



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์เพื่อใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ  
เยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Synthesis Pt over metal oxide supported on electrically-conductive carbon  
supports and activity for PEM fuel cells

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้  
จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล(งบประมาณแผ่นดิน)  
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๙  
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 2559A10802027

สัญญาเลขที่ 121/2559

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์เพื่อกับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ  
เยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Synthesis Pt over metal oxide supported on electrically-  
conductive carbon supports and activity for PEM fuel cells

รองศาสตราจารย์ ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๙ มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ ตามสัญญาเลขที่ ๑๒๑/๒๕๕๙ โครงการวิจัย เรื่อง “การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์เพื่อ กับชีวแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน” ซึ่งเป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปีที่ ๒ ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ ศึกษาผลกระทบของโลหะออกไซด์สองชนิดได้แก่ซีเรียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ ในการเพิ่มสมบัติทางเคมีไฟฟ้า และการทนทานต่อการเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคอนดักทีฟคาร์บอน ผลการทดลองพบว่าอลูมิเนียมออกไซด์ช่วยเพิ่มการกระจายตัวให้กับแพลทินัม ส่งผลให้ความเข้มข้นแพลทินัมที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ซีเรียมออกไซด์ช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยการลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับแพลทินัม และยังให้แลตติสออกซิเจนแก่คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับบนแพลทินัม เกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/20%CeO<sub>2</sub>/5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C ให้ค่า ECSA สูงสุดที่ 39 ตารางเมตรแพลทินัมต่อกรัมแพลทินัม

คำสำคัญ : การพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้า, แพลทินัม, ซีเรียมออกไซด์, อลูมิเนียมออกไซด์, ความเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

## Abstract

This work aims to study the effect of the presence of cerium oxide and aluminium oxide to the electrochemical property of Pt/conductive carbon and to resist the CO poisoning. The experimental results clearly indicated that the presence of aluminium oxide increased the Pt dispersion and in turns increased the surface concentration of Pt. Moreover, cerium oxide promoted the resistance to CO poisoning. The interaction forces between cerium and platinum weakened the interaction between Pt and CO adsorbed molecules. This led to the ease of CO to react with lattice oxygen from cerium oxide. The product from this reaction is carbon dioxide. Carbon dioxide will leave the Pt sites available because of the weak adsorption. The 15%Pt/20%CeO<sub>2</sub>/5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have the highest ECSA of 39 m<sup>2</sup><sub>pt</sub>/g<sub>pt</sub>.

Keywords: Electroless deposition, Platinum, Cerium oxide, Aluminium oxide, CO poisoning.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ขอบเขตการวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 ทฤษฎี	5
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell)	5
2.1.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์	8
2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)	10
2.1.3.1 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.1.3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.1.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	13
2.1.4 การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า	13
2.1.5 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธี ไซคลิกโวลแทมเมทรี	17
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
<b>บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง</b>	
3.1 สารเคมี	22
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	22
3.3 วิธีการทดลอง	23
3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะและเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	24

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	
4.1 การวิเคราะห์ความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิวของของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า	31
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง</b>	37
<b>บรรณานุกรม</b>	38

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ข้อดี-ข้อเสีย ของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด	6
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและขนาดผลึก ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมต่างๆ	27
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง Pt/CeO <sub>2</sub> /C ที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ คงที่ที่ร้อยละ 20 โดยปริมาณแพลทินัมเปลี่ยนแปลง	28
ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่างๆ กำหนดให้ปริมาณแพลทินัมคงที่ ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก	29
ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง Pt/CeO <sub>2</sub> /C ที่มีปริมาณแพลทินัมคงที่ ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักและปริมาณซีเรียมออกไซด์เปลี่ยนแปลง	29
ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ต่างๆ กำหนดให้ปริมาณแพลทินัมคงที่ ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก แลซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก	30
ตารางที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C ที่มีปริมาณแพลทินัมคงที่ ที่ร้อยละ 15 และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณอลูมิเนียม ออกไซด์เปลี่ยนแปลง	30
ตารางที่ 4.7 ค่า ECSA ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO <sub>2</sub> /C ที่มีปริมาณแพลทินัมต่างๆ	32
ตารางที่ 4.8 ค่า ECSA ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/CeO <sub>2</sub> /C ที่มีปริมาณ ซีเรียมออกไซด์ต่างๆ	33
ตารางที่ 4.9 ค่า ECSA ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/20CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C ที่มี ปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ต่างๆ	35



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน	2
รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์	7
รูปที่ 2.2 องค์ประกอบเซลล์เดี่ยว	8
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic Membrane	9
รูปที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของโปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สภายในขั้วไฟฟ้า	10
รูปที่ 2.5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา	11
รูปที่ 2.6 การพอกพูนโลหะเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนแบบแพร่ผ่านโดยมี การไหลเวียนของสารละลายและสารรีดิวซ์โดยตลอด	15
รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดสอบ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี; (a) การบ่อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้า ทำงานระหว่าง $E_i$ และ $E_f$ (b) กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี	19
รูปที่ 3.1 Five necked flask	25
รูปที่ 3.2 ชุดการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	26
รูปที่ 4.1 Cyclic voltammogram of PEM fuel cell catalyst layer for ECSA analysis by hydrogen adsorption/desorption	31
รูปที่ 4.2 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO <sub>2</sub> /C: ปริมาณแพลทินัม	32
รูปที่ 4.3 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO <sub>2</sub> /C: ปริมาณ ซีเรียมออกไซด์	33
รูปที่ 4.4 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C: ปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์	34
รูปที่ 4.5 FTIR study for CO adsorbed over catalysts under 1%CO in He at 90°C: (a) Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C (b) CeO <sub>2</sub> and (c) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C	35

## บทที่ 1

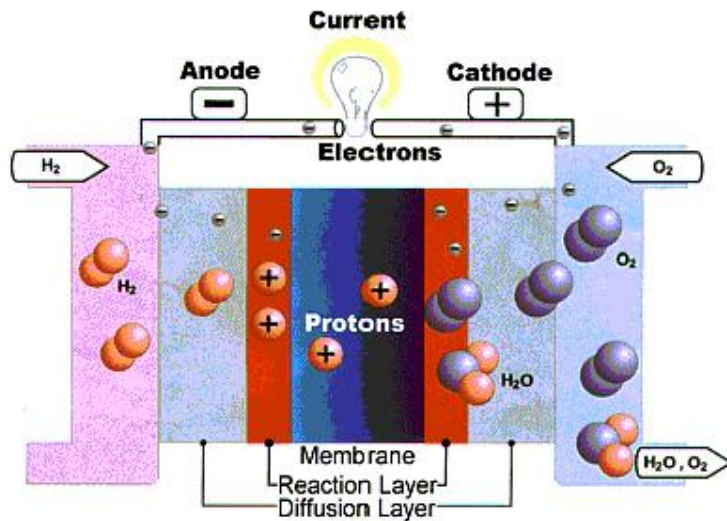
### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันพลังงานจัดเป็นปริมาณพื้นฐานอย่างหนึ่งที่มีความสำคัญ สำหรับกระบวนการต่างๆในการดำเนินชีวิตประจำวัน โดยช่วงทศวรรษที่ผ่านมาแหล่งพลังงานส่วนใหญ่ได้จาก เชื้อเพลิงฟอสซิล อาทิ น้ำมันปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย และประกอบกับแหล่งเชื้อเพลิงที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งเวลาในการเกิดเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นใช้เวลานานนับล้านปี นำไปสู่ปัญหาการขาดแคลนเชื้อเพลิง นับว่าเป็นปัญหาระดับโลก และเป็นเหตุให้เกิดภาวะของการขาดแคลนพลังงานขึ้น โดยเฉพาะน้ำมันดิบที่มีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ราคาของน้ำมันเพิ่มขึ้นอย่างน่าตกใจ ดังเช่น ราคาน้ำมันปี 2540 - 2554 เพิ่มขึ้นเป็น 112.48 ดอลลาร์สหรัฐฯ ต่อบาร์เรล จากระดับ 18.14 ดอลลาร์สหรัฐฯต่อบาร์เรล ดังนั้นการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือสูงกว่าแหล่งพลังงานเดิมจึงเป็นจุดสนใจของนักวิทยาศาสตร์

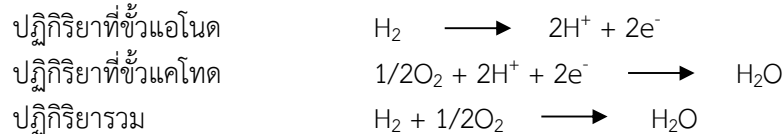
ปัจจุบันจากความก้าวหน้าทางด้านวิทยาศาสตร์ ทำให้เกิดเทคโนโลยีที่สามารถดึงเอาแหล่งพลังงานใหม่หลายแหล่งมาใช้ ไม่ว่าจะเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ พลังงานจากไฮโดรเจน พลังงานนิวเคลียร์ เชื้อเพลิงจากพืช เช่น เอทานอล ไบโอดีเซล ฯลฯ ในจำนวนนี้เทคโนโลยีไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen and Fuel Cell) เป็นทางเลือกหนึ่ง ที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้งาน และขณะนี้หน่วยงานต่าง ๆ ทั่วโลก ทั้งทางภาครัฐและเอกชนได้ให้ความสนใจ และร่วมลงทุนในการเตรียมพร้อมการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง เข้าสู่ตลาดพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเป็นพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่มีการปล่อยมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงนับได้ว่าเทคโนโลยีนี้อาจจะเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอนาคต ต่อการพัฒนาพลังงานรูปแบบใหม่ขึ้นใช้เองในประเทศ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ถูกใช้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงโดยเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีหลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เป็นต้น ซึ่งแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันไป เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) ต้องใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้นประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) นิยมใช้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เชื้อเพลิงทำงานที่สภาวะอุณหภูมิสูง และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคารบ้านเรือนและรถยนต์ แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงเท่านั้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ก๊าซไฮโดรเจน โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงได้ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

ก๊าซไฮโดรเจนจะถูกส่งผ่านเข้าที่ขั้วแอโนด และก๊าซออกซิเจนจะผ่านเข้าไปที่ขั้วแคโทด ที่ขั้วแอโนดก๊าซไฮโดรเจนจะดูดซับบนสารเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ขั้วและเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน ( $H^+$ ) และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นวิ่งออกสู่วงจรภายนอก และถูกใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ต่างๆ ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดเพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนจะกลายเป็นโมเลกุลน้ำ ( $H_2O$ ) สามารถอธิบายเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้



เนื่องจากเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง คือ ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งผลิตจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ด้วยวิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (Stream Reforming) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลิตภัณฑ์รวมเหล่านี้ถูกเรียกว่า รีฟอร์มก๊าซ ซึ่งรีฟอร์มก๊าซที่ได้จะมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ประมาณร้อยละ 10-15 (Ghenciu, 2002) จากนั้นเพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้น รีฟอร์มก๊าซจะถูกนำไปทำปฏิกิริยาต่อ โดยการผ่านกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟ การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟนี้ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ จะยังคงมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณหนึ่งเหลืออยู่เสมอ ซึ่งจะเป็พิษกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปดูดซับเชิงเคมีบนผิวของแพลทินัม ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนด ทำให้ปริมาณตำแหน่งว่างลดลง โดยตำแหน่งว่างนี้ ก๊าซไฮโดรเจนจะดูดซับเชิงเคมี และเกิดปฏิกิริยาตามปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด (Zamel et al., 2008) จากการศึกษาวิจัย พบว่า การสูญเสียประสิทธิภาพของขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมาในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเพียง 5-10 ส่วนในล้านส่วน อาจจะเป็นอันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และนำไปสู่การลดลงของประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงรวดเร็ว (Chu

et.al., 2006) จึงมีความจำเป็นที่จะต้องเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความคงทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้แล้วราคาของแพลทินัมหรือทองคำขาวจะค่อนข้างสูง การลดปริมาณหรือการใช้ร่วมกับสารอื่นจะทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้

การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สามารถทำได้นั้น มี 2 แนวทางหลัก คือ 1) การทำให้ก๊าซไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์สูงขึ้นโดยเพิ่มขั้นตอนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก่อนเข้าสู่ระบบเชื้อเพลิง ซึ่งในระบบการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากเมทานอลโดยผ่านกระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำร่วมกับปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟฟ์นั้น จะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์ในสัดส่วนต่างๆ ดังนี้ ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 45-75 โดยปริมาตร ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15-25 โดยปริมาตร และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.5-1 โดยปริมาตร (Sedmak et.al., 2003) ได้มีการค้นคว้าถึงวิธีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับเชื้อเพลิงหลายวิธี เพื่อปรับปรุงสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงให้เพิ่มขึ้น โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถลดปริมาณให้เหลือน้อยลงได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ผ่านปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน วิธีการนี้ไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นยังมีอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถปฏิบัติได้ คือ ทำได้โดยการฉีดออกซิเจนหรืออากาศปนไปกับก๊าซเชื้อเพลิง เพื่อให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันออกซิเดชันเกิดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง โดยออกซิเจนที่ฉีดเข้าไปจะไปรวมตัวกับก๊าซไฮโดรเจนเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับอีกที (Chunzhi et.al., 2001) อย่างไรก็ตามพบว่า ข้อเสียของวิธีการนี้ คือ ก๊าซออกซิเจนที่เหลือจากการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะไปทำปฏิกิริยากับก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ ทำให้สูญเสียก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นก๊าซเชื้อเพลิงไป และเมื่อมีน้ำเกิดขึ้นมาก จะส่งผลกระทบต่อเซลล์เชื้อเพลิงหยุดการทำงาน เนื่องจากเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกด้วย ส่วนแนวทางที่ 2 ที่ใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ การเพิ่มประสิทธิภาพให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ได้แก่ การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดที่มีความทนทาน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่า Pt/C เป็นที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้า (Electro-catalyst) ของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen Reduction Reaction: ORR) และปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน (Hydrogen Oxidation Reaction) ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงและเสถียรภาพทางเคมีที่ดี (Wee et.al., 2006) เมื่อมีการกระจายตัวของแพลทินัม จะช่วยส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน และปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้นด้วย แต่ปัญหาที่สำคัญที่มักพบจากการใช้ Pt/C ที่ขั้วแอโนด คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปจับอย่างแข็งแรงบนผิวของแพลทินัม ซึ่งทำให้เหลือแพลทินัมที่สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซไฮโดรเจนน้อยลง จึงส่งผลให้จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชันช้าลง ยังคงเป็นอุปสรรคสำคัญต่อการค้าเชิงพาณิชย์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Gasteiger et.al., 2005) จึงมีการศึกษาค้นคว้าตัวรองรับที่จะสามารถนำมาใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C โดยตัวรองรับที่ได้มีการศึกษาและนำมาใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เช่น Pt-Ru/C (Cecilia et.al., 2000, Maillard et.al., 2007), Pt-Mo/C (Iloroi et.al., 2006), Pt-Sn/C (Messong et.al., 2000), Pt-Ir/C (Iloroi et.al., 2000), Pt-Pd/C (Alcaide et.al., 2010) เป็นต้น และปริมาณของแพลทินัมมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากสารที่กล่าวมาข้างต้นที่เมื่อใช้ร่วมกับแพลทินัมส่งผลให้การทำงานของแพลทินัมดีขึ้น ยังมีซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) เป็นสารที่นิยมนำมาเป็นสารโปรโมทหรือตัวรองรับ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการเร่ง

ปฏิกิริยา Lin และคณะ (2012) ได้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่โปรโมทด้วย Ce ที่ทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เพื่อนำไปใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พบว่า ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อขั้วแอโนดอย่างมาก แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CeO<sub>2</sub>/C ที่มี CeO<sub>2</sub> 20% ขั้วแอโนดสามารถทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี ๓ สภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 5 ส่วนในล้านส่วน ซึ่งกลไกเบื้องต้นพบว่า มีการทำงานที่สอดคล้องกันระหว่าง Pt และ CeO<sub>2</sub> โดย CeO<sub>2</sub> จะช่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านกระบวนการ Electro-oxidation คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะได้ออกซิเจนจาก CeO<sub>2</sub> ซึ่ง CeO<sub>2</sub> มีคุณสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนโดยจะเปลี่ยนจาก Ce<sup>4+</sup> ไปเป็น Ce<sup>3+</sup> และจะได้ออกซิเจนคืนจากหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งมาจากน้ำหรือความชื้นที่อยู่บริเวณขั้วแอโนด แต่จากงานวิจัยนี้ยังพบข้อกำจัดบางประการ คือ กำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านกระบวนการ Electro-oxidation จะเกิดขึ้นได้ ก็ต่อเมื่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต้องเกาะตรงตำแหน่งที่ Pt และ CeO<sub>2</sub> อยู่ติดกัน จึงจะทำให้เพิ่มความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วแอโนดต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นได้ ทั้งนี้วิธีการสังเคราะห์แพลทินัมส่งผลต่อขนาดผลึก และการกระจายตัว เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในการผลิตไฟฟ้า

จากแนวความคิดดังกล่าวข้างต้น จึงนำมาสู่การสังเคราะห์โลหะแพลทินัมบนซีเรียมออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน และใช้วิธีการ Electroless deposition ในการสังเคราะห์แพลทินัม และทดสอบสมบัติเคมีไฟฟ้าด้วยการวิเคราะห์การดูดซับไฮโดรเจน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์ โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน และทดสอบความทนทานต่อเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนในปริมาณต่ำ เป็นการลดปริมาณแพลทินัม และเพิ่มความต้านทานต่อการเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่งผลให้ราคาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ลดต่ำลง

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- การศึกษาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Electroless deposition จะได้แพล
1. ศึกษาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ชนิดของสารรีดิวซ์ ปริมาณสารรีดิวซ์ ค่าความเป็นกรดต่าง และอุณหภูมิ
  2. ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ได้แก่ ขนาดรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ metal dispersion เป็นต้น
  3. การวิเคราะห์ปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน Ring disc electrode ในการหาค่า CV (cyclic voltammetry measurement) เพื่อคำนวณค่า electrochemical active surface area (ECSA)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพการทำงานทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยในส่วนของทฤษฎีประกอบด้วยความสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการต่างๆในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.1 ทฤษฎี

##### 2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell)

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงและได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันและคาดว่าจะเข้ามามีบทบาทต่อการผลิตพลังงานไฟฟ้าในอนาคต ข้อได้เปรียบของเซลล์เชื้อเพลิงคือสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่มีในเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงผ่านกระบวนการไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Process) ดังนั้นการสูญเสียพลังงานระหว่างกระบวนการผลิตไฟฟ้าจึงเกิดขึ้นน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมที่มีการเปลี่ยนรูปจากพลังงานที่มีในเชื้อเพลิง เป็นพลังงานความร้อน พลังงานกลและพลังงานไฟฟ้า ตามลำดับ ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าสูง นอกจากนี้กระบวนการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ จึงมีการปล่อยก๊าซเสีย เช่น  $\text{NO}_x$  และ  $\text{SO}_x$  ซึ่งเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในปริมาณต่ำ โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่มีข้อแตกต่างคือเซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิต กระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง トラบที่ยังมีการป้อนก๊าซเชื้อเพลิง (ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน) และก๊าซออกซิเจน (ได้แก่ ก๊าซออกซิเจน) เข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง ปัจจุบันมีการคิดค้นและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นมาหลายรูปแบบที่มีลักษณะการทำงานที่แตกต่างกันตามชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ปัจจุบันสามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ชนิด คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ (Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells), เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลแอลกอฮอล์โดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC), เซลล์เชื้อเพลิงแบบต่าง (Alkaline Fuel Cells, AFC), เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC), เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC), เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนกลับ (Regenerative Fuel Cell, RFC) ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทมีข้อดี-ข้อเสียต่างกันไป ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ข้อดี-ข้อเสีย ของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด

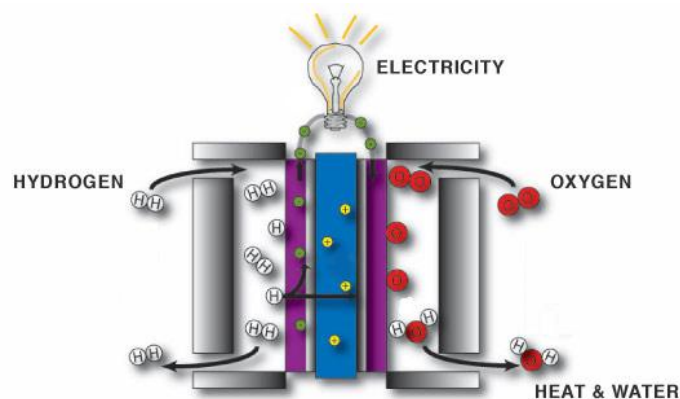
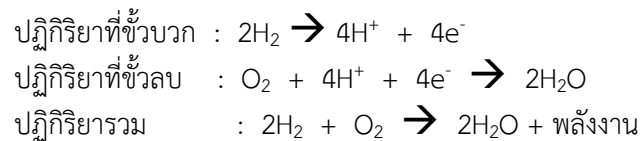
ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิ (°C)	การประยุกต์	ข้อดี	ข้อเสีย
PEM	พอลิเมอร์	60 - 80	- การขนส่งยานพาหนะ - โรงไฟฟ้า - อุปกรณ์ไฟฟ้าที่เคลื่อนย้ายได้สะดวก	- ไม่ต้องใช้เวลาอุ่นเครื่อง - ใช้อุณหภูมิต่ำ - ไม่มีปัญหาการสึกกร่อนของอิเล็กโทรไลต์	- ไวต่อเชื้อเพลิงที่มีสิ่งปนเปื้อน
AFC	โพแทสเซียม-ไฮดรอกไซด์ (KOH)	90 - 100	- การขนส่ง - การทหาร - ยานอวกาศ - เรือดำน้ำ	- ปฏิกิริยาที่แอโนดเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว	- ใช้ Pt ซึ่งมีราคาแพง - เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา - ขนาดใหญ่
PAFC	กรดฟอสฟอริก (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	175 - 200	- การขนส่ง - โรงไฟฟ้าแบบความร้อนร่วม	- ประสิทธิภาพ 85% - ใช้ H <sub>2</sub> ที่มีสิ่งเจือปนเป็นเชื้อเพลิงได้	- ใช้ Pt ซึ่งมีราคาแพง - เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา - ให้กระแสไฟฟ้าน้อย - ขนาดใหญ่
MCFC	โซเดียมคาร์บอเนต (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	600 - 800	- โรงไฟฟ้าแบบความร้อนร่วม	- ประสิทธิภาพสูง - ปรับชนิดของเชื้อเพลิงได้หลายแบบ	- ใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสึกกร่อนและสารประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงเสียไป
RFC	เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> )	600 - 1000	- โรงไฟฟ้าแบบความร้อนร่วม	- ประสิทธิภาพสูง - ตัวเร่งปฏิกิริยาราคาถูก	- ใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสึกกร่อนและสารประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงเสียไป

ในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้บริเวณขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells) โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อดีได้แก่ ทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ และขนาดของเซลล์เชื้อเพลิงมีขนาดเล็ก สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายตัวอย่างเช่น โทรศัพท์มือถือ โน้ตบุ๊ก รวมไปถึงรถยนต์ เป็นต้น รายละเอียดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเยื่อแลกเปลี่ยนโพลีเมอร์ เป็นดังนี้

### เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโพลีเมอร์ (Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโพลีเมอร์เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ความหนาแน่นพลังงานสูงและมีข้อได้เปรียบที่น้ำหนักเบาและปริมาตรน้อยเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโพลีเมอร์ใช้โพลีเมอร์แข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์ และใช้แท่งคาร์บอนพูนเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งบรรจุทองคำขาวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกอิเล็กตรอนและโปรตอนของไฮโดรเจน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องการไฮโดรเจน ออกซิเจนจากอากาศ และน้ำเท่านั้นในการทำงาน ไม่ต้องใช้กรดหรือด่างเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด เซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM ทำงานที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 80 องศาเซลเซียส การทำงานที่อุณหภูมิต่ำทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเริ่มต้นทำงานได้เร็ว (ใช้เวลาอุ่นเครื่องน้อย) อุปกรณ์ในระบบเล็กหรือน้อย

ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโพลีเมอร์ใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเซลล์เชื้อเพลิง ไฮโดรเจนไหลเข้าสู่เซลล์ทางขั้วบวกในเซลล์ (Anode) และถูกแยกออกเป็นไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน) และอิเล็กตรอน ไฮโดรเจนไอออนซึมผ่านอิเล็กโทรไลต์เข้าไปยังขั้วลบในเซลล์ (Cathode) ในขณะที่อิเล็กตรอนไหลผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกป้อนกำลังให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้า ออกซิเจนในรูปแบบของอากาศถูกป้อนเข้าทางด้านขั้วลบในเซลล์ และรวมเข้ากับอิเล็กตรอนและไฮโดรเจนไอออนกลายเป็นน้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าในเซลล์เป็นดังนี้

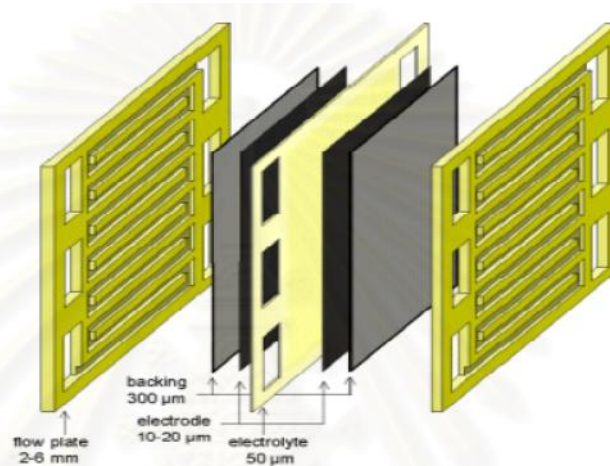


รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโพลีเมอร์ (<http://www.greenspec.co.uk/fuel-cells.php>)



## 2.1.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์

เซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบที่สำคัญ และมีลักษณะพิเศษเฉพาะ ซึ่งประกอบด้วย ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน หรือเอ็มเอไอเอ (Membrane Assembly, MEA) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 องค์ประกอบเซลล์เดี่ยว (Single Cell) ของเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ (นพรัตน์ ศรีหรั่ง, (2550))

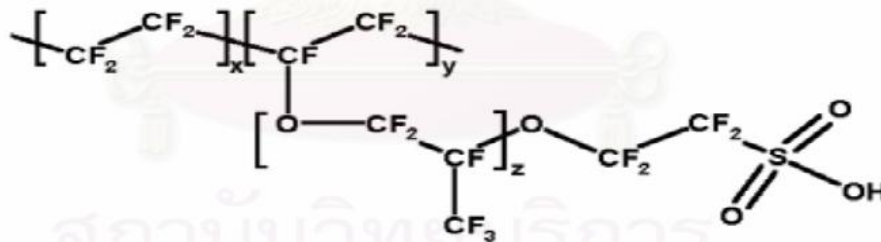
1) **แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate)** แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar Plate) และแผ่นสะสมไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar Plate) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับหน่วยเซลล์เชื้อเพลิง (Stack Cell)

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ และเป็นช่องทางการไหลของแก๊ส (Gas Flow Field Plate) ช่วยในการป้องกันการรั่วของแก๊ส การระบายความร้อน และการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา ช่องทางการไหลของแก๊สจะอยู่บริเวณผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า โดยรูปของช่องทางการไหลคำนึงถึงทิศทางและอัตราการไหลที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิง รูปแบบที่นิยมใช้ เช่น Serpentine, Parallel และ Spiral เป็นต้น วัสดุที่นิยมนำมาผลิตแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามียุคใหม่ เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสมโลหะ เป็นต้น

2) **เอ็มเอไอเอ (Membrane Assembly, MEA)** เอ็มเอไอเอ (MEA) เป็นหัวใจสำคัญสำหรับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ เนื่องจากเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาและถ่ายโอนประจุ เอ็มเอไอเอประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเมมเบรน ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยขั้วไฟฟ้าจะประกบกับเมมเบรนในลักษณะแซนด์วิช (Sandwiched) ซึ่งประกอบเอ็มเอไอเอทำได้โดยวิธีการกดอัดด้วยความร้อน (Hot Pressing) ได้เอ็มเอไอเอ สำหรับองค์ประกอบหลักของเอ็มเอไอเอนั้นมีรายละเอียด ดังนี้

**อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)** อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้บนเซลล์เชื้อเพลิงพอลิเมอร์ คือ เพอร์ฟลูออโรซัลโฟเนติก เมมเบรน (Perfluorosulfonic Membrane) หรือชื่อทางการค้าคือ เนฟิออน เมมเบรน (Nafion Membrane) ซึ่งโครงสร้างของเพอร์ฟลูออโรซัลโฟเนติก แสดงดังรูปที่ 2.3 เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิเต

ตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene) หรือเทฟลอน (Teflon) กับ Perflon-3,6-dioxo-4-methyl-7-octane sulfonic acid



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ Perfluorosulfonic Membrane หรือ Nafion Membrane (นพรัตน์ ศรีหริ่ง. (2550))

จากโครงสร้างของเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค จะเห็นว่าส่วนของเทฟลอน เป็นส่วนที่ไม่ชอบไอน้ำ (Hydrophobic) มีพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอน ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงทำให้พอลิเมอร์มีความทนทานต่อสารเคมี และสภาวะการทำงานเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีในส่วนของโมเลกุลซัลโฟนิคที่สร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์เป็นหมู่  $\text{SO}_3^-$  เป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ โดยบริเวณที่ดูดซึมน้ำจะมีความแข็งแรงของพันธะในการยึดกันของหมู่  $\text{SO}_3^-$  และ  $\text{H}^+$  อ่อน จึงทำให้  $\text{H}^+$  สามารถเคลื่อนที่ในเมมเบรนได้

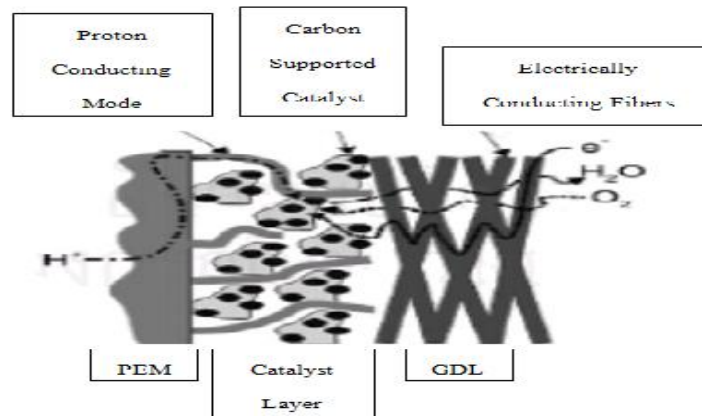
**ขั้วไฟฟ้า (Electrode)** ขั้วไฟฟ้าที่ดีควรมีความต้านทานต่ำ (Low Resistance) หรือความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง (High Conductivity) ต้องเป็นทางผ่านของส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic Pathways) เพื่อช่วยกำจัดน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ออกไป และมีความพรุนสูง ความพรุนของขั้วไฟฟ้าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้ดี โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่จากชั้นแก๊สแพร่ (Gas Diffusion Layer) ไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์

แก๊สเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า การดูดซับของแก๊สขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific Surface Area) ของตัวเร่งที่อยู่บนขั้วไฟฟ้า

โมเลกุลของแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไอออนบวกหรือโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของโปรตอนขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กโทรไลต์

นอกจากนี้ควรมีกระบวนการถ่ายโอนมวลและประจุที่ดีในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงกำลังทำงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของโปรตอน อิเล็กตรอนและแก๊สภายในขั้วไฟฟ้า (นพรัตน์ ศรีหรั่ง. (2550))

กระบวนการถ่ายโอนของแก๊ส โปรตอน และอิเล็กตรอนในขั้วไฟฟ้าเป็นดังนี้

- โปรตอนเคลื่อนที่จากเมมเบรนไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา
- อิเล็กตรอนจากแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเคลื่อนที่ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านทางชั้นแก๊สแพร์
- แก๊สตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้ จะเคลื่อนที่เข้าและออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาและช่องทางเดินแก๊ส

ในส่วนของ การออกแบบขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ พยายามให้การกระจายตัวของปริมาณในรูปแบบต่าง ๆ (โปรตอน อิเล็กตรอน แก๊ส) ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างส่วนที่มีการถ่ายโอนของแต่ละเฟสไปด้วยดี เพื่อที่จะลดการสูญเสียในการถ่ายโอน โดยกระบวนการถ่ายโอนที่อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

ขั้วไฟฟ้าจะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ชั้นแพร์ของแก๊ส (Gas Diffusion Layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Layer) โดยมีรายละเอียดดังนี้

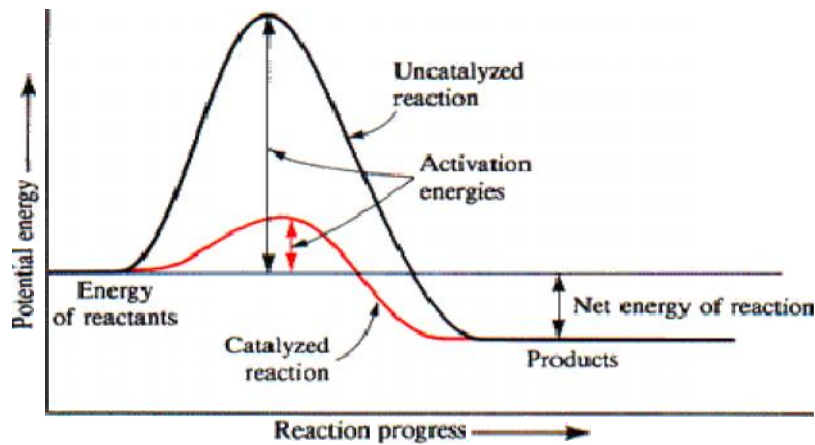
1) ชั้นแพร์ของแก๊ส (Gas Diffusion Layer) เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar Plate) โดยทั่วไปชั้นแพร์ของแก๊สทำมาจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) นำมาทำเป็นกระดาษเรียกว่า กระดาษคาร์บอน (Carbon Paper) หรือนำมาทอเป็นผ้า เรียกว่า ผ้า-คาร์บอน (Carbon Cloth) โดยทั่วไปมีความหนาในช่วง 100-300 ไมโครเมตร โดยกระดาษคาร์บอนหรือผ้าคาร์บอนที่นำมาใช้จะต้องมีการปรับสภาพ เพื่อให้มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งจะผลักน้ำที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาออกไป ทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมบริเวณขั้วไฟฟ้า

2) ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Layer) เป็นส่วนที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์และชั้นแพร์ของแก๊สโดยตรงเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ทั้งขั้วแอโนดและแคโทดนั้น ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ในเชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะอยู่บนขั้วไฟฟ้าหรือเมมเบรน

### 2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

สารตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่เติมลงไปในการปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น มีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่สารที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ตัวเร่ง

ปฏิกิริยามีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงมีหน้าที่ 3 อย่าง คือ ดูดซับแก๊ส ส่งผ่านอิเล็กตรอน และผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้การดูดซับแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการยึดเหนี่ยวแบบโคเวเลนต์ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.1.3.1 การจำแนกระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Classification of Catalyst System)

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ ทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปให้ระบบจะมีลักษณะที่เหมือน ๆ กัน ดังนั้นรูปแบบปฏิกิริยาจึงเหมือนกัน

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่คนละภาค วัฏภาคกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นก๊าซหรือของเหลว หรือแก๊สอยู่รวมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งในการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติของสารเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface Interaction) จึงไม่ต้องเกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับเท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้นยังแบ่งออกเป็นประเภทย่อย ๆ ได้อีก 2 ประเภท คือ กลุ่มซีโอไลท์ หรือ Molecular sieve และกลุ่มของพวกที่ไม่ใช่ซีโอไลท์ ซึ่งสามารถแยกออกได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ ซัลไฟด์ของโลหะต่าง ๆ

3) เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็น Specific Catalyst นั่นคือ จะเร่งได้เพียงครั้งหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น

### 2.1.3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่ละองค์ประกอบที่สำคัญ มีดังนี้

1) สารเร่งปฏิกิริยา (Active Species) เป็นสารที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา อาจประกอบด้วยสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำจะนิยมใช้วิธีเคลือบสารเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

2) ตัวรองรับ (Supporter) เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวต่ำและราคาแพง อาจอยู่ในรูปของเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ Alumina, Silica และ Carbon

หน้าที่ของตัวรองรับ

- ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal Dispersion)
- เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
- เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยา
- เพิ่มความสามารถในการต้านทานภาวะการรบกวนตัวกันเนื่องจากความร้อน

การเลือกตัวรองรับ

- เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
- มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขัดสีและแรงกด เป็นต้น
- ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล
- มีรูพรุน ประกอบด้วยขนาดของรูพรุนเฉลี่ยหรือการกระจายตัวของรูพรุน
- ราคาถูก

3) โพรโมเตอร์ (Promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง จะเติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้สารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น สามารถลดการหลอม (Fouling) และการเกาะรวมตัว (Sintering) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะเผา (Calcination) เป็นต้น

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน ถ้านำแก๊สทั้งสองมาผสมกันในอุณหภูมิปกติจะไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น เนื่องจากโมเลกุลมีความเสถียรมาก จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้จะเป็นโลหะมีตระกูล (Noble Metal) เช่น แพลทินัม (Pt) พาลาเดียม (Pd) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แพลทินัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์มากที่สุด เนื่องจากทนต่อการกัดกร่อนและทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้ามีความเสถียร และว่างในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนได้ดีกว่าโลหะอื่น แม้แพลทินัมจะเป็นโลหะที่มีราคาสูง และต้องนำเข้าจากต่างประเทศ แต่ในการใช้จริงจะใช้ในปริมาณต่ำ (0.2-1.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร) แต่ให้ประสิทธิภาพในการทำงานดีกว่า และในปัจจุบันได้มีการศึกษาค้นคว้าอย่างต่อเนื่องในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว เพื่อลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะประสิทธิภาพในการทำงานยังคงเดิม โดยพิจารณาถึงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ขนาด และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.1.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สิ่งจำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ตื้นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีคุณสมบัติสองประการ คือ ประการที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง โดยให้ปฏิกิริยาข้างเคียง (Side Reaction) เกิดขึ้นน้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย ประการที่สอง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทนต่อปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้ช่วงเวลานาน

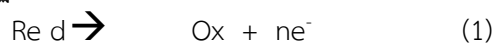
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์เป็นขั้นตอนที่สำคัญ ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคำนึงถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ปริมาณโลหะ การกระจายตัว ขนาดของอนุภาค ความหนา ความต้านทานไฟฟ้า และการนำไฟฟ้า ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีด้วยกัน เช่น Impregnation, Precipitation, Electrodeposition, Electroless Deposition, Ion Exchange เป็นต้น

### 2.1.4 การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition)

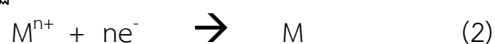
การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition) เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานโดยปราศจากการใช้ไฟฟ้า แต่จะอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์ (Reducing Agent) และโลหะไอออนในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนชิ้นผิวงาน ซึ่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic Reaction) ขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการพอกพูนโลหะควรมีลักษณะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic Surface)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน เป็นกระบวนการที่ดำเนินไปแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic Reaction) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนของปฏิกิริยาซับซ้อน อาจพิจารณาเพียงปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้และถูกต้องมากที่สุด การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะเกิดบนผิวชิ้นงานที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate Species) อาจประกอบด้วยไฮโดรเจนรูปอะตอม ไฮโดรเจนไอออน และสารประกอบไฮโดรเจน การดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นไปตามกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ (Anodically Oxidized) ได้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยา ส่วนโลหะที่อยู่ในรูปไอออนจะรับอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically Reduced) แสดงดังสมการที่ (1) และ (2) ในระบบปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นพร้อมกัน และสัมพันธ์ทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจากกระบวนการนี้อิเล็กตรอนถือเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาเคมีที่มีความว่องไว (Active Intermediate Product)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์บนผิวหน้าโลหะ



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



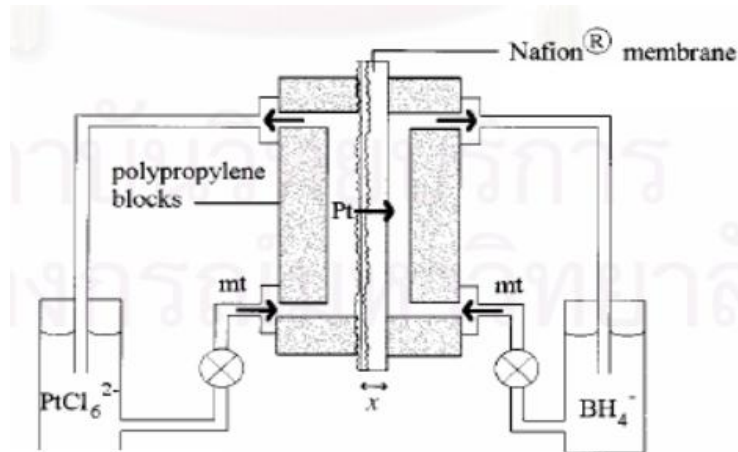
ปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้กระแสไฟฟ้าอาจไม่เป็นไปตามขั้นตอนอันเนื่องมาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือเป็นสารประกอบกับน้ำ ทำให้เกิดการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ก่อนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีการศึกษาพัฒนากระบวนการพอกพูนโลหะด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับลักษณะชิ้นงาน และเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูนให้ดียิ่งขึ้น วิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีหลายวิธีเช่น

การพอกพูนแบบจุ่ม (Immersion Plating) เป็นเทคนิคการพอกพูนอย่างง่าย โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และสารตัวเติมต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันในสถานะที่เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาในการบรรจุหรือเก็บสารละลาย เช่น พลาสติกที่มีความเสถียรและแข็งแรง ถ้าเป็นโลหะควรเป็นสแตนเลสหรือไททานเนียม เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของโลหะที่ผนังภาชนะ นำชิ้นงานจุ่มแช่ในสารละลายโดยอาจมีการใช้ความร้อนหรือกวนสารละลายโดยตลอดขึ้นกับชนิดของโลหะและสภาวะที่ต้องการ ส่วนความหนาขึ้นกับเวลาที่ใช้และปริมาณสารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และอาจมีอุปกรณ์เพิ่มเติม คือ อุปกรณ์ควบคุมและรายงานผลสัดส่วนขององค์ประกอบในสารละลาย

การพอกพูนแบบสเปรย์ (Aerosol Spray Plating) เป็นเทคนิคที่ทำให้สารละลายโลหะและสารรีดิวซ์เป็นละอองขนาดเล็ก แล้วสเปรย์ไปบนผิวชิ้นงานและเกิดปฏิกิริยาพอกพูนขึ้น วิธีนิยมใช้กับโลหะทองแดง (Au) และเงิน (Ag) บนพื้นผิวชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่และเรียบเสมอกัน

การพอกพูนแบบอิมมิดด้วยไอออน (Impregnation – Reduced Deposition) ในการพอกพูนวิธีนี้จะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน เริ่มจากการแช่ชิ้นงานหรือตัวรองรับในสารละลายโลหะเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) ระหว่างสารละลายกับชิ้นงานหรือตัวรองรับ จากนั้นจึงนำเอาชิ้นงานหรือตัวรองรับซึ่งมีโลหะไอออนดูดซับบนผิวไปรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการพอกพูนขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนและลักษณะผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับที่แตกต่างกัน

การพอกพูนแบบแพร่ผ่าน (Counter-Diffusion Deposition) เป็นวิธีในการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นที่มีความสามารถในการเลือกผ่านของไอออน โดยวิธีนี้จะแยกสารละลายโลหะออกจากสารรีดิวซ์โดยใช้ชิ้นงานเป็นตัวกั้น ด้านหนึ่งของชิ้นงานจะสัมผัสกับสารละลายโลหะอีกด้านจะสัมผัสกับสารรีดิวซ์ ชิ้นงานซึ่งเป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจะยอมให้มีการแพร่ผ่านของไอออน และเกิดปฏิกิริยาได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน เช่น การพอกพูนแพลทินัมบนเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Nafion) โดยใช้ไฮดราซีน ( $N_2H_4$ ) เป็นสารรีดิวซ์ จากวิธีนี้ไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเติมใดๆ เพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาหรือการเกิดตะกอน แต่ควรเพิ่มการกวนสารละลายหรือป้อนสารละลายโดยตลอดเพื่อกำจัดแก๊สที่เกิดขึ้นและเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูน ซึ่งกระบวนการพอกพูนวิธีนี้ แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การพอกพูนโลหะเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนแบบแพร่ผ่านโดยมีการไหลเวียนของสารละลายและสารรีดิวซ์โดยตลอด

เนื่องจากการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องศึกษาปัจจัยและตัวแปรทางเคมีต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการพอกพูนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีดังนี้

1) องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ในสารละลายสำหรับการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีองค์ประกอบสำคัญคือ โลหะที่ต้องการพอกพูน และสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาพอกพูนควรเป็นโลหะที่มีความเสถียร ละลายน้ำได้ดี และรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนหรือเกลือของโลหะ โดยโลหะที่นิยมนำมาพอกพูนด้วยเทคนิคนี้ เช่น ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni), เงิน (Ag), ทอง (Au), พาลลาเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) เป็นต้น และความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้จะส่งผลต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวนุ่มทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ นอกจากนี้สารละลายที่ใช้อาจมีการเติมสารเคมีอื่นๆ เช่น สารยับยั้งการตกตะกอน (Complexing Agent) สารเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลาย (Stabilizer) หรือสารควบคุมค่า pH (Buffer) เป็นต้น

2) สารรีดิวซ์ (Reducing Agent) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลายต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงและเหมาะสมกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องการพอกพูนและของสารรีดิวซ์ ดังสมการ

$$\Delta E = E_M - E_{Red} > 0$$

โดย  $E_M$  : ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย

$E_{Red}$  : ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์



สารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติเป็นผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอ ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลาย ตัวอย่างของสารรีดิวซ์ ได้แก่ โบโรไฮไดรไรด์ ( $BH_4^-$ ) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ซึ่งสามารถใช้ได้กับโลหะเกือบทุกตัว

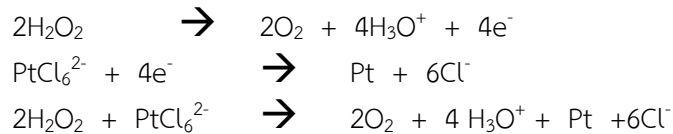
3) อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะและสารรีดิวซ์เกิดขึ้นได้ช้า และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้น จึงควรเลือกใช้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนในสารละลายกับสารรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงพอ เนื่องจากทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก และไม่สิ้นเปลืองเวลาในการทำปฏิกิริยา

นอกจากอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรหนึ่งแล้วสิ่งที่ควบคุมไปกับอุณหภูมิคือ ระยะเวลาสำหรับขั้นตอนต่างๆในการพอกพูนคือ ถ้าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะสารรีดิวซ์น้อยทำให้ไม่มีเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อย แต่ถ้าระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่

4) เสถียรภาพของสารละลายสำหรับการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Stability of Plating Solution) สารละลายที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ประกอบด้วยโลหะไอออน สารรีดิวซ์ และสารตัวเติมต่างๆ ความเสถียรของสารละลายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบของโลหะหรือตะกอนของโลหะได้ง่าย ส่งผลให้อัตราการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับลดลง ในการเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลายควรมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่สูงนัก และอาจเติมสารเคมีอื่นๆ เช่น Stabilizer ซึ่งสามารถขัดขวางการเกิดตะกอนโลหะในสารละลาย ซึ่งมี 2 ประเภทด้วยกัน คือ ประเภทที่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่น สารประกอบซัลเฟอร์ สารประกอบไซยาไนด์ หรือแม้แต่อิออนของโลหะบางตัว และประเภทที่เป็นตัวรองรับอิเล็กตรอน ในบางกรณี Stabilizer สามารถเพิ่มอัตราการพอกพูนโลหะได้ แต่หากความเข้มข้นของ Stabilizer สูงเกินไปอาจลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือหยุดการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้เช่นกัน ทั้งนี้วิธีการเตรียมโลหะโดยใช้วิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามี ข้อดีและข้อเสีย โดยมีข้อดีคือ ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องอาศัยกระแสไฟฟ้า โลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน การเกาะยึดของโลหะที่พอกพูนได้กับตัวรองรับมีความแข็งแรง กระบวนการพอกพูนไม่ซับซ้อน ในขณะที่เดียวกันก็มีข้อเสียดังนี้ จำเป็นต้องเลือกใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าและควบคุมได้ยากกว่าการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า โดยเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้วจะมีการทำให้แห้ง (Drying) เพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ประมาณ 24 ชั่วโมง ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับ หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆจะทำให้โลหะเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากของรูพรุน ซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวไม่สม่ำเสมอ ดังนั้น ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform Distribution) บนตัวรองรับ จะต้องไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง การทำแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcination) การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ได้แก่ เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิส่งผลต่อความพรุนและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการที่ใช้อุณหภูมิในการเผาสูงเกินไป เมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมีส่วนทำให้

อนุภาคเกิดการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ มีความพรุนต่ำและอาจทำให้สารบางชนิดสลายตัวได้ ดังนั้น จึงควรเลือกใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive Sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface Area) ลดลง จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวที่ว่างไว้ในที่เกิดปฏิกิริยา (Active Site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional Limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง และการทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง ทำโดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการรีดักชันของสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซีคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากการดของโลหะคลอไรด์ เพื่อให้โลหะอยู่ในสภาพโลหะที่สมบูรณ์

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ เนื่องจากเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่ำ และใช้สารพอกพูนคือ กรดเฮกซะคลอโรแพลทินิก (Hexachloroplatinic Acid) เนื่องจากให้พื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าสารประกอบแพลทินัมอื่น ปรากฏอยู่ในงานวิจัยของ กฤษณะ (2550) ปฏิกิริยาเกิดขึ้น ดังสมการ



### 2.1.5 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry; CV) (ธนศาสตร์ สุขศรีเมือง, 2548)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าขั้นต้นที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง ผลการวิเคราะห์จะอยู่ในรูปความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ถูกป้อนให้กับสิ่งที่ต้องการศึกษาและค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ค่าความต่างศักย์ที่ป้อนถูกกำหนดให้เปลี่ยนแปลงไปและกลับระหว่างค่าความต่างศักย์ขอบเขต 2 ค่า พร้อมกับวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์มักกำหนดให้เป็นลักษณะเชิงเส้น เส้นกราฟจากการวิเคราะห์เรียกว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ในการทดลองจะใช้โพเทนชิโอสแตต (Potentiostat) ต่อเข้ากับเซลล์เคมีไฟฟ้า และเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรมในการควบคุมการทำงานและแสดงผลการวิเคราะห์ โพเทนชิโอสแตตที่ความละเอียดและถูกต้องสูงจะทำหน้าที่จ่ายความต่างศักย์และวัดกระแสไฟฟ้า ตัวเซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบไปด้วย 3 ขั้วได้แก่

1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันบนพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยทั่วไปทำด้วยวัสดุที่มีความเสถียรสูงเช่น แพลทินัม ทอง หรือ คาร์บอนอสัณฐาน (Glassy carbon)

2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode; RE) เป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีความต่างศักย์คงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ มีหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เปรียบเทียบกับค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล (calomel reference electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode) หรือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบเมอร์คิวรี/เมอร์คิวรีออกไซด์ (Hg/HgO reference electrode) เป็นต้น

3. ขั้วไฟฟ้าช่วยหรือขั้วไฟฟ้าร่วม (Auxiliary electrode หรือ Counter electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้ระบบครบวงจร โดยจะเกิดปฏิกิริยาในลักษณะตรงกันข้ามกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน เช่น ถ้าขั้วไฟฟ้า

ใช้งานเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ขั้วไฟฟ้ารวมจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ขั้วไฟฟ้ารวมที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ แลวดแพลทินัม หรือทอง เป็นต้น

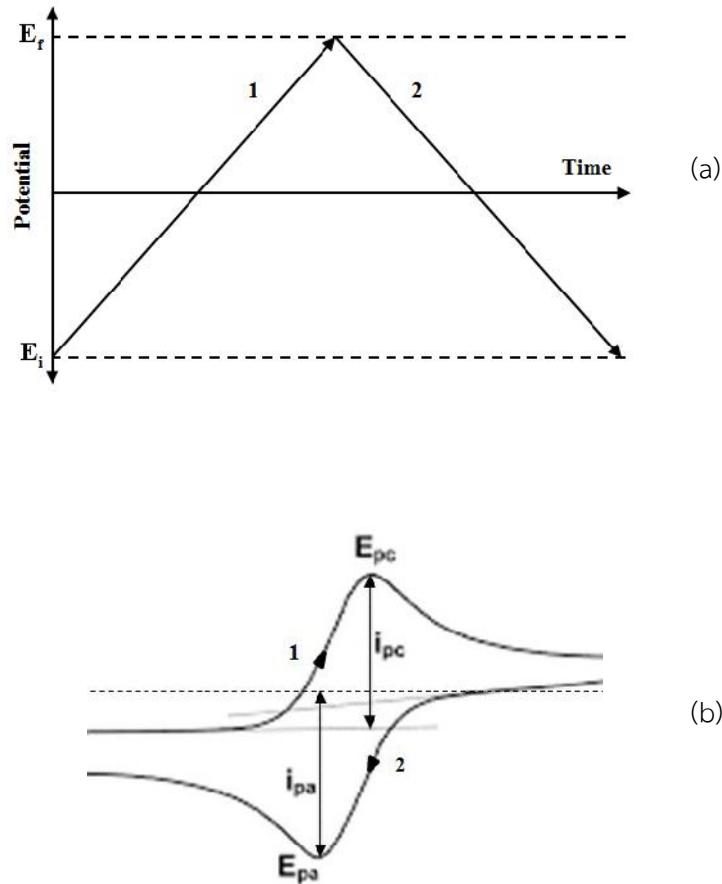
ไซคลิกโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่มีการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ ให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน (โดยวัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง) ระหว่างศักย์ไฟฟ้า 2 ค่า คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential,  $E_i$ ) และ ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด (Final potential,  $E_f$ ) และตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้ารวมที่เวลาต่างๆ และแสดงผลในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในระบบ รูปที่ 2.7 (ก) แสดงการป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงานระหว่าง  $E_i$  และ  $E_f$  การป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงานจะประกอบด้วย การป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบไปข้างหน้า (Forward direction หรือ Cathodic direction (เส้นที่ 1)) และแบบย้อนกลับ (Reverse direction หรือ Anodic direction (เส้นที่ 2)) ที่อัตราสแกนเท่ากัน รูปที่ 2.7 (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าตอบสนองและศักย์ไฟฟ้าที่ป้อน เมื่อศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (เส้นที่ 1) จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารที่ขั้วไฟฟ้าทำงานทำให้เกิดพีคของกระแสไฟฟ้าขึ้น (พีคด้านบน) โดยกระแสไฟฟ้าจะสูงขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้ระบบมีค่าเข้าใกล้ศักย์ไฟฟารีดักชันของสารนั้น และจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารที่ขั้วไฟฟ้ามีค่าลดลง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดจากปฏิกิริยารีดักชัน ( $i_{pc}$ ) เรียกว่า  $E_{pc}$  (Cathodic peak potential) เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับ (เส้นที่ 2) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันก่อนหน้านี้ส่งผลให้เกิดพีคของกระแสไฟฟ้าขึ้น (พีคด้านล่าง) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ( $i_{pa}$ ) เรียกว่า  $E_{pa}$  (Anodic peak potential) (ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543) สามารถคำนวณค่าความต่างศักย์มาตรฐานของปฏิกิริยารีดักชัน ( $E^\circ$ ) ได้ดังนี้

$$E^\circ = 0.5(E_{pa} + E_{pc})$$

ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดจากปฏิกิริยารีดักชัน ( $i_{pc}$ ) และ กระแสไฟฟ้าสูงสุดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ( $i_{pa}$ ) มีความสัมพันธ์กับตัวแปรหลายตัวดังนี้

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{1.5} A D^{0.5} C v^{0.5}$$

เมื่อ  $i_p$  คือกระแสไฟฟ้าที่จุดสูงสุด,  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน,  $A$  คือพื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้าทำงาน,  $D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่,  $C$  คือความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ และ  $v$  คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ในการวิเคราะห์ (Scan rate)



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค  
ไซคลิกโวลแทมเมทรี; (a) การป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงานระหว่าง  $E_i$  และ  $E_f$   
(b) กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรี

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

นพรัตน์ (2550) ศึกษาสถานะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อประสิทธิภาพสำหรับเชื้อเพลิงฟิวเอลโดยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ในการทดลองใช้ตัวรองรับเป็นผงคาร์บอน (Vulcan XC-72) โดยศึกษาสถานะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 1) ปริมาณของแพลทินัม พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัมสูงมากอาจทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ 2) ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจากฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้นต่างๆมีขนาดอนุภาคและการกระจายตัวใกล้เคียงกัน 3) ผลของระยะเวลาในการพอกพูน พบว่าเมื่อระยะเวลาในการพอกพูนหรือทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัม และฟอร์มัลดีไฮด์นานเกินไปจะทำให้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ แต่ถ้าระยะเวลาในการพอกพูนน้อยเกินไปจะทำให้แพลทินัมไอออนกับฟอร์มัลดีไฮด์มีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เพียงพอ ส่งผลให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยและศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็นสองส่วน คือ 1) เป็นการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจนหรืออากาศ 2) เป็นการรีดิวซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน พบว่าการแคลไซด์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น และพื้นที่ผิวลดลง ดังนั้น การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยการแคลไซด์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่จำเป็น

กฤษณะ (2550) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยใช้ตัวรองรับเป็นผงคาร์บอนวัลแคน (Carbon Vulcan) โดยใช้แอมโมเนียมเฮกซะคลอโรพลาทีเนต (Ammonium hexachloroplatinate  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ) และกรดเฮกซะคลอโรพลาทีนิก (Hexachloroplatinic acid,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) โดยใช้สารรีดิวซ์ คือ เมทานอล ซึ่งสารตั้งต้นทั้งสองนี้ให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน เมื่อทำการศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบส ของสารละลายเริ่มต้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายกรดจะให้ลักษณะสัณฐานวิทยาที่เหมาะสมกว่า การเตรียมในสารละลายเบส และมีปริมาณแพลทินัมที่สูงกว่า ส่วนการศึกษาผลความเข้มข้นของเมทานอลพบว่า จะส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและปริมาณแพลทินัมเพียงเล็กน้อย

Kim H. และคณะ (2003) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการรีดักชันด้วยสารรีดิวซ์ชนิดต่างๆที่เหมาะสม โดยศึกษาผลของภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมปฏิกิริยา คือ ฟอรั่มัลดีไฮด์ (HCHO) เพราะเป็นสารรีดิวซ์ที่มีความแรงมากกว่าสารรีดิวซ์ตัวอื่น ( $\text{HCHO} > \text{NaBH}_4 > \text{i-PrOH} > \text{EtOH}$ ) ทำให้แพลทินัมเกิดการกระจายตัวสูง และมีขนาดอนุภาคแพลทินัมเล็ก ความเข้มข้นและค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายแพลทินัมมีผลต่อขนาดของแพลทินัม คือ สารละลายแพลทินัมที่มีความเข้มข้นต่ำ (ค่าความเป็นกรด-เบส 8.5 – 9) ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นและค่าความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคเล็กลง แต่เมื่อสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบสมากกว่า 8 ขนาดของแพลทินัมจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนักมีขนาดเฉลี่ยที่ 2 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยารีดักชันของโลหะแพลทินัม ทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลงและการกระจายตัวของอนุภาคดีขึ้น

Zhang J. และคณะ (2004) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม ด้วยการรีดิวซ์สารละลายแพลทินัมด้วยสารรีดิวซ์ 3 ชนิด คือ ฟอรั่มัลดีไฮด์ (HCHO), โซเดียมเตตระโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) และ ไฮดราซีน ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มี 46 wt.% Pt/C เมื่อทดสอบสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (HCHO) มีอัตราส่วนของ Pt(111) ต่อ Pt(200) เป็น 2.7 มีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ซึ่ง Pt(111) อะตอมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่า Pt(200) ดังนั้น Pt(111) จะมีขนาดเล็กกว่า และมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า Pt(200) และเมื่อทดสอบพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (BET) ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเกาะอยู่มีพื้นที่ผิว BET ลดลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน เพราะโลหะแพลทินัมที่มีขนาดเล็กมากเกาะอยู่บนและในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับลดลง และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (HCHO) มีพื้นที่ผิวมากกว่า สำหรับประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่เตรียมได้ต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นดังนี้  $\text{Pt/C(HCHO)} > \text{Pt/C(NaBH}_4) > \text{Pt/C(N}_2\text{H}_4)$

Seok K. และคณะ (2007) ได้ทำการศึกษาการใช้กรด-เบส ในการปรับปรุง Carbon Black ที่ใช้ในการเตรียมแพลทินัมขนาดนาโนเมตร โดยการเติม NaOH ที่ความเข้มข้นต่างๆเพื่อเพิ่มความเป็นเบสให้กับสารประกอบระหว่าง  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  กับ Carbon Black พบว่าความเข้มข้นของ NaOH ที่ 1 M จะได้แพลทินัมที่มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 2.65 นาโนเมตร และสิทธิภาพในการไหลสูงสุด 97% ในทางตรงกันข้ามเมื่อไม่มีการเติม NaOH อนุภาคของแพลทินัมจะมีขนาดเฉลี่ย 3.1 นาโนเมตรและประสิทธิภาพในการไหลสูงสุด 90%

Beard K.D. (2007) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง PEM โดยใช้  $\text{PtCl}_6^{2-}$  เป็นสารตั้งต้น และ Dimethylamine Borane (DMAB) เป็นสารรีดิวซ์บนตัว

รองรับ Rh-seeded Carbon ซึ่งศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อขนาดของแพลทินัม ประกอบด้วย ความเข้มข้นของ  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , DMAB และค่าความเป็นกรด-เบส และนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องมือ TEM พบว่าขนาดของแพลทินัมขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-เบส ซึ่งมีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 33-34 อังสตรอม ในขณะที่แพลทินัม loading คงที่และเพิ่มปริมาณของตัวรองรับพบว่า ขนาดของแพลทินัมจะลดลงเมื่อขนาดของตัวรองรับเพิ่มขึ้น

Beard K.D. (2009) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd บนตัวรองรับคาร์บอน โดยใช้ Organometallic Compound [Dis-Allyl Palladium Chloride,  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}_2$ ] และ Ionic Salt [Tetraamine Palladium Nitrate,  $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ] เป็นสารตั้งต้น และใช้ Carboxylate ( $\text{RCOO}^-$ ) เป็นสารรีดิวซ์ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งมีการเปรียบเทียบระหว่างตัวรองรับที่มีการปรับปรุงคุณภาพและที่ไม่มีการปรับปรุง พบว่า  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}_2$  มีขนาดอนุภาคของแพลทินัมเล็กกว่า  $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  และพบว่า การปรับปรุงตัวรองรับทำให้ขนาดของแพลทินัมเล็กลง

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึง สารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือวิเคราะห์ที่มีความจำเป็นในการทำงานวิจัยรวมถึงวิธีการทดลองการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และการประเมินการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิว รายละเอียดของแต่ละหัวข้อ แสดงได้ตามลำดับดังนี้

#### 3.1 สารเคมี

1. กรดคลอโรแพลตินิกไฮเดรต (Chloroplatinic Acid Hydrate)  
สูตรเคมี:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต: Aldrich
2. ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Cerium (III) Nitrate Hexahydrate)  
สูตรเคมี:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต: Aldrich
3. อลูมิเนียมไนเตรต (Aluminium Nitrate)  
สูตรเคมี:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต: Unilab
4. ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)  
สูตรเคมี:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต: QReC
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide)  
สูตรเคมี:  $\text{NaOH}$   
บริษัทผู้ผลิต: QReC
6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide)  
สูตรเคมี:  $\text{H}_2\text{O}_2$   
บริษัทผู้ผลิต: Unilab
7. ผงคาร์บอน (Carbon Black Vulcan XC-72)
8. น้ำดีไอออนไนซ์

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ขวดรูปخمพู่
3. แท่งคนสาร
4. ซ็อนด์กสาร

5. ขวดใสสาร
6. ขาตั้งและที่จับยึด
7. แม่เหล็ก
8. กระจกวัดค่าความเป็นกรด – ต่าง
9. แผ่นพาราฟิล์ม
10. ที่บดสาร
11. ถ้วยเซรามิกส์ทนไฟ
12. ตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช
13. เทอร์โมมิเตอร์
14. เตาอบ
15. เตาเผา
16. ชุดเครื่องกรอง
17. เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง
18. เครื่องกวนแบบแม่เหล็กและความร้อน (Magnetic Stirrer)
19. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic Cleaner)
20. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
21. เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)
22. เครื่อง X-ray Diffraction (XRD)
23. เครื่อง Autosorb-1C

### 3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีรายละเอียดดังนี้

1. เตรียมผงคาร์บอนใส่ในบีกเกอร์ปริมาณ 500 มิลลิกรัม เติมน้ำ และไอโซโพรพานอลปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร และทำการกวนด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
2. เติมนีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และอลูมิเนียมไนเตรต เพื่อให้ได้อัตราส่วนที่ต้องการศึกษาลงในบีกเกอร์ กวนผสมด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
3. ปรับค่า pH ให้ได้ประมาณ 8-9 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นที่ต้องการศึกษา (0.25, 0.5 และ 0.75 โมลต่อลิตร)
4. ทำการกวนผสมสารด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. กรอง และล้างผงตัวรองรับที่ได้ด้วยน้ำดีไอออนไนซ์
6. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
7. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
8. นำสารที่ได้มาบด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช
9. จากนั้นนำผงตัวรองรับที่เตรียมได้จากขั้นตอนข้างต้นใส่ในบีกเกอร์ปริมาณ 500 มิลลิกรัม เติมน้ำ และไอโซโพรพานอล ปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร และทำการกวนด้วยเครื่องอัลตราโซนิก



10. เติมกรดคลอโรแพลตินิกไฮเดรต เพื่อให้ได้สัดส่วนของแพลทินัมต่อตัวรองรับที่ศึกษาลงในบีกเกอร์ กวนผสมด้วยเครื่องอัลตราโซนิก

11. ปรับค่า pH ให้ได้ประมาณ 8-9 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

12. เติมสารรีดิวซ์ (ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) ความเข้มข้นร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก ปริมาตรมากเกินไปลงในบีกเกอร์ โดยใช้จำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์ 4 ครั้ง ใน 1 ชั่วโมง

13. ทำการกวนผสมสารด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และให้ ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

14. กรอง และล้างผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ด้วยน้ำดีไอออนไนซ์

15. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

16. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กระจายตัวของโลหะ ขนาดของอนุภาคโลหะ ลักษณะโครงสร้างของโลหะ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Autosorb-1C, X-ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) และ Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)

### 3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะและเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Characterization)

1. ขั้นตอนการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ย

การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน โดยใช้เครื่อง Autosorb-1C และสมการบีอีที (Brunauer, Emmett and Teller: BET) ในการประมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนสารตัวอย่างจะถูกทำการวัดจะต้องมีการทำความสะอาดพื้นผิวก่อน (Degassing) โดยการผ่านด้วยก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในการทดลองนี้ใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับบนพื้นผิว และใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิในระหว่างการวิเคราะห์

2. ขั้นตอนการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดขนาดผลึก โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffraction, XRD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ โดยใช้คอปเปอร์ (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 นาโนเมตร ไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุม ต่าง ๆ กัน โดยมีตัว Detector เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบ และธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับ จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถวิเคราะห์หาเฟส, หาปริมาณความเป็นผลึกสัมพันธ์ และสามารถหาขนาดของผลึกในสารตัวอย่างได้ โดยในการวิเคราะห์ ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันนั้น ใช้ความเร็วในการตรวจวัด (Scan Speed) 2 องศาต่อ นาที ในช่วงมุมที่ทำการศึกษา (มุม 2 theta) ตั้งแต่ 20-80 องศา

3. ขั้นตอนการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุภายในของสาร

Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณธาตุได้ทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณ สามารถทดสอบชิ้นงานที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือ เป็นผงได้ ในระดับหน่วยการวัดเป็น ร้อยละ หรือ หนึ่งในล้านส่วน โดยใช้หลักการยิงรังสี X-Ray ไปยังชิ้นงานตัวอย่าง และวัดระดับการกระจายของพลังงาน (Energy Dispersive) ที่สะท้อนออกมาในรูปแบบ X-Ray Fluorescence จะทำให้ทราบว่า

ในสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุอะไร ในปริมาณเท่าไร สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในบรรยากาศปกติ แบบสุญญากาศ หรือ ก๊าซฮีเลียมได้ เพื่อความหลากหลายในการประยุกต์การใช้งาน

#### 4. ขั้นตอนการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร วิเคราะห์ที่ 15 kV และ การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของสารตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง Scanning Electron Microscope นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้น เครื่อง Scanning Electron Microscope จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น การถ่ายภาพเพื่อศึกษาโครงสร้าง, ความเป็นผลึก และลักษณะพื้นผิวด้านนอกของของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 5. การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะด้วยการดูดซับทางเคมี

วิเคราะห์ total surface concentration of Pt ที่เตรียมด้วยเครื่อง Micromeritics Autochem II 2920 automated chemisorption analyzer ด้วยการทำ  $H_2-O_2$  ไตเตรชัน เริ่มจากการรีดิวซ์พื้นผิวด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำความสะอาดพื้นผิวด้วยก๊าซฮีเลียมที่อุณหภูมิเดียวกันเป็นเวลา 20 นาที ลดอุณหภูมิลงที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส purge ด้วยออกซิเจนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นป้อนก๊าซไฮโดรเจนแบบ pulse เพื่อทำการไตเตรท

#### 6. การประเมินสมบัติเคมีไฟฟ้า

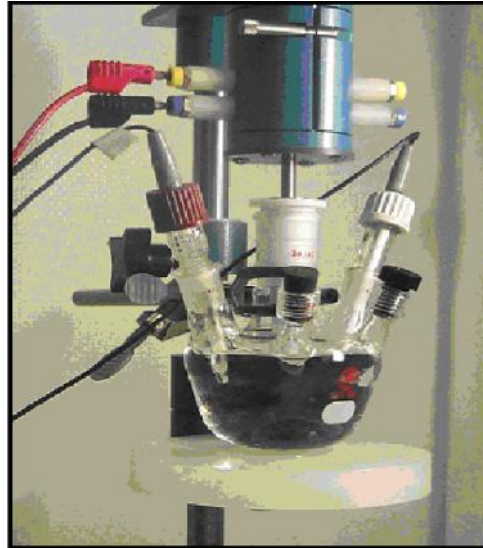
ใช้เทคนิค ring disk electrode (RDE) แบบขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบเป็นฟิล์มบางบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนอสัณฐาน (Glassy carbon electrode) พื้นที่หน้าตัดของคาร์บอนอสัณฐานเท่ากับ 0.196 ตารางเซนติเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมในรูป ink เป็นของผสมเอทานอล เนฟิออน และตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวใน ink นำไปเขย่าด้วย Ultrasonic Bath การเตรียม ink จะทำที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเปิด ink 10 ไมโครลิตรลงบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนอสัณฐานเพื่อให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบน Glassy carbon เท่ากับ 13.6 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร ในการเปิดจะทำจำนวน 5 ครั้ง ครั้งละ 2 ไมโครลิตร ในการหยุดแต่ละครั้งต้องทำให้แห้งก่อนที่จะหยุดครั้งต่อไป โดยต้องสังเกตแผ่นฟิล์มที่เกิดขึ้น ต้องให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายอย่างทั่วถึง เมื่อฟิล์มแห้ง นำขั้วไฟฟ้าทำงานที่เคลือบฟิล์มแล้วไปประกอบใน electrochemical cell ต่อไป

ใน electrochemical cell ประกอบด้วยขวดแก้วที่มีปากขวด 5 ปาก ดังรูป 3.1



รูปที่ 3.1 Five necked flask

ในขวดแก้วบรรจุด้วยสารละลาย  $\text{HClO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode) และลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม จัดชุดการทดลองตามรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ชุดการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (Skavas et.al., 2006)

ก่อนทำการทดลอง Cyclic voltammetry จะต้อง precondition พื้นผิวขั้วไฟฟ้าทำงานด้วยศักย์ไฟฟ้าป้อนกลับ 500 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในการทดสอบ Cyclic voltammetry (CV) จะต้องป้อนก๊าซไนโตรเจนลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตลอดเวลา (Saturated with  $\text{N}_2$ ) โดยสภาวะทดสอบคือ potential sweeping มีค่าระหว่าง 0.05 ถึง 1.2 โวลต์ ที่อัตราเร็ว 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลการทดลองที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ค่า electrochemical surface area (ECSA)

สามารถคำนวณค่า ECSA ได้จากสูตร

$$\text{ECSA} = \frac{\text{QH}}{M_{\text{Pt}} \times 210 \times 10^{-6}}$$

เมื่อ QH= total charge relating to  $\text{H}^+$  adsorption on integrated peak area of hydrogen adsorption/desorption curve (คือพื้นที่ใต้กราฟ CV ในส่วน hydrogen adsorption)

$M_{\text{Pt}}$ = active mass of Pt catalyst ( $\text{g/m}^2$ ) on glassy carbon electrode

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง การดำเนินงานวิจัยในปีที่ 2 เป็นการวิเคราะห์ความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการดูดซับเชิงเคมี และการประเมินปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนในเทอม Electrochemical surface area ( $m^2_{Pt/g_{Pt}}$ ) ค่า ECSA นี้จะบ่งบอกถึงปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 การวิเคราะห์ความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิวของของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะถูกนำมาวิเคราะห์ความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิวโดยเทคนิคการดูดซับเชิงเคมี โดยใช้วิธี  $H_2-O_2$  titration เพื่อลดเหตุการณ์ spillover ของก๊าซไฮโดรเจนลงบนตัวรองรับ ผลการวิเคราะห์แยกออกเป็นหัวข้อดังนี้

- ผลกระทบของปริมาณแพลทินัม
- ผลกระทบของปริมาณซีเรียมออกไซด์
- ผลกระทบของปริมาณอนุภาคนิเียมออกไซด์

แต่ละหัวข้อมีรายละเอียดดังนี้

- ผลกระทบของปริมาณแพลทินัม ในการทดลองนี้จะศึกษาการกระจายตัวของแพลทินัมบนคาร์บอนเมื่อมีการเติมแพลทินัมในปริมาณต่างๆ ได้แก่ ร้อยละ 10, 15 และ 20 ตามลำดับ กำหนดให้ปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนคงที่ที่ร้อยละ 20 ต่อ 80 โดยน้ำหนัก โดยผลการวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย ขนาดผลึกโลหะ และโลหะออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมต่างๆ

ปริมาณแพลทินัม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
			Pt	CeO <sub>2</sub>
10	219.2	6.8	6.6	6.5
15	218.3	5.7	6.2	4.8
20	187.9	7.6	7.7	-

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยวิธีการดูดซับเชิงเคมี ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง Pt/CeO<sub>2</sub>/C ที่ปริมาณซีเรียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 20 โดยปริมาณแพลทินัมเปลี่ยนแปลง

Sample	Cumulative Quantity cc/gSTP	Metal Disp %	Metallic surface area m <sup>2</sup> /g sample	Metallic surface area m <sup>2</sup> /g metal	Average Pt Dia. nm
10%Pt	4.82	28.0	6.91	69.11	4.1
15%Pt	4.30	16.6	6.15	40.10	6.8
20%Pt	1.02	2.93	1.45	7.25	38.6

ตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าที่ปริมาณแพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ค่า metal dispersion เป็นร้อยละ 28 เมื่อเพิ่มปริมาณแพลทินัมเป็นร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ค่า metal dispersion ลดลงเป็นร้อยละ 16.6 และเมื่อเพิ่มแพลทินัมเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ค่า metal dispersion ยังคงลดลงเหลือเพียงร้อยละ 2.93 ผลการวิเคราะห์สัมพันธ์กับขนาดผลึกและความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิว การที่ metal dispersion ลดลงแสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกของแพลทินัมใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการใช้แพลทินัมในปริมาณสูงไม่ได้เป็นการเพิ่มความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิว เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับทางเคมีกับเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันในการประมาณขนาดผลึกเฉลี่ยของแพลทินัม พบว่าทั้งสองวิธีให้แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกในทิศทางเดียวกันคือเมื่อปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกจะใหญ่ขึ้นด้วย การที่ขนาดผลึกของแพลทินัมใน 20%Pt ใหญ่มาก อาจจะเนื่องมาจากระหว่างการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณมากเกินพออย่างรวดเร็วโดยสารตั้งต้นแพลทินัมอาจจะเกิดการรีดิวซ์ทันทีทันใดในตำแหน่งที่สัมผัสกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปฏิกิริยาเกิดรวดเร็ว ส่งผลให้ขนาดผลึกใหญ่

- ผลกระทบของปริมาณซีเรียมออกไซด์ในการทดลองนี้จะศึกษาการกระจายตัวของแพลทินัมบนคาร์บอนเมื่อมีการเติมซีเรียมออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ได้แก่ ร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 โดยน้ำหนักตามลำดับ กำหนดให้ปริมาณแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก โดยผลการวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะขนาดรูพรุนเฉลี่ย ขนาดผลึกโลหะ และโลหะออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่างๆ กำหนดให้ปริมาณแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก

ปริมาณซีเรียมออกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
			Pt	CeO <sub>2</sub>
0	201.9	16.4	7.7	-
5	213.3	8.8	7.7	-
10	211.9	8.8	8.8	-
15	206.6	9.0	8.7	-
20	218.3	5.7	7.6	5.4
25	177.3	9.3	6.2	4.8
30	145.5	9.6	8.9	7.7

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยวิธีการดูดซับเชิงเคมี ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง Pt/CeO<sub>2</sub>/C ที่มีปริมาณแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักและปริมาณซีเรียมออกไซด์เปลี่ยนแปลง

Sample	Cumulative Quantity cc/gSTP	Metal Disp %	Metallic surface area m <sup>2</sup> /g sample	Metallic surface area m <sup>2</sup> /g metal	Average Pt Dia. nm
15PtC	5.7	15.3	5.7	37.7	8.5
15Pt5CeO <sub>2</sub> C	3.3	13.0	4.7	34.1	8.9
15Pt10CeO <sub>2</sub> C	4.0	15.5	5.7	38.3	7.6
15Pt15CeO <sub>2</sub> C	2.6	10.1	3.7	25.1	11.2
15Pt20CeO <sub>2</sub> C	4.3	16.6	6.2	40.1	6.8
15Pt25CeO <sub>2</sub> C	4.3	16.5	6.2	41.1	6.8
15Pt30CeO <sub>2</sub> C	4.7	18.8	7.0	46.5	6.0

พิจารณาตารางที่ 4.3 และ 4.4 พบว่าการเติมซีเรียมออกไซด์ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเปลี่ยนแปลงคือลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ขนาดผลึกเฉลี่ยแพลทินัมคงเดิม โดยผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกแพลทินัมที่ได้จากทั้งสองวิธีมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาค่า metal dispersion ที่บ่งบอกถึงความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิว พบว่าแพลทินัมมีการกระจายตัวดีขึ้นเมื่อมีซีเรียมออกไซด์ โดยมีค่า metal dispersion สูงสุดที่ร้อยละ 18.8 เมื่อมีซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30 ผลการวิเคราะห์นี้จะถูกใช้อธิบายคุณสมบัติเคมีไฟฟ้าต่อไป

● ผลกระทบของปริมาณอนุภาคนิยามออกไซด์ ในการทดลองนี้จะศึกษาการกระจายตัวของแพลทินัมบนคาร์บอน เมื่อมีการเติมอนุภาคนิยามออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ได้แก่ ร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 ตามลำดับ กำหนดให้ปริมาณแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย ขนาดผลึกโลหะ และโลหะออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณอนุภาคนิยามออกไซด์ต่างๆ กำหนดให้ปริมาณแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และซีเรียออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

ปริมาณอนุภาคนิยามออกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
			Pt	CeO <sub>2</sub>
0	218.3	5.7	6.2	4.8
5	208.7	8.6	7.7	4.5
10	198.4	9.0	8.2	4.8
15	214.9	7.7	7.3	4.1
20	221.8	7.5	6.7	4.1
25	222.6	7.7	6.3	4.0
30	249.3	5.9	5.9	-

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยวิธีการดูดซับเชิงเคมี ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C ที่มีปริมาณแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 และซีเรียออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณอนุภาคนิยามออกไซด์เปลี่ยนแปลง

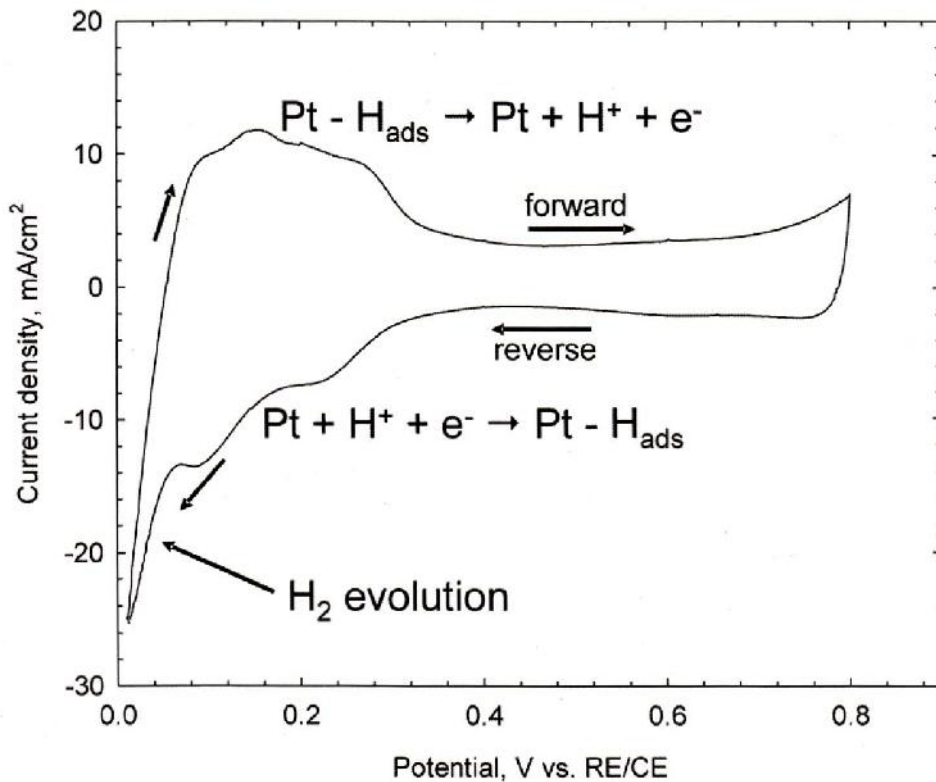
Sample Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cumulative Quantity cc/gSTP	Metal Disp %	Metallic surface area m <sup>2</sup> /g sample	Metallic surface area m <sup>2</sup> /g metal	Average Dia. nm
5	6.70	25.9	9.60	64.0	4.4
10	6.75	26.1	9.69	64.6	4.3
15	5.80	22.5	8.32	55.5	5.1
20	8.0	30.1	11.4	75.8	4.2
25	6.6	26.0	9.5	62.9	4.6
30	3.1	12.2	4.5	30.0	9.3

ตารางที่ 4.5 และ 4.6 แสดงให้เห็นว่าการเติมอนุภาคนิยามออกไซด์ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากอนุภาคนิยามออกไซด์เป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูงและทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นทำให้แพลทินัมกระจายตัวได้ดีขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยจะมีขนาดเล็กลง

เล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีลุ่มิเนียมออกไซด์แล้ว พบว่า การเติมลุ่มิเนียมออกไซด์ ส่งผลให้ % metal dispersion เพิ่มขึ้น

#### 4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

ในการทดลองนี้สมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ศึกษาคือค่า Electrochemical surface area (ECSA, ตารางเมตรแพลทินัมต่อกรัมแพลทินัม) ค่านี้เป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ของแพลทินัมสำหรับ  $H_2$  adsorption โดยประเมินจาก ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 Cyclic voltammogram of PEM fuel cell catalyst layer for ECSA analysis by hydrogen adsorption/desorption (Cooper, 2009).

โดยพิจารณาจาก  $H_2$  adsorption ในช่วง 0.05-0.4 volts เพื่อใช้ในการคำนวณ Charge density ( $C/cm^2Pt$ ) ผลการวิเคราะห์แยกออกเป็นหัวข้อดังนี้

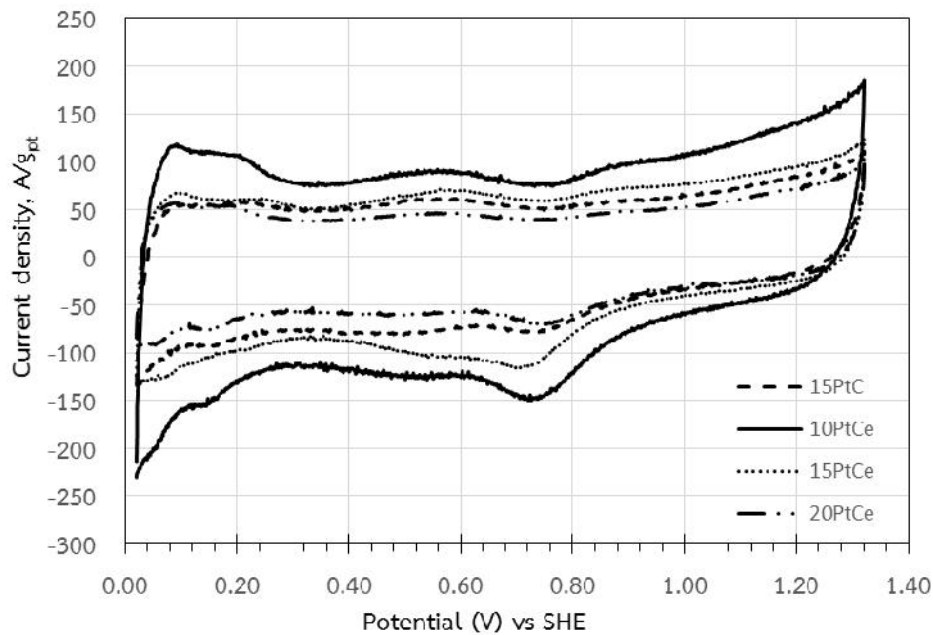
- ผลกระทบของปริมาณแพลทินัม
- ผลกระทบของปริมาณซีเรียมออกไซด์
- ผลกระทบของปริมาณลุ่มิเนียมออกไซด์

แต่ละหัวข้อมีรายละเอียดดังนี้



- ผลกระทบของปริมาณแพลทินัม

สถานะในการทดสอบ Cyclic voltammetry (CV) ใช้สารละลาย  $\text{HClO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และป้อนก๊าซไนโตรเจนลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตลอดเวลา (Saturated with  $\text{N}_2$ ) อุณหภูมิห้อง potential sweeping มีค่าระหว่าง 0.05 ถึง 1.2 โวลต์ ที่อัตราเร็ว 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบคือ Pt/CeO<sub>2</sub>/C โดยกำหนดให้ร้อยละโดยน้ำหนักซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนเป็น 20:80 ปริมาณแพลทินัมร้อยละ 10, 15 และ 20 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/C ไชคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO<sub>2</sub>/C: ปริมาณแพลทินัม ผลการคำนวณค่า ECSA จาก H<sub>2</sub> adsorption ดังรูป 4.2 แสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่า ECSA ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO<sub>2</sub>/C ที่มีปริมาณแพลทินัมต่างๆ

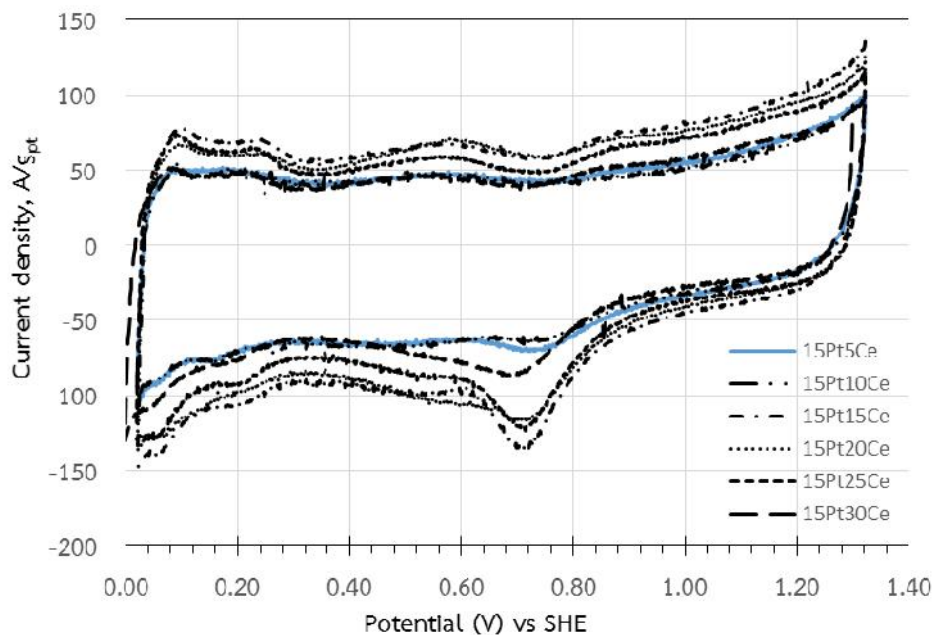
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ECSA (m <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> /g <sub>Pt</sub> )
15%Pt/C	29
10%PtCeO <sub>2</sub> C	38
15%PtCeO <sub>2</sub> C	27
20%PtCeO <sub>2</sub> C	19

ค่า ECSA ที่แสดงในตารางที่ 4.7 มีแนวโน้มดังนี้ เมื่อปริมาณแพลทินัมในสารตัวอย่างเพิ่มมากขึ้น ค่า ECSA จะลดลง ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ metal dispersion ที่บ่งบอกถึงการเกาะตัวเป็นกลุ่มของโลหะแพลทินัม ส่งผลให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ความเข้มข้นหรือตำแหน่งกัมมันต์ของแพลทินัมบนพื้นผิวจึง

ลดลง เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีซีเรียมออกไซด์และมีปริมาณแพลทินัมเท่ากัน พบว่าค่า ECSA มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการเพิ่มซีเรียมออกไซด์ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม

- ผลกระทบของปริมาณซีเรียมออกไซด์

สถานะในการทดสอบ Cyclic voltammetry (CV) ใช้สารละลาย  $\text{HClO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และป้อนก๊าซไนโตรเจนลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตลอดเวลา (Saturated with  $\text{N}_2$ ) อุณหภูมิห้อง potential sweeping มีค่าระหว่าง 0.05 ถึง 1.2 โวลต์ ที่อัตราเร็ว 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบคือ Pt/CeO<sub>2</sub>/C โดยกำหนดให้ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมคงที่ที่ 15 ปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ศึกษาได้แก่ ร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO<sub>2</sub>/C: ปริมาณซีเรียมออกไซด์ ผลการคำนวณค่า ECSA จาก H<sub>2</sub> adsorption ดังรูป 4.2 แสดงดังตารางที่ 4.8

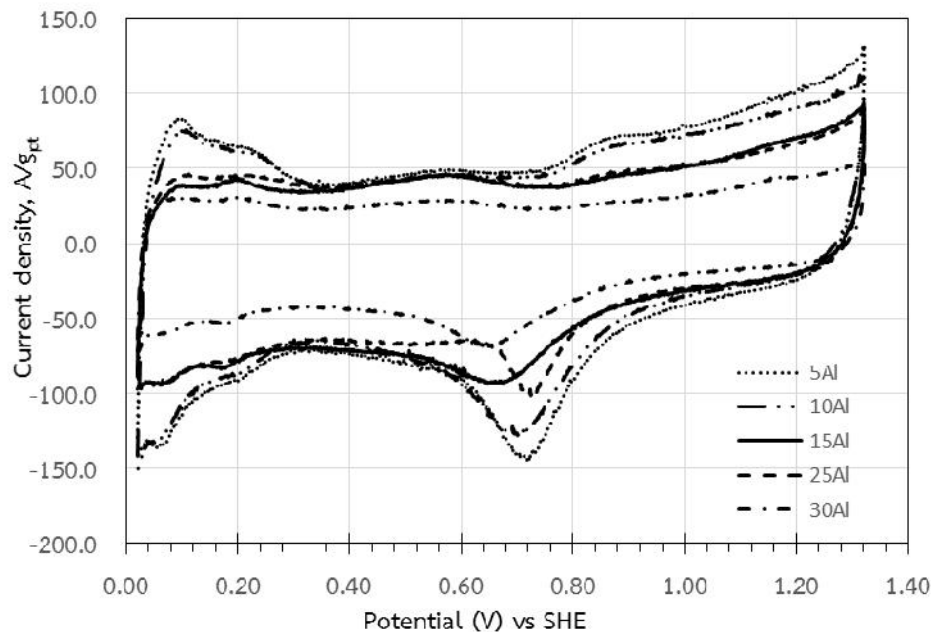
ตารางที่ 4.8 ค่า ECSA ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/CeO<sub>2</sub>/C ที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่างๆ

ปริมาณซีเรียมออกไซด์	ECSA (m <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> /g <sub>Pt</sub> )
0%	29
5%	35
10%	35
15%	30
20%	27
25%	25
30%	29

ค่า ECSA ที่แสดงในตารางที่ 4.8 มีแนวโน้มดังนี้ เมื่อปริมาณซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ค่า ECSA เท่ากับ  $35 \text{ m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}$  เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใส่ซีเรียมออกไซด์มีค่า  $29 \text{ m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}$  แสดงว่าการเติมซีเรียมออกไซด์ช่วยให้แพลทินัมมีการกระจายตัวดีขึ้น เป็นการเพิ่มความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิว ที่ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 ค่า ECSA จะใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่เติมซีเรียมออกไซด์ และเมื่อเพิ่มซีเรียมออกไซด์มากกว่าร้อยละ 20 ค่า ECSA จะลดลง แสดงถึงการลดลงของความเข้มข้นหรือตำแหน่งกัมมันต์ของแพลทินัมบนพื้นผิว

- ผลกระทบของปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์

สถานะในการทดสอบ Cyclic voltammetry (CV) ใช้สารละลาย  $\text{HClO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และป้อนก๊าซไนโตรเจนลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตลอดเวลา (Saturated with  $\text{N}_2$ ) อุณหภูมิห้อง potential sweeping มีค่าระหว่าง 0.05 ถึง 1.2 โวลต์ ที่อัตราเร็ว 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบคือ  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  โดยกำหนดให้ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมคงที่ที่ 15 ปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ร้อยละ 20 ศึกษาปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ที่ ร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 โดยน้ำหนัก ไซคลิกโวลแทมโมแกรม แสดงดังรูปที่ 4.4



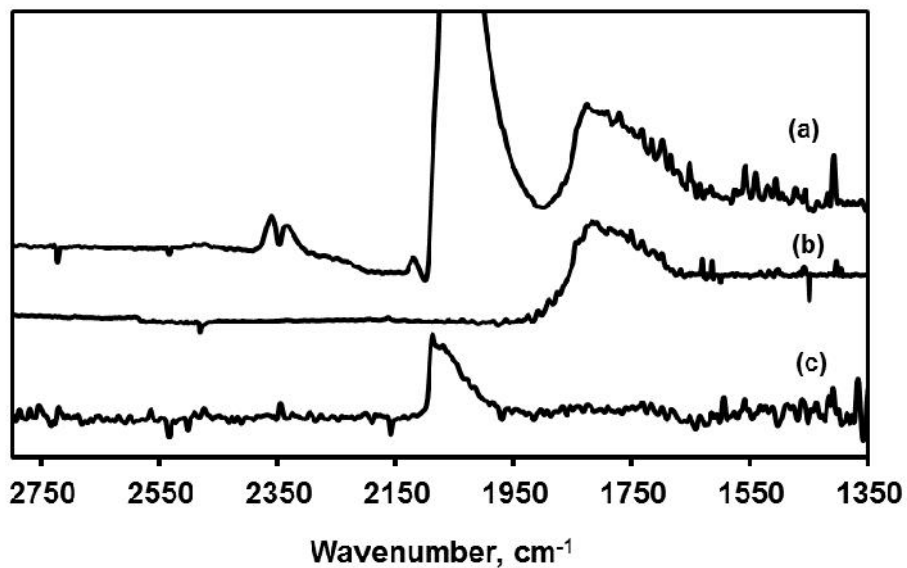
รูปที่ 4.4 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ : ปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ ผลการคำนวณค่า ECSA จาก  $\text{H}_2$  adsorption ดังรูป 4.4 แสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่า ECSA ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Pt/20CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C ที่มีปริมาณอนุภาคนิยามออกไซด์ต่างๆ

ปริมาณซีเรียมออกไซด์	ECSA (m <sup>2</sup> <sub>Pt/gPt</sub> )
0%	27
5%	39
10%	36
15%	23
25%	23
30%	15

ตารางที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอนุภาคนิยามออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาในร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่า ECSA สูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณมากขึ้นค่า ECSA มีแนวโน้มลดลง สาเหตุอาจสืบเนื่องจากอนุภาคนิยามออกไซด์มีความหนาแน่นต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และมีรูพรุนมาก เมื่อเพิ่มลงในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้แพลทินัมกระจายตัวได้ดี ปริมาณแพลทินัมที่พื้นผิวจึงมีมากส่งผลถึงค่า ECSA

ในการทดสอบความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่สามารถทดสอบในระบบนี้ได้โดยตรง ดังนั้นจึงใช้ FTIR ในการพิจารณาการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิว Pt และ CeO<sub>2</sub> ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 FTIR study for CO adsorbed over catalysts under 1%CO in He at 90°C: (a) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C (b) CeO<sub>2</sub> and (c) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C

รูปที่ 4.5 (a) เป็นของ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C พบว่ามีพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 2091 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ CO ดูดซับบน Pt รูป (b) เป็นของ CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C พบพีคที่ตำแหน่ง 1807 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นตำแหน่งที่

CO ดูดซับบน  $\text{CeO}_2$  รูป (c) เป็นของ  $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  พบพีคที่ตำแหน่ง  $1812\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ CO ดูดซับบน  $\text{CeO}_2$  มีการเลื่อนตำแหน่งเล็กน้อย และที่ตำแหน่ง  $2062\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ CO ดูดซับบน Pt โดยค่าเลขคลื่นมีค่าลดลงเมื่อมีการใช้ซีเรียม ค่าลดลงนี้สัมพันธ์กับแรงกระทำระหว่างโมเลกุล CO กับ Pt หมายความว่าแรงกระทำระหว่าง CO และ Pt ลดน้อยลง CO จึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น และพีคที่ตำแหน่ง  $2395\text{-}2312\text{ cm}^{-1}$  เป็นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่ามีปฏิกิริยา CO oxidation เกิดขึ้น ดังนั้นการใช้ซีเรียมออกไซด์จึงช่วยลดความเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บน Pt ได้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลองสำหรับงานวิจัยการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การวิเคราะห์ metal dispersion ของแพลทินัมด้วยวิธี  $H_2-O_2$  titration พบว่าเมื่อปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้น ค่า metal dispersion ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น โดยผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยวิธีการดูดซับเชิงเคมีมีค่าใกล้เคียงกับที่วิเคราะห์ด้วย XRD แสดงว่า  $H_2-O_2$  titration สามารถลดปัญหาการ spillover ของไฮโดรเจนลงบนตัวรองรับได้
2. การเติมซีเรียมออกไซด์ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเปลี่ยนแปลงคือลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ขนาดผลึกเฉลี่ยแพลทินัมคงเดิม ส่วนค่า metal dispersion มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย
3. การเติมอลูมิเนียมออกไซด์ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น โลหะแพลทินัมกระจายตัวได้ดีขึ้น ดังนั้นค่า metal dispersion เพิ่มขึ้น
4. 15%Pt/20%CeO<sub>2</sub>/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C ให้ค่า metal dispersion สูงสุดที่ร้อยละ 30.1
5. ในการวิเคราะห์ ECSA พบว่าปริมาณ Pt เพิ่มขึ้น ค่า ECSA ลดลง นั้นเป็นเพราะแพลทินัมเกาะกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ ความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิวลดลง
6. การเติมซีเรียมออกไซด์ประมาณร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก ทำให้ค่า ECSA สูงขึ้น แสดงว่าเป็นการเพิ่มความเข้มข้นแพลทินัมที่พื้นผิว
7. ในทำนองเดียวกันการเติมอลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักส่งผลให้ค่า ESCA สูงที่สุดคือมีค่าประมาณ 39 ตารางเมตรแพลทินัมต่อกรัมแพลทินัม อาจกล่าวได้ว่า การใช้ซีเรียมออกไซด์ ร่วมกับอลูมิเนียมออกไซด์ และ conductive carbon ช่วยทำให้แพลทินัมกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดีขึ้น ส่งผลให้เพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดเกิดได้มากขึ้น
8. การเติมซีเรียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ช่วยเพิ่มความทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากเป็นการลดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับ active site ของแพลทินัม CO จึงทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น นอกจากนั้นซีเรียมออกไซด์ CeO<sub>2</sub> ยังช่วยให้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการให้แลททิสออกซิเจนทำปฏิกิริยากับ CO กลายเป็น CO<sub>2</sub> ด้วยเหตุนี้จึงลดความเป็นพิษต่อขั้วแอโนดได้

## บรรณานุกรม

- กฤษยาพร ทินกร. (2547). *ผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อการจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์*. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิทยาศาสตร์ (เคมีเทคนิค), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ชัชวาลย์ สุขมัน และชนาธิป สามารถ. (2550). *กระบวนการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง*. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี), มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ.
- ธนศาสตร์ สุขศรีเมือง. (2548). *การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry), Material Characterization, 76-79.*
- นพพล สัมมาประสิทธิ์. (2542). *บทบาทของซีเรีย (ตัวสนับสนุน) ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของก๊าซมีเทนโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี), มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- นพรัตน์ ศรีหรั่ง. (2550). *การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์*. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543, "ไซคลิกโวลแทมเมตรี," ใน การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า, คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร, นครปฐม, หน้า 229-232.
- สุทธินันท์ เจียวไข่เอ็ง และหัตถยา เกตุมะยูร. (2554). *การศึกษาวิธีการเตรียมแพลทินัมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- Alcaide F., Alvarez G., Cabot P.L., Miguel O., Querejeta A. 2010. Performance of carbon supported PtPd as catalyst for hydrogen oxidation in the anodes of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 11634-11641.
- Beard K.D., Schaal M.T., Van Zee J.W. and Monnier J.R. (2007). Preparation of highly dispersed PEM fuel cell catalysts using electroless deposition method. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 72. Issues 3-4. Pages 262-271.
- Beard K.D., Van Zee J.W. and Monnier J.R. (2009). Preparation of carbon-supported Pt-Pd electrocatalysts with improved physical properties using electroless deposition methods. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 88. Issues 1-2. Pages 185-193.
- Cecilia B., Valerio I., Sergio D.R., Leonardo G. (2000). Anodic catalysts for polymer electrolyte fuel cells: the catalytic activity of Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C in oxidation of CO by O<sub>2</sub>. *Catalysis today*, Vol. 55, 45-49.

- Chu H.S., Wang C.P., Liao W.C., Yan W.M. (2006). Transient behavior of CO poisoning of the anode catalyst layer of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 159, pp. 1071 - 1077.
- Chunzhi H., Kenz M.R., Fenton J.M. (2001). Selective oxidation of CO in hydrogen under fuel cell operating conditions. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 148, A1116-A1124.
- Cooper, K.R. (2009). In Situ PEM Fuel Cell Electrochemical Surface Area and Catalyst Utilization Measurement. *Fuel Cell Mag.* 28-30.
- Florian, H., Venvik, H., Ronning, M., Walmsley, J. & Holmen, A. (2008). Preparation and characterization of nanocrystalline, high-surface area Cu Ce Zr mixed oxide catalysts from homogeneous co-precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 137, 686-702.
- Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B. & Wagner, F.T. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 9-35.
- Ghenciu, AF. (2002). Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 389-399.
- Gu, D.M., Chu, Y.Y., Wang, Z.B., Jiang, Z.Z., Yin, G.P. & Liu, Y. (2011). Methanol oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub>-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 9-18.
- Holmgren, A. & Andersson, B. (1998). Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, 178, 14-25.
- Ioroi, T., Akita, T., Yamazaki, S.I., Siroma, Z., Fujiwara, N. & Yasuda, K. (2006). Comparative study of carbon-supported Pt/Mo-oxide and PtRu for use as CO-tolerant anode catalysts. *Electrochimica Acta*, 52, 491-498.
- Ioroi, T., Kitazawa, N., Yasuda, K., Yamamoto, Y. & Takenaka, H. (2000). Iridium oxide/platinum electrocatalysts for utilized regenerative polymer electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 2018-2022.
- Jung, C.R., Han, J., Nam, S.W., Lim, T.H., Hong, S.A. & Lee, H.I. (2004). Selective oxidation of CO over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst: effect of calcination temperature. *Catalysis Today*, 93-95, 183-190.
- Kugai, J., Moriya, T., Seino, S., Nakagawa, T., Ohkubo, Y., Nitani, H. & Yamamoto, T.A. (2013). Comparison of structure and catalytic performance of Pt-Co and Pt-Cu bimetallic catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation. *International journal of hydrogen energy*, 38, 4456-4465.
- Lin, R., Cao, C., Zhang, H., Huang, H. & Ma, J. (2012). Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4648-4656.



- Litster, S. & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130, 61-76.
- Maillard, F., Bonnefont, A., Chatenet, M., Guetaz, L., Doisneau, C.B. & Roussel, H. (2007). Effect of the structure of Pt-Ru/C particles on CO<sub>ad</sub> monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics. *Electrochimica Acta*, 53, 811-822.
- Messong, H., Wang, H.S., Samjeske, G. & Baltruschat, H. (2000). The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO. *Electrochimica Acta*, 46, 701-707.
- Santos, A.C.S.F., Damyanova, S., Teixeira, G.N.R. & Mattos, L.V. (2005). The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, 290, 123-132.
- Schmidt, T.J., Jusys, Z., Gasteiger, H.A., Behm, R.J., Endruschat, U. & Boennemann, H. (2001). On the CO tolerance of novel colloidal PdAu/carbon electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 501(1-2), 132-140.
- Scibioh, M.A., Kim, S.-K., Cho, E.A., Lim, T.-H., Hong, S.-A. & Ha, H.Y. (2008). Pt-CeO<sub>2</sub>/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 773-782.
- Sean, C. H., Subramanian, V., Glenn, T. & Rambabu, B. (2004). Influence of metal-support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions. *Solid State Ionics*, 175, 809-813.
- Sedmak, G., Hocevar, S. & Levec, L. (2003). Kinetic of Selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over the nanostructured Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-y</sub> Catalyst. *Journal of Catalysis*, 213, 135-150.
- Seok, K. & Soo-Jin P. (2007). Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum nanoclusters. *Electrochimica Acta*, 52, 3013-3021.
- Shim, J., Lee, C.R., Lee, H.K., Lee, J.S. & Cairns, E.J. (2001). Electrochemical characteristics of Pt-WO<sub>3</sub>/C and Pt-TiO<sub>2</sub>/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 102, 172-177.
- Skavas, E., Adriaens, A., Hemmingsen, T. (2006). A comparative study of sulphite oxidation under alkaline conditions by use of wall-jet flow cell and rotating disc electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 1, 414-424.
- Tian, J.H., Wang, F.B., Shan, Z.Q., Wang, R.J. & Zhang, J.Y. (2004). Effect of preparation conditions of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 461-467.
- Wang, W., Liu, P., Zhang, M., Hu, J. & Xing F. (2012). The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement. *Journal of Composite Materials*, 2, 104-112.

- Wee, J.H. & Lee, K.Y. (2006). Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 157, 128-135.
- Xu Y. & Lin X. (2007). Selectively attaching Pt-nano-clusters to the open ends and defect sites on carbon nanotubes for electrochemical catalyst. *Electrochimica Acta*, 52, 5140-5149.
- Yong-Hun, C., Hyun-Seo, P., Yoon-Hwan, C., Dae-Sik, J., Hee-Young, P. & Yung-Eun, S. (2007). Effect of platinum amount in carbon supports platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 172, 89-93.
- Yuxia, B., Wu, J., Qiu, X., Xi, J., Wang, J., Li, J., Zhu, W. & Chen, L. (2007). Electrochemical characterization of Pt-CeO<sub>2</sub>/C and Pt-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/C catalysts for ethanol electro-oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 144-149.
- Zamel, N. & Li, X. (2008). Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1335-1344.