

ผลของอิเล็กทรอนิกส์ในการชูปต่องค์ประกอบและกัมมันตภาพไออาร์อาร์  
ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์



นางสาวปราณี พวงสมบัติ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF PLATING ELECTROLYTE ON COMPOSITION AND ORR ACTIVITY  
OF PtCo ALLOY CATALYSTS

Miss Pranee Puangsombut



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 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของอิเล็กทรอนิกส์ในการชดเชยองค์ประกอบและกัมมันตภาพโพอาร์ทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

โดย

นางสาวปราณี พวงสมบัติ

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ)

.....กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. มะลิ ทุ่งสม)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร. ปวีณา ประไพยนา)

ปราณี พวงสมบัติ : ผลของอิเล็กโทรไลต์ในการชุบต่อองค์ประกอบและกัมมันตภาพโออาร์อาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (EFFECTS OF PLATING ELECTROLYTE ON COMPOSITION AND ORR ACTIVITY OF PtCo ALLOY CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. นิสิต ตัณฑวิเชฐ, 124 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (PtCo) ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไฟฟ้าบนผ้าคาร์บอน โดยศึกษาผลของสารละลายที่ใช้ในการพอกพูนประกอบด้วย ชนิดของตัวช่วยในการนำไฟฟ้า ( $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  และ  $NaCl$ ) ค่าความเป็นกรด (pH) และความเข้มข้นของเกลือแพลทินัม (0.004 ถึง 0.01 โมลต่อลิตร) และเกลือโคบอลต์ (0.1 ถึง 0.2 โมลต่อลิตร) ในสารละลาย ต่อองค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนแบบคงที่ ที่ 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ให้ได้องค์ประกอบอยู่ในช่วงกว้างที่สุด (0 ถึง 100 ร้อยละโดยอะตอมแพลทินัม) สำหรับการใช้งานที่หลากหลาย รวมถึงการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง ผลจากการศึกษาพบว่า ค่าความเป็นกรดของสารละลายที่ใช้ในการพอกพูนส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ประมาณ ร้อยละ 7 โดยเมื่อปรับ pH ให้มีค่าต่ำลงเป็น 2.6 (จาก pH ธรรมชาติ) ของตัวช่วยในการนำไฟฟ้าแต่ละชนิด และพบว่าชนิดของตัวช่วยในการนำไฟฟ้ามีบทบาทสำคัญต่อช่วงขององค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ โดยเมื่อใช้  $NaCl$  เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้า ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้องค์ประกอบ Pt:Co ที่กว้างกว่าตัวช่วยในการนำไฟฟ้าชนิดอื่น โดยองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้คือ  $Pt_{78}Co_{22}$   $Pt_{55}Co_{45}$   $Pt_{45}Co_{55}$   $Pt_{24}Co_{76}$   $Pt_{21}Co_{79}$   $Pt_{13}Co_{87}$   $Pt_{11}Co_{89}$   $Pt_{10}Co_{90}$  และ  $Pt_8Co_{92}$  ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบ  $Pt_8Co_{92}$  มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณแพลทินัมสูงที่สุด (ประมาณ 1443 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม) เทียบกับองค์ประกอบอื่นรวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ (ประมาณ 743 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม) แต่จะให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมต่ำที่สุด และจากการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยพิจารณาจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำเพาะทางจลนพลศาสตร์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ทุกองค์ประกอบที่พอกพูนได้มีวิถีทางการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำเพาะทางจลนพลศาสตร์ (ประมาณ 131.53 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเมตร) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทุกองค์ประกอบรวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ (105.67 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  มีกัมมันตภาพจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุด และมีศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน สามารถนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแทนแพลทินัมบริสุทธิ์

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2558

# # 5672013023 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: ELECTRODEPOSITION, PLATINUM COBALT ALLOY, PLATING BATH, ELECTROCATALYSTS

PRANEE PUANGSOMBUT: EFFECTS OF PLATING ELECTROLYTE ON COMPOSITION AND ORR ACTIVITY OF PtCo ALLOY CATALYSTS. ADVISOR: ASSOC. PROF. NISIT TANTAVICHET, Ph.D., 124 pp.

This research studied the electrodeposition of PtCo alloys onto the carbon cloth in different plating baths. The effect of the plating bath including a type of the supporting electrolytes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl), solution pH and concentrations of Pt (0.004–0.01 M) and Co (0.1–0.2 M) salts used in the plating baths on the composition and morphology of the PtCo alloys had been investigated. The Electrodeposit was carried out using the direct current (DC) at the current densities of 10 and 20 mA cm<sup>-2</sup>. The aim was to produce PtCo alloys having the Pt:Co composition range of this study as wide as possible (from 0 to 100 %Pt) in order to apply to various applications including fuel cells. The pH of the plating baths was found to have a little effect on the composition of the PtCo alloys deposited where PtCo compositions changed only ~7% when the pH of the plating bath was changed from their natural pH to 2.6. The type of the supporting electrolyte was found to play the vital role on broadening the composition range of PtCo deposited alloys. When NaCl was used as the supporting electrolyte, the Pt:Co ratios of the alloys deposited were significantly broader than those prepared from other two supporting electrolytes. The compositions of PtCo alloy catalysts produced in NaCl consisted of Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub>, Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub>, Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub>, Pt<sub>24</sub>Co<sub>76</sub>, Pt<sub>21</sub>Co<sub>79</sub>, Pt<sub>13</sub>Co<sub>87</sub>, Pt<sub>11</sub>Co<sub>89</sub>, Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> and Pt<sub>8</sub>Co<sub>92</sub>. Pt<sub>8</sub>Co<sub>92</sub> had the highest electrochemical active surface area ( 1443 m<sup>2</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) compared to those of PtCo alloys having other compositions including pure Pt ( 743 m<sup>2</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>). Based on the electrocatalytic reaction study towards oxygen reduction reaction (ORR), PtCo catalysts at all compositions had a direct 4 electron pathway for the ORR and Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> yielded the highest specific kinetic current density (131.53 μA m<sup>-2</sup>) which was higher than that of pure Pt catalyst (105.67 μA m<sup>-2</sup>).

Department: Chemical Technology

Student's Signature .....

Field of Study: Fuel Technology

Advisor's Signature .....

Academic Year: 2015

## กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านในกลุ่มวิจัยเซลล์เชื้อเพลิง ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้ งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการ สอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม และอาจารย์ ดร. ปวีณา ประไพยนา กรรมการ สอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและ ความคิดที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจ งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

และสุดท้ายกราบขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัว ที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	10
สารบัญรูปภาพ.....	11
บทที่ 1 บทนำ.....	14
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	14
1.2 วัตถุประสงค์.....	15
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	15
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	15
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	17
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	17
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	18
2.3 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม.....	23
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน.....	30
2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
2.6 การเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	39
2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
2.8 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็่ม.....	43
2.9 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	47
2.10 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	52

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย.....	55
3.1 สารเคมีที่ใช้การวิจัย.....	55
3.2 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย .....	55
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	56
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	56
3.5 ตัวแปรที่ศึกษา .....	56
3.6 วิธีดำเนินงานวิจัย .....	57
3.7 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....	60
3.8 การวิเคราะห์หาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลาย .....	61
3.9 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี.....	61
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	63
4.1 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า.....	64
4.1.1 ผลของความเป็นกรด-เบส (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....	64
4.1.2 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและชนิดของสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าสำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ..	72
4.1.3 ผลของความเข้มข้นของเกลือแพลทินัมและโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา .....	87
4.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้โดยไฟฟ้า.....	95
4.2.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ .....	95



4.2.2 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน .....	98
บทที่ 5 .....	105
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	105
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	106
รายการอ้างอิง.....	107
ภาคผนวก .....	112
ภาคผนวก ก .....	113
ภาคผนวก ข .....	115
ภาคผนวก ค .....	117
ภาคผนวก ง.....	119
ภาคผนวก จ .....	122
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	124

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1	22
ตารางที่ 2.2	33
ตารางที่ 4.1	65
ตารางที่ 4.2	72
ตารางที่ 4.3	86
ตารางที่ 4.4	88
ตารางที่ 4.5	91
ตารางที่ 4.6	97
ตารางที่ 4.7	102

## สารบัญรูปภาพ

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอเอ็ม .....	23
ภาพที่ 2.2 อิเล็กโทรดเยื่อแผ่นหรือเอ็มอีเอ .....	25
ภาพที่ 2.3 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา .....	26
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membran .....	28
ภาพที่ 2.5 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแถว (Stack cell) .....	29
ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอเอ็ม .....	30
ภาพที่ 2.7 กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า .....	36
ภาพที่ 2.8 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย .....	37
ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า.....	38
ภาพที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอม ของออกซิเจน .....	42
ภาพที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างแบบคิวบอออกตะฮีดรอลของแพลทินัม [28].....	43
ภาพที่ 2.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเทคนิคการดูดซับของ ไฮโดรเจน.....	44
ภาพที่ 2.13 (ก) กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....	47
ภาพที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า.....	49
ภาพที่ 3.1 การต่อเซลล์ไฟฟ้าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า.....	60
ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดง สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....	69
ภาพที่ 4.2 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ.....	70

ภาพที่ 4.3 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก .....	74
ภาพที่ 4.4 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก .....	75
ภาพที่ 4.5 (ก) ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าโซเดียมซัลเฟต.....	76
ภาพที่ 4.6 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต .....	78
ภาพที่ 4.7 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต .....	79
ภาพที่ 4.8 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ .....	81
ภาพที่ 4.9 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ .....	82
ภาพที่ 4.10 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5000) ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ .....	84
ภาพที่ 4.11 แผนภาพพอร์เบซ์ (Pourbaix diagram) .....	86
ภาพที่ 4.12 ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ.....	90
ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงผลวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนที่องค์ประกอบต่างๆ .....	91
ภาพที่ 4.14 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	94
ภาพที่ 4.15 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ.....	96
ภาพที่ 4.16 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ.....	99
ภาพที่ 4.17 กราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์.....	104

ภาพที่ ค.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซับไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้โปรแกรมออร์จินในการคำนวณ.....	118
ภาพที่ ง.1 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุนที่ความเร็วรอบต่างๆ.....	120
ภาพที่ ง.2 กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.75 โวลต์ .....	120



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันโลกมีความต้องการพลังงานสูงขึ้นตามจำนวนประชากรที่เพิ่มมากขึ้น โดยพลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้นั้นเป็นพลังงานที่มาจากซากพืชซากสัตว์ (fossil fuel) เช่น น้ำมันดิบ และแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งล้วนแต่เป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป และยังทำให้เกิดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมอันเกิดจากการเผาไหม้ เป็นแก๊สเรือนกระจก จึงได้มีการคิดค้นและพัฒนาพลังงานรูปแบบอื่นที่ช่วยลดการใช้พลังงานจากซากพืชซากสัตว์ โดยเฉพาะเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งอาศัยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า เปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ให้เป็นไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) โดยหากใช้เชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจนจะมีผลพลอยได้ (By product) เป็นเพียงน้ำและความร้อน ซึ่งไม่ก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจกอันเป็นสาเหตุให้เกิดภาวะโลกร้อน

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือพีอีเอ็ม (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในการพัฒนาประสิทธิภาพเนื่องจากสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อหน่วยน้ำหนักสูง มีขนาดเล็กเหมาะสมสำหรับใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และขับเคลื่อนรถยนต์ แต่เนื่องด้วยปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้านแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนด้านแอโนด ส่งผลให้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้น้อย จึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่ใช้คือโลหะแพลทินัม เนื่องจากมีสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ดี แต่ด้วยโลหะแพลทินัมมีราคาสูง ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นตามไปด้วย จึงได้มีการศึกษาโลหะผสมแพลทินัมกับโลหะทรานซิชันอื่นๆ เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้นและลดต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงได้ เช่น โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ซึ่งมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสูงกว่าโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ [1] ส่งผลให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสามารถเกิดได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์

งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า เนื่องจากเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน สามารถควบคุมปริมาณ ขนาดอนุภาคและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากการควบคุมเวลาในการพอกพูน และความหนาแน่นประจุไฟฟ้า โดยมุ่งเน้นศึกษาผลขององค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการพอกพูน (plating bath) เพื่อให้ได้องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้อยู่ในช่วงกว้างที่สุด

สำหรับนำไปศึกษาองค์ประกอบที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงอีกทั้งสามารถลดปริมาณการใช้แพลทินัมและลดต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงได้

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของอิเล็กโทรไลต์ในการชุปต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์
2. ศึกษาผลขององค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ต่อกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงองค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการพอกพูนที่เหมาะสมสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์
2. สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าที่มีอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

## 1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าศึกษา
2. จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับงานวิจัย
3. ศึกษาผลของชนิดของตัวช่วยการนำไฟฟ้า (supporting electrolyte) ในถังชุป ต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้
4. ศึกษาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์
5. ศึกษาผลของความเข้มข้นของเกลือแพลทินัมและโคบอลต์ต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ โดยใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าที่เหมาะสมจากข้อ 3
6. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ให้ได้ซึ่งอัตราส่วนของแพลทินัมและโคบอลต์อยู่ในช่วงกว้างที่สุดที่สามารถทำได้

7. วิเคราะห์องค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้
8. วิเคราะห์พื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้
9. วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง
10. เขียนวิทยานิพนธ์





## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับเปลี่ยนรูปพลังงานและให้กำเนิดกำลังงาน โดยเปลี่ยนพลังงานเคมี (Chemical energy) ของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า (Electrical energy) ได้โดยตรง และต่อเนื่องตราบเท่าที่ยังมีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะมีผลพลอยได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปพลังงานเป็นน้ำและความร้อนเท่านั้น

เซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1802 โดย Humphry Davy ได้ค้นพบปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงและสร้างเซลล์คาร์บอนซึ่งทำงานที่อุณหภูมิห้องได้โดยใช้กรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์ชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1842 Sir William Grove ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกหรือที่เรียกว่า “Gaseous Voltaic Battery” ซึ่งมีความสามารถในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาการรวมตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจน จากนั้นเซลล์เชื้อเพลิงก็ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบัน [1]

เซลล์เชื้อเพลิงมีข้อดีมากมายดังต่อไปนี้

- ให้พลังงานต่อหน่วยน้ำหนักสูง
  - มีประสิทธิภาพสูงกว่าอุปกรณ์ให้กำเนิดกระแสไฟฟ้าชนิดอื่น
  - เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพราะผลผลิตที่ได้คือพลังงานไฟฟ้า น้ำและความร้อน
  - เซลล์เชื้อเพลิงง่ายต่อการดูแลรักษา และไม่เกิดเสียงดังระหว่างทำงาน
  - สามารถเพิ่มพลังงานไฟฟ้าได้โดยการทำเป็นโมดูล (Module) เล็กๆ แล้วนำมาต่ออนุกรมกัน
  - สามารถนำความร้อนที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงมาใช้เป็นพลังงานสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า และสามารถใช้เชื้อเพลิงที่ราคาถูกกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้
  - ใช้เวลาในการเดินเครื่อง (Startup) สั้น สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิ
- แม้เซลล์เชื้อเพลิงจะมีข้อดีมากมาย แต่เนื่องด้วยเซลล์เชื้อเพลิงมีต้นทุนในการผลิตสูงและมีปัญหาทางด้านการจัดเก็บแก๊สเชื้อเพลิง จึงจะต้องมีการศึกษาและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

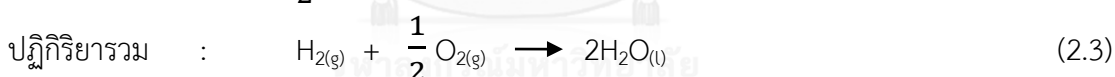
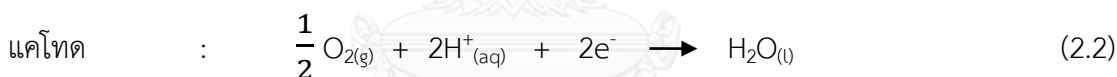
## 2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกชนิดได้หลายวิธี [2] ตามลักษณะการทำงาน เช่น ช่วงอุณหภูมิในการทำงาน ชนิดของเชื้อเพลิง หรือ พาหะประจุ และชนิดของอิเล็กโทรไลต์ สำหรับในหัวข้อนี้จะเสนอการจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีดังต่อไปนี้

### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิเมอร์แข็ง

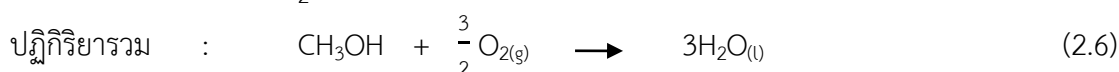
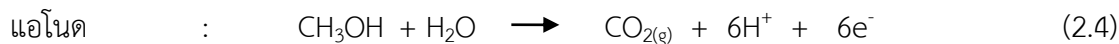
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิเมอร์แข็งหรือเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ ที่มีสมบัติในการนำโปรตอนสูงและได้รับความนิยมใช้งานด้านต่างๆเป็นอย่างมาก ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือฟิวเอ็ลเซลล์ (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) แต่ต่างกันว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเซลล์ให้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรงใช้เมทานอลบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเซลล์ที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง



เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเซลล์มีข้อจำกัดในเรื่องของเชื้อเพลิงที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง เพราะหากมีการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงมาก โดยเชื้อเพลิงที่ใช้คือแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (99.99%) และแก๊สออกซิเจนหรืออากาศ และเนื่องด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเซลล์ทำงานที่อุณหภูมิต่ำทำให้ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดได้ช้า จึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งเป็นโลหะราคาแพง เพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเซลล์มีต้นทุนการผลิตที่สูง ซึ่งปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลเซลล์ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้มีประสิทธิภาพให้การทำงานเพิ่มมากขึ้น เช่นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม ใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้เซลล์เชื้อเพลิงและลดต้นทุนการผลิตอีกด้วย

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง

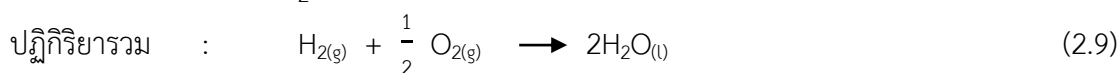
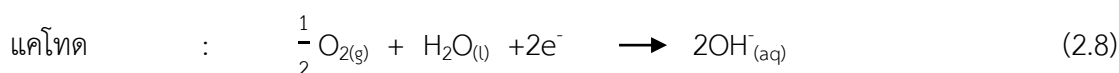


เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรงใช้เชื้อเพลิงที่เป็นของเหลวจึงสามารถจัดเก็บได้ในถัง สะดวกต่อการขนส่ง และปลอดภัยกว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์ เหมาะสำหรับใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก เช่น โทรศัพท์เคลื่อนที่ และคอมพิวเตอร์แบบพกพา เป็นต้น

## 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับการพัฒนารุ่นแรกๆ และใช้กันอย่างแพร่หลายในโครงการอวกาศของสหรัฐอเมริกา เนื่องจากมีประสิทธิภาพค่อนข้างสูงประมาณร้อยละ 60 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 100 ถึง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งปัจจุบันได้มีการพัฒนาให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำลงมาที่ 23 ถึง 70 องศาเซลเซียส ข้อด้อยของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ คือไวต่อการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จึงมีความจำเป็นสูงที่ต้องใช้เชื้อเพลิงที่เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์เพื่อยืดอายุการใช้งาน ซึ่งส่งผลให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ค่อนข้างสูง

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์



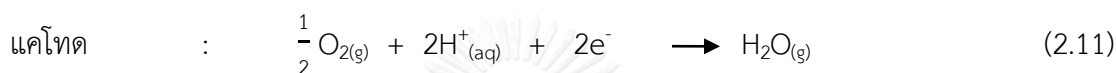
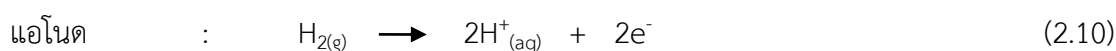
## 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกใช้กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 150 ถึง 220 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่กรดฟอสฟอริกทำงานได้อย่าง

เสถียร แต่จะมีปัญหาเกี่ยวกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าทำลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและการนำไอออนในอิเล็กโทรไลต์ได้ไม่ดีพอหากทำงานที่อุณหภูมิต่ำ

ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้พัฒนาเต็มที่แล้วจนมีประสิทธิภาพร้อยละ 85 เมื่อใช้เพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อนร่วมกัน แต่เมื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าอย่างเดียวประสิทธิภาพลดลงเป็นร้อยละ 37 ถึง ร้อยละ 42

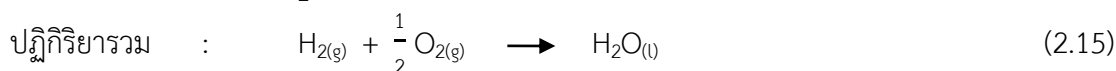
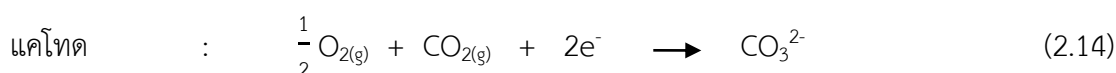
ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก



#### 2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอม เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือคาร์บอนเนตผสมสารละลายบรรจุในเมตริกซ์เซรามิกลิเทียมอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{LiAlO}_2$ ) เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 650 องศาเซลเซียสขึ้นไป จึงสามารถใช้โลหะที่ไม่มีราคาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทำให้ลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงลง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะสำหรับนำมาใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ปริมาณมาก และเมื่อนำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงถึงร้อยละ 85

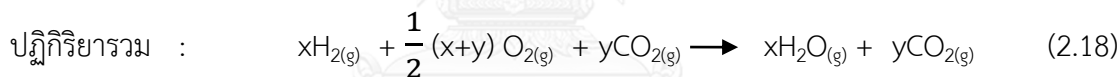
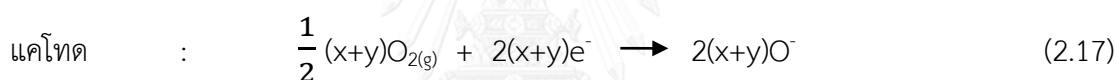
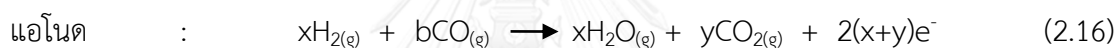
ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอม



### 2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งใช้เซรามิกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งทำจากออกไซด์ของโลหะเช่น เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium Oxide) ที่เจือด้วยยิทเทรียม (Yttrium) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพการผลิตกำลังไฟฟ้าวรร่วมกับความร้อนสูงถึงร้อยละ 85 เหมาะสำหรับใช้ในโรงงานไฟฟ้าขนาดใหญ่ เนื่องจากเซลล์ทำงานที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ข้อเสียของการทำงานที่อุณหภูมิสูง เริ่มต้นจ่ายพลังงานได้ช้าต้องการฉนวนป้องกันการสูญเสียความร้อนและอันตราย นอกจากนี้ยังมีปัญหาด้านเสถียรภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์กำลังค้นคว้าหาทางพัฒนา SOFC ที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส เพื่อลดปัญหาด้านอายุการใช้งาน และราคาของเซลล์เชื้อเพลิงลง แต่กำลังไฟฟ้าที่ได้ก็จะลดลงด้วยเช่นกัน

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง



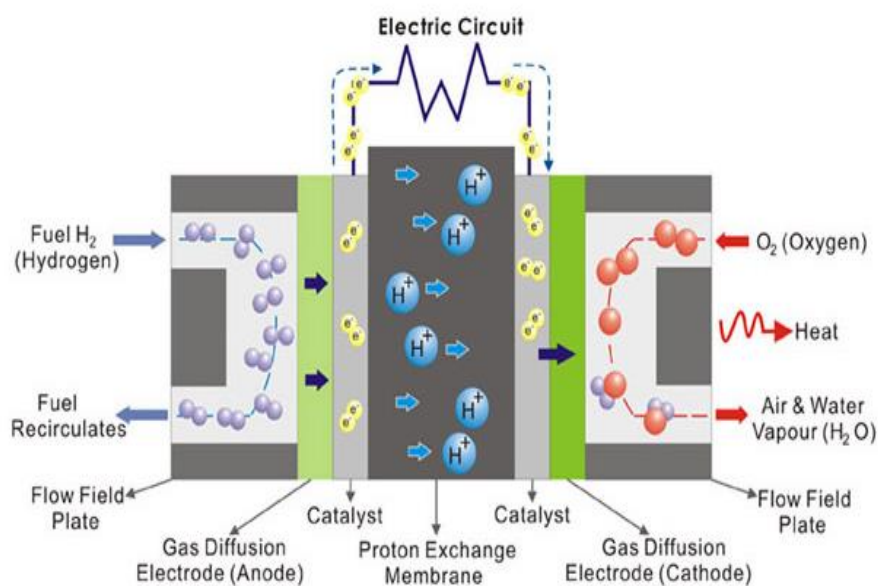
ลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [3]

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	ประจุเคลื่อนที่	อุณหภูมิในการทำงาน (°C)	การนำไปใช้งาน
พีอีเอ็ม (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)	เยื่อแผ่นพอลิเมอร์	$H^+$	50-100	ใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่
เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)	เยื่อแผ่นพอลิเมอร์	$H^+$	90	ใช้ในยานพาหนะและอุปกรณ์เคลื่อนที่
แอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	$OH^-$	50-200	ใช้ในการขนส่งยานอวกาศ
กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)	กรดฟอสฟอริก	$H^+$	170-200	ผลิตไฟฟ้ากำลังสูงถึง 200 กิโลวัตต์
คาร์บอนเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)	คาร์บอนเนตใน $LiHO_2$	$CO_3^{2-}$	500-700	ใช้สำหรับระบบขนาดกลางถึงใหญ่
ออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)	เซรามิกแข็ง	$O^{2-}$	500-1000	ใช้สำหรับระบบระบบขนาดใหญ่

## 2.3 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยมอย่างสูงในการนำมาใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานต่อหน่วยน้ำหนักที่ผลิตได้สูง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา สามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพาจนถึงการใช้งานในระบบใหญ่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ [4]



ภาพที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ [5]

เซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์มีหลักการทำงานแสดงดังภาพที่ 2.1 เริ่มต้นจากการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วแอโนด สัมผัสกับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโปรตอน ( $H^+$ ) และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ดังสมการที่ (2.1) โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกเกิดเป็นกระแสไฟฟ้า ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด ทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและอิเล็กตรอน ได้ผลิตภัณฑ์คือน้ำและกระแสไฟฟ้า ดังสมการที่ (2.2) โดยที่สภาวะอุดมคติในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์จะมีศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (Open Circuit Potential,  $E_{oc}$ ) มีค่าเท่ากับ 1.23 โวลต์ หากต้องการให้เซลล์เชื้อเพลิงมีกำลังในการผลิตเพิ่มขึ้น สามารถนำเซลล์เชื้อเพลิงหลายๆ เซลล์มาต่ออนุกรมกัน (Stack cell) เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้าตามความต้องการ

โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มแบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก ได้แก่

### 2.3.1 อิเล็กโทรดเยื่อแผ่นหรือเอ็มอีเอ (Membrane electrode assembly, MEA) [6]

เอ็มอีเอเป็นส่วนประกอบที่มีความสำคัญต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาและถ่ายโอนประจุในเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่บนชั้นแพร่แก๊ส ดังแสดงในภาพที่ 2.1 แสดง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาบนผงคาร์บอนจะสัมผัสโดยตรงกับเยื่อแผ่นและแก๊สเชื้อเพลิง เรียกบริเวณนี้ว่า “Three-phase region” คือบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นกับการสัมผัสกันของสามส่วนดังกล่าว หากส่วนใดส่วนหนึ่งสัมผัสกันไม่ดีก็จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดลง ประสิทธิภาพก็จะลดลงตามไปด้วย ดังนั้นการที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงให้ดีขึ้น การปรับปรุงให้ทั้งสามส่วนสัมผัสกันได้ดีขึ้นก็เป็นส่วนหนึ่งที่ช่วยให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้น

#### 2.3.1.1 อิเล็กโทรด (Electrode)

อิเล็กโทรดจะประกอบด้วยชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแต่ละส่วนมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

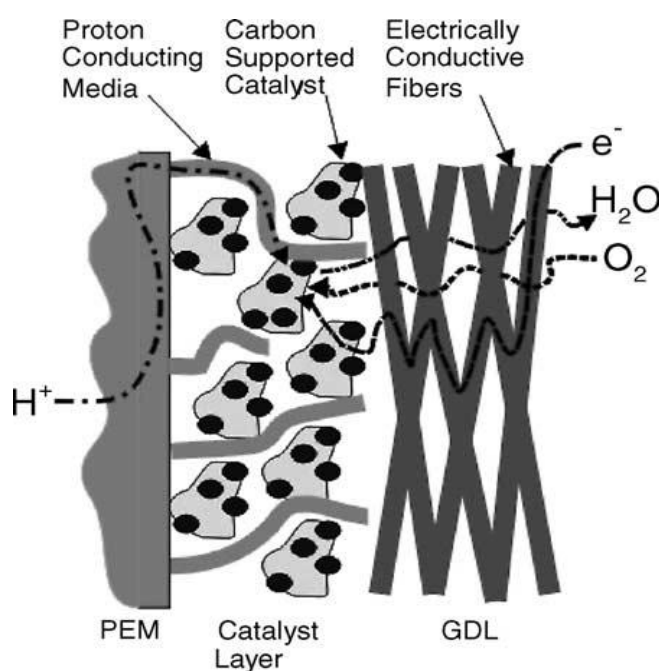
##### (1) ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer, GDL)

ชั้นแพร่แก๊สทั่วไปทำมาจากใยคาร์บอน (Carbon fiber) นำมาทำเป็นกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) หรือผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) เนื่องจากมีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรในสภาวะกรด ยอมให้แก๊สแพร่ผ่านได้ดี มีความยืดหยุ่นในกระบวนกดอัด และสามารถควบคุมโครงสร้างรูพรุนของชั้นแพร่แก๊สแบบชั้นคู่ได้ ชั้นแพร่แก๊สทำหน้าที่เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องการไหลของแก๊ส (flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องการไหลของแก๊ส และเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังช่องทางไหลของแก๊ส อีกทั้งยังเป็นตัวนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ครบวงจรและเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ชั้นแพร่แก๊สยังเป็นตัวส่งผ่านความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส เพื่อกำจัดออกจากเซลล์เชื้อเพลิงและยังเป็นตัวรองรับเชิงกล (Mechanical support)



## (2) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer)

ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชั้นที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สเชื้อเพลิง โดยประกอบไปด้วย ส่วนสำคัญสองส่วนคือ ตัวรองรับ (Supporter) และตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) แสดงดังภาพที่ 2.2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะกระจายตัวเกาะบนตัวรองรับซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารจำพวกที่มีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก

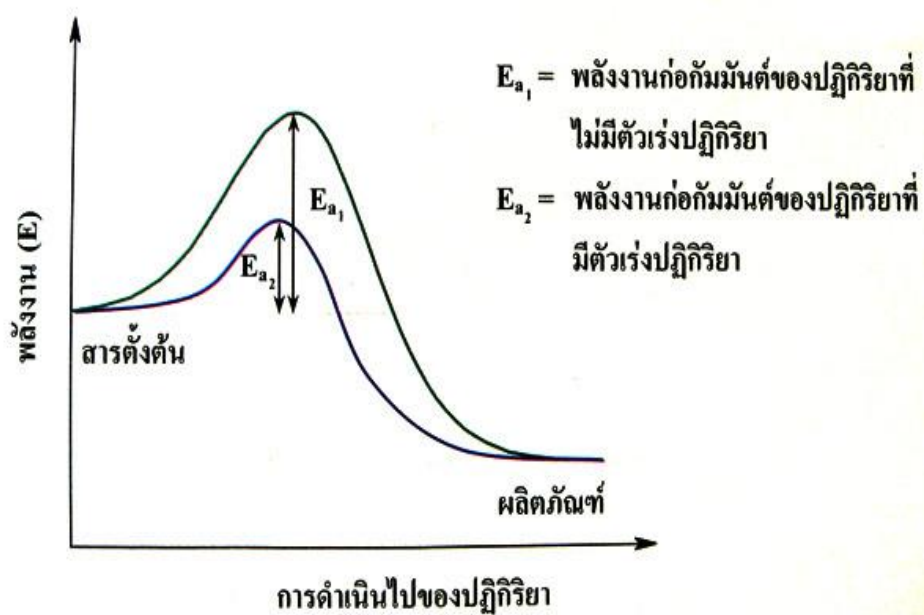


CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 2.2 อิเล็กโทรดเยื่อแผ่นหรือเอ็มอีเอ [7]

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มนิยมใช้ผงคาร์บอน (Carbon powder) เป็นตัวรองรับเพราะมีความสามารถในการนำไฟฟ้า มีความเป็นรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวมาก ทำให้โปรตอนและเชื้อเพลิงเคลื่อนที่ได้ง่าย โดยตัวรองรับจะทำหน้าที่ช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวในตำแหน่งที่ว่องไว (Active sites) ในการเกิดปฏิกิริยา และช่วยลดการเกาะรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน แต่การเพิ่มตัวรองรับเข้าไปในขั้วไฟฟ้าอาจทำให้ความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและทำให้ความหนาของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นมีผลให้เชื้อเพลิงแพร่ผ่านได้ยาก

ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นการเตรียมตัวรองรับจะต้องมีปริมาณที่เหมาะสมกับ  
 ชั่วโมงไฟฟ้้าที่ต้องการใช้งาน [8]



ภาพที่ 2.3 เส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

ส่วนประกอบที่สำคัญอีกส่วนหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงคือตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่หลักคือช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยปลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (Activation energy,  $E_a$ ) เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปในเส้นทางที่มีพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่เป็นได้ดังแสดงในภาพที่ 2.3 โดยปกติเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์จะทำงานในอุณหภูมิปกติจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนได้ช้า เนื่องจากโมเลกุลของออกซิเจนมีความเสถียรมาก จึงจำเป็นต้องเติมสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วที่อุณหภูมิในการทำงาน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นต้น สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์จะนิยมใช้ แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโลหะแพลทินัมมีความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าโลหะชนิดอื่นในตระกูลเดียวกัน สามารถทนทานต่อการกัดกร่อนภายใต้ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะสูงและมีความเสถียรในการทำงาน

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และเป็นพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงมี 3 ขั้นตอนดังต่อไปนี้

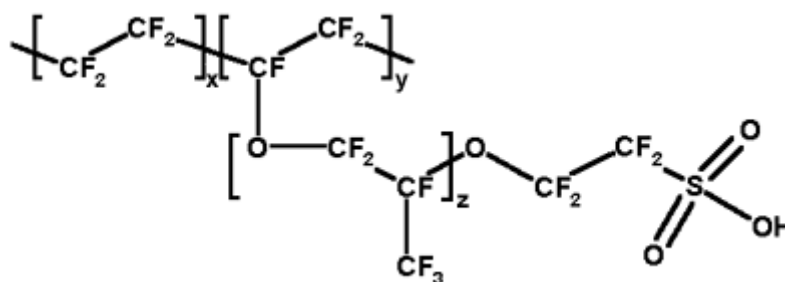
1. โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่จากชั้นแพร่แก๊สไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์
2. แก๊สถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดเมื่อมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนของโมเลกุลแก๊สบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งบริเวณขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนเกิดให้โปรตอนและอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกเกิดเป็นกระแสไฟฟ้า ส่วนโปรตอนที่เกิดจากปฏิกิริยาด้านแอโนดจะเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นไปรวมกับแก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้าทางด้านแคโทดและอิเล็กตรอนเกิดเป็นโมเลกุลของน้ำ

### 2.3.1.2 เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane) [6]

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มที่สำคัญเพราะเป็นบริเวณที่มีการเคลื่อนที่ของไอออนต่างๆ เนื่องจากมีกลุ่มของซัลโฟนิค (Sulfonic group) ประกอบอยู่ที่ปลายสายโซ่ของโมเลกุลพอลิเมอร์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลของกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค (Perfluorosulfonic acid) ซึ่งมีความชอบน้ำสูง จับกับโมเลกุลของน้ำได้ดี มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่สามารถนำไอออนไฮโดรเจนได้ดี จึงมักเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยเงื่อนไขการนำไอออนต้องอยู่ในภาวะที่มีความชื้นเข้าไปเกี่ยวข้อง เนื่องจากเยื่อแผ่นมีสมบัติความเป็นกรดซึ่งจำเป็นต้องมีโมเลกุลของน้ำต่อไฮโดรเจนไอออนที่ทำให้เกิดการนำไอออนได้ดีที่สุดคือประมาณ 3 : 1 [10] ดังนั้นค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์จึงขึ้นอยู่กับค่าความดันน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงและอุณหภูมิเซลล์ด้วย

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มคือ เยื่อแผ่นเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค (Perfluorosulfonic membrane) หรือมีชื่อเชิงพาณิชย์ว่าเยื่อแผ่นเนฟิออน (Nafion membrane) เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทฟลอน (Tetrafluoroethylene, Teflon) กับ Perfluoro-3,-6-dioxo-4-methyl-7-octene sulfonic acid โครงสร้างของเยื่อแผ่นเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค ส่วนของเทฟลอนซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง จึงทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความทนทานต่อสารเคมีและภาวะการทำงาน จากโครงสร้างพบว่าโมเลกุลของกรดซัลโฟนิคที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่ซัลโฟเนต ( $\text{SO}_3^-$ ) ซึ่งเป็น

ส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำได้ โดยบริเวณที่เกิดการดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ ซัลโฟเนตกับโปรตอน ( $H^+$ ) อ่อน จึงทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นได้ แสดงดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic membrane หรือ Nafion membrane [6]

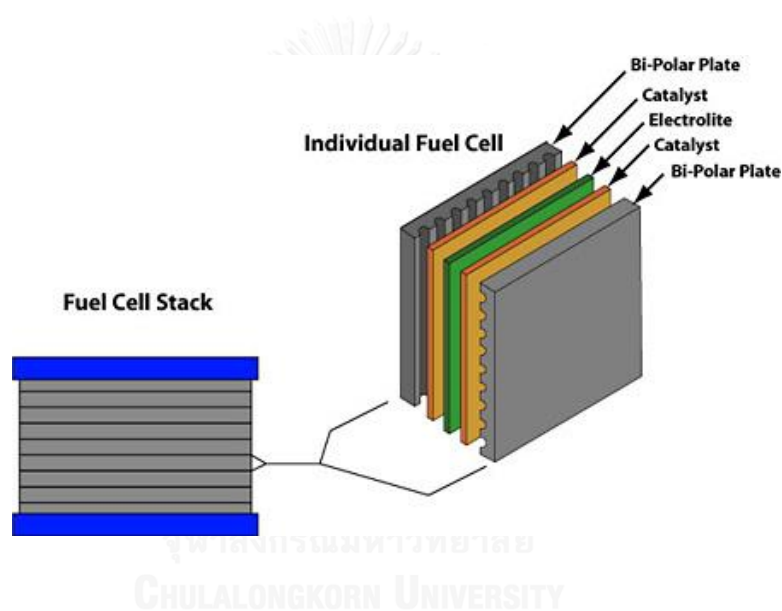
เยื่อแผ่นเนฟิออน (Nafion membrane) [3] มีขนาดและความหนาแตกต่างกันโดยระบุด้วยตัวเลข 3 หรือ 4 ตัว โดยตัวเลข 2 ตัวแรกแทนค่าของน้ำหนักสมมูล (Equivalent weight) คูณด้วย 100 และตัวเลขสุดท้ายหรือสองตัวสุดท้ายแทนค่าของความหนาของเยื่อแผ่นเนฟิออนในหน่วยมิลล์ (mills) (1 มิลล์ = 1/1000 นิ้ว = 0.0254 มิลลิเมตร) โดยความหนาของเยื่อแผ่นมีตั้งแต่ 2 3.5 5 7 และ 10 มิลล์ (50 89 127 178 และ 254 ไมโครเมตร ตามลำดับ) เช่น Nafion 117 มีน้ำหนักสมมูลเท่ากับ 1100 และมีความหนา 7 มิลล์ (178 ไมโครเมตร) เป็นต้น

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีเอ็ม ควรมีสภาพการนำโปรตอนสูง แต่มีสภาพนำอิเล็กตรอนต่ำ มีค่าการแพร่ของแก๊สต่ำ มีขนาดที่แน่นอน มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง มีการแพร่ของน้ำต่ำ มีความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำ มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันและไฮโดรไลซิส และมีค่าการถ่ายเทประจุบวกสูง

### 2.3.2 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) เป็นส่วนที่กั้นเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) โดยแต่ละแผ่นจะทำหน้าที่เป็นขั้วบวกหรือขั้วลบอย่างใดอย่างหนึ่ง และอีกประเภทหนึ่งคือแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว (Bipolar plate) ทำหน้าที่เป็นขั้วบวกและขั้วลบในเวลาเดียวกัน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบแถว (Stack cell) หรือเมื่อมีการนำเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Single cell) หลายๆ เซลล์มาเรียงต่อกันแบบอนุกรมเพื่อให้ได้แรงดันไฟฟ้าตามที่ต้องการ โดยจะมีแผ่นสะสม

ไฟฟ้าแบบ 2 ขั้วคั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ ขั้วด้านหน้าจะทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดและอีกด้านหนึ่งเป็นขั้วแคโทด และทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ เป็นช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas flow field plate) โดยมีหน้าที่ช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส ระบายความร้อน และการกำจัดน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา ช่องการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า แสดงดังภาพที่ 2.5 โดยรูปแบบของช่องทางการไหลจะคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง โดยรูปแบบที่นิยมใช้ได้แก่ เซอร์เพนไทน์ (Serpentine) แบบขนาน (Parallel) แบบไม่ต่อเนื่อง (Discontinuous) และแบบเส้นเวียนกันหอย (Spiral) เป็นต้น ส่วนวัสดุที่นิยมนำมาทำเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ที่ไม่มีรูพรุน (Non-porous graphite) โลหะ และวัสดุคอมโพสิต (Composite material) เป็นต้น



ภาพที่ 2.5 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแถว (Stack cell) [11]

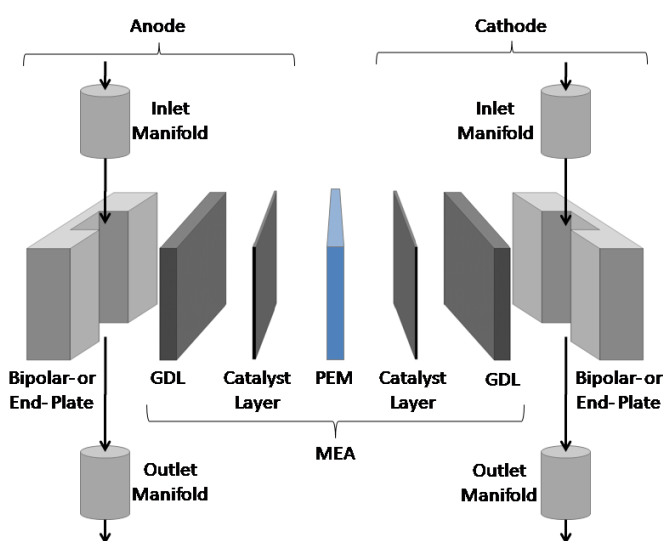
### 2.3.3 ตัวประสาน

ตัวประสาน (Seal) ทำจากยางซิลิโคนทำหน้าที่ประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแอโนดให้ยึดติดกับขั้วอิเล็กโทรดประกอบเยื่อแผ่น เช่นเดียวกับยางซิลิโคนที่ทำหน้าที่เป็นตัวประสานแผ่นช่องทางการไหลด้านแคโทดยึดติดกับขั้วไฟฟ้าและหน่วยประกอบเยื่อแผ่น

ในเซลล์เชื้อเพลิงแถวประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวหลายเซลล์ต่อกัน โดยมีแผ่นทำความสะอาดเย็นคั่นระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเป็นช่วงๆ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าและเยื่อแผ่นอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้า โดยมีตัวประสานประกอบทั้งสองด้านมีแผ่นช่องทางการไหล

ประกอบอีกหนึ่งที่ปลายชุดของเซลล์เชื้อเพลิงแถวเพื่อปิดและยึดส่วนต่างๆเข้าด้วยกัน เรียกว่าแผ่นปิดหัวท้าย (End plate) ซึ่งทำมาจากโลหะ หรืออลูมิเนียม มักมีรูหรือช่องทาง สำหรับป้อนแก๊สเชื้อเพลิง และแก๊สออกซิเจน เข้าสู่เซลล์

โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์แสดงดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์ [12]

## 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

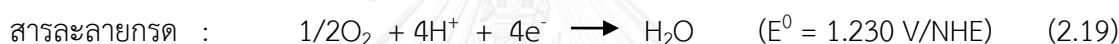
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพอลิเมอร์มี 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน แต่เนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ( $i_0$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแคโทดน้อยกว่าในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดหนึ่งแสนเท่า เพราะกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็นกลไกที่ซับซ้อนเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน จึงส่งผลให้มีศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) สำหรับเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเป็นอย่างมาก ดังนั้นประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนค่อนข้างช้าที่ด้านขั้วแคโทด

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเกิดผ่าน 3 กลไก [13] ได้แก่ การส่งผ่านโมเลกุลของออกซิเจนไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า และ

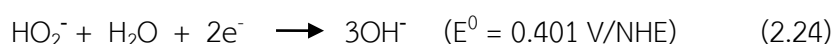
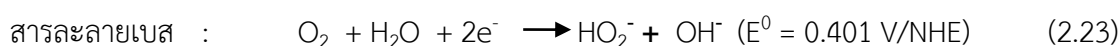
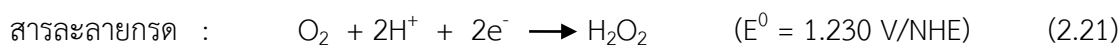
การย้ายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกนอกพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสามารถแบ่งเป็น 2 วิธีทาง ได้แก่

1. วิธี 4 อิเล็กตรอน (Direct 4-electron pathway) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในวิธีทางนี้จะมีผลิตภัณฑ์เป็นไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) หรือน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งขั้นตอนการเกิดรีดิวซ์นี้อาจปรากฏสารตัวกลางเปอร์ออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว แต่สารตัวกลางนี้จะไม่เปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์อยู่ในสารละลาย

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันแบบวิธี 4 อิเล็กตรอนในภาวะกรดและเบส แสดงในปฏิกิริยาที่ (2.19) และ (2.20) ตามลำดับ โดยแก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์เป็นน้ำหรือไฮดรเจนเปอร์ออกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ตามค่าความเป็นกรดหรือเบสของระบบ ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันวิธีนี้ส่วนใหญ่จะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม และเงินออกไซด์ของโลหะตลอดจนกลุ่มวงแหวนขนาดใหญ่ของโลหะแทรนซิชันบางชนิดด้วย



2. วิธี 2 อิเล็กตรอน จะมีการผลิตไฮดรเจนเปอร์ออกไซด์ตามสมการ (2.21) และ (2.24) ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันวิธีนี้ส่วนใหญ่จะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอนแกรไฟต์ พรอท ทอง นิกเกิล หรือ โคบอลต์ที่ถูกเคลือบผิวด้วยออกไซด์ของโลหะแทรนซิชัน เช่น นิกเกิลออกไซด์ เป็นต้น



โดยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนแบบวิธี 4 อิเล็กตรอนเช่นเดียวกันกับวิธีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม [32] ในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรด

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มทำงานที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำมาก ซึ่งส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิแดนซ์ค่อนข้างช้า จึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทั้งทางฝั่งแอโนดและแคโทดเกิดขึ้นได้เร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือโลหะแพลทินัม ซึ่งกำลังได้รับการปรับปรุงพัฒนาประสิทธิภาพ เนื่องจากแพลทินัมมีที่ราคาสูง จึงส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเพื่อใช้แทนแพลทินัมจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก แต่เนื่องด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยายังต่ำเมื่อเทียบกับแพลทินัมส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง ดังแสดงในสมการที่ (2.25)

$$E_{\text{cell}} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) - iR_i \quad (2.25)$$

โดยที่	$E_{\text{cell}}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าไฟฟ้าของเซลล์ (โวลต์)
	$E_{r,T,P}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าไฟฟ้าขณะวงจรเปิดผันกลับได้ (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)

จากสมการที่ (2.25) จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแปรผันตรงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ( $i_0$ ) ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีหนึ่งๆบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแต่



ละชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะชนิดเดียวกัน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน [14] และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งมีค่าสูงกว่าโลหะบริสุทธิ์ชนิดอื่น ดังแสดงในตารางที่ 2.2 จึงส่งผลให้ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์มีกัมมันตภาพสูงสุดในเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์กับโลหะผสมแพลทินัม พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของโลหะผสมแพลทินัมมีค่าสูงกว่าโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์เล็กน้อย ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะผสมแพลทินัมจึงได้รับความสนใจมากขึ้นเพราะนอกจากจะให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นแล้ว ยังเป็นการลดต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย

ตารางที่ 2.2 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 300 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ) [1, 15]

ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า		ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า	
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$		$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 (g)$	
โลหะ	$\log i_0$	โลหะ	$\log i_0$
Pt	-6.55	Pd	1.0
Co	-6.62	Pt	0.9
Ni	-7.45	Ir	0.3
Fe	-9.68	Ni	-1.2
Ir	-10.0	Au	-1.4
Pt-Cr	-6.01	W	-1.9
Pt-Fe	-6.16	Nb	-2.8
Pt-Mn	-6.20	Ti	-4.2
Pt-Co	-6.23	Cd	-6.6
Pt-Ni	-6.31		

## 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทั้งในด้านองค์ประกอบ ขนาดอนุภาค ความพรุน และสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น ดังนั้นการเลือกวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมสำหรับนำไปใช้งานนั้นมีความสำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีการแพร่ซึม (Impregnation) วิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) และวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) โดยแต่ละวิธีสามารถอธิบายได้ดังนี้ [16, 17]

### 2.5.1 วิธีการแพร่ซึม (Impregnation) [18]

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากเกลือโลหะ (Metal salt) โดยใช้ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนเกลือโลหะให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ แบ่งเป็น 2 วิธีย่อย ได้แก่

#### 2.5.1.1 วิธีแพร่ซึมแบบแห้ง (Incipient wetness impregnation)

เหมาะสำหรับตัวรองรับที่เป็นเม็ด (Palletized support) โดยเตรียมสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาให้เพียงพอสำหรับรูพรุนของตัวรองรับ ค่อยๆ เทสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในตัวรองรับและนำไปกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด โดยการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [18]

#### 2.5.1.2 วิธีแพร่ซึมแบบเปียก (Wet impregnation) มาลัย

เหมาะสำหรับตัวรองรับที่เป็นผง (Powdered supports) เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับโดยทำการกวนตัวรองรับไปพร้อมกับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับเปียกอย่างทั่วถึงในขณะที่ดำเนินการขั้นตอนการทำให้แห้งไปพร้อมๆ กัน ซึ่งปริมาณการฉาบ สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย [19] จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวเป็นจำนวนมาก เนื่องจากสามารถเตรียมจากสารละลายโลหะที่มีปริมาณมากได้

### 2.5.2 วิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) [20]

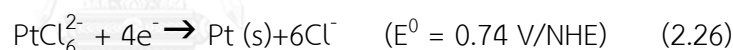
เป็นการพอกพูนโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีของสารรีดิวซ์และประจุของโลหะในสารละลาย เกิดเป็นฟิล์มบางโลหะบนผิวของชิ้นงาน รวมถึงการใช้เทคนิคต่างๆ ในการเคลือบโลหะจากสารละลาย โดยปราศจากการจ่ายกระแสไฟฟ้า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลายและผิวหน้าของชิ้นงานที่ต้องการพอกพูนโลหะควรมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

(Catalytic surface) ตัวอย่างการใช้งานเช่น การเคลือบโลหะเงินบนสายไฟทองแดงเพื่อให้นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น การเคลือบนิเกิลเคลือบโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อน เป็นต้น

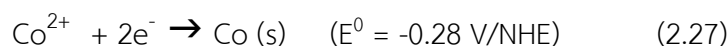
### 2.5.3 วิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) [21]

เป็นการพอกพูนโลหะโดยอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งเป็นกระบวนการที่ให้กระแสไฟฟ้าทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีจากการเคลื่อนที่ของไอออนในอิเล็กโทรไลต์ระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 2.7

ขั้นตอนการพอกพูนเริ่มจากจุ่มขั้วอิเล็กโทรดซึ่งประกอบไปด้วยขั้วแคโทด (Cathode) ซึ่งเป็นผ้าคาร์บอนที่ผ่านการเตรียมชั้นรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไว้แล้ว กับขั้วแอโนด (Anode) ที่ทำจากวัสดุเฉื่อย จำพวกโลหะมีตระกูล เช่น ตะแกรงแพลทินัม (Platinum gauze) ระหว่างการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปผ่านขั้วไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของไอออนในแต่ละขั้ว โดยไอออนบวกของแพลทินัม ( $Pt^{4+}$ ) ในอิเล็กโทรไลต์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะพอกพูนบนขั้วแคโทดเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะบนผิวหน้าผ้าคาร์บอน ดังสมการที่ (2.26) ซึ่งเป็นสมการการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะแพลทินัม

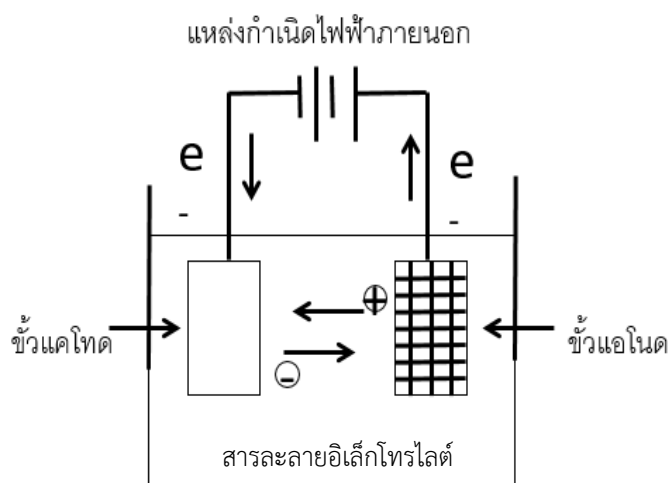


หากต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมให้ใส่ไอออนของโลหะอีกชนิดลงในสารละลายที่ใช้สำหรับพอกพูน เช่นหากต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ต้องมีการใส่สารละลายที่มีไอออนแพลทินัมและโคบอลต์ โดยแพลทินัมไอออนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะ ดังสมการ (2.26) ส่วนโคบอลต์ไอออนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะ ดังสมการที่ (2.27)



ซึ่งข้อดีข้อหนึ่งของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคือจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมโดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการทางความร้อนเหมือนกับวิธีอื่น [22]

ส่วนขั้วแอโนด จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเกิดเป็นแก๊สออกซิเจน และอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดผ่านผ่านวงจรรภายนอกไปสู่ขั้วแคโทด ดังสมการที่ (2.28)



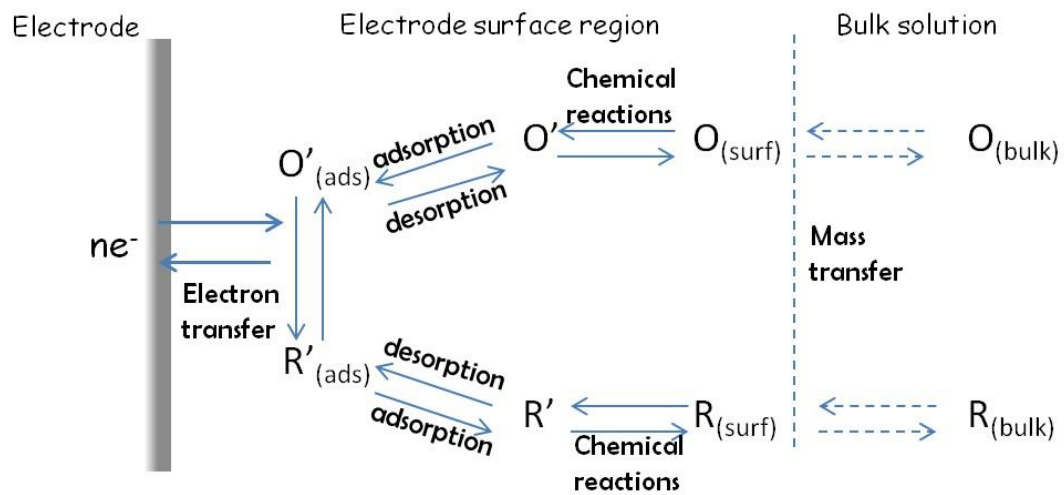
ภาพที่ 2.7 กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

โดยทั่วไปการควบคุมการทำงานของกระบวนการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า สามารถทำได้ 2 แบบ คือ การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า (Controlled-potential method) เช่น การควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Potentiostatic mode) การควบคุมศักย์ไฟฟ้าให้เปลี่ยนแปลงแบบเป็นเส้นตรง (Linear potential sweep voltammetry) เป็นต้น และการทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้า (Control current) เช่น การควบคุมกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ (Direct current mode) การควบคุมกระแสไฟฟ้าแบบเป็นช่วง (Pulse current mode) เป็นต้น

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากการพอกพูนด้วยไฟฟ้าแบบควบคุมกระแสไฟฟ้าให้คงที่ (DC current) ตลอดการพอกพูนซึ่งตัวแปรที่ใช้ในการควบคุมการพอกพูนมีเพียงตัวแปรเดียวคือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) ที่ใช้ในการพอกพูน ส่วนปัจจัยอื่นที่สามารถส่งผลต่อการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเช่น สมบัติของสารละลายที่ใช้สำหรับพอกพูน การกวนสารละลาย อุณหภูมิ สารเติมแต่ง (Additives) และเวลาที่ใช้ในการพอกพูน ซึ่งล้วนแล้วแต่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทั้งสิ้น

สำหรับกลไกในการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้ามี 3 ขั้นตอนหลัก ดังต่อไปนี้

1. การถ่ายโอนมวลสารจากสารละลาย (Bulk solution) ไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 2.4 [23]



ภาพที่ 2.8 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย [24]

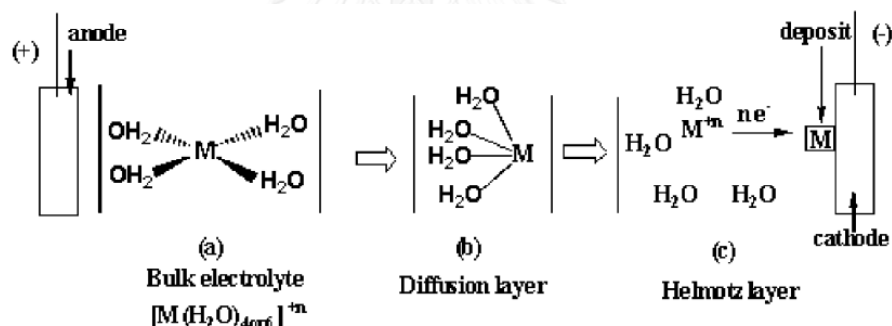
การถ่ายโอนมวลสารเป็นการถ่ายโอนไอออนตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ในสารละลายสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งประกอบไปด้วย 3 กลไกคือ การแพร่ (Diffusion) การพา (Convection) และไมเกรชัน (migration) สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

- การแพร่ (Diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนสารละลายมีความเข้มข้นเท่ากัน โดยอัตราเร็วในการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้น (Concentration gradient)
- การพา (Convection) ของไอออนหรือโมเลกุลเข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของสารละลายภายในระบบ
- ไมเกรชัน (Migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลาย โดยไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าขั้วแคโทดและไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของอนุภาคขึ้นกับเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีผลให้การไหลของกระแสในวงจรนั้นเพิ่มขึ้นหรือลดลงไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีไอออนที่มีประจุเท่ากันจำนวนมากอยู่รวมกันจะเกิดการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน ทำให้มีการสูญเสียกระแสส่วนหนึ่งไปในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

## 2. การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

เมื่อป้อนกระแสไฟฟ้าเข้าไปให้กับระบบ ระบบก็จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของไอออนในแต่ละขั้ว มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

- ไอออนของโลหะที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำในอิเล็กโทรไลต์เดินทางมาถึงขั้วแคโทดภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า การแพร่และการพา
- ไอออนของโลหะเดินทางเข้ามายังบริเวณ diffusion layer ของขั้วแคโทด ซึ่งบริเวณนี้สนามไฟฟ้ายังไม่แรงพอที่จะทำให้ไอออนของโลหะหลุดจากโมเลกุลของน้ำที่มาล้อมรอบ แต่โมเลกุลของน้ำจะจัดตัวดังภาพที่ 2.9
- ไอออนของโลหะผ่านมายัง diffusion part ของ double layer โมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบถูกกำจัดออก ได้ไอออนอิสระ จากนั้นไอออนของโลหะจะถูกรีดิวซ์และพอกพูนบนขั้วแคโทดผ่านกลไก ad-atom



ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า [21]

3. การสร้างผลึก (Electrocrystallization) ประกอบด้วยกระบวนการที่สำคัญ 2 กระบวนการ คือ

- การเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) เป็นขั้นตอนการเกิดนิวคลีไอ (Nuclei) เมื่อความหนาแน่นกระแสและความเข้มข้นของโลหะเพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดนิวคลีไอเพิ่มขึ้น ส่งผลให้โลหะที่พอกพูนได้มีขนาดเล็กลง
- การเติบโตของผลึก (Crystal growth) เมื่อมีนิวคลีไอเพิ่มขึ้นในระบบ นิวคลีไอจะเริ่มเติบโตเป็นผลึก

## 2.6 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

การเตรียมขั้วไฟฟ้ามีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็เหมาะสมกับการใช้งานที่แตกต่างกัน โดยลักษณะการเตรียมและองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมจะมีผลต่อสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ได้ เช่น ความนำไฟฟ้า ความหนา ความพรุน ซึ่งล้วนมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้าและเซลล์เชื้อเพลิง โดยวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้านั้น มีดังต่อไปนี้

### 2.6.1 การพ่นละออง (Spray)

เริ่มจากการนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายทำให้ผงของตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับหลังจากนั้นนำไประเหยให้แห้ง เนื่องจากความหนืด (Viscosity) ของสารผสมก่อนการพ่นละอองและระยะเวลาในการแห้ง (Drying time) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ดังนั้นสารละลายที่ใช้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีความละเอียดและผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน โดยมีชั้นรองรับเป็นกระดาษหรือผ้าคาร์บอน

### 2.6.2 การพิมพ์หรือระบาย (Painting or brushing)

เริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวทำละลายกับสารเคมีอื่นๆเช่นเดียวกันกับวิธีการพ่นละออง แต่สารละลายจะต้องมีความหนืดสูงกว่าแต่ต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง จากนั้นนำสารละลายไประบายด้วยแปรงหรือพิมพ์โดยแม่พิมพ์บนแผ่นรองรับกระดาษหรือผ้าคาร์บอน โดยแผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่มีก็ได้ ถ้าเป็นแผ่นรองรับแบบไม่มีรูพรุนสำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้าจะเป็นพวกพลาสติกทนความร้อน เช่น เทฟลอน

### 2.6.3 การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)

กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้าเพื่อทำให้โลหะไปพอกพูนบนตัวรองรับคือกระดาษหรือผ้าคาร์บอน ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่ได้จะมีความเรียบสม่ำเสมอ [25] โดยปริมาณของโลหะจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยเช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่พอกพูน เวลาในการพอกพูน ความเข้มข้นของโลหะในสารละลาย เป็นต้น โดยหลังการพอกพูนเสร็จ ล้างชิ้นงานด้วยน้ำกลั่น นำชิ้นงานไปทำให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก โดยสิ่งที่ควรระวังขณะทำการพอกพูนคือ ควรนำขั้วไฟฟ้าที่มีการพอกพูนของโลหะออกจากวงจรของเซลล์ก่อนนำแหล่งไฟฟ้าออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยาซึ่งทำให้สารที่พอกพูนบนขั้วไฟฟ้าละลายออกไปในสารละลาย

เนื่องจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีผลต่อพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ได้ ดังนั้นพลังงานศักย์ที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากเกินไปเพราะจะไปเร่งการพอกพูนทำให้พื้นผิวของชิ้นงานไม่สม่ำเสมอ และเพื่อให้การพอกพูนเป็นไปได้ดีควรกวนสารละลายเพื่อให้ไอออนมีการเคลื่อนไหวตลอดเวลาตลอดการพอกพูน

แต่ต้องระวังการเกิดแก๊สระหว่างการพอกพูน เช่น การเกิดรีดักชันให้แก่ไฮโดรเจนหรือการเกิดออกซิเดชันของน้ำให้แก่สออกซิเจนระหว่างการพอกพูน ทำให้ผิวหน้าของโลหะที่พอกพูนไม่เรียบและหลุดง่ายแม้ว่าฟองแก๊สจะมีส่วนช่วยให้เกิดการพอกพูนได้ดีก็ตาม

## 2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัจจัยที่ควรคำนึงในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็ม [26] ได้แก่ ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ ระดับการกระจายตัวของโลหะ ล้วนเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.7.1 พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นขนาดและลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง เพื่อต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดได้สูงจึงมีความต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักหรือพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ที่สูง โดยการหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลักคือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method) โดยวิธีการดูดซับเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับโมเลกุลของแก๊สที่ใช้ในการดูดซับ นิยมเรียกวิธีการนี้ว่า BET (Brunauer Emmett Teller method) ส่วนวิธีการส่งผ่านเป็นวิธีหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้สามารถทำได้ง่ายแต่มีความแม่นยำน้อยกว่าวิธีการดูดซับ

### 2.7.2 ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง

ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถประมาณได้โดยใช้การแทนที่อากาศในรูพรุนด้วยของเหลว เช่น น้ำ เป็นต้น แต่เป็นวิธีที่มีความถูกต้องแม่นยำน้อย และอีกวิธีหนึ่งคือ วิธีฮีเลียม-ปรอท (Helium-mercury method) โดยสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการ (2.29)



$$\epsilon_p = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.29)$$

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

### 2.7.3 การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ

นอกจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับที่กล่าวมาแล้วข้างต้นแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดและการกระจายตัวของรูพรุนด้วย ซึ่งรูพรุนสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด ขึ้นกับเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น แบ่งตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางได้ดังนี้

- Macropore รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร ส่งผลให้ตัวดูดซับสามารถแพร่ผ่านพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว
- Mesopores รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 ถึง 50 นาโนเมตร
- Micropores รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 ถึง 2 นาโนเมตร
- Sub-micropores รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของโมเลกุลสาร

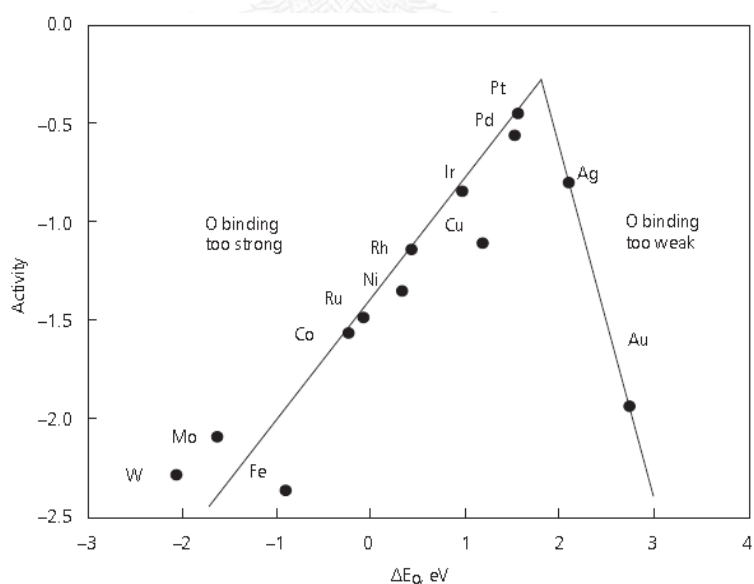
การวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสามารถได้ 2 วิธี โดยวิธีแรกใช้การแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ที่อัดด้วยแรงดันตามขนาดของรูพรุน ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กจะใช้แรงดันมากกว่ารูพรุนที่มีขนาดใหญ่ เนื่องจากผลของความตึงผิวของปรอท จะต้านการไหลของปรอทเข้าสู่รูพรุน และอีกวิธีหนึ่งคือ วิธีการคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) โดยวัดการคายไนโตรเจนที่ความดันไอค่าต่างๆซึ่งสามารถนำไปหารัศมีของรูพรุนได้

### 2.7.4 ระดับการกระจายตัวของโลหะ

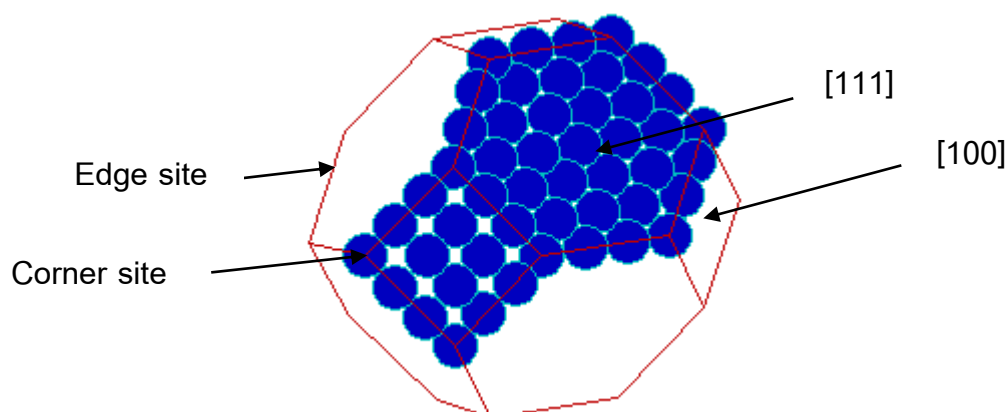
การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับมีบทบาทสำคัญต่อความว่องไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยา หากมีการกระจายตัวที่ดีก็จะเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็ว ซึ่งสามารถหาระดับการกระจายตัวของโลหะได้ด้วยวิธีการดูดซับแก๊ส โดยวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับ

### 2.7.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟอสเฟตเกิดขึ้นได้ช้า และเซลล์เชื้อเพลิงยังทำงานที่อุณหภูมิต่ำ จึงมีความจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็ว ซึ่งความแข็งแรงของพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงที่แพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิงแสดงในรูปของกราฟโวลคาโน (Volcano plots) ดังภาพที่ 2.10 กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้ดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยจะพิจารณาจากพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน เนื่องจากโลหะที่อยู่ทางด้านซ้ายมือของกราฟโวลคาโนจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจนสูงจึงสามารถดึงดูดให้ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ดี โดยกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขึ้นอยู่กับโครงสร้างของแพลทินัม ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีบนระนาบ (111) และ (100) ของผลึกแพลทินัม [27] ดังนั้นโครงสร้างของแพลทินัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนคือโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอล (Cubo-octahedral structure, COS) ซึ่งประกอบไปด้วยแพลทินัมที่มีระนาบผลึก (Crystallographic faces) แบบ [111] จำนวน 8 ระนาบ และแบบ [100] จำนวน 6 ระนาบ ดังแสดงดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมของออกซิเจน [13]



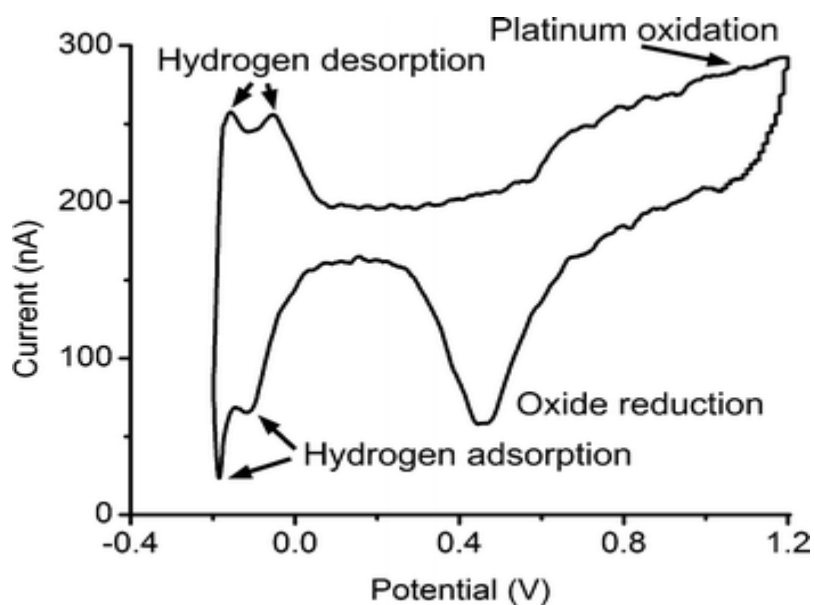
ภาพที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างแบบคิวโบออกตะฮีดรอลของแพลทินัม [28]

## 2.8 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอม

การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เพื่อใช้เป็นส่วนในการช่วยพัฒนาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงให้ทำงานได้ดีขึ้น ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์อยู่หลายวิธี ดังต่อไปนี้ [2]

### 2.8.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา [29]

พื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical active surface area; ESA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือพื้นที่ผิวจริง (Real surface area) สามารถวัดได้โดยใช้เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน คือการหาปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้เพื่อแยกหรือดึงอะตอมของไฮโดรเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคำนวณได้โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยจากการดูดซับหรือคายซับของไฮโดรเจน ซึ่งแสดงถึงการดูดซับและการคายซับไฮโดรเจนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ซึ่งพบพีการดูด สามารถใช้เทคนิคโวลแทมเมตรี ดังแสดงในภาพที่ 2.12 ซับของอะตอมไฮโดรเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.05 ถึง -0.2 โวลต์ พีการคายซับในช่วงศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.2 ถึง 0.05 โวลต์ ส่วนในช่วงศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.9 ถึง 1.1 โวลต์ พบพีการดูดซับของไฮดรอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt-OH) และพบพีการดูดซับของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในช่วงศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.6 ถึง 0.4 โวลต์



ภาพที่ 2.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยเทคนิคการดูดซับของไฮโดรเจน [30]

การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ESA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) [31] สามารถคำนวณปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการคายซับของไฮโดรเจนดังสมการ (2.30)

$$Q_H = A \cdot v \quad (2.30)$$

เมื่อ	$Q_H$	คือ	ปริมาณประจุในการคายซับของไฮโดรเจน (คูลอมป์)
	$A$	คือ	พื้นที่กราฟไซคลิกโวลต์แทมโมแกรมในช่วงการคายซับของไฮโดรเจน (แอมป์โวลต์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$v$	คือ	อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate; โวลต์ต่อวินาที)

เมื่อนำปริมาณประจุในการคายซับของไฮโดรเจน ที่คำนวณได้จากสมการที่ (2.30) จะสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ได้จากสมการที่ (2.31)

$$ESA_H = \frac{A}{C_{Pt} \times C_L} \quad (2.31)$$

เมื่อ	$ESA_H$	คือ	พื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่คำนวณได้จากการคายซับของไฮโดรเจน (ตารางเซนติเมตรแพลทินัมต่อมิลลิกรัมของแพลทินัม)
	$C_{Pt}$	คือ	ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม
	$C_L$	คือ	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัม (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

## 2.8.2 การศึกษากัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา [29, 32]

การศึกษากัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction; ORR) สามารถทำได้โดยใช้ไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี (Hydrodynamic voltammetry) แบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (Rotating disk electrode) ซึ่งสามารถอธิบายจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าได้ด้วยสมการ Koutecky-Levich (Koutecky-Levich equation) ดังต่อไปนี้

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} + \frac{1}{i_f} \quad (2.32)$$

เมื่อ	$i$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารวม (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$i_k$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลน์เมื่อระบบไม่ถูกควบคุมด้วยการถ่ายโอนมวล (Mass-transport free kinetic current; แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$i_L$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดเนื่องจากการแพร่ (Diffusion-limiting current; แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$i_f$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดเนื่องจากการแพร่ในชั้นเนฟิออน (Nafion film diffusion-limiting current; แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

จากสมการที่ (2.32) สามารถตัดเทอม  $1/i_f$  ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเทอมอื่น (น้อยกว่าร้อยละ 8) ทิ้งได้ [33, 34] จะได้สมการที่ (2.33)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (2.33)$$

$$i_L = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C^b \quad (2.34)$$

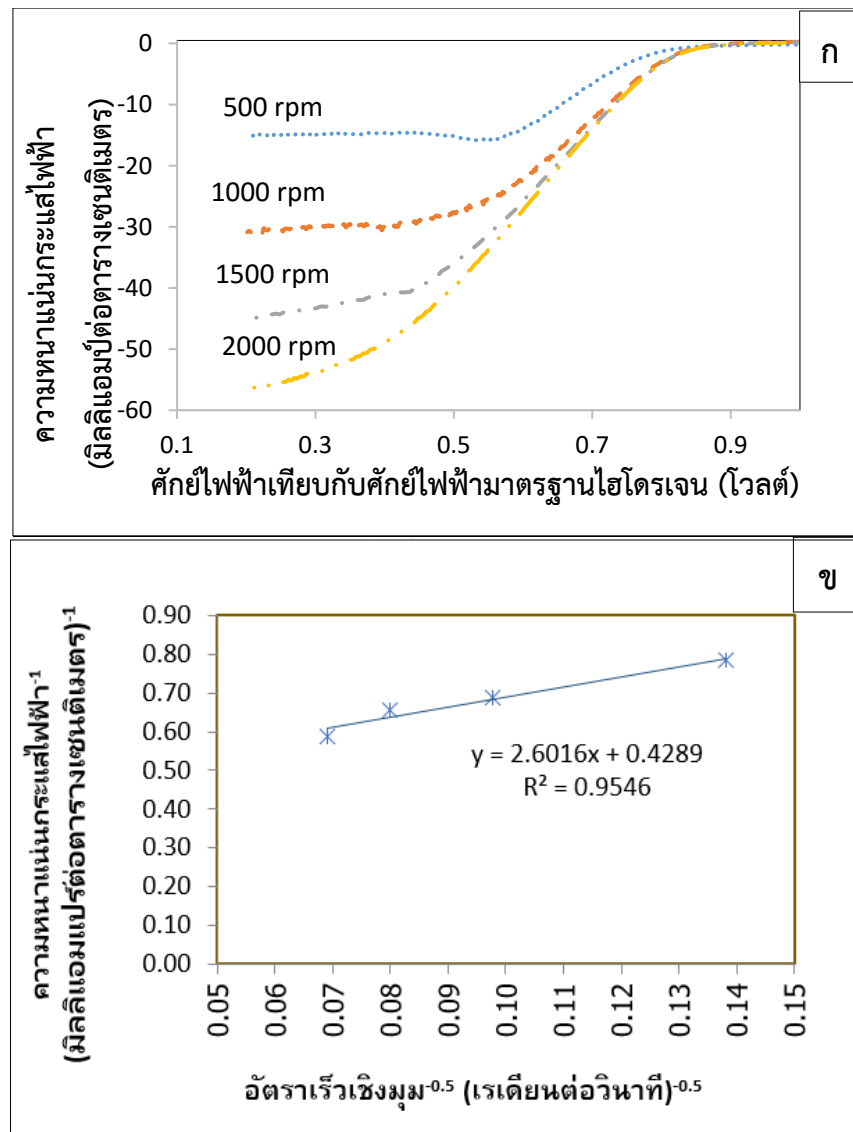
เมื่อ	n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
	F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 คูลอมบ์ต่อโมล)
	C <sup>b</sup>	คือ	ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลิตร)
	D	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	$\omega$	คือ	อัตราเร็วของปฏิกิริยา (เรเดียนต่อวินาที)
	v	คือ	อัตราเร็วเชิงจลน์ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

การหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนความเร็วรอบในการหมุนของขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนที่ค่าต่างกัน เช่น 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที แสดงตัวอย่างดังภาพที่ 2.13 (ก) เมื่อนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและอัตราเร็วของการหมุนที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกันไปสร้างความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $1/i$  และ  $1/\omega^{1/2}$  ดังแสดงในสมการที่ (2.35)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2.35)$$

$$B = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C^b \quad (2.36)$$

เมื่อทราบค่า ความชันจากกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วยุโรปกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ (สมการที่ 2.34) ดังแสดงในภาพที่ 2.13 (ข) สามารถคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา (n) จากส่วนกลับของความชันซึ่งมีค่าเท่ากับค่าคงที่ B สมการที่ (2.36) และสามารถคำนวณหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลน์เมื่อระบบไม่ถูกควบคุมด้วยการถ่ายโอนมวล ( $i_k$ ) ได้จากส่วนกลับของจุดตัดบนแกนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ซึ่งสามารถนำไปวิเคราะห์ถึงกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้



ภาพที่ 2.13 (ก) กราฟโวลแทจเมทริเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุนที่ความเร็วรอบต่างๆ (ข) กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็วยกกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

## 2.9 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีไอเอ็มขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยเช่น ชนิดและความหนาของเยื่อแผ่น ชนิด ปริมาณและการเกาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและคุณสมบัติของชั้นการแพร่ของแก๊ส ความต้านทานไฟฟ้าขององค์ประกอบเซลล์เชื้อเพลิง ความต้านทานหน้าสัมผัส (Contact resistance) รูปแบบของช่องทางเดินกาซ (Gas flow field pattern) อุณหภูมิและความดันในขณะ

เซลล์เชื้อเพลิงทำ อัตราการไหลและความชื้นของก๊าซที่ป้อนเข้าเซลล์ เป็นต้น ซึ่งล้วนส่งผลต่อ ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงจะเริ่มผลิตกระแสไฟฟ้าเมื่อต่อเซลล์เข้ากับวงจรภายนอกและป้อนแก๊ส เชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าทาง ทฤษฎี ซึ่งศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีของกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็น เชื้อเพลิงจะให้ค่าประมาณ 1.229 โวลต์ แต่ในทางปฏิบัติแล้วศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะ มีค่าต่ำกว่า 1.229 โวลต์ ซึ่งการลดลงของศักย์ไฟฟ้าจากค่าทางทฤษฎี เรียกว่าโพลาไรเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ศักย์ไฟฟ้า ของเซลล์ที่ได้จริง ( $E_{\text{cell}}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.37)

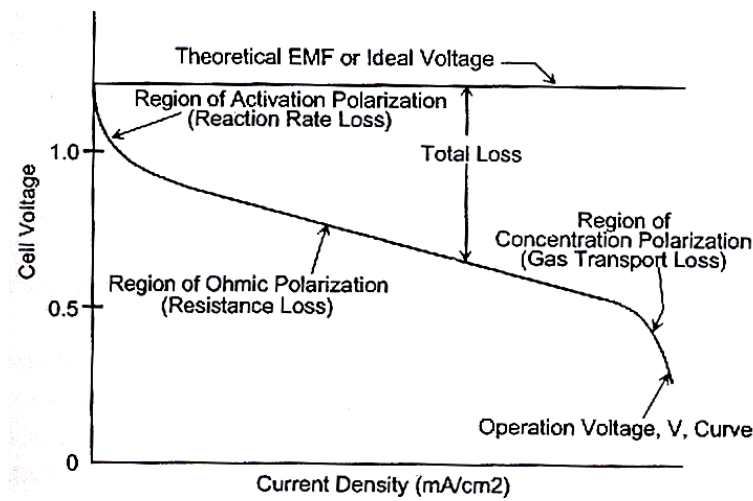
การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในระบบจากหลายสาเหตุ ได้แก่ การสูญเสียจากการที่แก๊สเชื้อเพลิง แพร่ผ่านเยื่อแผ่น (Fuel crossover) การสูญเสียจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization losses) การสูญเสียจากความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic losses) และการสูญเสียจาก โพลาไรเซชันของความเข้มข้น (Concentration polarization losses)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,rev}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (2.37)$$

โดยที่	$E_{\text{cell,rev}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าผันกลับได้ของเซลล์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)
	$\eta_{\text{act}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดและแอโนด (โวลต์)
	$\eta_{\text{ohm}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความต้านทานที่ขั้วแอโนด (โวลต์)
	$\eta_{\text{conc}}$	คือ	ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความเข้มข้น (โวลต์)

กราฟโพลาไรเซชัน (Polarization curve) มักใช้ในการแสดงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะการทำงานหนึ่งๆ ตามทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเท่ากับ 1.229 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ไฮโดรเจน แสดงดังภาพที่ 2.14





ภาพที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า [14]

ภาพที่ 2.14 แสดงการลดลงของศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงที่เกิดการโพลาไรเซชัน ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ โพลาไรเซชันทางเคมี (Chemical polarization) โพลาไรเซชันจากความต้านทาน (Resistance polarization) และโพลาไรเซชันจากความเข้มข้น (Concentration polarization) ซึ่งมีรายละเอียดและวิธีแก้ไขดังต่อไปนี้

### 2.9.1 โพลาไรเซชันทางเคมี (Chemical polarization)

โพลาไรเซชันทางเคมีหรือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกิริยา (Activation loss) เนื่องจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สเชื้อเพลิงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำๆ กล่าวคือถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยามีค่าน้อยแสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้ช้าทำให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยามาก การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าโพลาไรเซชันของปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ( $\eta_{act,c}$ ) และแอโนด ( $\eta_{act,a}$ ) จะใช้สมการของ Butler-Volmer แสดงในสมการที่ (2.38) และ (2.39)

$$\eta_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (2.38)$$

$$\eta_{act,a} = E_{r,a} - E_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (2.39)$$

เมื่อ  $E_{r,c}$  และ  $E_{r,a}$  คือศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ  $E_c$  และ  $E_a$  คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ  $i_{0,c}$  และ  $i_{0,a}$  คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ และ  $\alpha_c$  และ  $\alpha_a$  คือสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาในฝั่งแคโทดและแอโนด ตามลำดับ

ผลรวมของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชันของการเกิดปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนดและแคโทดเท่ากับการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการที่ (2.40)

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} + \eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (2.40)$$

แต่โพลาริเซชันของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นผลมาจากปฏิกิริยาด้านแคโทดเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ฝั่งแอโนดเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชันที่ฝั่งแคโทดจึงไม่จำเป็นต้องคิดพจน์ที่เป็นการสูญเสียจากฝั่งแอโนด ดังนั้นสมการแสดงการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันจึงแสดงได้ดังสมการ (2.41)

$$\eta_{act} = \eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (2.41)$$

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาเป็นการสูญเสียที่พบมากและส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ แนวทางการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้ได้แก่

- การเพิ่มอุณหภูมิ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น แต่การเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจส่งผลเสียอื่นๆต่อเซลล์เชื้อเพลิงได้เช่นการทำให้เยื่อแผ่นแห้งและเสื่อมสภาพ
- การเพิ่มความดัน เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าสูงขึ้น ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ก็จะมากขึ้นตามไปด้วย แต่ก็ไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมากเพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลล์สามารถทำงานได้ที่ความดันบรรยากาศ และอาจเกิดปัญหาเยื่อแผ่นเกิดการฉีกขาดได้หากเพิ่มความดันสูงเกินไป

- การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มเป็นแบบวิวิธพันธุ์ซึ่งจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าหนึ่งๆจะมีส่วนสำคัญต่อการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าต่อการเกิดปฏิกิริยา ( $\eta_{act}$ ) ดังแสดงในหัวข้อที่ 2.7

### 2.9.2 การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานการนำไฟฟ้า (Resistance polarization)

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานหรือความต้านทานโอห์มมิกเกิดจากความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่น และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้า แผ่นช่องทาง การไหลของแก๊ส แผ่นเก็บกระแสไฟฟ้า สายไฟหรือส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้สามารถคำนวณได้จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ดังสมการที่ (2.42)

$$\eta_{ohm} = iR_i \quad (2.42)$$

เมื่อ  $\eta_{ohm}$  คือศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินโอห์มมิก และ  $R_i$  คือ ผลรวมของความต้านทานของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านขั้วอิเล็กโทรดและแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า รวมกับค่าความต้านทานของการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่น การลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานโอห์มมิกสามารถทำได้โดย

- การลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอนโดยลดความหนาของอิเล็กโทรไลต์หรือเยื่อแผ่นที่บาง ที่ใช้ประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิง
- ใช้ตัวรองรับที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงเพื่อช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ดี
- ใช้แผ่นช่องทางไหลของแก๊สที่มีความนำไฟฟ้าสูง

### 2.9.3 โพลาริเซชันจากความเข้มข้น (Concentration polarization)

โพลาริเซชันจากความเข้มข้นหรือการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการถ่ายโอนมวลสารจะเกิดในช่วงกระแสไฟฟ้าสูงเนื่องจากสารตั้งต้นถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วส่งผลให้เกิดเกรเดียนต์ของความเข้มข้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเพราะสารตั้งต้นหรือแก๊สเชื้อเพลิงซึ่งแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาไม่ทัน

การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของความเข้มข้นคำนวณได้จากสมการของเนิร์นสต์ แสดงดังสมการที่ (2.43) หรือ (2.44)

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_B}{C_S} \quad (2.43)$$

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L}{i_L - I} \quad (2.44)$$

เมื่อ	$\eta_{\text{conc}}$	คือ	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น (โวลต์)
	$C_B$	คือ	ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ห่างจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (Bulk concentration) (โมลต่อลิตร)
	$C_S$	คือ	ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (โมลต่อลิตร)
	$i_L$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density) ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้สารตั้งต้นที่อยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้าถูกใช้หมดหรือจุดที่ $C_S = 0$ นั่นเอง (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

การลดการสูญเสียประเภทนี้สามารถทำได้โดย

- ป้อนแก๊สเชื้อเพลิงเข้าไปในปริมาณและความเข้มข้นที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา
- ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์เป็นแก๊สเชื้อเพลิง
- หากใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์จะต้องมีระบบการจัดการแก๊สที่ดีเพื่อป้องกันแก๊สไนโตรเจนมาปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ระบบกำจัดน้ำออกจากเซลล์ที่ดี

## 2.10 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Woo และคณะ [22] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วง ที่ความหนาแน่นกระแสสูงสุด 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เวลาเปิด/ปิด 10/100 มิลลิวินาที และความหนาแน่นประจุ 1 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งทดลองโดยใช้สารละลายสำหรับพอกพูนที่มีความเข้มข้นของเกลือแพลทินัม ( $K_2PtCl_4$ ) คงที่ที่ 0.04 โมลต่อลิตรและเกลือโคบอลคลอไรด์ความเข้มข้น 0.02 0.04 0.06 และ 0.12 โมลต่อลิตร โดยใช้ตัว

ช่วยในการนำไฟฟ้าคือ โซเดียมคลอไรด์ 0.5 โมลต่อลิตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีองค์ประกอบ Pt:Co เป็น 85:15 76:24 68:32 และ 51:49 และเมื่อทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า ที่มีองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลแตกต่างกัน พบว่าที่องค์ประกอบ  $Pt_{76}Co_{24}$  ให้สมรรถนะสูงสุดเมื่อเทียบกับองค์ประกอบอื่น และยังให้สมรรถนะสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (E-TEK) ทั้งที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 17.5 ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า (E-TEK)

Zhao และคณะ [25] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยใช้วิธีการดัดแปลงโครงสร้างพอลิออล (modified polyol system) ซึ่งมี  $NaBH_4$  เป็นตัวรีดิวซ์ โดยศึกษาผลของค่าความเป็นกรดของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์อนุภาคนาโนบนชั้นรองรับคาร์บอนต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษากัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยที่สารละลายสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า  $pH = 10$  จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุดและกระจายตัวบนชั้นรองรับดีที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบ  $Pt_{76}Co_{24}$  มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดและมีกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุดและสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางการค้า

Jeon และคณะ [32] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PtCo PtCr และ PtCoCr สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยวิธีแพร่ซึม (impregnation) ที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (PtCo/C-900 PtCr/C-900 และ PtCoCr/C-900) และไม่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อน (PtCo/C PtCr/C และ PtCoCr/C) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดจะมีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) และระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) ลดลง นั่นแสดงถึงความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemically Active Surface area, EAS) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อนจะมีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าลดลง เนื่องจากมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบกับกัมมันตภาพจำเพาะ (Specific activity) ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อนสามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีกัมมันตภาพจำเพาะสูงขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อนมีความเป็นโลหะผสมหรือเนื้อเดียวกันมาก

ขึ้นโดยที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา PtCo/C-900 มีกัมมันตภาพจำเพาะสูงที่สุด ตามด้วย PtCoCr/C-900 > PtCr/C-900 และมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

Choi และคณะ [35] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ทรงลูกบาศก์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร เพื่อควบคุมสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับนำไปปรับปรุงกลไกการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ทรงลูกบาศก์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรให้มีองค์ประกอบ Pt<sub>2</sub>Co Pt<sub>3</sub>Co Pt<sub>5</sub>Co Pt<sub>7</sub>Co Pt<sub>9</sub>Co โดยการควบคุมอัตราส่วนของความตึงผิวและปริมาณ โคบอลต์ในสารละลายที่ใช้เตรียม โดย ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt<sub>3</sub>Co มีกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุดในทุกองค์ประกอบ เนื่องจากมีพลังงานงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) สูงที่สุด

Jayasayee และคณะ [36] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยใช้วิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่เพื่อให้ได้องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วงกว้าง นั่นคือ Pt<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> Pt<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> Pt<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> และแพลทินัมบริสุทธิ์ โดยทำการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนอยู่ในช่วง 280 ถึง 1000 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จากอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วย เกลือแพลทินัมปริมาณ 1.5 กรัมต่อลิตร เกลือโคบอลต์ 30 กรัมต่อลิตร และโซเดียมคลอไรด์ 30 กรัมต่อลิตร โดยทำการทดสอบกัมมันตภาพและเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ทีละองค์ประกอบต่างๆ ซึ่งพบว่า องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ขึ้นกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูน ซึ่งเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนสูงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมสูง และเมื่อทำการทดสอบการปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีปริมาณแพลทินัมสูงให้กัมมันตภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมต่ำและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ในตอนที่ย้อนศักย์ไฟฟ้าไฟฟ้ารอบแรกและลดลงเมื่อจำนวนรอบในการย้อนศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น เป็นผลมาจากการหลุดออกของโคบอลต์ที่ชั้นบนสุดของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนชั่วไฟฟ้าที่มีองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> มีกัมมันตภาพและเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุดหลังจากย้อนศักย์ไฟฟ้าไป 1000 รอบ เนื่องมาจากมีปริมาณโคบอลต์อยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้น การหลุดออกของโคบอลต์จึงส่งผลไม่มากสำหรับกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### บทที่ 3

#### อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

##### 3.1 สารเคมีที่ใช้การวิจัย

ชื่อสาร	บริษัท
กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก (Hexachloroplatinic acid hydrate, 98%)	Fluka
สารละลายเนฟิออน (Nafion solution 117, 5 wt%)	Fluka
พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, 60wt%)	Aldrich
ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72)	Cabot
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%)	Carlo Erba
2-โพรพานอล (i-Propanol, 99.99%)	Fisher
กรดไนตริก (Nitric acid, 98%)	Lab-Scan
กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, 98%)	Lab-Scan
กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%)	Carlo Erba
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide)	Carlo Erba
โซเดียมซัลเฟต (Sodium Sulfate)	Fluka
โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride)	Fluka
แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 99.999%)	Praxair
แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 99.999%)	Praxair
แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.999%)	Praxair

##### 3.2 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย

ชื่อสาร	บริษัท
เยื่อแผ่นเนฟิออน (Nafion 115)	ElectroChem Inc
ผ้าคาร์บอน (Carbon Cloth)	ElectroChem Inc
เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว (Fuel cell hardware, working area 5 cm <sup>2</sup> )	ElectroChem Inc

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
2. ไมโครปิเปต
3. โถดูดความชื้น
4. ตู้อบ (Oven) ของบริษัท MEMMERT รุ่น Electronic Microprocessor PID Control
5. เตาเผา (Furnace) ของบริษัท CARBOLITE รุ่น ELF 11/14/201
6. กระดาษวัดค่าพีเอช (pH paper) ของบริษัท MACHEREY-NAGEL
7. เครื่องอัดร้อน-เย็น (Compression Mould) รุ่น LP 20 ของบริษัท LABTECH
8. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath) ของบริษัท CREST
9. เครื่องอังไอน้ำชนิดเขย่า ของบริษัท Heto รุ่น SBD-50
10. ตะแกรงไทเทเนียม
11. ตะแกรงแพลทินัม
12. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ของบริษัท Metrohm
13. เครื่องปั่นกวน (Stirrer)
14. แหล่งจ่ายไฟฟ้า (Power Supply) รุ่น HY3002 ของบริษัท COMMUE
15. เครื่องแก้วอื่นๆในห้องปฏิบัติการ

### 3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
2. โปรแกรม Frequency Response Analysis, FRA version 4.9
3. X-rays diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover
4. Scanning electron microscope ของบริษัท Joel รุ่น JSM-6610LV
5. pH-conductivity ยี่ห้อ HACH รุ่น sension 378

### 3.5 ตัวแปรที่ศึกษา

1. ค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการพอกพูนโลหะ
2. ชนิดของสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้า



3. ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน
4. ความเข้มข้นของเกลือแพลทินัม และเกลือโคบอลต์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้า

### 3.6 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.6.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วไฟฟ้า แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ การเตรียมชั้นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และการเตรียมชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้า

##### 3.6.1.1 การเตรียมชั้นรองรับคาร์บอนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon electrode)

ชั้นรองรับคาร์บอนมีหน้าที่ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดี และช่วยกระจายแก๊สเชื้อเพลิงเพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะการทำงานงานได้ดียิ่งขึ้น ประกอบด้วย 2 ชั้น คือ ชั้นที่ 1 ชั้นที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic layer) และชั้นที่ 2 ชั้นชอบน้ำ (Hydrophilic layer) โดยมีขั้นตอนในการเตรียมดังต่อไปนี้

#### 1. การปรับสภาพผิวตัวรองรับคาร์บอน

1. บรรจุผงคาร์บอนน้ำหนัก 4.2 กรัม (ปริมาตรประมาณ 70 มิลลิลิตร) ลงในขวดรูปชมพู่
2. เติมสารละลายกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้นเท่ากันที่ 12 โมลต่อลิตร ปริมาตร 30 มิลลิลิตร
3. ปิดฝาขวดรูปชมพู่ด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ที่เจาะรูไว้
4. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า โดยใช้อัตราการเขย่า 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำขวดสารแขวนลอยที่เขย่าแล้วไปเก็บไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
6. เมื่อครบ 18 ชั่วโมงแล้วล้างสารแขวนลอยในขวดรูปชมพู่ด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งสารแขวนลอยนั้นมีความเป็นกรด-เบสเท่ากับน้ำกลั่น

7. นำสารแขวนลอยที่ผ่านการปรับความเป็นกรด-เบสแล้วนำไปกรองเพื่อแยกผงคาร์บอนออก และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. นำผลที่อบแห้งแล้วมาบดด้วย Mortar จนละเอียดแล้วจึงเก็บในโถดูดความชื้น

## 2. การเตรียมชั้นไม่ชอบน้ำบนผ้าคาร์บอน (ความหนาแน่น 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) ขนาด 2.3 X 3 ตารางเซนติเมตร

1. ผสมน้ำกลั่น 690 ไมโครลิตร กับสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) 8.4 ไมโครลิตรลงใน vial แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
2. เติมสารละลายไอโซโพนานอล 1380 ไมโครลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
3. เติมผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพแล้วน้ำหนัก 0.0184 กรัม ในสารละลาย แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ตัดผ้าคาร์บอน ขนาด 3X2.3 เซนติเมตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้น
5. สเปรย์สารละลายที่เตรียมไว้บนผ้าคาร์บอนให้ได้น้ำหนัก 1.9 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร
6. นำข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ที่โถดูดความชื้น

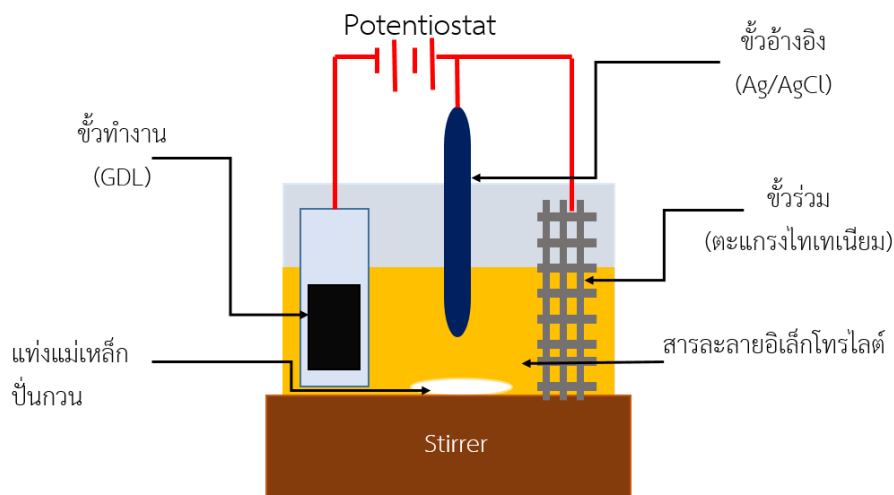
## 3. การเตรียมชั้นชอบน้ำบนผ้าคาร์บอน (ความหนาแน่น 0.8 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

1. ผสมกลีเซอรอล 2.19 ไมโครลิตรกับสารละลายเนฟิออน 63.45 ไมโครลิตร แล้วนำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. สเปรย์สารละลายที่เตรียมไว้บนผ้าคาร์บอนที่เตรียมชั้นไม่ชอบน้ำไว้แล้ว

- นำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง จะได้ชั้นขอบน้ำ ปริมาณ 0.8 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แล้วเก็บขั้วไฟฟ้าที่ได้ไว้ใน โถดูดความชื้น

### 3.6.1.2 การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)

- เตรียมอิเล็กโทรไลต์สำหรับใช้พอกพูน โดยผสมกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก ความเข้มข้น 0.004 ถึง 0.01 โมลต่อลิตร กับ สารละลายโคบอลต์ 0.1 ถึง 0.2 โมลต่อลิตร ในสารละลายที่เป็นตัวช่วยนำไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่ โซเดียม ซัลเฟต โซเดียมคลอไรด์ และกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
- จัดอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.1 โดยให้ชั้นรองรับคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ตะแกรงไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้า ร่วม (counter electrode)
- จุ่มขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและตะแกรงไทเทเนียมในอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ
- กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้าตลอดเวลาในการพอกพูนด้วยความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที
- เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat อุ่นเครื่องไว้ 30 นาที พร้อม ทั้งกดปิดปุ่ม Cell enable ก่อนทำการทดลอง
- เปิดคอมพิวเตอร์เพื่อบันทึกข้อมูลจากเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้โปรแกรม GPES เลือกตั้งค่าแบบ Chrono methods (Interval time > 0.1 sec) และเลือกวิธีแบบ Potentionmetry (galvanostatic)
- ตั้งค่ากระแสไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการพอกพูนตามที่ต้องการในการพอกพูนแต่ละครั้ง
- กด Cell Enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ที่ โปรแกรมเพื่อเริ่มการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา
- กดปิด Cell Enable เมื่อทำการพอกพูนเสร็จ
- ถอดเซลล์ออก นำผ้าคาร์บอนที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้วล้างด้วยน้ำ กลั่น ก่อนนำไปอบที่ 110 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ จากนั้น เก็บขั้วไฟฟ้าไว้ในโถดูดความชื้น สำหรับใช้ งานต่อไป



ภาพที่ 3.1 การต่อเซลล์ไฟฟ้าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

### 3.7 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

#### 3.7.1 สัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้

ศึกษาสัณฐาน ขนาดอนุภาค ลักษณะของผลึก และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)

#### 3.7.2 การหาล่องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้

ศึกษาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วไฟฟ้าที่พอกพูนได้โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าโดยใช้เครื่อง Energy Dispersive X-ray (EDX)

### 3.7.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า

ศึกษาโครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

### 3.8 การวิเคราะห์หาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลาย

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
2. ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที เพื่อไล่แก๊สออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายออกไป
3. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat อุ่นเครื่องไว้ 30 นาที พร้อมทั้งกดปิดปุ่ม Cell enable ก่อนทำการทดลอง
4. ตัดชิ้นงานเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ตารางเซนติเมตร
5. นำชิ้นงานประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน
6. ประกอบขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟาร่วม ประกอบเข้ากับขวดก้นกลม
7. เปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรี
8. ตั้งค่าการทดสอบที่ศักย์ไฟฟ้า ตั้งแต่ -0.35 ถึง 1.2 โวลต์ โดยทำการทดสอบจนกระทั่งกราฟที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง วัดค่ากระแสไฟฟ้าและนำผลการทดสอบที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณพื้นที่เกิดปฏิกิริยา (แสดงในภาคผนวก ค.)

### 3.9 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้วยเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
2. ผ่านแก๊สออกซิเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจน
3. เปิดสวิตช์เครื่อง Potentiostat/Galvanostat อุ่นเครื่องไว้ 30 นาที พร้อมทั้งกดปิดปุ่ม Cell enable ก่อนทำการทดลอง
4. ตัดชิ้นงานเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ตารางเซนติเมตร
5. นำชิ้นงานประกอบเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน
6. ประกอบขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟาร่วม เข้ากับขวดก้นกลม
7. เปิดโปรแกรม GPES เลือกการทดสอบแบบลิเนียร์สวEEP โวลแทมเมทรี (Linear sweep voltammetry)

8. ตั้งค่าการทดสอบที่ศักย์ไฟฟ้า ตั้งแต่ -0.4 ถึง 1 โวลต์ โดยทำการทดสอบจนกระทั่งกราฟที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง วัดค่ากระแสไฟฟ้า
9. ปรับความเร็วรอบของการหมุนขั้วไฟฟ้าใช้งานตามต้องการ ตั้งแต่ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อวินาที
10. คำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมปฏิกิริยาและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ (แสดงในภาคผนวก ง)



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนโดยไฟฟ้าแบบคงที่บนตัวรองรับคาร์บอน เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบ สัณฐานวิทยาและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ สำหรับใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีเอเอ็ม

งานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนหลัก โดยส่วนแรกจะเป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ ซึ่งมีตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ องค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วยชนิดของตัวช่วยในการนำไฟฟ้า ค่าความเป็นกรด-เบส ของอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของเกลือแพลทินัม ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) และเกลือโคบอลต์ ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนที่ 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ 2 คูมอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ให้มีองค์ประกอบอยู่ในช่วงที่กว้างที่สุด โดยอิเล็กโทรไลต์สำหรับพอกพูนประกอบด้วย เกลือแพลทินัมความเข้มข้น 0.004 ถึง 0.1 โมลต่อลิตร เกลือโคบอลต์ความเข้มข้น 0.1 ถึง 0.2 โมลต่อลิตร ในสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้า 3 ชนิดได้แก่ กรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) โซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) และโซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรดธรรมชาติ (pH ปกติที่ไม่มีการปรับ) และปรับค่าความเป็นกรดที่ 2.6 (pH=2.6) ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำที่สุดที่ปรับได้ การทดลองในส่วนที่ 2 คือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้มาศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีเอเอ็ม เพื่อศึกษาองค์ประกอบที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิง

#### 4.1 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

##### 4.1.1 ผลของความเป็นกรด-เบส (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

การศึกษาผลของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อให้ได้องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วงที่กว้างที่สุด (ร้อยละ 0 ถึง 100) โดยตัวแปรแรกที่ทำการศึกษาคือ ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ที่มีสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าต่างชนิดกัน ได้แก่ สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) สารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $Na_2SO_4$ ) สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ( $NaCl$ ) ที่ความเข้มข้นเท่ากันคือ 0.5 โมลต่อลิตร โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนแบบคงที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรตามงานวิจัยก่อนหน้าของชนากาญจน์ [37] โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายเกลือแพลทินัม 0.01 โมลต่อลิตร สารละลายเกลือโคบอลต์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ตามงานวิจัยของณภักษ์ [38] โดยค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ที่ทำการศึกษาคือ ค่า pH ธรรมชาติ และปรับ pH ที่ปรับเป็น 2.6 ซึ่งเป็น pH ต่ำที่สุดที่ปรับได้โดยใช้กรดซัลฟิวริกและกรดไฮโดรคลอริก สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าเป็นโซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ตามลำดับ ส่วนอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าเป็นกรดซัลฟิวริกจะมี pH ธรรมชาติ ต่ำอยู่แล้วเท่ากับ 1.88 ไม่สามารถปรับให้ต่ำลงได้ โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณ ( $\Delta w$ ) ประสิทธิภาพเชิงกระแส ( $\Phi_c$ ) และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ที่ค่า pH ธรรมชาติ และค่า pH=2.6



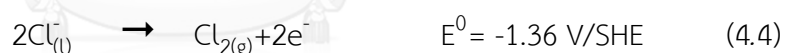
**ตารางที่ 4.1** ปริมาณ ( $\Delta w$ ) ประสิทธิภาพเชิงกระแส ( $\Phi_c$ ) และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ โดยใช้กระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้สารละลาย ประกอบด้วยเกลือแพลทินัมความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร เกลือโคบอลต์ 0.1 โมลต่อลิตร และตัวช่วยในการนำไฟฟ้า 0.5 โมลต่อลิตร

ตัวช่วยในการนำไฟฟ้า	pH	$\Delta w$ (mg cm <sup>-2</sup> )	$\Phi_c$	อัตราส่วน โดยอะตอม Pt:Co
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.88 (ธรรมชาติ)	0.26	0.16	98:2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.55 (ธรรมชาติ)	0.29	0.18	90:10
	2.6	0.24	0.15	97:3
NaCl	4.67 (ธรรมชาติ)	0.25	0.16	81:19
	2.6	0.23	0.14	87:13

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ค่าความเป็นกรดของสารละลายส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้เล็กน้อย เมื่ออิเล็กโทรไลต์ที่ใช้พอกพูนมีค่า pH ต่ำลง (pH=2.6) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีองค์ประกอบที่เป็นร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัมสูงขึ้นประมาณร้อยละ 7.5 สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลายโซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ ส่วนอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลายกรดซัลฟิวริกซึ่งมี pH ธรรมชาติต่ำอยู่แล้ว ไม่สามารถปรับให้ต่ำลงได้ ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีองค์ประกอบของแพลทินัมสูงที่สุดคือ Pt<sub>98</sub>Co<sub>2</sub> ซึ่งเป็นผลมาจากในสารละลายที่มีความเป็นกรดสูงจะมีจำนวนโปรตอน (H<sup>+</sup>) ในสารละลายสูง ทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดสูงกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะโคบอลต์เนื่องจาก ค่าศักย์มาตรฐานรีดักชัน (E<sup>0</sup>) ของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าสูงกว่าค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของโลหะโคบอลต์ดังสมการที่ (4.2) และ (4.3) แสดงให้เห็นว่าโดยปกติที่อิเล็กโทรไลต์ pH ธรรมชาติ โอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะโคบอลต์เห็นได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ปรับ pH มีองค์ประกอบ

ของแพลทินัมที่สูง ดังนั้นยิ่งเมื่อปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์ให้ต่ำลง ทำให้ความเข้มข้นของโปรตรอนในอิเล็กโทรไลต์ให้สูงขึ้น ยิ่งเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไฮโดรเจนสูงมากขึ้นไปอีก อีกทั้งพลังงานไฟฟ้าที่ให้สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นถูกใช้ไปสำหรับเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น ส่งผลให้โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะโคบอลต์ยิ่งน้อยลง เมื่อโคบอลต์ที่พอกพูนได้มีปริมาณน้อยลงจึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีองค์ประกอบร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัมสูงขึ้น

พิจารณาความสามารถในการทนต่อการกัดกร่อนของโลหะ ซึ่งโลหะโคบอลต์มีความสามารถในการทนต่อการกัดกร่อนต่ำกว่าโลหะแพลทินัมซึ่งเป็นโลหะที่มีตระกูล (Noble metal) อาจเป็นปัจจัยหนึ่งทำให้โลหะโคบอลต์มีการละลายออกกระหว่างการพอกพูน จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้มีปริมาณโคบอลต์ในองค์ประกอบน้อยลง เมื่อปรับให้อิเล็กโทรไลต์สำหรับพอกพูนมีความเป็นกรดสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของแก๊สคลอรีนสมการ (4.4) พบว่ามีค่าต่ำที่สุดเทียบค่าศักย์มาตรฐานรีดักชันของปฏิกิริยาอื่นๆ ดังนั้นโอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคลอไรด์ไอออนเป็นแก๊สคลอรีนจึงน้อยมากเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาอื่น



เมื่อพิจารณาภาพถ่ายโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 5,000 เท่าแสดงดังภาพที่ 4.1 แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรดแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีเป็นกรดสูง (pH=2.6) มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรดตามธรรมชาติ ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ Tientong และคณะ [39] ได้เสนอว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออิเล็กโทรไลต์สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้น (pH ต่ำลง) ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลเนื่องจาก อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดสูง (pH=2.6) จะมีจำนวนโปรตรอนในอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น ส่งผลให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นแก๊สไฮโดรเจนบนผิวหน้าตัวรองรับสูงขึ้นตามไปด้วย อาจไปบดบังพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะ จึงส่งผลให้อนุภาคของโลหะที่พอกพูนแล้วบนตัวรองรับเกิดการขยายใหญ่ขึ้นหรืออาจเกิดการพอกพูนซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่

มีค่า pH ต่ำจึงมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH สูง และยิ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Antolini และคณะ [40] ที่สรุปไว้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละโดยอะตอมของของแพลทินัมสูงกว่า Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> จะมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นตามร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>97</sub>Co<sub>3</sub> ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตที่ pH=2.6 มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต pH ธรรมชาติ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>87</sub>Co<sub>13</sub> ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ที่ pH=2.6 มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>81</sub>Co<sub>19</sub> ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ pH ธรรมชาติ

พิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์เมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแคโทดิก 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ สามารถคำนวณหาปริมาณโลหะที่พอกพูนได้ตามทฤษฎี จากกฎของฟาราเดย์ ดังสมการที่ (4.5)

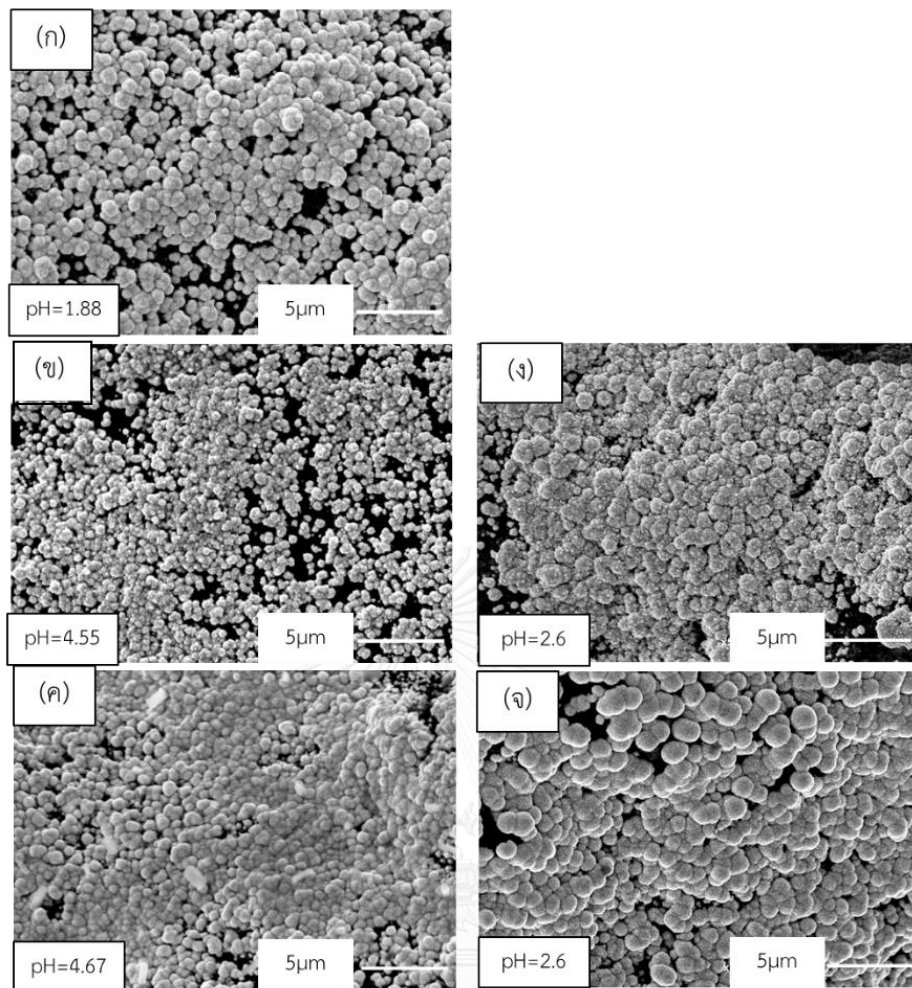
$$m = \frac{SMwit}{nF} = \frac{SMwQ}{nF} \quad (4.5)$$

เมื่อ	m	คือ	ปริมาณของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี (กรัมต่อตารางเซนติเมตร)
	S	คือ	จำนวนโมลของตัวออกซิไดส์ตามสมการเคมีที่ (4.1) และ (4.2)
	Mw	คือ	มวลโมเลกุลของแพลทินัม (195.08 กรัมต่อกรัมโมล) และโคบอลต์ (58.93 กรัมต่อกรัมโมล)
	i	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	t	คือ	เวลาที่ใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (200 วินาที)
	Q	คือ	ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
	n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาตามสมการเคมีที่ (4.1) และ (4.2) (ประจุต่อโมล)
	F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96485 (แอมแปร์ - วินาทีต่อประจุ)

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่คำนวณได้จากกฎฟาราเดย์ คือ ปริมาณที่ควรได้จากปฏิกิริยาตามทฤษฎีเมื่อกระแสไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ที่ขั้วแคโทดทั้งหมด โดยปริมาณของแพลทินัมและโคบอลต์ที่ควรจะได้จากปฏิกิริยาตามทฤษฎี ที่คำนวณได้จากสมการที่ (4.5) โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าเท่ากับ 1 และ 0.61 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ หรือมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยารวมที่ควรจะได้ 1.61 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก จ) ซึ่งปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จริง น้อยกว่าที่ควรจะได้ตามทฤษฎี เนื่องจากในทางปฏิบัติปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบอาจสูญเสียไปในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน จึงจำเป็นต้องมีการวัดประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current Efficiency,  $\varphi_c$ ) แสดงดังสมการที่ (4.6)

$$\varphi_c = \frac{\text{มวลของสารที่เกิดปฏิกิริยาจริง}}{\text{มวลของสารที่ควรจะได้เกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี}} \quad (4.6)$$

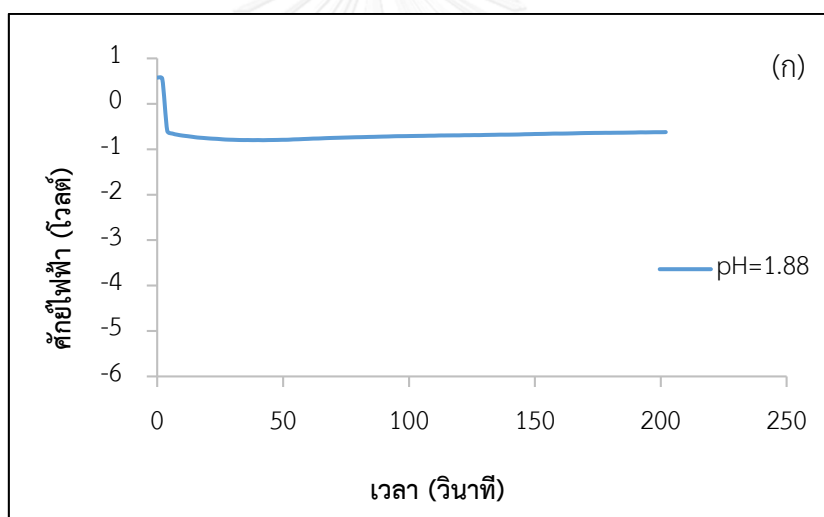
ประสิทธิภาพเชิงกระแสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 4.1 มีค่าประมาณ 0.14 ถึง 0.18 (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก จ) ซึ่งแสดงว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าส่วนใหญ่ถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีปริมาณน้อยกว่าที่ควรจะได้ตามทฤษฎี



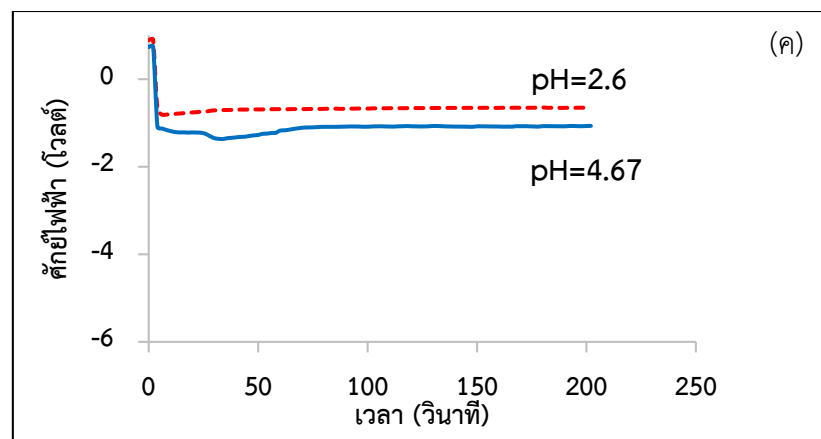
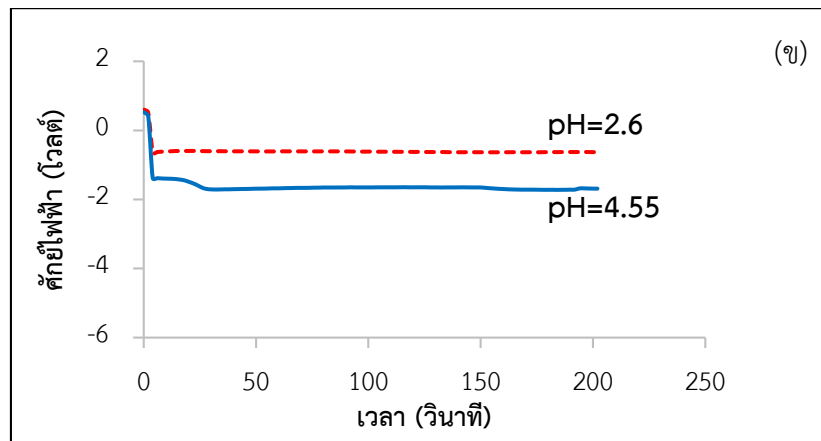
#### จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ (ก-ค) อิเล็กโทรไลต์ก่อนปรับค่าความเป็นกรด (pH ธรรมชาติ) (ก) กรดซัลฟิวริก (ข) โซเดียมซัลเฟต (ค) โซเดียมคลอไรด์ และ ปรับค่า pH อิเล็กโทรไลต์เป็น 2.6 (ง) โซเดียมซัลเฟต (จ) โซเดียมคลอไรด์ โดยในอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วย เกลือแพลทินัมความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร เกลือโคบอลต์ 0.1 โมลต่อลิตร และตัวช่วยในการนำไฟฟ้า 0.5 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

พิจารณากราฟศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH ต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์ที่ pH=2.6 ที่มีองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีร้อยละโดยอะตอมแพลทินัมสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์พอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์ที่ pH ธรรมชาติ ซึ่งกราฟศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนที่ pH=2.6 จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีร้อยละโดยอะตอมแพลทินัมต่ำกว่าพอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มี pH ธรรมชาติ สำหรับของตัวช่วยในการนำไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ทุกชนิดและอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าเป็นกรดซัลฟิวริกที่มีค่า pH ต่ำที่สุด (pH=1.88) จะได้ศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำที่สุดจากกราฟการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ซึ่งมีองค์ประกอบที่มีร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัมสูงที่สุด ( $Pt_{98}Co_2$ )



ภาพที่ 4.2 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ (ก) อิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกที่ pH=1.88 (ข) อิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต pH ธรรมชาติ กับ pH=2.6 (ค) อิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ pH ธรรมชาติ กับ pH=2.6



ภาพที่ 4.2 ต่อ

แม้ค่าความเป็นกรดจะมีผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้แต่ก็ยังส่งผลไม่มากนัก โดยมีปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 7 ในองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เมื่อปรับอิเล็กโทรไลต์ให้ pH=2.6 และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ที่ได้อยู่ในช่วงที่แคบโดยอยู่ในช่วงที่มีปริมาณแพลทินัมค่อนข้างสูง (มากกว่า 80 ร้อยละโดยอะตอมแพลทินัม) จึงมีการศึกษาปัจจัยอื่นที่อาจส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน ชนิดของตัวช่วยในการนำไฟฟ้า ความเข้มข้นของเกลือแพลทินัมและเกลือโคบอลต์ ซึ่งแสดงผลการทดลองในหัวข้อต่อไป

#### 4.1.2 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและชนิดของสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าสำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

เนื่องจากค่าความเป็นกรดของอิเล็กโทรไลต์สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ส่งผลต่อองค์ประกอบและสัดส่วนวิถยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มากนัก จึงได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแบบคงที่ที่ 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ที่ 2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จากสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่ สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) สารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $Na_2SO_4$ ) สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ( $NaCl$ ) ที่ความเข้มข้นเท่ากันคือ 0.5 โมลต่อลิตร pH ธรรมชาติ ในอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วย เกลือแพลทินัมและเกลือโคบอลต์ที่มีอัตราส่วนของความเข้มข้นของความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อแพลทินัม  $[Co]/[Pt]$  ที่ 10 (0.01 M Pt กับ 0.1 M Co) และ 50 เท่า (0.004 M Pt กับ 0.2 M Co) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2

**ตารางที่ 4.2** ปริมาณ ( $\Delta w$ ) และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนที่ 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ ที่ pH ธรรมชาติ

$i_{DC}$ mA cm <sup>-2</sup>	ปริมาณโลหะใน สารละลาย		$H_2SO_4$		$Na_2SO_4$		NaCl	
	[Pt]	[Co]	$\Delta w$	EDS	$\Delta w$	EDS	$\Delta w$	EDS
	molar	molar	mg cm <sup>-2</sup>	Pt:Co	mg cm <sup>-2</sup>	Pt:Co	mg cm <sup>-2</sup>	Pt:Co
10	0.01	0.1	0.26	94:6	0.29	90:10	0.25	81:19
	0.004	0.2	0.1	87:13	0.17	88:12	0.1	78:22
20	0.01	0.1	0.19	90:10	0.54	40:60	0.32	78:22
	0.004	0.2	0.12	83:17	0.22	5:95	0.33	8:92

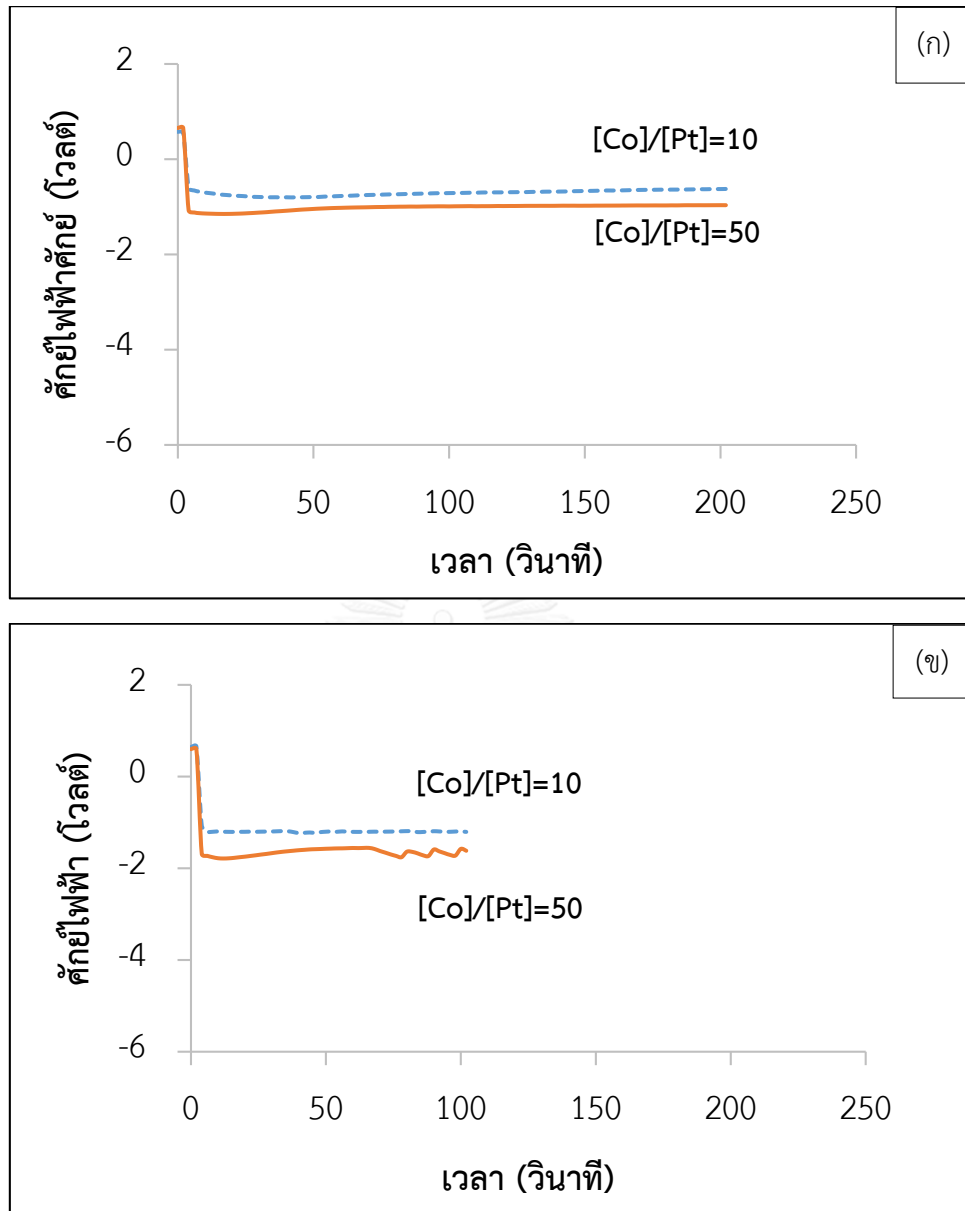
##### 4.1.2.1 อิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก

จากผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4.2 โดยพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง

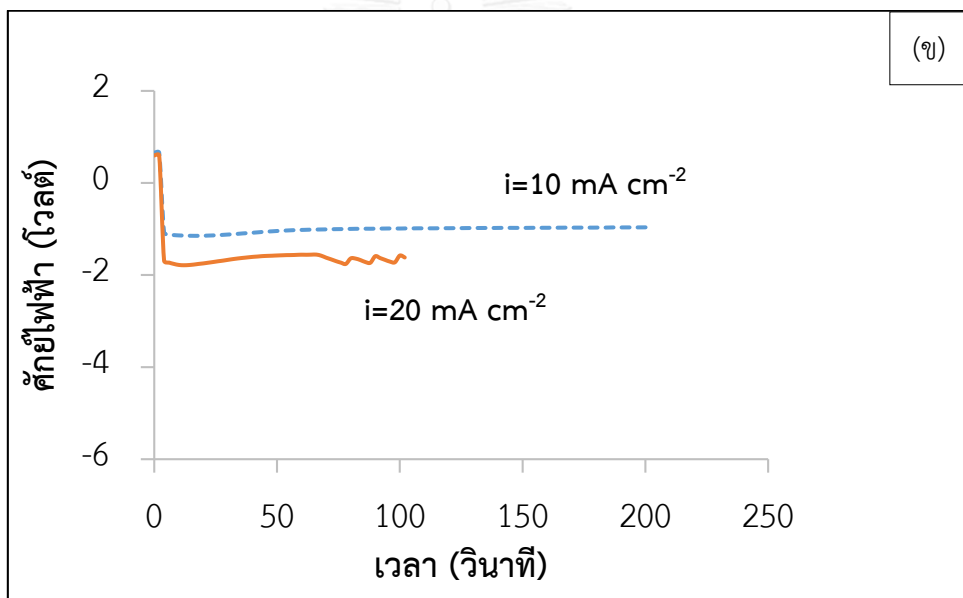
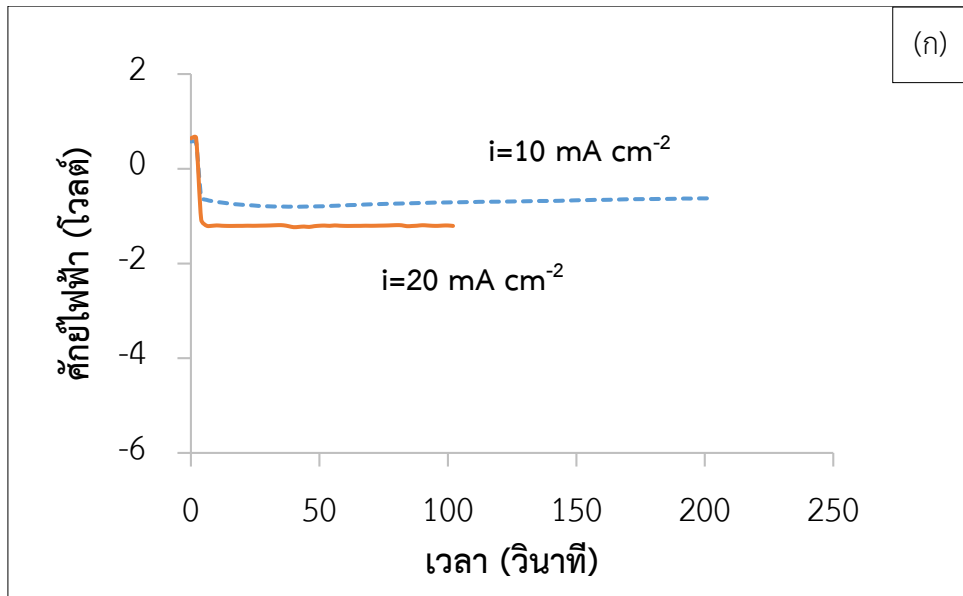


เซนติเมตร เมื่อเพิ่มอัตราส่วน [Co]/[Pt] จาก 10 เท่า เป็น 50 เท่า ได้องค์ประกอบ Pt:Co 94:6 และ 87:13 ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ให้องค์ประกอบ Pt:Co 90:10 และ 83:17 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ มีปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้นตามปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ ประมาณร้อยละ 7 แต่ยังคงมีองค์ประกอบแพลทินัมสูง และได้ช่วงองค์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วงที่แคบ แม้จะเพิ่มอัตราส่วนโคบอลต์ในสารละลายให้มากขึ้นเป็น 50 เท่าของเกลือแพลทินัม และใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนมากขึ้นก็ตาม อาจเป็นเพราะอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกมีความเป็นกรดที่สูง พลังงานไฟฟ้าที่ใส่เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันจึงถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าเกิดเป็นโลหะโคบอลต์ เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า จึงส่งผลให้โคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีปริมาณลดลง อีกทั้งโคบอลต์บางส่วนที่พอกพูนบนตัวรองรับอาจเกิดการละลายออกเนื่องจากอิเล็กโทรไลต์มีความเป็นกรดสูง จึงอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ มีโคบอลต์ในองค์ประกอบต่ำ การใส่โคบอลต์ในสารละลายให้มีปริมาณมากขึ้นจึงไม่ส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจาก SEM ภาพที่ 4.10 (ง และ ฉ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่ [Co]/[Pt] ที่ 50 เท่า มีความหนาแน่นน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่ [Co]/[Pt] ที่ 10 เท่า ภาพที่ 4.10 (ก และ ข) อาจเป็นเพราะอิเล็กโทรไลต์ที่ [Co]/[Pt] ที่ 50 เท่า มีปริมาณโคบอลต์สูงกว่าแพลทินัมมาก จึงมีโอกาสสูงที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จะมีโคบอลต์ละลายออกซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีปริมาณ ( $\Delta W$ ) น้อยกว่า

เมื่อพิจารณากราฟศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาจากอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก ที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า (ภาพที่ 4.3) พบว่า กราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีความแตกต่างกันเล็กน้อย โดยกราฟศักย์ไฟฟ้าระหว่างการพอกพูนในอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 50 โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนทั้งที่ 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่ากราฟศักย์ไฟฟ้าระหว่างการพอกพูนในอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนทั้งที่ 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและองค์ประกอบของโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อพิจารณากราฟศักย์ไฟฟ้าระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ในอิเล็กโทรไลต์ที่เท่ากัน ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนแตกต่างกัน (ภาพที่ 4.4) ซึ่งกราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยสอดคล้องกับองค์ประกอบของโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น



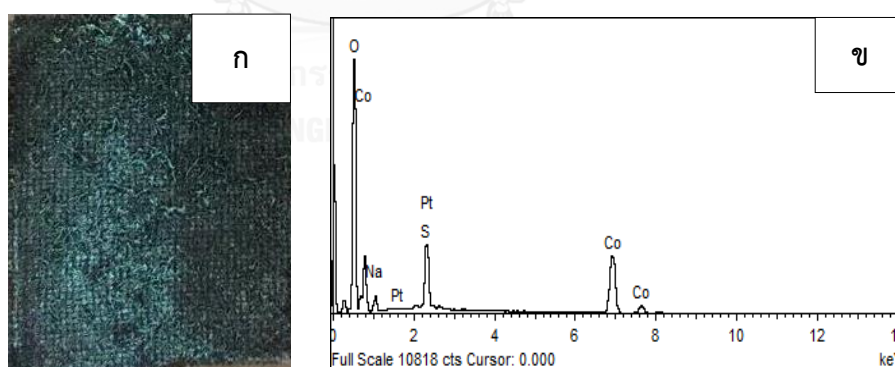
ภาพที่ 4.3 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก ที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน (ก) 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



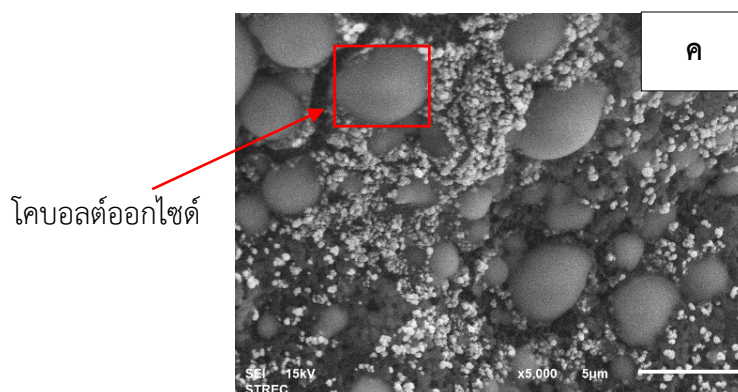
ภาพที่ 4.4 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกโดยใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] (ก) 10 เท่า (ข) 50 เท่า

#### 4.1.2.2 อิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต

พิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อแพลทินัมจาก 10 เท่า เป็น 50 เท่า องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ นั้นเปลี่ยนแปลงน้อยมาก องค์ประกอบ Pt:Co ที่ได้คือ 90:10 และ 88:12 ตามลำดับ แต่เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะได้องค์ประกอบ Pt:Co 40:60 และ 5:95 ที่มีช่วงองค์ประกอบที่กว้างขึ้น แต่สังเกตได้ว่ามีออกไซด์สีเขียวเกิดขึ้นบนชั้นรองรับคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 องค์ประกอบดังภาพที่ 4.5 (ก) เมื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุ โดยเครื่อง EDS พบพีกโคบอลต์กับออกซิเจนสูงมากดังแสดงในภาพที่ 4.5 (ข) ซึ่งแสดงถึงการเกิดโคบอลต์ออกไซด์ขึ้นขณะพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ [41] ซึ่งการเกิดโคบอลต์ออกไซด์นั้นไม่เป็นผลดีต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และอาจส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ โดยสัณฐานวิทยาแสดงด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังภาพที่ 4.5 (ค) พบว่าลักษณะโคบอลต์ออกไซด์มีอนุภาคขนาดใหญ่ มีการรวมตัวเป็นแผ่นบาง ตำแหน่งปะปนอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนตัวรองรับ ซึ่งแตกต่างกับลักษณะอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์ปะปนอยู่ โดยมีขนาดอนุภาคที่เล็กและมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ดังแสดงในภาพที่ 4.10 (ข) และ (จ)



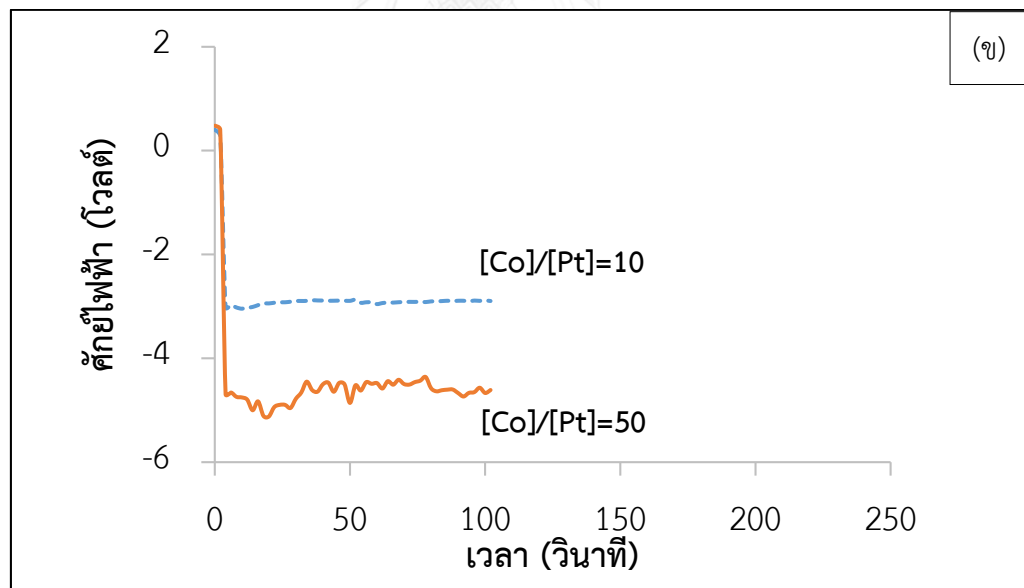
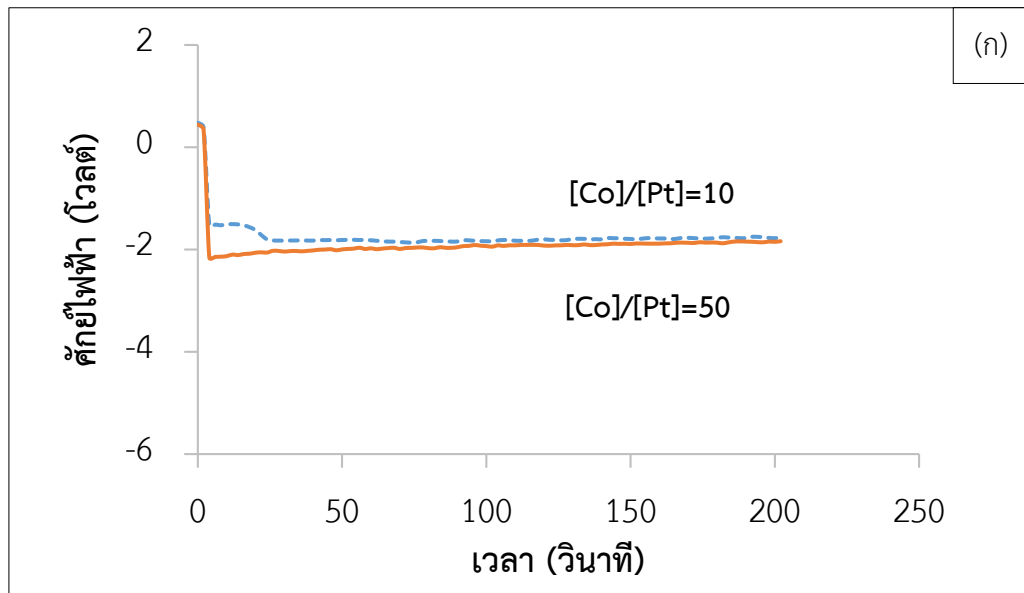
ภาพที่ 4.5 (ก) ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าโซเดียมซัลเฟต โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ข) กราฟวิเคราะห์เชิงปริมาณแสดงสเปกตรัมของโคบอลต์ออกไซด์ด้วย EDS (ค) ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าโซเดียมซัลเฟต โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



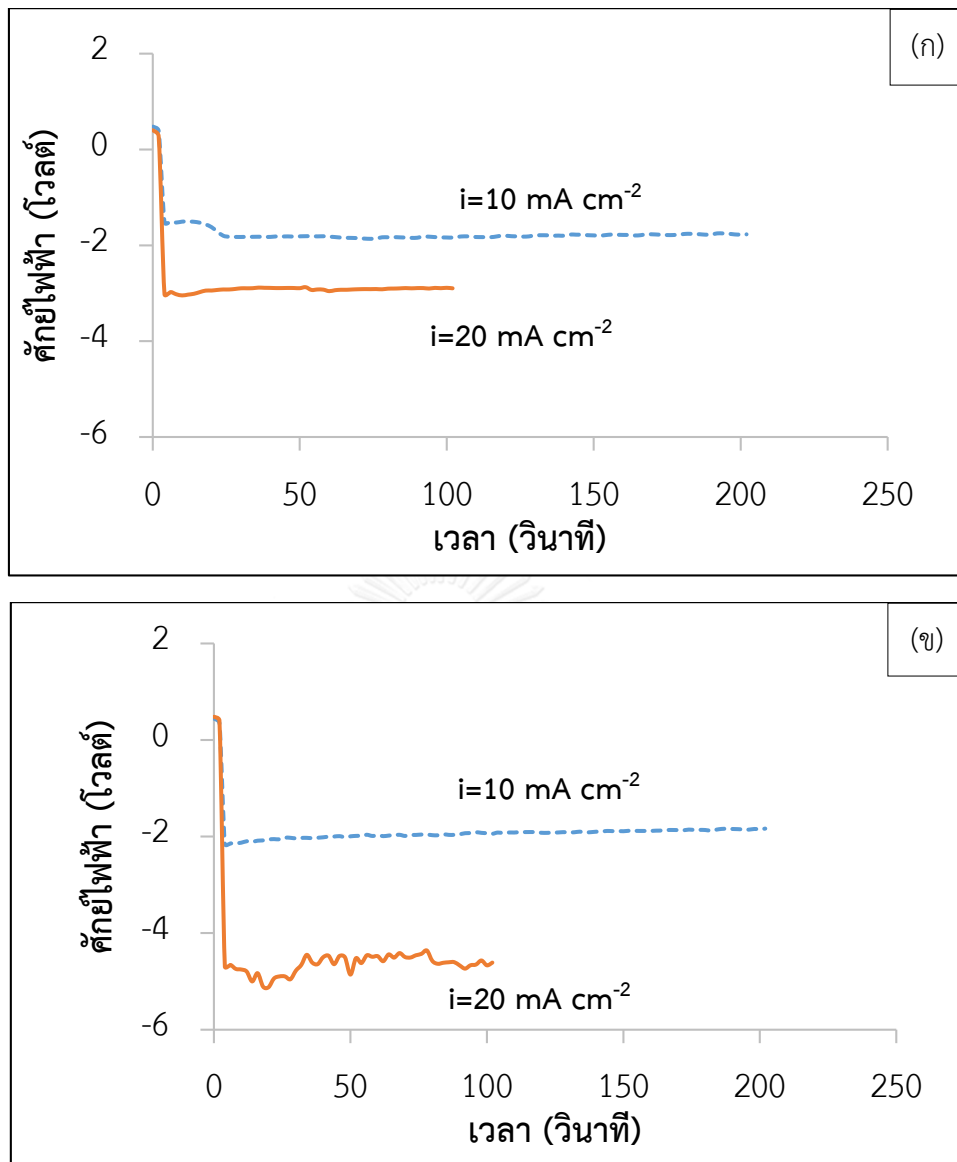
ภาพที่ 4.5 ต่อ

เมื่อพิจารณากราฟความต่างศักย์และเวลาที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาจากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต ที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า ภาพที่ 4.6 (ก) ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรพบว่า กราฟความต่างศักย์ที่ได้มีความแตกต่างกันน้อยมากโดยความต่างศักย์มีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยในองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ แม้จะเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ให้มากขึ้นก็ตาม ส่วนกราฟความต่างศักย์จากภาพที่ 4.6 (ข) ซึ่งใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่า กราฟความต่างศักย์ที่ได้จากการพอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 50 เท่า สูงกว่า กราฟความต่างศักย์ที่ได้จากการพอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 เท่า ประมาณ 2 โวลต์ ซึ่งเป็นไปตามช่วงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความกว้างขึ้น แม้ว่าจะพบออกไซด์สีเขียวปนอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตทั้ง 2 ความเข้มข้นเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูนที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยกราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 เท่า ค่อนข้างคงที่ ส่วน [Co]/[Pt] ที่ 50 เท่า มีความขรุขระเล็กน้อย แต่ก็ไม่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีความเปลี่ยนแปลงมากนัก และเมื่อพิจารณากราฟศักย์ไฟฟ้ากับเวลาที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ในอิเล็กโทรไลต์ที่เท่ากัน แต่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนแตกต่างกัน ภาพที่ 4.7 พบว่า กราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนสูงขึ้น (จาก 10 เป็น 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งสอดคล้องกับช่วงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

แพลทินัมโคบอลต์ที่กว้างมากขึ้นและกว้างกว่าช่วงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก



ภาพที่ 4.6 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน (ก) 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (ข) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร



ภาพที่ 4.7 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตโดยใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] (ก) 10 เท่า (ข) 50 เท่า

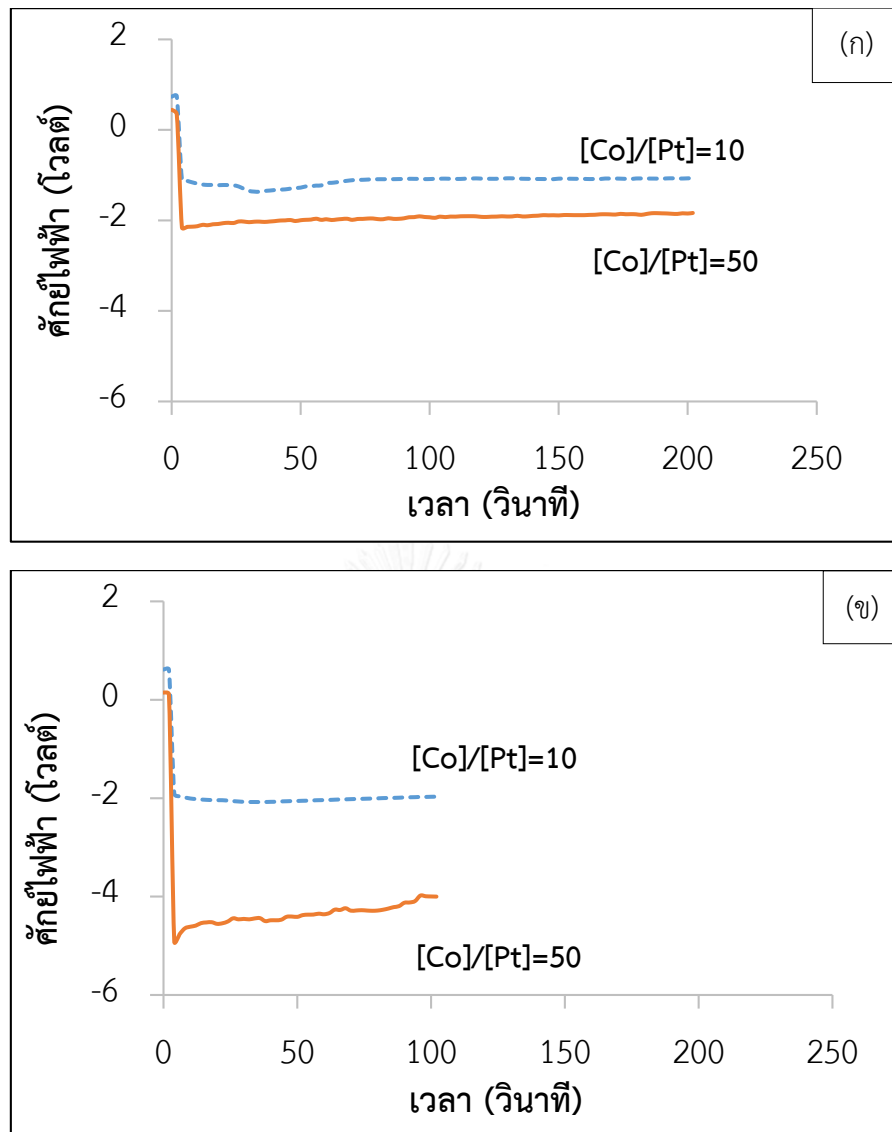
พิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์จาก 10 เท่า เป็น 50 เท่าของแพลทินัม พบว่าปริมาณ ( $\Delta W$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ลดลงเช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM 4.10 (ข) และ (จ)

ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วน [Co]/[Pt] เท่ากับ 50 เท่า มีความหนาแน่นน้อยกว่า ที่เตรียมจากจากอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วน [Co]/[Pt] เท่ากับ 10 เท่า

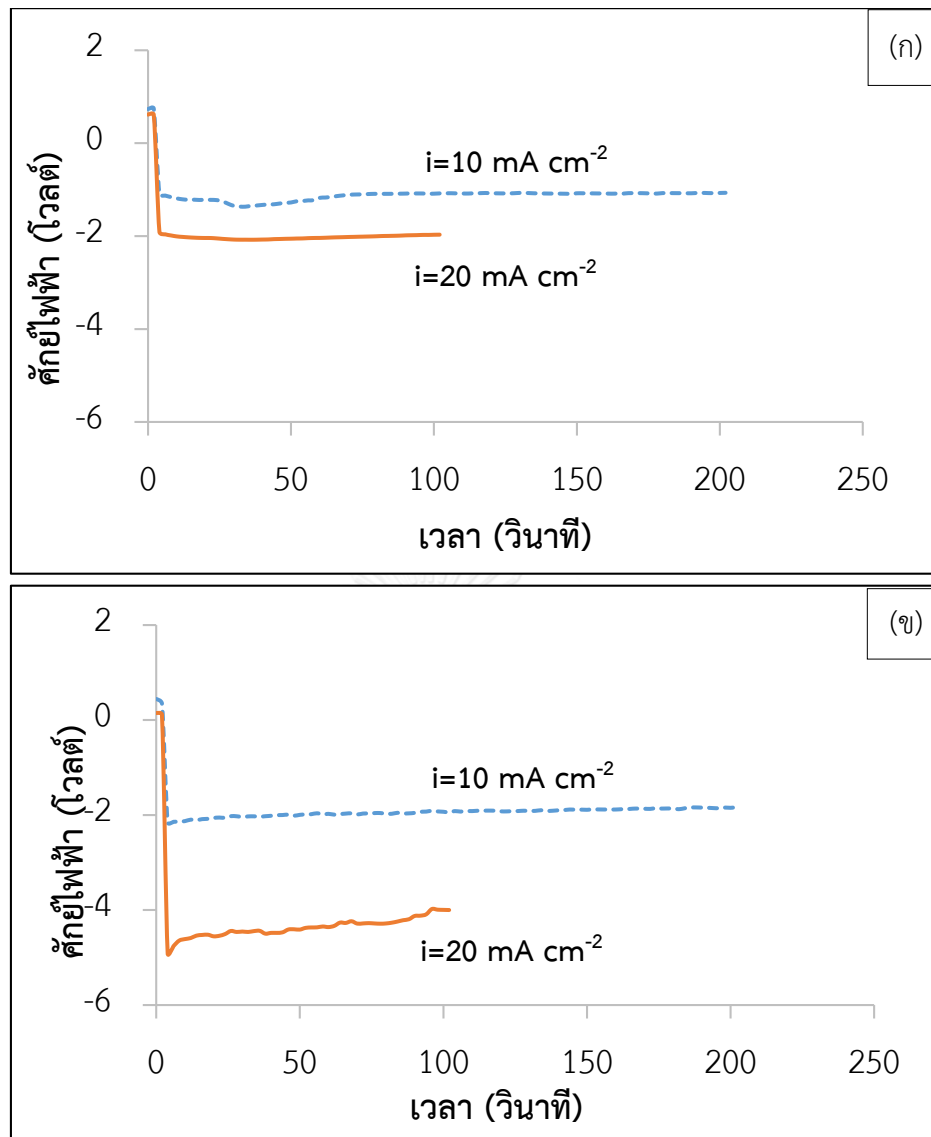
#### 4.1.2.3 อิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อแพลทินัมจาก 10 เท่า เป็น 50 เท่า องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้คือ Pt:Co ที่ 81:19 และ 78:22 (ตารางที่ 4.2) ซึ่งมีปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตามปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้นตามปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ ประมาณร้อยละ 70 นั่นคือ Pt:Co ที่ 78:22 และ 8:92 ซึ่งให้องค์ประกอบอยู่ในช่วงที่กว้าง เช่นเดียวกันกับอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต แต่ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ที่ดีกว่าเนื่องจากไม่มีโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้นขณะพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับกราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาจากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ภาพที่ 4.8 โดยเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (4.8 ก.) พบว่า กราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีความแตกต่างกันไม่มาก โดยศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณของโคบอลต์ที่พอกพูนได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แม้จะเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ให้มากขึ้นถึง 5 เท่าก็ตาม ส่วนกราฟศักย์ไฟฟ้าจากภาพที่ 4.8 (ข) ซึ่งใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่า กราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการพอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 50 เท่า สูงกว่ากราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการพอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 เท่า ประมาณ 3 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่มีปริมาณโคบอลต์ในองค์ประกอบสูงขึ้นอย่างมาก เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูนที่ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร





ภาพที่ 4.8 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน (ก) 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (ข) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

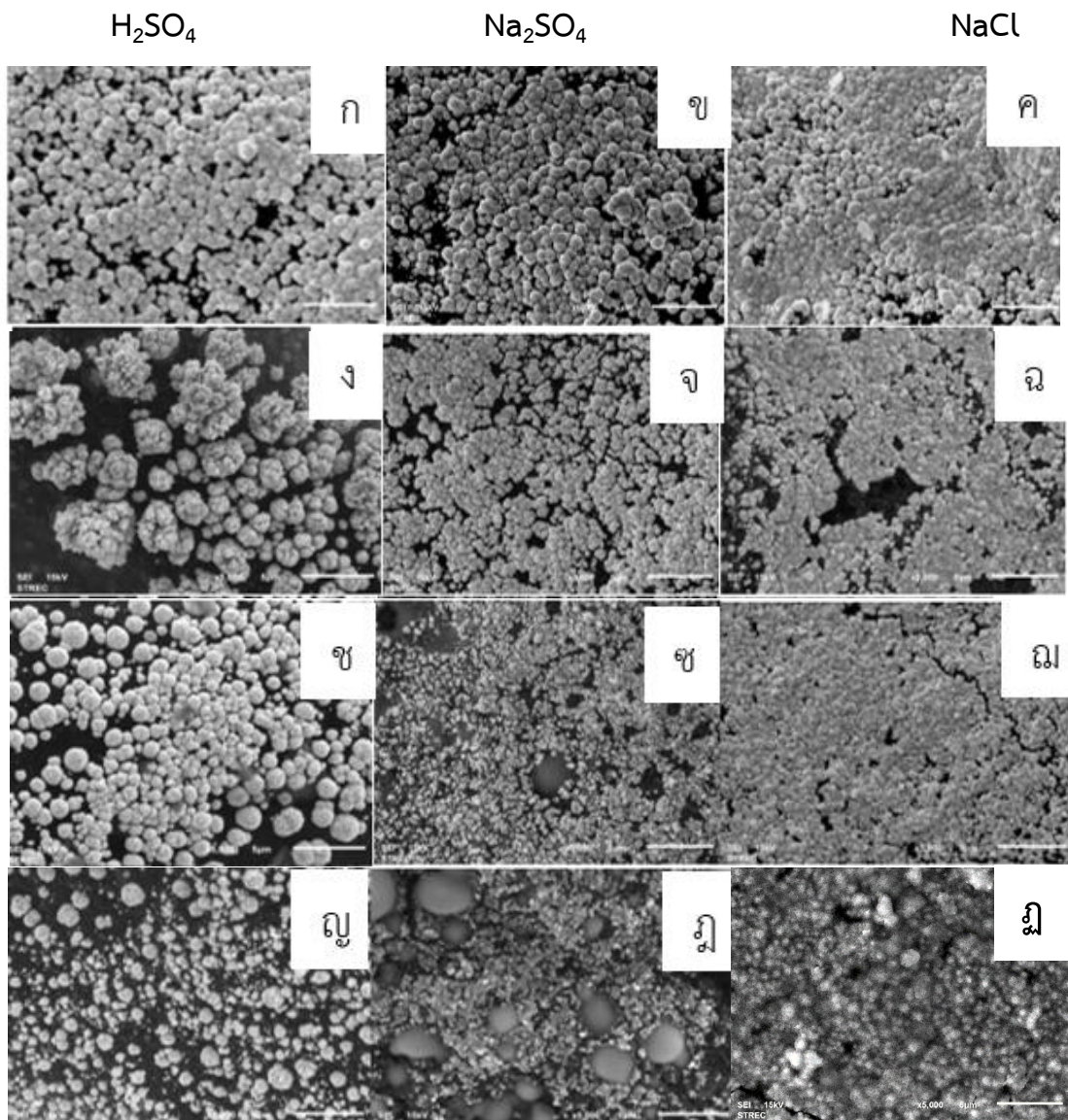


ภาพที่ 4.9 เปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์โดยใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์ต่อเกลือแพลทินัม [Co]/[Pt] (ก) 10 เท่า (ข) 50 เท่า

เมื่อพิจารณากราฟศักย์ไฟฟ้ากับเวลาที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ในอิเล็กโทรไลต์ที่เท่ากัน แต่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนแตกต่างกัน (ภาพที่ 4.9) พบว่ากราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอก

พูนสูงขึ้น (จาก 10 เป็น 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งสอดคล้องกับกราฟที่ได้จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 เท่า เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน จะได้ปริมาณโคบอลต์ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้นจากเล็กน้อย ซึ่งกราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้แตกต่างกันประมาณ 1 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณแพลทินัมในองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ ที่มีค่าสูง (81 ถึง 78 ร้อยละโดยอะตอมแพลทินัม) ส่วนกราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 50 เท่า ดังภาพที่ 4.9 (ข) เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนมีศักย์ไฟฟ้าที่ได้แตกต่างกันประมาณ 3 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับช่วงองค์ประกอบที่กว้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ นั่นคือ 78 ถึง 8 ร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัม แสดงให้เห็นว่ากราฟศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำนายช่วงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างคร่าวๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะต้องมีช่วงองค์ประกอบที่แตกต่างกันพอสมควรถึงจะเห็นศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันชัดเจน

พิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้สำหรับพอกพูน 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโคบอลต์ ในการละลายเป็น 50 เท่าของแพลทินัมเช่นเดียวกันกับที่เตรียมจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกกับโซเดียมซัลเฟต สอดคล้องกับภาพถ่ายไมโครกราฟจาก SEM ภาพที่ 4.10 (ฉ) ที่แสดงถึงการลดลงของความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน เมื่อเตรียมจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 50 เท่า โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ค่อนข้างคงที่ สอดคล้องกับภาพที่ไมโครกราฟที่ 4.10 (ณ ก) แสดงการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ที่ 10 และ 50 เท่า ที่มีความหนาแน่นและการกระจายตัวสม่ำเสมอว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกกับโซเดียมซัลเฟต แม้จะลดปริมาณแพลทินัมลงถึง 5 เท่าก็ตาม

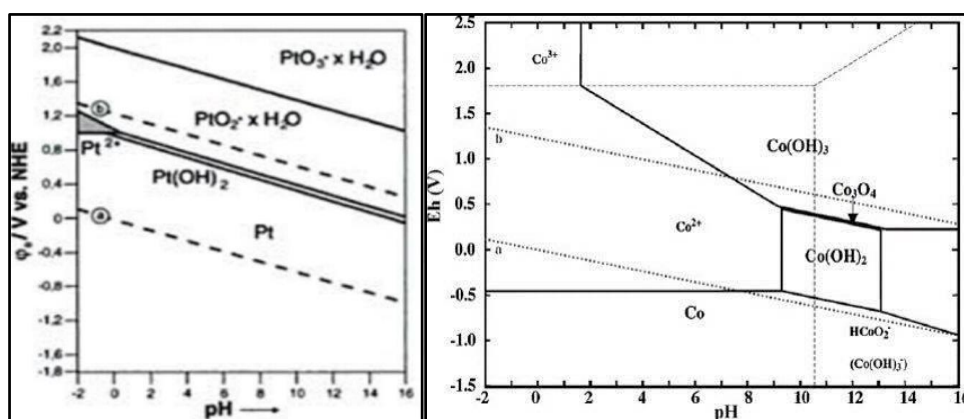


ภาพที่ 4.10 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนและอิเล็กโทรไลต์ต่างกัันดังต่อไปนี้ ก ข ค ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ( $i_{DC}=10 \text{ mA/cm}^2$ ) ;  $[\text{Co}]/[\text{Pt}] = 10$  ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก โซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ ตามลำดับ ง จ ฉ  $i_{DC}=10 \text{ mA/cm}^2$  ;  $[\text{Co}]/[\text{Pt}] = 50$  ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก โซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ ตามลำดับ ช ซ ฌ  $i_{DC}=20 \text{ mA/cm}^2$  ;  $[\text{Co}]/[\text{Pt}] = 10$  ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก โซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ ตามลำดับ ญ ฎ ฏ  $i_{DC}=20 \text{ mA/cm}^2$  ;  $[\text{Co}]/[\text{Pt}] = 50$  ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก โซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ ตามลำดับ

จากผลการทดลองการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์เพื่อหาชนิดของสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนที่เหมาะสมสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มืองค์ประกอบแพลทินัมต่อโคบอลต์ (Pt:Co) ให้อยู่ในช่วงที่กว้าง เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูง ( $i=20$  มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง) ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ยากเทียบกับปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการพอกพูน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีปริมาณโคบอลต์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงจะมีพลังงานมากพอที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะโคบอลต์ เมื่อพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชันเป็นโลหะโคบอลต์มีค่าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชันเป็นโลหะแพลทินัม ซึ่งแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะของโคบอลต์เกิดได้ยากกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะของแพลทินัมและปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน จึงต้องการพลังงานในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ดังนั้นเมื่อทำการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าจึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีปริมาณโคบอลต์ในองค์ประกอบสูงกว่า ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยก่อนหน้า [42, 43] ที่สรุปไว้ว่า องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ขึ้นกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูน โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนต่ำ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมในองค์ประกอบของสูงและเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการพอกพูนสูงจะให้องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมในองค์ประกอบต่ำ

พิจารณาแผนภาพ Pourbaix diagram ภาพที่ 4.11 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะ และค่าความเป็นกรด-เบส (Potential - pH Diagram) ภาพที่ 4.11 (ก) แพลทินัม และ (ข) โคบอลต์ โดยแสดงให้เห็นถึงโอกาสในเกิดปฏิกิริยาต่างๆของโลหะแพลทินัมและโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆ ซึ่งสำหรับโลหะแพลทินัมโอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสามารถเกิดได้ง่ายกว่าปฏิกิริยารีดักชันของโคบอลต์เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่สูงกว่า สำหรับอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกที่มีค่า pH ธรรมชาติต่ำกว่าเท่ากับ 1.88 จากแผนภาพพอร์เบซซ์ของโคบอลต์ แสดงให้เห็นว่าโอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนมีสูงกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะโคบอลต์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกจึงมีองค์ประกอบของแพลทินัมที่สูงกว่า แม้จะเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนให้มากขึ้น และเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ให้มากกว่าแพลทินัมถึง 50 เท่าก็ตาม ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ที่มีค่า pH ธรรมชาติที่สูง (ประมาณ 5) จะเห็นได้ว่าโอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะโคบอลต์ใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน ซึ่งเมื่อเพิ่มพลังงานหรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณโคบอลต์ในสารละลายให้สูงขึ้น จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ มีปริมาณโคบอลต์ในองค์ประกอบที่สูงขึ้น แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์

โซเดียมซัลเฟตที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร มีโคบอลต์ ออกไซด์ปะปนอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ จึงไม่เหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าสำหรับ พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา



(ก)

(ข)

ภาพที่ 4.11 แผนภาพพอร์เบซ์ (Pourbaix diagram)(ก) แพลทินัม [44] (ข) โคบอลต์ [43]

ตารางที่ 4.3 ค่าความนำไฟฟ้า (Conductivity;  $\text{ms cm}^{-1}$ ) ของอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิด

อิเล็กโทรไลต์	0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.5M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.5M $\text{NaCl}$
0.01M Pt + 0.1M Co	188.5	61.4	64.5
0.004M Pt + 0.2M Co	192	64.7	79.6

จากการศึกษาปัจจัยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์สามารถสรุปได้ว่า สารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ คือโซเดียมคลอไรด์ โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ให้ได้ ช่วงองค์ประกอบที่กว้าง (78 ถึง 8 ร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัม) จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นของเกลือโคบอลต์และเกลือแพลทินัม ในอัตราส่วน  $[\text{Co}]/[\text{Pt}]$  10 และ 50 เท่า สอดคล้องกับงานวิจัยของ Woo และคณะ [22] ที่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้องค์ประกอบต่างๆ โดยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้าซึ่งใช้สารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าคือโซเดียมคลอไรด์เช่นเดียวกันกับงานวิจัย

ของ Jayasayee และคณะ [36] ซึ่งสามารถพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาให้มืองค์ประกอบอยู่ในช่วงที่กว้าง ตั้งแต่ 80 ถึง 10 ร้อยละโดยอะตอมแพลทินัม แสดงให้เห็นว่าสารละลายโซเดียมคลอไรด์นิยมนำมาใช้เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม โคบอลต์ที่มีช่วงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่กว้าง โดยงานวิจัยดังกล่าวไม่ได้รายงานถึงสมบัติของตัวช่วยในการนำไฟฟ้าที่ใช้ ต่อองค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ และเมื่อพิจารณาค่าความนำไฟฟ้าที่วัดได้ของอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าต่างกันซึ่งสอดคล้องกับตารางค่าความนำไฟฟ้าอ้างอิง [45] พบว่าอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์มีค่าความนำไฟฟ้าสูงกว่าอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตดังแสดงในตารางที่ 4.3 อาจส่งผลให้อิออนเคลื่อนที่ในอิเล็กโทรไลต์ไปเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะได้ดีกว่าในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต ซึ่งอาจเป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ให้มีช่วงองค์ประกอบที่กว้างได้ ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวช่วยในการนำไฟฟ้าเป็นกรดซัลฟิวริกแม้จะมีค่าความนำไฟฟ้าสูงที่สุด แต่เนื่องจากเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรดสูงที่สุดเทียบกับอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตและโซเดียมคลอไรด์ จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ มีปริมาณโคบอลต์ในองค์ประกอบที่ต่ำ และมีช่วงขององค์ประกอบที่แคบ ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1.1 ดังนั้นการทดลองในส่วนต่อไปคือการศึกษาผลของความเข้มข้นของเกลือแพลทินัมและเกลือโคบอลต์ ต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ เพื่อนำไปศึกษาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ ต่อไป

#### 4.1.3 ผลของความเข้มข้นของเกลือแพลทินัมและโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของความเข้มข้นของเกลือแพลทินัมและเกลือโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ โดยใช้ความเข้มข้นของเกลือแพลทินัม 0.004 ถึง 0.01 โมลต่อลิตร เกลือโคบอลต์เข้มข้น 0.1 ถึง 0.2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วน [Co]/[Pt] ต่างกัน ในสารละลายที่เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้าโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร pH ธรรมชาติ โดยใช้กระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบอยู่ระหว่าง 78 ถึง 8 ร้อยละโดยอะตอมแพลทินัม แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ปริมาณ ( $\Delta w$ ) และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ด้วยความเข้มข้นของแพลทินัมและโคบอลต์ต่างๆ

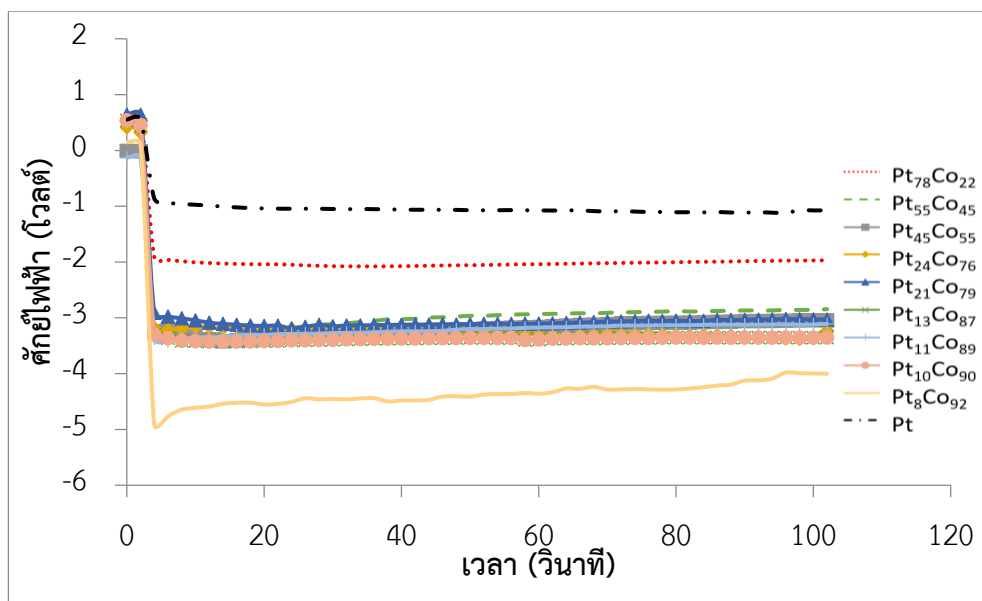
อิเล็กโทรไลต์ (0.5 M NaCl)			$\Delta w$ (mg cm <sup>-2</sup> ) $\pm 0.02$	EDS Pt:Co
[Pt] โมลต่อลิตร	[Co] โมลต่อลิตร	[Co]/[Pt]		
0.02	-	-	0.25	100:0
0.01	0.1	10	0.32	78:22
0.01	0.15	15	0.32	55:45
0.01	0.2	20	0.34	45:55
0.007	0.1	14	0.38	24:76
0.007	0.15	21	0.33	21:79
0.007	0.2	29	0.35	10:90
0.004	0.1	25	0.46	13:87
0.004	0.15	38	0.39	11:89
0.004	0.2	50	0.33	8:92
-	0.1	-	0.25	0:100

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้โดยไฟฟ้า โดยองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ต่างกัน ได้แก่ Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub> Pt<sub>24</sub>Co<sub>76</sub> Pt<sub>21</sub>Co<sub>79</sub> Pt<sub>13</sub>Co<sub>87</sub> Pt<sub>11</sub>Co<sub>89</sub> Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> และ Pt<sub>8</sub>Co<sub>92</sub> โดยมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 0.32 ถึง 0.46 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร (เฉลี่ย 0.34 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งเป็นปริมาณที่แตกต่างกันแบบไม่มีนัยยะ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้นั้นมีปริมาณน้อยมาก มีความแตกต่างของน้ำหนักในหน่วยกรัมเพียงทศนิยมตำแหน่งที่ 3 และ 4 ซึ่งทศนิยมตำแหน่งที่ 4 เป็นตำแหน่งที่มีผลของความคลาดเคลื่อนของเครื่องชั่ง (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) รวมอยู่ด้วย ส่งผลให้ปริมาณ ( $\Delta w$ ) ที่แสดงนั้น (น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่ชั้นรองรับ) อาจมีค่าต่างกันแต่ก็ยังอยู่ในปริมาณที่ยอมรับได้



เมื่อพิจารณาอัตราส่วน [Co]/[Pt] ในอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สำหรับพอกพูน กับองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่พอกพูนได้ พบว่า ที่อัตราส่วน [Co]/[Pt] ระหว่าง 10 ถึง 25 เท่า จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมที่องค์ประกอบ 78 ถึง 13 ร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัม ซึ่งเป็นช่วงองค์ประกอบที่กว้างที่มีปริมาณแพลทินัมสูงไปจนถึงได้ปริมาณโคบอลต์สูง โดยที่ปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโคบอลต์ให้มากกว่าแพลทินัมขึ้นไปอีก จากการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโดยใช้ในอิเล็กโทรไลต์อัตราส่วน [Co]/[Pt] ระหว่าง 29 ถึง 50 เท่า จะได้องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างคงที่คือ 11 ถึง 8 ร้อยละโดยอะตอมของแพลทินัม ซึ่งเป็นช่วงองค์ประกอบที่มีปริมาณแพลทินัมต่ำหรือมีปริมาณโคบอลต์สูงมาก จากการศึกษาทำให้ทราบว่า หากต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีองค์ประกอบของ Pt:Co อยู่ในช่วงที่กว้าง อัตราส่วน [Co]/[Pt] ในอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ช่วง [Co]/[Pt] ที่ 10 ถึง 25 เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ให้สูงขึ้นไปอีกนั้น ส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้น้อยมาก และอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เมื่อมีปริมาณโคบอลต์ในสารละลายมากเกินไป

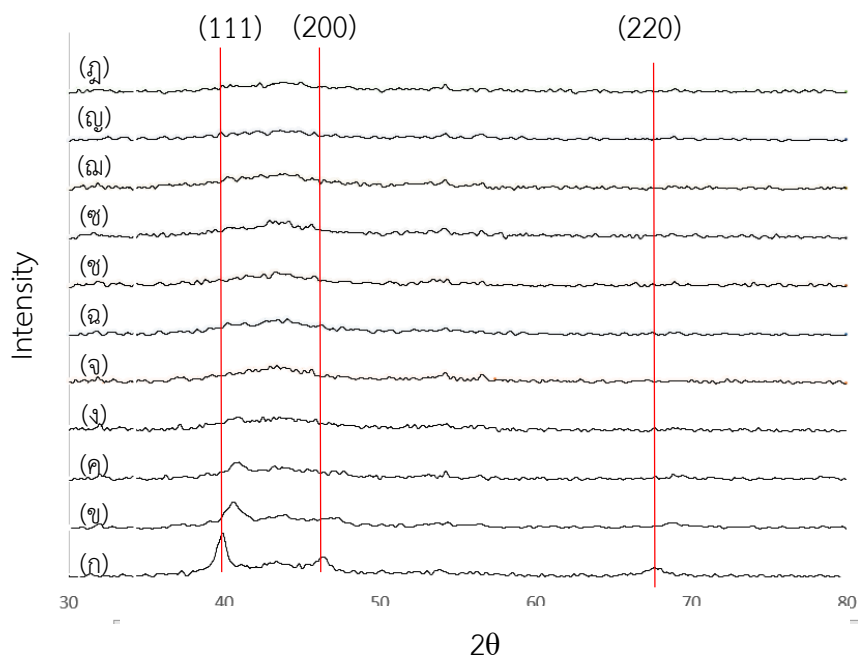
พิจารณากราฟศักย์ไฟฟ้า-ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ ที่พอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ภาพที่ 4.12 โดยกราฟศักย์ไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากการพอกพูนต่ำที่สุด (ประมาณ 1 โวลต์) ตามด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  (ประมาณ 2 โวลต์) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณแพลทินัมสูงที่สุดที่เตรียมได้ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_8Co_{92}$  ที่มีปริมาณแพลทินัมในองค์ประกอบต่ำที่สุด มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนสูงที่สุดเทียบกับองค์ประกอบอื่น (ประมาณ 5 โวลต์) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบอยู่ระหว่าง  $Pt_{78}Co_{22}$  กับ  $Pt_8Co_{92}$  มีกราฟศักย์ไฟฟ้าอยู่ระหว่างกราฟที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  กับ  $Pt_8Co_{92}$  โดยไม่ได้เรียงตามองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากกราฟศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าไม่มากนัก



ภาพที่ 4.12 คักย์ไฟฟ้าไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆที่พอกพูนจากอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

จากการศึกษาปัจจัยสำหรับพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ได้แก่องค์ประกอบอิเล็กโทรไลต์และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของอยู่ในช่วงที่กว้าง (100 ถึง 0 ร้อยละโดยอะตอมแพลทินัม) สำหรับนำไปศึกษากัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ สามารถสรุปได้ว่าทุกปัจจัยล้วนมีความสำคัญต่อองค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ ไม่ว่าจะเป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวช่วยในการนำไฟฟ้าและความเข้มข้นของเกลือแพลทินัมและเกลือโคบอลต์ในอิเล็กโทรไลต์ โดยทุกปัจจัยจะต้องมีความเหมาะสมและต้องนำมาศึกษาประกอบกันถึงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่องค์ประกอบต่างๆ สำหรับนำไปศึกษาต่อไป จึงไม่สามารถกล่าวได้ว่าปัจจัยใดปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญมากที่สุด

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่พอกพูนได้ไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบต่างกัน แสดงผลดังภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงผลวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนที่องค์ประกอบต่างๆ: (ก) Pt/C (ข) Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub>/C (ค) Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub>/C (ง) Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub>/C (จ) Pt<sub>24</sub>Co<sub>76</sub>/C (ฉ) Pt<sub>21</sub>Co<sub>79</sub>/C (ช) Pt<sub>13</sub>Co<sub>87</sub>/C (ซ) Pt<sub>11</sub>Co<sub>89</sub>/C (ฌ) Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub>/C (ญ) Pt<sub>8</sub>Co<sub>92</sub>/C (ฎ) Co

**ตารางที่ 4.5** ตำแหน่งพีก Pt (111) ระยะห่างระหว่างระนาบ และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ด้วยไฟฟ้า

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตำแหน่งพีก Pt (111) 2θ (องศา)	ระยะห่างระหว่าง ระนาบ (nm)	ขนาดผลึก (nm)
Pt/C	39.77	0.227	21.56
Pt <sub>78</sub> Co <sub>22</sub> /C	40.50	0.223	13.43
Pt <sub>55</sub> Co <sub>45</sub> /C	40.54	0.212	15.16
Pt <sub>45</sub> Co <sub>55</sub> /C	40.85	0.223	15.83

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ที่พอกพูนได้ พบพิกของการเลี้ยวเบนที่  $2\theta$  ประมาณ  $39.85^\circ$   $46.23^\circ$   $67.60^\circ$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของ ระนาบผลึก (111) (200) (220) ตามลำดับ นั้นแสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ที่พอกพูนได้มีลักษณะของผลึกแพลทินัมแบบ Face centred cubic (FCC) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ พบพิกของ แพลทินัมเพียงแค่องค์ประกอบ  $Pt_{78}Co_{22}$   $Pt_{55}Co_{45}$  และ  $Pt_{45}Co_{55}$  โดยตำแหน่งของพิกเลื่อนไปยัง  $2\theta$  ที่สูงขึ้น (Path difference, Phase shift) ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดงถึงการแทรกตัวของ ผลึกโคบอลต์เข้าไปในผลึกของแพลทินัม ด้วยความที่โคบอลต์จะมีระยะห่างระหว่างระนาบที่แคบ กว่าแพลทินัม ( $d_{Pt}=177$  พิโคเมตร,  $d_{Co}=152$  พิโคเมตร) จึงส่งผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบของ โลหะผสมน้อยกว่าระยะห่างระหว่างระนาบของแพลทินัมบริสุทธิ์ ดังแสดงในภาพที่ 4.13 และตาราง ที่ 4.4 แสดงตำแหน่ง  $2\theta$  รังสีเลี้ยวเบนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังขึ้น ซึ่งเป็นไปตามสมการของแบร็ก (Bragg's Law) ดังสมการ ที่ (4.5) นั่นคือ เมื่อมุม  $\theta$  เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า  $d$  ลดลง แสดงถึงการแทรก ตัวของผลึกโคบอลต์เข้าไปในผลึกของแพลทินัม จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมและ โคบอลต์ที่พอกพูนได้มีการสร้างพันธะโลหะผสมเกิดขึ้น และมีผลึกเป็นแบบ FCC

$$d = n \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.5)$$

เมื่อ	<b>d</b>	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice) (นาโนเมตร)
	<b><math>\theta</math></b>	คือ	ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน (องศา)
	<b><math>\lambda</math></b>	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.54056 อังสตรอม (รังสีเอ็กซ์ Cu $K\alpha$ )
	<b>n</b>	คือ	จำนวนเต็มใดๆของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบ เสริมกัน โดยมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,..... โดยในที่นี้คือ 1 (รังสีเอ็กซ์ Cu $K\alpha$ ) [46]

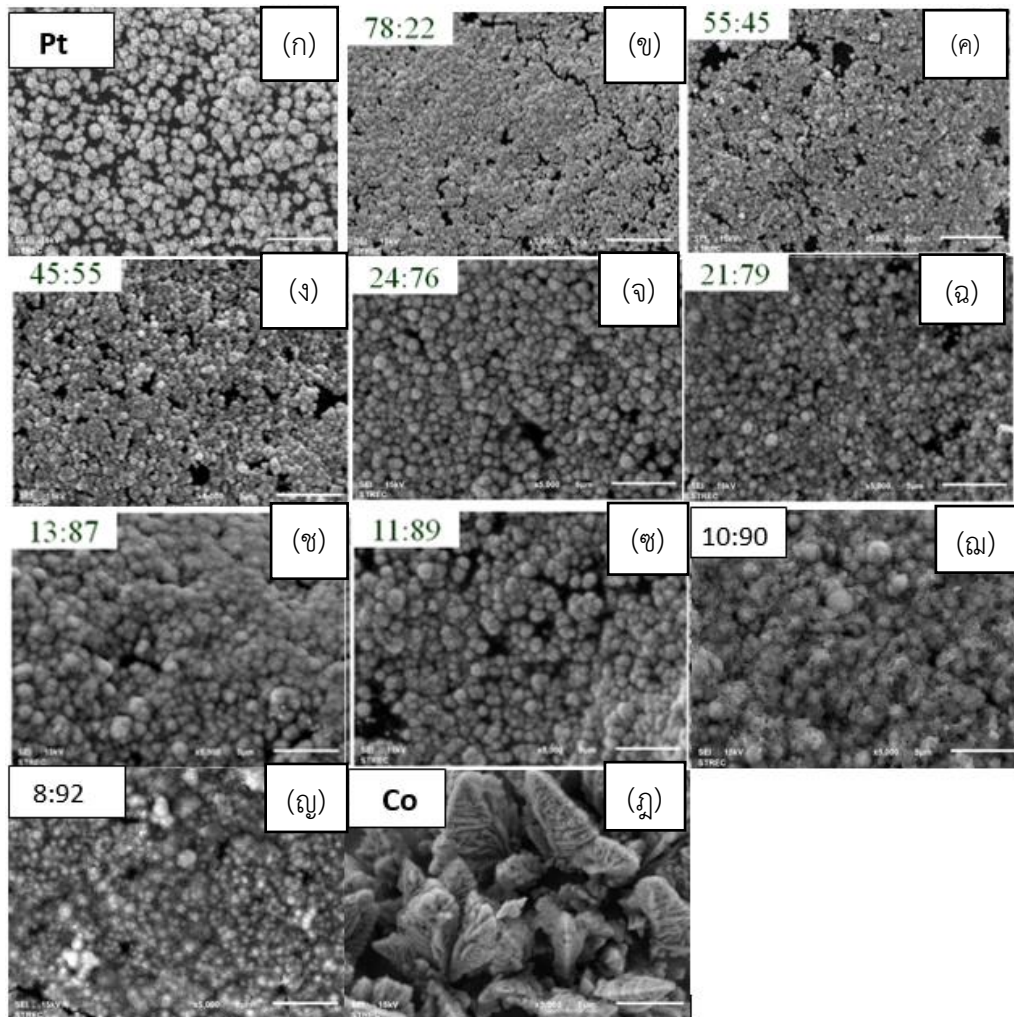
ขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่พอกพูนได้ซึ่งคำนวณจากสมการ Debye-Scherrer Equation (สมการที่ 4.6) แสดงในตารางที่ 4.5 (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข.) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมบริสุทธิ์ เป็นผลมาจากปฏิกิริยารีดักชันของแพลทินัมสามารถเกิดขึ้นได้เร็วมาก ไอออนของโลหะแพลทินัมในสารละลายเคลื่อนที่สู่วิวหน้าของขั้วไฟฟ้าไม่ทันการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอนุภาคของโลหะที่ผิวหน้าขั้วจึงเกิดการขยายใหญ่ขึ้น ในขณะที่การเติมโคบอลต์ลงไปจะทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมลดลงทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ได้มีขนาดเล็ก [42] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ที่องค์ประกอบ Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> และ Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub> มีขนาดผลึกประมาณ 13.43 ถึง 15.83 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ที่พอกพูนได้ที่มีขนาดผลึก 21.56 นาโนเมตร

$$L = \frac{0.9\lambda_{\text{k}\alpha 1}}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (4.6)$$

โดยที่	<b>L</b>	คือ	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)
	$\lambda_{\text{k}\alpha 1}$	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ในที่นี้คือ 1.54056 Å
	$\beta_{2\theta}$	คือ	ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของ Pt (111) (เรเดียน)
	$\theta$	คือ	คือ Bragg angle ของการเลี้ยวเบนของรังสี (องศา)

พิจารณาภาพที่ 4.13 (จ-ญ) แสดงผลวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบแพลทินัมต่ำตั้งแต่ Pt<sub>24</sub>Co<sub>76</sub> เป็นต้นไป ไม่พบพีกของแพลทินัมและพีกของโคบอลต์อาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีลักษณะอนุภาคที่ไม่เป็นผลึกหรือมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous structure) ส่งผลให้รังสีเอกซ์เรย์ที่ตกกระทบอนุภาคเกิดการกระเจิงไปหลายทิศทาง ซึ่งอาจมีบางส่วนที่หักล้างหรือเสริมกันหลายตำแหน่งของมุม 2θ อย่างไม่มีรูปแบบ จึงไม่พบพีกที่เห็นเด่นชัดในช่วง 2θ ที่ศึกษา ทำให้ไม่สามารถคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมและขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ [47] แม้ว่าสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่าย SEM ภาพที่ 4.14 จะมีความเป็นผลึกและกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอได้ดีพอสมควร แต่อย่างน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมในองค์ประกอบที่สูง (Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> และ Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub>) ที่เตรียมได้จากอิเล็กโทรไลต์ที่มีอัตราส่วน [Co]/[Pt] ต่ำ ซึ่งมีขนาดอนุภาคที่เล็กและกระจายตัวได้สม่ำเสมอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์เป็นองค์ประกอบสูง

เนื่องจากในอิเล็กโทรไลต์จะมีปริมาณแพลทินัมมากพอในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จึงลดอัตราการเติบโตของผลึกอนุภาคที่พอกพูนได้ ส่งผลให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้มีขนาดเล็กและกระจายตัวสม่ำเสมอว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ในองค์ประกอบสูง และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จากภาพที่ 4.14 (ฎ) พบว่ามีขนาดผลึกที่ใหญ่ ลักษณะเป็นเหลี่ยม แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีลักษณะทรงกลม ซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้เป็นโลหะผสม โดยที่อะตอมของโคบอลต์แทรกในอะตอมแพลทินัมไม่ได้แยกออกเป็นผลึกโคบอลต์เดี่ยวๆ เนื่องจากไม่พบลักษณะโคบอลต์บริสุทธิ์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้



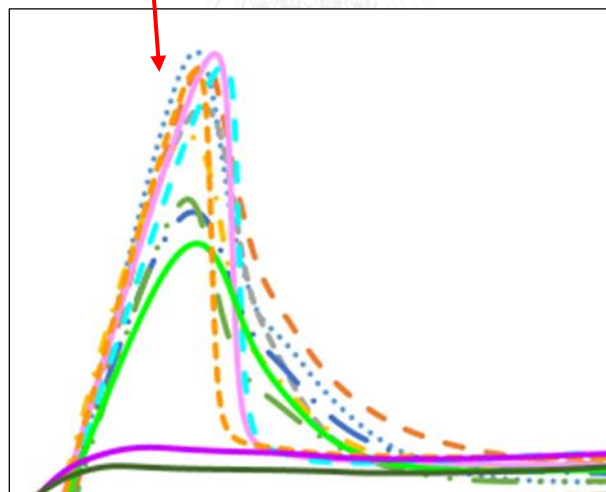
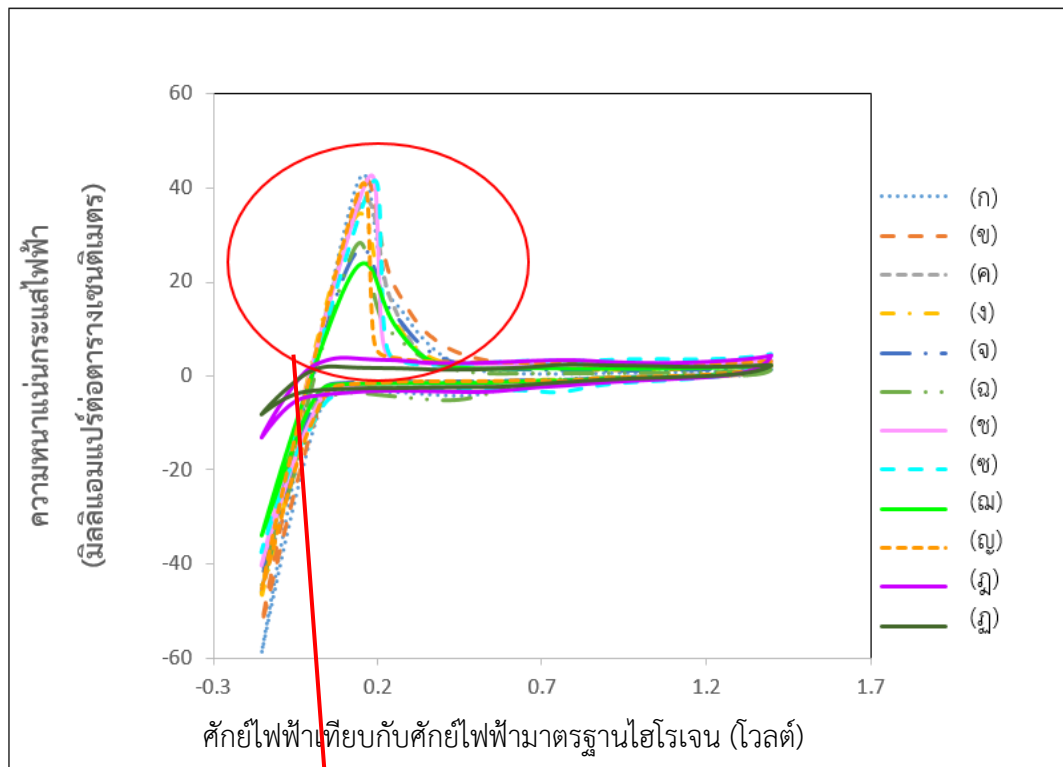
ภาพที่ 4.14 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X 5,000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ (ก) Pt ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ (ข) ถึง (ญ) และโลหะโคบอลต์บริสุทธิ์ (ฎ) บนตัวรองรับคาร์บอน

## 4.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้โดยไฟฟ้า

### 4.2.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้โดยไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้องด้วยแก๊สไนโตรเจน ทำการทดสอบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยมีพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 0.785 ตารางเซนติเมตร ใช้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.2 ถึง 1.4 โวลต์ เพื่อพิจารณาพื้นที่การคายซับ (Desorption) ของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือฟีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน สำหรับคำนวณหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้แสดงดังภาพที่ 4.15

จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมบริสุทธิ์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จะปรากฏฟีกของการคายซับเมื่อทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจาก -0.2 ไปเป็น 0.6 โวลต์ โดยจะตัดฟีกส่วน Double layer หรือบริเวณที่ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาก่อนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน เพื่อทำการหาประจุที่ใช้สำหรับการคายซับไฮโดรเจน โดยใช้รอบการวนศักย์ไฟฟ้ารอบที่ 16 ในการนำไปหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นรอบที่กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้ไม่เปลี่ยนแปลง ส่วนโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนและตัวรองรับคาร์บอนโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (GDL) ไม่เกิดฟีกการคายซับของไฮโดรเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไม่เกิดการดูดและคายซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของโลหะโคบอลต์ หรือมีการดูดซับและคายซับของไฮโดรเจนเฉพาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเท่านั้น



ภาพที่ 4.15 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตัวด้วยไนโตรเจน (ก) Pt (ข) Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> (ค) Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> (ง) Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub> (จ) Pt<sub>24</sub>Co<sub>76</sub> (ฉ) Pt<sub>21</sub>Co<sub>79</sub> (ช) Pt<sub>13</sub>Co<sub>87</sub> (ซ) Pt<sub>11</sub>Co<sub>89</sub> (ฌ) Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> (ญ) Pt<sub>8</sub>Co<sub>92</sub> (ฎ) Co (ฏ) GDL



**ตารางที่ 4.6** ปริมาณ ( $\Delta w$ ) องค์ประกอบ (Pt:Co) ประจุที่ใช้ในการคายซับไฮโดรเจน (Q) พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (ESA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์ต่างกัน

Solution		อัตราส่วน โดยอะตอม Pt:Co	อัตราส่วน โดยน้ำหนัก Pt:Co	$\Delta w$ mg cm <sup>-2</sup>	mg <sub>Pt</sub> mg cm <sup>-2</sup>	Q (mA-V) cm <sup>-2</sup>	ESA m <sup>2</sup> g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>
[Pt] M	[Co] M						
0.02	-	100:0	100:0	0.25	0.25	7.80	743
0.01	0.1	78:22	98:2	0.32	0.29	8.22	664
0.01	0.15	55:45	80:20	0.32	0.26	6.24	580
0.01	0.2	45:55	73:27	0.34	0.25	5.97	573
0.007	0.1	24:76	51:49	0.38	0.19	5.30	650
0.007	0.15	21:79	47:53	0.33	0.15	5.36	827
0.007	0.2	10:90	27:73	0.35	0.09	4.38	1108
0.004	0.1	13:87	33:67	0.46	0.15	5.45	852
0.004	0.15	11:89	29:71	0.33	0.11	4.89	1028
0.004	0.2	8:92	22:78	0.39	0.07	4.47	1443
-	0.1	0:100	0:100	0.25	0	-	-

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงดังตารางที่ 4.6 เมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่แสดงถึงค่าประจุไฟฟ้า (Q, แอมแปร์-โวลต์) ที่ใช้สำหรับคายซับไฮโดรเจนหากค่ามากพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาก็น่าจะสูงตามไปด้วย ดังสมการที่ 2.30 และ 2.31 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> มีพื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมหรือประจุที่ใช้สำหรับการคายซับไฮโดรเจนสูงที่สุด ตามด้วย Pt > Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> > Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub> > Pt<sub>13</sub>Co<sub>87</sub> > Pt<sub>21</sub>Co<sub>79</sub> > Pt<sub>24</sub>Co<sub>76</sub> > Pt<sub>11</sub>Co<sub>89</sub> > Pt<sub>8</sub>Co<sub>92</sub> > Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> ตามลำดับ ซึ่ง Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> จะมีประจุที่ใช้สำหรับการคายซับไฮโดรเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์เล็กน้อย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> จึงมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดโดยไม่คิดน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (Q) สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [25] เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> มีขนาดอนุภาคที่เล็กและกระจายตัวบนตัวรองรับอย่างสม่ำเสมอแสดงในภาพถ่ายไมโครกราฟจาก SEM ภาพที่ 4.14 (ข) จึงส่งผลให้ดูดและคายซับไฮโดรเจนบนพื้นผิวได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์และโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบอื่น

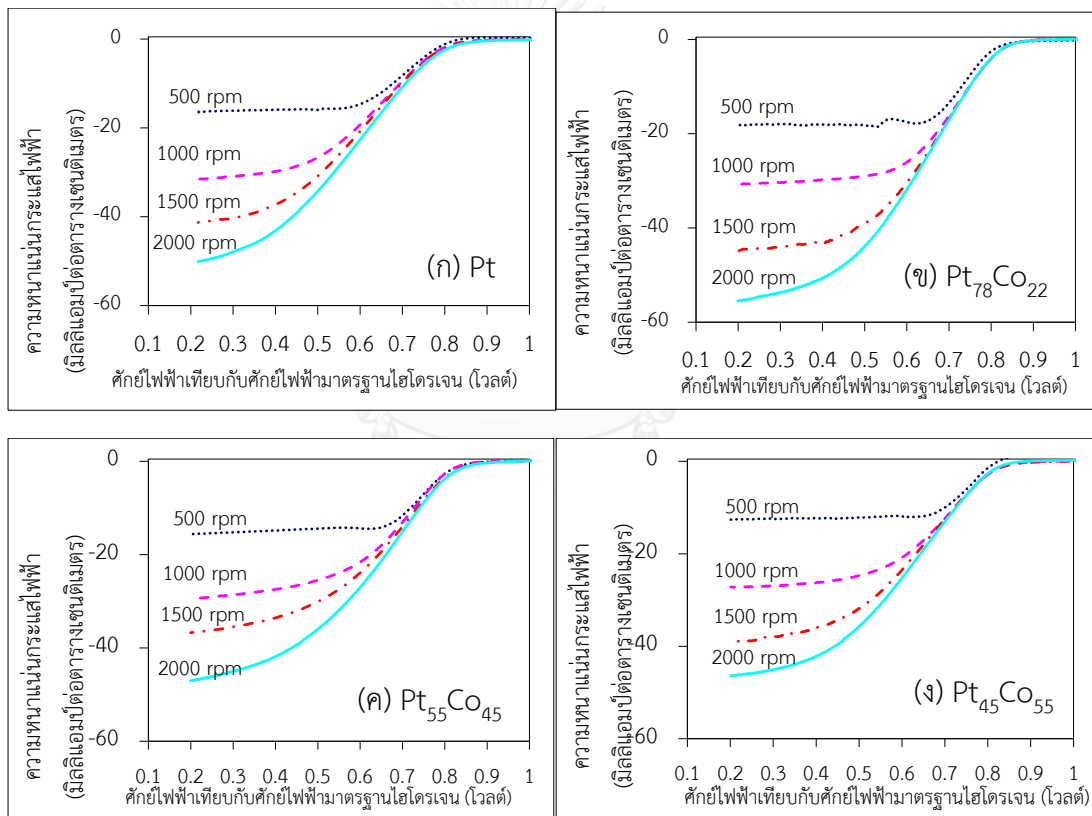
เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักแพลทินัม (ESA) ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_8Co_{92}$  มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด ตามด้วย  $Pt_{10}Co_{90} > Pt_{11}Co_{89} > Pt_{13}Co_{87} > Pt_{21}Co_{79} > Pt > Pt_{78}Co_{22} > Pt_{24}Co_{76} > Pt_{55}Co_{45} > Pt_{45}Co_{55}$  ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_8Co_{92}$  มีปริมาณแพลทินัมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ถึง 3.57 เท่า ในขณะที่มีพื้นที่ใต้กราฟโวลแทมน้อยกว่า 1.74 เท่าหรือร้อยละ 42.7 ซึ่งเมื่อเทียบกับปริมาณแพลทินัมที่น้อยมากของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_8Co_{92}$  จึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักแพลทินัม (ESA) ดังนั้นถ้าต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงโดยใช้ปริมาณแพลทินัมต่ำสำหรับนำไปใช้งานในด้านต่างๆ เช่นงานที่ต้องการเสถียรภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ต้องใช้เวลายาวนานในการทำงาน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่องค์ประกอบ  $Pt_8Co_{92}$   $Pt_{10}Co_{90}$   $Pt_{11}Co_{89}$   $Pt_{13}Co_{87}$   $Pt_{21}Co_{79}$  เนื่องจากมีเสถียรภาพในการทำงานสูง [36] และยังคงต้นทุนในการใช้แพลทินัมที่มีราคาแพงลงไปได้มาก แต่หากต้องการให้ได้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดพีอีเอ็มเพื่อแก้ปัญหการเกิดปฏิกิริยาที่ช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงสุด ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  จะมีความเหมาะสมที่สุดเนื่องจากให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมสูงที่สุดในทุกองค์ประกอบรวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์

#### 4.2.2 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน

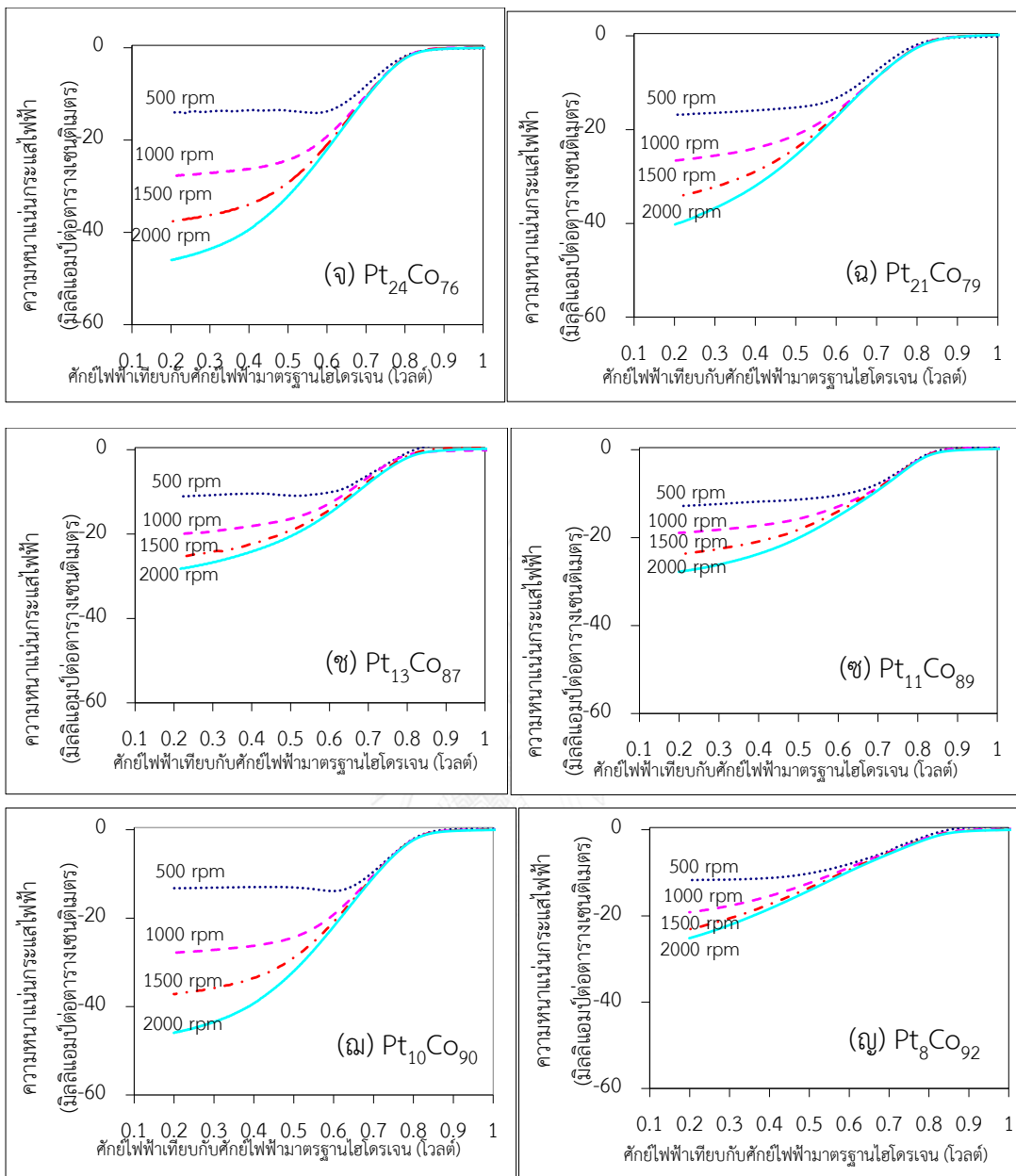
การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนด้วยเทคนิค Linear sweep voltammetry ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้องแก๊สออกซิเจน ทำการทดสอบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้บนตัวรองรับคาร์บอนในขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุน (Rotational disk electrode, RDE) เพื่อทดสอบกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยศึกษาจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ด้วยไฟฟ้าที่องค์ประกอบต่างๆ เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์เพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วและลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงได้

เมื่อพิจารณากราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ (ภาพที่ 4.16) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุน ที่เปลี่ยนความเร็วรอบในการหมุนของขั้วไฟฟ้าที่ค่าต่างกัน คือ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที พบว่าการเปลี่ยนแปลงของกราฟสามารถแบ่งออก 3 ช่วง โดยช่วงแรกของปฏิกิริยาเป็นช่วงศักย์ไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำหรือช่วงที่ควบคุมโดยของจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยา (0.9

ถึง 0.8 โวลต์) ช่วงที่ 2 เป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นแบบเส้นตรงหรือช่วงที่ปฏิกิริยาถูกควบคุมแบบผสมระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล (0.8 ถึง 0.6 โวลต์) และช่วงที่ 3 เป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามักค่าคงที่ซึ่งปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลสารเพียงอย่างเดียว (0.6 ถึง 0.2 โวลต์) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสามารถประมาณค่าได้จากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic current density,  $i_k$ ) ทำการศึกษาในช่วงที่ปฏิกิริยาถูกควบคุมแบบผสมระหว่างการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมแบบผสมระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวลสาร [38] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี  $i_k$  สูงจะมีอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ที่รวดเร็ว นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นมีความไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นในหัวข้อที่ 2.8.2



ภาพที่ 4.16 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ที่องค์ประกอบต่างๆบนขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตัวด้วยแก๊สออกซิเจน ที่ความเร็ว 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที (rpm) (ก) Pt (ข) Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> (ค) Pt<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> (ง) Pt<sub>24</sub>Co<sub>76</sub> (จ) Pt<sub>45</sub>Co<sub>55</sub> (ฉ) Pt<sub>21</sub>Co<sub>79</sub> (ช) Pt<sub>13</sub>Co<sub>87</sub> (ซ) Pt<sub>11</sub>Co<sub>89</sub> (ฌ) Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> (ญ) Pt<sub>8</sub>Co<sub>92</sub>



ภาพที่ 4.16 (ต่อ)

การหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ ( $i_k$ ) และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา (n) ทำได้โดยการศึกษาช่วงการเกิดปฏิกิริยาแบบผสมนั้นคือช่วงการเกิดปฏิกิริยาควบคุมแบบผสมระหว่างจลนพลศาสตร์และการถ่ายโอนมวล โดยคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.8 ถึง 0.6 โวลต์ และคำนวณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.75 โวลต์ จากรอบการวนศักย์ไฟฟ้าที่รอบ 21 โดยใช้สมการ Koutecky-Levich

(สมการที่ 2.33) แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ง โดยตารางที่ 4.7 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่เริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Onset potential) จากกราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ ที่ความเร็วในการหมุนของขั้ว 1500 รอบต่อวินาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ ( $i_k$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ต่อปริมาณแพลทินัม ( $i_{k-mass}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์จำเพาะ ( $i_{k-specific}$ ) และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกองค์ประกอบที่คำนวณได้ ซึ่งพบว่าจำนวนอิเล็กตรอนมีค่าประมาณ 4 ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ทุกองค์ประกอบที่พอกพูนได้ด้วยไฟฟ้า มีวิธีการเกิดปฏิกิริยาแบบวิถี 4 อิเล็กตรอน ( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$ ) โดยแก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์เป็นน้ำซึ่งดีกว่าการเกิดปฏิกิริยาแบบวิถี 2 อิเล็กตรอน ( $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ) [13] โดยให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเปอร์ออกไซด์ที่เป็นกรด ซึ่งอาจกัดกร่อนตัวเร่งปฏิกิริยาและส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงได้ [48] สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของ Jeon และคณะ [32] ที่ศึกษาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนแบบวิถี 4 อิเล็กตรอนเช่นเดียวกันกับวิธีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม ในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรด

พิจารณากราฟโวลแทมเมทรีเชิงเส้นที่ความเร็วในการหมุนของขั้ว 1500 รอบต่อนาทีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ และชั้นรองรับคาร์บอนโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.17) เพื่อศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ โดยพิจารณา onset potential พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  มี onset potential สูงที่สุด (0.83 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบอื่น รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ [25] ที่รายงานว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{76}Co_{24}$  มี onset potential สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่องค์ประกอบอื่น รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์

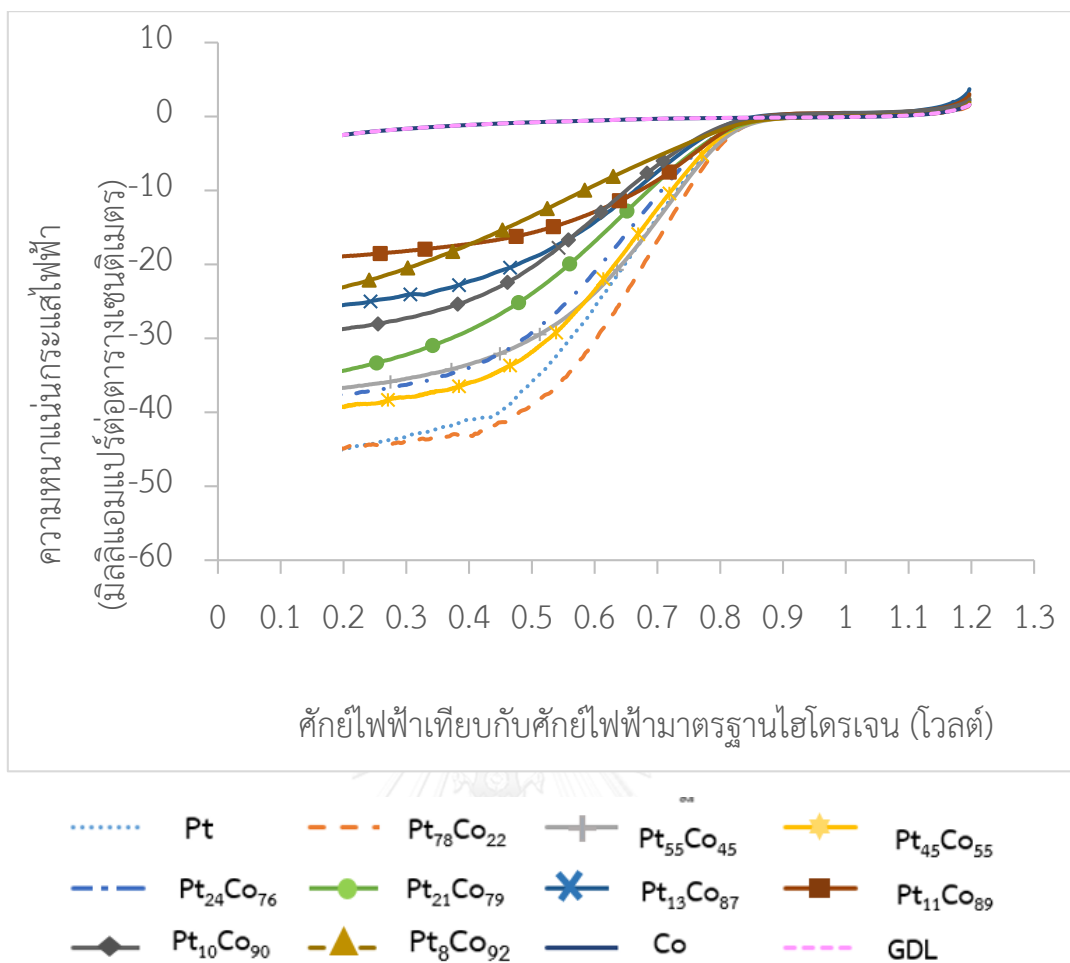
พิจารณาโลหะโคบอลต์ที่พอกพูนได้มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ 0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในทุกช่วงศักย์ไฟฟ้า เช่นเดียวกันกับการทดสอบตัวรองรับที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (GDL) ซึ่งแสดงว่าไม่มีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ดังนั้นกลไกของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเท่านั้น

**ตารางที่ 4.7** ปริมาณ ( $\Delta W$ ) องค์ประกอบ (Pt:Co) Onset potential (1500 rpm) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ( $i_o$ ,  $i_{k-mass}$ ,  $i_{k-specific}$ ) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.75 โวลต์ และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ( $n$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมไดออกไซด์จากอิเล็กโทรไลต์ต่างกัน

Solution		อัตราส่วน โดยอะตอม Pt:Co	อัตราส่วน โดยน้ำหนัก Pt:Co	$\Delta W$ mg cm <sup>-2</sup>	mgPt mg cm <sup>-2</sup>	onset Potential (V)	$i_k$ mA cm <sup>-2</sup>	$i_{k-mass}$ mA mgPt <sup>-1</sup>	$i_{k-specific}$ $\mu A m^{-2}$	n
[Pt] M	[Co] M									
0.02	-	100:0	100:0	0.25	0.25	0.8	12.09	48.36	105.67	3.9
0.01	0.1	78:22	98:2	0.32	0.29	0.83	15.60	53.79	131.53	4.0
0.01	0.15	55:45	80:20	0.32	0.26	0.82	11.59	44.58	124.80	3.9
0.01	0.2	45:55	73:27	0.34	0.25	0.81	9.68	38.72	109.61	3.6
0.007	0.1	24:76	51:49	0.38	0.19	0.8	9.19	48.37	120.82	3.6
0.007	0.15	21:79	47:53	0.33	0.15	0.81	7.79	51.93	101.94	3.9
0.007	0.2	10:90	27:73	0.35	0.09	0.81	6.11	67.89	99.41	3.9
0.004	0.1	13:87	33:67	0.46	0.15	0.82	6.80	45.33	86.32	3.8
0.004	0.15	11:89	29:71	0.33	0.11	0.8	6.90	62.73	99.02	3.8
0.004	0.2	8:92	22:78	0.39	0.07	0.81	5.20	74.29	83.52	3.8
-	0.1	0:100	0:100	0.25	0	-	0	0	0	-

พิจารณาภาพถ่ายจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> ภาพที่ 4.14 (ข) แสดงขนาดอนุภาคที่เล็กและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับคาร์บอนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้องค์ประกอบอื่นๆ จึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมสูงซึ่งช่วยให้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้มากขึ้น และเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ การที่โคบอลต์แทรกอยู่ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์จึงช่วยปรับปรุงโครงสร้างของแพลทินัมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยอะตอมของโคบอลต์จะไปแทรกในแลตทิซของอะตอมแพลทินัมทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมลดลง ซึ่งส่งผลให้พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Core electron) ของแพลทินัมสูงขึ้น จึงช่วยเพิ่มความสามารถในการดึงดูดให้ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวได้ดีขึ้น โดยที่ความแข็งแรงระหว่างพันธะแพลทินัมและออกซิเจนไม่อ่อนและแข็งแรงเกินไป ส่งผลให้ออกซิเจนที่เกิดปฏิกิริยาแล้วหลุดออกได้ง่าย ทำให้มีพื้นที่ผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเกิดปฏิกิริยาต่อได้ ส่งผลให้กัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงขึ้นดังที่กล่าวในหัวข้อ 2.7.5 สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [25, 35, 49] ที่รายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่องค์ประกอบอื่นรวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> จึงมีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงสุด และเมื่อเทียบกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ( $i_p$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> ที่พอกพูนได้ กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>76</sub>Co<sub>24</sub> จากงานวิจัยของ Zhao และคณะ [25] ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงสุด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> ที่พอกพูนได้ มีกัมมันตภาพโดยรวมสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>76</sub>Co<sub>24</sub> จากงานวิจัยของ Zhao และคณะ

จากผลการศึกษาในงานวิจัยนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>78</sub>Co<sub>22</sub> มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุด ซึ่งมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> ที่รายงานจากงานวิจัยในหลายงานก่อนหน้าว่ามีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุด [22, 25, 35, 36, 49]



ภาพที่ 4.17 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบน  
 ขั้วไฟฟ้าแบบหมุนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรที่อิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจน  
 ความเร็วในการหมุนของขั้ว 1500 รอบต่อวินาทีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่  
 องค์ประกอบต่างๆ



## บทที่ 5

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ (PtCo) ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไฟฟ้าบนผ้าคาร์บอน โดยศึกษาผลของสารละลายที่ใช้ในการพอกพูนประกอบด้วย ชนิดของตัวช่วยในการนำไฟฟ้า ( $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  และ  $NaCl$ ) ค่าความเป็นกรด (pH) และความเข้มข้นของเกลือแพลทินัม (0.004 ถึง 0.01 โมลต่อลิตร) และเกลือโคบอลต์ (0.1 ถึง 0.2 โมลต่อลิตร) ในสารละลาย ต่อองค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูนแบบคงที่ ที่ 10 และ 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ให้ได้องค์ประกอบอยู่ในช่วงกว้างที่สุด (0 ถึง 100 ร้อยละโดยอะตอมแพลทินัม) สำหรับการใช้งานที่หลากหลาย รวมถึงการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง

ผลจากการศึกษาพบว่า ค่าความเป็นกรดของสารละลายที่ใช้ในการพอกพูนส่งผลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้เล็กน้อย (ประมาณ ร้อยละ 7) โดยเมื่อปรับ pH ให้มีค่าต่ำลงเป็น 2.6 (จาก pH ธรรมชาติ) ของตัวช่วยในการนำไฟฟ้าแต่ละชนิด และพบว่าชนิดของตัวช่วยในการนำไฟฟ้ามีบทบาทสำคัญต่อช่วงขององค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ โดยเมื่อใช้โซเดียมคลอไรด์ เป็นตัวช่วยในการนำไฟฟ้า ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการพอกพูน 20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้องค์ประกอบ Pt:Co ที่กว้างกว่าตัวช่วยในการนำไฟฟ้าชนิดอื่น โดยองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้คือ  $Pt_{78}Co_{22}$ ,  $Pt_{55}Co_{45}$ ,  $Pt_{45}Co_{55}$ ,  $Pt_{24}Co_{76}$ ,  $Pt_{21}Co_{79}$ ,  $Pt_{13}Co_{87}$ ,  $Pt_{11}Co_{89}$ ,  $Pt_{10}Co_{90}$  และ  $Pt_8Co_{92}$

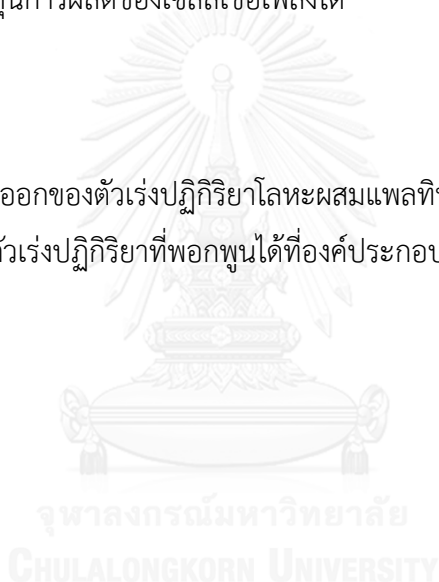
จากการทดสอบหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ที่องค์ประกอบต่างๆพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{78}Co_{22}$  มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมสูงที่สุด ตามด้วย  $Pt > Pt_{55}Co_{45} > Pt_{45}Co_{55} > Pt_{13}Co_{87} > Pt_{21}Co_{79} > Pt_{24}Co_{76} > Pt_{11}Co_{89} > Pt_8Co_{92} > Pt_{10}Co_{90}$  ตามลำดับ โดย  $Pt_{78}Co_{22}$  สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์เล็กน้อย (ประมาณร้อยละ 5.39) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_8Co_{92}$  มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณแพลทินัมสูงที่สุด ตามด้วย  $Pt_{10}Co_{90} > Pt_{11}Co_{89} > Pt_{13}Co_{87} > Pt_{21}Co_{79} > Pt > Pt_{78}Co_{22} > Pt_{24}Co_{76} > Pt_{55}Co_{45} > Pt_{45}Co_{55}$  ตามลำดับ แต่จะให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมต่ำที่สุด

การศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ทุกองค์ประกอบที่พอกพูนได้มีวิถีทางการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเป็น

แบบ 4 อีเล็กตรอน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{Pt}_{78}\text{Co}_{22}$  มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ ( $i_k=53.79$  มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) และมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำเพาะทางจลนพลศาสตร์ ( $i_{k\text{-spec}}=131.53$  ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเมตร) ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทุกองค์ประกอบรวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ (105.67 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{Pt}_8\text{Co}_{92}$  มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์ต่อปริมาณแพลทินัมสูงที่สุด ( $i_{k\text{-mass}}=74.29$  มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) แต่มีกัมมันตภาพโดยรวมต่ำที่สุด แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{Pt}_{78}\text{Co}_{22}$  มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสูงที่สุด และมีศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่น่าจะสามารถนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแทนแพลทินัมบริสุทธิ์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงและลดต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาการละลายออกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์และทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอกพูนได้ที่องค์ประกอบต่างๆ



## รายการอ้างอิง

1. O'Hayre, R., et al., , *Fuel cell fundamentals*. 2006, New York: John Willey & Sons.
2. Vielstich, W. , A. Lamm, and H. A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells– Fundamentals Technology and Applications*. 2 ed. 2003, New York: John Willey & Son.
3. Sun, L. , et al. , *Fabrication and performance test of a catalyst- coated membrane from direct spray deposition*. *Solid State Ionics*, 2008. 179(21–26): p. 960-965.
4. Barbir, F., *PEM fuel cells: theory and practice*. 2012: Academic Press.
5. เซลล์เชื้อเพลิง. April 3, 2016]; Available from: [http://www.genenergy.com.my/fuel\\_cell\\_tech\\_PEMFC.html](http://www.genenergy.com.my/fuel_cell_tech_PEMFC.html).
6. Larminie, J., and G. Simader, *Fuel cell system explained*. 2000, Chichester: John Willey & Sons.
7. MEA. Available from: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ad/Transport\\_of\\_Gases%2C\\_p%2B\\_and\\_e-\\_in\\_PEMFC.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ad/Transport_of_Gases%2C_p%2B_and_e-_in_PEMFC.png).
8. ทองคำ, ส., ผลของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตรอน, in *คณะวิทยาศาสตร์*. 2547, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
9. แนวคิดการเกิดปฏิกิริยาเคมี. Available from: <http://www.vcharkarn.com/lesson/1438>.
10. Feroldi, D. and M. Basualdo, *Description of PEM fuel cells system*, in *PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems*. 2012, Springer. p. 49-72.
11. *Bipolar plate fuel cell*. Available from: <https://goo.gl/S8y9eC>.
12. โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟือเอ็เอ็ม. April 3, 2016]; Available from: <http://www.srl.gatech.edu/education/ME6105/Projects/Sp08/MAKDFS/>.
13. Holton, O.T. and J.W. Stevenson, *The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells*. *Platinum Metals Review*, 2013. 57(4): p. 259-271.

14. Litster, S. and G. McLean, *PEM fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2004. 130(1–2): p. 61-76.
15. Savagado, O., *Theory Technique and application*. 1999.
16. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. 2008: Springer Science & Business Media.
17. Schlesinger M., a.M.P., *Modern Electroplating*. 4 ed. 2000, New York: John Wiley & Sons.
18. สายทองสุข, พ., การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วม สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน. 2014, กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์;สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา; กระทรวงศึกษาธิการ;กระทรวงเกษตรและสหกรณ์;กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี; กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม;กระทรวงเทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร;สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ;สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย.
19. ดีสวัสดิ์, ส., การเตรียมและทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ได้จากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรสำหรับผลิตไบโอดีเซล, in *วิศวกรรมศาสตร์*. 2556, ศิลปกรรม.
20. *Electrolessplating*. Available from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Plating#Electroless\\_plating](https://en.wikipedia.org/wiki/Plating#Electroless_plating).
21. Rao, C.R. and D. Trivedi, *Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2005. 249(5): p. 613-631.
22. Woo, S., et al., *Preparation of cost-effective Pt-Co electrodes by pulse electrodeposition for PEMFC electrocatalysts*. Electrochimica Acta, 2011. 56(8): p. 3036-3041.
23. Faulkner, A.J.B.a.L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*. 2 ed. 2000, New York: John Wiley & Sons.
24. Antiohos, D., et al., *Carbon Nanotubes for Energy Applications*. Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites, 2013: p. 496-534.
25. Zhao, Y., et al., *Composition-controlled synthesis of carbon-supported Pt-Co alloy nanoparticles and the origin of their ORR activity enhancement*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. 16(36): p. 19298-19306.

26. เรืองพรวิสุทธิ, ว., ค่ะตะไลซิสแบบเฮทเทอร์โรจีเนียส-หลักทฤษฎีและการประยุกต์. 2534, กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
27. Markovic, N., et al., *Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review*. FUEL CELLS-WEINHEIM-, 2001. 1(2): p. 105-116.
28. *Cubo-octahedral* Available from:  
[http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1\\_7.htm](http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_7.htm).
29. หุ่นสม, ร.ด.ม., เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มและการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. 2555, เซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มและการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า.
30. Kuo, J.T., et al., *Novel flexible Parylene neural probe with 3D sheath structure for enhancing tissue integration*. Lab on a Chip, 2013. 13(4): p. 554-561.
31. Yadav, A.P., *Estimation of Active Surface Area of Platinum by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. International Journal of Chemical Studies, 2013. 1: p. 215-218.
32. Jeon, M.K., Y. Zhang, and P.J. McGinn, *A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction*. Electrochimica Acta, 2010. 55(19): p. 5318-5325.
33. Paulus, U.A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., Behm, R. J. , *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. 495(2): p. 134-145.
34. Bard, A. J. , and L.R. Faulkner *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2 ed. 2001, New York: John Wiley & Sons.
35. Choi, S.-I., et al., *Composition-controlled PtCo alloy nanocubes with tuned electrocatalytic activity for oxygen reduction*. ACS applied materials & interfaces, 2012. 4(11): p. 6228-6234.
36. Jayasayee, K., et al., *Oxygen reduction kinetics on electrodeposited PtCo as a model catalyst for proton exchange membrane fuel cell cathodes: stability as a function of PtCo composition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(47): p. 20371-20380.
37. เรืองกิจ, ช., ผลของชั้นแพร่แก๊สต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมโดยพอกพูนด้วยไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม, in วิทยาศาสตร์. 2557, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

38. ไชยทรัพย์อนันต์, ณ., การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์โดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเป็นช่วงแบบตรงข้ามสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม, in วิทยาศาสตร์. 2557, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
39. Tientong, J., Thurber, C.R., D' Souza, N., Mohamed, A., and T.FD. Golden, *Influence of Bath Composition at Acidic pH on Electrodeposition of Nickel-Layered Silicate Nanocomposites for Corrosion Protection*. International Journal of Electrochemistry, 2013. 2013.
40. Antolini, E., et al., *Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(11): p. 1213-1220.
41. Martín, A. J., A. M. Chaparro, and L. Daza, *Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition of Co, Pt and Pt-Co alloy*. Journal of Power Sources, 2007. 169(1): p. 65-70.
42. Khatri, M., et al., *Electrodeposition of Co-Pt continuous films and nanowires within diblock copolymer template*. Electrochimica Acta, 2009. 54(9): p. 2536-2539.
43. Garciaa, E.M., Santos, J.S., Pereira, E.C., M.B.J.G. Freitas, *Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique*. International journal of hydrogen energy, 2005. 30: p. 1213-1220.
44. *Pourbaix diagram of Pt*. May 19, 2016]; Available from: <https://goo.gl/sRhIUf>.
45. *Electrical conductivity of aqueous solutions*. July 13, 2016]; Available from: <http://goo.gl/V5nlp7>.
46. *X-ray diffraction*. April 24, 2016]; Available from: [http://elearning.kocw.net/document/lec/2011\\_2/chungbuk/SolidStateChem\\_Ch2\\_1\\_Week5.pdf](http://elearning.kocw.net/document/lec/2011_2/chungbuk/SolidStateChem_Ch2_1_Week5.pdf).
47. พงษ์ธรรมรักษ์, ส., การวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และสเปกโทรสโกปีการสั่น. The Journal of KMUTNB, 2013. 23(1).
48. Kinoshita, K., *Electrochemical oxygen technology*. 1992: Jonh Wiley & Sons.

49. Xia, B.Y., et al., *One-Pot Synthesis of Pt-Co Alloy Nanowire Assemblies with Tunable Composition and Enhanced Electrocatalytic Properties*. *Angewandte Chemie*, 2015. 127(12): p. 3868-3872.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



## ภาคผนวก ก

## การคำนวณหาปริมาณแคลอรีจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้

วิธีการหาปริมาณแคลอรีจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้ามีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. คำนวณหาน้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้โดยไฟฟ้า ( $\Delta W$ ) โดยใช้สมการ (ก.1)

$$\Delta W = \frac{W_2 - W_1}{A} \quad (\text{ก.1})$$

โดยที่	$(\Delta W)$	คือ	น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)
	$W_1$	คือ	น้ำหนักขั้วไฟฟ้าก่อนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระแสไฟฟ้า (มิลลิกรัม)
	$W_2$	คือ	น้ำหนักขั้วไฟฟ้าหลังการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระแสไฟฟ้าแล้วอบ (มิลลิกรัม)
	$A$	คือ	พื้นที่ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางเซนติเมตร)

ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูลจากการทดลอง

น้ำหนักของขั้วไฟฟ้าก่อนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระแสไฟฟ้า 120.6 มิลลิกรัม

น้ำหนักของขั้วไฟฟ้าหลังการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระแสไฟฟ้า 122.8 มิลลิกรัม

พื้นที่ของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 6.9 ตารางเซนติเมตร

$$\Delta W = \frac{122.8 - 120.6}{6.9} = 0.32 \text{ มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร}$$

2. คำนวณปริมาณแพลทินัม จากร้อยละจากร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค

$$\text{Pt loading} = \frac{(\%wt.Pt)(W)}{100} \quad (\text{ก.2})$$

โดยที่	Pt loading	คือ	ปริมาณของแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)
	%wt. Pt	คือ	ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDS

ข้อมูลจากการทดลอง

ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัม	98.5	
น้ำหนักของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา	0.32	(มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)

$$\text{Pt loading} = \frac{98.5 \times 0.32}{100} = 0.3152 \text{ มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร}$$

## ภาคผนวก ข

การหาขนาดอนุภาคและระยะห่างระหว่างระนาบอะตอมของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  
แพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนจากผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction (XRD)

## 1. การหาขนาดอนุภาค (Particle size)

การหาขนาดอนุภาค (Particle size) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์  
สามารถทำได้โดยการแทนผลวิเคราะห์ XRD ในสมการ Debye-Scherrer Equation

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

โดยที่	$L$	คือ	ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)
	$\lambda_{\text{k}\alpha 1}$	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ในที่นี้คือ $1.54056 \text{ \AA}$
	$\beta_{2\theta}$	คือ	ความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของ Pt (111) (เรเดียน)
	$\theta$	คือ	คือ Bragg angle ของการเลี้ยวเบนของรังสี (องศา)

ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูลจากการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{Pt}_{78}\text{Co}_{22}$

$$\beta_{2\theta} = 1.101 \text{ เรเดียน}$$

$$2\theta = 40.5 \text{ องศา}$$

$$\cos \theta = 0.938$$

แทนค่าในสมการที่ (ข.1) จะได้

$$L = 13.43 \text{ นาโนเมตร}$$

## 2. ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice)

การหาระยะห่างระหว่างระนาบในอะตอมมิกแลตทิซของผลึกเพื่อบ่งบอกความเป็นโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโคบอลต์สามารถคำนวณได้ด้วยสมการของแบร็ก (Bragg's Law) แสดงดังสมการ ที่ (ข.2)

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

เมื่อ	$d$	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในอะตอมมิกแลตทิซ (Atomic lattice) (นาโนเมตร)
	$\theta$	คือ	ผลรวมของมุมตกกระทบและมุมสะท้อน (องศา)
	$\lambda$	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ในที่นี้คือ $1.54056 \text{ \AA}$
	$n$	คือ	จำนวนเต็มใดๆของความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบเสริมกัน โดยมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,..... ในที่นี้คือ 1

#### ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูลจากการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{Pt}_{78}\text{Co}_{22}$

$$\theta = 20.25$$

$$\sin \theta = 0.346$$

$$n = 1$$

แทนค่าในสมการ (ข.2)

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$d = 2.23 \text{ นาโนเมตร}$$

## ภาคผนวก ค

## การคำนวณหาพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณหาพื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical active surface area; ESA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) [31] สามารถคำนวณปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการคายซับของไฮโดรเจนดังสมการ (ค.1)

$$ESA_H = \frac{Q}{S_R \times C_{Pt} \times C_L \times A} \times 1000 \quad (\text{ค.1})$$

เมื่อ	$ESA_H$	คือ	พื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากการคายซับของไฮโดรเจน (ตารางเมตรแพลทินัมต่อกรัมของแพลทินัม)
	$Q$	คือ	พื้นที่ใต้กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีแสดงถึงจำนวนประจุที่ใช้ในการคายซับไฮโดรเจนคำนวณโดยใช้โปรแกรมออริจิน (Origin) (แอมแปร์-โวลต์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$C_{Pt}$	คือ	ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัมมีค่าเท่ากับ 210 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลทินัม
	$C_L$	คือ	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัม (Pt loading) คำนวณได้จากภาคผนวก ข. (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร)
	$S_R$	คือ	อัตราการวัดค่าหรือ Scan rate (โวลต์ต่อวินาที) ในที่นี้คือ 0.02 โวลต์ต่อวินาที
	$A$	คือ	พื้นที่ขั้วไฟฟ้า (0.785 ตารางเซนติเมตร)

## ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $Pt_{24}Co_{76}$

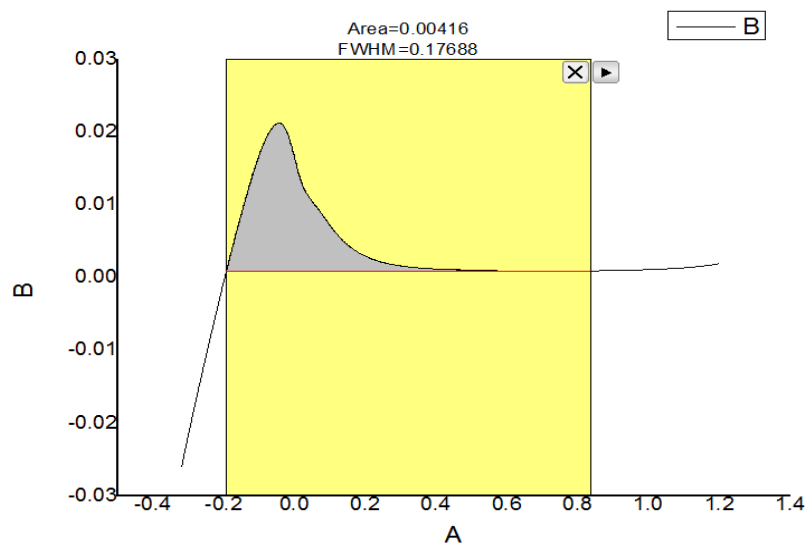
$$Q = 0.00416 \text{ แอมแปร์-โวลต์}$$

$$C_L = 0.194 \text{ มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร}$$

แทนค่าในสมการ (ค.1)

$$ESA_H = \frac{0.00416}{0.02 \times 210 \times 10^{-6} \times 0.194 \times 10^{-3} \times 0.785}$$

= 650 ตารางเมตรแพลทินัมต่อกรัมแพลทินัม



ภาพที่ ค.1 พื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่เกิดการคายซับไฮโดรเจนจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้โปรแกรมออร์จินในการคำนวณ

## ภาคผนวก ง

การคำนวณหาความหนาแน่นกระแสทางจลนพลศาสตร์ ( $i_k$ )  
และอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ( $n$ )

การหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ทำได้โดยการเปลี่ยนความเร็วรอบในการหมุนของขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนที่ค่าต่างกัน คือ 500 1000 1500 และ 2000 รอบต่อนาที แสดงตัวอย่างดังภาพที่ (ง.1) เมื่อนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและอัตราเร็วของการหมุนที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกันไปสร้างความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $1/i$  และ  $1/\omega^{1/2}$  ดังแสดงในสมการที่ (ง.1)

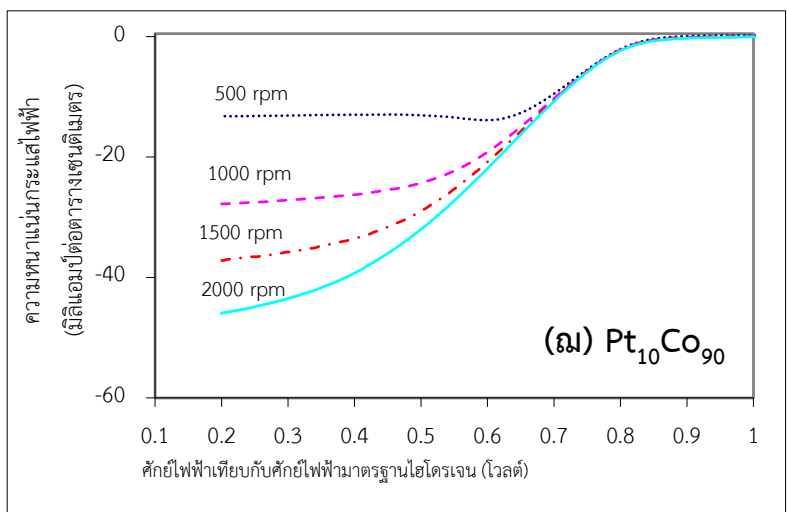
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{ง.1})$$

เมื่อ	$i$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารวม (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$i_k$	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลน์เมื่อระบบไม่ถูกควบคุมด้วยการถ่ายโอนมวล (Mass-transport free kinetic current; แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	$\omega$	คือ	อัตราเร็วของปฏิกิริยา (เรเดียนต่อวินาที)

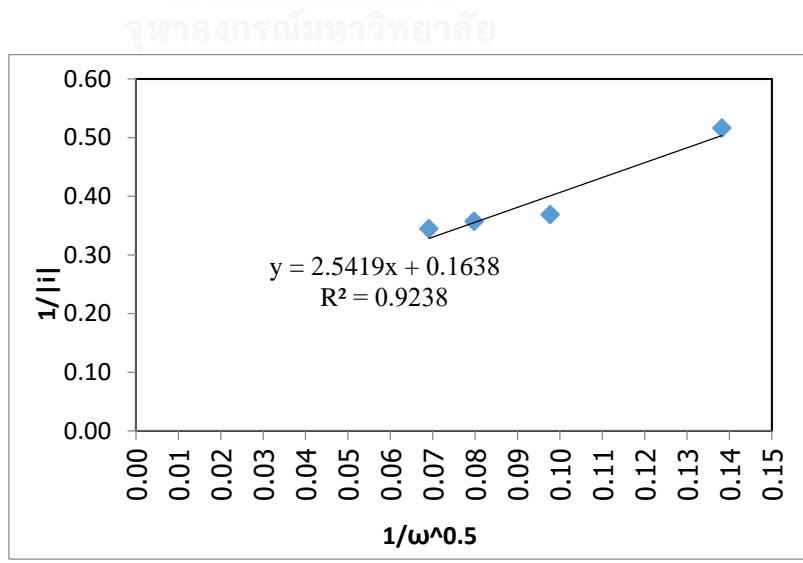
โดยที่ 
$$B = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^b \quad (\text{ง.2})$$

เมื่อ	$n$	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
	$F$	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 คูลอมบ์ต่อโมล)
	$C^b$	คือ	ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลิตร)
	$D$	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
	$\nu$	คือ	อัตราเร็วเชิงจลน์ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

ซึ่งเป็นค่าคงที่ คำนวณได้จากส่วนกลับของความชันจากกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็รรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ (ง.2) และสามารถคำนวณหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจลน์ ( $i_k$ ) ได้จากส่วนกลับของจุดตัดบนแกนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ซึ่งสามารถนำไปวิเคราะห์ถึงกัมมันตภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้



ภาพที่ ง.1 กราฟโวลแทมเมตรีเชิงเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่เตรียมบนขั้วไฟฟ้าแบบหมุนที่ความเร็วรอบต่างๆ



ภาพที่ ง.2 กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับรากที่สองของความเร็รรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.75 โวลต์



ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูลจากกราฟ ง.2

$$y=2.5419x+0.1638$$

1. หาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา

ความชันของกราฟ	=	2.5419	=	B
F	=	96485		คูลอมบ์ต่อโมล
D	=	$1.90 \times 10^{-5}$		ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
V	=	0.01		ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
C <sup>b</sup>	=	$1.10 \times 10^{-6}$		โมลต่อลิตร

แทนในสมการ (ง.2)  $n = 3.9$  มีอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาประมาณ 4  
อิเล็กตรอน

2. ความหนาแน่นกระแสทางจลนพลศาสตร์ ( $i_k$ ) ที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.75 โวลต์

จุดตัดแกน Y	=	0.1638	=	$1/i_k$
$i_k$	=	6.11		มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

## ภาคผนวก จ

การคำนวณหาปริมาณโลหะที่พอกพูนได้ตามทฤษฎีจากกฎของฟาราเดย์  
และประสิทธิภาพเชิงกระแส

1. ปริมาณโลหะที่พอกพูนได้ตามทฤษฎี  
จากกฎของฟาราเดย์ สมการที่ (จ.1)

$$m = \frac{SMwit}{nF} = \frac{SMwQ}{nF} \quad (\text{จ.1})$$

เมื่อ	m	คือ	มวลของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี (กรัมต่อตารางเซนติเมตร)
	S	คือ	จำนวนโมลของตัวออกซิไดส์ตามสมการเคมีที่ (4.1) และ (4.2)
	Mw	คือ	มวลโมเลกุลของแพลทินัม (195.08 กรัมต่อกรัมโมล) และโคบอลต์ (58.93 กรัมต่อกรัมโมล)
	i	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	t	คือ	เวลาที่ใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (200 วินาที)
	Q	คือ	ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้พอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (2 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
	n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาตามสมการเคมีที่ (4.1) และ (4.2) (ประจุต่อโมล)
	F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96485 (แอมแปร์ - วินาทีต่อประจุ)

## ตัวอย่างการคำนวณ

$$m_{Pt} = \frac{(1)(195.08)(2)}{4(96485)} = 1.01 \times 10^{-3} \text{ กรัมต่อตารางเซนติเมตร}$$

$$m_{Co} = \frac{(1)(58.93)(2)}{2(96485)}$$

$$= 0.6 \times 10^{-3} \text{ กรัมต่อตารางเซนติเมตร}$$

ดังนั้นมวลรวมของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ตามทฤษฎีคือ

$$m_{Pt} + m_{Co} = 1.61 \times 10^{-3} \text{ กรัมต่อตารางเซนติเมตร}$$

หรือ 1.61 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

## 2. ประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current Efficiency, $\phi_c$ )

$$\phi_c = \frac{\text{มวลของสารที่เกิดปฏิกิริยาจริง}}{\text{มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี}} \quad (\text{จ.2})$$

### ตัวอย่างการคำนวณ

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้จากอิเล็กโทรไลต์

เกลือแพลทินัมความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร เกลือโคบอลต์ 0.1 โมลต่อลิตร และตัวช่วยในการนำไฟฟ้ากรดซัลฟิวริก 0.5 โมลต่อลิตร เท่ากับ 0.26 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

มวลรวมของโลหะผสมแพลทินัมโคบอลต์ที่พอกพูนได้ตามทฤษฎี เท่ากับ 1.61 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

$$\phi_c = \frac{0.26}{1.61} = 0.16$$

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปราณี พวงสมบัติ เกิดวันที่ 26 กันยายน 2533 ที่จังหวัดนครสวรรค์ สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนนครสวรรค์ จังหวัดนครสวรรค์ สำเร็จการศึกษา ปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ในปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2556

