน้อยมาก เนื่องจากการใช้ตัวออกซิไดซ์ในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดขึ้นเร็วมากจนการถ่ายโอนมวลสารของตัวออกซิไดซ์เข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าไม่เพียงพอ เป็นผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในช่วงของปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลสารค่อนข้างคงที่ ดังนั้นค่าสูงสุดของอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจึงสามารถแสดงได้โดยค่าความหนาแน่นกระแสจำกัด (Limiting current density,  $i_L$ ) ของปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลสาร



รูปที่ 4.8 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตัวด้วยก๊าซออกซิเจน ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ : (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.9 กราฟโวลแทจเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่เตรียมบน  
 ไข้ไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอ้อมตัวด้วย  
 ก้าออกซิเจน ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโนดิก  
 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ :  
 (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร  
 (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.10 กราฟโวลแทจเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่เตรียมบน  
 ไข้ไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอ้อมตัวด้วย  
 ก้าออกซิเจน ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโนดิก  
 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกที่ค่าต่างๆ :  
 (—) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (—) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร  
 (—) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (—) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

เนื่องจากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าทุกตัวนั้นใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่เท่ากันแต่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าแต่ละชิ้นนั้นไม่สามารถกำหนดให้เท่ากันได้ ดังนั้นจึงพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดในรูปแบบของปริมาณกระแสไฟฟ้าต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม จากผลการทดสอบปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการพอกพูนโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ให้ค่าความหนาแน่นกระแสจำกัดสูงสุดแสดงดังตารางที่ 4.3 แม้จะเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิก เมื่อค่าดังกล่าวมีค่าสูงเป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยถูกจำกัดด้วยการถ่ายโอนมวลสารได้ยากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสจำกัดต่ำ

การศึกษาหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ทำโดยเปลี่ยนความเร็วรอบในการหมุนของขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนที่ค่าต่างๆ กัน คือ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาทีแสดงตัวอย่างดังรูปที่ 4.11 โดยการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนนั้น จะทำการศึกษาในช่วงการเกิดปฏิกิริยาแบบผสมระหว่างการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวลสาร ซึ่งช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารูปแบบนี้ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวนั้นมีค่าแตกต่างกันและทำการคำนวณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์รวมถึงจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจากสมการของ Koutecky-Levich [17] แสดงในสมการที่ (4.4)

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

โดยที่ B มีค่าแสดงดังสมการที่ (4.5)

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

เมื่อ  $i$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากกราฟ 4.11 (ก) ที่ความต่างศักย์ในช่วงการ

เกิดปฏิกิริยาแบบผสม (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

$i_k$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

$F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 คูลอมป์ต่อโมล)

$D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจน (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

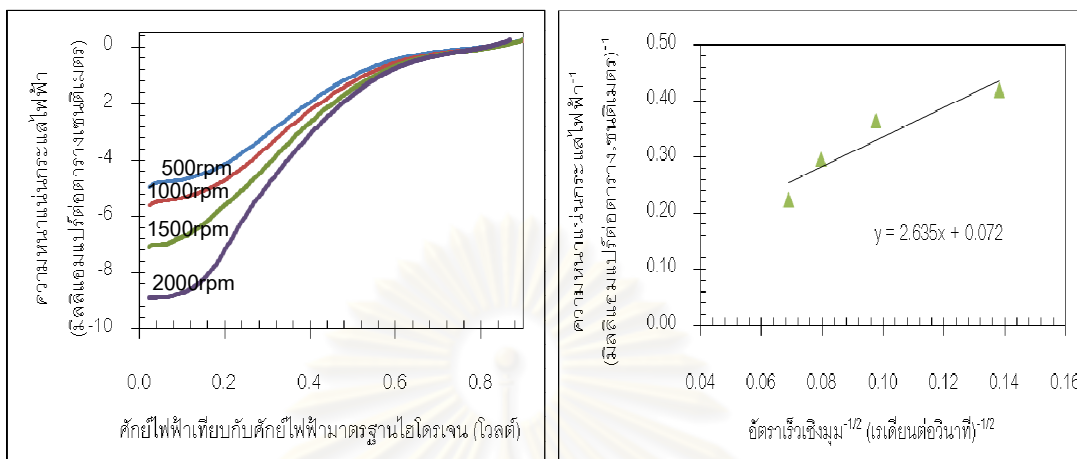
$\omega$  คือ อัตราเร็วเชิงมุมของขั้วไฟฟ้า (เรเดียนต่อวินาที)

$\nu$  คือ ความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

$C_{O_2}$  คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริก

(โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง  $\omega^{-1/2}$  และ  $i^{-1}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ข) จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง โดยมีค่าจุดตัดแกน Y คือ  $1/i_K$  และความชัน คือ  $1/B$  ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ และ ค่า  $B$  ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแสดงดังตารางที่ 4.3



(ก)

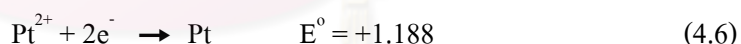
(ข)

รูปที่ 4.11 (ก) กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ความเร็วรอบต่างๆ และ (ข) กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง

เมื่อแทนค่า  $B$  ลงในสมการที่ 4.5 แสดงตัวอย่างการคำนวณดังภาคผนวก ง. จะได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์มีจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาประมาณ 4 หรืออาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์มีหนทางการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎี [10] ที่ระบุว่า การเกิดปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัมหรือโลหะผสมที่มีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบจะเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน และจากตารางที่ 4.3 จะพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์สูงนั้นแสดงว่ามีอัตราการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนระหว่างตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ที่รวดเร็ว แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูง และการที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นไปด้วยตามสมการที่ 2.32 ซึ่งการที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์สูงนั้นเป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยามากเช่นกัน [33]

### 4.3 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิก

ความหนาแน่นกระแสอาโนดิกเป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มีรูปแบบตรงข้ามกับความหนาแน่นกระแสคาโทดิกแสดงดังรูปที่ 2.10 (ค) โดยการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิกในระหว่างการพอกพูน มีวัตถุประสงค์เพื่อให้โลหะบางส่วนของพอกพูนบนขั้วไฟฟ้าละลายออกสู่สารละลาย โดยช่วงของการละลายออกของโลหะในการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามนั้น ถูกนำมาใช้ปรับปรุงลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของโลหะผสมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามนั้น แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ การพอกพูนโลหะ (ขั้วไฟฟ้าใช้งานทำหน้าที่เป็นแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน) และการละลายออกของโลหะ (ขั้วไฟฟ้าใช้งานทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาจากค่าศักย์มาตรฐานรีดักชัน ( $E^0$ ) ของโลหะแพลทินัมที่อยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนและโคบอลต์ดังสมการที่ (4.1) และ (4.2) พบว่าค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของโลหะแพลทินัมมีค่ามากกว่าจึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่าโลหะโคบอลต์ ทำให้โลหะแพลทินัมสามารถเกิดการพอกพูนบนขั้วไฟฟ้าได้ง่ายกว่าโลหะโคบอลต์ และในทางกลับกันโลหะโคบอลต์มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกว่าโลหะแพลทินัมและเมื่อพิจารณาร่วมกับค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของโลหะแพลทินัมดังสมการที่ (4.6) จะพบว่ามีค่าสูงกว่าค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของโลหะโคบอลต์ ดังนั้นโลหะโคบอลต์ที่พอกพูนบนขั้วไฟฟ้าควรจะถูกละลายกลับสู่สารละลายได้ง่ายกว่าโลหะแพลทินัม ซึ่งส่งผลให้องค์ประกอบของโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าในรูปแบบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิก



จากผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิกแทบจะไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบและปริมาณของโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิกยังคงไม่เปลี่ยนแปลงหรืออยู่ในช่วงร้อยละ 90 – 95 แม้จะมีการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงระหว่าง 50 – 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ยกตัวอย่างเช่นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และทำการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิกตั้งแต่ 50 – 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าอัตราส่วนของโลหะแพลทินัมยังมีค่าประมาณร้อยละ 90 จึงน่าจะกล่าวได้ว่าระหว่างการผันกลับของกระแสไฟฟ้า แทบจะไม่มีการละลายออกของโลหะโคบอลต์สู่สารละลายเลยถึงแม้จะใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิก



สูงถึง 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากถ้ามีการละลายบางส่วนของโลหะโคบอลต์สู่สารละลายในช่วงของการผันกลับของกระแสไฟฟ้า เมื่อเข้าสู่ช่วงของการพอกพูนโลหะแพลทินัมไอออนในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะแพลทินัมได้ก่อนโคบอลต์ไอออนส่งผลให้อัตราส่วนของโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งการที่โลหะโคบอลต์ไม่มีการละลายออกมาอาจจะมีสาเหตุมาจาก เมื่อเกิดการสร้างพันธะโลหะผสม(alloy) ของโลหะโคบอลต์ในโครงสร้างของโลหะแพลทินัมทำให้การละลายออกสู่สารละลายในช่วงของการผันกลับของกระแสไฟฟ้าทำได้ยาก ดังนั้นในช่วงการผันกลับของกระแสไฟฟ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิกจึงน่าจะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำแทนดังสมการที่ (4.7)



และเมื่อพิจารณาสมการมาตรฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมโนโครกราฟที่กำลังขยาย 5,000 เท่า รูปที่ 4.1 พบว่ารูปร่างและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแทบจะไม่เปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกัน

#### 4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

จากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นจะพบว่าเตรียมโดยใช้วิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามนั้น เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกจะทำให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.2 ถึงแม้ว่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองจะมีค่าคงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องจากการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงนั้นกระแสไฟฟ้าบางส่วนถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาการเกิดก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$  evolution) อีกทั้งอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงยังมีขนาดเล็กอยู่กระจายตัวกันทำให้พื้นที่การเกิดปฏิกิริยามีน้อย จึงช่วยในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดก๊าซไฮโดรเจนได้มากขึ้นตามไปด้วย ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่อการคำนวณหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาจะถูกเปรียบเทียบกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมดังตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก. และจากผลการทดลองสามารถสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาจะสูง ดังนั้นจึงทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาโนดิก

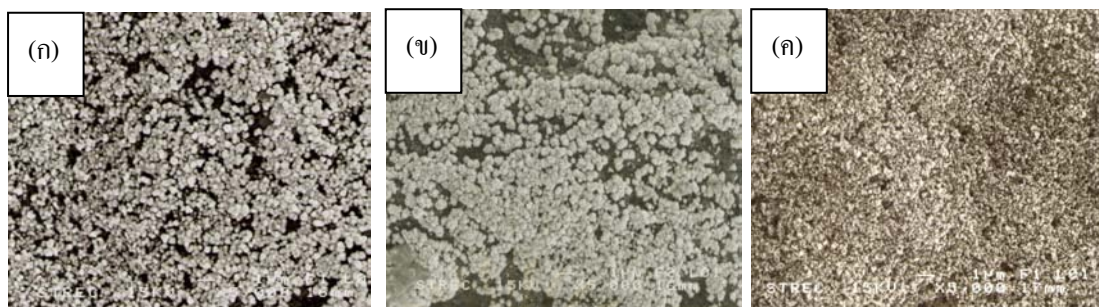
200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยลดความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 0.17 คูลมอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เพื่อให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร คือ 0.04 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยผลการเปรียบเทียบแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า ปริมาณ องค์ประกอบ และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

| $i_c$ | $i_a$ | q    | ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา | EDX                                | XRD           |
|-------|-------|------|------------------------|------------------------------------|---------------|
|       |       |      |                        | อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง Pt:Co (%) | ขนาดผลึก (nm) |
| 200   | 200   | 2    | 0.0423                 | 94 : 6                             | 1.67          |
| 20    | 200   | 2    | 0.4928                 | 91 : 9                             | 1.49          |
|       | 200   | 0.17 | 0.0437                 | 91 : 9                             | 1.25          |

จากการทดลองพบว่าการลดลงของความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนโลหะส่งผลให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงตามที่คาดการณ์ไว้ แต่องค์ประกอบและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้นยังคงเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อทำการพิจารณาสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่ายไมโครกราฟกำลังขยาย 5,000 เท่า ดังรูปที่ 4.12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 0.17 คูลมอมป์ต่อตารางเซนติเมตร รูปที่ 4.12(ค) มีลักษณะเป็นเม็ดเล็กที่อยู่เต็มพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าไม่เกิดการรวมตัวเป็นเม็ดใหญ่เหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมอมป์ต่อตารางเซนติเมตร รูปที่ 4.12(ข) ทั้งนี้เนื่องจากการลดความหนาแน่นประจุไฟฟ้าทำโดยการลดเวลาที่ใช้ในการพอกพูนลง โดยยังคงให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่าเดิมนั้น ทำให้ยังไม่มี การขยายขนาดของอนุภาคโลหะจากอนุภาคขนาดเล็กเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และเมื่อการสร้างอนุภาคโลหะซ้อนลงบนอนุภาคโลหะเดิมทำได้น้อย อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่ำจึงมองเห็นว่ามีขนาดเล็ก เมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงรูปที่ 4.12(ก) สามารถสังเกตเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นจะมีอนุภาคหลายขนาดปะปนกัน เนื่องจากความหนาแน่นกระแสคาโทดิกสูงแสดงว่าพลังงานที่ให้แก่กระบวนการพอกพูนสูง การเกิดอนุภาคใหม่มีมากกว่าการโตขึ้นของอนุภาคทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็ก แต่เวลาที่ใช้ในการพอกพูนนานกว่า

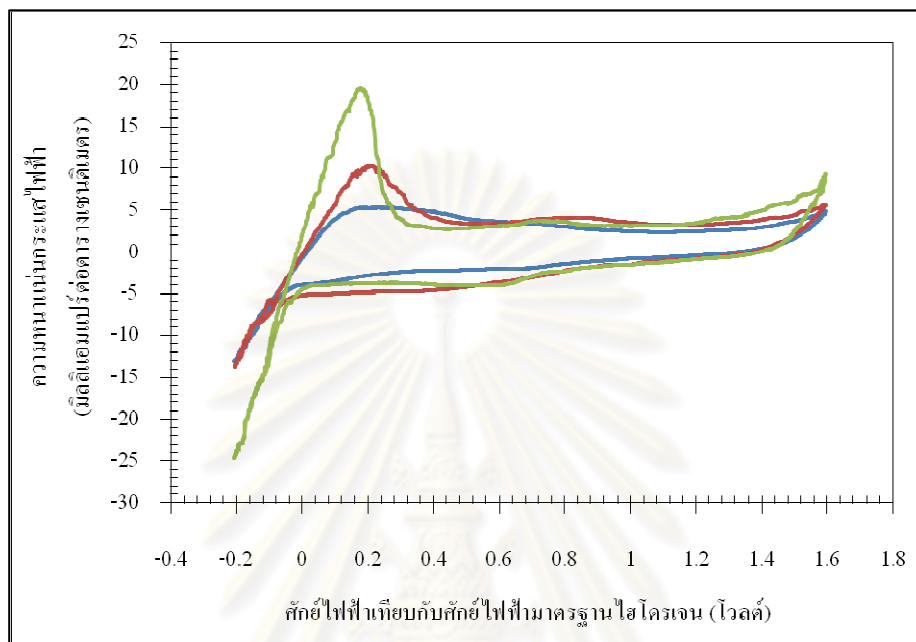
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่ำทำให้เกิดการพอกพูนชั้นลงบนอนุภาคเดิมได้ขนาดอนุภาคที่เห็นจึงมีหลายขนาดและอยู่กระจายตัวกัน



รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์ : (ก) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $i_a = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) (ข) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $i_a = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) และ (ค) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 0.17 คูอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $i_a = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ )

การทดสอบหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์อิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจนแสดงดังรูปที่ 4.13 จากกราฟพบว่าพื้นที่ใต้กราฟที่แสดงช่วงการคายซับของไฮโดรเจน (0 – 0.4 โวลต์) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการลดปริมาณความหนาแน่นประจุไฟฟ้าลงนั้นมีพื้นที่ใต้กราฟน้อยที่สุด เนื่องจากเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอาจทำให้มีพื้นที่สำหรับการดูดซับอนุภาคของไฮโดรเจนลดน้อยลง และเมื่อทำการพิจารณาประกอบกับภาพถ่ายไมโครกราฟจะพบว่า ถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยลดความหนาแน่นประจุไฟฟ้าลงนั้นจะมีอนุภาคขนาดเล็ก แต่เมื่อมีปริมาณน้อยส่งผลให้ความหนาแน่นของแพลทินัมที่กระจายไปในชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) ลดลง ดังนั้นพื้นที่ผิวของแพลทินัมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจนจึงน้อยลงตามไปด้วย และเมื่อนำปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาไปคำนวณหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.5 จะพบว่าพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยนั้นมีค่าสูงกว่าพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามาก แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า แต่เมื่อพิจารณาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกันแต่ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่างกันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงนั้นให้พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสูงกว่ามาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวออกห่างกัน พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับและคายซับไฮโดรเจนได้อย่างเต็มพื้นที่ ทำให้มีปริมาณอนุภาคไฮโดรเจนถูกปลดปล่อยออกมาได้มาก เมื่อนำปริมาณประจุที่ถูกปลดปล่อย

ออกมาไปคำนวณหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาจึงให้ค่าพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสูง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงและความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากและเหมาะสมกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันแต่เตรียมโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำ

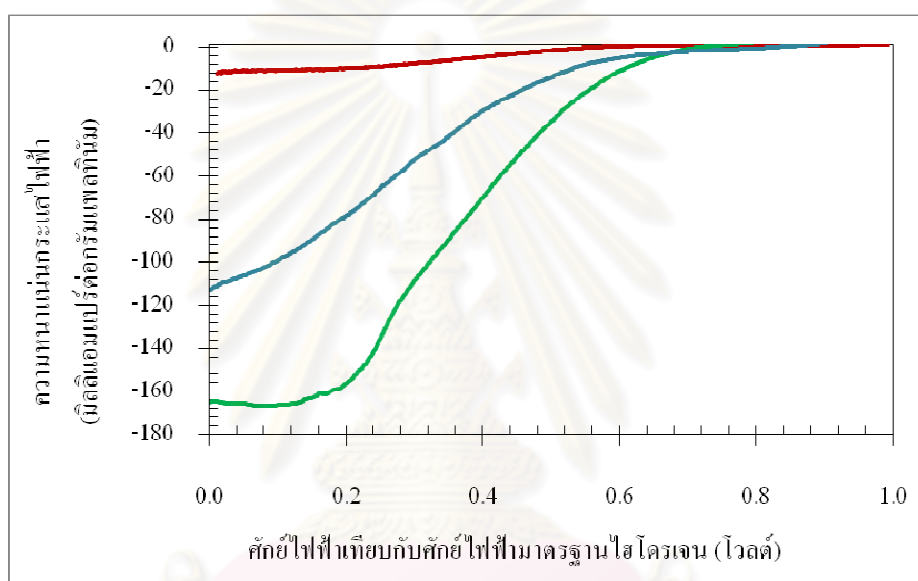


รูปที่ 4.13 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิมตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน : (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  200 mA.cm<sup>-2</sup>,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup>,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) และ (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 0.17 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup>,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>)

การศึกษากลไกของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสามารถทำได้โดยเทคนิค Linear sweep voltammetry ในสารละลายกรดซัลฟิวริกอิมตัวด้วยก๊าซออกซิเจนและใช้ขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุน (Rotating disk electrode) ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าจำกัดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมขึ้นดังรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยลดความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 0.17 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ให้ค่าความหนาแน่นกระแสจำกัดสูงมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากันแต่มีความหนาแน่นประจุไฟฟ้ามากกว่า แสดงดังตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยนั้นจะเกิดปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการถ่ายโอนมวลได้ยากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะมาก ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยามี



ขนาดเล็กและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาคีขึ้น ตัวออกซิไดซ์สามารถแพร่เข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้รวดเร็วการเกิดปฏิกิริยาจึงถูกจำกัดด้วยการถ่ายโอนมวลได้ยาก เมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณน้อยนั้น มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะมาก แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะต่ำนั้นเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ง่ายและรวดเร็วจึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง เนื่องจากพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยามีน้อย แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำนั้นสามารถปรับปรุงการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้โดยการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลง



รูปที่ 4.14 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิมิตด้วยก๊าซออกซิเจน ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที : (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  200 mA.cm<sup>-2</sup>,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup>,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>) และ (—) ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 0.17 คูลมปีต่อตารางเซนติเมตร ( $i_c$  20 mA.cm<sup>-2</sup>,  $i_a$  200 mA.cm<sup>-2</sup>)



ตารางที่ 4.5 พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นกระแสจำกัด ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

| $i_c$ | $i_a$ | q    | พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา   |                           | $i_L$ | $i_k$  | $i_{k,mass}$ | B       | จำนวนอิเล็กตรอน (n) |                      |
|-------|-------|------|---------------------------|---------------------------|-------|--------|--------------|---------|---------------------|----------------------|
|       |       |      | $(m^2 \cdot g_{Pt}^{-1})$ | $(m^2 \cdot m_{Pt}^{-2})$ |       |        |              |         |                     | $(mA \cdot cm^{-2})$ |
| 200   | 200   | 2    | 2188.76                   | 925.84                    | 8.97  | 165.15 | 43.48        | 1047.94 | 0.41                | 4.1                  |
| 20    | 200   | 2    | 145.75                    | 718.27                    | 6.29  | 11.34  | 12.82        | 26.86   | 0.37                | 3.6                  |
|       | 200   | 0.17 | 676.41                    | 295.59                    | 7.27  | 134.63 | 12.35        | 291.25  | 0.38                | 3.8                  |

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.5 การเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม แสดงดังตารางที่ 2.2 ดังนั้นเพื่อยืนยันผลการทดลองจึงทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง(PC) ในสารละลาย  $H_2PtCl_6 \cdot 5H_2O$  เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ซึ่งเตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงและกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม(PRC) โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ปริมาณ องค์ประกอบ และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

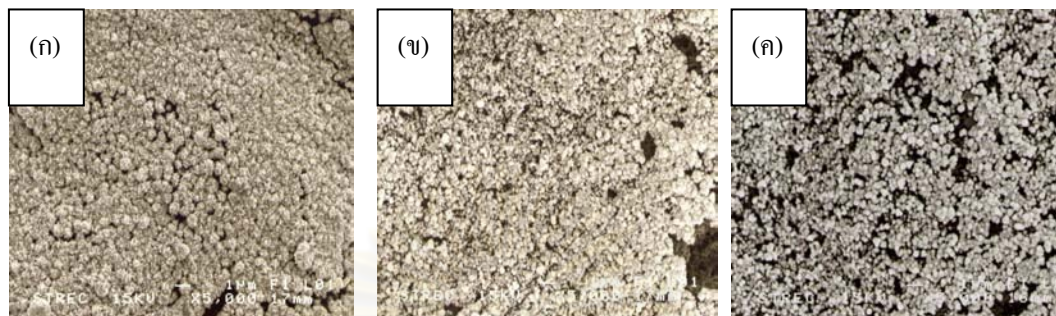
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา<br>( $mg \cdot cm^{-2}$ ) | EDX                            | XRD                          | ขนาดผลึก<br>(nm) |
|------------------|--|--------------------------------|------------------------------|------------------|
|                  |  | อัตราส่วนโดยอะตอมระหว่าง Pt:Co | ระยะห่างระหว่างอะตอม<br>(nm) |                  |
| Pt/C (PC)        | 0.1015   | 100 : 0                        | 0.250                        | 2.26             |
| Pt-Co/C (PC)     | 0.0435   | 93 : 7                         | 0.226                        | 1.35             |
| Pt-Co/C (PRC)    | 0.0423   | 94 : 6                         | 0.230                        | 1.67             |

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแพลทินัมเพียงชนิดเดียวนั้นพลังงานที่ได้จากกระแสไฟฟ้าถูกนำไปใช้ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัมได้มากกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม ซึ่งพลังงานจากกระแสไฟฟ้าจะถูกแบ่งไปใช้ในปฏิกิริยารีดักชันของโลหะสองชนิด และเมื่อเปรียบเทียบค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ จะพบว่าโคบอลต์มีค่า  $E^\circ$  ต่ำสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ยาก

จึงจำเป็นต้องใช้พลังงานในการเกิดเป็นโลหะสูงกว่าแพลทินัม ดังนั้นเมื่อจำนวนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีมากขึ้น ในขณะที่พลังงานจากกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนมีค่าเท่าเดิม การเกิดผลึกโลหะผสมจึงน้อยลงตามไปด้วย อีกทั้งในงานวิจัยนี้ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนเป็นผ้าคาร์บอนที่มีชั้นตัวรองรับคือ ผงคาร์บอนจัดเป็นขั้วไฟฟ้าประเภท “ ขั้วไฟฟ้ารีดอกซ์ ” (Redox electrode) ซึ่งจะเกิดการตอบสนองต่อศักย์อันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารละลาย โดยการถึงสมดุลของขั้วไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำและศักย์ของขั้วไฟฟ้าจะถูกควบคุมได้ด้วยผลของปฏิกิริยารีดอกซ์อื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารละลาย[8] คือ การที่มีเพียงโลหะแพลทินัมไปพอกพูนอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้าทำให้โลหะแพลทินัมที่อยู่ในสารละลายจะสามารถเกิดการพอกพูนใหม่ (Redeposition) บนโลหะแพลทินัมที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าได้ง่ายกว่าการพอกพูนใหม่บนสภาพผิวของโลหะผสม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัมจึงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

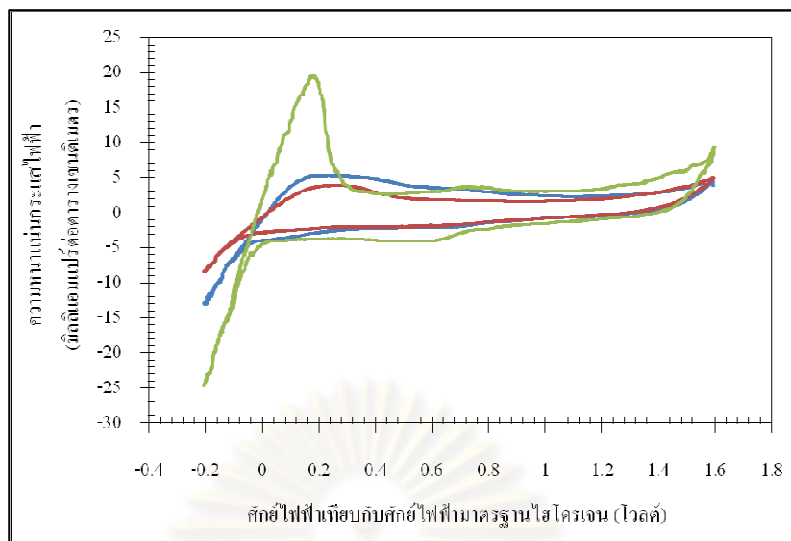
จากผลของ XRD พบว่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมดังตารางที่ 4.6 ซึ่งเป็นผลจากการที่ปฏิกิริยารีดักชันของแพลทินัมสามารถเกิดขึ้นได้เร็วปริมาณไอออนของโลหะในสารละลายเคลื่อนที่สู่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าไม่ทันทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลสาร ดังนั้นผลึกของโลหะจึงเกิดการขยายใหญ่ขึ้น ในขณะที่การเติมโลหะโคบอลต์ลงไปทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมลดลงทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่ได้มีขนาดเล็ก และจะเห็นได้ว่าขนาดและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยการใช้กระแสเป็นช่วงแบบตรงข้ามมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้กระแสเป็นช่วง และเมื่อศึกษาสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่ายไมโครกราฟแสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมเกิดขึ้นเต็มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟารูปที่ 4.15(ก) อีกทั้งยังเห็นได้ชัดเจนว่ามีขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ได้จากการใช้รูปแบบกระแสไฟฟ้าต่างกันจะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจากการพอกพูนโดยกระแสเป็นช่วงรูปที่ 4.15(ข) มีสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการพอกพูนโดยกระแสเป็นช่วงแบบตรงข้ามรูปที่ 4.15(ค) ดังนั้นการศึกษาในหัวข้อนี้ยังเป็นการแสดงให้เห็นว่าในช่วงของการผันกลับของกระแสไฟฟ้าไม่มีการหลุดออกของโลหะโคบอลต์สู่สารละลาย และไม่มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน แต่ทั้งนี้ในช่วงของการผันกลับของกระแสไฟฟ้าอาจจะช่วยทำให้การกระจายตัวของโลหะดีขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอาจถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ เกิดเป็นก๊าซออกซิเจน(มีปริมาณน้อยมากเนื่องจากเวลาที่ใช้ในการผันกลับของกระแสไฟฟ้าน้อยกว่าเวลาที่ใช้ในการพอกพูนโลหะ)เกาะอยู่บนขั้วไฟฟ้า โดยก๊าซออกซิเจนนี้ช่วยบดบังพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าบางส่วนทำให้โลหะไม่เกิดการพอกพูนชนิดติดกัน ในขณะที่การใช้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงในการพอกพูนโลหะนั้น ช่วงของการหยุดให้

กระแสไฟฟ้าจะไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น มีเพียงการแพร่ของไอออนโลหะจากสารละลายเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น จึงอาจทำให้เมื่อเข้าสู่ช่วงของการให้กระแสไฟฟ้าโลหะจะเกิดการพอกพูนเต็มผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5000) แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์: (ก) Pt/C (PC) (ข) Pt-Co/C (PC) และ (ค) Pt-Co/C (PRC)

เมื่อทำการหาพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน โดยพิจารณาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมจะให้ผลของพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาต่อพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมดังรูปที่ 4.16 เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาดูดซับและคายซับไฮโดรเจนจะเกิดบนพื้นผิวของโลหะแพลทินัม ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแพลทินัมบนผิวของขั้วไฟฟ้ามากจึงเกิดการดูดซับและคายซับไฮโดรเจนได้มากกว่า พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมจึงสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม[34] แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยใช้รูปแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม จะพบว่าพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัมมีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เนื่องจากการพอกพูนโลหะโดยใช้กระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามนั้นมีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเกาะกลุ่มกัน ทำให้ไม่สูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไป เป็นการชดเชยในส่วนที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมน้อย โดยเห็นได้ผลชัดเจนจากตารางที่ 4.7 เมื่อทำการเปรียบเทียบพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะพบว่าแม้ว่าปริมาณโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยามีน้อย แต่พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาสามารถมีได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมที่มีปริมาณมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้ทัดเทียมหรือดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม



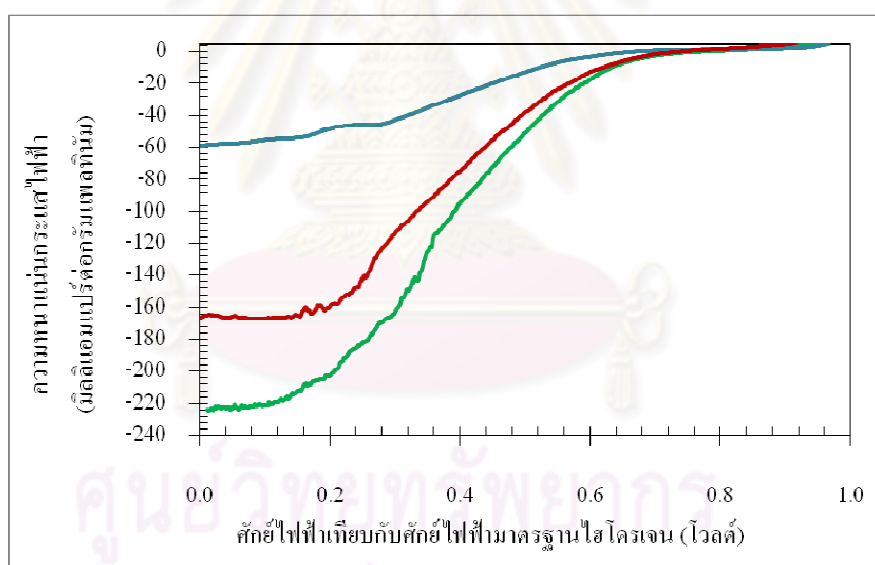
รูปที่ 4.16 โวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรพร้อมตัวด้วยก๊าซไนโตรเจน : (—) Pt/C (PC) (—) Pt-Co/C (PC) และ (—) Pt-Co/C (PRC)

ตารางที่ 4.7 พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | พื้นที่การเกิดปฏิกิริยา   |                           | $i_L$                |                          |                      | B    | จำนวนอิเล็กตรอน (n) |
|------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|------|---------------------|
|                  | $(m^2 \cdot g_{Pt}^{-1})$ | $(m^2 \cdot m_{Pt}^{-2})$ | $(mA \cdot cm^{-2})$ | $(mA \cdot g_{Pt}^{-1})$ | $(mA \cdot cm^{-2})$ |      |                     |
| Pt/C (PC)        | 571.97                    | 580.55                    | 7.47                 | 57.78                    | 12.35                | 0.39 | 3.9                 |
| Pt-Co/C (PC)     | 911.60                    | 396.55                    | 12.09                | 222.63                   | 14.71                | 0.38 | 3.8                 |
| Pt-Co/C (PRC)    | 2188.76                   | 925.84                    | 8.97                 | 169.75                   | 43.48                | 0.36 | 3.6                 |



การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าการใช้โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์นั้นช่วยในการปรับปรุงการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ เห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ดังตารางที่ 4.7 ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะผสมมีค่าลดลงดังตารางที่ 4.6 เพราะการลดลงของระยะห่างระหว่างอะตอมช่วยทำให้ความแข็งแรงในการดูดซับระหว่างแพลทินัมกับออกซิเจนกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Hydroxide compounds) ลดลง จึงทำให้การรีดักชันของสารมัธยันตร์ (Intermediate species) ที่มีออกซิเจนเกิดได้ง่ายขึ้น [35] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมโดยการใช้รูปแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กและระยะห่างระหว่างอะตอมน้อยที่สุดจึงมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดสูงที่สุด แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมดังกล่าวมีพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้รูปแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม จึงทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 4.17 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ทำการทดสอบในสารละลายซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยก๊าซออกซิเจน ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที : (—) Pt/C (PC) (—) Pt-Co/C (PC) และ (—) Pt-Co/C (PRC)

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นวิธีการที่ทำได้ง่าย สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณน้อย และให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้าม พบว่าตัวแปรที่ควรศึกษาผลที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน

งานวิจัยนี้พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนโลหะส่งผลให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป โดยเมื่อใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงจะทำให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาดำประมาณ 0.04 - 0.05 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดเล็ก อยู่กระจายตัวกันไม่เกาะกันเป็นกลุ่ม แตกต่างจากการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำ ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูงประมาณ 0.2-0.3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แต่ตัวเร่งปฏิกิริยากลับเกิดการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มใหญ่ทำให้สูญเสียพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาไป และจากการทดลองเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการละลายออกของโลหะ พบว่าไม่ส่งผลต่อปริมาณและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากองค์ประกอบของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก โดยมีค่าประมาณ 90 ต่อ 10 และมีอัตราส่วนเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากการใช้รูปแบบกระแสไฟฟ้าเป็นช่วง

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยใช้เทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี เพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ พบว่ามีวิถีทางในการเกิดปฏิกิริยาแบบ 4 อิเล็กตรอน และเมื่อทำการเปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์เพื่อแสดงถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคาโทดิกต่ำ เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์มากกว่าประมาณ 2 - 3 เท่า และเมื่อเปรียบเทียบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมจากการทดลองยังแสดงให้เห็นถึงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมสามารถช่วยในการปรับปรุงการเร่ง

ปฏิกิริยาให้ได้ดีขึ้น โดยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม คือ 13.89 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 12.35 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาเพิ่มเติมสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการผันกลับของกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ทราบถึงผลที่ชัดเจน ว่าการผันกลับของกระแสไฟฟ้ามีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างไร อาจทำได้โดยการเพิ่มเวลาในช่วงการผันกลับหรือเพิ่มอุปกรณ์ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

- [1] O. Ryan, C.S. Won, C. Whitney, B. Fritz. Fuel cell fundamentals. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [2] Wolf, V., Hubert, A.G., and Arnold, L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, 2: Electrocatalysis. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [3] หลักการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง [Online]. Available from:  
<http://www.treehugger.com/files/2009/01/residential-hydrogen-fuel-cell-japan-nippon-oil.php> [2010, December 9]
- [4] Appleby, A.J., and Foulkes, F.R. Fuel cell handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [5] Terrance, W. Dynamic Electrochemistry Transport and Mechanistic Insight. Proceedings of the fuel cell technology workshop, King Mongkut's University of Technology Thonburi. 2000.
- [6] โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิง[Online]. Available from:  
<http://sitemaker.umich.edu/gs.hwang/files/pemfc.jpg> [2011, April 27]
- [7] Wolf, V., Hubert, A.G., and Arnold, L. Handbook of fuel cells – Fundamentals Technology and Applications, Vol. 1: Fundamentals and survey of systems. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [8] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
- [9] Larminie, J., and Dick, A. Fuel cell systems explained. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- [10] Kinoshita, K. Electrochemical Oxygen Technology. John Wiley & Sons, 1992.
- [11] วิชา เรื่องพรวิสุทธิ. คະຕະໂລခ်ສບเบบເສຫເທໂຣຈີເນຍສ – ຫລັກທຸຍຸຕິແລະການປະຍຸກຕໍ່.  
สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- [12] Void volume [online]. Available from:  
<http://www.mtec.or.th/laboratory/ceraparts/index.php/experience/13> [2011, April 28].
- [13] Geus, J.W., Production and thermal pretreatment of supported catalysts. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- [14] Schlesinger, M., and Paunovic, M. Modern Electroplating. New York: John Wiley & Sons. 4<sup>th</sup> edition, 2000.

- [15] Yupa, S., and Nisit, T. Preparation of Pt–Co alloy catalysts by electrodeposition for oxygen reduction in PEMFC. Journal of Applied Electrochemistry 39 (2009) 123-134 .
- [16] Chandrasekar, M.S., and Malathy, P. Pulse and Pulse Reverse Plating Conceptual, advantage and application. Electrochimica Acta 53 (2008) 3313-3322.
- [17] Bard, A.J., and Faulkner, L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons. 2<sup>nd</sup> Edition, 2000.
- [18] การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [online]. Available from:  
<http://stuorgs.oakland.edu/IAHE/whatPEMFCmadeof> [2010, December 27].
- [19] Ralph, T.R., and Hogarth, M.P. Catalysis for low temperature fuel cells Part I: The cathode challenges. Platinum metals Reviews 49 (2002): 3-14.
- [20] Kim K. Electrochemical oxygen technology. New York: John Willey & Sons, 1992.
- [21] Xianguo, L. Principles of Fuel Cells. Taylor & Francis Group, 2005.
- [22] Liste,r S., and McLean, G. PEM fuel cell electrodes: a review. Journal of power sources 130 (2003): 61-76.
- [23] Cyclic Voltammetre [online]. Available from:  
<http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/320/=image037.gif> [2010, December 27].
- [24] Linear Sweep Voltammetry/ Cyclic Voltammetry [online]. Available from:  
<http://www.epsilon-web.com/Ec/manual/Techniques/CycVolt/cv.html> [2010, December 27].
- [25] Wood, D.L., Yi, J.S., and Nguyen, T.V. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. Electrochimica Acta 43 (1998): 3795-3809.
- [26] Rajalakshmi, N., and Dhathathreyan, K.S. , “Nanostructured platinum catalyst layer prepared by pulsed electrodeposition for use in PEM fuel cell” International journal of hydrogen energy 33 (2008) 5672 – 5677 .
- [27] Jingjing, L., Feng, Y., Ling, C., Tongtoa, W., Jianling, L., and Xindong, W., “A study on novel pulse preparation and electrocatalytic activities of Pt/C-Nafion electrodes for proton exchange membrane fuel cell” Journal of Power Sources 186 (2009) 320 – 327.
- [28] La, Y., Lee, J., Kim, I., Bong, S., and Kim, H. , “Preparation of Pt–Ru catalysts on Nafion(Na<sup>+</sup>)-bonded carbon layer using galvanostatic pulse electrodeposition



- for proton-exchange membrane fuel cell” Journal of Power Sources 187 (2009) 363 – 370.
- [29] Martin, A.J., Chaparro, A.M., Gallardo, B., Fogado, M.A., and Daza, L. , “Characterization and single cell testing of Pt/C electrodes prepared by electrodeposition” Journal of Power Sources 192 (2009) 14 – 20 .
- [30] Ming-Ru, Y., Ren-Jang, W., and Murthy, C., “Effect of ‘Pt’ loading in ZnO–CuO hetero-junction material sensing carbon monoxide at room temperature” Sensors and Actuators B 153 (2011) 321–328.
- [31] Warren, B.E. X-ray Diffraction. Addison-Wesley, 1996.
- [32] Limiting current [online]. Available from:  
[http://mail.chiangmai.ac.th/~scijjkmn/principle\\_of\\_polarography.htm](http://mail.chiangmai.ac.th/~scijjkmn/principle_of_polarography.htm) [2011, March 7].
- [33] Sabzi, R. E. Electrocatalytic Oxidation of Thiosulfate at Glassy Carbon Electrode Chemically Modified with Cobalt Pentacyanonitrosylferrate. Journal of Brazillian Chemical Society 16 (2005): 1262-1268.
- [34] Min, K.J., Yuan, Z., and Paul, J.Mc., “A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction” Electrochimica Acta 55 (2010) 5318 – 5325.
- [34] Kim, H., and Popov, B.N. Development of Novel Method for preparation of PEMFC electrodes. Electrochemical and Solid-State Letters 7 (2004): A71-A74.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณหาปริมาณแพลทินัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

การหาปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า ทำโดยนำพื้นที่ใต้กราฟของแพลทินัมทั้งหมดมารวมกัน และคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก โดยการคำนวณปริมาณแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า ทำโดยการนำร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX คูณด้วยน้ำหนักของชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในสมการ

$$Pt \text{ loading} = \frac{(\% Pt)(CL)_{actual}}{(A)(100)}$$

|        |                      |   |
|--------|----------------------|---|
| โดยที่ | $Pt \text{ loading}$ | คือ ปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)     |
|        | $\%Pt$               | คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX |
|        | $(CL)_{actual}$      | คือ น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัม)         |
|        | $A$                  | คือ พื้นที่ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางเซนติเมตร)               |

## ข้อมูลจากการทดลอง

|   |                    |
|---|--------------------|
| ร้อยละของแพลทินัมจาก EDX: ( $\%Pt$ )            | 91                 |
| น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา: $(CL)_{actual}$ | 3.1002 มิลลิกรัม   |
| พื้นที่ผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด: ( $A$ )        | 6.9 ตารางเซนติเมตร |

$$Pt \text{ loading} = \frac{(91)(3.1002)}{(6.9)(100)} = 0.409 \text{ mg / cm}^2$$

## ภาคผนวก ข

### ผลการวิเคราะห์ X-rays diffraction

การคำนวณขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมจากการวิเคราะห์ X-ray diffraction สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer Equation

$$L = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}}$$

|        |                       |  |
|--------|-----------------------|--|
| โดยที่ | $L$                   | คือ ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)                                |
|        | $\lambda_{k\alpha 1}$ | คือ ความยาวคลื่นของ X-rays ในที่นี้คือ 1.54056 Å         |
|        | $\beta_{2\theta}$     | คือ ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของ Pt (111) (เรเดียน) |
|        | $\theta$              | คือ Bragg angle ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)           |

การคำนวณขนาดของโลหะแพลทินัมจากข้อมูลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-rays diffraction ของซั้วอิเล็กโทรดทางการค้า ดังนี้

$$\beta_{2\theta} = 1.71 \text{ เรเดียน}$$

$$2\theta = 39.806 \text{ องศา ดังนั้น } \theta = 19.903 \text{ องศา หรือ } 0.314 \text{ เรเดียน}$$

$$\cos \theta = \cos(0.314) = 0.999$$

แทนค่าในสมการที่ (ง.1) จะได้

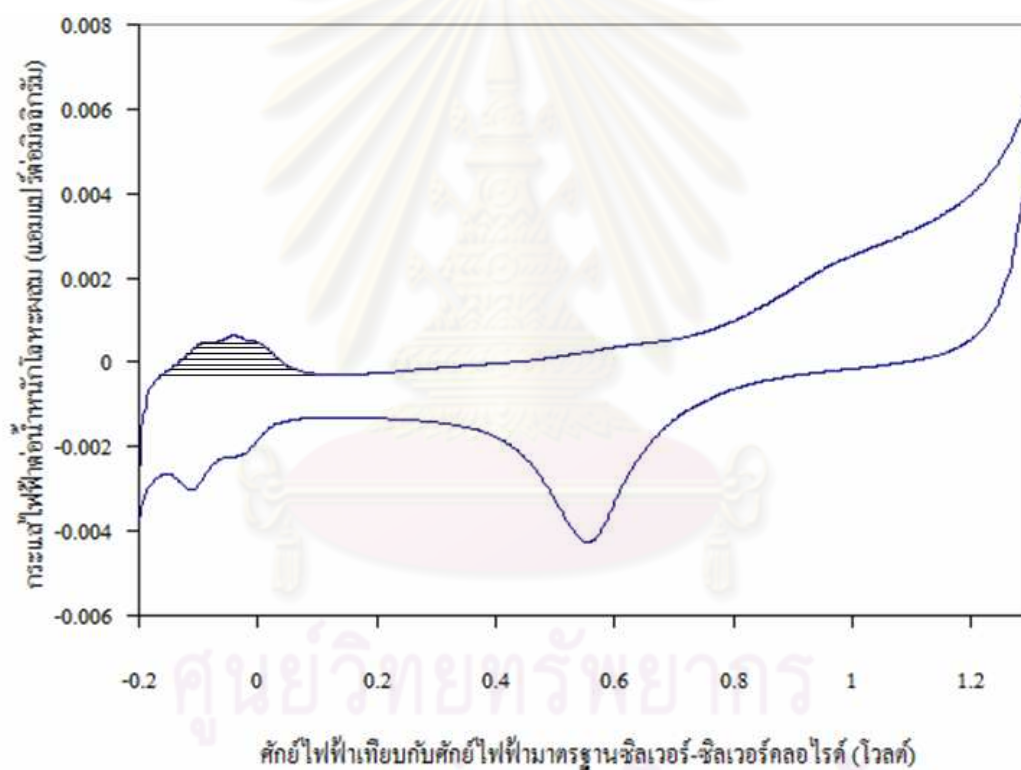
$$L = \frac{0.9 \times 15.4}{1.71 \times 0.999} = 8.11 \text{ นาโนเมตร}$$

ศูนย์วิจัยและพัฒนาการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

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



รูปที่ ค.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี

เมื่อคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟแล้วจึงนำค่าที่ได้ไปคำนวณโดยใช้สมการ (ค.1)

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



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

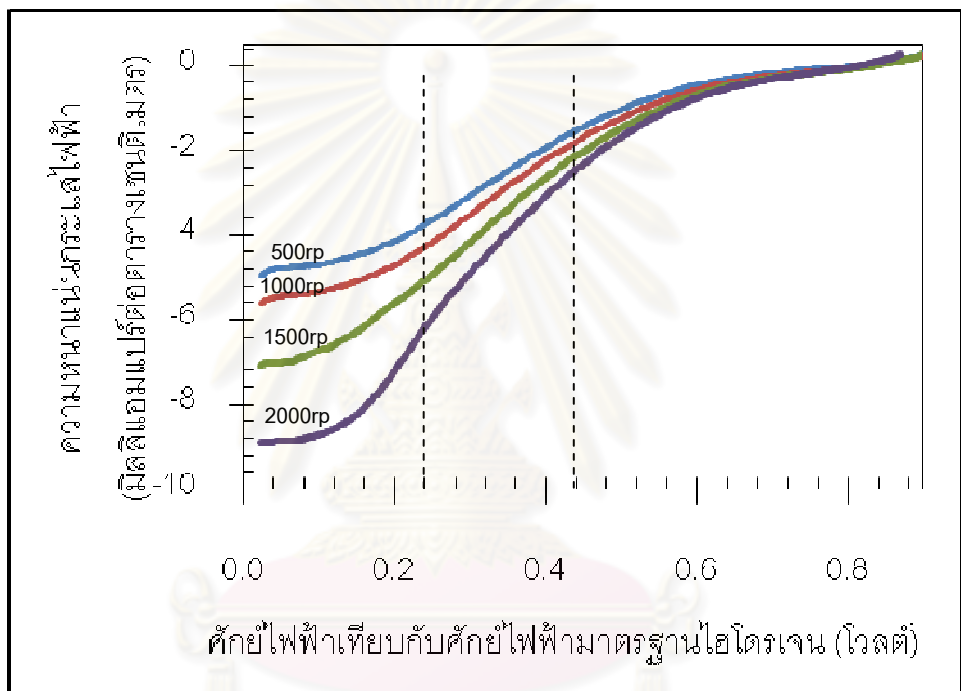


ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

การคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรีซึ่งเป็นการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าจะได้โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นออกมา ซึ่งจากกราฟนี้จะทำให้ได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความเร็วรอบของการหมุน  $\omega$  ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ออกมา โดยทำการคำนวณในช่วงที่เกิดการควบคุมแบบผสม ดังแสดงในรูปที่ ก.1

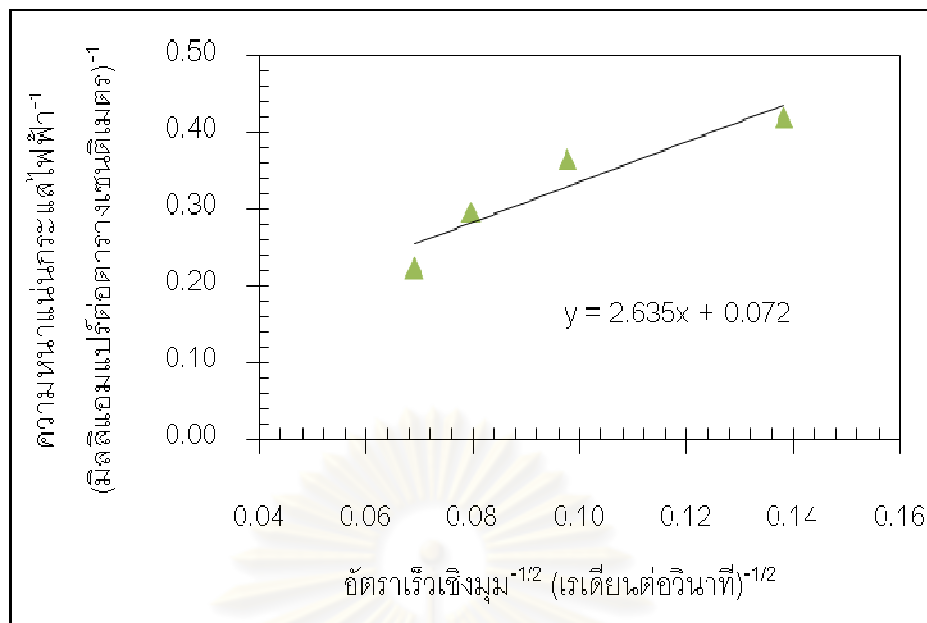


รูปที่ ง.1 โวลแทมโมแกรมเชิงเส้นในช่วงที่เกิดการควบคุมแบบผสม

นำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและอัตราเร็วของการหมุนที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน ไปสร้าง ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $\omega^{-1/2}$  และ  $i^{-1}$  ดังแสดงในรูปที่ (ก.2) ตามสมการ (ก.1) จะได้ความชัน คือค่า  $1/B$  ออกมา

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \tag{ก.1}$$

- เมื่อ  $i$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากกราฟ (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)
- $i_k$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์
- $\omega$  คือความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้า (รอบต่อนาที)



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

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

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

- เมื่อ  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
- $F$  คือค่าคงที่ของฟาราเดย์มีค่าเท่ากับ 96,485 แอมแปร์-วินาทีต่อโมล
- $D$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจนมีค่าเท่ากับ  $1.9 \times 10^{-5}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที[31]
- $v$  คือความหนืดเชิงจลน์ของน้ำมีค่าเท่ากับ 0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที [31]
- $C_{O_2}$  คือความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริกมีค่า  $1.1 \times 10^{-6}$  โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [31]

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวณภักษ์ ไชยทรัพย์อนันต์ เกิดวันที่ 16 กุมภาพันธ์ 2530 ที่จังหวัดกาญจนบุรี สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสตรีราชินูทิศ จังหวัดอุดรธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาคฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2551



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย