

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแพลทินัม/ทังสเตนคาร์ไบด์สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PLATINUM/TUNGSTEN CARBIDE ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN REDOX REACTION



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2020

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแพลทินัม/ทังสเตนคาร์ไบด์สำหรับ ปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน
โดย	น.ส.อุไรวรรณ พวงจิตร
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา ประไพยนา)

อุไรวรรณ พวงจิตร : ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแพลทินัม/ทังสเทนคาร์ไบด์สำหรับ  
ปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน. ( PLATINUM/TUNGSTEN CARBIDE  
ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN REDOX REACTION) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ.  
ดร.เก็จวลี พงกษาทร, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.มะลิ ทุ่งสม

งานวิจัยนี้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ปรับปรุงด้วยทังสเทนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/WC/C) สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน ตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ WC ค่าพีเอชที่ใช้ในการเตรียม Pt/C และการเติม WC ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C พบว่าทังสเทนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน และผ่านกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ให้ร้อยละการเกิดขึ้นของผลึก WC มากที่สุดคือร้อยละ 79 โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาผลของพีเอชในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/C) ด้วยเทคนิคพอลิออล ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส พบว่าที่ค่าพีเอชเท่ากับ 12 ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กที่สุดคือ  $3.65 \pm 0.96$  นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt มาปรับปรุงด้วย WC พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่มี Pt ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ให้กัมมันตภาพสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลต่อลิตร สูงที่สุด และมีกัมมันตภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ที่มีแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการปรับปรุง Pt ด้วย WC สามารถช่วยเพิ่มค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่มี Pt ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ยังมีเสถียรภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ เมื่อทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟิวริกเป็นจำนวน 1,000 รอบ

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 6072131023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Tungsten carbide, HOR activity, HER activity, Polyol method

Uraiwun Phuangjit : PLATINUM/TUNGSTEN CARBIDE ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN REDOX REACTION. Advisor: Assoc. Prof. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D. Co-advisor: Prof. MALI HUNSOM, Ph.D.

This work was carried out to synthesize the Pt/WC/C electrocatalysts for hydrogen redox reaction. Effects of reducing temperature of WC, solution pH for the Pt/C synthesis and the addition of WC into the Pt/C structure were explored. The results showed that the WC synthesized by the carbonization at 950°C under argon gas and reduction at 850°C under hydrogen gas exhibited a higher WC crystalline content of 79 wt%. Regarding the effect of pH used to synthesize Pt/C by polyol method at 140°C, it was found that the optimal particle size ( $3.65 \pm 0.96$  nm) and an even distribution of Pt were obtained at pH 12. By the addition of WC into the Pt/C electrocatalyst, the results displayed that the 15% Pt/WC/C showed the greatest hydrogen oxidation and hydrogen evolution activity in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, which were comparable to those of commercial 20 wt% Pt/C electrocatalyst. This is likely due to the increased electrochemical surface area of Pt modified with the added WC. Moreover, after the stability test in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> via the cyclic voltammetry, the 15 %Pt/WC/C showed a higher stability throughout the hydrogen redox reaction than the commercial 20 wt% Pt/C for 1,000 cycles.

Field of Study: Chemical Technology

Academic Year: 2020

Student's Signature .....

Advisor's Signature .....

Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะไม่สำเร็จได้ด้วยดี ถ้าปราศจากบุคคลที่คอยให้คำแนะนำทั้ง 2 ท่าน ในช่วยเหลือตลอดการทำงานวิจัย ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลิ พฤกษาทรร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ในการให้ข้อมูล แนวทางความคิด คำแนะนำในการแก้ไขปัญหา ตลอดจนช่วยแก้ไข และตรวจสอบให้ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความถูกต้อง และมีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา ประไพยนา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาในการตอบรับเชิญเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ รวมถึง ท่านคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่คอยให้คำแนะนำ และตั้งข้อสังเกตในปัญหาต่างๆในงานวิจัย ทำให้ผู้วิจัยได้ตระหนักถึงการแก้ปัญหา การค้นคว้าหาเหตุผล เพื่อต่อยอดให้งานวิจัยมี ประโยชน์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านในการช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้ เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ให้มีความรวดเร็วมากยิ่งขึ้น และรวมถึงในการดำเนินเอกสารต่างๆให้กับผู้วิจัย รวมถึงรุ่นพี่ รุ่นน้อง เพื่อนทุกคน ทั้งในระดับชั้นปริญญาเอก และระดับชั้นปริญญาโทที่คอยช่วยแก้ไข ปัญหา คอยรับฟังปัญหาของผู้วิจัย ทำให้วิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ที่มอบทุน ผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทเพื่อใช้ในการดำเนินงานวิจัย รวมถึงคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำงานวิจัย

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุนและ ให้กำลังใจ โดยเฉพาะอย่าง Mr. David Luc Plunkett และ Dr. Marc Plunkett ที่คอยให้คำปรึกษาใน ด้านงานวิจัย และให้ข้อมูลเกี่ยวกับการใช้โปรแกรมในการวิเคราะห์ผล

อุไรวรรณ พวงจิตร

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	6
2.1 ประวัติของเซลล์เชื้อเพลิงและชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบัน.....	6
2.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้.....	10
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ.....	10
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่.....	12
2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้.....	16
2.3.1 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้.....	19
2.4 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้.....	28
2.4.1 การสูญเสียเนื่องจากการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรน.....	30
2.4.2 การสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา.....	30

2.4.3	การสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า.....	33
2.4.4	การสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น.....	34
2.5	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้.....	36
2.5.1	ปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน และปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สออกซิเจน หรือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ.....	36
2.5.2	ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนและปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน.....	39
2.6	ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนในสารละลายกรด.....	43
2.7	กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคพอลิออล.....	46
2.8	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ .....	50
2.8.1	เทคนิคไฮโดรไดนามิกที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน.....	50
2.8.2	เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	52
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	54
บทที่ 3	อุปกรณ์และวิธีการดำเนินงาน.....	57
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	57
3.2	วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	58
3.3	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	58
3.4	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	59
3.5	วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	60
3.5.1	การปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน.....	60
3.5.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนคาร์ไบด์.....	60
3.5.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการอิม เพรกเนชัน.....	61
3.5.4	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการพอลิ ออล.....	62



3.5.5	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) ที่ปรับปรุงด้วยโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการพอลิออล .....	63
3.5.6	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	64
3.6	การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย .....	64
3.6.1	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคคลิกโซวอลแทมเมทรี .....	64
3.6.2	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคลิเนียร์สวีปโวลแทมเมทรีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน .....	66
3.6.3	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคลิเนียร์สวีปโวลแทมเมทรีสำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน .....	67
3.7	การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย .....	68
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	71
4.1	ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ทั้งสแตนคาร์ไบด์ .....	71
4.2	การศึกษาผลของพีเอชต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคพอลิออล .....	75
4.2.1	ผลของพีเอชต่อสัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิว .....	75
4.2.2	ผลของพีเอชต่อกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน .....	82
4.3	อัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ปรับปรุงด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอน .....	91
4.3.1	สมบัติทางกายภาพและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์ .....	91
4.3.2	กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน .....	97
4.3.3	เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C สำหรับในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน .....	105
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	108

5.1	สรุปผลการทดลอง .....	108
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	110
	ภาคผนวก.....	111
	บรรณานุกรม.....	121
	ประวัติผู้เขียน.....	129



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ลักษณะและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท .....	8
ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบความแตกต่างของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ .....	18
ตารางที่ 2.3 ค่าคงที่ทางกายภาพของตัวทำละลายน้ำ เอทานอล และพอลิเอทิลีนไกลคอล .....	47
ตารางที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาของทั้งสแตนคาร์ไบด์ .....	74
ตารางที่ 4.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้ และ Pt/C เชิงพาณิชย์ .....	81
ตารางที่ 4.3 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ .....	87
ตารางที่ 4.4 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ .....	90
ตารางที่ 4.5 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก .....	96
ตารางที่ 4.6 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ WC/C และ Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก .....	101
ตารางที่ 4.7 ค่าทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ WC/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก .....	104

## สารบัญภาพ

### หน้า

ภาพที่ 2.1 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบการปลดปล่อยมลภาวะของเซลล์เชื้อเพลิงและเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปพลังงานแบบอื่นๆ .....	7
ภาพที่ 2.2 (ก) รูปแบบอย่างง่ายของเซลล์เพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ และ (ข) ส่วนประกอบและเส้นทางการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ .....	11
ภาพที่ 2.3 (ก) รูปแบบอย่างง่ายของเซลล์เพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ และ(ข) ส่วนประกอบและเส้นทางการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ .....	12
ภาพที่ 2.4 (ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ โดยขั้วไฟฟ้าสามารถทำงานสลับขั้วกันได้ และ (ข) เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ โดยขั้วไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชัน.....	14
ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ ทั้งในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า และระบบของเซลล์เชื้อเพลิง (ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบผันกลับได้ (ข) เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไรด์แบบผันกลับได้ (ค) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบผันกลับได้ ในรูปของออกไซด์ไอออน (ง) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบผันกลับได้ ในรูปของโปรตอน.....	16
ภาพที่ 2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ จากศูนย์วิจัยเกลอนน์ .....	17
ภาพที่ 2.7 ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้.....	19
ภาพที่ 2.8 โครงสร้างของเนฟฟิออน .....	21
ภาพที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยาบนบริเวณสามเฟส .....	22
ภาพที่ 2.10 โครงสร้างชั้นการแพร่ของแก๊ส.....	23
ภาพที่ 2.11 ความเสถียรภาพของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าหรือผ่านช่องทางการไหลของแก๊สหลังจากการทำงานที่ศักย์ไฟฟ้า 2 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ก) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ทำจากแกรไฟต์ (ข) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ทำจากวัสดุไทเทเนียมที่เคลือบด้วยทอง .....	25

ภาพที่ 2.12 การจัดเรียงตัวของแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (ก) แผ่นช่องทางการไหลแบบไม่มีช่องทางการไหล (ข) แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องขนานตรง (ค) แผ่นช่องการไหลแบบเซอร์เพนทีนชนิดเดี่ยว และ (ง) แผ่นช่องการไหลแบบเซอร์เพนทีนชนิดต่อเนื่อง..... 27

ภาพที่ 2.13 ตำแหน่งของวัสดุกันรั่วปะเก็น ..... 28

ภาพที่ 2.14 กราฟโพลาริเซชันการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ของทั้ง 2 ระบบ (ก) ระบบเซลล์เชื้อเพลิง และ (ข) ระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า..... 29

ภาพที่ 2.15 กราฟทาเพลของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 20 บนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen redox reaction)..... 33

ภาพที่ 2.16 กลไกของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกรด..... 42

ภาพที่ 2.17 กราฟ Valcano ของพลังงานการยึดเหนี่ยวอะตอมของไฮโดรเจนของโลหะกับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน..... 44

ภาพที่ 2.18 กราฟ Valcano ของพลังงานการยึดเหนี่ยวอะตอมของไฮโดรเจนของโลหะ โลหะแทรนซิชันคาร์ไบด์ และโลหะผสมรวมกับโลหะแทรนซิชันคาร์ไบด์กับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในสารละลายกรด..... 46

ภาพที่ 2.19 โลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์โดยสารพอลิออลในขั้นตอนเดียวแสดงด้วยสีเขียว โลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ทั้งสารพอลิออลหรือสารพอลิออลและสารรีดิวซ์ชนิดอื่นแสดงด้วยสีฟ้า และโลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์ด้วยสารพอลิออลและสารรีดิวซ์ชนิดอื่นแสดงด้วยสีแดง..... 48

ภาพที่ 2.20 การสลายตัวของเอทิลีนไกลคอลในขณะที่มีการให้อุณหภูมิ ..... 49

ภาพที่ 2.21 องค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าแผ่นแบบหมุน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และ ขั้วไฟฟาร่วม ..... 50

ภาพที่ 2.22 ความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ..... 53

ภาพที่ 4.1 XRD pattern ของ (ก) คาร์บอนเชิงพาณิชย์หรือคาร์บอนวัลเคน (ข) โลหะทั้งสแตน (ค) ทั้งสแตนออกไซด์ (ง) ทั้งสแตนคาร์ไบด์ก่อนทำการปรับปรุงด้วยความร้อน (จ) ทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่ผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ (ง) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส..... 72

ภาพที่ 4.2 (ก) สัณฐานวิทยาของทั้งสแตนคาร์ไบด์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า และ (ข) การกระจายตัวของโลหะทั้งสแตน .....	74
ภาพที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิค TGA .....	76
ภาพที่ 4.4 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และการกระจายตัวของตัวรองรับคาร์บอน (ก, ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ (ข, จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 และ (ค, ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 .....	77
ภาพที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของตัวเร่ง Pt/C เชิงพาณิชย์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่กำลังขยาย 200,000 เท่า และการแจกแจงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 100 อนุภาค (ก, ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ (ข, จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 และ (ค, ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 .....	79
ภาพที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชต่างๆ ที่จำนวน 35 รอบ .....	81
ภาพที่ 4.7 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ ที่ความเร็วรอบการหมุนเท่ากับ 400 900 1600 และ 2500 รอบต่อนาที อัตราการกรดศัลฟ์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที .....	84
ภาพที่ 4.8 กราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร .....	85
ภาพที่ 4.9 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.04 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ .....	86
ภาพที่ 4.10 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมพัลส์ด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที อัตราการกรดศัลฟ์ไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที .....	89

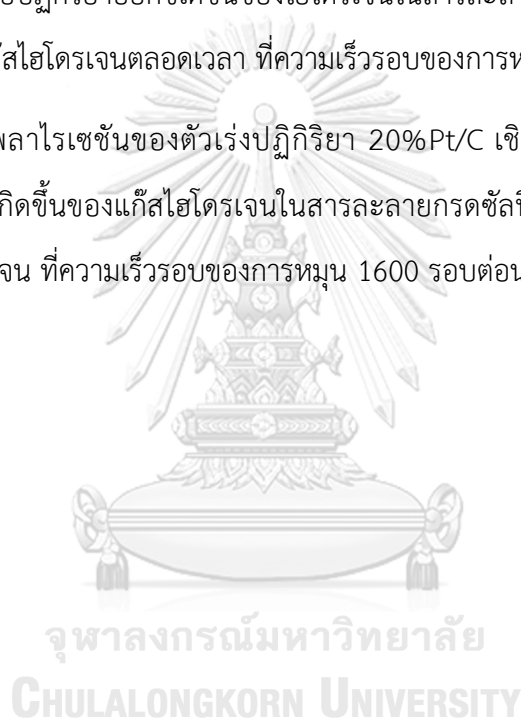
ภาพที่ 4.11 กราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน.....	89
ภาพที่ 4.12 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม (ก) 5 (ข) 10 (ค) 15 และ (ง) 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10000 เท่า และ (จ-ซ) แสดงการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	92
ภาพที่ 4.13 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ด้วยเทคนิค TEM ที่กำลังขยาย 200000 เท่า และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 100 อนุภาค (ก, จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/WC/C (ข, ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Pt/WC/C (ค, ช) ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C และ (ง, ซ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/WC/C.....	95
ภาพที่ 4.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Pt/WC/C 10% Pt/WC/C 15%Pt/WC/C และ 20%Pt/WC/C ที่จำนวน 35 รอบ .....	96
ภาพที่ 4.15 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม (ก) 5 โดยน้ำหนัก (ข) 10 โดยน้ำหนัก (ค) 15 โดยน้ำหนัก (ง) 20 โดยน้ำหนัก และ (จ) WC/C ตามลำดับ ที่ความเร็วรอบการหมุนเท่ากับ 400 900 1600 และ 2500 รอบต่อนาที ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจนตลอดเวลา ที่อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	98
ภาพที่ 4.16 กราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ WC/C และ Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร .....	99
ภาพที่ 4.17 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วรอบกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.04 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ Pt/WC/C (ก) 5 โดยน้ำหนัก (ข) 10 โดยน้ำหนัก (ค) 15 โดยน้ำหนัก (ง) 20 โดยน้ำหนัก และ (จ) WC/C ตามลำดับ.....	100
ภาพที่ 4.18 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ WC/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของ	

แก๊สไฮโดรเจน ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิม้ตัวด้วยแก๊สไนโตรเจน ที่  
 ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที..102

ภาพที่ 4.19 กราฟทافلของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ WC/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C  
 ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊ส  
 ไฮโดรเจน ..... 103

ภาพที่ 4.20 กราฟโพลารไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 20% Pt/C เซิงพาณิชย์ และ (ข)  
 15%Pt/WC/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมล  
 ต่อลิตรที่อิม้ตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจนตลอดเวลา ที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที..... 107

ภาพที่ 4.21 กราฟโพลารไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เซิงพาณิชย์ และ 15%Pt/WC/C  
 สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรที่  
 อิม้ตัวด้วยแก๊สไนโตรเจน ที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที..... 107





# บทที่ 1

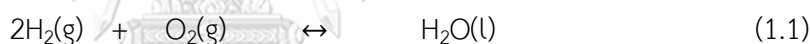
## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

การเพิ่มขึ้นของประชากรและการขยายตัวที่สูงขึ้นทางด้านเศรษฐกิจในปัจจุบัน ส่งผลทำให้เกิดความต้องการในการใช้พลังงานเพื่อการดำรงชีวิตมากขึ้น หนึ่งในพลังงานที่มีความสำคัญคือ พลังงานไฟฟ้า (Electrical energy) เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนแปลงรูปแบบพลังงานได้หลากหลายรูปแบบ เช่น พลังงานแสง พลังงานกล พลังงานความร้อน พลังงานเสียง เป็นต้น โดยในปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าส่วนใหญ่ที่ได้จะผลิตได้จากเชื้อเพลิงจำพวกฟอสซิล ได้แก่ ถ่านหิน น้ำมัน ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติ แต่ข้อเสียของการใช้ทรัพยากรประเภทนี้จะทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการเกิดภาวะเรือนกระจก (Greenhouse effect) นอกจากนี้ปริมาณของเชื้อเพลิงต่างๆเหล่านี้กำลังจะถูกใช้หมดไปแล้ว การเผาไหม้เชื้อเพลิงจำพวกนี้ยังก่อให้เกิดฝุ่นละอองขนาดเล็กที่มีขนาดไม่เกิน 2.5 ไมครอน โดยมลพิษทางอากาศที่เกิดขึ้นจากเผาไหม้ทรัพยากรประเภทนี้กลายเป็นปัญหาหลักที่ทุกประเทศทั่วโลกกำลังให้ความสนใจ ซึ่งประเทศไทยก็เป็นหนึ่งในประเทศที่ได้รับผลกระทบจากการเกิดฝุ่นละออง PM 2.5 โดยสาเหตุหลักเกิดจากการเผาไหม้ รวมถึงการปลดปล่อยแก๊สพิษจากโรงงานอุตสาหกรรมและโรงผลิตไฟฟ้า ซึ่งจากปัญหาดังกล่าวทำให้นักวิจัยหลายท่านหันมาสนใจในการใช้พลังงานทางเลือก หรือ พลังงานทดแทน (Alternative energy) มากขึ้น ซึ่งพลังงานทางเลือกที่กำลังได้รับความนิยมคือ พลังงานที่ใช้แล้วสามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้ หรือเรียกว่า พลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) ซึ่งได้แก่ พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานชีวมวล พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานไฮโดรเจน เป็นต้น [1, 2]

พลังงานไฮโดรเจนถือเป็นพลังงานทางเลือกที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากให้ค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่สูงกว่าพลังงานประเภทต่างๆ นอกจากนี้การใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงจะไม่ก่อให้เกิดกลุ่มควัน หรือแก๊สพิษซึ่งส่งผลต่อมลพิษทางอากาศ โดยในปัจจุบันได้มีการศึกษาค้นคว้า และพัฒนาในการนำไฮโดรเจนมาประยุกต์กับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยม คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือชนิดพื้อเอ็ม (PEM fuel cell)

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ 30 – 100 องศาเซลเซียส และมีประสิทธิภาพการทำงานสูง ในปัจจุบันได้มีการนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มาประยุกต์เข้ากับการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า (Water electrolysis) ที่ใช้ในการผลิตสารเชื้อเพลิงตั้งต้น โดยมีชื่อเรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ (Regenerative PEM fuel cell) โดยกลไกการทำงานจะประกอบไปด้วย 2 ระบบ คือ ระบบทางด้านเซลล์เชื้อเพลิง และระบบทางด้านการสลายน้ำด้วยไฟฟ้า โดยระบบทางด้านเซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากการป้อนสารตั้งต้น คือ เชื้อเพลิงไฮโดรเจนเข้าทางขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Hydrogen oxidation) และเชื้อเพลิงออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Oxygen reduction) จะได้ผลิตภัณฑ์คือ กระแสไฟฟ้าและน้ำ จากนั้นน้ำที่เกิดขึ้นจะถูกป้อนกลับไปเข้าสู่ระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า โดยที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเกิดเป็นแก๊สออกซิเจน หรือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สออกซิเจน (Oxygen evolution) ส่วนขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen evolution) [3] แสดงดังสมการที่ (1.1)



แม้ว่าประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ทางด้านของไฮโดรเจนจะมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าทางด้านของออกซิเจน แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนยังเกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้าเมื่อเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนในระบบเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลให้ประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง เนื่องจากเกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization losses) ซึ่งก่อให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) ของระบบ วิธีที่นิยมใช้ในการแก้ปัญหา คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปัจจุบันสำหรับทางขั้วแคโทดและขั้วแอโนดของแก๊สไฮโดรเจน คือ แพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากแพลทินัมมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีราคาสูงและไม่สามารถนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมที่มีขนาดใหญ่ได้ จากปัญหาดังกล่าวทำให้นักวิจัยสนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น หรือลดปริมาณการใช้ของแพลทินัมลงโดยการนำมาผสมกับ

โลหะทรานซิชันคาร์ไบด์ (Transition metal carbide) เช่น โมลิบดีนัมคาร์ไบด์ (MoC) เหล็กคาร์ไบด์ (FeC) ทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) เป็นต้น โลหะทังสเตนคาร์ไบด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen redox reaction) และนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม เป็นต้น เนื่องจากมีราคาถูก ทนทานต่อการกัดกร่อนและสามารถใช้งานได้ทั้งในภาวะที่เป็นกรดและเบสแก่ได้ แต่อย่างไรก็ตามแม้ว่าโลหะทังสเตนคาร์ไบด์จะมีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาที่คล้ายคลึงกับแพลทินัม [4] แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทังสเตนคาร์ไบด์ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนยังคงช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า ทำให้ต้องใช้พลังงานจำนวนมากในการเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยา [5]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทางด้านของแก๊สไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ โดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยโลหะทังสเตนคาร์ไบด์สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ และสามารถลดปริมาณการใช้ของแพลทินัมลงได้

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ปรับปรุงด้วยโลหะทังสเตนคาร์ไบด์
2. ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน
3. ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทังสเตนคาร์ไบด์ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบ จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลอง รวมถึงตรวจสอบสารเคมีที่ต้องใช้ในการดำเนินงานวิจัย
3. เตรียมทั้งสแตนคาร์ไบด์จากเทคนิคของโซลเจล (Sol-gel method) โดยมี
  - ตัวแปรต้น คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่ 750 850 และ 950 องศาเซลเซียสภายใต้แก๊สไฮโดรเจน
  - ตัวแปรตาม คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคพอลิออล (Polyol method) โดยมี
  - ตัวแปรต้น คือ พีเอชของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่พีเอชเท่ากับ 4 10 12 และ 14
  - ตัวแปรตาม คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่สังเคราะห์ได้ รวมถึงการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับคาร์บอน
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ปรับปรุงด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/WC/C) ด้วยเทคนิคพอลิออล ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 12 โดยมี
  - ตัวแปรต้น คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนทั้งสแตนคาร์ไบด์คาร์บอน
  - ตัวแปรตาม คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่สังเคราะห์ได้ และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่ปรับปรุงด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอน
6. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคต่างๆดังนี้
  - วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM)
  - วิเคราะห์องค์ประกอบเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)

- วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ X-ray Diffractometer (XRD)
  - วิเคราะห์พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry: CV) ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.9 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล
7. วิเคราะห์กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนด้วยเทคนิคลิเนียร์สวEEP โวลแทมเมตรี (Linear sweep voltammetry, LSV) ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
  8. ทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry: CV) จำนวน 1000 รอบ ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคลิเนียร์สวEEP โวลแทมเมตรีตามที่ระบุในข้อที่ (7)
  9. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

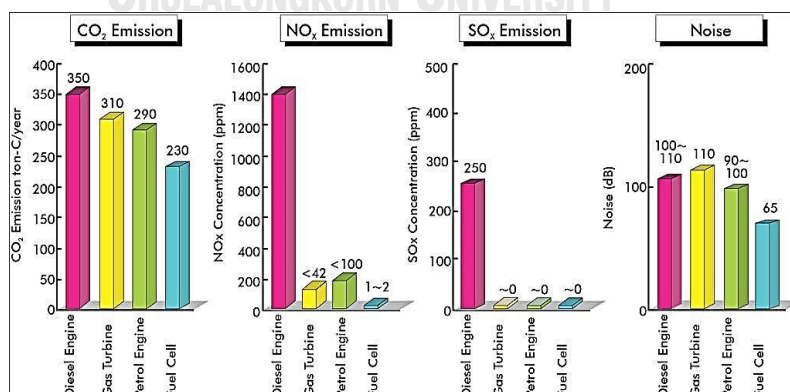
### วารสารปริทัศน์

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนรูปพลังงานเคมีของสารตั้งต้นไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ การเปลี่ยนแปลงของรูปแบบพลังงานในลักษณะนี้จะให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าเครื่องยนต์ที่ใช้พลังงานจากการเผาไหม้ เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบพลังงานหลายขั้นตอนก่อนที่จะนำมาใช้งานจริงส่งผลให้พลังงานที่ได้รับน้อยลง นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงพลังงานที่ผ่านกระบวนการเผาไหม้จะมีการปลดปล่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุหลักในการเกิดภาวะเรือนกระจก ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นอุปกรณ์เปลี่ยนรูปพลังงานแบบหนึ่งที่มีความนิยมในปัจจุบัน เนื่องจากให้ประสิทธิภาพที่สูงและลดการปลดปล่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กรณีใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง

#### 2.1 ประวัติของเซลล์เชื้อเพลิงและชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบัน

ปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell principle) ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1801 โดย Humphry Davy นักประดิษฐ์ชาวอังกฤษ โดยที่นักวิทยาศาสตร์ท่านนี้ได้ทำการคิดค้นเซลล์เชื้อเพลิงคาร์บอนที่ทำงาน ณ อุณหภูมิห้องและใช้กรดไนตริกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังไม่สมบูรณ์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1839 ผู้พิพากษาชาวเวลส์และนักฟิสิกส์ Sir William Robert Grove ได้ทำการสร้างเครื่องมือที่เรียกว่า แก๊สแบตเตอรี่ หรือที่เรียกว่า Gaseous Voltaic Battery โดยเขาได้ทำการนำขั้วแพลทินัมจำนวน 2 ขั้วมาจุ่มลงในสารละลายกรดซัลฟิวริกพร้อมกับให้กระแสไฟฟ้าพบว่า สามารถแยกแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลายกรดซัลฟิวริกได้ ดังนั้นเขาจึงได้มีการตั้งสมมติฐานว่า ถ้าหากทำการใส่แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจนกลับเข้าไป ก็สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้เช่นกัน จากการทดลองเป็นเวลานานหลายปีเขาก็สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าออกมาได้ แต่กระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ยังคงไม่เพียงพอต่อการใช้งาน แต่ถึงอย่างไรเครื่องมือที่ Grove ประดิษฐ์ขึ้นมานั้นก็เป็นต้นแบบในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบัน และในปี ค.ศ. 1889 Ludwid Mond และ Chales Langer ได้ทำการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถใช้งานได้จริงและมีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้นโดยการใช้อากาศและแก๊สถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง โดยพวกเขาได้ทำการเรียกอุปกรณ์ในครั้งนี่ว่า Fuel cell จากนั้นในปี ค.ศ. 1890 ก็ได้มีนักวิทยาศาสตร์นามว่า Willian White

Jaques ได้ทำการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้กรดฟอสฟอริกแทนการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นครั้งแรก และในเวลาต่อมาในปี ค.ศ. 1994 นักวิทยาศาสตร์ Emil Baur ได้มีการคิดค้นพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนด และออกไซด์ของเหล็กเป็นขั้วแคโทด และใช้คาร์บอนเคลือบเคลือบเป็นอิเล็กโทรไลต์ [6] หลังจากนั้นก็ได้มีการวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงกันอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งในปี ค.ศ. 1937 Francis Thomas Bacon วิศวกรชาวอังกฤษได้ทำการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงโดยนำหลักการของ Sir William Robert Grove มาประยุกต์ โดยเขาสามารถทำการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 40 เซลล์ ซึ่งสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ถึง 5 กิโลวัตต์ได้สำเร็จ และในเวลาต่อมาพบว่าเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงได้ถูกนำมาประยุกต์ในยานอวกาศเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถให้พลังงานและน้ำสะอาดออกมาได้ ดังนั้นองค์การสหประชาชาติ (National Aeronautics and Space Administration หรือ NASA) ได้มีการทุ่มงบประมาณเพื่อพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้บนยานอวกาศ โดยเซลล์เชื้อเพลิงได้ถูกนำมาใช้บนยานอวกาศอะพอลโล (Apollo aerospace) เป็นครั้งแรก ในปี ค.ศ. 1960 ในโครงการยานอวกาศเจมินี (Gemini aerospace) [7] และนอกจากนี้ยังพบว่าได้มีการนำมาประยุกต์กับรถยนต์ เนื่องจากปัญหาของมลพิษที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดมลพิษทางอากาศและภาวะเรือนกระจก [8] ดังนั้นนักวิจัยในปัจจุบันจึงได้ให้ความสนใจในการคิดค้นวิธีที่จะช่วยลดปัญหาที่เกิดขึ้น และหนึ่งในตัวเลือกคือ เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากพลังงานที่ได้รับจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานที่สะอาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน



ภาพที่ 2.1 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบการปลดปล่อยมลภาวะของเซลล์เชื้อเพลิงและเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปพลังงานแบบอื่นๆ [8]

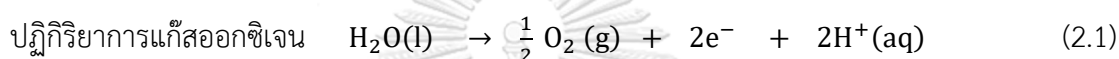
ในปัจจุบันได้มีการจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงออกมาในรูปแบบต่างๆ เช่น การจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของสารตั้งต้น การจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามช่วงอุณหภูมิการทำงานและการจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่ใช้ โดยเกณฑ์ที่ได้ความนิยมและการยอมรับมากที่สุดคือ การจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ โดยสามารถแบ่งออกเป็น 6 ชนิด โดยเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดมีหลักการการทำงาน และข้อดี-ข้อเสียดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ลักษณะและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท [7]

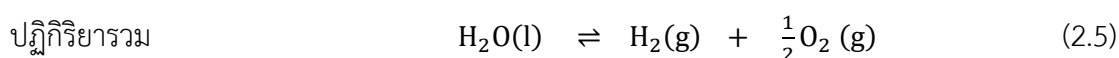
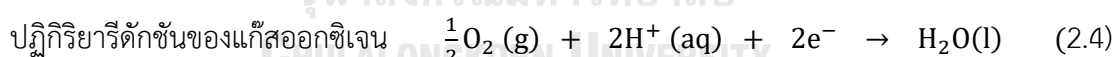
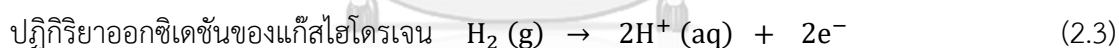
ชนิดเซลล์ เชื้อเพลิง	เซลล์ เชื้อเพลิง แอลคาไลน์	เซลล์ เชื้อเพลิง กรดฟอสฟอ ริก	เซลล์ เชื้อเพลิง เมทานอล	เซลล์เชื้อเพลิง คาร์บอนเนต หลอมเหลว	เซลล์ เชื้อเพลิง พอลิเมอร์	เซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ ของแข็ง
สารเชื้อเพลิง	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> , CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO
ตัวออกซิแดนท์	O <sub>2</sub> , อากาศ	O <sub>2</sub> , อากาศ	O <sub>2</sub> , อากาศ	O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , อากาศ	O <sub>2</sub> , อากาศ	O <sub>2</sub> , อากาศ
อิเล็กโทรไลต์	KOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Naffion®	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Naffion®	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	25-250	150-220	25-100	620-660	25-100	600-1000
ไอออน แลกเปลี่ยน	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
ตัวเร่งปฏิกิริยา	Pt หรือ Ni	Pt	Pt/Ru	Ni	Pt	Ni/YSZ
ประสิทธิภาพ	~64%	~42%	~40%	~50%	~58%	~65%



นอกเหนือจากการจำแนกเชื้อเพลิงตามชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์แล้วก็มีเซลล์เชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งชนิดที่ได้รับความนิยมคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ หรือ Regenerative fuel cell ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เกิดขึ้นจากการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิง ร่วมกับการทำงานของระบบการสลายตัวของน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolyzer) เพื่อให้ได้พลังงานและสารตั้งต้นภายในอุปกรณ์ตัวเดียวกัน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบไปด้วย 4 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สออกซิเจน (Oxidation evolution reaction, OER) และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction, HER) จากระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า แสดงในสมการที่ (2.1) และ (2.2) ดังนี้ [9]



จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ถูกผลิตได้จากในขั้นตอนแรกก็จะถูกนำมาใช้ในระบบของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR) และ ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen Reduction Reaction, ORR) โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ พลังงานไฟฟ้า ความร้อนและน้ำสะอาดแสดงได้ในสมการที่ (2.3) และ (2.4) ดังนี้



ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถที่จะผลิตกระแสไฟฟ้าและผลิตเชื้อเพลิงได้ภายในอุปกรณ์ตัวเดียวกัน ซึ่งมีผลทำให้ต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง แต่มีข้อเสีย คือ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบด้วย 2 ระบบทำให้กลไกการทำงานมีลักษณะที่ซับซ้อนขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

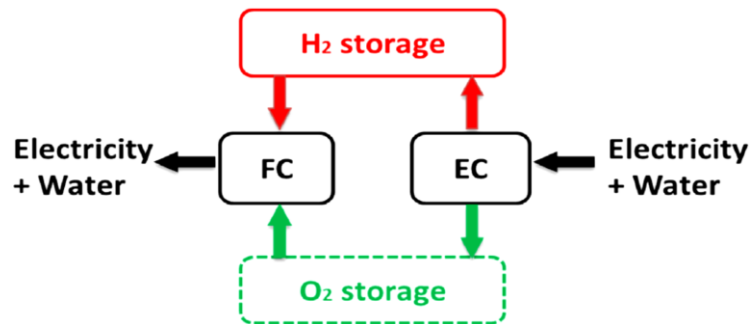
รูปแบบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับในปัจจุบันแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ (Discrete regenerative fuel cell, DRFC) และ เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ (Unitized regenerative fuel cell, URFC)

## 2.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ [9, 10]

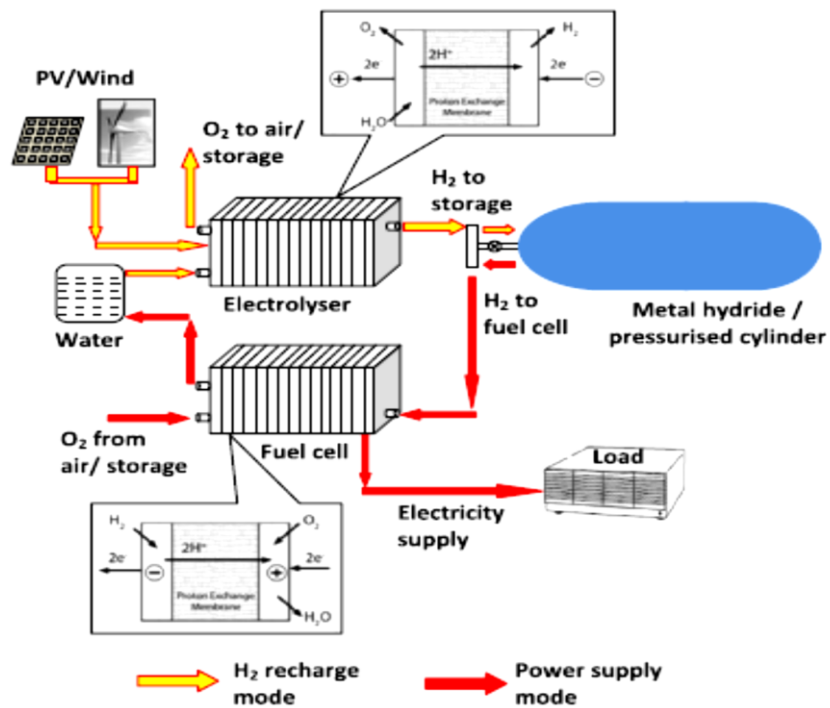
### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระเป็นเซลล์เพลิงแบบผันกลับได้ที่มีการแยกระบบของตัวเซลล์เชื้อเพลิงและระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าออกจากกัน แต่ทั้ง 2 ระบบยังคงอยู่เชื่อมต่อกันเพื่อให้ระบบการทำงานเป็นระบบปิด ดังแสดงในภาพ 2.2 (ก) นอกจากนี้ยังมีระบบการจัดการน้ำและระบบของการจัดเก็บแก๊สรวมอยู่ด้วย หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ประเภทนี้คือ น้ำที่ถูกจัดเก็บไว้ในระบบการจัดเก็บน้ำจะถูกป้อนเข้าสู่ระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าที่มีการติดตั้งไว้กับแหล่งจ่ายไฟฟ้าภายนอก เช่น แผงโซลาร์เซลล์ เป็นต้น เพื่อให้ได้เชื้อเพลิงคือแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจน จากนั้นเชื้อเพลิงที่ถูกผลิตขึ้นก็จะถูกส่งต่อไปยังท่อจัดเก็บแก๊ส โดยเส้นทางการทำงานในขั้นตอนนี้จะแสดงด้วยสัญลักษณ์ลูกศรสีเหลือง จากนั้นเมื่อระบบเปลี่ยนเป็นระบบของเซลล์เชื้อเพลิง เชื้อเพลิงที่ถูกจัดเก็บไว้จะถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงทั้งแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจน ในบางครั้งสามารถใช้ตัวเชื้อเพลิงแก๊สออกซิเจนจากอากาศได้ จากนั้นเซลล์เชื้อเพลิงก็จะทำการผลิตน้ำและพลังงานออกมา ซึ่งพลังงานจะถูกส่งต่อไปยังแหล่งพลังงานไฟฟ้าภายนอก จากนั้นน้ำก็จะถูกส่งไปจัดเก็บในระบบจัดเก็บน้ำ โดยเส้นทางการทำงานจะแสดงด้วยสัญลักษณ์ลูกศรสีแดง ในภาพ 2.2 (ข)

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ คือ สามารถทำงานทั้งระบบการแยกสลายน้ำ และระบบเซลล์เชื้อเพลิงพร้อมกันได้ ทำให้มีประสิทธิภาพการทำงานที่สูง แต่มีข้อเสีย คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ประเภทนี้จะใช้พื้นที่ในการติดตั้งมาก น้ำหนักและปริมาตรโดยรวมระบบของสูง ทำให้เคลื่อนย้ายไม่สะดวก



(ก)

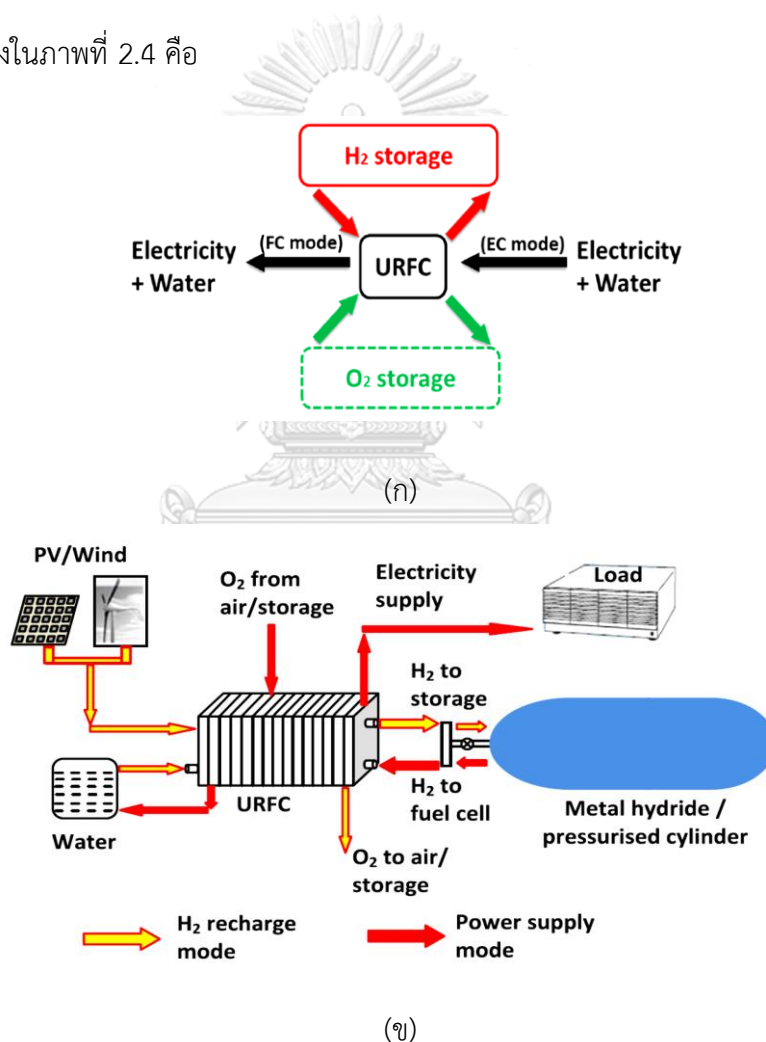


(ข)

ภาพที่ 2.2 (ก) รูปแบบอย่างง่ายของเซลล์เพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ [9] และ (ข) ส่วนประกอบและเส้นทางการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ [10]

## 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่

เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ที่เป็นเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับที่รวมระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าและระบบของเซลล์เชื้อเพลิงเข้าไว้ด้วยกัน ดังแสดงไว้ในภาพ 2.3 โดยเมื่อต้องการทำงานในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า จะไม่สามารถทำงานในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงได้ และเมื่อต้องการทำงานในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงก็ไม่สามารถทำงานในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าได้เช่นกัน ซึ่งแตกต่างกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบแยกอิสระ โดยเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท แสดงในภาพที่ 2.4 คือ



ภาพที่ 2.3 (ก) รูปแบบอย่างง่ายของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ [9] และ (ข) ส่วนประกอบและเส้นทางการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ [10]

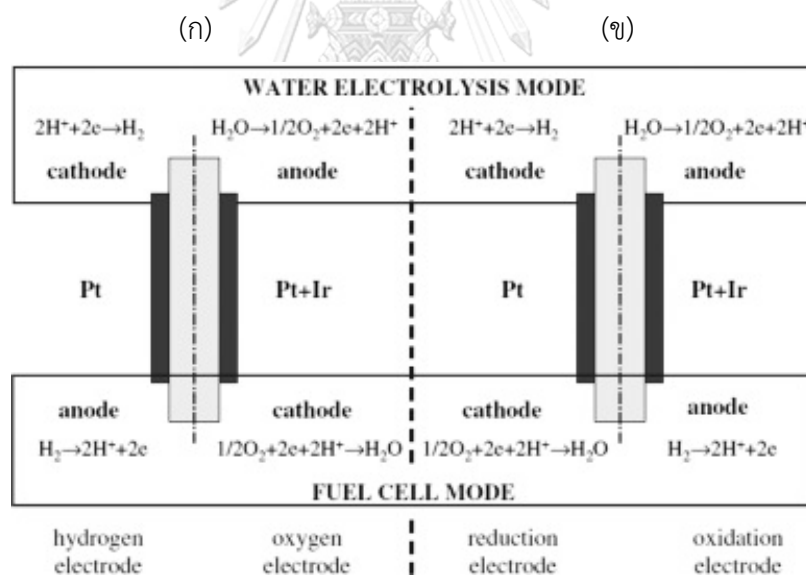
### 2.2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ โดยที่ขั้วไฟฟ้าสามารถทำงานสลับขั้วกันได้

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ประเภทนี้ ขั้วไฟฟ้าแอโนด และขั้วไฟฟ้าแคโทดต้องสามารถทำงานสลับหน้าที่กันได้ โดยเมื่อทำงานอยู่ในระบบของการสลายน้ำด้วยไฟฟ้า ที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำได้เป็นแก๊สออกซิเจน จากนั้นเมื่อทำการเปลี่ยนระบบการทำงานไปเป็นระบบของเซลล์เชื้อเพลิง ขั้วแอโนดจากระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าจะเปลี่ยนเป็นขั้วแคโทด และเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน โดยเราจะเรียกขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ว่า ขั้วไฟฟ้าออกซิเจน (Oxygen electrode) และในทางตรงกันข้าม น้ำจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด จากนั้นเมื่อเปลี่ยนระบบการทำงาน ขั้วแคโทดจะเปลี่ยนเป็นขั้วแอโนดในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน โดยเราจะเรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่าขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน (Hydrogen electrode) แสดงในภาพ 2.4 (ก) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้สามารถเก็บแก๊สชนิดเดียวกันในที่เดียวกันได้ จึงสามารถลดความยุ่งยากของการเก็บและป้อนแก๊สของเซลล์เชื้อเพลิง แต่ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร่วมกับขั้วไฟฟ้าจะต้องสามารถเร่งปฏิกิริยาย้อนกลับได้อย่างสมบูรณ์จึงจะสามารถทำให้เกิดประสิทธิภาพการทำงานที่ดีขึ้นได้ และปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนในระบบเซลล์เชื้อเพลิงจำเป็นต้องมีชั้นการแพร่ แต่ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าจะทำให้ชั้นการแพร่คาร์บอนเกิดการสลายตัว ดังนั้นจึงมีการใช้ไทเทเนียมเป็นชั้นการแพร่แทน แต่การใช้ไทเทเนียมทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น หรือการใช้งานมีความซับซ้อนยิ่งขึ้น [11]

### 2.2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ โดยที่ขั้วไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และ ปฏิกิริยารีดักชัน

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้คือ การที่ขั้วแอโนด และขั้วแคโทดทำหน้าที่ตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน คือเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ ประเภทนี้ทำงานในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า น้ำจะเกิดการสลายตัวโดยที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเกิด

แก๊สออกซิเจน จากนั้นเมื่อระบบเปลี่ยนการทำงานมาอยู่ในระบบของเซลล์เชื้อเพลิง ขั้วแอโนดก็ยังคงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นการเกิดของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้ได้โปรตอนและอิเล็กตรอนซึ่งเราจะเรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า ขั้วไฟฟ้าออกซิเดชัน (Oxidation electrode) ในทางตรงกันข้ามเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงทำงานในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันแทนโดยเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจน และเมื่อเปลี่ยนระบบมาเป็นระบบของเซลล์เชื้อเพลิงขั้วแคโทดก็ยังคงเกิดปฏิกิริยารีดักชัน แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นของแก๊สออกซิเจนแทนซึ่งเราจะเรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า ขั้วไฟฟารีดักชัน (Reduction electrode) แสดงในภาพ 2.4 (ข) ดังนั้นจะเห็นได้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำเป็นต้องมีการป้อนและเก็บแก๊สตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เนื่องจากในแต่ละระบบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะที่ตรงกันข้ามกัน ดังนั้นข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือจะต้องมีการไล่แก๊สในระบบก่อนการใช้งานทุกครั้ง แต่ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ประเภทนี้คือ สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและชั้นการแพร่แคโทดฝั่งด้านของแคโทด เนื่องจากถ้าฝั่งด้านนี้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้าและซับซ้อนกว่าทางด้านของขั้วแอโนด



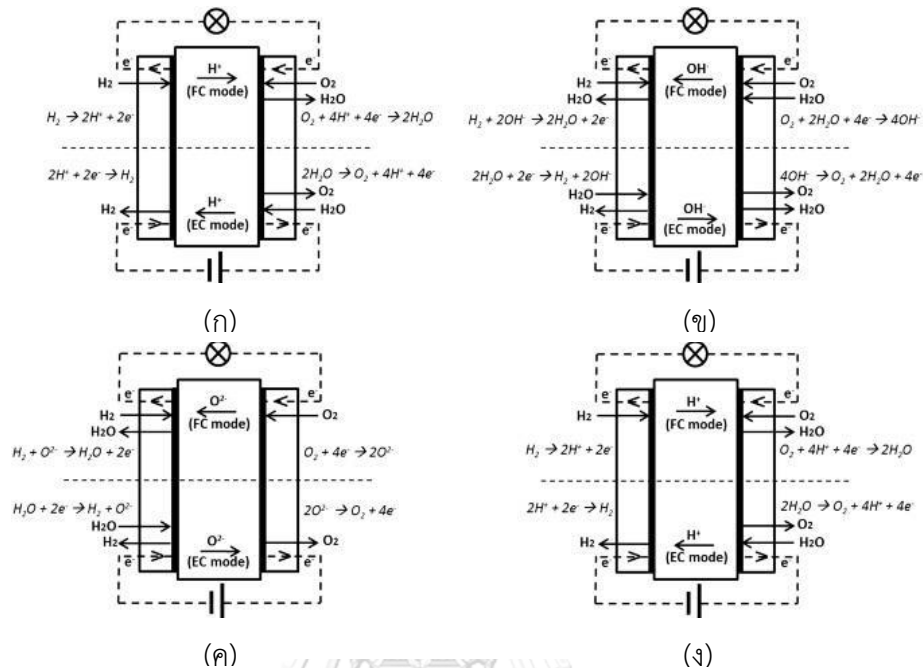
ภาพที่ 2.4 (ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ โดยที่ขั้วไฟฟ้าสามารถทำงานสลับขั้วกันได้ และ (ข) เซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ โดยที่ขั้วไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชัน [10]

เซลล์เชื้อเพลิงผันกลับได้แบบทำงานร่วมกัน 2 หน้าที่ ในปัจจุบันแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ตาม เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ได้ออกเป็น 4 ชนิด คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบผันกลับได้ (Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cell, UR-PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์แบบผันกลับได้ (Unitized regenerative alkaline fuel cell, UR-AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบผันกลับได้ (Unitized regenerative solid oxide fuel cell, UR-SOFC) และเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพแบบผันกลับได้ (Unitized regenerative microfluidic fuel cell, UR-MFC) โดยประจุที่ถ่ายโอนผ่านอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบผันกลับได้ คือ ประจุบวกในรูปของโปรตอน ( $H^+$ ) ประจุที่ถ่ายโอนผ่านอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์แบบผันกลับได้ คือ ประจุลบในรูปของไฮดรอกไซด์ ( $OH^-$ ) ประจุที่ถ่ายโอนผ่านอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบผันกลับได้ คือ ได้ทั้งประจุบวกในรูปของโปรตอน หรือประจุลบในรูปของออกไซด์ ( $O^{2-}$ ) และในส่วนของประจุที่ถ่ายโอนผ่านอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพแบบผันกลับได้นั้นจะมีความไม่แน่นอนเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ชนิดนี้สามารถใช้อิเล็กโทรไลต์ได้หลายชนิดดังนั้นประจุที่ใช้ในการถ่ายโอนจึงมีได้หลายประเภท [12] โดยภาพที่ 2.5 (ก-ง) แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ทั้ง 4 ชนิด ทั้งในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าและในระบบของเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึงแสดงประจุที่ถ่ายโอนในอิเล็กโทรไลต์

ข้อมูลข้างต้นจะเห็นได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ต่างกันจะนำไปสู่ตัวถ่ายโอนประจุที่แตกต่างกัน ซึ่งมีผลทำให้การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไป ทั้งในเรื่องของอุณหภูมิการทำงาน ประสิทธิภาพในการทำงาน ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด โดยประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับ (Roundtrip efficiency,  $\epsilon_{RT}$ ) จะคำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากระบบของเซลล์เชื้อเพลิง ( $V_{FC}$ ) กับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า ( $V_{WE}$ ) ที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าค่าใดค่าหนึ่ง ตามสมการที่ (2.6) ดังนี้ [13]

$$\epsilon_{RT} = \frac{V_{FC}}{V_{WE}} \times 100 \quad (2.6)$$

สมบัติและลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้แต่ละชนิด รวมถึงข้อดีและข้อเสีย แสดงในตารางที่ 2.2



ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ ทั้งในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า และระบบของเซลล์เชื้อเพลิง (ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ (ข) เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไรต์แบบผันกลับได้ (ค) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบผันกลับได้ในรูปของออกไซด์ไอออน (ง) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบผันกลับได้ในรูปของโปรตอน [9]

### 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ถูกคิดค้นขึ้นในปี ค.ศ 1973 โดยบริษัท เจเนอรัลอิเล็กทริก จำกัด ที่ได้มีการเผยแพร่ถึงโครงสร้างอย่างง่ายของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ [9] โดยภายในตัวเซลล์เชื้อเพลิงประกอบไปด้วยระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าและระบบของเซลล์เชื้อเพลิง ต่อมาในปี ค.ศ. 1993 ได้มีการนำเซลล์เชื้อเพลิงนี้มาใช้ร่วมกันเครื่องบินพลังงานแสงอาทิตย์ โดยตัวเซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่ในการกักเก็บพลังงานและผลิตพลังงานให้กับเครื่องบินในตอนที่ไม่ใช่แสงอาทิตย์ โดยโครงการที่จัดขึ้นนี้มีชื่อเรียกว่า The High Altitude Long Endurance Solar Rechargeable Aircraft (HALE SRA) [14] ต่อจากนั้นได้ไม่นานก็ได้มีการนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มาใช้ร่วมกับอุปกรณ์อื่นๆ เช่น ใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าของงาน



ดาวเทียม ใช้เป็นแหล่งพลังงานของพาหนะ ใช้เป็นแหล่งพลังงานในการผลิตไฟฟ้าของโรงไฟฟ้าเป็นต้น จึงทำให้ปี ค.ศ. 2000 ได้มีการเสนอให้มีการผลิตตัวเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มาทำการซื้อขายในเชิงพาณิชย์ โดยได้ทำการเสนอแบบของตัวเซลล์เชื้อเพลิงคือ ในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าจะใช้กำลังไฟฟ้าที่ 15 กิโลวัตต์ และในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงจะต้องทำการผลิตกำลังไฟฟ้ามากถึง 5 กิโลวัตต์ ดังนั้นในปี ค.ศ. 2002 ศูนย์วิจัยกลอนน์ขององค์การนาซ่า (NASA Glenn Research Centre) ได้เริ่มทำการประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ขึ้น โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ผลิตขึ้นนั้นสามารถผลิตไฟฟ้าได้ถึง 5 กิโลวัตต์ และทำงานอย่างต่อเนื่องได้ถึง 12 ชั่วโมง โดยลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ที่ถูกประดิษฐ์ขึ้นนั้นแสดงได้ดังภาพที่ 2.6 [15] และต่อมาในปี ค.ศ. 2010 และ 2011 Chavez-Ramirez และคณะได้ทำการประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ร่วมกับเซลล์แสงอาทิตย์และพลังงานลม โดยสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ถึง 0.68 กิโลวัตต์ต่อ 10 เซลล์ [16] นอกเหนือจากนี้ได้มีการพัฒนาถึงกักเก็บเชื้อเพลิง โดย Nakano และคณะได้ทำการออกแบบถึงกักเก็บเชื้อเพลิงจาก เมทิลไฮไดรด์ (Metal hydride) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการปลดปล่อยเชื้อเพลิงให้ดียิ่งขึ้นโดยการใช้ความร้อนจากตัวเซลล์เชื้อเพลิงเข้ามาช่วย [17]



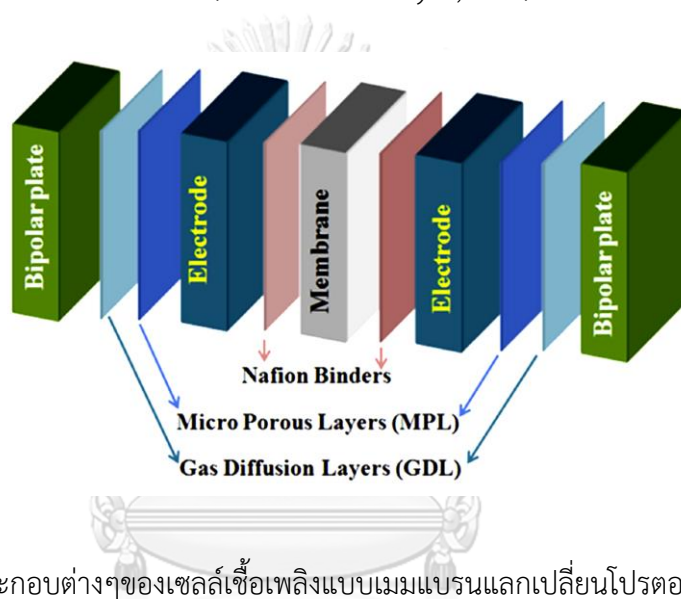
ภาพที่ 2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ จากศูนย์วิจัยกลอนน์ [15]

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบความแตกต่างของเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้ [13]

ประเภทของ เชื้อเพลิง	เซลล์เชื้อเพลิงแบบ เมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอนผันกลับได้	เซลล์เชื้อเพลิงแอล คาไลน์แบบผันกลับ ได้	เซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์แข็งแบบ ผันกลับได้	เซลล์เชื้อเพลิง ชีวภาพแบบผันกลับ ได้
อิเล็กโทรไลต์	เมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอน	สารละลายแอล คาไลน์	ของแข็งเซรามิก	สารละลายกรด หรือ สารละลาย แอลคาไลน์
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	20-100	20-120	500-1000	20-80
ประสิทธิภาพ (ร้อยละ)	~40-50%	~30-40%	~60-80%	~60%
ข้อเสีย	- องค์ประกอบของ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ มีราคาสูงเช่น ตัวเร่ง ปฏิกิริยา  - มีประสิทธิภาพใน การทำงานต่ำ	- ให้ประสิทธิภาพ การทำงานและ ความเสถียรภาพที่ ต่ำ	- การทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงที่ อุณหภูมิสูงทำให้ อุปกรณ์เกิดความ เสียหายและ เสถียรภาพการ ทำงานต่ำ	- เซลล์เชื้อเพลิง ชนิดให้กำลังไฟฟ้า ต่ำ  - เชื้อเพลิงที่ใช้ใน เซลล์เชื้อเพลิงมี ความซับซ้อน
ข้อดี	- เซลล์เชื้อเพลิงชนิด นี้ให้กำลังไฟฟ้าที่สูง  - ตัวเก็บประจุที่ สามารถเก็บประจุได้ ในปริมาณมาก และ จ่ายพลังงานออกมา ได้ในระยะเวลาสั้น	- โครงสร้างเซลล์ เชื้อเพลิงไม่ซับซ้อน  - ไม่มีปัญหาของการ รั่วไหลของอิเล็กโทร ไลต์	- ให้ประสิทธิภาพ การทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงที่สูง เมื่อเทียบกับ แบตเตอรี่ทุติยภูมิ  - มีความสามารถ ในการเกิดปฏิกิริยา ย้อนกลับสูง	- ต้นทุนที่ต่ำ  - ไม่จำเป็นต้องมี เมมเบรนเลือกผ่าน ของสารถ่ายโอน ประจุ  - สามารถทำงานได้ ทั้งภาวะที่เป็นกรด และเบสได้

### 2.3.1 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ [18]

องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนสำคัญได้แก่ ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (Membrane electrode assembly, MEA) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าหรือแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (Bipolar plate, BPP) และวัสดุกันรั่วปะเก็น (Gasket) แสดงได้ดังภาพที่ 2.7 โดยที่ชั้นของขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 3 ส่วนสำคัญ คือ เมมเบรน (Membrane) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) และชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas Diffusion layer, GDL)



ภาพที่ 2.7 ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ [18]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

#### 2.3.1.1 ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ [10, 19]

ขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอเป็นขั้วไฟฟ้าที่ประกอบไปด้วยชั้นของเมมเบรน ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา และ ชั้นของการแพร่ของแก๊ส โดยแต่ละชั้นมีหน้าที่และสมบัติดังนี้

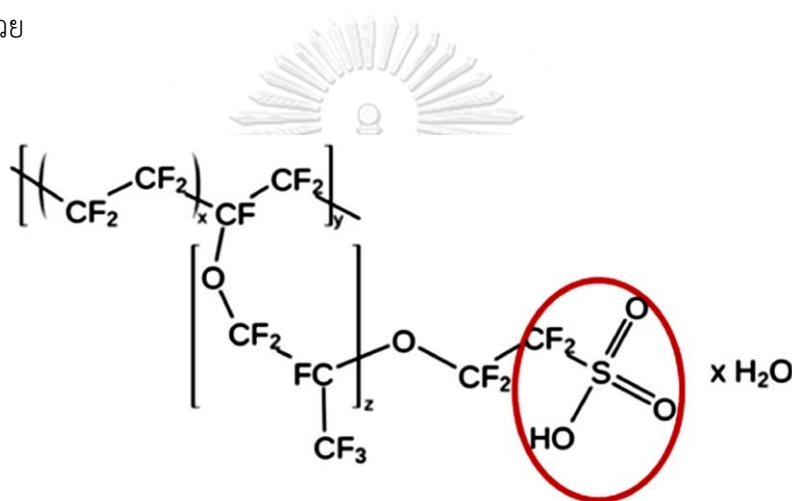
##### - เมมเบรน (Membrane)

เมมเบรนเป็นสารพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่ในการส่งผ่านโปรตอนที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด โดยเมมเบรนที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงนี้จะแสดงสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในระบบจะไม่สามารถเคลื่อนที่

ผ่านไปได้ และนอกจากนี้เมมเบรนยังทำหน้าที่ในการป้องกันไม่ให้โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนและโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนทำปฏิกิริยากันได้โดยตรง สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้เมมเบรนที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานต้องมีคุณสมบัติดังนี้ จะต้องมีความหนา ไอออนและความแข็งแรงเชิงกลสูง ทนทานต่อความร้อนและสารเคมี เป็นฉนวนทางไฟฟ้า มีสมบัติขวางกั้น (Barrier property) ที่ดี มีมวลโมเลกุลสูงหรือเป็นพอลิเมอร์สายยาวเพราะจะทำให้ละลายน้ำได้ยาก ยอมให้น้ำแพร่ผ่านได้ดี มีความสามารถในการดูดซับน้ำในปริมาณที่พอเหมาะ คือ เมมเบรนต้องสามารถดูดซับน้ำไว้ภายในได้ เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงมีปริมาณน้ำภายใน เมมเบรนจะต้องสามารถคายน้ำออกมาได้ ในทางตรงกันข้ามเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงมีปริมาณน้ำภายในมาก เมมเบรนจะต้องสามารถดูดซับน้ำไว้ได้ เมมเบรนจะต้องมีขนาดรูปร่างที่แน่นอนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น และพื้นผิวหน้าของเมมเบรนจะต้องมีลักษณะที่เรียบและบาง เพื่อให้พื้นที่ผิวสัมผัสของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างขั้วไฟฟ้ากับพื้นที่ผิวของเมมเบรนใกล้ชิดกันมากขึ้น [20]

ปัจจุบันเมมเบรนที่นิยมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ คือ เปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิคพีนิกเมมเบอร์รี่ (Fluorosulfonic membrane) หรือมีชื่อเรียกเชิงพาณิชย์ว่า เนฟิออน (Nafion) เป็น พอลิเมอร์ที่ได้จากการผสมระหว่างพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) หรือ เทฟลอน (Teflon) กับหมู่ซัลโฟนิค (Sulfonic group) โครงสร้างจะแสดงได้ดังภาพที่ 2.8 โดยที่ส่วนของเทฟลอนจะเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) และส่วนของหมู่ซัลโฟนิคจะเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) กล่าวคือเมื่อภายในเซลล์เชื้อเพลิงอยู่ในสถานะที่เป็นน้ำ หมู่ซัลโฟนิคซึ่งมีความชอบน้ำจะทำการดูดซับน้ำเข้าสู่เมมเบรน จากนั้นเมื่อพันธะระหว่างหมู่ซัลโฟนิคกับไฮโดรเจนอะตอมหรือโปรตอนอ่อนตัวลง โปรตอนจะถูกปลดปล่อยออกมาและส่งผ่านโปรตอนไปยังอีกตำแหน่งหนึ่งได้ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำเนฟิออนมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ก็พบปัญหาที่เกิดขึ้นหลายอย่าง เช่น เมมเบรนมีความเปราะบาง การส่งผ่านโปรตอนผ่านเมมเบรนต่ำ และละลายได้ง่ายในแอลกอฮอล์ Jung และคณะ [21] ได้ทำการปรับปรุงเนฟิออนโดยใช้ไดเมทิลอะซีตาไมด์ (Dimethylacetamide, DMA) เป็นตัวทำละลาย และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับเนฟิออนที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงก็พบว่าเนฟิออนที่ทำการปรับด้วย DMA สามารถลดการละลายในเมทานอลลงได้ เพิ่มประสิทธิภาพการนำโปรตอนที่สูงขึ้น และสามารถดูดซับน้ำได้ดีกว่าเนฟิออนปกติ และเมื่อนำมาใช้กับตัวเซลล์เชื้อเพลิงก็

พบว่า เนฟิออนที่ทำการปรับปรุงทำให้เสถียรภาพการทำงานของตัวเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น แต่ในขณะเดียวกันก็ยังคงพบปัญหาการท่วมของน้ำในตัวเซลล์เชื้อเพลิงทางด้านฝั่งรีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูง เนื่องจากเนฟิออนยังคงมีส่วนที่ไม่ชอบน้ำในอัตราส่วนที่สูงกว่าส่วนที่ชอบน้ำ ดังนั้นการแก้ปัญหาในจุดนี้ก็เป็นสิ่งสำคัญ Chen และคณะ [22] ได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรนแบบใหม่ โดยวิธีไพโรไลซิสเนฟิออน (Nafion pyrolysis) ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไนโตรเจน ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานทั้งในระบบเซลล์เชื้อเพลิงและระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าดีขึ้น และเมมเบรนที่ถูกพัฒนาขึ้นมาใหม่ก็สามารถดูดซับน้ำได้มากขึ้นอีกด้วย

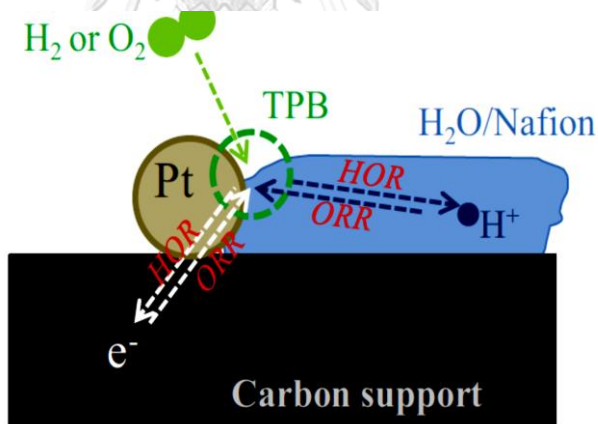


ภาพที่ 2.8 โครงสร้างของเนฟิออน [19]

- ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer)

ตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นส่วนสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ คือ แพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/C) ผสมกับเทพลอนไนโอโซโพรพาพอล โดยปกติชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบนชั้นการแพร่ของแก๊ส หรือ ชั้นของเมมเบรนอย่างใดอย่างหนึ่งเพื่อให้ชั้นของของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าใกล้กับบริเวณที่เกิดปฏิกิริยามากที่สุด จากงานวิจัยของ Thanaslip และคณะ [23] พบว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนชั้นของเมมเบรนจะให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบนชั้นของการแพร่ของแก๊ส เนื่องจากการสัมผัสที่ดีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและเมมเบรน นอกจากการเคลือบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยังส่งผลต่อ

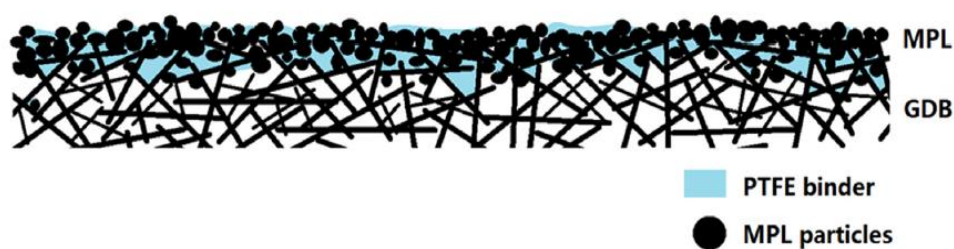
ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาดูด้วยเช่นกัน เนื่องจากเมื่อชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามาก พื้นที่ผิวที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาก็จะลดน้อยลงส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ดังนั้น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ควรจะต้องได้รับการพัฒนา โดย Zhigang และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาการลดปริมาณการใช้ของแพลทินัม โดยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา 2 หน้าที่ โดยการนำแพลทินัมมาผสมกับอิริเดียมออกไซด์ ( $\text{IrO}_4$ ) จากผลการศึกษาพบว่าสามารถลดการใช้ปริมาณของแพลทินัมลงเหลือ 0.3 ถึง 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยปกติถ้าใช้แพลทินัมอย่างเดียวจะใช้ปริมาณของแพลทินัมถึง 28 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร [25] นอกจากนี้ยังมีการใช้ตัวรอง (Support) เช่น ตัวรองรับคาร์บอน เพื่อเพิ่มการกระจายตัวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลงไปด้วย อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะเกิดได้เร็วมากขึ้น เนื่องจากบริเวณสามเฟส (Three phase boundary region) ได้แก่ แก๊สเชื้อเพลิง เมมเบรน และตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกันได้ดียิ่งขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.9 [26]



ภาพที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยาบนบริเวณสามเฟส [26]

## - ชั้นแพร่แก๊ส (Gas Diffusion Layer, GDL)

ชั้นการแพร่ของแก๊สเป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Flow field plate หรือ bipolar plate) ทำหน้าที่ในการแพร่กระจายแก๊สเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นไปยังขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติชั้นการแพร่ของแก๊สจะประกอบไปด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ส่วนชั้นการแพร่ของแก๊สที่มีพื้นผิวบางและมีรูพรุน เรียกว่า Gas diffusion backing (GDB) โดยที่ GDB จะทำหน้าที่เป็นตัวรองรับและช่องทางการไหลของแก๊สไปยังอิเล็กโทรด อีกส่วนหนึ่งคือ ส่วนชั้นการแพร่ของแก๊สที่มีรูพรุนอีกชั้นหนึ่งเคลือบอยู่บนชั้น GDB เรียกว่า Microporous layer (MPL) ซึ่ง MPL จะทำหน้าที่เป็นช่องทางการไหลของน้ำเพื่อกำจัดออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ดังแสดงดังภาพ 2.10



ภาพที่ 2.10 โครงสร้างชั้นการแพร่ของแก๊ส [10]

นอกจากนี้ชั้นการแพร่ของแก๊สยังเป็นช่องทางในการนำอิเล็กตรอนไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายในตัวเซลล์เชื้อเพลิง และยังสามารถส่งผ่านความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไปยังช่องทางการไหลของแก๊สเพื่อกำจัดออกจากตัวเซลล์เชื้อเพลิง และยังใช้เป็นตัวรองรับเพื่อป้องกันการซ้อนทับระหว่างชั้นเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าอีกด้วย โดยปกติชั้นการแพร่ของแก๊สสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบผันกลับได้จะใช้เป็นผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าสูง ราคาถูก และมีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน แต่อย่างไรก็ตามในขั้นตอนการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าจะทำให้ผ้าคาร์บอนถูกออกซิไดซ์อย่างรวดเร็ว ส่งผลต่อความสมดุลระหว่างส่วนที่ชอบน้ำ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ถ้าชั้นการแพร่ของแก๊สมีส่วนที่ชอบน้ำมากกว่าจะทำให้เกิดการท่วมของน้ำบริเวณขั้วไฟฟ้าส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน แต่ถ้าส่วนที่ไม่ชอบน้ำมีมากกว่าจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแห้งจนเกินไป ทำให้การถ่ายโอนสารตั้งต้นไปยังขั้วไฟฟ้าเกิดได้ไม่ดี ต่อมาได้มีการนำวัสดุไทเทเนียมใช้แทนผ้าคาร์บอน เนื่องจากมีสภาพการนำไฟฟ้า

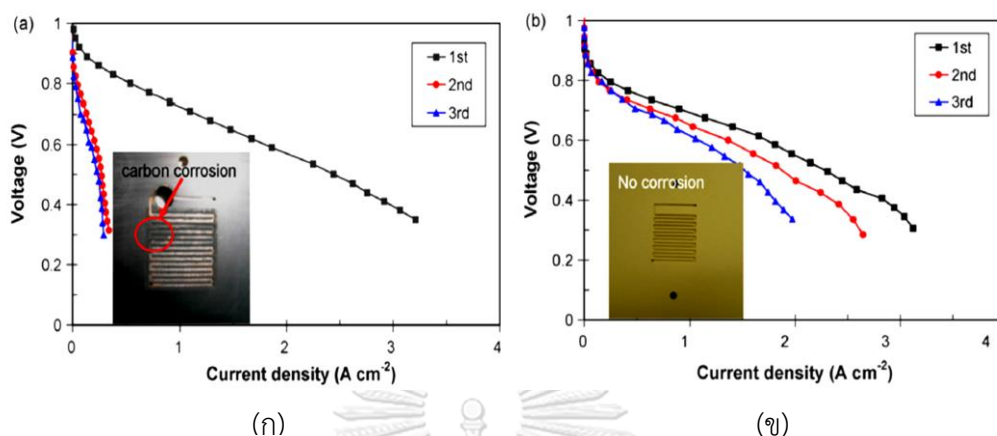
สูง และทนทานต่อการกัดกร่อนแม้จะอยู่ในภาวะการใช้งานที่ศักย์ไฟฟ้าสูงหรือภาวะที่มีความเป็นกรดสูง [27] แม้ว่าชั้นการแพร่ของแก๊สที่ทำจากวัสดุไทเทเนียมจะมีความทนทานต่อการกัดกร่อนที่ศักย์ไฟฟ้าสูง แต่ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงจะทำให้พื้นผิวของวัสดุไทเทเนียมมีการสร้างออกไซด์เกิดขึ้น ซึ่งออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้จะส่งผลทำให้สภาพการนำไฟฟ้าของเซลล์ต่ำลง เนื่องจากความต้านทานในเซลล์สูงขึ้น และนอกจากนี้วัสดุไทเทเนียมยังมีราคาที่สูง และยากที่จะทำให้วัสดุชนิดนี้มีความบางและเบา [28] ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาชั้นการแพร่ของแก๊สที่ทำจากผ้าคาร์บอนด้วยการเคลือบชั้น MPL ด้วยสารป้องกันการกัดกร่อน เพื่อลดการกัดกร่อนและยังเพิ่มเสถียรภาพในการใช้งานให้มากขึ้นอีกด้วย [29]

### 2.3.1.2 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Bipolar plate, BPP) [10, 30]

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า หรือแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส เป็นแผ่นที่ทำหน้าที่ในการกระจายตัวของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนให้เข้าสู่ขั้วไฟฟ้า และทำหน้าที่ในการกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาและช่วยระบายความร้อนออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ในปัจจุบันแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง PEM มักทำจากแกรไฟต์ (Graphite) เนื่องจากมีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง ทนทานต่อการกัดกร่อน และมีความไม่ชอบน้ำ ทำให้สามารถลดการอุดตันของน้ำที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึงแก๊สเชื้อเพลิงไม่สามารถซึมผ่านถึงกันได้ แต่อย่างไรก็ตามการใช้แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ทำจากแกรไฟต์ในสถานะที่ศักย์ไฟฟ้าสูงหรือในกระบวนการการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าตัวแกรไฟต์จะเกิดการกัดกร่อนได้ง่าย ดังแสดงในภาพ 2.11 (ก) ส่งผลให้การนำไฟฟ้าของตัวแผ่นสะสมไฟฟ้าลดลง เนื่องจากการสัมผัสระหว่างแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า กับขั้วไฟฟ้าลดลง และนอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มสมบัติการชอบน้ำของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ความสามารถในการถ่ายโอนมวลลดลง (Mass transport) ลดลงและความต้านทานภายในเซลล์ (Ohmic resistance) มากขึ้น ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาแผ่นสะสมไฟฟ้าที่ทำจากแกรไฟต์ โดยการเปลี่ยนมาใช้สารพอลิเมอร์ที่ผสมกับแกรไฟต์เพื่อปรับปรุงเสถียรภาพ แต่จากการใช้งานพบว่า การใช้สารพอลิเมอร์มาเคลือบทำให้ประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าลดลง ในเวลาต่อมาจึงได้เปลี่ยนมาใช้วัสดุที่ทำจากโลหะ อาทิเช่น วัสดุไทเทเนียม อะลูมิเนียม สแตนเลส นิกเกิล หรือ ทองแดงเป็นต้น วัสดุไทเทเนียมเป็นโลหะที่นิยม



นำมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ เนื่องจากทนทานต่อการกัดกร่อนและน้ำหนักเบา ดังแสดงในภาพ 2.11 (ข)

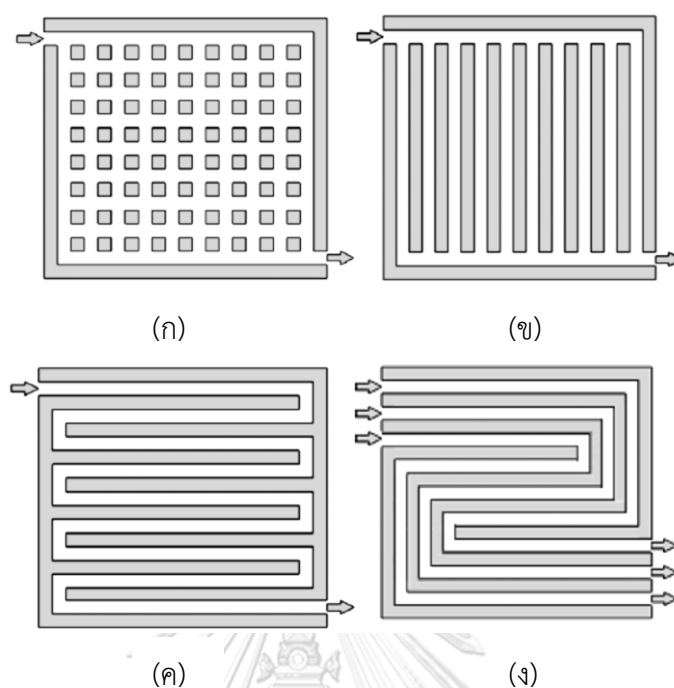


ภาพที่ 2.11 ความเสถียรภาพของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าหรือผ่านช่องทางการไหลของแก๊สหลังจากการทำงานที่ศักย์ไฟฟ้า 2 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ก) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ทำจากแกรไฟต์ และ (ข) แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ทำจากวัสดุไทเทเนียมที่เคลือบด้วยทอง [30]

นอกจากนี้การจัดเรียงตัวของแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สก็เป็นสิ่งสำคัญในการช่วยลดการสะสมของน้ำที่เกิดขึ้นภายในตัวเซลล์ และสามารถเพิ่มการกระจายตัวของสารเชื้อเพลิงบนชั้นการแพร่ของแก๊สได้ดียิ่งขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น โดยลักษณะของแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้มีทั้งหมด 3 แบบ คือ [31]

- (1) การจัดเรียงตัวของแผ่นช่องทางการไหลแบบไม่มีช่องทางการไหล (Pin type) แสดงดังภาพที่ 2.12 (ก) แผ่นช่องทางการไหลในลักษณะนี้จะเป็นการออกแบบให้ตัวแผ่นมีลักษณะเป็นรอยบุ๋มหรือเป็นช่องในรูปร่างต่างๆ เช่น รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสหรือรูปวงกลม เป็นต้น ซึ่งการใช้แผ่นช่องทางการไหลในลักษณะนี้จะช่วยลดแรงดันลด (Pressure drop) ของเชื้อเพลิง และใช้งานได้ดีในภาวะที่กระแสไฟฟ้าจำกัด แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำแผ่นช่องทางการไหลชนิดนี้มาใช้งานในภาวะที่กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น แก๊สเชื้อเพลิงจะเกิดการไหลและมารวมตัวอยู่บริเวณจุดกึ่งกลางของเซลล์ทำให้เกิดบริเวณที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้

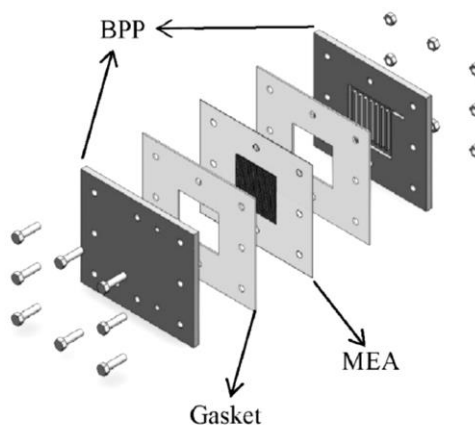
- (2) การจัดเรียงตัวของแผ่นช่องการไหลของแก๊สแบบช่องขนานตรง (Straight and Parallel channel type) แสดงดังภาพที่ 2.12 (ข) แผ่นช่องทางการไหลในลักษณะนี้คือการนำแผ่นช่องทางการไหลแบบทางตรงมาต่อกันแบบขนานทำให้มีแก๊สไหลผ่านในทุกช่องทางการไหล ส่งผลให้ความดันลดของระบบลดลง เนื่องจากความแตกต่างระหว่างความดันของแก๊สขาเข้าและขาออกเท่ากัน แต่การจัดเรียงตัวของแผ่นช่องการไหลในลักษณะนี้ทำให้การกำจัดน้ำออกจากตัวเซลล์ทำได้ยากเนื่องจากไม่มีช่องทางการไหลในการกำจัดน้ำออกจากตัวเซลล์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง
- (3) การจัดเรียงตัวของแผ่นช่องการไหลของแก๊สแบบเซอร์เพนทีน (Serpentine channel type) แสดงดังภาพที่ 2.12 (ค) และ (ง) แผ่นช่องทางการไหลชนิดนี้พัฒนามาจากแผ่นช่องทางการไหลแบบตรง (Straight channels) โดยจะสามารถเพิ่มการกระจายตัวของความดันภายในเซลล์ทำให้สามารถผลัดดันน้ำออกจากเซลล์ได้ดียิ่งขึ้น ในภาพที่ 2.12 (ค) เป็นช่องทางการไหลของแก๊สแบบเซอร์เพนทีนชนิดเดี่ยว (Single serpentine channel) จะเห็นได้ว่าช่องทางการไหลในลักษณะนี้จะทำให้แก๊สสามารถไหลไปได้ในทิศทางเดียวกันได้ทำให้การลำเลียงของแก๊สเชื้อเพลิงดีขึ้น นอกจากนี้ความดันจากการไหลของเชื้อเพลิงสามารถที่จะกำจัดน้ำออกจากเซลล์เชื้อเพลิงได้เช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามการกำจัดน้ำในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงทำให้ประสิทธิภาพของแผ่นช่องทางการไหลชนิดนี้ลดลงเนื่องจากเกิดความเสียหายต่อแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาแผ่นช่องทางการไหลชนิดนี้เป็นแบบชนิดหลายช่องทาง (Several continuous serpentine channel) แสดงในภาพ 2.12 (ง) โดยเพิ่มช่องทางการไหลของแก๊สเชื้อเพลิงขาเข้า และเพิ่มช่องทางการไหลของแก๊สช่องทางขาออกให้มากขึ้นเพื่อใช้ในการควบคุมการเกิดความดันลดของระบบ นอกจากนี้ยังสามารถช่วยลดการเกิดพื้นที่ในบริเวณที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วย



ภาพที่ 2.12 การจัดเรียงตัวของแผ่นช่องทางการไหลของแก๊ส (ก) แผ่นช่องทางการไหลแบบไม่มีช่องทางการไหล (ข) แผ่นช่องทางการไหลแบบช่องขนานตรง (ค) แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนทีนชนิดเดี่ยว และ (ง) แผ่นช่องทางการไหลแบบเซอร์เพนทีนชนิดต่อเนื่อง [31]

### 2.3.1.3 วัสดุกันรั่วปะเก็น [32]

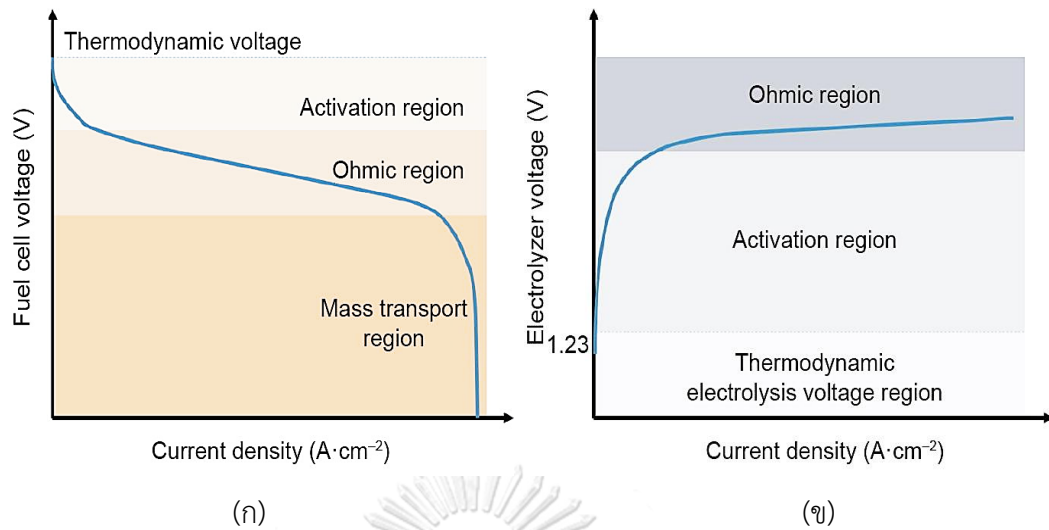
วัสดุกันรั่วปะเก็น เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เพื่อป้องกันการผสมกันระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น โดยปะเก็นจะกั้นระหว่างแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สและชั้นขั้วไฟฟ้าประกอบเมมเบรน แสดงได้ดังภาพที่ 2.13 สมบัติของปะเก็นที่เหมาะสมที่จะใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง คือ ทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมี ทนทานต่อการกระแทก ทนทานต่อความเค้น และเป็นฉนวนไฟฟ้า โดยที่ปะเก็นส่วนใหญ่จะทำจากสารจำพวกพอลิเมอร์หรือซิลิโคน



ภาพที่ 2.13 ตำแหน่งของวัสดุกันรั่วปะเก็น [32]

#### 2.4 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ [20, 33, 34]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ประกอบไปด้วยกัน 2 ระบบ คือ ระบบของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell system) และระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า (Water electrolysis system) เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานอยู่ในระบบของเซลล์เชื้อเพลิง สารตั้งต้นที่ใช้คือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันเพื่อได้ผลิตภัณฑ์คือ น้ำ และพลังงานไฟฟ้า ซึ่งปริมาณพลังงานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนั้นและสารตั้งต้นที่ใช้ โดยสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ในทางทฤษฎีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้ที่จะมีค่าเท่ากับ 1.23 โวลต์ แต่ในความเป็นจริงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าที่ต่ำกว่า เนื่องจากการเกิดโพลาไรเซชัน (Polarization) ของขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าภายในระบบ พลังงานที่ได้จึงมีปริมาณที่ลดลง โดยโพลาไรเซชันเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะการทำงานหนึ่งๆ โดยจะนำมาใช้ในการอธิบายถึงประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง



ภาพที่ 2.14 กราฟโพลาริเซชันการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ของทั้ง 2 ระบบ (ก) ระบบเซลล์เชื้อเพลิง และ (ข) ระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า [35]

ภาพที่ 2.14 แสดงถึงลักษณะของกราฟโพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนของทั้ง 2 ระบบ คือ ระบบเซลล์เชื้อเพลิงและระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า [35] โดยโพลาริเซชันที่ทำให้เกิดการสูญเสียของศักย์ไฟฟ้าในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงจะอยู่ในรูปของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential,  $\eta$ ) ซึ่งศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน คือผลต่างระหว่างศักย์ไฟฟ้าของระบบที่ได้จริง ( $E$ ) กับศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะสมดุล (Equilibrium potential,  $E_{eq}$ ) แสดงดังสมการที่ (2.7) ดังนี้

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.7)$$

โดยศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงจะอยู่ในรูปของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากการสูญเสียเนื่องจากการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรน (Fuel crossover) ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากการสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา (Activation polarization losses,  $\eta_a$ ) ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากการสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (Ohmic losses,  $\eta_o$ ) และศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากการสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้นหรือการถ่ายโอนมวลสาร (Concentration or mass transfer polarization losses,  $\eta_{conc}$ ) ดังแสดงในภาพที่ 2.14 (ก)

#### 2.4.1 การสูญเสียเนื่องจากการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรน

การสูญเสียเนื่องจากการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรนเกิดจากการที่เมมเบรนทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายในเซลล์เชื้อเพลิง ยอมให้อิเล็กตรอนและแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนแพร่ผ่านจากช่องทางฝั่งแอโนดไปยังช่องทางฝั่งแคโทดซึ่งเป็นบริเวณที่มีแก๊สออกซิเจนอยู่ได้ หลังจากนั้นแก๊สไฮโดรเจนที่แพร่ผ่านจะทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนภายในเซลล์ จึงทำให้เกิดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง กล่าวคือเมื่อกระแสไฟฟ้าภายในเซลล์มากขึ้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงก็จะค่าลดลงมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนและการเกิดกระแสไฟฟ้าภายในเซลล์มีค่าที่น้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณการใช้ของแก๊สไฮโดรเจน และการสูญเสียดังกล่าวจะมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูง โดยจะสามารถช่วยลดการสัมผัสกันระหว่างแก๊สไฮโดรเจน ขั้วไฟฟ้าและเมมเบรน

#### 2.4.2 การสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา

การสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในช่วงของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าไม่เกิน 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรหรือที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่ำ ในช่วงแรกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้าจึงทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของระบบเกิดขึ้น จึงเป็นเหตุให้เกิดการสูญเสียของพลังงานทำให้ศักย์ไฟฟ้าของระบบที่ได้มีค่าลดลง โดยตัวแปรที่มีความสำคัญต่อการเกิดการสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา คือ สัมประสิทธิ์ของการถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยา (Charge transfer coefficient,  $\alpha$ ) และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current densities,  $i_0$ ) กล่าวคือ จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่มีค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายโอนประจุ และค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าสูงทำให้ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของระบบมีค่าน้อย การสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงก็จะลดลง โดยนิยามของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยา คือ ปริมาณของศักย์ไฟฟ้าที่ใส่เข้าเพื่อช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็นฝั่งแอโนดที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Charge transfer coefficient,

$\alpha_{ox}$ ) และฝั่งแคโทดที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Charge transfer coefficient,  $\alpha_{red}$ ) จากทฤษฎีกล่าว ว่าผลรวมของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุฝั่งแอโนดและแคโทดมีค่าเท่ากับ 1

$$\alpha_{ox} + \alpha_{red} = 1 \quad (2.8)$$

ต่อมานิยามของค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน คือ ค่าความหนาแน่นของ กระแสไฟฟ้าที่ได้จากสภาวะสมดุล (Equilibrium state) ซึ่งเป็นสภาวะที่ค่าความหนาแน่นของ กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่าเท่ากับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจาก ปฏิกิริยารีดักชัน โดยสมการ Butler-Volmer เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น ของกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าแสดงดังสมการที่ (2.9) ดังนี้

$$i = i^0 \left\{ \exp\left(-\frac{\alpha_{red}nF}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{ox}nF}{RT} \eta_a\right) \right\} \quad (2.9)$$

เมื่อค่า  $i$  คือ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร);  $i_0$  คือ ค่าความ หนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สภาวะสมดุล (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร);  $\alpha_{ox}$  และ  $\alpha_{red}$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันตามลำดับ;  $n$  คือ จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา;  $F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ เท่ากับ 96485 (คูลอมบ์ต่อโมล);  $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส เท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลเคลวิน);  $T$  คือ อุณหภูมิ สัมบูรณ์ของปฏิกิริยา (เคลวิน);  $\eta_a$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา (โวลต์) โดยจากความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า จาก สมการ Butler-Volmer สามารถเขียนสมการให้อยู่ในรูปของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของปฏิกิริยา ออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันในสมการที่ (2.10) และ (2.11) ตามลำดับดังนี้

$$\text{ปฏิกิริยาออกซิเดชัน} \quad \eta_{a,ox} = -\frac{2.303RT}{\alpha_{ox}nF} \log(i_{ox}^0) + \frac{2.303RT}{\alpha_{ox}nF} \log(i_{ox}) \quad (2.10)$$

$$\text{ปฏิกิริยารีดักชัน} \quad \eta_{a,red} = \frac{2.303RT}{\alpha_{red}nF} \log(i_{red}^0) - \frac{2.303RT}{\alpha_{red}nF} \log(i_{red}) \quad (2.11)$$

และเมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของทั้ง 2 ฝั่งมาเขียนกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน และลอการิทึม ฐานสิบของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจะได้กราฟที่มีลักษณะคล้ายปีกนก หรือเรียกว่า กราฟทา เฟล (Tafel plot) แสดงในภาพที่ 2.15 ซึ่งกราฟทาเฟลจะประกอบด้วยกราฟเส้นตรงที่เกิดจากความ หนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันและเส้นตรงที่เกิดจากความหนาแน่นของ

กระแสไฟฟ้าที่ได้จากปฏิกิริยารีดักชัน โดยทั้ง 2 เส้นจะมาบรรจบกันตรงบริเวณค่าศักย์ไฟฟ้าค่าใด ค่าหนึ่ง ซึ่งเรียกศักย์ไฟฟ้าตรงบริเวณนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะสมดุล (Equilibrium potential,  $E_{eq}$ ) โดยจากกราฟทาเฟลที่ได้สามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยนและค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนของประจุ โดยจากความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรงระหว่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน และลอการิทึมฐานสิบ ของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแสดงในสมการที่ (2.12) ดังนี้

$$\eta = a + b \log(i) \quad (2.12)$$

จะได้ว่าค่าความชันของกราฟ คือ  $b$  เรียกว่าความชันทาเฟล (Tafel slope) ซึ่งค่าความชันทาเฟลจะเป็นตัวแปรที่ใช้ในการบ่งบอกถึงปริมาณของศักย์ไฟฟ้าหรือพลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยากว่าคือ ถ้าปฏิกิริยาที่มีค่าความชันทาเฟลมาก แสดงว่าจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาต่ำ ซึ่งค่าความชันทาเฟลของปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันสามารถหาได้จากสมการที่ (2.13) และ (2.14) ดังนี้

$$\text{ปฏิกิริยาออกซิเดชัน} \quad b = \frac{2.303RT}{\alpha_{ox}nF} \quad (2.13)$$

$$\text{ปฏิกิริยารีดักชัน} \quad b = -\frac{2.303RT}{\alpha_{red}nF} \quad (2.14)$$

นอกจากนี้ในส่วนของจุดตัดแกน  $y$  แสดงในค่าของ  $a$  สามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันแสดงในสมการที่ (2.15) และ (2.16) ดังนี้

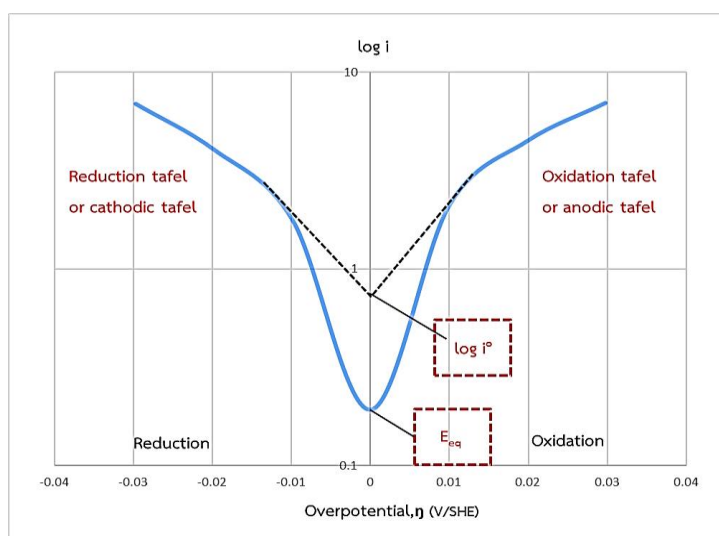
$$\text{ปฏิกิริยาออกซิเดชัน} \quad a = -\frac{2.303RT}{\alpha_{ox}nF} \log(i_0) \quad (2.15)$$

$$\text{ปฏิกิริยารีดักชัน} \quad a = \frac{2.303RT}{\alpha_{red}nF} \log(i_0) \quad (2.16)$$

ดังนั้นจากความสัมพันธ์ดังกล่าวพบว่า ค่าความชันทาเฟลจะแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน กล่าวคือ ถ้าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาใดที่มีค่าความชันทาเฟลมาก ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนก็จะน้อย แสดงว่าปฏิกิริยานั้นมีจลนพลศาสตร์ที่ต่ำ แต่



จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาใดที่มีค่าความชันทาเฟลน้อย ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยนมากแสดงว่าปฏิกิริยานั้นมีจลนพลศาสตร์ที่สูง ดังนั้นวิธีในการลดปัญหาการสูญเสียของ ศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากโพลาริเซชันของปฏิกิริยา คือการลดค่าความชันทาเฟล และเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ การถ่ายโอนประจุ และค่าความหนาแน่นของกระแสแลกเปลี่ยนให้มากขึ้น เพื่อให้ปฏิกิริยานั้นมี จลนพลศาสตร์ที่สูงขึ้น ซึ่งวิธีในการแก้ไขปัญหานั้นสามารถทำได้หลากหลายวิธีเช่น การเพิ่มอุณหภูมิหรือ ความดันให้กับเซลล์เชื้อเพลิง การเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สเชื้อเพลิงหรือการใช้แก๊สที่มีความบริสุทธิ์ รวมถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.15 กราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมร้อยละ 20 บนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน (Hydrogen redox reaction)

CHULALONGKORN UNIVERSITY

### 2.4.3 การสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า

การสูญเสียของพลังงานหรือศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า การสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของโอห์มมิก (Ohmic polarization) จะเกิดขึ้นในช่วงที่ค่าความ หนาแน่นของกระแสไฟฟ้าอยู่ในช่วงกลาง ซึ่งการลดลงของศักย์ไฟฟ้านั้นจะลดลงในลักษณะของ เส้นตรง โดยสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดการสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า คือ ความต้านทานที่ เกิดขึ้นจากการเคลื่อนของโปรตอนผ่านเมมเบรน และการเคลื่อนของอิเล็กตรอนผ่านขั้วไฟฟ้า รวมถึงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านแผ่นช่องทางไหลของแก๊ส แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า สายไฟฟ้า เป็นต้น ตัวแปรที่มีความสำคัญต่อการสูญเสียเนื่องจากความต้านทานของไฟฟ้าคือ ค่า

สัมประสิทธิ์การถ่ายโปรตอน (Protonic conduction coefficient) และค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานที่ผิวหน้าสัมผัส (Contact resistivity) โดยการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าประเภทนี้สามารถคำนวณตามกฎของโอห์ม (Ohm's law) ในสมการ (2.17) คือ

$$\eta_{\text{ohm}} = iR_i \quad (2.17)$$

เมื่อ  $\eta_{\text{ohm}}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินโอห์มมิก (โวลต์) และ  $R_i$  คือความต้านทานรวมของเซลล์ ซึ่งได้แก่ ความต้านทานการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ( $R_{i,e}$ ); ความต้านทานการถ่ายโอนโปรตอน ( $R_{i,p}$ ) และความต้านทานที่ผิวสัมผัสหน้าสัมผัส ( $R_{i,c}$ )

#### 2.4.4 การสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น

การสูญเสียพลังงานหรือศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้นจะเกิดในช่วงที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูง ทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นบริเวณขั้วไฟฟ้าลดลงอย่างรวดเร็วส่งผลให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นบริเวณขั้วไฟฟ้าและบริเวณอิเล็กโทรไลต์จึงทำให้เกิดการสูญเสียเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น นอกจากนี้ น้ำที่เกิดขึ้นตรงบริเวณขั้วแคโทดก็ยังเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้เกิดการสูญเสียของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ เนื่องจากการท่วมของน้ำตรงบริเวณขั้วไฟฟ้าจะไปอุดตันเส้นทางการไหลของเซลล์เชื้อเพลิงไปยังขั้วไฟฟ้าทำให้ประสิทธิภาพของตัวเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ซึ่งลักษณะการลดลงของศักย์ไฟฟ้าชนิดนี้จะลดลงอย่างรวดเร็วขึ้นกับปริมาณของสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไป โดยที่เมื่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วมาก สารตั้งต้นจะถูกใช้อย่างรวดเร็วทำให้ความเข้มข้นตรงบริเวณขั้วไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศูนย์ ทำให้เกิดความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่มีค่าสูงสุดเรียกความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ภาวะนี้ว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current densities,  $i_L$ ) ซึ่งตัวแปรที่มีความสำคัญต่อการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากโพลาริเซชันของความเข้มข้น คือ ปริมาณของน้ำที่ ซึ่งสมการที่ใช้ในการคำนวณหาความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากโพลาริเซชันของความเข้มข้นคือ สมการของเนินสต์ (Nernst's equation) แสดงในสมการที่ (2.18) ดังนี้

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.18)$$

เมื่อ  $\eta_{\text{conc}}$  คือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้น (โวลต์); R คือค่าคงที่ของแก๊ส เท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลเคลวิน); T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ของปฏิกิริยา (เคลวิน); n คือ จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา; F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ เท่ากับ 96485 (คูลอมบ์ต่อโมล); i คือ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร);  $i_L$  คือ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจำกัด (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งการลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของความเข้มข้นคือ การสร้างระบบการจัดการน้ำที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อป้องกันการท่วมของน้ำที่ขั้วแคโทดและรักษาความชื้นในระบบเซลล์เชื้อเพลิง การป้อนของแก๊สเชื้อเพลิงในปริมาณที่เพียงพอต่อการใช้งาน เป็นต้น

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลงจากค่าตามทฤษฎี ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าสุทธิ ( $E_{\text{cell}}$ ) ของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งทางด้านแอโนดและแคโทดสามารถเขียนได้ในสมการที่ (2.19) ดังต่อไปนี้

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_a - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_c - \eta_{\text{ohm}} \quad (2.19)$$

แต่ในทางกลับกันเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานอยู่ในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า ลักษณะของกราฟโพลาไรเซชันจะแตกต่างกันไปจากในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงในภาพที่ 2.14 (ข) เนื่องจากระบบการทำงานของทั้ง 2 ระบบทำงานแตกต่างกัน ในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงทำงานเพื่อให้ได้พลังงานและน้ำ แต่ในระบบแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าทำงานเพื่อนำพลังงานที่ได้มาทำการแยกน้ำเพื่อให้กลับไปเป็นสารตั้งต้น ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าสุทธิของเซลล์เชื้อเพลิงระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าจะมีค่าสูงกว่าค่าทฤษฎี คือ 1.23 โวลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เนื่องจากต้องใช้พลังงานจำนวนมากในการแยกน้ำให้กลายเป็นสารตั้งต้น ซึ่งสมการศักย์ไฟฟ้าสุทธิของเซลล์เชื้อเพลิงในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า สามารถเขียนได้ในสมการที่ (2.20) ดังนี้

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} + (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_a + (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_c + \eta_{\text{ohm}} \quad (2.20)$$

แต่สำหรับในระบบการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าในช่วงความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูง จะมีการเกิดขึ้นของฟองแก๊สจะส่งผลให้ความต้านทานของระบบมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของไอออนไปยังบริเวณของขั้วไฟฟ้าทำได้ยากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยลง และนอกจากนี้ในระหว่างที่ปฏิกิริยากำลังดำเนินไปสารตั้งต้น คือน้ำก็จะถูกใช้ไปอย่างรวดเร็ว ทำให้ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์สูงขึ้น ส่งผลให้ความหนืดมากขึ้น ความต้านทานของระบบก็จะสูงขึ้น เพื่อลดความต้านทานที่เกิดขึ้นนี้ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาควรจะทำกรเติมน้ำเข้าสู่ระบบอย่างต่อเนื่อง และระบบควรเป็นระบบหมุนอย่างสมบูรณ์เพื่อลดปัญหาฟองแก๊สที่เกิดขึ้นบดบังขั้วไฟฟ้า และลดปัญหาความต่างของความเข้มข้นในสารอิเล็กโทรไลต์

ในหัวข้อต่อไปจะทำการกล่าวถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจนทั้งในระบบของการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้าได้แก่ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ และปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ และในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน

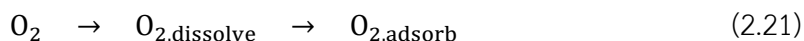
## 2.5 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้

### 2.5.1 ปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน และปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สออกซิเจน หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ

#### 2.5.1.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน

กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนเป็นกลไกที่มีความซับซ้อน เนื่องจากเกิดขึ้นได้หลายปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของขั้วไฟฟ้า และชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ โดยกลไกของปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน [20] มีดังนี้

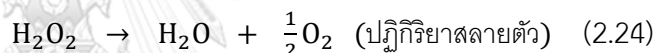
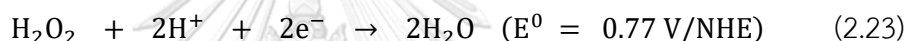
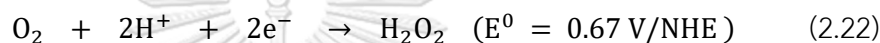
- (1) การส่งผ่านโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนไปยังขั้วไฟฟ้า จากนั้นแก๊สออกซิเจนจะถูกละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และแพร่ไปสู่บริเวณหน้าสัมผัสระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า จากนั้นก็จะถูกดูดซับบนขั้วไฟฟ้า แสดงได้ดังสมการที่ (2.21)



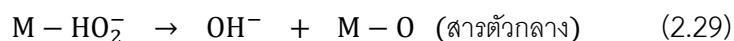
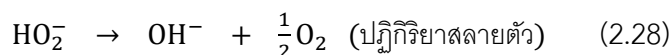
(2) การดูดซับแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันตรงบริเวณตัวเร่งปฏิกิริยา สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และแก๊ส หรือเรียกว่า บริเวณสามเฟส ซึ่งกลไกที่เกิดขึ้นจะแบ่งได้ตามจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นทั้งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดและเป็นเบส คือ วิธี 2 อิเล็กตรอน และ วิธี 4 อิเล็กตรอน

- วิธี 2 อิเล็กตรอนจะเกิดสารตัวกลาง คือ เพอร์ออกไซด์ ( $\text{HO}_2^-$ ) ที่ละลายอยู่ในสารละลายซึ่งแสดงได้ในสมการดังนี้

สารละลายกรด

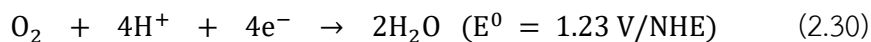


สารละลายเบส



- วิธี 4 อิเล็กตรอน แก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์เป็นไฮดรอกไซด์ ( $\text{OH}^-$ ) หรือน้ำซึ่งจะอยู่กับค่าพีเอชของสารอิเล็กโทรไลต์ สารตัวกลางที่เกิดขึ้นคือ คือ เพอร์ออกไซด์ เหมือนกับวิธี 2 อิเล็กตรอน แต่เพอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับบนขั้วไฟฟ้าแทนการละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แสดงในสมการได้ดังนี้

สารละลายกรด



สารละลายเบส

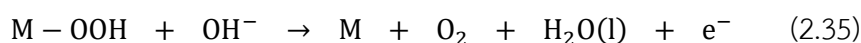
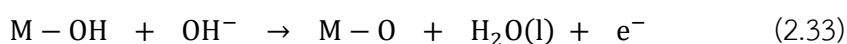
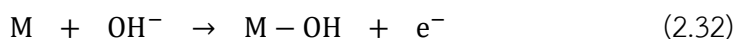


- (3) การเคลื่อนย้ายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนอกจากบริเวณขั้วไฟฟ้า เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อไป และถ้าระบบของเซลล์เชื้อเพลิงมีการจัดการน้ำที่ไม่ดี จะทำให้บริเวณขั้วไฟฟ้าเกิดการท่วมของน้ำ ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงก็จะลดลง

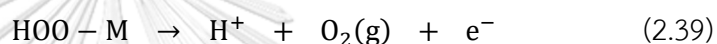
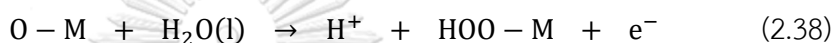
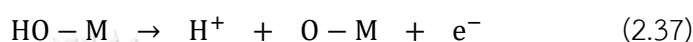
### 2.5.1.2 กลไกของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สออกซิเจน

กลไกของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สออกซิเจนทั้งในสารละลายกรดและสารละลายเบส มีดังนี้

- (1) ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สออกซิเจนในสารละลายเบสจะเกิดจากการที่ไฮดรอกไซด์จะถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นไฮดรอกไซด์ที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์เกิดเป็นน้ำและออกซิเจนโมเลกุล ออกซิเจนโมเลกุล ( $\text{O}_2$ ) จะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์เกิดเป็นโมเลกุลเปอร์ไฮดรอกซิล ( $\text{M-OOH}$ ) จากนั้นโมเลกุลเปอร์ไฮดรอกซิลก็จะทำปฏิกิริยาต่อกับไฮดรอกไซด์ได้แก๊สออกซิเจนและน้ำ แสดงในสมการดังนี้ [36]



(2) การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนในสารละลายกรด เริ่มจากการที่โมเลกุลของน้ำถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นโมเลกุลของน้ำจะเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน ออกซิเจนอะตอมบนตัวเร่งปฏิกิริยา และอิเล็กตรอน จากนั้นออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับน้ำได้เป็นโปรตอน และโมเลกุลเปอร์ไฮดรอกซิล ซึ่งจะแตกตัวต่อไปเป็น โปรตอน และแก๊สออกซิเจน ดังแสดงในสมการดังนี้ [37]

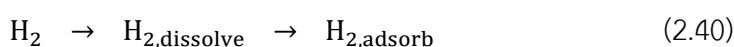


## 2.5.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนและปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน

### 2.5.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน [20, 38]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเป็นกลไกที่มีความซับซ้อนน้อยกว่ากลไกในปฏิกิริยาของออกซิเจน โดยกลไกที่เกิดขึ้นจะเกิดแบบวิถี 2 อิเล็กตรอนและสามารถเกิดได้ทั้งในสารละลายกรด และเบสดังนี้

(1) การดูดซับของโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจน โดยที่เมื่อป้อนแก๊สไฮโดรเจนกับเซลล์เชื้อเพลิงทางฝั่งขั้วแอโนด แก๊สไฮโดรเจนจะถูกส่งไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้า ซึ่งขั้นตอนนี้จะเกิดกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางกายภาพหลายขั้นตอน หลังจากนั้นแก๊สไฮโดรเจนจะแตกตัวในอิเล็กโทรไลต์ และเคลื่อนที่ไปยังหน้าสัมผัสของขั้วไฟฟ้า จากนั้นก็จะถูกดูดซับโดยสามารถแสดงสมการได้ดังนี้

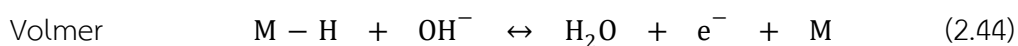
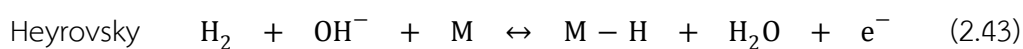


(2) จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า โดยผ่านกระบวนการที่เรียกว่า กระบวนการไฮเดรชัน (Hydration) และกระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบ่งออก 2 วิธี คือ

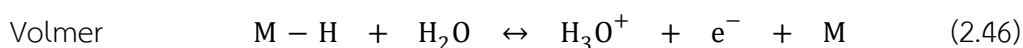
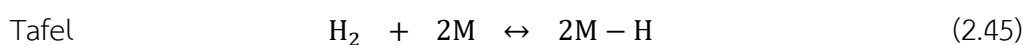
- วิธี Heyrovsky และ Volmer คือการที่โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลของไฮโดรเจน 2 อะตอมในวิธีของ Heyrovsky จากนั้นโมเลกุลของไฮโดรเจนก็จะเกิดการไฮเดรชัน และการแตกของไอออนไปพร้อมกัน โดยในสารละลายกรดโมเลกุลของไฮโดรเจน 1 อะตอมจะทำหน้าที่เกิดกระบวนการไฮเดรชันกับน้ำได้เป็น ไฮโดรเนียมไอออน ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) อิเล็กตรอน และอีก 1 อะตอมของไฮโดรเจนจะถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในสมการที่ (2.41) จากนั้น 1 อะตอมของไฮโดรเจนนี้จะไปเกิดต่อในวิธีของ Volmer โดยจะเกิดกระบวนการไฮเดรชันกับน้ำ ได้เป็นไฮโดรเนียมไอออน ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )และอิเล็กตรอนแสดงในสมการที่ (2.42) ดังนี้



ในสารละลายเบสโมเลกุลของไฮโดรเจน 1 อะตอมจะทำหน้าที่เกิดกระบวนการไฮเดรชันกับไฮดรอกไซด์ได้ น้ำ อิเล็กตรอน และอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดในวิธีของ Heyrovsky แสดงในสมการที่ (2.43) จากนั้นอะตอมของไฮโดรเจนก็ไปเกิดต่อในวิธี Volmer โดยเกิดกระบวนการไฮเดรชันกับไฮดรอกไซด์ได้ น้ำและอิเล็กตรอน แสดงในสมการที่ (2.44) ดังนี้

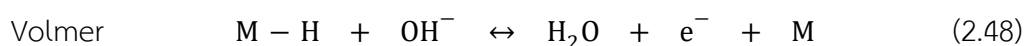
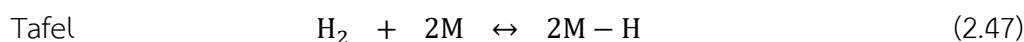


- วิธี Tafel และ Volmer คือการที่โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแตกตัวเป็น 2 อะตอมของอะตอมไฮโดรเจนผ่านวิธีของ Tafel แสดงในสมการที่ (2.45) โดยในสารละลายกรดโมเลกุลของไฮโดรเจนจะเกิดกระบวนการไฮเดรชันกับน้ำได้เป็นไฮโดรเนียมไอออนและอิเล็กตรอนแสดงในสมการ (2.46) ดังนี้





ในสารละลายเบสโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจะแตกตัวตามวิธีของ Tafel แสดงในสมการที่ (2.47) เหมือนกับในสารละลายกรด แต่ในวิธี Volmer โมเลกุลของไฮโดรเจนจะเกิดกระบวนการไฮเดรชันกับไฮดรอกไซด์ได้เป็น น้ำ และอิเล็กตรอน แสดงในสมการที่ (2.48)



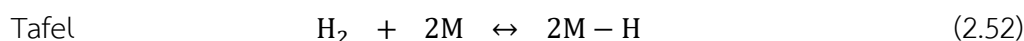
### 2.5.2.2 กลไกปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน [38, 39]

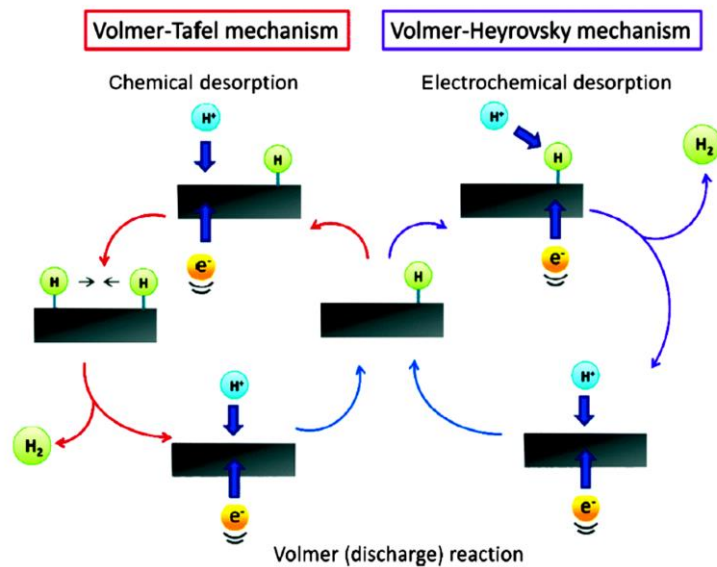
กลไกปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจะเป็นกลไกย้อนกลับของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนสามารถเกิดได้ทั้งในสารละลายกรดและสารละลายเบส โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบ่งออก 2 วิธี แสดงในภาพที่ 2.16 [40] คือ

- วิธี Volmer และ Heyrovsky คือการที่โมเลกุลของน้ำจะถูกดูดซับที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนได้เป็น โปรตอนกับไฮดรอกไซด์ ในวิธีของ Volmer แสดงในสมการที่ (2.49) จากนั้นโปรตอนที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดกระบวนการไฮเดรชันกับน้ำและอิเล็กตรอนเกิดเป็น แก๊สไฮโดรเจน และไฮดรอกไซด์ แสดงในสมการที่ (2.50) ดังนี้



- วิธี Volmer และ Tafel คือโมเลกุลของน้ำจะเกิดการแตกตัวเป็น โปรตอนและไฮดรอกไซด์ ผ่านวิธี Volmer แสดงในสมการที่ (2.51) ต่อมาโปรตอน 2 อะตอมจะถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นจะทำการรวมตัวกันกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน แสดงในสมการที่ (2.52) ดังนี้





ภาพที่ 2.16 กลไกของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกรด [40]

จากลักษณะของกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น พบว่ากระบวนการเกิดปฏิกิริยาของฝั่งแก๊สออกซิเจนจะมีความซับซ้อนมากกว่าทางฝั่งของด้านแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาทางฝั่งไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าทางฝั่งของแก๊สออกซิเจน อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาทางฝั่งของแก๊สไฮโดรเจนก็ยังพบปัญหาของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมที่จะใช้สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนคือ แพลตินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/C) มีราคาที่สูง ค่อนข้างสูง ส่งผลให้ต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น จากปัญหาดังกล่าวทำให้นักวิจัยหลายท่านสนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถนำมาใช้แทนหรือใช้ร่วมกับแพลตินัม เพื่อลดปริมาณการใช้ของแพลตินัมและลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิง และในงานวิจัยนี้สนใจพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่สารละลายเป็นกรด

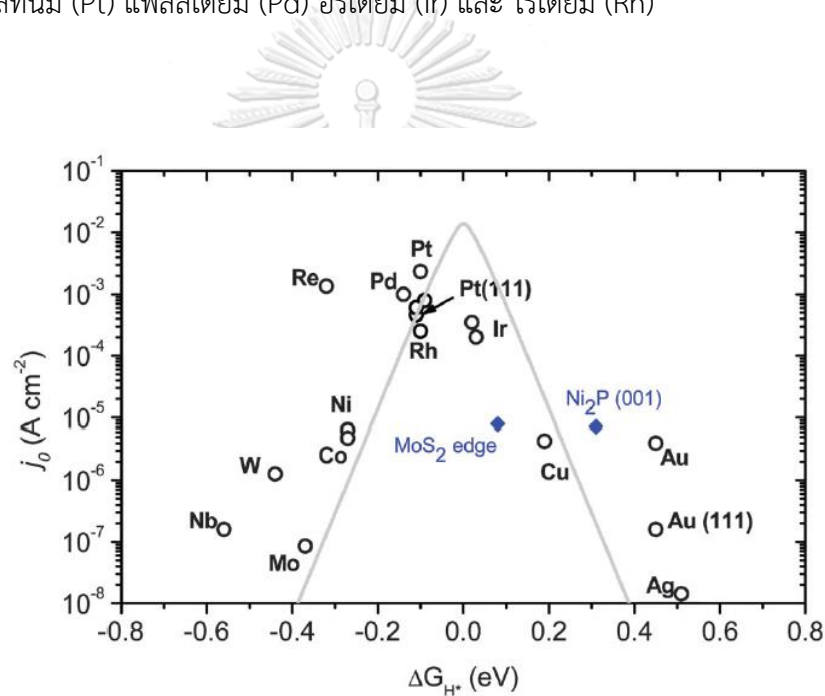
## 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนในสารละลายกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน โดยทั่วไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในจำพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น แพลทินัม แพลลเดียม เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างมีประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนก็ยังคงมีความจำเป็นในการใช้พลังงาน หรือศักย์ไฟฟ้าจำนวนมากในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน [41] จึงทำให้นักวิจัยมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานให้ดียิ่งขึ้น โดยการนำโลหะมีตระกูลมาผสมรวมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในกลุ่มของโลหะทรานซิชันคาร์ไบด์ (Transition carbide) เพื่อลดปริมาณของการใช้แพลทินัม และเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะกล่าวถึงจะแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

### (1) ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล (Noble metal carbide) [40, 42]

ตามทฤษฎีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนจะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติในการจับกับอะตอมไฮโดรเจน และการปลดปล่อยที่เหมาะสม กล่าวคือจะต้องไม่แน่นหรืออ่อนจนเกินไป เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการจับกับโมเลกุลของไฮโดรเจนอะตอมที่แน่นจนเกินไปจะทำให้การปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นได้ยาก แต่ถ้าอ่อนจนเกินไปการจับกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับอะตอมไฮโดรเจนก็จะไม่สามารถจับกันได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดแก๊สไฮโดรเจนลดน้อยลง โดยจากกราฟ Valcano ที่บอกถึงประสิทธิภาพในการยึดเหนี่ยวโลหะนั้นๆ กับอะตอมของไฮโดรเจนในภาพของพลังงาน (Hydrogen Binding energy, HBE) ในภาพที่ 2.17 แสดงถึงกราฟ Valcano ของพลังงานการยึดเหนี่ยวอะตอมของไฮโดรเจนของโลหะกับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยน จากภาพพบว่าทางด้านซ้ายของ Pt คือ นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) ทังสแตน (W) ไนโอเบียม (Nb) และโมลิบดีนัม (Mo) เป็นทางฝั่งของโลหะที่แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมของโลหะกับไฮโดรเจนยึดเกาะกันอย่างแน่นหนา ทำให้การปลดปล่อยไฮโดรเจนอะตอมเกิดขึ้นได้ค่อนข้างยาก ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ได้จากปฏิกิริยารีดอกซ์มีค่าต่ำ และเมื่อสังเกตทางด้านขวาของ Pt คือทองแดง (Cu) ทอง

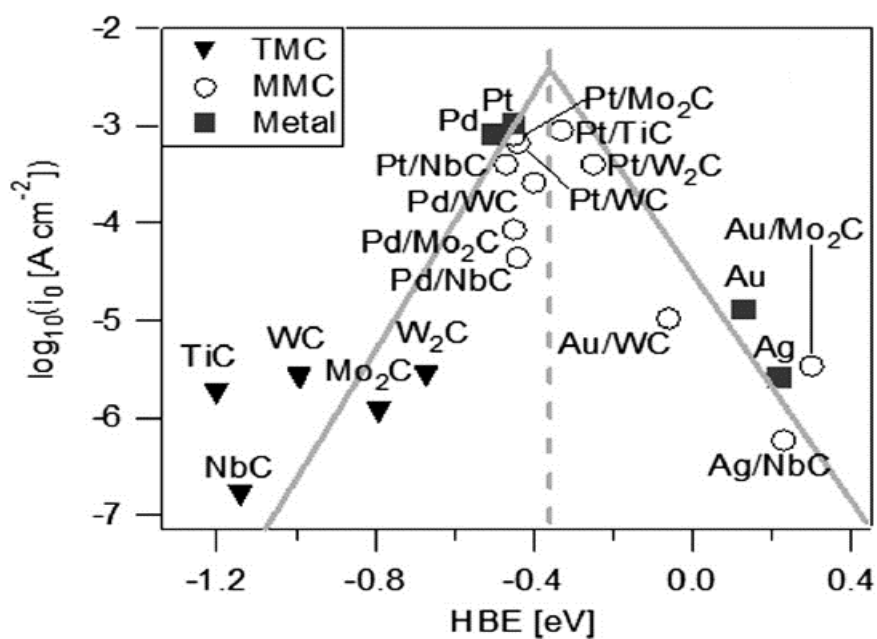
(Au) และเงิน (Ag) พบว่าค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวอะตอมของไฮโดรเจนมีค่าพลังงานในทิศทางบวก ทำให้แรงยึดเหนี่ยวอะตอมของไฮโดรเจนกับโลหะยึดเหนี่ยวกันได้น้อย จึงส่งผลทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยายึดเหนี่ยวสารได้ค่อนข้างน้อยทำให้ต้องใช้พลังงานมากในการยึดเหนี่ยว ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าต่ำเช่นกัน ดังนั้นจะเห็นได้ว่าโลหะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจะต้องเป็นโลหะที่มีค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวที่เหมาะสมจึงจะได้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงซึ่งจะเป็นโลหะจำพวกมีตระกูล ได้แก่ แพลทินัม (Pt) แพลลเลเดียม (Pd) อิริเดียม (Ir) และ โรเดียม (Rh)



ภาพที่ 2.17 กราฟ Volcano ของพลังงานการยึดเหนี่ยวอะตอมของไฮโดรเจนของโลหะกับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน [40]

## (2) ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะแทรนซิชันคาร์ไบด์ [42, 43]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะแทรนซิชันคาร์ไบด์เกิดจากการรวมตัวของคาร์บอนอะตอมในบริเวณช่องว่างของโลหะแทรนซิชัน ซึ่งการรวมตัวของคาร์บอนในโลหะแทรนซิชันทำให้สมบัติของวัสดุเปลี่ยนไป โดยสมบัติที่มีความพิเศษสำหรับโลหะแทรนซิชันคาร์ไบด์ คือ มีลักษณะที่แข็งเหมือนกับโลหะ จุดเดือดจุดหลอมเหลวสูง มีความทนทานต่อการกัดกร่อน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และให้ค่าการนำไฟฟ้า และการนำความร้อนที่สูงเหมือนกับโลหะ เนื่องจากการเกิดการไฮบริไดเซชัน (Hybridization) ของออร์บิทัล d (Orbital) ในโลหะและออร์บิทัล s ในคาร์บอนทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d เหมือนกันโลหะมีตระกูลทำให้มีสมบัติที่นำไฟฟ้าได้ [42] ได้แก่ โลหะไนโอเบียมคาร์ไบด์ (NbC) ไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) โมลิบดีนัมคาร์ไบด์ ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) และ ทังสเตนคาร์ไบด์ ( $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ) แม้ว่าโลหะแทรนซิชันคาร์ไบด์จะมีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าได้อย่างโลหะทั่วไปแล้ว แต่อย่างไรก็ตามการยึดเหนี่ยวกับอะตอมไฮโดรเจนยึดเหนี่ยวได้อย่างหนาแน่น เนื่องจากค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวที่ได้ไปในทิศทางลบมากเมื่อเทียบกับโลหะมีตระกูลที่มีค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวพลังงานในทิศทางที่ใกล้เคียงกับการยึดเหนี่ยวของไฮโดรเจนอะตอมกับไฮโดรเจนอะตอม ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนมีค่าที่ต่ำกว่า เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดได้ค่อนข้างยากกว่า แต่เมื่อนำโลหะทังสเตนคาร์ไบด์มาผสมรวมกับโลหะจำพวกมีตระกูล พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนมีค่าที่สูงขึ้น และค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวของอะตอมไฮโดรเจนก็มีค่าที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนมากขึ้น ซึ่งแสดงในภาพที่ 2.18 จากประสิทธิภาพดังกล่าวทำให้โลหะคาร์ไบด์เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจในการนำมาผสมรวมกับโลหะมีตระกูลเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานและลดปริมาณของโลหะลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิง



ภาพที่ 2.18 กราฟ Volcano ของพลังงานการยึดเหนี่ยวอะตอมของไฮโดรเจนของโลหะ โลหะทรานซิชันคาร์ไบด์ และโลหะผสมรวมกับโลหะทรานซิชันคาร์ไบด์กับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยนในสารละลายกรด [42]

## 2.7 กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคพอลิโอด [44, 45]

เทคนิคพอลิโอด (Polyol method) เป็นอีกหนึ่งเทคนิคที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้กับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทอนุภาคนาโนของโลหะ (Metal nanoparticle) เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคของปฏิกิริยา ทำให้ได้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ตัวทำละลายที่นำมาใช้ในเทคนิคของพอลิโอดสามารถทำหน้าที่ได้ทั้งตัวทำละลายและสารรีดิวซ์ได้ในสารละลายเดียวกัน โดยสารพอลิโอดส่วนใหญ่จะเป็นสารจำพวกอนุพันธ์แอลกอฮอล์ที่หมู่ของ -OH ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าคงที่ทางกายภาพของตัวทำละลายน้ำ เอทานอล และพอลิโออล [44]

สารเคมี	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	ค่าความหนืด (มิลลิปาสคาลวินาที)	ไดโพลโมเมนต์ (เดอบาย)
น้ำ	18.01	100	0.89	1.69
เอทานอล	46.06	79	1.07	1.69
เอทิลีนไกลคอล (EG)	62.06	197	16.1	2.28
1,2-โพรเพนไดออล (1,2-PD)	76.09	187	40.4	2.27
1,2-บิวเทนไดออล (1,2-BD)	90.12	190	38 ที่ 20°C	3.35
กลีเซอรอล (GLY)	92.09	290	934	2.56
ไดเอทิลีนไกลคอล (DEG)	106.12	245	30.2	2.30
ไตรเอทิลีนไกลคอล (TEG)	150.17	285	49.0 ที่ 20°C	5.58
เตตระเอทิลีนไกลคอล (TTEG)	194.23	328	44.90	5.84

จากตารางที่ 2.3 พบว่าเทคนิคพอลิโออลสามารถที่จะนำมาใช้ทำปฏิกิริยาได้สูงถึง 328 องศาเซลเซียสขึ้นอยู่กับประเภทของตัวทำละลาย และหมู่ฟังก์ชัน -OH ในสารพอลิโออลทำให้สมบัติของตัวทำละลายมีค่าความมีขั้วมากขึ้น ดังนั้นตัวทำละลายประเภทนี้สามารถที่จะละลายสารตั้งต้นจำพวกเกลือโลหะ (Metal salt) รวมถึงสารประกอบที่มีขั้วได้เหมือนกับตัวทำละลายประเภทน้ำ และเอทานอล นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชัน -OH ในตัวทำละลายสามารถช่วยทำให้การจัดเรียงตัวของโมเลกุลของสารมีความเป็นระเบียบยิ่งขึ้น (Nucleation) และสามารถควบคุมขนาดของผลึกที่จะเกิด (Growth) รวมถึงลดการเกาะกลุ่มของผลึก (Agglomeration) ในภาพที่ 2.19 แสดงถึงโลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์โดยสารพอลิโออลในขั้นตอนเดียวแสดงด้วยสีเขียว โลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ทั้งสารพอลิโออล หรือสารพอลิโออลร่วมกับสารรีดิวซ์ชนิดอื่น แสดงด้วยสีฟ้า และโลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์ด้วยสารพอลิโออลร่วมกับสารรีดิวซ์ชนิดอื่นแสดงด้วยสีแดง

	8 (VIII)	9 (VIII)	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)
4	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu			32 Ge		34 Se
5	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag		49 In		51 Sb	52 Te
6		77 Ir	78 Pt	79 Au			82 Pb	83 Bi	

2X Reported syntheses by reduction with the polyol alone  
2X Reported syntheses by reduction with either the polyol alone or with the polyol and an additional reductant  
2X Reported syntheses by reduction with the polyol and an additional reductant

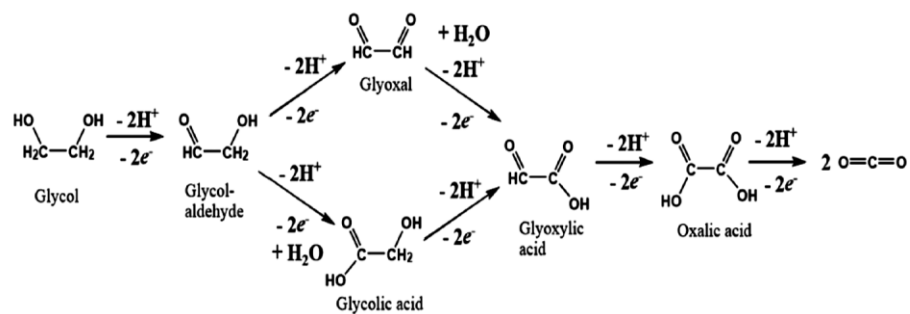
ภาพที่ 2.19 โลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์โดยสารพอลิออลในขั้นตอนเดียวแสดงด้วยสีเขียว โลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ทั้งสารพอลิออลหรือสารพอลิออลและสารรีดิวซ์ชนิดอื่นแสดงด้วยสีฟ้า และโลหะแทรนซิชันที่สามารถถูกรีดิวซ์ด้วยสารพอลิออลและสารรีดิวซ์ชนิดอื่นแสดงด้วยสีแดง [44]

ซึ่งขั้นตอนของเทคนิคพอลิออลจะประกอบไปด้วยทั้งหมด 4 ขั้นตอนหลัก คือ

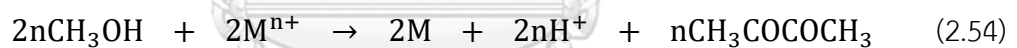
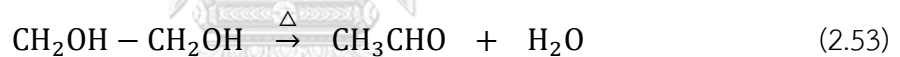
- (1) การละลายของสารตั้งต้นโลหะกับตัวทำละลาย ทั้งที่สามารถละลายที่อุณหภูมิห้อง และในขณะให้ความร้อน โดยไอออนของโลหะที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) กับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกไซด์ หรือกับไอออนลบที่มาจากในสารตั้งต้น เช่น สารคลอไรด์ สารไนเตรท สารซัลเฟต สารไฮดรอกไซด์ หรือสารแอซิเตด กลายเป็นสารประกอบโลหะ ในบางกรณีที่สารตั้งต้นโลหะมีสารไอออนลบจำพวกอะเซทิลอะเซโทเนทจะไม่สามารถละลายในสารพอลิออลได้ จำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิในการละลาย
- (2) การเกิดสารตัวกลางที่ทำหน้าที่เป็นตัวกักเก็บประจุบวก (Cation reservoir) ซึ่งจะเกิดในขณะที่มีการให้ความร้อนกับปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้จะกับเกิดโลหะแทรนซิชันในหมู่ 3d ได้แก่ เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) และ ทองแดง (Cu) ตัวอย่างเช่น การนำสารตั้งต้นโลหะทองแดงมาผ่านกระบวนการรีดิวซ์ด้วยเทคนิคพอลิออล สารประกอบโลหะทองแดงจะเกิดการละลายในตัวถูกละลาย จากนั้นคอปเปอร์ไอออนจะเกิดปฏิกิริยากับสารพอลิออลที่เกิดการสลายตัวเป็นไกลโคแอลดีไฮด์ในขณะให้ความร้อนในขณะให้ความร้อน แสดงในภาพที่ 2.20



กลายเป็นคอปเปอร์ (II) กลีโคเลท จากนั้นจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะทำหน้าที่เป็นตัวกักเก็บโลหะประจุบวก เพื่อใช้ในการควบคุมความเข้มข้นของคอปเปอร์ไอออนที่จะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะทองแดงต่อไป แต่สำหรับโลหะจำพวกมีตระกูลจะไม่มีขั้นตอนของการเกิดสารตัวกลาง แต่สามารถที่จะได้อิเล็กตรอนจากสารรีดิวซ์ไปเป็นโลหะได้ทันที โดยปฏิกิริยารีดิวซ์แพลทินัม โดยสารพอลิออลสามารถแสดงได้ในสมการที่ (2.53) และ (2.54) ดังนี้ [46]



ภาพที่ 2.20 การสลายตัวของเอทิลีนไกลคอลในขณะที่มีการให้อุณหภูมิ [44, 45]

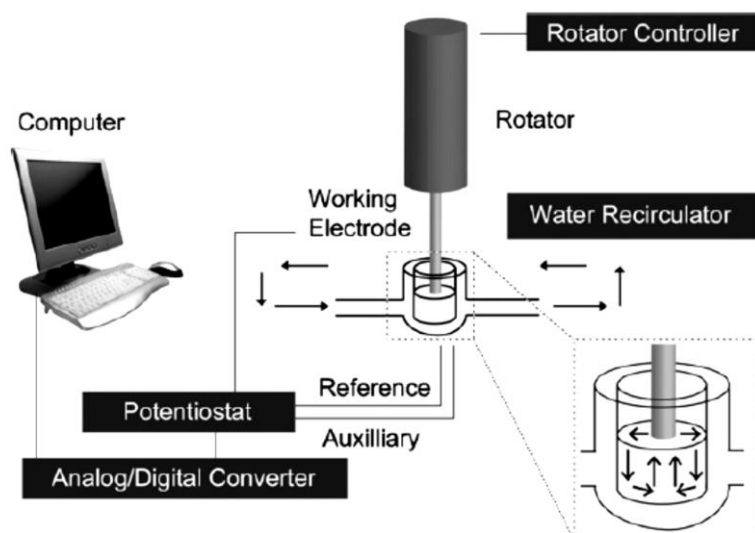


- (3) เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของโลหะที่มีเลขออกซิเดชันมากกว่าศูนย์เป็นอนุภาคของโลหะ โดยที่อนุภาคแรกของโลหะที่เกิดขึ้นจะเป็นอนุภาคในการล่อผลึก ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นซึ่งจะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2-3 ชั่วโมงสำหรับอนุภาคของโลหะที่มีตระกูล
- (4) เมื่ออนุภาคของผลึกโลหะเกิดขึ้น สารพอลิออลจะเริ่มเข้าไปเกาะบนพื้นผิวของอนุภาคซึ่งเหมือนกันการใช้สารจำพวกยึดเกาะ (Capping agent) จากนั้นอนุภาคของโลหะจะเริ่มเกิดการกระจายไปบนตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้น

## 2.8 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ [20]

### 2.8.1 เทคนิคไฮโดรไดนามิกที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน

เทคนิคไฮโดรไดนามิกที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน (Rotating disk electrode, RDE) เป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน การคำนวณจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาและค่าต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ องค์ประกอบของเทคนิคนี้จะประกอบไปด้วยขั้ว 3 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ในลักษณะขั้วไฟฟ้าแบบหมุน ดังแสดงในภาพที่ 2.21 ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดจะถูกต่อเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat จากนั้นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะส่งพลังงานไฟฟ้าวร่วมและส่งต่อไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าทำงานก็จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารีดักชัน โดยมีขั้วไฟฟ้าวร่วมช่วยในการรับจ่ายอิเล็กตรอน เพื่อให้การทำงานสามารถทำงานได้ครบวงจร [47]



ภาพที่ 2.21 องค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าแผ่นแบบหมุน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และ ขั้วไฟฟ้าวร่วม [47]

หลักการทํางานของขั้วไฟฟ้าแบบหมุน คือ การผลักดันให้สารจากบริเวณรอบนอกให้ไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้น ทำให้การวิเคราะห์มีความไวมากขึ้น เนื่องจากการขนส่งมวลสารภายในระบบดีขึ้น นอกจากนี้ในภาวะของการกวนทำให้สารสามารถแพร่ชั้นต่างๆ ได้ง่ายขึ้น ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็วมากขึ้น ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าสูงสุดหรือเรียกว่ากระแสไฟฟ้าจำกัดสำหรับขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุน ดังสมการของ Koutecky-Levich ซึ่งแสดงในสมการที่ (2.55) ดังนี้

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} + \frac{1}{i_f} \quad (2.55)$$

เมื่อ  $i$  คือ กระแสไฟฟ้ารวม (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร);  $i_k$  คือ กระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์ที่ไม่ถูกควบคุมด้วยการถ่ายโอนมวล (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร);  $i_L$  คือ กระแสไฟฟ้าจำกัดเนื่องจากการแพร่ (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร);  $i_f$  คือ กระแสไฟฟ้าจำกัดเนื่องจากการแพร่ในชั้นเนฟิออน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) โดยที่

$$i_k = nFAkC_{Ox}^b \quad (2.56)$$

$$i_L = 0.62nFAD_{Ox}^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}C_{Ox}^b\omega^{\frac{1}{2}} = B\omega^{\frac{1}{2}} \quad (2.57)$$

$$i_f = \frac{nFAD_fC_f}{\delta_f} \quad (2.58)$$

เมื่อ  $F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96485 คูอมบ์ต่อโมล;  $n$  คือ จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา;  $k$  คือค่าคงตัวในการเกิดปฏิกิริยา;  $A$  คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตร);  $C_{Ox}^b$  คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ห่างจากขั้วไฟฟ้า (โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร);  $\omega$  คือ ความเร็วเชิงมุมของการหมุนของขั้วไฟฟ้าแบบแผ่น (เรเดียนต่อวินาที);  $v$  คือ ความหนืดจลน์ของสารละลาย (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที);  $D_{Ox}$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตั้งต้นในสารละลาย (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที);  $D_f$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตั้งต้นในชั้นเนฟิออนที่เคลือบขั้วไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที);  $\delta_f$  คือ ความหนาของชั้นเนฟิออน (เซนติเมตร);  $C_f$  คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในชั้นเนฟิออนที่เคลือบขั้วไฟฟ้าแผ่น (โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะเกิดขึ้นค่อนข้างเร็ว ทำให้กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมด้วยการถ่ายโอนมวลมากกว่าจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ทำให้ตัวแปรที่ใช้ในการอธิบายจลนพลศาสตร์สำหรับ 2 ปฏิกิริยานี้คือ ค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าการถ่ายโอนมวลสารของปฏิกิริยาที่ภาวะสมดุล [48] การคำนวณหากระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์ จากสมการ Koutecky-Levich ในสมการ

(2.55) โดยการเขียนกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้าที่วัดได้และรากที่สองของค่าความเข้มข้นของตัวไฟฟ้า จะได้เป็นสมการเส้นตรง โดยที่

$$\text{ความชัน} \quad \text{Slope} = \frac{1}{B} = \frac{1}{0.62nFD_{H_2}^{3/2} v^{-1/6} C_{H_2}^b} \quad (2.59)$$

$$\text{จุดตัดแกน Y} \quad \text{Intercept} = \frac{1}{i_k} \quad (2.60)$$

ซึ่งค่าความชันที่ได้สามารถนำมาหาค่าของจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา และค่าของจุดตัดแกน Y สามารถนำมาหาค่าของกระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์ จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มาประยุกต์กับสมการของ Butler-Volmer ในสมการที่ (2.9) แสดงในสมการที่ (2.61) ดังนี้ [49]

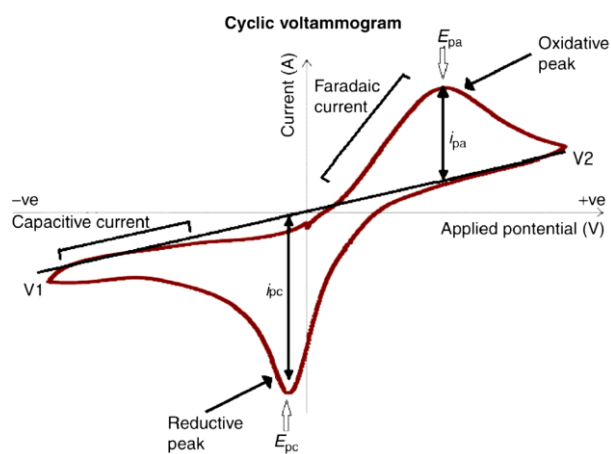
$$i_k = i^0 \left\{ \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{red}} n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{\text{ox}} n F}{RT} \eta_a\right) \right\} \quad (2.61)$$

เพื่อใช้ในการคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าการถ่ายโอนมวลสารของปฏิกิริยาที่ภาวะสมดุล

## 2.8.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [50]

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมในการนำมาศึกษาถึงรูปแบบการเกิดขึ้นของปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าโดยศึกษาถึงสารตัวกลางที่เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาทางเคมี รวมถึงการศึกษาความเสถียรภาพของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น นอกจากนี้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรียังสามารถนำมาใช้ในการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิคการดูดซับของไฮโดรเจน (Hydrogen adsorption method) หรือ เทคนิคการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide adsorption method) การทำงานของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะเริ่มจากการป้อนศักย์ไฟฟ้า 2 ค่าให้กับระบบ คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential) และ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (Final potential) กล่าวคือ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไปในทิศทางบวกมากขึ้น (Positive direction) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับระบบมีค่าเข้าใกล้ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของสารนั้นจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าสูงสุดทางด้านแอโนด (Peak anodic current density,  $I_{pa}$ ) และศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางด้านแอโนด (Peak anodic potential,  $E_{pa}$ ) จากนั้นเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับไปในทิศทางลบมากขึ้น (Negative direction) มากขึ้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชัน เมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับระบบมีค่าเข้าใกล้ศักย์ไฟฟ้า

รีดักชันของสารนั้นจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าสูงสุดทางด้านแคโทด (Peak cathodic current density,  $i_{pc}$ ) และศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันทางด้านแคโทด (Peak cathodic potential,  $E_{pc}$ ) ดังแสดงในภาพที่ 2.22



ภาพที่ 2.22 ความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [50]

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Vladimir และคณะ [51] ศึกษาวิธีการเตรียมทั้งสแตนคาร์ไบด์ (WC) บนตัวรับคาร์บอนผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ด้วยสารตั้งต้นทั้งหมด 3 ชนิด คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เอทิลีนไกลคอล และ 2-โพรพานอล พบว่าการเตรียมทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วย 2-โพรพานอล จะให้ร้อยละการเกิดขึ้นของทั้งสแตนคาร์ไบด์ในรูป WC มากที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 94 และร้อยละการเกิดขึ้นของทั้งสแตนคาร์ไบด์ในรูป  $W_2C$  เท่ากับ 6 เมื่อนำมาศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยแพลทินัม กับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่มีการปรับปรุงด้วยแพลทินัม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยแพลทินัมให้ประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่มีการปรับปรุงด้วยแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน

Tang และคณะ [5] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่ปรับปรุงด้วยโลหะแพลทินัมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน พบว่าจากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์โลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ คือที่ 1,123, 1,173, 1,223 และ 1,273 เคลวินในแก๊สอาร์กอนและแก๊สไฮโดรเจน โดยที่อุณหภูมิ 1,123 เคลวินไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันของสารตั้งต้นให้เกิดโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ ต่อมาเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1,173 เคลวิน สารตั้งต้นเริ่มเปลี่ยนรูปเป็นโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 1,223 เคลวิน สารตั้งต้นสามารถเกิดคาร์บอนในเซชันได้อย่างสมบูรณ์เกิดโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ทั้งในรูปของ WC และ  $W_2C$  และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1,273 เคลวิน โลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์บางส่วนถูกรีดิวซ์เป็นโลหะทั้งสแตน เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์เกิดการสลายตัว ดังนั้นที่ 1,223 เคลวิน จะให้ปริมาณของทั้งสแตนคาร์ไบด์มากที่สุดโดยมีค่าเท่ากับร้อยละ 41.54 และเมื่อนำทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้มาปรับปรุงด้วยโลหะแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ โดยให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าความชันทาเฟลเท่ากับ 0.840 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 27.1 มิลลิโวลต์ (mV/dec) ตามลำดับ

Lin Lu และคณะ [52] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ทังสเตนคาร์ไบด์บนคาร์บอน (WC/C<sub>x</sub>) ที่มีการปรับปรุงด้วยโลหะแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณคาร์บอนลงในทังสเตนคาร์ไบด์ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็ก โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของโลหะทังสเตนคาร์ไบด์ต่อคาร์บอนที่ 1:20 จะให้ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 8.4 นาโนเมตร และที่ 1:10 และ 1:1 มีค่าเท่ากับ 9.2 และ 12.6 นาโนเมตร ตามลำดับ จากนั้นเมื่อนำมาปรับปรุงด้วยโลหะแพลทินัมร้อยละ 20 สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนโดยโมล 1:10 ที่ปรับปรุงด้วยโลหะแพลทินัมให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เนื่องจากปริมาณของโลหะทังสเตนคาร์ไบด์ที่มากขึ้นทำให้เกิดการรวมตัวกันที่ดีของโลหะแพลทินัมส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

Liu และ คณะ [53] ได้ทำการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับทังสเตนคาร์ไบด์สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (HER/HOR) ในสารละลายกรด พบว่าเมื่อทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับทังสเตนคาร์ไบด์สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงร้อยละ 4 ซึ่งมีความคงทนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ที่มีเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงมากกว่าร้อยละ 20 ดังนั้นการใช้โลหะทังสเตนคาร์ไบด์สามารถช่วยลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลงทำให้สามารถใช้งานได้นานมากขึ้น

Xuedong และคณะ [54] ศึกษาและเปรียบเทียบกับมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทังสเตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนโมล 1: 10 ที่ปรับปรุงด้วยโลหะแพลทินัมในอัตราส่วนต่างๆ เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนคาร์ไบด์ที่มีการปรับปรุงด้วยร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ -85 มิลลิโวลต์ และมีค่าความชันทาเพลเท่ากับ 42 มิลลิโวลต์ (mV/dec) ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความชันทาเพลของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ มีค่าเท่ากับ 34 มิลลิโวลต์ (mV/dec) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเท่ากับ -385 มิลลิโวลต์ และค่าความชันทาเฟลเท่ากับ 425 มิลลิโวลต์ (mV/dec) พบว่าการรวมกันระหว่างโลหะแพลทินัมและโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์สามารถช่วยลดค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินและค่าความชันทาเฟลลงได้ และการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์จะช่วยลดการใช้โลหะแพลทินัมและช่วยลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์





## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการดำเนินงาน

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ของบริษัท QRèC
2. กรดไนตริก (Nitric acid, 37 wt%  $\text{HNO}_3$ ) ของบริษัท QRèC
3. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 65 wt%  $\text{HCl}$ ) ของบริษัท QRèC
4. กรดฟอร์มิก (Formic acid, 98 wt%  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) ของบริษัท Carlo Erba
5. โลหะทังสเตน (Tungsten powder, 99 wt%  $\text{W}$ ) ของบริษัท LOBA Chemie
6. ผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan XC-72) ของบริษัท Cabot
7. ซูโครส (Sucrose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )
8. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ของบริษัท Merck
9. 2-โพรพานอล (2-propanol, 99.99 wt%  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) ของบริษัท QRèC
10. กรดแฮกซะคลอโรแพลทินิก (Hexachloroplatinic acid hydrate,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ของบริษัท Sigma-Aldrich
11. เอทิลีนไกลคอล (Etylene glycol,  $(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) ของบริษัท Ajax finechem
12. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide,  $\text{NaOH}$ )
13. เนฟิออน (Nafion 117 solution, 5 wt%) ของบริษัท Aldrich
14. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, 99.99%  $\text{N}_2$ ) ของบริษัท Bangkok industrial gas
15. แก๊สอาร์กอน (Argon gas, 99.999%  $\text{Ar}$ ) ของบริษัท Bangkok industrial gas

16. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas, 99.999% H<sub>2</sub>) ของบริษัท Alternative Chemical

### 3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (20%Pt/C) ของบริษัท ETEK
2. ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, SCE)
3. ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon electrode)
4. ขั้วไฟฟ้าแบบหมุน (Rotating disk electrode) ของบริษัท Autolab
5. ขั้วไฟฟ้าแท่งแพลทินัม (Pt rod)
6. พาราฟิล์ม (Parafilm)

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง ของบริษัท Mettler Toledo
2. กระดาษพีเอช (pH paper)
3. ตู้ดูดความชื้น ของบริษัท Scientific promotion รุ่น OH-3S
4. เตาไฟฟ้าให้ความร้อน (Hot plate)
5. ไมโครปิเปต (Micropipette)
6. ตู้ดูดควัน (Fume hood)
7. เตาเผา (Furnace) ของบริษัท CARBOLITE รุ่น ELF 11/14/201
8. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath)
9. ตู้อบ (Oven) ของบริษัท MMM Medcenter Einrichtungen

10. เครื่องสูบอากาศ (Suction pump) ของบริษัท EYELA Tokyo Rikakikai
11. เครื่องกรองเมมเบรน (Suction membrane) และกระดาษกรองเมมเบรน (Membrane filters)
12. หม้อนึ่งความดันไอน้ำ (Teflon-lined stainless-steel autoclave) ขนาด 100 มิลลิลิตร
13. เครื่องแก้วชนิดต่างๆ ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

#### 3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น D8 Discover ของบริษัท Bruker AXS
2. เทคนิคการส่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) รุ่น JEM-3100F ของบริษัท Jeol
3. เทคนิคการส่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) รุ่น JSM-It500HR ของบริษัท Jeol
4. เทคนิคการวัดพลังงานคลื่นของการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDX) รุ่น JSM-It500HR ของบริษัท Joel
5. เครื่องตรวจทางเคมีไฟฟ้า Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30 ของบริษัท Autolab
6. เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermal gravimetric analyzer, TGA) บริษัท Perkin

### 3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.5.1 การปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน [55]

1. ทำการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร จากนั้นนำสารละลายกรดทั้งสองชนิดมาผสมเข้าด้วยกันในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร แล้วนำมาผสมกับผงคาร์บอนวัลแคน XC-72 ในอัตราส่วนระหว่างสารละลายกรดต่อผงคาร์บอนเป็น 30:70 โดยปริมาตร
2. จากนั้นนำสารผสมในข้อที่ (1) มาทำการปิดด้วยอะลูมิเนียมฟลอยด์พร้อมกับเจาะรูเพื่อระบายความร้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายกรดและผงคาร์บอนวัลแคนเกิดปฏิกิริยา
3. นำปีกเกอร์ที่บรรจุสารผสมมาทำการปั่นกวนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากปั่นกวนเสร็จแล้วนำสารผสมดังกล่าวไปเก็บไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ก่อนทำการล้างด้วยน้ำกลั่น
4. นำสารละลายผสมที่ได้จากข้อ 3 มาทำการล้างด้วยน้ำกลั่น จนกว่าน้ำที่ผ่านการกรอง จะมีค่าความเป็นกรดเบสคงที่ หรือ เป็นกลาง
5. นำผงคาร์บอนที่ได้มาทำการอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนนำไปใช้งาน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

#### 3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนคาร์ไบด์ [51]

1. ทำการชั่งผงโลหะทังสเตนปริมาณ 0.30 กรัม ลงในปีกเกอร์ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำมาผสมกับซูโครสหรือน้ำตาลทรายที่ใช้เป็นแหล่งของคาร์บอนในปริมาณ 0.09 กรัม
2. นำสารผสมในข้อที่ (1) มาทำการเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร 2-โพรพานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร และน้ำกลั่นปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นตั้งสารละลายผสมทิ้งไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที และนำมาใส่ในตู้อบอุณหภูมิ 120 องศา

เซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ผงโลหะทั้งสแตนเกิดการเปลี่ยนรูปไปเป็นทั้งสแตนออกไซด์ (WO) ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมทั้งสแตนคาร์ไบด์

3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการคาร์บอนไนซ์ โดยการเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [5] ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนด้วยอัตราการไหล 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที หลังจากครบ 3 ชั่วโมงแล้วทำการลดอุณหภูมิมาที่ 750 850 และ 950 องศาเซลเซียส และทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีเป็นเวลาอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นก่อนนำไปใช้งานต่อไป

### 3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการอิมเพกเนชัน

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่ได้จากหัวข้อ 3.5.2 ในปริมาณ 0.26 กรัม มาผสมกับคาร์บอนที่ทำการปรับสภาพพื้นผิวแล้วปริมาณ 0.16 กรัม ลงในบีกเกอร์ 100 มิลลิลิตร ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทั้งสแตนคาร์ไบด์ต่อคาร์บอน คือ 1:10

2. หลังจากนั้นเติม 2-โพรพานอลปริมาตร 5 มิลลิลิตร และสารละลายกรดฟอร์มิกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร ให้มีค่าเท่ากับ 1 ปิดฝาบีกเกอร์ด้วยอะลูมิเนียมฟลอยด์ [56]

3. นำสารละลายผสมที่ได้มาทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น จนกว่าน้ำที่ผ่านการกรองจะมีค่าความเป็นกรดเบสคงที่ หรือ เป็นกลาง

5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนนำไปใช้งาน

### 3.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการพอลิออล [57]

1. ชั่งตัวรองรับคาร์บอนวัลเคนที่ทำการปรับสภาพผิวแล้วปริมาณ 0.04 กรัม ลงในปิกเกอร์ ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเติมสารเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 30 มิลลิลิตร ลงในปิกเกอร์ และนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที
2. นำสารละลายคอลลอยด์สีดำที่ได้มาทำการปั่นกวน และเติมสารละลายกรดแอสซาลิก 7.53 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรของแพลทินัมปริมาตร 1.32 มิลลิลิตรลงในปิกเกอร์ซึ่งใช้เป็นสารละลายตั้งต้นของโลหะแพลทินัม จากนั้นทำการปั่นกวนสารละลายผสมต่ออีกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ทำการปรับค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 4 10 12 และ 14 ตามลำดับ ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ละลายในเอทิลีนไกลคอล และทำการปั่นกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง
4. นำสารละลายที่ได้มาบรรจุใน Teflon-lined stainless-steel autoclave ขนาด 50 มิลลิลิตร นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที และนำไปผ่านกระบวนการโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. เมื่อครบ 2 ชั่วโมงนำสารละลายที่ได้มาบรรจุในปิกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตรอีกครั้ง และทำการปรับค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และทำการปั่นกวนต่ออีก 20 ชั่วโมง
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น จนกว่าน้ำที่ผ่านการกรองจะมีค่าความเป็นกรดเบสคงที่หรือ เป็นกลาง
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนนำไปใช้งาน

### 3.5.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) ที่ปรับปรุงด้วยโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการพอลิออล

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากในหัวข้อ 3.5.3 ปริมาณ 0.04 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเติมสารเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 30 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์และนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที
2. นำสารละลายคอลลอยด์สีดำที่ได้มาทำการปั่นกวน และเติมสารละลายกรดแอกซาลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 7.53 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรของแพลทินัม ในปริมาณร้อยละ 5 10 15 และ 20 ตามลำดับ ลงในบีกเกอร์ จากนั้นทำการปั่นกวนสารละลายผสมต่ออีกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. หลังจากทำการปั่นกวนครบ 3 ชั่วโมงแล้ว ทำการปรับค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 12 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่ละลายในเอทิลีนไกลคอล และทำการปั่นกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง
4. นำสารละลายที่ได้มาบรรจุใน Teflon-lined stainless-steel autoclave ขนาด 50 มิลลิลิตร และนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. เมื่อครบ 2 ชั่วโมงนำสารละลายที่ได้มาบรรจุในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตรอีกครั้ง และทำการปรับค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และทำการปั่นกวนต่ออีก 12 ชั่วโมง
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น จนกว่าน้ำที่ผ่านการกรองจะมีค่าความเป็นกรดเบสคงที่ หรือเป็นกลาง
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้งาน

### 3.5.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [55]

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.5.4 หรือ 3.5.5 ปริมาณ 0.0125 กรัม ลงในขวดสีชา หลังจากนั้นทำการเติมน้ำกลั่นปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร นำสารละลายผสมที่ได้ไปทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที
2. จากนั้นทำการเติม 2-โพรพานอลปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร และทำการเขย่าต่อด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลาอีก 30 นาที
3. ทำการเติมสารละลายเนฟิออน ปริมาตร 0.22 มิลลิลิตร และทำการเขย่าต่อด้วยเครื่องเขย่าความถี่สูงเป็นเวลาอีก 30 นาที จะได้น้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการนำไปใช้ งานในขั้นตอนไป ปิดด้วยพาราฟิล์มให้มิดชิดเพื่อป้องกันการระเหยออกของสารก่อนนำไปใช้งาน
4. หยดน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ปริมาตร 3 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอน โดยขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนชนิดนี้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 0.3 เซนติเมตร และพื้นที่ผิวอยู่ที่ 0.07068 ตารางเซนติเมตร
5. หลังจากหยดหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ให้นำขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนไปเป่าให้แห้งก่อนนำไปใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

### 3.6 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย

#### 3.6.1 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคคลิกโซลวโทเมทรี [49]

1. ทำการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร จากนั้นนำมาทำการอิมมัตด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที



2. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะที่ปิด คือ ไฟสีเขียวที่เครื่องไม่ปรากฏแจ้งเตือน โดยที่ก่อนใช้งานทุกครั้งควรทำการเปิดเครื่องไว้ก่อน 30 นาที
3. จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วจากขั้นตอน 3.5.6 มาต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบหมุนที่ต่ออยู่กับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลล์เป็นตัวเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
4. ทำการเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ที่ติดตั้งไว้กับเครื่องคอมพิวเตอร์ จากนั้นเลือกการทดสอบเป็นแบบเทคนิคคลิกโวลแทมเมตรี และตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้
  - จำนวนในการทดสอบ (Number of repetitions) คือ 35 รอบ หรือจนกว่าพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาครั้งที่
  - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) คือ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
  - ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (Potential range) คือ -0.2 ถึง 0.9 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลล์
5. หลังจากตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ แล้ว กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะทำงาน คือ มีไฟสีเขียวปรากฏอยู่บนเครื่อง Potentiostat จากนั้นทำการกดปุ่ม Start บนโปรแกรม NOVA 1.11 อีกครั้ง เพื่อให้ระบบเข้าสู่การทำงาน โดยการทดสอบจะทำทั้งหมด 35 รอบต่อ 1 ครั้ง
6. หลังจากการทดสอบเสร็จสิ้น ให้กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิดอีกครั้ง และทำการบันทึกผลการทดลอง
7. จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้มาหาค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้า (ESCA) ด้วยโปรแกรม Origin 8.1 ตามภาคผนวก (ค)
8. จากนั้นเมื่อทำการทดสอบเสร็จสิ้นให้ทำการปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และ ปิดคอมพิวเตอร์ ตามลำดับ

### 3.6.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคลิเนียร์สวீปโวลแทมเมทรีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน [49, 58, 59]

1. ทำการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร จากนั้นนำบีกเกอร์มาทำการอิมตัวด้วยไฮโดรเจน เป็นเวลา 40 นาที
2. จากนั้นทำการเปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะที่ปิด คือ ไฟสีส้มที่เครื่องไม่ปรากฏแจ้งเตือน โดยที่ก่อนใช้งานทุกครั้งควรทำการเปิดเครื่องไว้ก่อน 30 นาที
3. จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วจากขั้นตอน 3.5.6 มาต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบหมุนที่ต่ออยู่กับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลอิมตัวเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
4. ทำการเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ที่ติดตั้งไว้กับเครื่องคอมพิวเตอร์ จากนั้นเลือกการทดสอบเป็นแบบเทคนิคลิเนียร์สวี่ปโวลแทมเมทรี พร้อมตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้
  - จำนวนในการทดสอบ (Number of repetitions) คือ 2 รอบต่อรอบความเร็วการหมุน
  - ความเร็วรอบของการหมุน (Rotation rate) คือ 400, 900, 1600 และ 2500 รอบต่อนาที
  - อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) คือ 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
  - ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (Potential range) คือ -0.35 ถึง -0.1 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล
5. หลังจากตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ แล้ว กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะทำงาน คือ มีไฟสีส้มปรากฏอยู่บนเครื่อง Potentiostat และกดปุ่ม Run บนเครื่องมือควบคุมการหมุน และกดปุ่ม Start บนโปรแกรม NOVA 1.11 อีกครั้ง เพื่อให้ระบบเข้าสู่การทำงาน จากนั้นรอจนกว่าการทดสอบจะเสร็จสิ้น

6. หลังจากการทดสอบเสร็จสิ้นแล้ว ให้กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิดอีกครั้ง และทำการบันทึกผลการทดลอง ทำการทดลองซ้ำจนกว่าผลการทดลองจะคงที่
7. จากนั้นเมื่อทำการทดสอบเสร็จสิ้นให้ทำการปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และปิดคอมพิวเตอร์ ตามลำดับ

### 3.6.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคลิเนียร์สวี่โวลแทมเมตรีสำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน [49, 54]

1. ทำการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร จากนั้นนำบีกเกอร์มาทำการอิมตัวด้วยไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที
2. จากนั้นทำการเปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะที่ปิด คือ ไฟสีเขียวที่เครื่องไม่ปรากฏแจ้งเตือน โดยที่ก่อนใช้งานทุกครั้งควรทำการเปิดเครื่องไว้ก่อน 30 นาที
3. จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วจากขั้นตอน 3.5.6 มาต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบหมุนที่ต่ออยู่กับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟาร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลอิมตัวเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
4. ทำการเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ที่ติดตั้งไว้กับเครื่องคอมพิวเตอร์ จากนั้นเลือกการทดสอบเป็นแบบเทคนิคลิเนียร์สวี่โวลแทมเมตรี และตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้
  - จำนวนในการทดสอบ (Number of repetitions) คือ 2 รอบต่อรอบความเร็วการหมุน
  - ความเร็วรอบของการหมุน (Rotation rate) คือ 1600 รอบต่อนาที
  - อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) คือ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

- ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (Potential range) คือ -0.6 ถึง -0.1 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล

5. หลังจากตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ แล้ว กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะทำงาน คือ มีไฟสีเขียวปรากฏอยู่บนเครื่อง Potentiostat และกดปุ่ม Run บนเครื่องมือควบคุมการหมุน และกดปุ่ม Start บนโปรแกรม NOVA 1.11 อีกครั้ง เพื่อให้ระบบเข้าสู่การทำงาน จากนั้นรอจนกว่าการทดสอบจะเสร็จสิ้น

6. หลังจากการทดสอบเสร็จสิ้นแล้ว ให้กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิดอีกครั้ง และทำการบันทึกผลการทดลอง ทำการทดลองซ้ำจนกว่าผลการทดลองจะคงที่

7. จากนั้นเมื่อทำการทดสอบเสร็จสิ้นให้ทำการปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และปิดคอมพิวเตอร์ ตามลำดับ

### 3.7 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย [53]

1. ทำการเปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะที่ปิด คือ ไฟสีเขียวที่เครื่องไม่ปรากฏแจ้งเตือน โดยที่ก่อนใช้งานทุกครั้งควรทำการเปิดเครื่องไว้ก่อน 30 นาที

2. จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วจากขั้นตอน 3.5.6 มาต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าแบบหมุนที่ต่ออยู่กับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ไขขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลเป็นตัวเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

3. ทำการเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ที่ติดตั้งไว้กับเครื่องคอมพิวเตอร์ จากนั้นเลือกการทดสอบเป็นแบบเทคนิคลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมทรี ในการทดสอบกัมมันตภาพในปฏิกิริยาออกซิเดชัน แสดงในหัวข้อที่ 3.6.2 และ ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน แสดงในหัวข้อที่ 3.6.3 ตามลำดับ ที่ความเร็วรอบของการหมุนคือ 1600 รอบต่อนาที

4. หลังจากนั้นเมื่อตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆแล้ว กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะทำงาน คือ มีไฟสีส้มปรากฏอยู่บนเครื่อง Potentiostat และกดปุ่ม Run บนเครื่องมือควบคุมการหมุน และกดปุ่ม Start บนโปรแกรม NOVA 1.11 อีกครั้ง เพื่อให้ระบบเข้าสู่การทำงาน จากนั้นรอก่อนกว่าการทดสอบจะเสร็จสิ้น

5. หลังจากการทดสอบเสร็จสิ้นแล้ว ให้กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิดและทำการบันทึกผลการทดลอง

6. จากนั้นเปลี่ยนการตั้งค่าจากเทคนิคลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรที่อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที และตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้

- จำนวนในการทดสอบ (Number of repetitions) คือ 500 รอบ โดยตั้งค่าความเร็วในการหมุน คือ 900 รอบต่อนาที เพื่อลดปัญหาของแก๊สที่เกิดขึ้นในการบดบังการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วกลาสซีคาร์บอน

- อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) คือ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

- ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (Potential range) คือ -0.6 ถึง 0 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล

7. หลังจากตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ แล้วกดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในสถานะทำงาน จากนั้นกดปุ่ม Run บนเครื่องมือควบคุมการหมุน และกดปุ่ม Start บนโปรแกรม NOVA 1.11 เพื่อให้ระบบเข้าสู่การทำงาน รอก่อนกว่าการทดสอบจะเสร็จสิ้น กดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิดอีกครั้ง

8. หลังจากทำการทดลองด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีครบ 500 รอบ นำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการทดสอบด้วยเทคนิคลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมทรีอีกครั้ง โดยตั้งค่าการทดลองตามการทดลองในข้อที่ 4 จากนั้นก็ทำการทดลองต่อจนครบ 1000 รอบ

9. เมื่อการทดลองเสร็จสมบูรณ์ให้ทำการกดปุ่ม Cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด และทำการปิดโปรแกรม NOVA 1.11 ปิดเครื่องของ Potentiostat/Galvanostat และปิดคอมพิวเตอร์ ตามลำดับ



## บทที่ 4

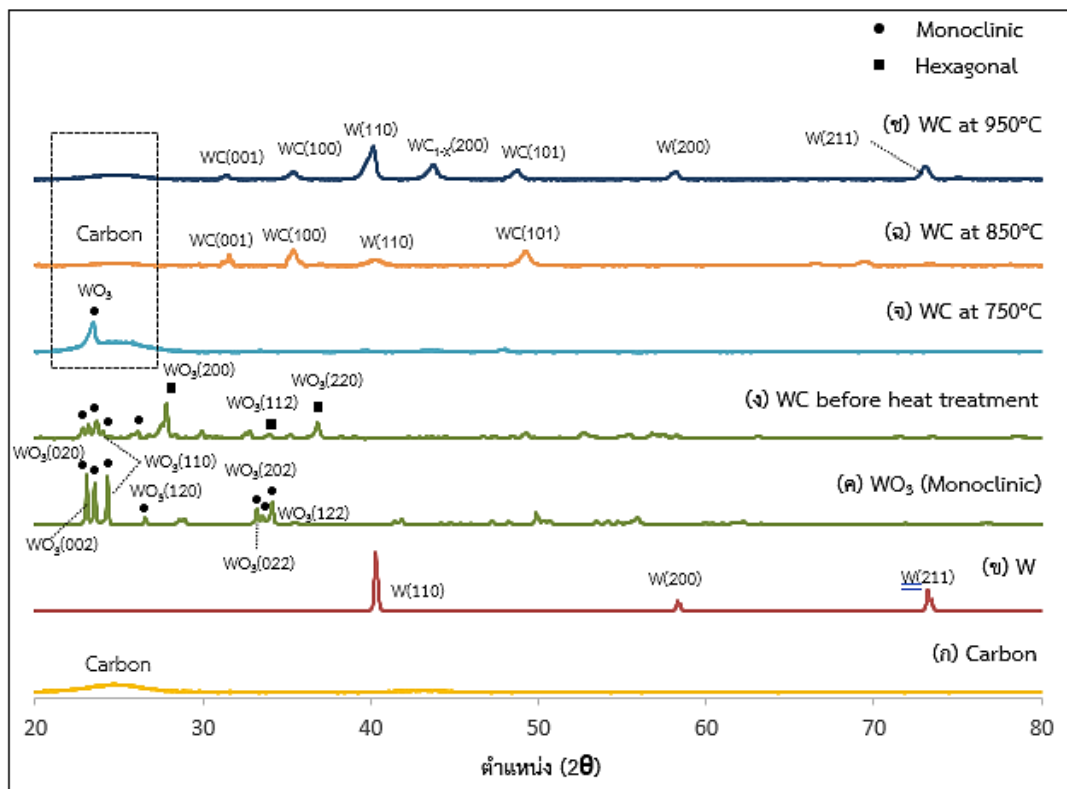
### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน เพื่อนำมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ การทดลองออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ทั้งสแตนคาร์ไบด์ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน การศึกษาผลของพีเอชต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคพอลิออลสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน และศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอน รวมถึงศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์

#### 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ทั้งสแตนคาร์ไบด์

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 750 850 และ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ภาพที่ 4.1 แสดงผลการลักษณะของโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นทั้งสแตนออกไซด์ ( $WO_3$ ) และทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 750 850 และ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) พบว่า โลหะทั้งสแตนสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นทั้งสแตนออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยสังเกตจากลักษณะของโครงสร้างที่เกิดขึ้นในภาพที่ 4.1 (ง) ปรากฏตำแหน่งพีกของ  $WO_3$  โดยมีตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $22.85^\circ$ ,  $23.18^\circ$ ,  $23.65^\circ$  และ  $26.50^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของผลึก  $WO_3(002)$ ,  $WO_3(020)$ ,  $WO_3(110)$ , และ  $WO_3(120)$  ตามลำดับ เป็นลักษณะของโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic และ  $2\theta$  เท่ากับ  $27.18^\circ$ ,  $34.04^\circ$  และ  $36.89^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของผลึก  $WO_3(200)$ ,  $WO_3(112)$  และ  $WO_3(220)$  ตามลำดับ เป็นลักษณะของโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ต่อมาเมื่อนำ  $WO_3$  ที่ได้มาผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน พบว่าไม่ปรากฏพีกตำแหน่งของผลึก WC เกิดขึ้น ในภาพ 4.1 (จ) เนื่องจากอุณหภูมิที่ไม่เพียงพอ

ต่อการสังเคราะห์ ซึ่งส่งผลให้ทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อยมาก อาจจะเป็นเหตุให้เครื่องไม่สามารถตรวจวัดพิกตำแหน่งของ WC ได้ ต่อมาเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการรีดิวซ์เป็น 850 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนแสดงในภาพ 4.1 (ฉ) พบว่าปรากฏตำแหน่งพิกของ WC โดยมีตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $31.55^\circ$ ,  $35.53^\circ$  และ  $48.91^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของผลึก WC(001), WC(100) และ WC(101) ตามลำดับ เป็นลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการรีดิวซ์เป็น 950 องศาเซลเซียส พบว่าตำแหน่งพิกของ WC มีขนาดที่ลดลงภาพที่ 4.1 (ช) แต่ปรากฏพิกของโลหะ W เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $40.04^\circ$ ,  $58.13^\circ$  และ  $70.06^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของผลึก W(110), W(200) และ W(211) ตามลำดับ และรวมถึงยังปรากฏพิก บริเวณตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $43.69^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของผลึก  $WC_{1-x}$ (200) อีกด้วย



ภาพที่ 4.1 XRD pattern ของ (ก) คาร์บอนเชิงพาณิชย์หรือคาร์บอนวัลเคน (ข) โลหะทังสเทน (ค) ทังสเทนออกไซด์ (ง) ทังสเทนคาร์ไบด์ก่อนทำการปรับปรุงด้วยความร้อน (จ) ทังสเทนคาร์ไบด์ที่ผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ (ง) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสเซลเซียส



ต่อมาเมื่อนำตำแหน่งโครงสร้างผลึกที่ได้จากเทคนิค XRD ของทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่รีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 750 850 และ 950 องศาเซลเซียส มาคำนวณปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ WC ที่เกิดขึ้นจาก Rietveld quantitative analysis แสดงในภาคผนวก (ก) พบว่า การรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสให้ร้อยละโดยน้ำหนักของ WC เท่ากับ 79 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการรีดิวซ์เป็น 950 องศาเซลเซียสร้อยละโดยน้ำหนักของ WC มีค่าลดลง โดยมีค่าเท่ากับ 37 แสดงในตารางที่ 4.1 แสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิการรีดิวซ์ของการสังเคราะห์ WC ทำให้ปริมาณของ WC ที่ได้มีปริมาณลดลงเนื่องจากอุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการสลายตัวของทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่อยู่ในรูปไม่เสถียรเป็นโลหะ W และ WC<sub>1-x</sub> ด้วยสังเกตได้จากการเกิดพีก W และ WC<sub>1-x</sub> ในภาพที่ 4.1 (ข) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tang และคณะ [5]

ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Crystallite size) สามารถคำนวณได้จากกฎของ Debye Scherrer ตามสมการที่ (4.1) ดังนี้

$$L = \frac{\lambda K}{\beta_{2\theta} \cos \theta_{max}} \quad (4.1)$$

เมื่อ L คือ ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)  $\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเท่ากับ 0.154056 นาโนเมตร  $K$  คือ ค่าคงที่ของ Debye Scherrer มีค่าเท่ากับ 0.9  $\beta_{2\theta}$  คือ ค่าความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของพีก (เรเดียน) และ  $\cos \theta_{max}$  คือ ค่ามุมของ Bragg ของการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบกับวัตถุ (เรเดียน)

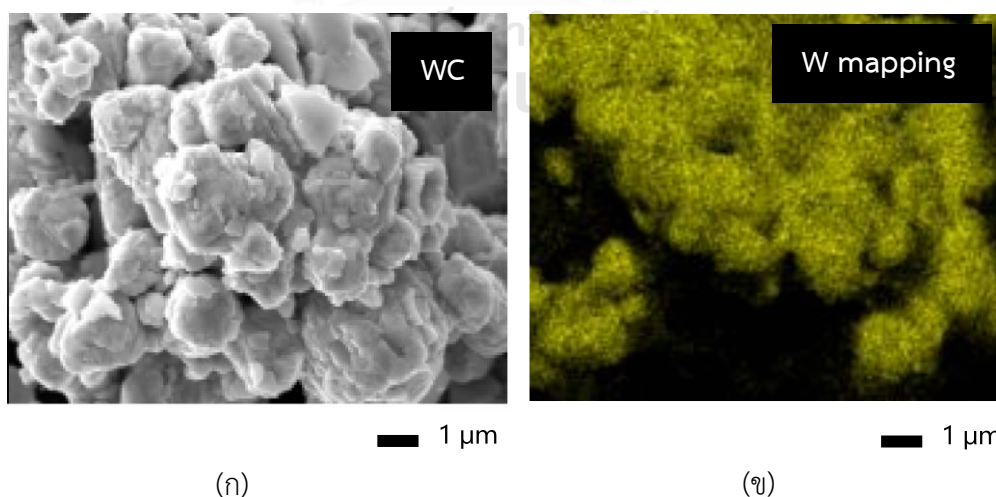
พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 850 และ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนให้ขนาดอนุภาคผลึกที่เล็กกว่าโลหะ W ที่มีขนาดผลึกเท่ากับ 30.91 นาโนเมตร เนื่องจากการนำโลหะทั้งสแตนมาทำปฏิกิริยากับคาร์บอน คาร์บอนจะทำหน้าที่ในการช่วยในการชะลอการเติบโตของขนาดผลึกและขนาดอนุภาค ทำให้ขนาดผลึกที่ได้มีขนาดเล็กลง [60] นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ให้ขนาดผลึกของโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่เล็กกว่าที่ 950 องศาเซลเซียส (ตารางที่ 4.1) เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการหลอมรวมของโลหะ มีโอกาสทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาของทั้งสแตนคาร์ไบด์

อุณหภูมิการรีดิวซ์ WC (องศาเซลเซียส)	ร้อยละโดยน้ำหนัก		ขนาดผลึกเฉลี่ย <sup>1</sup> (นาโนเมตร)
	WC	W	
750	ไม่ปรากฏตำแหน่ง ของพีก	ไม่ปรากฏ ตำแหน่ง ของพีก	-
850	79	11	22.53
950	37	63	24.18

<sup>1</sup>คำนวณจากระนาบผลึก WC (001), WC (100) และ WC (101)

ภาพที่ 4.2 (ก) แสดงถึงสัณฐานวิทยาของโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิรีดิวซ์ 850 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิควิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะรูปร่างที่ได้ไม่สม่ำเสมอ (Irregular-shaped) ภาพที่ 4.2 (ก, ข) เนื่องจากการสังเคราะห์โลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ต้องดำเนินการที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการหลอมหลวมของโลหะ อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น

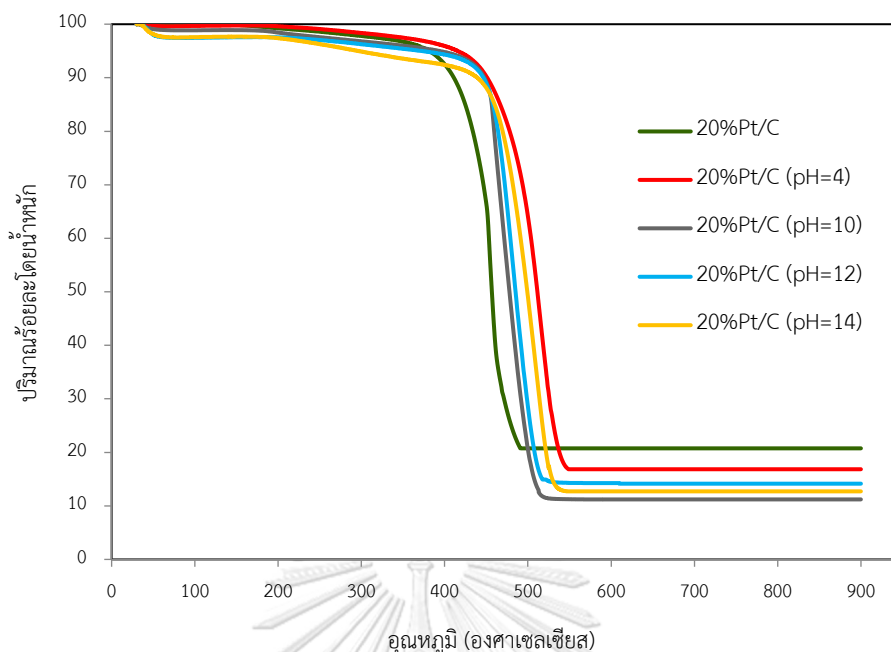


ภาพที่ 4.2 (ก) สัณฐานวิทยาของทั้งสแตนคาร์ไบด์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า และ (ข) การกระจายตัวของโลหะทั้งสแตน

## 4.2 การศึกษาผลของพีเอชต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคพอลิออล

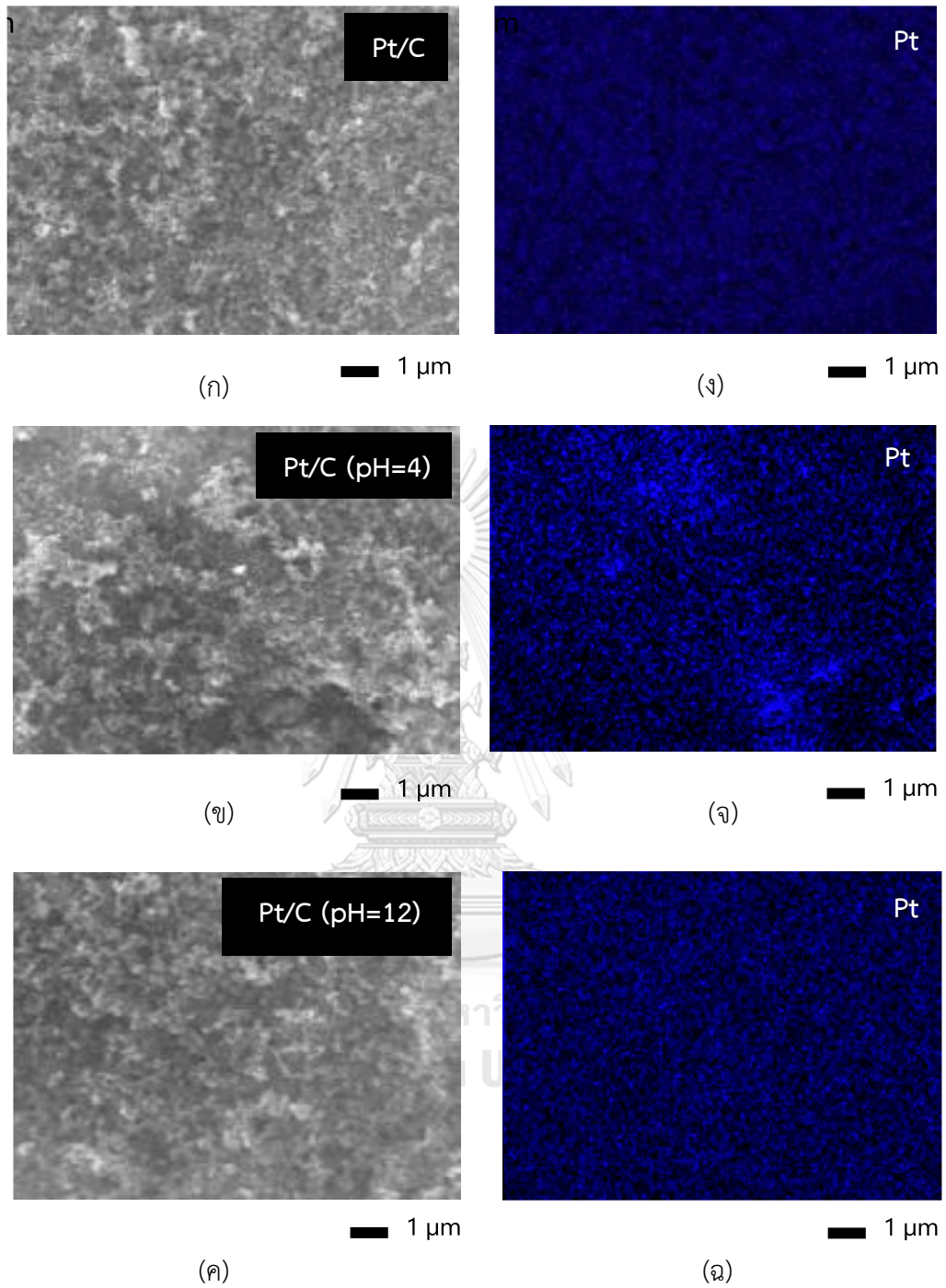
### 4.2.1 ผลของพีเอชต่อสัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิว

งานวิจัยนี้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคพอลิออลที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 10 12 และ 14 ภายใต้กระบวนการโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ภาพที่ 4.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาปริมาณสุทธิของโลหะแพลทินัมด้วย TGA ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชต่างๆ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ แสดงการเปลี่ยนร้อยละโดยน้ำหนักทั้งหมด 2 ช่วง ช่วงแรกคือช่วงระหว่างตั้งแต่ 100 ถึง 400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการระเหยของความชื้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วงระหว่างตั้งแต่ 400 ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของตัวรองรับคาร์บอน จากนั้นลักษณะของกราฟเริ่มคงที่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส โดยน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวของคาร์บอนก็คือ แพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ได้ที่ค่าพีเอช 4 10 12 และ 14 โดยมีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมเท่ากับ 20.75 16.85 11.21 14.15 และ 12.75 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ได้ที่ค่าพีเอช 4 ให้ปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ ต่อมาเมื่อทำการเพิ่มค่าพีเอชของสารละลายมากขึ้น ปริมาณร้อยละของโลหะแพลทินัมเริ่มลดลง เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ในภาวะเบส ทำให้พื้นผิวของแพลทินัมและคาร์บอนคอลลอยด์มีความเป็นลบมากขึ้น [61] ส่งผลให้สารทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดแรงผลักกัน (Electrostatic repulsive charge effect) จึงเกิดการขัดขวางการรีดิวซ์ของแพลทินัมบนตัวรองรับ ดังนั้นปริมาณของแพลทินัมที่สังเคราะห์ได้ในภาวะเบสมีปริมาณที่น้อยกว่าในภาวะกรด



ภาพที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิค TGA

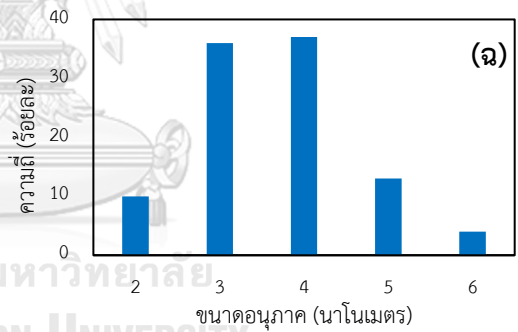
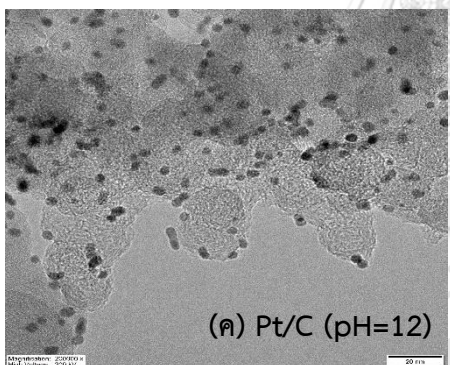
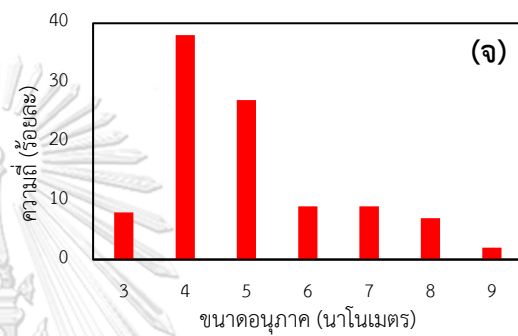
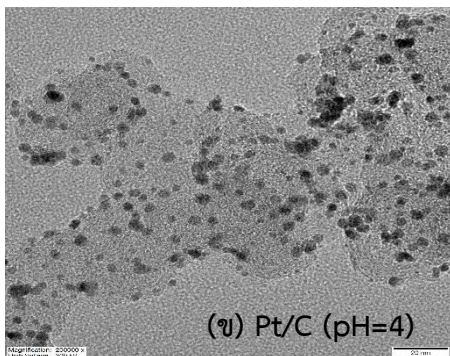
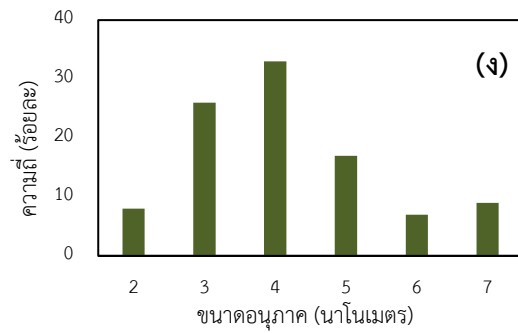
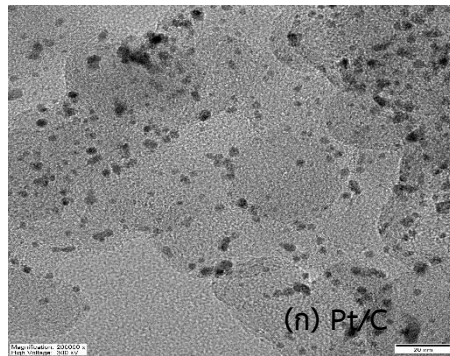
ภาพที่ 4.4 (ก-ค) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ได้ที่พีเอช 4 และ 12 ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า พบว่าปรากฏจุดสว่างและจุดทึบ โดยที่จุดสว่างแสดงถึงอนุภาคของโลหะแพลทินัมที่เกาะอยู่บนตัวรองรับ และจุดทึบแสดงถึงตัวรองรับคาร์บอน ต่อมาเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมาทำการ Mapping กับโลหะแพลทินัม (จุดสีน้ำเงิน) แสดงในภาพที่ 4.4 (ง-จ) พบว่าแพลทินัมที่สังเคราะห์ได้ที่ค่าพีเอช 4 มีการกระจายที่ไม่สม่ำเสมอบนตัวรองรับคาร์บอน สังเกตได้จากการกระจุกตัวของอนุภาคโลหะแพลทินัม (ภาพที่ 4.4 จ) แต่เมื่อทำในภาวะเบสที่ค่าพีเอชของสารละลายเท่ากับ 12 ลักษณะการกระจายของโลหะแพลทินัมมีความสม่ำเสมอมากขึ้น สังเกตได้จากการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม (ภาพที่ 4.4 ฉ) มีลักษณะที่ใกล้เคียงกับการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ (ภาพที่ 4.4 ง)



ภาพที่ 4.4 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และการกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอน (ก, ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ (ข, จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 และ (ค, ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12

ภาพที่ 4.5 (ก-ค) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ที่สังเคราะห์ได้ที่พีเอช 4 และ 12 ด้วยเทคนิคการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ที่กำลังขยาย 200,000 เท่า พบว่ามีโลหะแพลทินัมที่แสดงเป็นส่วนที่บอบอุบนตัวรองรับคาร์บอนที่แสดงเป็นส่วนสว่าง เมื่อนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยด้วยโปรแกรม SemAfore 5.21 ของอนุภาคแพลทินัมจำนวน 100 อนุภาค ตามภาคผนวกที่ (ข) พบว่าแสดงการแจกแจงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size distribution) ของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีขนาดเล็กลง โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้มีความสอดคล้องกับการกระจายของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน โดยแนวโน้มของขนาดอนุภาคเฉลี่ยเรียงจากมากไปน้อย คือ Pt/C ที่สังเคราะห์ได้ที่พีเอช 4 > Pt/C เชิงพาณิชย์ > Pt/C ที่สังเคราะห์ได้ที่พีเอช 12 มีค่าเท่ากับ  $5.02 \pm 1.45$   $4.16 \pm 1.35$  และ  $3.65 \pm 0.96$  นาโนเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2)

จากผลการทดลองข้างต้น พบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคพอลิออลในภาวะกรดแม้ว่าจะให้ปริมาณร้อยละของโลหะแพลทินัมที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ Pt ที่ใหญ่กว่าการสังเคราะห์ในภาวะเบส และมีกระจายที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nadia Aoun และคณะ [62] ที่พบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ในภาวะกรดจะให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่กว่าในภาวะเบส เนื่องจากในภาวะกรดจะเกิดการเหนี่ยวนำทำให้แพลทินัมเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น แต่ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) ที่เกิดขึ้นในภาวะเบสจะเข้าไปแทนที่ใน Cl<sup>-</sup> ในสารละลายกรดแยกอะคลอโรแพลทินิกทำให้เกิดแรงดึงดูดของพันธะ (Steric contraction effect) ส่งผลให้ความยาวพันธะระหว่าง Pt-OH มีความยาวที่สั้นกว่า Pt-Cl และ Pt-H<sub>2</sub>O ขนาดของผลึกที่ได้จึงมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้แรงผลักกันระหว่างประจุที่เกิดขึ้นในภาวะเบส แม้ว่าจะขัดขวางการรีดิวซ์ของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนแล้ว แต่อย่างไรก็ตามแรงผลักที่เกิดขึ้นสามารถทำให้การกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับมีความสม่ำเสมอมากยิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับในภาวะกรด [46]



ภาพที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของตัวเร่ง Pt/C เซิงพาณิชย์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่กำลังขยาย 200,000 เท่า และการแจกแจงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 100 อนุภาค (ก, ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ (ข, จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 และ (ค, ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12

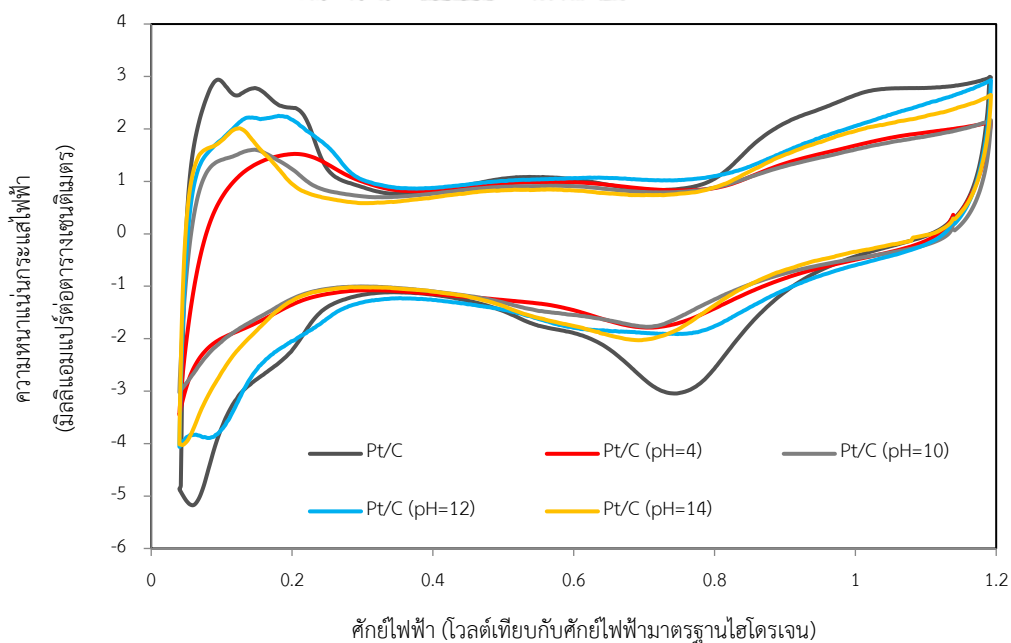
ภาพที่ 4.6 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ได้ที่พีเอช 4 10 12 และ 14 ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร พบว่าเมื่อทำการเพิ่มค่าพีเอชของสารละลายในการสังเคราะห์มากขึ้น พีคตรงบริเวณช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 – 0.2 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาการคายซับ (ส่วนบน) และการดูดซับ (ส่วนล่าง) ของอะตอมไฮโดรเจนจะมีค่าเพิ่มขึ้น ต่อมาเมื่อนำค่าพื้นที่ใต้กราฟบริเวณการคายซับของอะตอมไฮโดรเจน มาคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามภาคผนวกที่ (ค) พบว่า แนวโน้มของค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เรียงจากมากไปน้อย คือ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 12 > Pt/C เซิงพาณิชย์ > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 14 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 10 โดยมีค่าเท่ากับ 56.52 50.48 47.45 33.46 และ 28.21 ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2) การใช้ค่าพีเอชในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นจะให้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ภาวะเบสขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดเล็กกว่าและการกระจายตัวที่สม่ำเสมอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในภาวะกรด ทำให้ปริมาณประจุสะสมของการคายซับอะตอมไฮโดรเจนมีมากขึ้น ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย แม้ว่าในภาวะเบสจะให้ปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่น้อยกว่าก็ตาม



ตารางที่ 4.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้ และ Pt/C เชิงพาณิชย์

พีเอชของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C	ขนาดผลึก <sup>1</sup> (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยน้ำหนัก ของแพลทินัม	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม)
Pt/C เชิงพาณิชย์	4.16±1.35	20.75	50.48
4	5.02±1.45	16.85	33.46
10	ไม่ได้วิเคราะห์	11.21	28.21
12	3.65±0.96	14.15	56.52
14	ไม่ได้วิเคราะห์	12.72	47.45

<sup>1</sup>คำนวณจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM



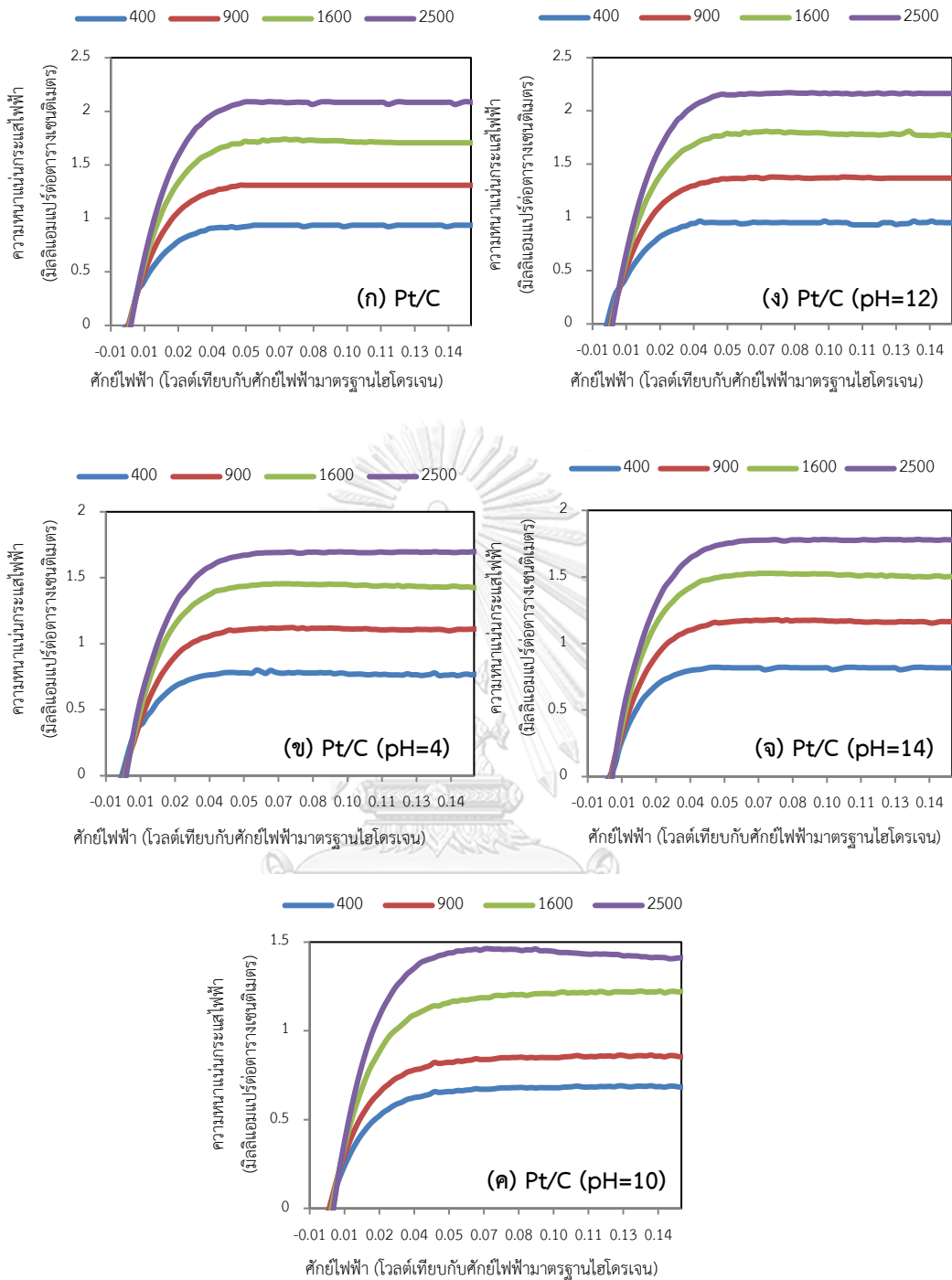
ภาพที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชต่างๆ ที่จำนวน 35 รอบ

#### 4.2.2 ผลของพีเอชต่อกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน

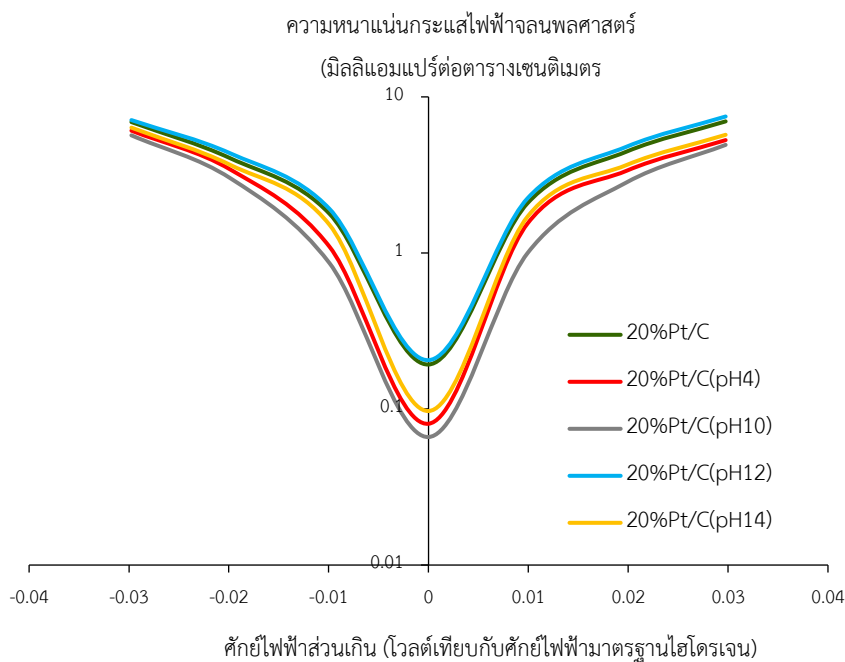
การศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ และ 14 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน จะศึกษาด้วยเทคนิคลิเนียร์สวீปโวลเทมเมทรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจนตลอดเวลา ช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.35 ถึง -0.1 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล หรือ -0.10 ถึง 0.15 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภาพที่ 4.7 แสดงกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C เชิงพาณิชย์ (ข) Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 (ค) Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 10 (จ) Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 12 และ (ง) Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 14 ที่ความเร็วรอบการหมุนเท่ากับ 400 900 1600 และ 2500 รอบต่อนาที พบว่า เกิดช่วงความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าออกเป็นทั้งหมด 3 ช่วง คือ ช่วงระหว่างศักย์ไฟฟ้า 0.01 ถึง 0.02 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดขึ้นจากจลนพลศาสตร์ของเกิดปฏิกิริยา (Kinetic current density,  $i_k$ ) โดยความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมโดยจลนพลศาสตร์ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน โดยไม่ขึ้นกับความเร็วรอบของการหมุน ต่อมาในช่วงระหว่างศักย์ไฟฟ้า 0.02 ถึง 0.05 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมแบบผสม (Mixed controlled region) โดยถูกควบคุมจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และการแพร่ของสาร ทำให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในช่วงนี้จะขึ้นกับความเร็วรอบของการหมุน สังเกตได้ว่า เมื่อเพิ่มความเร็วรอบมากขึ้น ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ได้ก็จะมีค่ามากขึ้น และในช่วงสุดท้าย คือ ช่วงระหว่างศักย์ไฟฟ้า 0.05 ถึง 0.15 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน ซึ่งเป็นช่วงที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมเนื่องจากการแพร่ของสาร (Mass transfer region) กล่าวคือเมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อการแพร่ของสารเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะถูกจำกัด (Limiting current density) ทำให้กระแสไฟฟ้าที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แต่จากกราฟที่แสดงในภาพที่ 4.7 สามารถสังเกตเห็นได้ว่า ลักษณะของกราฟในช่วงของการควบคุมด้วยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา และช่วงของการควบคุมแบบผสมมีลักษณะที่

แบ่งแยกกันอย่างไม่ชัดเจน เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ค่อนข้างเร็ว ทำให้ทั้ง 2 ช่วงเกิดการซ้อนทับกัน จึงไม่สามารถที่จะนำมาหาค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่แน่นอนได้ ดังนั้นค่าจลนพลศาสตร์ที่ได้ของปฏิกิริยาทางฝั่งออกซิเดชันของไฮโดรเจน จะแสดงเป็นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density,  $i_0$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนของประจุ (Mass transfer coefficient,  $\alpha$ ) ณ ภาวะสมดุลของปฏิกิริยา (Equilibrium state) แทน

จากภาพที่ 4.8 แสดงกราฟทาลเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 4 10 12 และ 14 ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาจากสมการของ Butler-Volmer ที่ถูกนำมาประยุกต์กับสมการของ Koutecky-Levich แสดงในสมการที่ (2.61) จากการคำนวณ ตามภาคผนวกที่ (ง) พบว่า แนวโน้มของค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เรียงจากมากไปน้อย คือ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 > Pt/C เซิงพาณิชย์ > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 14 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 4 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 10 โดยมีค่าเท่ากับ  $1.52 \pm 0.02$   $1.36 \pm 0.13$   $1.27 \pm 0.02$   $1.24 \pm 0.05$  และ  $1.23 \pm 0.03$  มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.3) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 12 จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่สูงที่สุด แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนระหว่างประจุของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ( $\alpha_{\text{HOR}}$ ) และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน ( $\alpha_{\text{HER}}$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 12 ให้ค่าที่มีความสมมาตรมากที่สุด (Symmetry) โดยมีค่าเท่ากับ  $0.64 \pm 0.03$  และเท่ากับ  $0.36 \pm 0.03$  ตามลำดับ แสดงว่ากัมมันตภาพของปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ได้ที่ค่าพีเอช 12 สามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว

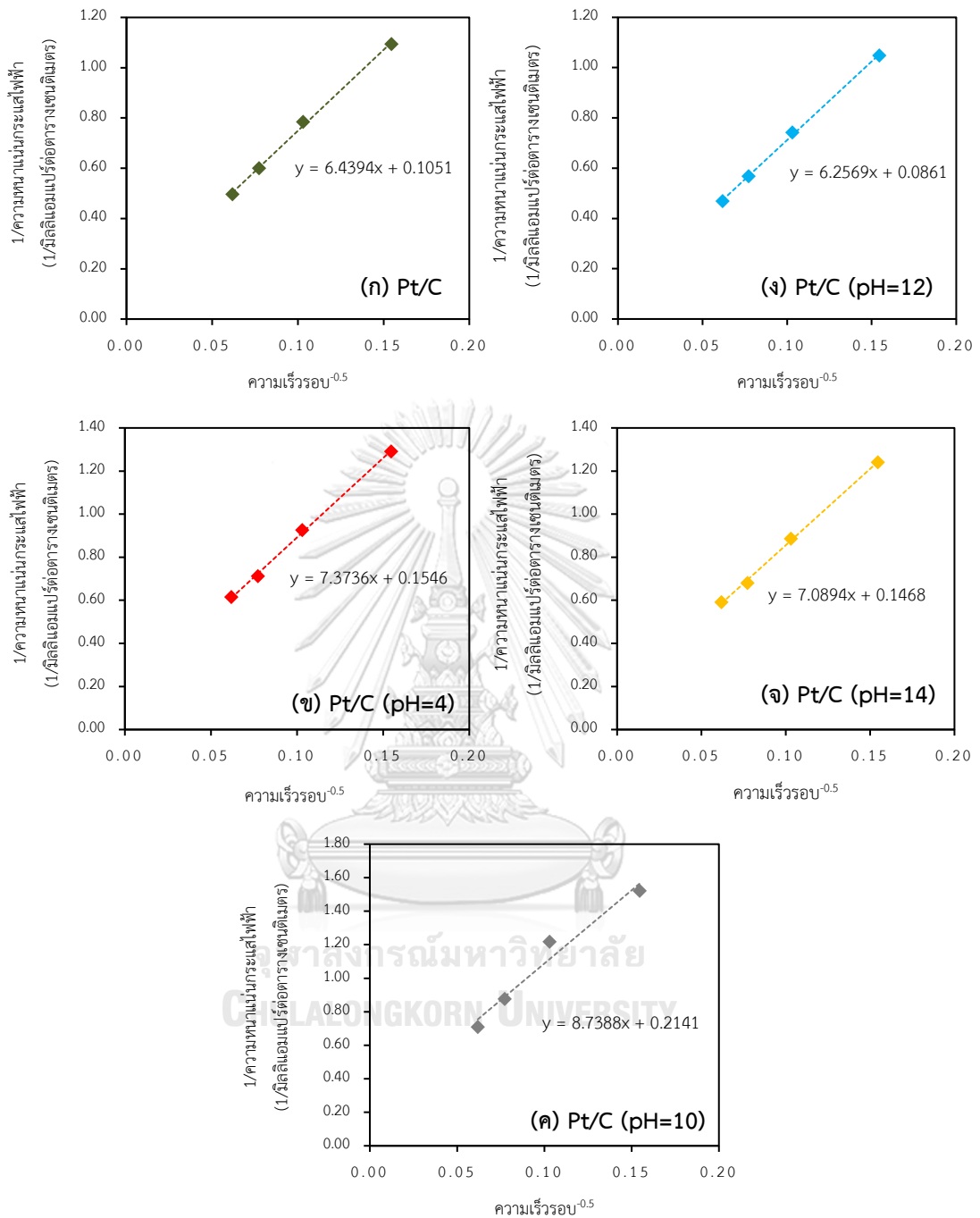


ภาพที่ 4.7 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ ที่ความเร็วรอบการหมุนเท่ากับ 400 900 1600 และ 2500 รอบต่อนาที อัตราการกรด ศักย์ไฟฟ้า 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



ภาพที่ 4.8 กราฟทาลเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

นอกจากนี้จากสมการของ Koutecky-Levich ในสมการที่ (2.55) สามารถนำมาคำนวณหาจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา คือ เมื่อนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ( $1/i$ ) กับส่วนกลับรากที่สองของความเร็วยรอบการหมุน ( $1/\sqrt{\omega}$ ) ได้สมการเส้นตรง แสดงในภาพที่ 4.9 โดยที่ค่าความชันที่ได้จากกราฟสามารถนำมาคำนวณหาจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา แสดงในภาคผนวกที่ (ง) พบว่าแนวโน้มของจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเรียงจากมากไปน้อย คือ Pt/C สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 > Pt/C เซิงพาณิชย์ > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 14 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 4 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 10 โดยมีค่าเท่ากับ  $1.59 \pm 0.01$ ,  $1.56 \pm 0.02$ ,  $1.37 \pm 0.04$ ,  $1.36 \pm 0.02$  และ  $1.14 \pm 0.03$  (ตารางที่ 4.3) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 ให้ค่าจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกับวิถี 2 อิเล็กตรอนมากที่สุด



ภาพที่ 4.9 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยวกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.04 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ

ตารางที่ 4.3 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาดิชนัย และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ

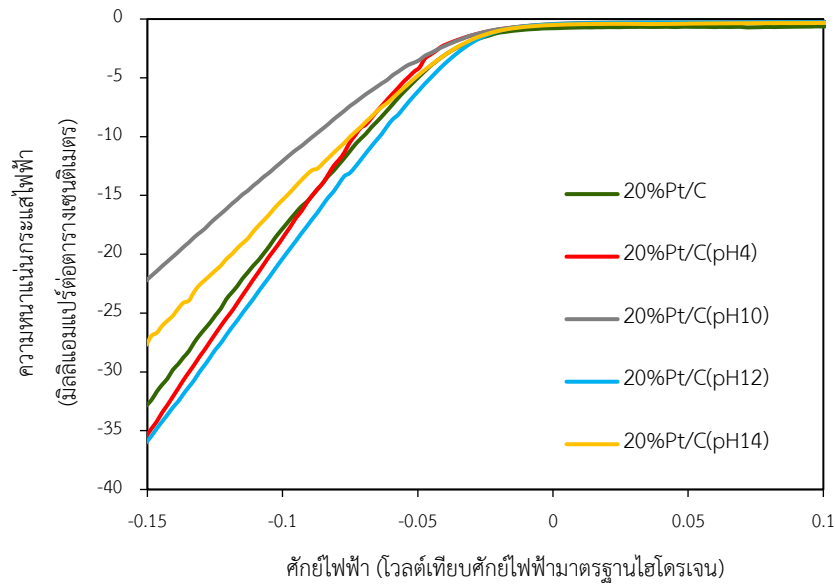
พีเอชของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ		ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
	HOR	HER		
Pt/C เชิงพาดิชนัย	0.67±0.01	0.33±0.01	1.36±0.13	1.56±0.02
4	0.73±0.01	0.27±0.01	1.24±0.05	1.36±0.02
10	0.74±0.04	0.26±0.04	1.23±0.03	1.14±0.03
12	0.64±0.03	0.36±0.03	1.52±0.02	1.59±0.01
14	0.71±0.02	0.29±0.02	1.27±0.02	1.37±0.04

เมื่อนำมาพิจารณาก็มันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาดิชนัย ในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิคลิเนียร์สวปโวลแทมเมตรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจน ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.6 ถึง -0.1 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลล์อิ่มตัว หรือ -0.36 ถึง 0 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อัตราการกรดศักย์ไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภาพที่ 4.10 แสดงกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาดิชนัย และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ พบว่า แนวโน้มของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน เรียงจากมากไปน้อย คือ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 10 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 4 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 14 > Pt/C ที่สังเคราะห์เชิงพาดิชนัย > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 โดยมีค่าเท่ากับ -90.04±1.13 -78.14±1.40 -74.17±1.40 -72.19±1.40 และ -64.25±1.40 มิลลิโวลต์ต่อศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (ตารางที่ 4.4) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 ให้ค่า

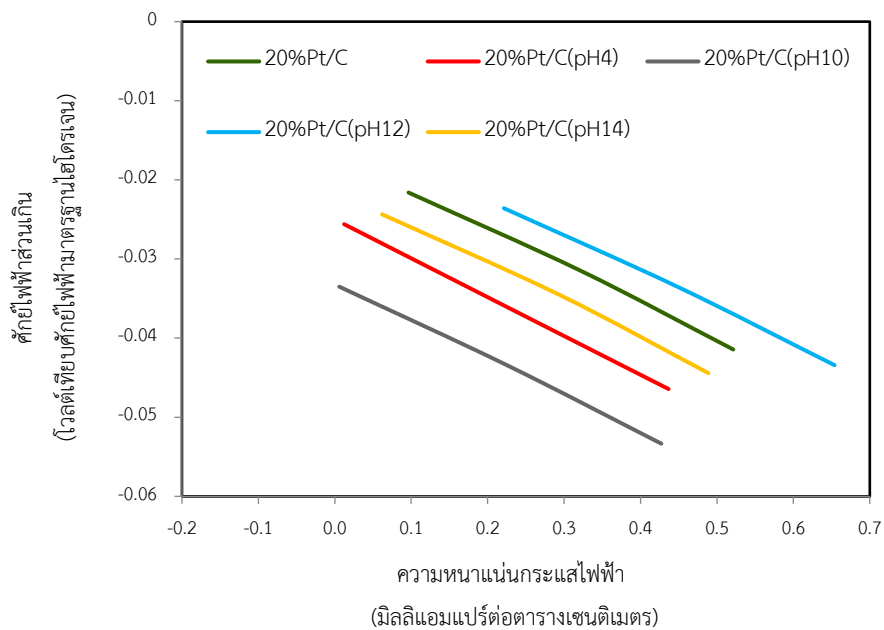
ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินน้อยที่สุด ทำให้อัตราปฏิกิริยาเกิดแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 ให้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น

เมื่อนำค่าความหนาแน่นของศักย์ไฟฟ้าที่ได้ในช่วงจลนพลศาสตร์มาคำนวณค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน และค่าความชันทาเฟล โดยเขียนกราฟระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ได้จากสมการของ Butler-Volmer (สมการที่ (2.11)) จะได้กราฟเส้นตรงแสดงในภาคผนวก (จ) และดังภาพที่ 4.11 พบว่าแนวโน้มของค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเรียงจากมากไปน้อย คือ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 > Pt/C เชนิงพานิชย์ > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 14 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 4 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 10 โดยมีค่าเท่ากับ  $0.56 \pm 0.01$   $0.52 \pm 0.01$   $0.48 \pm 0.01$   $0.45 \pm 0.01$  และ  $0.43 \pm 0.02$  มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และ แนวโน้มของค่าความชันทาเฟลเรียงจากมากไปน้อย คือ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 10 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 4 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 14 > Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 12 โดยมีค่าเท่ากับ  $-55.10 \pm 1.13$  >  $-50.30 \pm 1.70$  >  $-45.70 \pm 1.70$  >  $-46.30 \pm 0.57$  >  $-44.15 \pm 2.33$  มิลลิโวลต์ตามลำดับ (ตารางที่ 4.4) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอช 12 จะให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงที่สุด และนอกจากนี้ค่าความชันทาเฟลสามารถนำมาบ่งบอกถึงปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน โดยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 12 เป็นแบบวิธี Volmer และ Heyrovsk





ภาพที่ 4.10 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



ภาพที่ 4.11 กราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ และ Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ 4.4 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพหุคูณ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ

พีเอชของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ตารางเซนติเมตร (มิลลิโวลต์)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	ความชันทาเฟล (มิลลิโวลต์)
Pt/C เชิงพหุคูณ	-72.19±1.40	0.52±0.01	-46.30±0.57
4	-78.14±1.40	0.45±0.01	-50.30±1.70
10	-90.04±1.13	0.43±0.02	-55.10±1.13
12	-64.25±1.40	0.56±0.01	-44.15±2.33
14	-74.17±1.40	0.48±0.01	-45.70±1.70

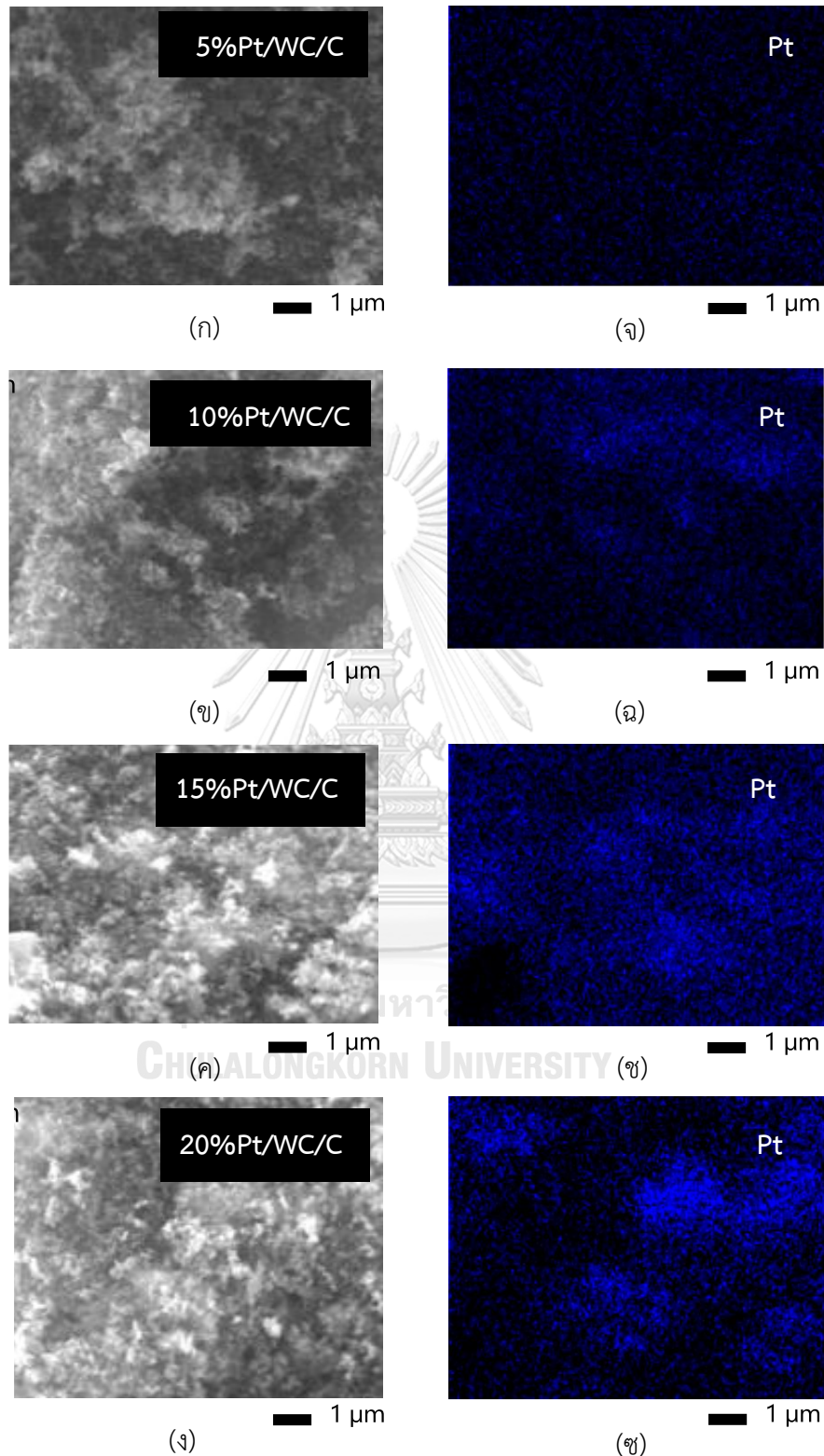
การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคพอลิโอดอลในภาวะเบสเป็นภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าในภาวะกรด แม้ว่าในภาวะเบสจะให้ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่น้อยกว่า แต่อย่างไรก็ตามก็ตามกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่สังเคราะห์ในภาวะเบสก็ให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่า เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดเล็ก และมีกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมมากกว่าในภาวะกรด ทำให้ค่าพื้นที่ในเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงขึ้น โดยที่พีเอชเท่ากับ 12 เป็นภาวะที่มีความเหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคพอลิโอดอลสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน

### 4.3 อัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ปรับปรุงด้วยทังสเตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอน

#### 4.3.1 สมบัติทางกายภาพและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยทังสเตนคาร์ไบด์

หลังจากศึกษาคุณสมบัติที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ทังสเตนคาร์ไบด์ และภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแล้ว ในส่วนต่อมาจะศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและทังสเตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/WC/C) ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง WC และ C เป็น 1:10 และปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัม คือ 5 10 15 และ 20 ตามลำดับ

ภาพที่ 4.12 (ก-ง) แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่มีแพลทินัมร้อยละ 5-20 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า พบว่า ปรากฏบริเวณส่วนที่สว่างแสดงถึงแพลทินัม และส่วนที่บดแสดงถึงตัวรองรับ WC/C โดยเมื่อเพิ่มปริมาณร้อยละของแพลทินัมจากร้อยละ 5 เป็น 20 สังเกตได้ว่าบริเวณส่วนที่สว่างเพิ่มมากขึ้น จากนั้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดมาทำการ Mapping แพลทินัม (สีน้ำเงิน) ในภาพที่ 4.12 (จ-ช) พบว่าเมื่อปริมาณของร้อยละแพลทินัมมีค่ามากขึ้น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ WC/C เริ่มลดลง สังเกตได้จากมีการกระจุกตัวของแพลทินัมมากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/WC/C จะมีการกระจุกตัวของแพลทินัมมากที่สุด เมื่อเทียบกับการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ไม่ได้มีการปรับปรุงด้วยทังสเตนคาร์ไบด์



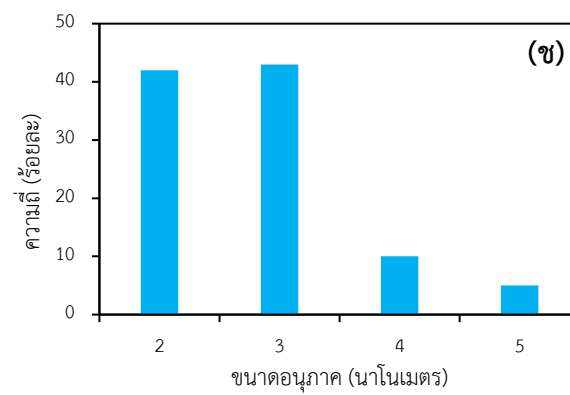
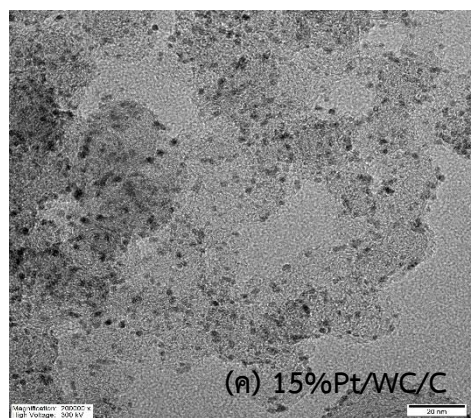
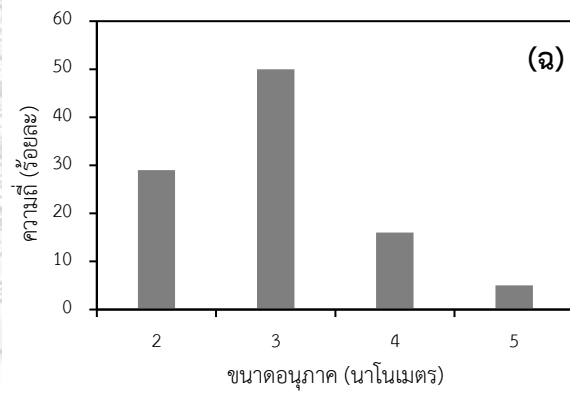
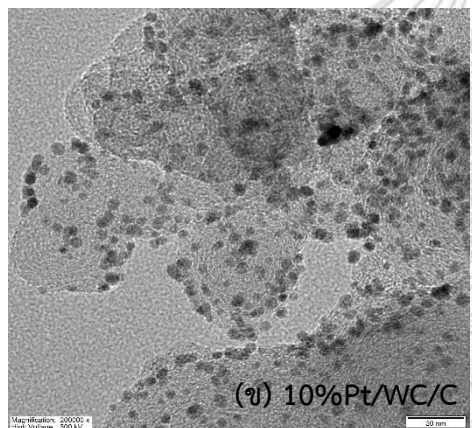
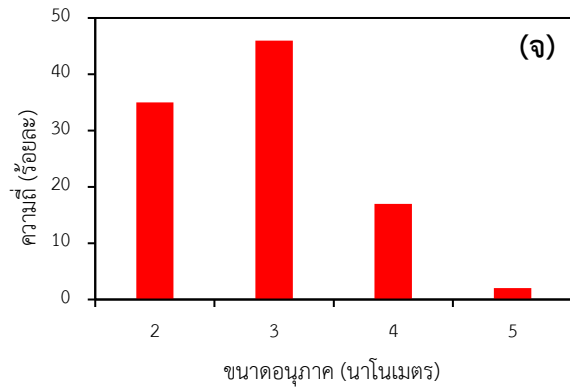
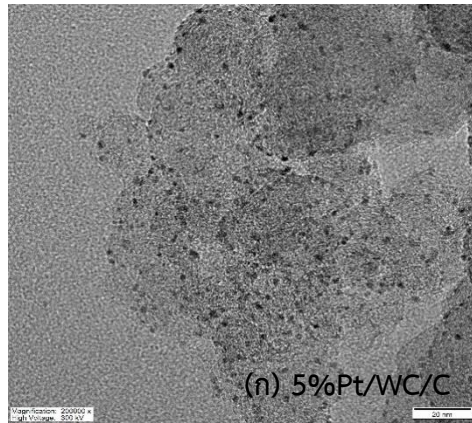
ภาพที่ 4.12 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม (ก) 5 (ข) 10 (ค) 15 และ (ง) 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10000 เท่า และ (จ-ซ) แสดงการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

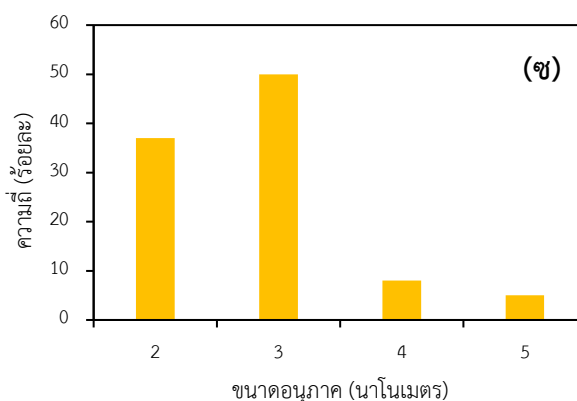
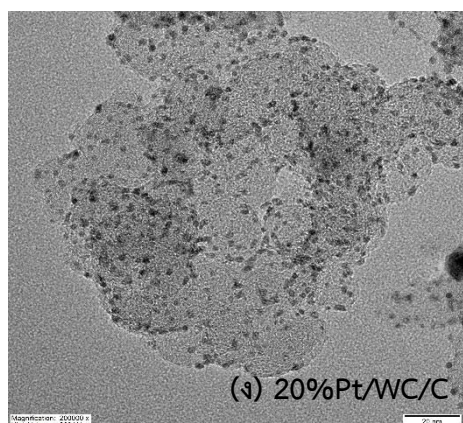
จากนั้นเมื่อนำมาทดสอบหาร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/WC/C 10%Pt/WC/C 15%Pt/WC/C และ 20%Pt/WC/C ปริมาณร้อยละของแพลทินัมโดยน้ำหนักเท่ากับ  $5.33 \pm 0.06$   $9.91 \pm 0.04$   $14.23 \pm 0.04$  และ  $17.58 \pm 0.11$  (ตารางที่ 4.5) โดยจากเทคนิคของ EDX สามารถยืนยันได้ว่าปริมาณแพลทินัมที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับปริมาณของแพลทินัมที่ต้องการ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่มีการปรับปรุงด้วย WC สามารถช่วยให้ปริมาณของแพลทินัมมาเกาะบนพื้นผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้ในภาวะเดียวกัน

ภาพที่ 4.13 (ก-ง) แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่แพลทินัมร้อยละ 5 – 20 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค TEM ที่กำลังขยาย 200,000 เท่า พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะแพลทินัมมากขึ้น โลหะก็จะเริ่มมีการรวมกลุ่มบนพื้นผิวของ WC/C สังเกตจากบริเวณจุดที่มีการรวมกลุ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ที่ได้จาก SEM ต่อมาเมื่อนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเฉลี่ยด้วยโปรแกรม SemAfore 5.21 ของอนุภาคแพลทินัมจำนวน 100 อนุภาค ตามภาคผนวก (ข) พบว่าขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดมีขนาดที่ใกล้เคียง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/WC/C 10%Pt/WC/C 15%Pt/WC/C และ 20%Pt/WC/C มีขนาดอนุภาคเท่ากับ  $2.86 \pm 0.76$   $2.97 \pm 0.81$   $2.78 \pm 0.82$  และ  $2.81 \pm 0.78$  นาโนเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.5) แสดงว่าการปรับปรุงด้วย WC ไม่มีผลทำให้ขนาดอนุภาคของแพลทินัมแตกต่างกัน แต่มีผลต่อการกระจายของโลหะแพลทินัม

จากการทดลองข้างต้น พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคพอลิโอบนตัวรองรับ WC/C ให้ขนาดอนุภาคที่ Pt เล็กกว่า Pt ที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอน เมื่อสังเคราะห์ได้ในภาวะเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ruihong Wang และคณะ [63] ว่าที่ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยของ Pt บนตัวรองรับ WC/graphene มีขนาดที่เล็กกว่า Pt บนตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากความยาวพันธะของ Pt-C บน WC/C มีขนาดที่สั้นกว่าความยาวพันธะของ Pt-C บนตัวรองรับคาร์บอน ทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่ได้มีขนาดที่เล็กลง นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Ruihong Wang และคณะ ยังพบอีกว่าความยาวพันธะระหว่าง Pt-Pt บนตัวรองรับ WC/C มีความยาวของพันธะ Pt-Pt ที่ใกล้เคียงกับแผ่นโลหะแพลทินัม ส่งผลให้ลักษณะโครงสร้าง

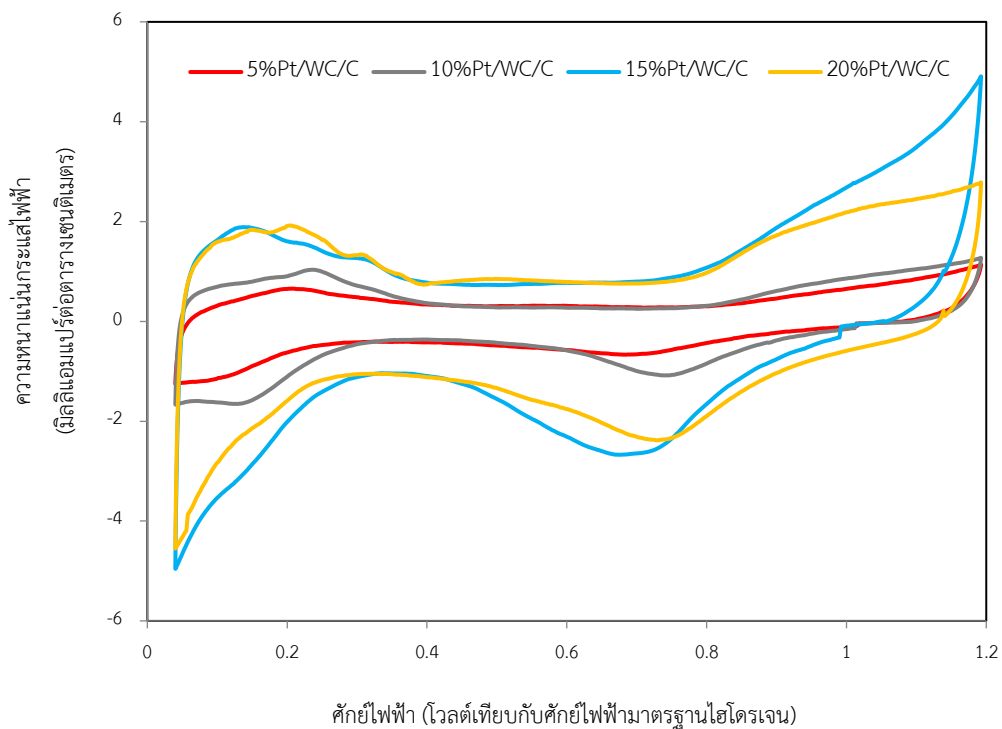
ภายในมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น ทำให้การรีดิวซ์ของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับเกิดได้ง่ายขึ้นกว่าในตัวรองรับคาร์บอน





ภาพที่ 4.13 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ด้วยเทคนิค TEM ที่กำลังขยาย 200000 เท่า และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 100 อนุภาค (ก, จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/WC/C (ข, ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Pt/WC/C (ค, ช) ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C และ (ง, ซ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/WC/C

ภาพที่ 4.14 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/WC/C 10%Pt/WC/C 15%Pt/WC/C และ 20%Pt/WC/C ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลต่อลิตร พบว่า พีคตรงบริเวณช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.1 – 0.4 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนแสดงถึงปฏิกิริยาการคายซับ (ส่วนบน) และการดูดซับ (ส่วนล่าง) ของอะตอมไฮโดรเจนจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของแพลทินัมมากขึ้น โดยแนวโน้มของค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C เรียงจากมากไปน้อยคือ 20%Pt/WC/C > 15%Pt/WC/C > 10%Pt/WC/C > 5%Pt/WC/C โดยมีค่าเท่ากับ 75.38 73.61 60.98 และ 43.41 ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัมตามลำดับ (ตารางที่ 4.5) แสดงว่าค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่สูงขึ้น



ภาพที่ 4.14 ซัยคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Pt/WC/C 10% Pt/WC/C 15%Pt/WC/C และ 20%Pt/WC/C ที่จำนวน 35 รอบ

ตารางที่ 4.5 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก

ร้อยละของ Pt บน Pt/WC/C	ขนาดผลึก <sup>1</sup> (นาโนเมตร)	ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัม (wt%)	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (ตารางเมตรต่อกรัมของแพลทินัม)
5	2.86±0.76	5.33±0.06	43.41
10	2.97±0.81	9.91±0.04	60.98
15	2.78±0.82	14.23±0.04	73.61
20	2.81±0.78	17.58±0.11	75.38

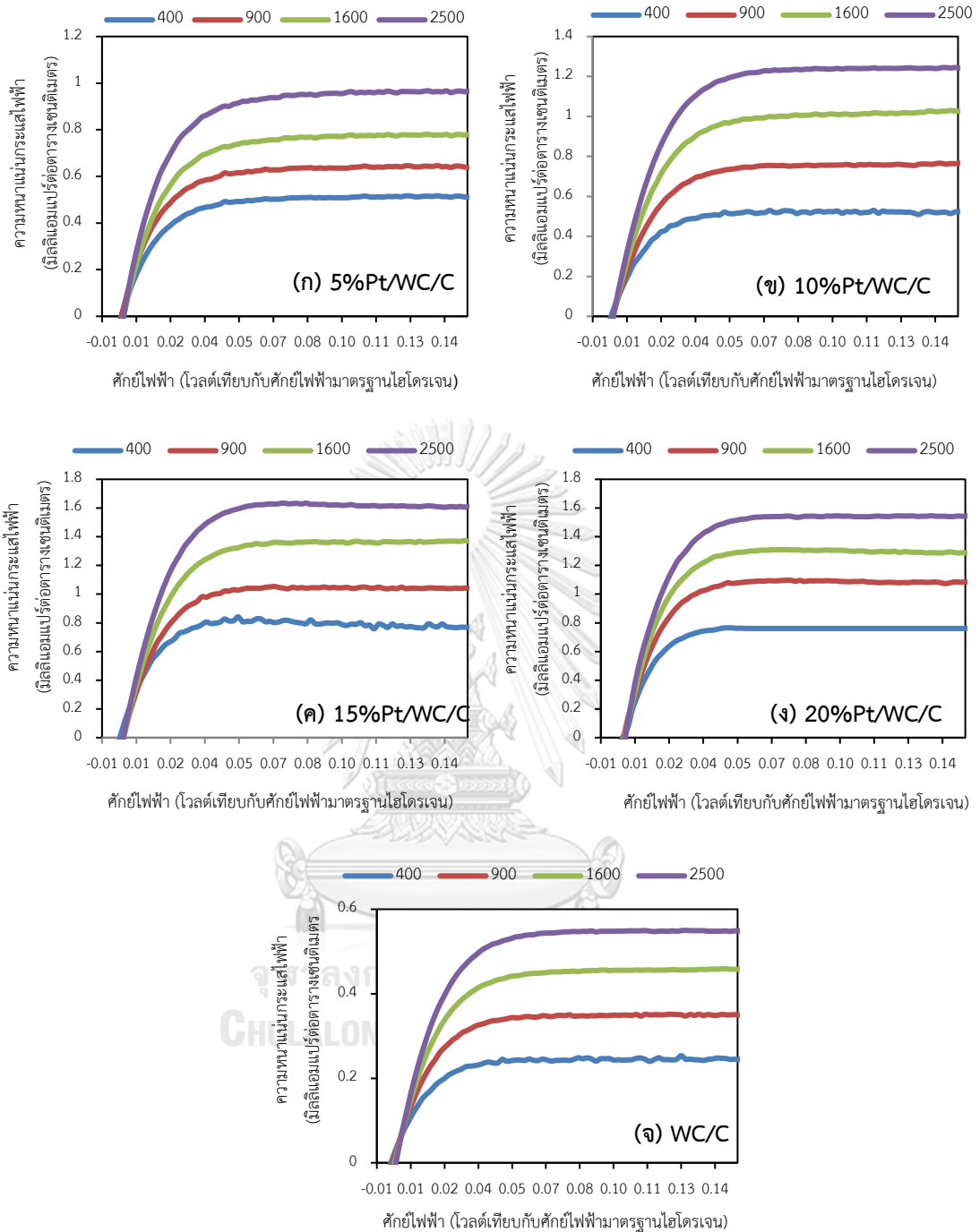
<sup>1</sup>คำนวณจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM



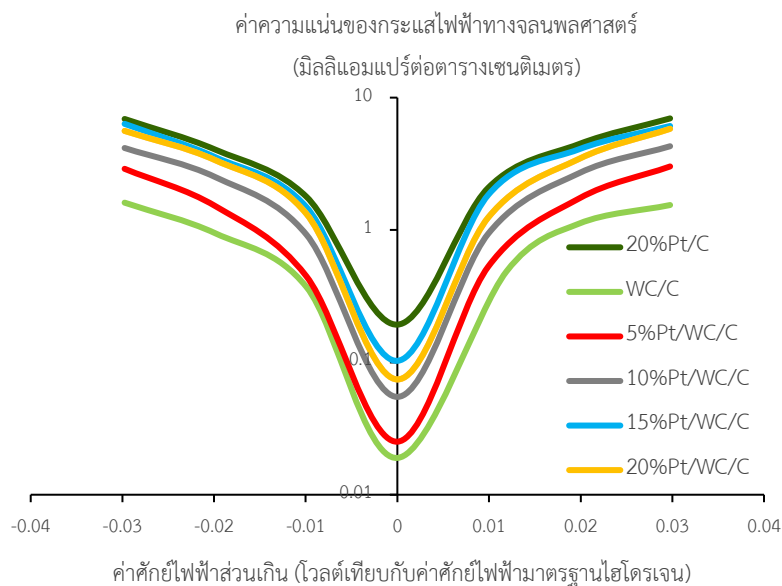
#### 4.3.2 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ปรับปรุงด้วยทั้งสแตนคาร์ไบต์ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน

การศึกษา กัมมันตภาพหรือประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/WC/C 10%Pt/WC/C 15%Pt/WC/C 20%Pt/WC/C และ WC/C เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิคเส้นใยสวิตช์โวลเทมเมทรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิด้วยแก๊สไฮโดรเจนตลอดเวลา ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.10 ถึง 0.15 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภาพที่ 4.15 แสดงกราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่มีร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัม 5 – 20 ที่ความเร็วรอบการหมุนเท่ากับ 400 900 1600 และ 2500 รอบต่อนาที พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนรอบมากขึ้นจาก 400 เป็น 2500 รอบต่อนาที ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดก็มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่า กัมมันตภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนถูกควบคุมด้วยการแพร่ของแก๊สไปยังบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 4.16 แสดงกราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่มีค่าสูงสุด ดังแสดงในตาราง 4.6 แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะให้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/WC/C เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของแพลทินัม ทำให้โอกาสในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนไปยังบริเวณพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของแพลทินัมมากขึ้น[64] นอกจากนี้เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ พบว่าให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ โดยมีค่าเท่ากับ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $0.69 \pm 0.02$  และ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $0.31 \pm 0.02$  แสดงในตารางที่ 4.6

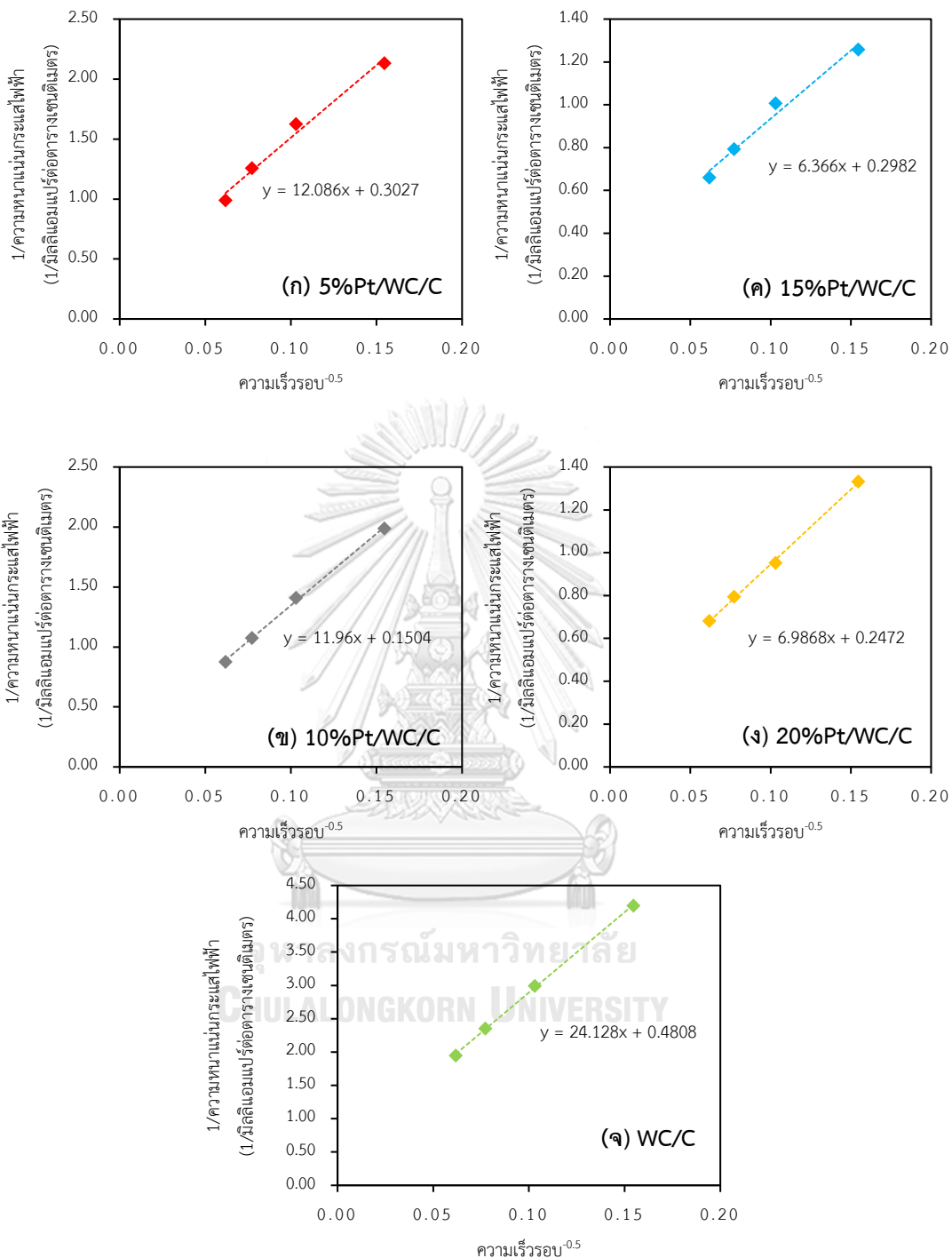


ภาพที่ 4.15 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม (ก) 5 โดยน้ำหนัก (ข) 10 โดยน้ำหนัก (ค) 15 โดยน้ำหนัก (ง) 20 โดยน้ำหนัก และ (จ) WC/C ตามลำดับ ที่ความเร็วรอบการหมุนเท่ากับ 400 900 1600 และ 2500 รอบต่อนาที ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตด้วยแก๊สไฮโดรเจนตลอดเวลา ที่อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



ภาพที่ 4.16 กราฟทาลเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ WC/C และ Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

นอกจากนี้เมื่อคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องจากสมการ Koutecky-Levich ในสมการที่ (2.55) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.04 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของไฮโดรเจน แสดงในภาพที่ 4.17 พบว่า แนวโน้มของจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเรียงจากน้อยไปมาก คือ  $15\%Pt/WC/C > 20\%Pt/WC/C > 10\%Pt/WC/C > 5\%Pt/WC/C > WC/C$  โดยมีค่าเท่ากับ  $1.51 \pm 0.03$   $1.38 \pm 0.01$   $1.11 \pm 0.01$   $0.98 \pm 0.04$  และ  $0.43 \pm 0.02$  ตามลำดับ (ตารางที่ 4.6) แสดงตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ให้จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาที่ได้มีค่าเข้าใกล้ตามทฤษฎีคือ วิธี 2 อิเล็กตรอนมากที่สุด



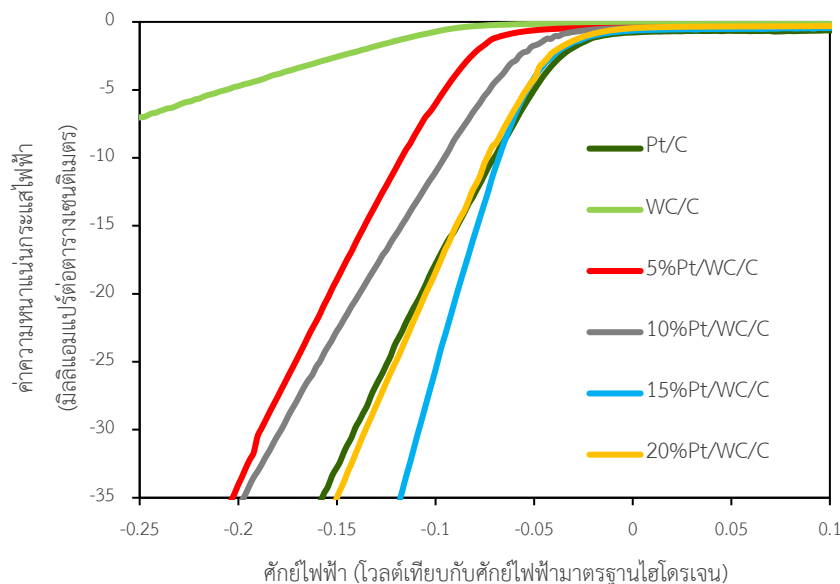
ภาพที่ 4.17 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วยกกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.04 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ Pt/WC/C (ก) 5 โดยน้ำหนัก (ข) 10 โดยน้ำหนัก (ค) 15 โดยน้ำหนัก (ง) 20 โดยน้ำหนัก และ (จ) WC/C ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ WC/C และ Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก

ร้อยละของ Pt บน Pt/WC/C	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ		ความหนาแน่น	จำนวน
	HOR	HER	กระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	อิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
Pt/C เชิงพาณิชย์	0.67±0.01	0.33±0.01	1.36±0.13	1.56±0.02
WC/C	0.88±0.06	0.10±0.06	0.36±0.05	0.43±0.02
5	0.79±0.06	0.21±0.06	0.71±0.12	0.98±0.04
10	0.73±0.03	0.27±0.03	1.14±0.02	1.11±0.01
15	0.69±0.02	0.31±0.02	1.36±0.05	1.51±0.03
20	0.70±0.03	0.30±0.03	1.31±0.04	1.38±0.01

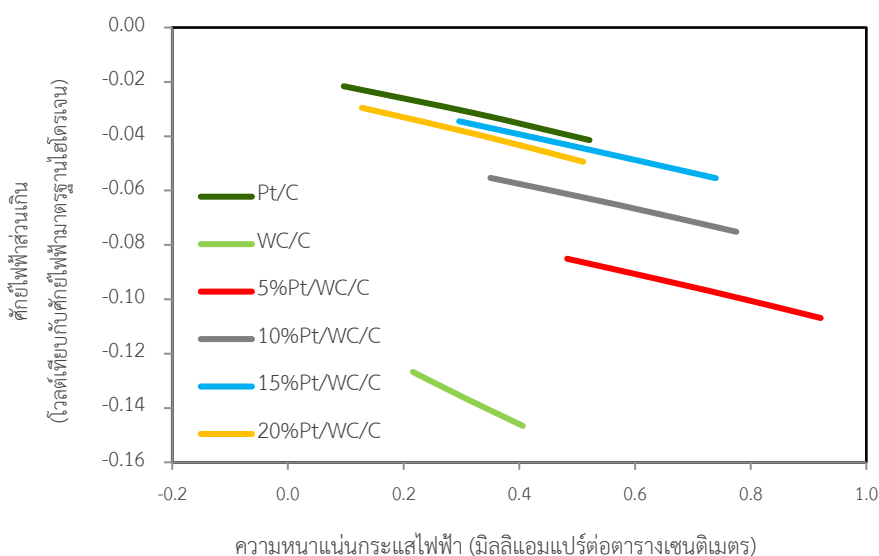
เมื่อนำมาพิจารณากันมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ และตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์สำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สของไฮโดรเจน ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิ่มตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 0 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าแนวโน้มของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C สำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน เรียงจากมากไปน้อย คือ WC/C > 5%Pt/WC/C > 10%Pt/WC/C > 20%Pt/WC/C > 15%Pt/WC/C โดยมีค่าเท่ากับ -312.21±1.40 -117.81±1.40 -95.99±1.40 -76.15±1.40 และ -71.19±0.00 มิลลิโวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (ตารางที่ 4.7) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C มีค่าที่ใกล้เคียงกับ 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C เกิดได้เร็วกว่า 20%Pt/WC/C ที่มีค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงกว่า เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของ

แพลทินัมทำให้การกระจายตัวบนพื้นผิว WC/C ลดลงส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีค่าน้อยกว่า จึงทำให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่มีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C



ภาพที่ 4.18 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ WC/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจน ที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

ภาพที่ 4.19 แสดงกราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ WC/C 5%Pt/WC/C 10%Pt/WC/C 15%Pt/WC/C และ 20%Pt/WC/C สำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน พบว่าแนวโน้มของค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเรียงจากมากไปน้อย คือ 15%Pt/WC/C > 20%Pt/WC/C > 10%Pt/WC/C > 5%Pt/WC/C > WC/C โดยมีค่าเท่ากับ  $0.50 \pm 0.01$   $0.47 \pm 0.01$   $0.39 \pm 0.02$   $0.22 \pm 0.01$  และ  $0.03 \pm 0.01$  มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ และ แนวโน้มของค่าความชันทาเฟลเรียงจากมากไปน้อย คือ WC/C 5%Pt/WC/C 10%Pt/WC/C 15%Pt/WC/C และ 20%Pt/WC/C โดยมีค่าเท่ากับ  $-128.75 \pm 0.64$   $-70.10 \pm 0.00$   $-58.45 \pm 2.47$   $-49.90 \pm 0.57$  และ  $-47.90 \pm 0.99$  มิลลิโวลต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.7



ภาพที่ 4.19 กราฟหาพลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ WC/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน

จากผลการทดลองข้างต้น พบว่า การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยทังสเตนคาร์ไบด์ทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่าบนตัวรองรับคาร์บอน ส่งผลทำให้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงขึ้น โดยเมื่อปริมาณของแพลทินัมเพิ่มขึ้น ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าก็จะมีค่าสูงขึ้น โดยที่ 20%Pt/WC/C จะให้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงที่สุด แต่เมื่อนำมาทดสอบกัมมันตภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ให้กัมมันตภาพที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น และนอกจากนี้เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ พบว่าให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน แสดงว่าการปรับปรุง Pt/C ด้วยทังสเตนคาร์ไบด์ สามารถช่วยลดปริมาณการใช้ของแพลทินัมลงได้

ตารางที่ 4.7 ค่าทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เจริงพาณิชย์ WC/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่ปริมาณร้อยละแพลทินัม 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก

ร้อยละของ Pt บน Pt/WC/C	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน ที่ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (มิลลิโวลต์)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยน (มิลลิแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร)	ความชันทาเพล (มิลลิโวลต์)
Pt/C เจริงพาณิชย์	-72.19±1.40	0.52±0.01	-46.30±0.57
WC/C	-312.21±1.40	0.03±0.01	-128.75±0.64
5	-117.81±1.40	0.22±0.01	-70.10±0.00
10	-95.99±1.40	0.39±0.02	-58.45±2.47
15	-71.19±0.00	0.50±0.01	-47.90±0.99
20	-76.15±1.40	0.47±0.01	-49.90±0.57



#### 4.3.3 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C สำหรับในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน

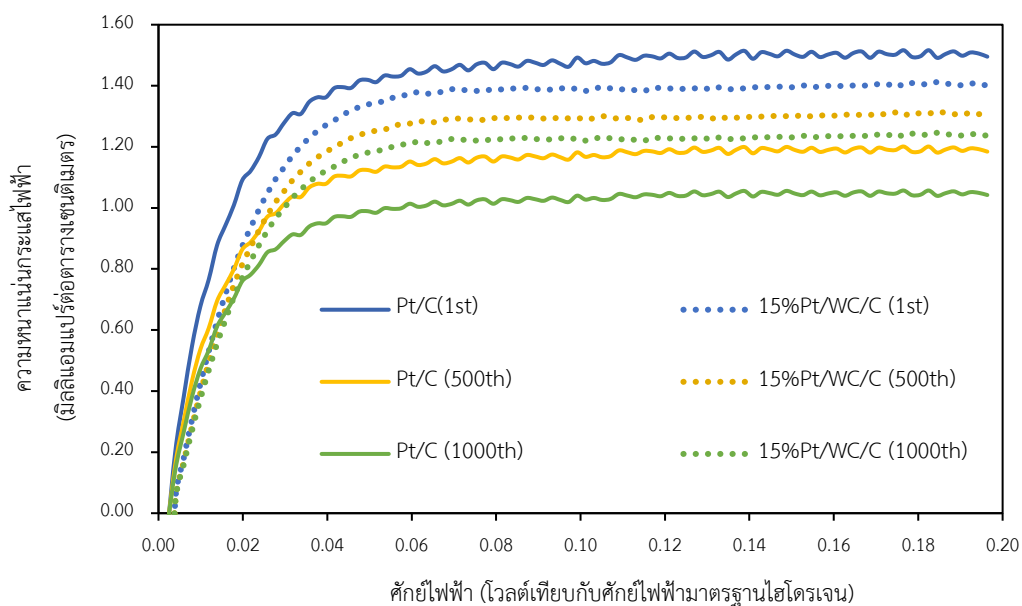
การศึกษาถึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์จะดำเนินการด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตด้วยแก๊สไฮโดรเจน จำนวน 500 และ 1000 รอบตามลำดับ ศักย์ไฟฟ้า -0.36 ถึง 0.24 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพครบ 500 และ 1000 รอบ มาทดสอบกัมมันตภาพหรือประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน

ภาพที่ 4.20 แสดงการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการทดสอบเสถียรภาพครบ 500 รอบเทียบกับรอบแรก ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนด้วยเทคนิคลิเนียร์สวิตโวลแทมเมทรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตด้วยแก๊สไฮโดรเจนตลอดเวลาที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.10 ถึง 0.15 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าหลังจากผ่านการทดสอบครบ 500 รอบ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ลดลงร้อยละ 20.80 และค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ลดลงร้อยละ 6.86 และเมื่อทำการทดสอบต่อจนครบ 1000 รอบ พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ลดลงร้อยละ 30.30 และ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ลดลงร้อยละ 11.76 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C มีเสถียรภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์

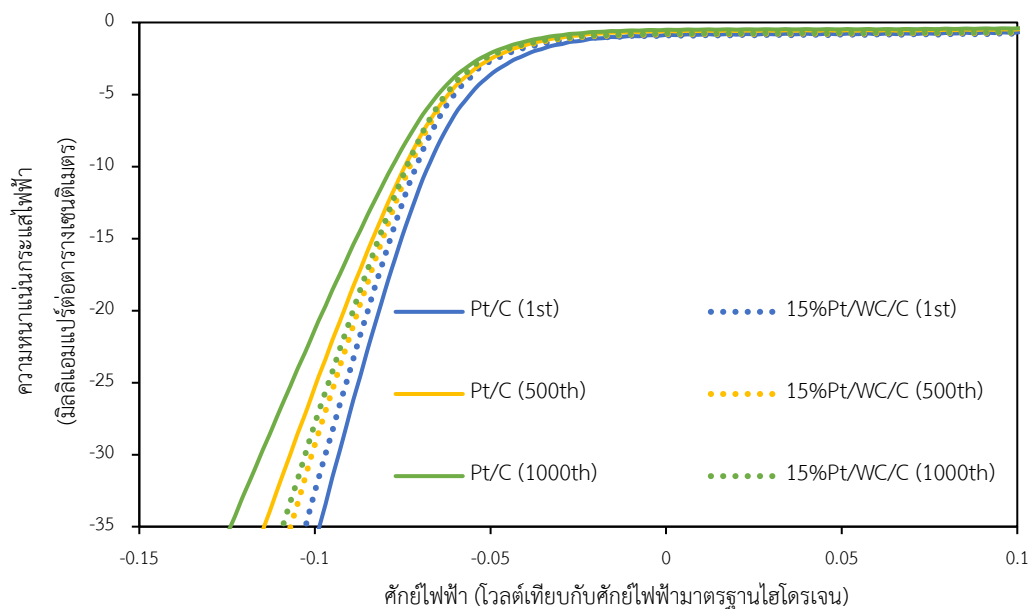
จากนั้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ และ 15%Pt/WC/C มาศึกษาต่อในปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิคลิเนียร์สวิตโวลแทมเมทรี ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อิมิตด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเร็วรอบของการหมุนเท่ากับ 1600 รอบต่อนาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.6 ถึง -0.1 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล หรือ -0.36 ถึง 0 โวลต์เทียบกับ

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เซิงพาณิชย์ และ 15%Pt/WC/C พบว่าหลังจากผ่านการทดสอบเสถียรภาพครบ 500 รอบ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เซิงพาณิชย์ลดลงร้อยละ 30.15 และค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ลดลงร้อยละ 10 และเมื่อทำการทดสอบต่อจนครบ 1000 รอบ พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เซิงพาณิชย์ลดลงร้อยละ 41.18 และ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ลดลงร้อยละ 14.5 โดยค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/WC/C ลดลงน้อยกว่า 2.84 เท่าของค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เซิงพาณิชย์

จึงกล่าวได้ว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยทั้งสแตนคาร์ไบด์ นอกจากจะช่วยลดปริมาณการใช้ของแพลทินัมลงแล้ว ยังเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถใช้งานได้ยาวนานมากขึ้น เนื่องจากแพลทินัมและทั้งสแตนคาร์ไบด์ เป็นโลหะที่มีฤทธิ์เสริมกัน และเมื่อนำมาผสมรวมกันทำให้เกิดการเสริมฤทธิ์ (Synergistic effect) ซึ่งกันและกัน [65] ทำให้กัมมันตภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่ปรับปรุงด้วยโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์จะให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C



ภาพที่ 4.20 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 20% Pt/C เชิงพาณิชย์ และ (ข) 15%Pt/WC/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรที่อิมิตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจนตลอดเวลา ที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที



ภาพที่ 4.21 กราฟโพลาริเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Pt/C เชิงพาณิชย์ และ 15%Pt/WC/C สำหรับปฏิกิริยาการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรที่อิมิตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเร็วรอบของการหมุน 1600 รอบต่อนาที

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงกัมมันตภาพหรือประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ทำการปรับปรุงด้วยโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน โดยได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ ส่วนที่หนึ่งทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการสังเคราะห์โลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ในส่วนที่สอง คือ การศึกษาผลของค่าความกรดต่างที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคพอลิออลผ่านกระบวนการโซลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และในส่วนสุดท้าย คือ การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่นำมาปรับปรุงกับโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน

ส่วนที่หนึ่ง คือ การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการสังเคราะห์โลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน โดยใช้สารตั้งต้นคือ ทั้งสแตนออกไซด์ ที่สังเคราะห์จาก โลหะทั้งสแตน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาการซูโครสซึ่งใช้เป็นแหล่งของคาร์บอน ผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิ 750 850 และ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน พบว่า ซูโครสสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นผงคาร์บอนผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนได้อย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นเมื่อนำมาผ่านกระบวนการรีดักชัน โดยที่อุณหภูมิ 850 ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน สามารถรีดิวซ์ทั้งสแตนออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่สุด โดยให้ร้อยละการเกิดขึ้นของทั้งสแตนคาร์ไบด์เท่ากับ 79 โดยน้ำหนัก และให้ขนาดผลึกของโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่มีขนาดเล็กที่สุด คือมีขนาดเท่ากับ 22.53 นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ก็มีการกระจายที่ไม่สม่ำเสมอของโลหะ

ส่วนที่สอง คือ การศึกษาผลของพีเอชที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคพอลิออลในภาวะกรดและเบส ผ่านกระบวนการโซลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ พบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ด้วยเทคนิคพอลิออลในสภาวะที่เป็นเบสให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีขนาดเล็ก และกระจายตัวได้ดีกว่าในภาวะที่เป็นกรด แม้ว่าในภาวะกรดจะให้ปริมาณของโลหะแพลทินัมที่มากกว่า จากนั้นเมื่อนำมาศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้พบว่า ที่พีเอชเท่ากับ 12 ให้จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนที่มีค่าสูงที่สุด โดยให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และ ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $1.52 \pm 0.02$  และ  $0.56 \pm 0.01$  มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า Pt/C เชิงพาณิชย์ เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคพอลิออลที่ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 12 ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กกว่า Pt/C เชิงพาณิชย์ ทำให้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงขึ้นมีค่าเท่ากับ 56.52 ตารางเซนติเมตรต่อกรัมของแพลทินัม

ส่วนที่สาม คือ การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่นำมาปรับปรุงกับโลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์บนตัวรองรับคาร์บอนในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจน พบว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยโลหะทั้งสแตนสามารถช่วยทำให้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ได้มีขนาดที่เล็กกว่าบนตัวรองรับคาร์บอน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 2.78 - 2.98 นาโนเมตร โดยที่มีค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณร้อยละของโลหะ Pt โดยน้ำหนักลงบนตัวรองรับ WC/C จากร้อยละ 5 ถึง 20 ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าก็จะมีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ และเมื่อนำมาทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WC/C ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาจะมีค่าสูงขึ้น เมื่อปริมาณของร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 ของ Pt/WC/C ให้ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนที่มีค่าสูงที่สุด โดยให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และ ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $1.36 \pm 0.05$  และ  $0.50 \pm 0.01$  มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง

เซนติเมตร ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของโลหะแพลทินัมมากเกินไป ส่งผลทำให้การกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาลดน้อยลง เกิดการเกาะกลุ่มของผลึกมากขึ้น ประสิทธิภาพที่ได้จึงมีค่าต่ำกว่า และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของ Pt/C เชิงพาณิชย์ พบว่านอกจากจะทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งเล็กปฏิกิริยาที่เล็กกว่าแล้ว การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมด้วยโลหะทั้งสแตน ยังสามารถลดปริมาณของโลหะแพลทินัมลงได้ถึงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และให้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของ Pt/C ทางการค้าเมื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนจำนวน 1000 รอบในสารละลายกรดซัลฟิวริก

ดังนั้นจากการทดลองข้างต้น พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 ของ Pt/WC/C เหมาะสำหรับนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน เพื่อที่จะนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนผันกลับได้ต่อไป

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยต่อไป ควรศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์โลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่ำ หรือวิธีการสังเคราะห์ที่มีความปลอดภัยมากขึ้น เนื่องจากการสังเคราะห์โลหะทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิสูงภายใต้แก๊สไฮโดรเจนก่อให้เกิดความรุนแรงในการทำปฏิกิริยา ถ้าอุปกรณ์เกิดความผิดพลาดทำให้แก๊สไฮโดรเจนรั่วไหลออกสู่บรรยากาศ อาจจะทำให้เกิดการลุกไหม้ได้

นอกจากนี้การศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนด้วยขั้วไฟฟ้าแบบหมุนในสารละลายกรดที่อิ่มตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจน จะเกิดการจำกัดของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเกิดได้ค่อนข้างเร็ว และความสามารถการแพร่ของแก๊สในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ช้ากว่า ทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้มีค่าน้อยกว่างานวิจัยที่ศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในภาวะแก๊ส



ภาคผนวก

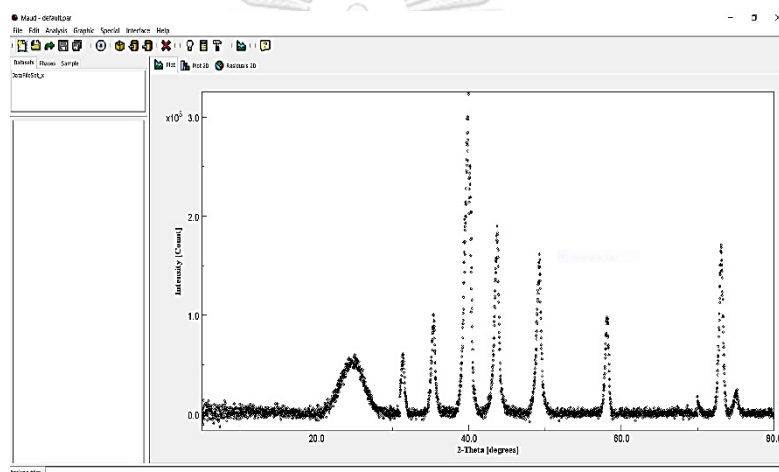
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ภาคผนวก ก



### การหาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถนำมาหาปริมาณร้อยละผลึกของทั้งสแตนคาร์ไบด์โดยใช้เทคนิค Rietveld quantitative analysis ผ่านโปรแกรม Material Analysis Using Diffraction (MAUD) โดยมีขั้นตอนดังนี้

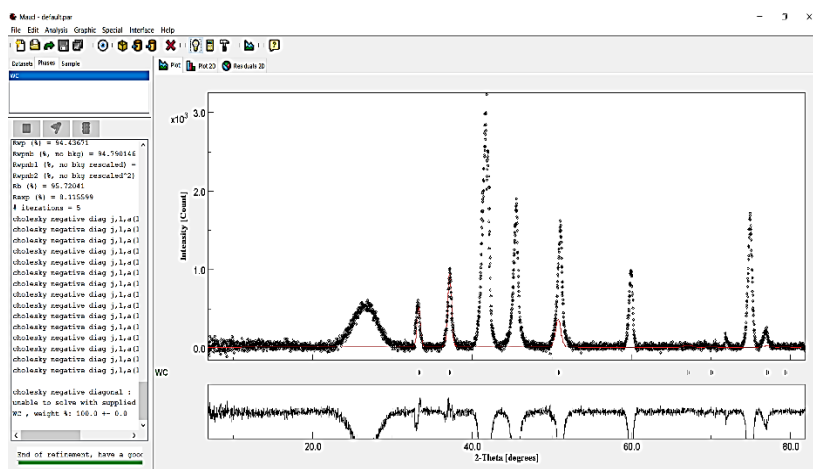
1. เข้าสู่โปรแกรม Material Analysis Using Diffraction จากนั้นทำการแปลงไฟล์ข้อมูลดิบจาก XRD ให้อยู่ในรูปแบบไฟล์ของ .PRN และทำการดึงเข้าสู่โปรแกรมแสดงในรูป ข.1



ภาพที่ ก.1 ลักษณะของโปรแกรม Material Analysis Using Diffraction และ XRD pattern ของทั้งสแตนคาร์ไบด์

2. จากนั้นทำการโหลดไฟล์อ้างอิงของผลึกที่ต้องการศึกษา และเปลี่ยนไฟล์อ้างอิงให้อยู่ในรูปแบบของ CIF จากนั้นทำการคลิกสัญลักษณ์  เพื่อดึงไฟล์อ้างอิงเข้าสู่ตัวโปรแกรม และกดตกลง
3. จากนั้นทำการคลิกที่ไฟล์อ้างอิง และกดที่สัญลักษณ์  จากนั้นให้เลือกที่ Quantitative analysis จะปรากฏหน้าต่างในรูปที่ ข.2 ซึ่งจะมีการปรากฏเส้นสีแดงเกิดขึ้น โดยเส้นสีแดงนี้คือ เส้นที่ได้จากไฟล์อ้างอิงของสารนั้นๆ





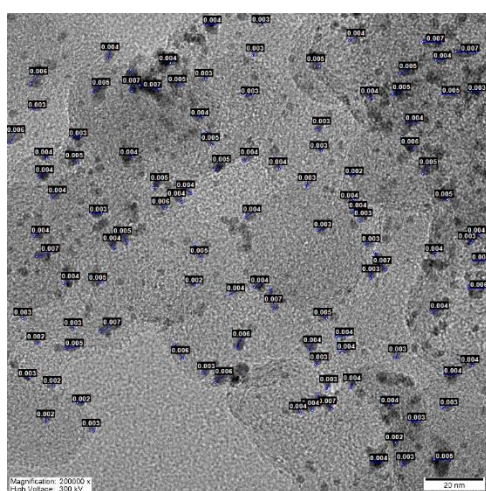
ภาพที่ ก.2 ลักษณะของโปรแกรม เมื่อเพิ่มไฟล์อ้างอิง WC (เส้นสีแดง)

4. จากนั้นทำการเลื่อนตำแหน่งของไฟล์อ้างอิง ให้ตรงกับตำแหน่งของโครงสร้างของสารที่ต้องการ และทำการกดคำนวณอีกครั้ง ตัวโปรแกรมก็จะปรากฏค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารที่ต้องการออกมา

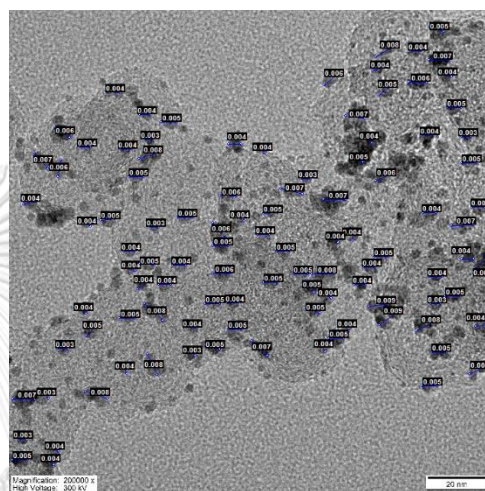
## ภาคผนวก ข

## การคำนวณขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM

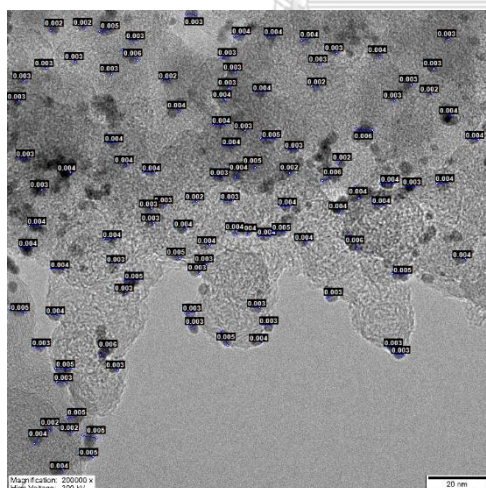
การคำนวณหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิค TEM ด้วยโปรแกรม SemAfore 5.21 จำนวน 100 อนุภาค แสดงในภาพ ข.1



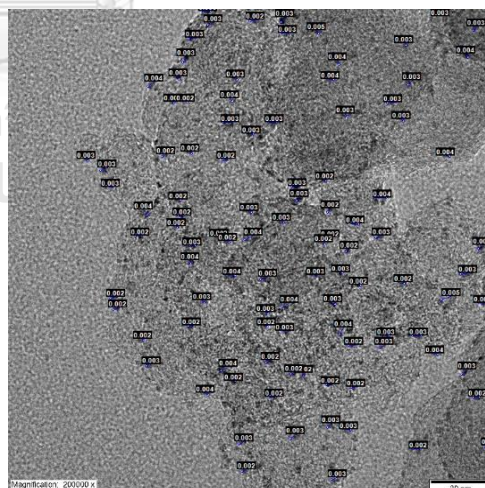
20%Pt/C



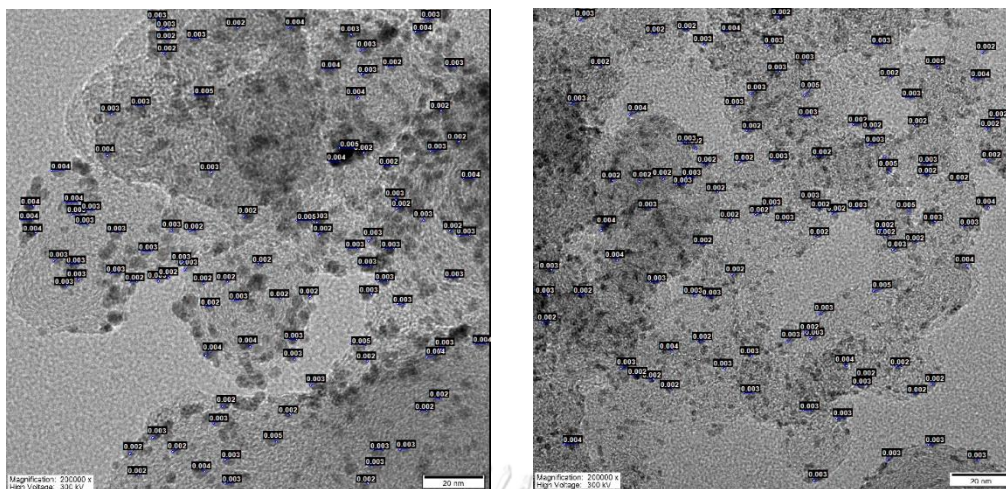
20%Pt/C (pH=4)



20%Pt/C (pH=12)

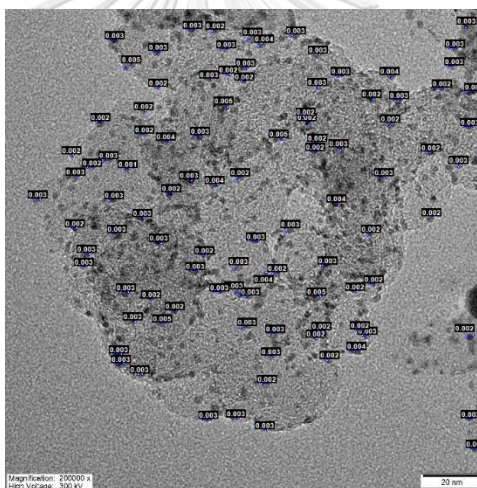


5%Pt/WC/C



10%Pt/WC/C

15%Pt/WC/C



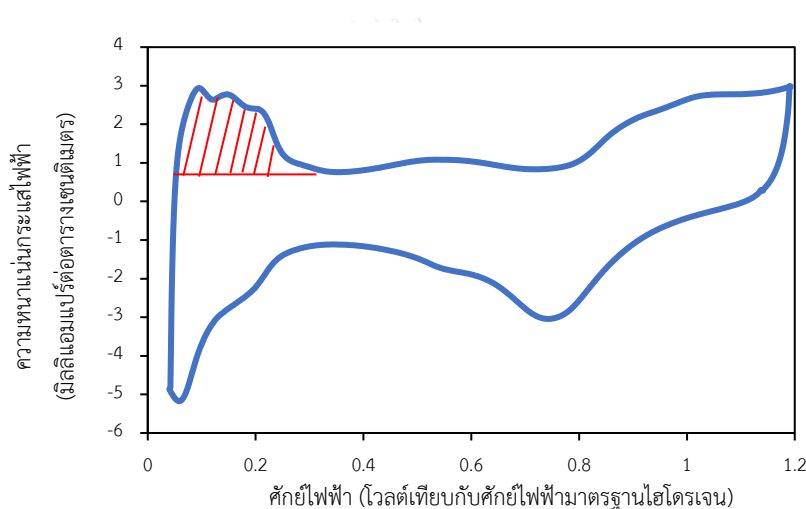
20%Pt/WC/C

ภาพที่ ข.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค TEM ด้วยโปรแกรม SemAfore 5.21 จำนวน 100 อนุภาค

## ภาคผนวก ค

## การคำนวณหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีทางไฟฟ้า (ESA)

การหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาจากบริเวณการคายซับของอะตอมไฮโดรเจน คือตำแหน่งที่แรงเงาไว้ใน ภาพ ก.1 โดยจะทำการอินทิเกรตหาพื้นที่ใต้กราฟจากโปรแกรม OriginPro 8.1 เพื่อหาปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการคายซับของไฮโดรเจนบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม



ภาพ ค.1 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สมการที่ใช้ในการคำนวณหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ คือ

$$ESA = \frac{Q_H}{210 \times C} \quad \text{ค.1}$$

โดยที่ ESA คือ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางเซนติเมตรต่อกรัมแพลทินัม); Q คือ ประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (คูลอมบ์); C คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) และ 210 คือ ค่าคงที่ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลทินัม (ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรแพลทินัม)

### ภาคผนวก ง

#### การคำนวณหาค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน

ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนและค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุที่สภาวะสมดุล สามารถคำนวณได้จากสมการ Butler-Volmer ที่ถูกนำมาประยุกต์กับสมการของ Koutecky-Levich เพื่อแสดงความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเนื่องจากจลนพลศาสตร์ ( $i_k$ ) ของปฏิกิริยากับค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน ( $\eta$ ) ดังแสดงในสมการที่ (ง.1) ดังนี้ [49]

$$i_k = i^0 \left\{ \exp\left(-\frac{\alpha_{red} n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{(\alpha_{ox} n F)}{RT} \eta_a\right) \right\} \quad (ง.1)$$

เริ่มจากการคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเนื่องจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาจากสมการของ Koutecky-Levich แสดงในสมการที่ (ง.2) โดยทำการเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแกน Y คือ  $(1/i)$  และแกน X คือ  $(1/\sqrt{\omega})$  พบว่าจะได้สมการเส้นตรง แสดงในภาพ ง.1 คือ ตัวอย่างสมการเส้นตรงของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์ โดยที่ค่าจุดตัดแกน Y ที่ได้จะใช้ในการคำนวณหาค่า  $i_k$  และค่าความชันที่ได้จะใช้ในการคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา

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

$$\text{เมื่อ } B = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_{H_2} \quad (ง.3)$$

โดยที่  $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

$F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96485 คูลอมบ์ต่อวินาที)

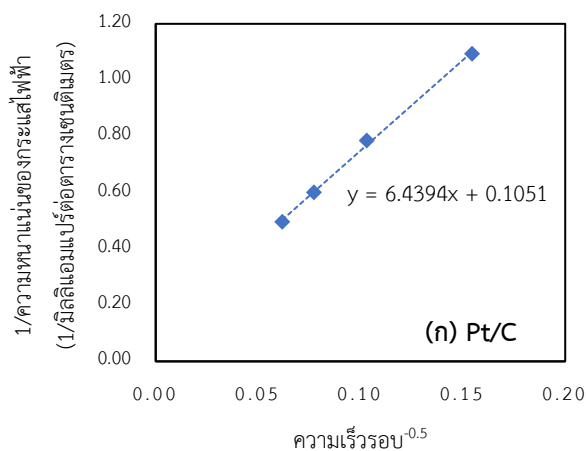
$D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจน ( $3.7 \times 10^{-5}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

[66]

$v$  คือ ความหนืดเชิงจลน์ของน้ำ (0.01 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

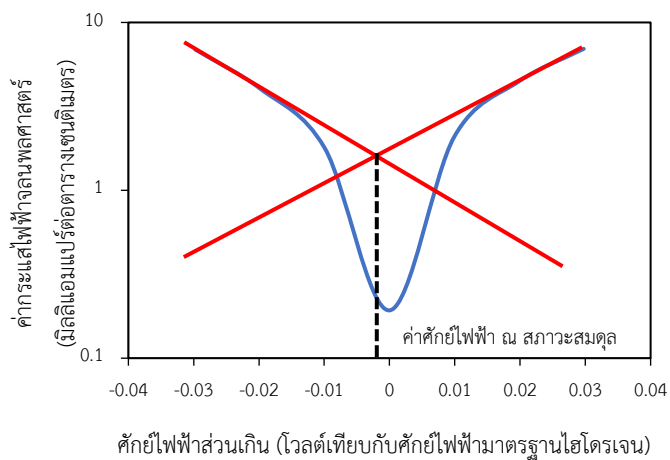
$C_{H_2}$  คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนในสารละลายกรดซัลฟิวริก ( $7.14 \times 10^{-4}$  โมลต่อ

ลูกบาศก์เซนติเมตร) [66]



ภาพที่ ง.1 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างส่วนกลับของรากที่สองของความเร็วนอกกับส่วนกลับของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้า 0.4 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์

ลำดับต่อมา นำค่าค่าจลนพลศาสตร์ที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างค่าเคมีล็อกของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเนื่องจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (แกน Y) กับค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (แกน X) จะได้กราฟที่มีลักษณะคล้ายปีกนก หรือ กราฟทาเฟล (Tafel plot) ที่เกิดจากกราฟเส้นตรงที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen oxidation reaction, HOR) และปฏิกิริยารีดักชันของการเกิดแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction, HER) มาบรรจบกัน ณ ตำแหน่งของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่สภาวะสมดุล (Equilibrium potential,  $E_{eq}$ ) แสดงในภาพที่ ง.2 ตัวอย่างสมการของกราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เชิงพาณิชย์



ภาพที่ ง.2 กราฟทาทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์

จากนั้นทำการหาค่าจุดตัดกึ่งกลางของกราฟทั้ง 2 เส้น จุดตัดที่ได้จะมีค่าเท่ากับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน และความชันที่ได้ของทั้ง 2 ฝั่งจะนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยา จากสมการ (ง.4) และ (ง.5)

ปฏิกิริยารีดักชัน 
$$\log i_k = \log i_0 - \frac{\alpha_{\text{red}} n F}{2.303 RT} \eta_a \quad (\text{ง.4})$$

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน 
$$\log i_k = -\log i_0 + \frac{\alpha_{\text{ox}} n F}{2.303 RT} \eta_a \quad (\text{ง.5})$$

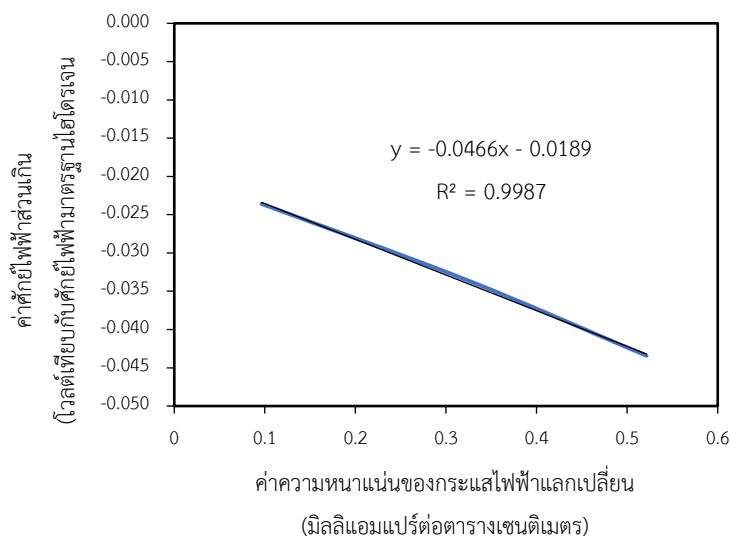
## ภาคผนวก จ

## การคำนวณหาค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน

ค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน ค่าความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนสามารถคำนวณได้จากสมการ Butler-Volmer ในสมการที่ (จ.1)

$$\eta = \frac{-2.303RT}{\alpha_{\text{red}}nF} \log(i_0) + \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{red}}nF} \log(i_k) \quad (\text{จ.1})$$

นำมาเขียนกราฟระหว่างความสัมพันธ์ของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (แกน Y) กับค่าเคมีล็อกของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (แกน X) โดยเลือกช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.00 ถึง -0.10 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน จะได้สมการเส้นตรงแสดงในรูป จ.1 ตัวอย่างสมการเส้นตรงของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์



ภาพที่ จ.1 กราฟทาเฟลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เซิงพาณิชย์ในปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน



## บรรณานุกรม

1. Homwan, M., Renewable energy: A New Way to Save Our Environment. Exucutive Journal, 2018. 1.
2. Chulalongkorn, เร็ยนรู้ อยู่กับฝุ่น PM2.5. 2019.
3. Sadhasivam, T., et al., Electro-analytical performance of bifunctional electrocatalyst materials in unitized regenerative fuel cell system. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. 43(39): p. 18169-18184.
4. R. B. Levy<sup>1</sup>, M.B., Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. American Association for the Advancement of Science, 1973. 181(4099): p. 547-549.
5. Tang, C., et al., Tungsten carbide hollow microspheres as electrocatalyst and platinum support for hydrogen evolution reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40(8): p. 3229-3237.
6. spiegel, C., Designing and Building Fuel Cells, ed. 1. 2007, The McGraw-Hill companies. 423.
7. Zhang, J., PEM Fuel Cell Electrocatalysts and catalyst layers. 2008, British Library Cataloguing. 1137.
8. Nolan, S.G., Applications For Fuel Cells. 2002.
9. Paul, B. and J. Andrews, PEM unitised reversible/regenerative hydrogen fuel cell systems: State of the art and technical challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 79: p. 585-599.
10. Wang, Y., et al., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 65: p. 961-977.
11. Doddathimmaiah, A. and J. Andrews, Theory, modelling and performance measurement of unitised regenerative fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(19): p. 8157-8170.
12. Wang, Y., et al., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic

- fuel cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. 75: p. 775-795.
13. Hunsom, M., D. Kaewsai, and A.M. Kannan, Recent developments in bifunctional air electrodes for unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018. 43(46): p. 21478-21501.
  14. S. Huaff and K. bolwin, System mass optimization of hydrogen/oxygen based regenerative fuel cells for geosynchronous space missions. *Journal of Power Sources*, 1992. 38: p. 303-315.
  15. Bents, D.J. and V.J. Scullin, Hydrogen-Oxygen PEM Regenerative Fuel Cell Energy Storage System. NASA/TM—2005-213381, 2005.
  16. Chávez-Ramírez, A.U., et al., Design and set up of a hybrid power system (PV-WT-URFC) for a stand-alone application in Mexico. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(28): p. 12623-12633.
  17. Nakano, A., et al., Experimental Study on a Metal Hydride Tank for the Totalized Hydrogen Energy Utilization System. *Energy Procedia*, 2012. 29: p. 463-468.
  18. Sadhasivam, T., et al., A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: Crucial challenges and developments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42(7): p. 4415-4433.
  19. Gabbasa, M., et al., A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(31): p. 17765-17778.
  20. หุ่นสม, ม., เซลล์เชื้อเพลิงฟิวอีเอ็มและการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า, ed. 1. Vol. 1000. 2555, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: ศูนย์หนังสือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
  21. Jung, H.-Y. and J.-H. Choi, The effect of a modified Nafion binder on the performance of a unitized regenerative fuel cell (URFC). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011. 16(4): p. 1571-1576.
  22. Chen, G., et al., A novel membrane electrode assembly for improving the efficiency of the unitized regenerative fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2008. 10(9): p. 1373-1376.
  23. Thanasilp, S. and M. Hunsom, Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell.

- Fuel, 2010. 89(12): p. 3847-3852.
24. Zhigang, S., Y. Baolian, and H. Ming, Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for 'unitized' proton exchange membrane regenerative fuel cell. *Journal of Power Sources*, 1999. 79: p. 82-85.
  25. Dicks, A.L., Molten carbonate fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004. 8(5): p. 379-383.
  26. Kent, J.A. and T.V. Bommaraju, *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, 13, Editor. 2017: Springer International Publishing AG2017.
  27. Ioroi, T., et al., Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2003. 124(2): p. 385-389.
  28. Chen, G., et al., Gas diffusion layer with titanium carbide for a unitized regenerative fuel cell. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(28): p. 8801-8807.
  29. Darowickiz, K. and J. Orlikowski, Impedance Investigations of the Mechanism of Oxygen Evolution on Composite Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999. 146: p. 663-668.
  30. Jung, H.-Y., S.-Y. Huang, and B.N. Popov, High-durability titanium bipolar plate modified by electrochemical deposition of platinum for unitized regenerative fuel cell (URFC). *Journal of Power Sources*, 2010. 195(7): p. 1950-1956.
  31. Tonder, V. and H. Pienaar. Bipolar Plates and Flow Field Topologies for the Regenerative Fuel Cell. in *IEEE Africon 2011*. 2011. The Falls Resort and Conference Centre, Livingstone, Zambia.
  32. Omrani, R. and B. Shabani, Gas diffusion layer modifications and treatments for improving the performance of proton exchange membrane fuel cells and electrolyzers: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42(47): p. 28515-28536.
  33. Arif, M., S.C.P. Cheung, and J. Andrews, A systematic approach for matching simulated and experimental polarization curves for a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. 45(3): p. 2206-2223.
  34. Naimi, Y. and A. Antar, Hydrogen Generation by Water Electrolysis, in *Advances In Hydrogen Generation Technologies*. 2018.

35. Wang, L., et al., Azure-winged magpies fail to understand the principle of mirror imaging. *Behavioural Processes*, 2020. 177: p. 8.
36. Wang, K., et al., Designing 3d dual transition metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte: Beyond oxides. *Nano Energy*, 2020. 77.
37. Shi, Z., et al., Fundamental understanding of the acidic oxygen evolution reaction: mechanism study and state-of-the-art catalysts. *Nanoscale*, 2020. 12(25): p. 13249-13275.
38. Shinagawa, T., A.T. Garcia-Esparza, and K. Takane, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep*, 2015. 5: p. 13801.
39. Ďurovič, M., J. Hnát, and K. Bouzek, Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *Journal of Power Sources*, 2021. 493.
40. Morales-Guio, C.G., L.A. Stern, and X. Hu, Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem Soc Rev*, 2014. 43(18): p. 6555-69.
41. Liu, C., et al., Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42(50): p. 29781-29790.
42. Chen, W.F., J.T. Muckerman, and E. Fujita, Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. *Chem Commun (Camb)*, 2013. 49(79): p. 8896-909.
43. Wan, W., B.M. Tackett, and J.G. Chen, Reactions of water and C1 molecules on carbide and metal-modified carbide surfaces. *Chem Soc Rev*, 2017. 46(7): p. 1807-1823.
44. Fievet, F., et al., The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem Soc Rev*, 2018. 47(14): p. 5187-5233.
45. Livshits, V., M. Philosoph, and E. Peled, Direct ethylene glycol fuel-cell stack—Study of oxidation intermediate products. *Journal of Power Sources*, 2008. 178(2): p. 687-691.

46. Baizeng Fang, N.K.C., Min-Sik Kim, Jung Ho Kim, and Jong-Sung Yu, Homogeneous Deposit of Platinum Nanoparticles on Carbon Black for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *JACS American Chemistry Society*, 2009. 131: p. 15330-15338.
47. Hagan, C.E., J.F. Neumaier, and J.O. Schenk, Rotating disk electrode voltammetric measurements of serotonin transporter kinetics in synaptosomes. *J Neurosci Methods*, 2010. 193(1): p. 29-38.
48. Tian, X., P. Zhao, and W. Sheng, Hydrogen Evolution and Oxidation: Mechanistic Studies and Material Advances. *Adv Mater*, 2019. 31(31): p. e1808066.
49. Kundu, M.K., et al., Platinum Nanostructure/Nitrogen-Doped Carbon Hybrid: Enhancing its Base Media HER/HOR Activity through Bi-functionality of the Catalyst. *ChemSusChem*, 2018. 11(14): p. 2388-2401.
50. Guy, O.J. and K.-A.D. Walker, Graphene Functionalization for Biosensor Applications, in *Silicon Carbide Biotechnology*. 2016. p. 85-141.
51. Nikolic, V.M., et al., On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – Problems, challenges and advantages. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(21): p. 11175-11185.
52. Lu, J.L., et al., Nanostructured tungsten carbide/carbon composites synthesized by a microwave heating method as supports of platinum catalysts for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 2012. 202: p. 56-62.
53. Liu, Y. and W.E. Mustain, Evaluation of tungsten carbide as the electrocatalyst support for platinum hydrogen evolution/oxidation catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(11): p. 8929-8938.
54. Wei, X. and N. Li, Tungsten carbide/carbon composites coated with little platinum nano particles derived from the redox reaction between in-situ synthesized  $WC_{1-x}$  and chloroplatinic acid as the electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 2019. 463: p. 1154-1160.
55. Chaisubanan, N., et al., Insight into the alternative metal oxide modified carbon-supported PtCo for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Renewable Energy*, 2019. 139: p. 679-687.
56. Kaewsai, D., et al., Synthesis of polyaniline-wrapped carbon nanotube-

- supported PtCo catalysts for proton exchange membrane fuel cells: activity and stability tests. *RSC Advances*, 2017. 7(34): p. 20801-20810.
57. Zhang, L.M., et al., Investigation on Electrocatalytic Activity and Stability of Pt/C Catalyst Prepared by Facile Solvothermal Synthesis for Direct Methanol Fuel Cell. *Fuel Cells*, 2015. 15(4): p. 619-627.
  58. Lin, R.-B., S.-M. Shih, and J.-L. Liu, Mass transfer effects on kinetics of the hydrogen oxidation reaction at Nafion film covered Pt/C rotating disk electrodes. *Catalysis Today*, 2011. 174(1): p. 2-9.
  59. Yu, X., et al., Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media: Alpha- or Beta-Nickel Hydroxide on the Surface of Platinum? *ACS Energy Letters*, 2017. 3(1): p. 237-244.
  60. Kucharczyk, B., B. Szczygieł, and J. Chęcmanowski, The effect of catalyst precursors and conditions of preparing Pt and Pd-Pt catalysts on their activity in the oxidation of hexane. *Open Chemistry*, 2017. 15(1): p. 182-188.
  61. Hyung-Suk Oh, J.-G.O., Hansung Kim, Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalyst for fuel cells. *Power sources*, 2008. 183: p. 600-603.
  62. Aoun, N., et al., Effect of the OH<sup>-</sup>/Pt Ratio During Polyol Synthesis on Metal Loading and Particle Size in DMFC Catalysts. *Electrocatalysis*, 2015. 7(1): p. 13-21.
  63. Wang, R., et al., Small-sized and contacting Pt-WC nanostructures on graphene as highly efficient anode catalysts for direct methanol fuel cells. *Chemistry*, 2012. 18(24): p. 7443-51.
  64. Liu, Y., et al., Self-terminating electrodeposition of Pt on WC electrocatalysts. *Chem Mater*, 2020. 504.
  65. Chen, X., et al., Coupling low platinum and tungsten carbide supported on ZIFs-Derived porous carbon for efficient hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*, 2019. 328.
  66. Lin, R.-B. and S.-M. Shih, Effects of mass transfer on kinetics of hydrogen oxidation reaction at Nafion/Pt-black thin-film electrodes. *Journal of the Taiwan*

Institute of Chemical Engineers, 2013. 44(3): p. 393-401.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	อุไรวรรณ พวงจิตร
วัน เดือน ปี เกิด	22 กันยายน 2537
สถานที่เกิด	จังหวัด ภูเก็ต
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2555 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมจากโรงเรียนตึกพังก้าววิทยายน จังหวัดพังงา พ.ศ. 2559 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขา เคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	75 ซ.คอกหญ้า ต.ท้ายช้าง อ.เมือง จ.พังงา 82000
ผลงานตีพิมพ์	นำเสนอผลงานการประชุมวิชาการ The 29th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TiChe2020) ณ วันที่ 1-2 มิถุนายน 2563
รางวัลที่ได้รับ	Best Oral Presentation ในงานประชุมวิชาการ The 29th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TiChe2020) ณ วันที่ 1-2 มิถุนายน 2563