



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์แพลทินัมโคบอลต์บนคาร์บอนในรูปแบบ core-shell เพื่อใช้ในปฏิกิริยา
ออกซิเดชันที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน
Preparation of Pt-Co/C core-shell nanocatalysts for ORR in PEM fuel cells

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล(งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๐
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 2560A10802138

สัญญาเลขที่ 26/2560

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์แพลทินัมโคบอลต์บนคาร์บอนในรูปแบบ core-shell เพื่อใช้ใน
ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preparation of Pt-Co/C core-shell nanocatalysts for ORR in PEM
fuel cells

รองศาสตราจารย์ ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ ๒๕๖๐ มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ ตามสัญญาเลขที่ ๒๖/๒๕๖๐ โครงการวิจัย เรื่อง “การสังเคราะห์แพลทินัมโคบอลต์บนคาร์บอนในรูปแบบ core-shell เพื่อใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน” ซึ่งเป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปีที่ ๒ ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มของโลหะแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อใช้ในปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน โดยใช้วิธีการเตรียม 2 วิธี ได้แก่ การเติมโลหะโคบอลต์บนคาร์บอนด้วยวิธีแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรง พบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวอย่างดีบนคาร์บอน โดยมีขนาดผลึกเฉลี่ย 1.6 นาโนเมตร ที่ปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก และการพอกพูนโลหะแพลทินัมบนโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า สัดส่วนของการปกคลุมโลหะแพลทินัมบนโคบอลต์ ที่ 0.75, 1.0, 1.5 และ 2.0 โมโนเลเยอร์ ใช้สารละลายกรดคลอโรแพลทินิก (H_2PtCl_6) เป็นสารตั้งต้น, ไดเมธิลเอมีนโบเรน (DMAB) เป็นสารรีดิวซ์ และโซเดียมซัลเฟตเป็นสารปรับเสถียร ปริมาณไดเมธิลเอมีนโบเรนต่อโซเดียมซัลเฟตต่อคลอโรแพลทินิกแอนไอออนคิดเป็น 5:5:1 โดยโมล ค่าความเป็นกรด-ด่างที่ 10 อุณหภูมิห้อง จากการทดลองพบว่าปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนโคบอลต์ที่สัดส่วนปกคลุมทางฤกษ์ 0.75, 1.0, 1.5 และ 2.0 โมโนเลเยอร์ ในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนักเป็นดังนี้ 5.5, 7.2, 10.9 และ 15.2 ตามลำดับ การวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยแพลทินัมประมาณ 2.0-2.5 นาโนเมตร และพบโครงสร้างแบบอัลลอยด์ ส่วนการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (STEM) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนเกิดโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม ในการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 โมโนเลเยอร์ให้ค่า ECSA สูงสุดที่ 128.6 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ORR พบว่าค่า Mass activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวในรูปแบบแกนกลางเปลือกหุ้มสูงกว่า 20%Pt/C (E-Tek) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โคบอลต์ที่มีแพลทินัมพอกพูน 1.5 โมโนเลเยอร์ให้ค่า Surface activity สูงสุดที่ 0.056 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยา ORR ได้ดีที่สุดในขณะนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โคบอลต์รูปแบบแกนกลางเปลือกหุ้มมีความคงทนต่อสภาวะการป้อนโพลดแบบ cyclic ไม่มีการลดลงของประสิทธิภาพการทำงาน และไม่พบการหลุดร่อนจากขั้วไฟฟ้า

คำสำคัญ : การพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า, ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่, ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน, โครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม, ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน

Abstract

This work aims to study the core-shell structured preparation of Pt-Co/Carbon XC72 using as a catalyst for the oxygen reduction reaction. There are 2 preparation techniques: strong electrostatic adsorption for Co core, and electroless deposition (ED) for Pt-shell. The loading of Co was 5.0%wt. Co was well dispersed on Carbon with an average crystalline size of 1.6 nm. For ED, hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6) was used as a Pt precursor; dimethylamine borane (DMAB) was a reducing agent and sodium citrate was used as a stabilizer. The molar ratio of DMAB to sodium citrate to Chloroplatinic anion was 5:5:1. The preparation condition was controlled to pH 10, room temperature and the solution was rigorously stirred. The results showed that with various Pt precursor concentrations (0.75, 1.0, 1.5 and 2.0 monolayer), Pt was successfully deposited on Co with different loadings: 5.5, 7.2, 10.9 and 15.2%wt, respectively. XRD results showed that the presence of Pt peaks was observed for all samples. The average crystalline size of Pt was 2.0-2.5 nm. Furthermore, alloy structure was also observed, STEM images indicated the core-shell structure produced. Electrochemical evaluation of the Pt-Co/C catalysts showed the high active surface, mass activities and surface activities for oxygen reduction reaction compared to commercial Pt/C fuel cell catalyst. A 1.5MLPt-Co/C has the highest SA of $0.056 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ and it is the best candidate catalyst for ORR. Moreover, the durability test was conducted with 7200 cyclic potential. There was no deactivation of the catalyst observed.

Keywords: Electroless deposition, Bimetallic catalysts, Pt-Co/C, Core-shell structures, Oxygen reduction reaction.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	5
1.3 ขอบเขตการวิจัย	6
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง	7
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)	9
2.3 ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen Reduction Reaction: ORR)	12
2.4 กัมมันตภาพ (Activity)	14
2.5 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity)	15
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา	17
2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	19
2.7.1 วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation Method)	19
2.7.2 วิธีการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition Method, ED)	20
2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Characterization)	22
2.8.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)	22
2.8.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)	24

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.8.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)	27
2.8.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)	29
2.8.5 เครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer)	30
2.8.6 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเครื่องวิเคราะห์โลหะหนัก (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAs)	31
2.8.7 การวิเคราะห์ผิววัสดุเชิงเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	32
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	34
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมี	36
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	37
3.3 วิธีการทดลอง	37
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะโคบอลต์เป็น โลหะแกนกลาง ด้วยวิธีการแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรง	37
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะแพลทินัมเป็นโลหะ เปลือกหุ้มด้วยวิธีการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	38
3.4 การวิเคราะห์ผล	
3.4.1 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะแพลทินัมที่ดูดซับบนโลหะ โคบอลต์ที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน	39
3.4.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	40
3.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	40
3.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	40
3.5 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	41
3.6 แผนการทดลอง	41
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	42

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน	42
4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนโคบอลต์บน ตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้า	45
4.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	
4.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray diffraction	52
4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย STEM	53
4.3 การประเมินค่า Electrochemical surface area (ECSA)	54
4.4 การทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยา ORR	55
4.5 การทดสอบการคงอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Durability test)	57
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	59
บรรณานุกรม	61

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลเชื้อเพลิง	8
ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง	41
ตารางที่ 4.1 ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนแบบ ไม่ใช่ไฟฟ้าที่สัดส่วนปกคลุมต่างๆ	51

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน	2
รูปที่ 1.2 แนวโน้มในตำแหน่งกัมมันตภาพออกซิเจนรีดักชันเป็นฟังก์ชันกับพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจน	4
รูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน	10
รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง	11
รูปที่ 2.3 หลักการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ขั้วแคโทด	13
รูปที่ 2.4 แนวโน้มในตำแหน่งกัมมันตภาพออกซิเจนรีดักชันเป็นฟังก์ชันกับพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจน	14
รูปที่ 2.5 แนวโน้มในตำแหน่งกัมมันตภาพออกซิเจนรีดักชันเป็นฟังก์ชันทั้งออกซิเจนและพลังงานที่มีผลผูกพันกลุ่มไฮดรอกซิล	15
รูปที่ 2.6 จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ถูกถ่ายโอน(n) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ขั้วแคโทด (a) พรอท (Hg), ทอง (Au), เงิน (Ag), ทองแดง (Cu) และ Au ₆₀ Cu ₄₀ และ (b) แพลทินัม (Pt), แพลเลเดียม (Pd) และ Pd ₈₀ Co ₂₀ เป็นฟังก์ชันที่มีศักยภาพในการประยุกต์ใช้สารละลายกรดซัลฟูริกในออกซิเจนอิ่มตัว 0.5 โมลาร์	16
รูปที่ 2.7 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น	17
รูปที่ 2.8 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน	18
รูปที่ 2.9 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา	18
รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B	19
รูปที่ 2.1 เครื่อง X-ray diffraction	23
รูปที่ 2.2 การทำงานของเครื่อง XRD	23
รูปที่ 2.3 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย XRD	24
รูปที่ 2.4 เครื่อง BET	24
รูปที่ 2.5 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับก๊าซด้วยเทคนิคบีอีที	25
รูปที่ 2.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส	26
รูปที่ 2.7 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P ₀ อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V _m)	26
รูปที่ 2.8 เครื่อง Transmission Electron Microscope	28
รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง TEM	28
รูปที่ 2.10 ตัวอย่างภาพโครงสร้างที่วิเคราะห์ด้วย TEM	29
รูปที่ 2.11 เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer	29
รูปที่ 2.12 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย EDX	30

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.23 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer	30
รูปที่ 2.24 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย UV-VIS Spectrophotometer	31
รูปที่ 2.25 เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer	31
รูปที่ 2.26 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย Atomic Absorption Spectrophotometer	32
รูปที่ 2.27 เครื่อง X-ray Photoelectron Spectroscopy	32
รูปที่ 2.28 การทำงานของเครื่อง X-ray Photoelectron Spectroscopy	33
รูปที่ 2.29 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย X-ray Photoelectron Spectroscopy	33
รูปที่ 4.1 pH drift of XC-72	42
รูปที่ 4.2 Temperature programmed reduction (TPR) profile ของ 5%Co/C	43
รูปที่ 4.3 XRD pattern ของ 5%Co/C	44
รูปที่ 4.4 STEM images of 5%Co/C	44
รูปที่ 4.5 UV-vis spectrum ของสารละลายคลอโรแพลทินัมความเข้มข้น 200 ppm	46
รูปที่ 4.6 calibration curve from UV-vis spectrophotometer	47
รูปที่ 4.7 calibration curve from AA	47
รูปที่ 4.8 ความเข้มข้นของแพลทินัมเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทดสอบความเสถียร	48
รูปที่ 4.9 ความเข้มข้นของแพลทินัมเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทดสอบแรงดึงดูด ทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรง	49
รูปที่ 4.10 การพอกพูนแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนโนโคบอลต์ที่สัดส่วน การปกคลุม 0.75 โมโนเลเยอร์	50
รูปที่ 4.11 ปริมาณการพอกพูนแพลทินัมที่สัดส่วนปกคลุมต่างๆ	51
รูปที่ 4.12 รูปแบบ XRD ของสารตัวอย่าง: a) Pt, b) 5%Co/C, c) 5.5%Pt on 5%Co/c, d) 7.2%Pt on 5%Co/C, e) 10.9%Pt on 5%Co/C, and f) 15.2%Pt on 5%Co/C	52
รูปที่ 4.13 STEM Dark-bright field images of 10.9%Pt on 5%Co/C	53
รูปที่ 4.14 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Bimetallic core-shell PtCo/C	54
รูปที่ 4.15 Electrochemical active surface area (ECSA) for 5.0 mV/s in N ₂ saturated 0.1M HClO ₄	54
รูปที่ 4.16 Mass activity (A/g _{pt}) of Pt-Co/C catalysts and commercial catalysts	56
รูปที่ 4.17 surface activity (A/m ² _{pt}) of Pt-Co/C catalysts and commercial Catalysts	56

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.18 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 ML coverage:	57
- - - แสดง CV ของ fresh catalyst — แสดง CV ของ catalyst ที่ผ่านการทดสอบ 7200 cycles	
รูปที่ 4.19 Current potential curves for oxygen reduction ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 ML coverage:	57
- - - แสดงผลการทดสอบของ fresh catalyst และ — แสดงผลการทดสอบของ catalyst ที่ผ่านการทดสอบ 7200 cycles	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันน้ำมันดิบเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญของโลก เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูง ขณะที่ปริมาณน้ำมันดิบมีอยู่อย่างจำกัดจึงนำไปสู่ปัญหาการขาดแคลนพลังงานขึ้น โดยเฉพาะน้ำมันดิบที่มีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็ว ส่งผลกระทบต่อราคาของน้ำมัน โดยราคาเพิ่มขึ้นอย่างน่าตกใจ ราคาน้ำมันปี 2540 - 2554 เพิ่มขึ้น 112.48 ดอลลาร์สหรัฐฯ ต่อบาร์เรลจากระดับ 18.14 ดอลลาร์สหรัฐฯ ต่อบาร์เรล และในปี 2557 นี้ราคาน้ำมันดิบโลกอยู่ที่ราคาประมาณ 105 ดอลลาร์สหรัฐฯ ต่อบาร์เรล การแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือสูงกว่าแหล่งพลังงานเดิมจึงเป็นจุดสนใจของนักวิทยาศาสตร์

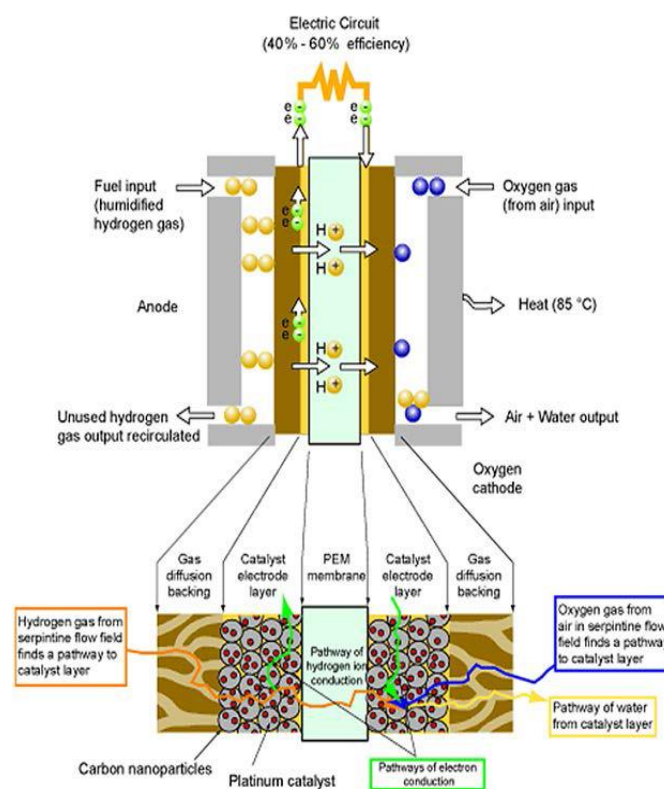
นอกจากนั้นแล้วการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงที่ผลิตมาจากน้ำมันดิบโดยผ่านกระบวนการเผาไหม้ เช่น กรณีเครื่องยนต์ยานพาหนะที่มีการใช้น้ำมันเป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้จะทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ มีการปล่อยก๊าซพิษ ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ออกสู่ชั้นบรรยากาศ ก๊าซเหล่านี้ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและเป็นสาเหตุของการทำลายชั้นโอโซนมากที่สุด ซึ่งนำไปสู่ภาวะโลกร้อน

ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกได้พยายามศึกษาหาวิธีเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว ทำได้โดยการหาแหล่งพลังงานประเภทใหม่ที่ใช้ทดแทนพลังงานน้ำมันและที่สำคัญต้องเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เช่น แสงอาทิตย์ พลังงานจากไฮโดรเจน พลังงานนิวเคลียร์ เชื้อเพลิงจากพืช เช่น เอทานอล ไบโอดีเซล เป็นต้น ในจำนวนนี้ เทคโนโลยีไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen and Fuel Cell) เป็นทางเลือกหนึ่ง ที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้งาน และขณะนี้หน่วยงานต่าง ๆ ทั่วโลก ทั้งทางภาครัฐและเอกชนได้ให้ความสนใจ และร่วมลงทุนในการเตรียมพร้อมการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง เข้าสู่ตลาดพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเป็นพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่มีการปล่อยมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงนับได้ว่าเทคโนโลยีนี้อาจจะเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอนาคต

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าที่ไม่ผ่านการเผาไหม้เชื้อเพลิง จึงไม่ก่อให้เกิดก๊าซที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมีคุณสมบัติหลายอย่างที่น่าสนใจ เช่น การให้ประสิทธิภาพที่สูง ปล่อยมลพิษต่ำหรือมีการปล่อยมลพิษเท่ากับศูนย์ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินการด้วยก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นพลังงานสะอาด ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ได้แก่ กระแสไฟฟ้า น้ำ และความร้อน (Barbir, F., 2013) เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ตามชนิดอิเล็กโทรไลต์เป็น 7 ชนิด คือ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell: AFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell : DMFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนกลับ (Regenerative Fuel Cell, RFC) ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกเลือกใช้มากที่สุดสำหรับเครื่องยนต์สันดาปหรือยานพาหนะ คือ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อเมมเบรน-

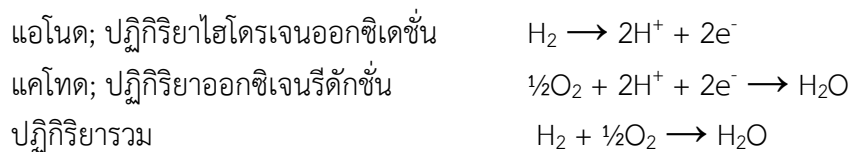
แลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC) โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิเพียง 60-80 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิในการทำงานที่ต่ำ ให้ประสิทธิภาพสูง เชื้อเพลิงที่ใช้คือ ก๊าซไฮโดรเจน (บริสุทธิ์ที่ 99.99%) และอากาศ มีขนาดกะทัดรัด และมีน้ำหนักเบาว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น (Holton, O.T. & Stevenson, J.W., 2013) หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงได้ดังรูปที่ 1.1

ก๊าซไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าที่ขั้วแอโนดซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน (Hydrogen Oxidation



รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Jacobson, D., 2004)

Reaction, HOR) และก๊าซออกซิเจนจะถูกป้อนที่ขั้วแคโทดซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction, ORR) ที่ขั้วแอโนดและแคโทดจะมีตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อก๊าซไฮโดรเจนสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนของไฮโดรเจน (H^+) และอิเล็กตรอน (e^-) โดยไอออนของไฮโดรเจนจะผ่านเข้าสู่อิเล็กโทรไลต์ ดังนั้น อิเล็กโทรไลต์ที่นำมาใช้ต้องมีการถ่ายโอนประจุได้ดีและจะต้องไม่ให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่าน ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ออกจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีสู่วงจรภายนอกผ่านโหลด (Load) ไปยังขั้วแคโทด การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปยังขั้วแคโทดจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า เมื่อไอออนของไฮโดรเจนและอิเล็กตรอนไหลไปยังขั้วแคโทดที่มีการป้อนออกซิเจนและเมื่อสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดน้ำ (H_2O) ซึ่งอธิบายในรูปแบบการเคมีได้ ดังนี้

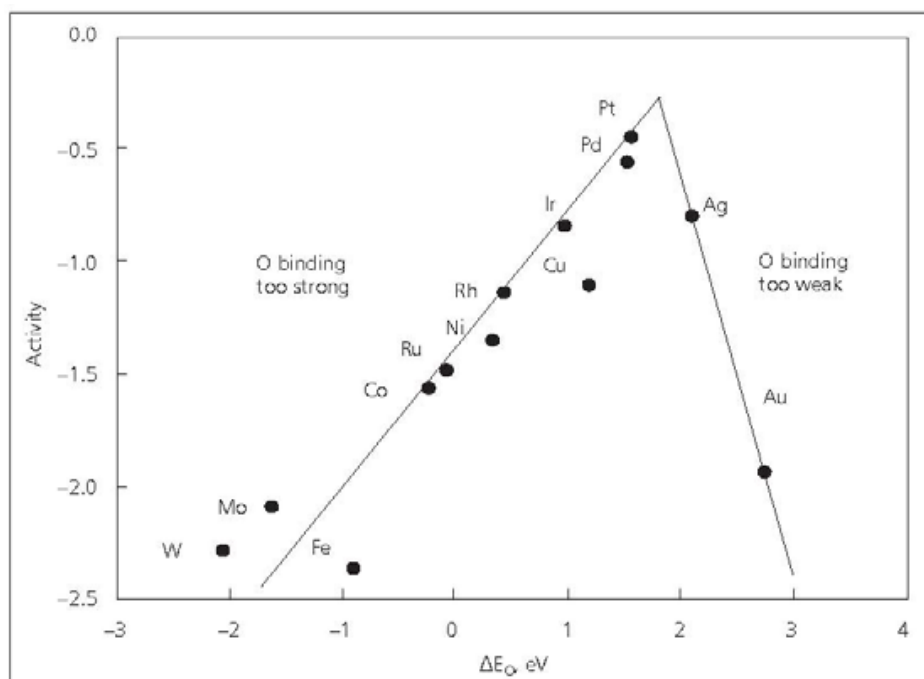


แต่จากการศึกษาพบว่าปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันเป็นปฏิกริยาที่เกิดขึ้นช้า และในการเกิดปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา การเลือกตัวเร่งปฏิกริยาที่ไม่เหมาะสมจะทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) ซึ่งส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงเกิดการสูญเสียประสิทธิภาพ ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกริยาที่นำมาใช้กับปฏิกริยานี้ควรได้รับการศึกษาและพัฒนาเพื่อให้เหมาะสมกับสภาวะการใช้งาน

ตัวเร่งปฏิกริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน คือ แพลทินัม เนื่องจากมีกัมมันตภาพสูงและมีความทนทานต่อสภาวะที่ทำให้ปฏิกริยา เป็นตัวเร่งปฏิกริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน ทำให้มีพื้นที่ผิวต่ำจึงต้องมีการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับ สามารถทนต่อการกัดกร่อน และว่องไวในการเกิดปฏิกริยา (Litster, S. & McLean, G., 2003) สำหรับปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชัน แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่ไม่ทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แต่เนื่องด้วยในเชิงพาณิชย์แพลทินัมมีราคาที่สูงมาก และเมื่อใช้งานเป็นระยะเวลานานจะทำให้ตำแหน่งกัมมันต์มีความเสื่อมสภาพ ส่งผลให้แพลทินัมมารวมตัวกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ ดังนั้น เพื่อเป็นการรักษาสภาพการทำงานของแพลทินัม จึงมีการศึกษาวิธีการที่ทำให้แพลทินัมมีการกระจายตัวดีบนตัวรองรับ ซึ่งเป็นการลดปริมาณการใช้แพลทินัม และทำให้ต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงลดลง วิธีการที่ใช้ในการลดปริมาณแพลทินัมวิธีการหนึ่ง คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาโลหะคู่แพลทินัมกับโลหะอื่น โดยวิธีการนี้ไม่เพียงลดปริมาณการใช้แพลทินัม แต่ยังช่วยทำให้โลหะแพลทินัมคงความเสถียร และช่วยทำให้โลหะแพลทินัมมีกัมมันตภาพสูงขึ้น

ปัจจุบันนี้มีนักวิจัยหลายกลุ่มพบว่าการใช้โลหะในรูป Bimetallic สามารถลดปริมาณแพลทินัม และเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยา ORR ได้ด้วย โดยโลหะที่จะนำมาใช้ร่วมกับโลหะแพลทินัมส่วนใหญ่จะเป็นโลหะ แทรนซิชัน (Transition) ที่มีราคาไม่แพง สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย และมีความเสถียรต่อสภาวะการใช้งาน ได้แก่ นิกเกิล (Ni), โคบอลต์ (Co), ทองแดง (Cu) และเหล็ก (Fe) เป็นต้น (Long, N.V. และคณะ, 2013)

Sabatier พบว่าตัวเร่งปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันที่ดี ควรมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจนปานกลาง ถ้ามีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจนมากเกินไปจะส่งผลให้การดูดซับออกซิเจนช้า และถ้ามีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวออกซิเจนอ่อนเกินไปการสลายตัวและการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะทำได้ยาก โดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวออกซิเจนอธิบายได้ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แนวโน้มในตำแหน่งกัมมันตภาพออกซิเจนรีดักชันเป็นฟังก์ชันกับพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจน (Holton, O.T. & Stevenson, J.W., 2013)

รูปที่ 1.2 แสดงให้เห็นว่า Co, Ru, Ni และ Rh มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกัน อยู่ในระดับแรงยึดเหนี่ยวปานกลาง จะเหมาะที่จะนำมาาร่วมใช้กับแพลทินัม ดังนั้นจากการค้นคว้าพบว่า Bimetallic หรือ alloy ที่ได้รับการศึกษาได้แก่ PtCo/C, PtNi/C, PtFe/C หรือ PtCu/C (Esscano, M.C.S. et.al., 2014, Neyerlin, K.C. et.al., 2009, Toda, T., 1999) ซึ่งโครงสร้างแบบ alloy ของ Pt กับ transition metal นำไปสู่การลดลงของ Pt-Pt distance และ การเปลี่ยนแปลง electronic structure โดยการเพิ่ม 5d orbital vacancies ทำให้เพิ่ม π electron donation จากออกซิเจนไปที่แพลทินัม ส่งผลให้ปฏิกิริยา ORR เกิดได้เร็วขึ้น แต่การใช้โลหะ Pt-M (เมื่อ M คือโลหะทรานซิชัน) ในรูป alloy M ไอออนจะเกิดการหลุดหรือละลายออกไปจากโครงสร้าง และเคลื่อนที่ผ่านเยื่อเมมเบรนไปยังขั้วแอโนด และเกิดการฝังตัวเป็นฟิล์มบางซึ่งเป็นพิษต่อเยื่อเมมเบรน (Carrette, L. et.al., 2001, Mani, P., et. Al., 2011) ในการทดสอบ Durability ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtCo/C Xu (2010) พบว่า Co เกิดการ leaching ออกไปจาก alloy Pt-Co ในสภาวะที่ทำการทดลองคือ intensive potential cycling โดย Pt-Co/C ในรูป alloy มีการสูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ORR มากกว่า Pt/C Tengo, J.M., และคณะ (2016) ได้ทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Pt-Co บนตัวรองรับคาร์บอนซึ่งได้กัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C นอกจากนั้นแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่บางตัวช่วยเพิ่มกัมมันตภาพและยังลดค่าโอเวอร์โพเทนเชียล (Overpotential) เช่น งานวิจัยของ Toda, T. และคณะ (1999) ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โลหะแพลทินัม PtCo, PtFe, PtNi โดยทดสอบด้วยระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (RF Magnetron Sputtering System) พบว่ากัมมันตภาพที่ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัมดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมเดี่ยว โดยที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัมมีการให้และรับอิเล็กตรอน ผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยา 4 อิเล็กตรอนได้ผลิตภัณฑ์ คือ น้ำ และยัง

เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น งานวิจัยของ Yano, H. และคณะ (2007) ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัมที่แตกต่างกัน 5 ชนิด คือ PtCo, PtCr, PtNi, PtV และ PtFe บนตัวรองรับคาร์บอนโดยวิธีนาโนแคปซูล (Nanocapsule method) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์นำไปสู่ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัมบนคาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่มีกัมมันตภาพที่ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ดีเยี่ยม ขณะที่การใช้โลหะหลักคู่กับแพลทินัม พบว่าเป็นตัวเร่งการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความเสียหาย

การเตรียม bimetallic ในรูป core-shell ระหว่าง Pt กับโลหะทรานซิชันเป็นเรื่องที่นักวิจัยกำลังให้ความสนใจ เพราะโครงสร้างนี้ส่งผลกระทบต่อปริมาณโลหะที่มีราคาแพง ทำให้สามารถใช้ในปริมาณที่ลดลงได้ โดยการนำโลหะทรานซิชันที่มีราคาถูกมาฝังเป็นแกน หรือ core จากนั้นนำโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบเป็นเปลือกนอกหรือ shell ดังนั้นปริมาณในการใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงจะลดลงและคงประสิทธิภาพการใช้งาน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่รอบนอก นอกจากนี้ถ้าเปลือกนอกมีความบางระดับ monolayers แล้ว แรงกระทำระหว่างโลหะที่ core และ shell ยังช่วยทำให้การเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ในกรณี ORR ในสารละลายกรด shell ของ Pt ช่วยป้องกันไม่ไห้ส่วน core ที่เป็นโลหะทรานซิชันเกิดการ leaching ออกไป ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สูญเสียความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาตามระยะเวลาการใช้งาน ดังนั้นโครงสร้างนี้เหมาะสมกับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง (Reyes-Rodriguez et al., 2013)

วิธีการเตรียม Pt-M/C ในรูปแบบ core-shell ทำได้หลายวิธีเช่น เตรียม Co metal ด้วยวิธีตกตะกอนในสถานะเบส และใช้สารรีดิวซ์เช่น sodium borohydride ทำให้อยู่ในรูปโลหะ จากนั้นทำให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ เติมตัวรองรับ และ สารตั้งต้นแพลทินัมลงไปบนสารละลายคอลลอยด์ของ Co ปรับค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายเพื่อให้แพลทินัม deposit บน Co วิธีการนี้มีการใช้ ethylene glycol และ PVP (Lin et.al., 2013) การใช้ magnetic, mechanical, sonochemical stirring ร่วมกับตัวรีดิวซ์ (Sanchez-Padilla et.al., 2014) วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition, ED) (Beard, et.al., 2009, Rebelli, et.al., 2011) วิธีการ ED เป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน มีขั้นตอนการทำที่ชัดเจน มีวิธีการตรวจสอบปริมาณการ deposit ที่ชัดเจน และผลการวิเคราะห์ด้วย STEM พบว่ามีโครงสร้างแบบ core-shell ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้วิธี deposit แพลทินัมลงบน โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธี ED และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ORR ที่แคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

จากแนวความคิดทั้งหมดที่ได้กล่าวมาจึงนำมาสู่งานวิจัยการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มของแพลทินัม-โคบอลต์บน conductive carbon โดยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเอ็บซุ่มในการเติมโคบอลต์ลงบนตัวรองรับ conductive carbon เป็นส่วนของแกนกลาง จากนั้นใช้วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าในการเคลือบแพลทินัมลงบนโคบอลต์เป็นส่วนเปลือกหุ้ม เพื่อนำไปใช้กับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อสังเคราะห์แพลทินัม โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell โดย โคบอลต์เป็นส่วน core และแพลทินัมเป็นส่วน shell โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนและประเมินความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา oxidation reduction reaction (ORR) ที่ขั้วแคโทด ทั้งนี้การเตรียม bimetallic ในรูปแบบ core-shell เป็นการลดปริมาณแพลทินัม และเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด ส่งผลให้ราคาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ลดต่ำลง โดยมีประสิทธิภาพการทำงานเพิ่มขึ้น

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาสถานะการเตรียมโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธี Strong electrostatic adsorption (SEA)
2. ศึกษาสถานะในการสังเคราะห์แพลทินัมบนโคบอลต์บนคาร์บอน ให้ได้โครงสร้างแบบ core-shell ด้วยวิธีพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition, ED)
3. ศึกษาคุณสมบัติของแพลทินัม ได้แก่ ขนาดผลึก โครงสร้างผลึก การกระจายตัว
4. ทดสอบปฏิกิริยา oxidation-reduction reaction โดยเปรียบเทียบผลการทดลองกับ 20%Pt/C

E-TEK

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นแบบโลหะคู่ เพื่อลดปริมาณการใช้โลหะแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยา และยังคงให้ประสิทธิภาพที่สูงเทียบเท่าการใช้โลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันและคาดว่าจะมีบทบาทต่อการผลิตไฟฟ้าในอนาคต เพราะเซลล์เชื้อเพลิงผลิตกระแสไฟฟ้าโดยไม่ทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าไม่ผ่านการเผาไหม้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้จากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยตรงโดยไม่มีส่วนใดที่ต้องเคลื่อนที่ จึงไม่ก่อให้เกิดเสียงรบกวน อีกทั้งตัวเซลล์มีขนาดไม่ใหญ่มาก เซลล์เชื้อเพลิงจะมีลักษณะการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ มีข้อแตกต่างคือเซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถทำงานได้ตราบเท่าที่ยังมีการเติมก๊าซเชื้อเพลิงเข้าสู่เซลล์ ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่ด้วยกันหลายรูปแบบ ขึ้นอยู่กับลักษณะการทำงานที่แตกต่างกันและอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ชนิด คือ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell: AFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell: DMFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC), เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) และ เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนกลับ (Regenerative Fuel Cell: RFC) เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทลักษณะการทำงานมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

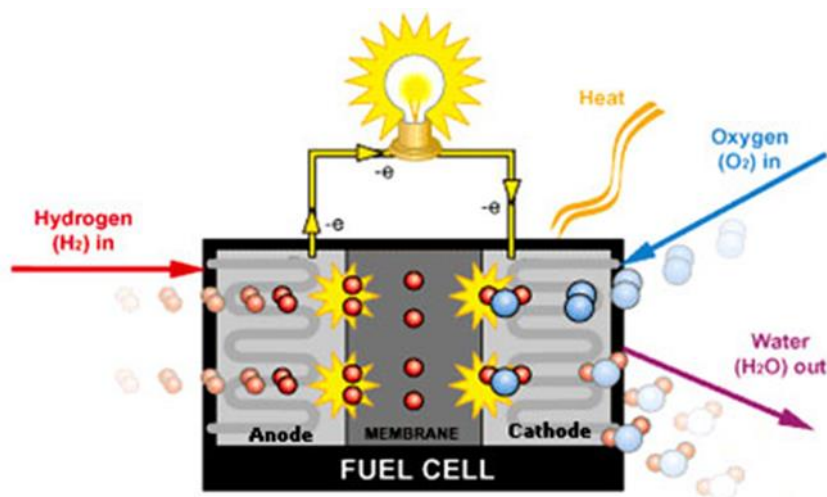
ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	ทำงานที่อุณหภูมิ (°C)	การประยุกต์	ข้อดี	ข้อเสีย
PEMFC	พอลิเมอร์	60-80	-การขนส่ง -ยานพาหนะ -โรงไฟฟ้า -อุปกรณ์ไฟฟ้าที่เคลื่อนย้ายได้สะดวก	-ไม่ต้องใช้เวลาอุ่นเครื่อง -ใช้อุณหภูมิต่ำ -ไม่มีปัญหาการสึกกร่อนของอิเล็กโทรไลต์	-ไวต่อเชื้อเพลิงที่มีสิ่งปนเปื้อน
AFC	โพแทสเซียม-ไฮดรอกไซด์ (KOH)	90-100	-การขนส่ง -การทหาร -ยานอวกาศ -เรือดำน้ำ	-ปฏิกิริยาที่แอโนดเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว	-ใช้ Pt ซึ่งมีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา -ใช้สารเคมี -ขนาดใหญ่
PAFC	กรดฟอสฟอริก (H ₃ PO ₄)	175-200	-การขนส่ง -โรงไฟฟ้าแบบความร้อนร่วม	-ประสิทธิภาพ 85 เปอร์เซ็นต์ -ใช้ H ₂ ที่มีสิ่งเจือปนเป็นเชื้อเพลิงได้	-ใช้ Pt ซึ่งมีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา -ให้กระแสไฟฟ้าน้อย -ใช้สารเคมี -ขนาดใหญ่
MCFC	โซเดียมคาร์บอเนต (Na ₂ CO ₃)	600-800	-โรงไฟฟ้าแบบความร้อนร่วม	-ประสิทธิภาพสูง -ปรับชนิดของเชื้อเพลิงได้หลายแบบ	-ใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสึกกร่อนและสารประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงเสียไป
SOFC	เซอร์โคเนีย (ZrO ₂)	600-1000	-โรงไฟฟ้าแบบความร้อนร่วม	-ตัวเร่งปฏิกิริยาราคาถูก	-ใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสึกกร่อนและสารประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงเสียไป

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้กับขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) เพราะด้วยการทำงานที่อุณหภูมิเพียง 60-80 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิในการทำงานที่ต่ำ แต่ให้ประสิทธิภาพสูง โดยเชื้อเพลิงที่ใช้คือ ไฮโดรเจน (บริสุทธิ์ที่ 99.99%) และก๊าซ

ออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพลังงานและน้ำซึ่งถือเป็นระบบที่สะอาด เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะให้กระแสไฟฟ้าที่ 1.16 โวลต์ต่อเซลล์ ตัวเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยอิเล็กโทรด 2 ตัว คือตัวหนึ่งเป็นบวก (Anode) อีกตัวหนึ่งเป็นลบ (Cathode) และมีเคมีอิเล็กโทรไลต์ที่จะพากระแสไฟจากขั้วหนึ่งไปอีกขั้วหนึ่ง และยังประกอบด้วยสารเร่งปฏิกิริยาที่จะเร่งปฏิกิริยาของอิเล็กโทรดให้เกิดกระแสไฟฟ้ามากขึ้น ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ได้รับความนิยมมากในการนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ โดยเฉพาะการนำมาเป็นแหล่งพลังงานขับเคลื่อนสำหรับรถยนต์หรือรถโดยสารสาธารณะ รวมถึงเป็นแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าขนาดเล็กเพื่อใช้ภายในที่อยู่อาศัย เป็นต้น แต่ด้วยเหตุที่แก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงต้องมีความบริสุทธิ์สูง ประกอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองข้างของแผ่นเยื่อประกอบด้วยแพลทินัม ซึ่งมีราคาแพงมาก ทำให้ต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สูงมากตามไปด้วย จึงได้มีการวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่เพื่อลดการใช้แพลทินัมเพียงอย่างเดียวในการเร่งปฏิกิริยาแต่สามารถให้ประสิทธิภาพที่สูงเทียบเท่ากับแพลทินัม เพื่อลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (ไพศาล นาคพิพัฒน์, 2551)

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)

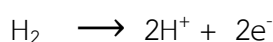
เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าตามปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดของเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) และขั้วอิเล็กโทรไลต์ใช้โพลีเมอร์แข็ง คือ แนฟฟิออน (Nafion (R)) เป็นเยื่อเลือกผ่านประจุ สารตั้งต้นของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน คือ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน (หรืออากาศ) โดยแก๊สไฮโดรเจนจะแตกตัวบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ด้านแอโนด ให้ผลิตภัณฑ์ คือ โปรตอนและอิเล็กตรอน ตามปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แนฟฟิออนเป็นเยื่อเลือกผ่านนี้เฉพาะไอออนที่มีประจุบวกเท่านั้นจึงจะผ่านได้ ดังนั้นในที่นี้โปรตอนจึงถูกเลือกให้เคลื่อนที่ผ่านไปยังขั้วแคโทด ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ออกจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีไปยังขั้วแคโทด โดยผ่านภาระทางไฟฟ้าหรือโหลด (Load) และเป็นที่ยอมรับกันว่าไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ดังนั้นเราก็จะได้แสงสว่างจากไฟฟ้าที่ผลิตได้ หากโหลดนั้นคือหลอดไฟฟ้า เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดถือว่าครบวงจร จากนั้นอิเล็กตรอน โปรตอน และแก๊สออกซิเจนตามปฏิกิริยารีดักชันก็จะรวมตัวกันกลายเป็นน้ำ ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม รูปที่ 2.1 แสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน



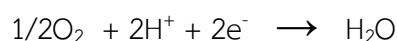
รูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน
(สถาบันวิศวกรรมพลังงาน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2558)

โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด



ปฏิกิริยารวม



เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีองค์ประกอบที่สำคัญ (แสดงดังรูปที่ 2.1) ดังนี้

1. ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane Electrode Assembly)

ขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรนหรือเอ็มอีเอ (MEA) เป็นหัวใจสำคัญต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาและการถ่ายโอนประจุ เอ็มอีเอ ประกอบด้วย 2 ส่วนหลักๆ คือ เมมเบรนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์และขั้วอิเล็กโทรดที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

- อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงทำหน้าที่ในการถ่ายโอนโปรตอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์จะมีทั้งแบบที่มีสถานะของแข็งและของเหลว โดยเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง คุณสมบัติสำคัญของอิเล็กโทรไลต์คือต้องมีความสามารถในการถ่ายโอนประจุได้ดีและจะต้องไม่เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้า

- ขั้วอิเล็กโทรดประกอบด้วย 2 ขั้ว คือขั้วแอโนดและขั้วแคโทด โดยขั้วอิเล็กโทรดเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นทางผ่านของแก๊สเพื่อเข้าทำปฏิกิริยา ขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้อยู่ทั่วไปประกอบด้วย 3 ส่วน คือ ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) ชั้นจัดการน้ำ (Water management layer) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer)

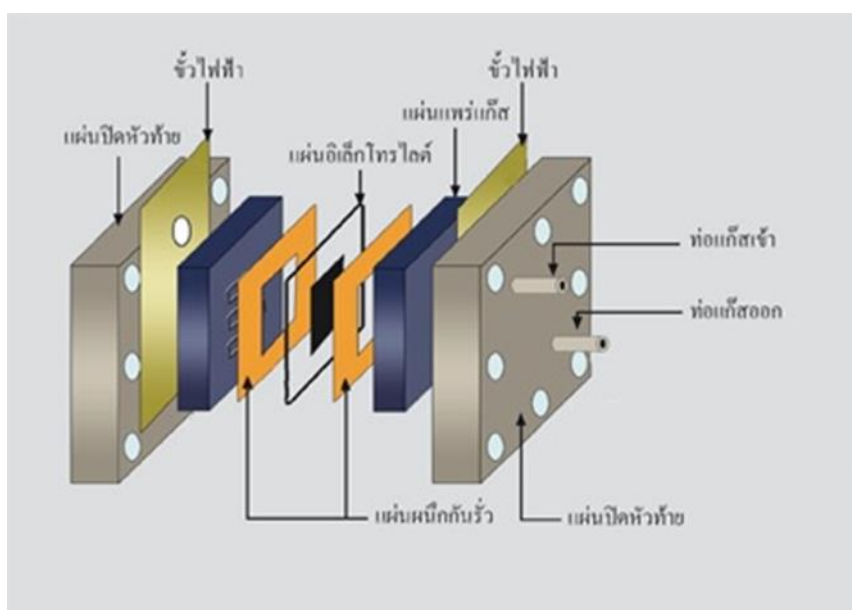
(1) ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer) เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยากับแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ทำหน้าที่ในการเป็นเส้นทางผ่านของแก๊สเชื้อเพลิงจากช่องทางการไหลของแก๊ส (Flow field channel) ไปยังชั้นตัวเร่ง-ปฏิกิริยาที่อยู่ติดกัน เป็นเส้นทางผ่านสำหรับน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปยังช่องทางการไหลของแก๊ส และเป็นตัวนำอิเล็กตรอนจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังแผ่นนำกระแสไฟฟ้าเพื่อจะครบวงจรได้กระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง

(2) ชั้นจัดการน้ำ (Water management layer) เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างชั้นแพร่แก๊สและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา มีส่วนช่วยในการจัดการน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง

(3) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) เป็นชั้นที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ในอุณหภูมิปกติแก๊สไฮโดรเจนจะมีความเสถียรมาก ไม่เกิดการแตกตัวเป็นไอออนจำเป็นจะต้องมีตัวกระตุ้นเพื่อให้เกิดการแตกตัว เช่น เติมนิกเกิลที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ เช่น แพลทินัม (Pt) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแพลทินัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงมากที่สุด เนื่องจากสามารถทนต่อการกัดกร่อนและว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สออกซิเจน (ซัลเฟอร์ไดออกไซด์) และแก๊สไฮโดรเจน (ซัลเฟอร์ไดออกไซด์) ได้ดีกว่าโลหะอื่น (เบญญาทิพย์ ชูนวน, 2557)

2. แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plates)

แผ่นสะสมกระแส แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bi-polar plate) เซลล์เชื้อเพลิงเพียงหนึ่งเซลล์จะไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากนักเนื่องจากจะให้กระแสไฟฟ้าที่ 1.16 โวลต์ต่อเซลล์ ซึ่งมีค่าน้อยมาก ดังนั้นการใช้งานจริงเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกนำมาต่อกันแบบอนุกรม หรือเรียกว่า ห่อเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell stack) จำนวนเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้องการในห่อเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นอยู่กับกระแสไฟฟ้าที่ต้องการ

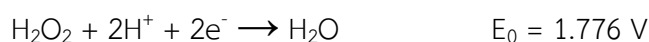
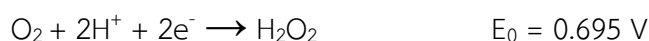


รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง (ไพศาล นาคพิพัฒน์, 2551)

เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์จะต่อเข้าด้วยกันแบบอนุกรมโดยคั่นหรือแยกด้วยแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ และภายในแผ่นสะสมกระแสจะถูกเจาะเป็นช่องเพื่อให้แก๊สไหลผ่าน และทำหน้าที่ช่วยกระจายแก๊สให้สัมผัสขั้วไฟฟ้าโดยใช้ช่องทางการไหลของแก๊สเป็นตัวกำหนดลักษณะการไหลของแก๊ส ช่วยในการระบายความร้อนและการจัดการน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา

2.3 ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen Reduction Reaction: ORR)

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen Reduction Reaction: ORR) เป็นปฏิกิริยาที่สำคัญมากในกระบวนการคอนเวอร์ชันพลังงาน (Conversion) ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเป็นปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด จากการวิเคราะห์ทางจลนศาสตร์กระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันถือว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้าที่สุด (Anderson, J.A. & Garcia, M.F., 2012) ซึ่งจะเกิดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ 2 วิธี วิธีแรกจะถูกเรียกว่า “วิธีทางตรง” เกิดจากปฏิกิริยามีการให้และรับอิเล็กตรอน แยกตัวได้อิเล็กตรอน 4 อิเล็กตรอนต่อหนึ่งโมเลกุลของออกซิเจนซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจากการเกิดปฏิกิริยาคือน้ำ วิธีที่สองจะถูกเรียกว่า “วิธีทางอ้อม” เกิดจากปฏิกิริยามีการให้และรับอิเล็กตรอน และมีการแยกตัวได้อิเล็กตรอน 2 อิเล็กตรอน ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) และเมื่อนำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มาทำปฏิกิริยาจะทำให้ได้น้ำ จากข้างต้นจะแสดงเป็นสมการได้ดังนี้



ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันถือได้ว่าเป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อนมาก ซึ่งในการใช้ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีเสถียรภาพภายใต้สภาวะที่มีฤทธิ์กัดกร่อนที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งในทางเคมีจะต้องมีกัมมันตภาพ (Activity) มากพอที่จะสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (Oxygen, O_2) แต่เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะต้องใช้แพลทินัมในปริมาณมากและปริมาณต้องมากกว่าที่ใช้กับขั้วแอโนด ดังนั้นจึงมีการคิดค้นวิธีการลดปริมาณแพลทินัมลงโดยการใช้โลหะชนิดอื่นร่วมกับแพลทินัม โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ 2 ทางเลือกได้แก่

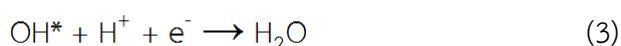
1. กลไกการแยกตัว (Dissociative) และตามด้วยการรวมตัวของกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน 4 อิเล็กตรอน ที่จะนำไปสู่กระบวนการรวมตัวของน้ำโดยตรง
ขั้นแรก ออกซิเจนจะดูดซับเข้าสู่ผิวของโลหะและแตกตัว ซึ่งจะให้อะตอมของออกซิเจนถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ (O^*) ดังสมการที่ 1



อะตอมของออกซิเจนเดี่ยวจะถูกเพิ่มโปรตอนโดยไฮโดรเจน (H^+) จะเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงและถูกรีดิวซ์ การไหลของอิเล็กตรอนจะให้ไฮโดรเจนและอะตอมของออกซิเจนจับตัวที่ผิวเกิดพันธะไฮดรอกซิล (Hydroxyl: OH^*) ดังสมการที่ 2

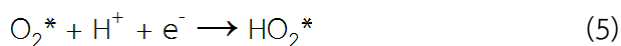


ที่ผิวพันธะ OH^* เป็นตัวรีดิวซ์และเป็นตัวเพิ่มโปรตอน เมื่อสัมผัสกับผิวของโลหะจะทำให้เกิดน้ำ ดังสมการที่ 3

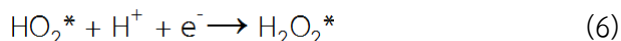


2. กลไกการเข้าร่วม (Associative) เกิดขึ้นเมื่อพันธะออกซิเจน ($O=O$) ไม่แตกตัว ทำให้ O_2 ถูกดูดซับเข้าสู่พื้นผิวของโลหะ ดังสมการที่ 4 และ 5





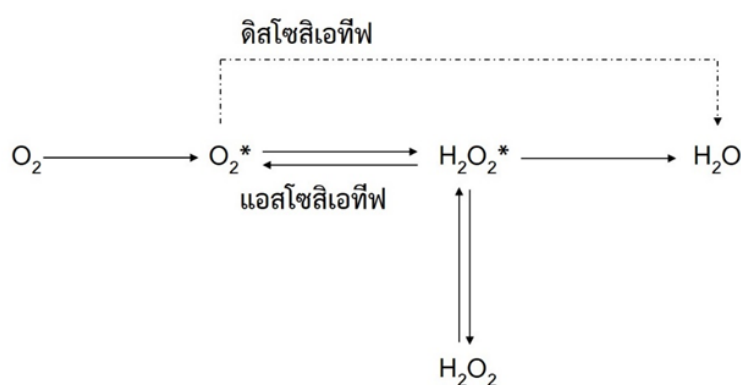
ทางเลือกที่ให้อิเล็กตรอน 2 อิเล็กตรอน พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาจะทำให้เกิด H_2O_2 ซึ่งปฏิกิริยาจะถูกดำเนินได้ดังสมการต่อไปนี้



ซึ่ง H_2O_2 อาจทำปฏิกิริยาเพิ่มเติมหรือคายประจุได้ดังสมการต่อไปนี้



โดยรูปที่ 2.3 จะแสดงให้เห็นถึงหลักการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ขั้วแคโทดของกลไกการแยกตัว (Dissociative) และกลไกการเข้าร่วม (Associative)



รูปที่ 2.2 หลักการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ขั้วแคโทด
(Holton, O.T. & Stevenson, J.W., 2013)

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ไม่มีประสิทธิภาพจะผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณมาก ซึ่งจะทำให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้นั้นไม่มีประสิทธิภาพเช่นกัน ดังนั้นควรเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยหรือควรที่จะไม่ให้เกิดขึ้นเลยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน

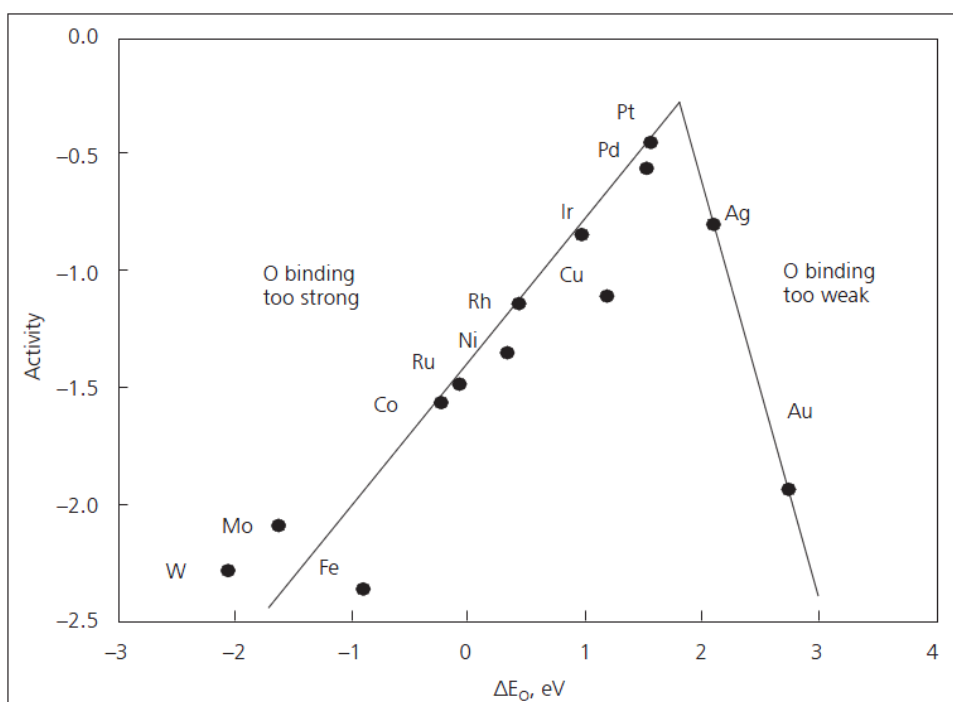
ถึงแม้ในทางจลศาสตร์ปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันและปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันจะมีความแตกต่างกัน แต่แนวโน้มของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันบนขั้วไฟฟ้าโลหะจะมีความคล้ายกันสำหรับทั้งสองปฏิกิริยา

2.4 กัมมันตภาพ (Activity)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) บนพื้นผิวโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีความแข็งแรงมากพอในการดูดซับเพื่อที่จะให้พันธะทางเคมีแตกตัวได้ แต่ต้องไม่อ่อนเกินไปที่จะปล่อยผลิตภัณฑ์เมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น ถ้ามีการยึดเหนี่ยวซึ่งกันและกันอ่อนเกินไปสารตั้งต้นจะไม่สามารถดูดซับได้ดีกับตัวเร่งปฏิกิริยาและจะเกิดปฏิกิริยาที่ช้าหรือไม่เกิดขึ้นเลย ถ้าการยึดเหนี่ยวซึ่งกันและกันมีความแข็งแรงเกินไป การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกหยุดอย่างรวดเร็วจนส่งผลให้ไม่เกิดผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจะสูญเสียพื้นที่ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

หลักการของ Sabatier อธิบายถึงการทำงานร่วมกันระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสมดุลทั้ง 2 ขั้ว ซึ่งถ้าจะอธิบายได้ดีที่สุด จะสามารถอธิบายได้จากไดอะแกรมรูปโวกาโนของ Balandin ซึ่งจะลงตำแหน่งกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับการดูดซับพลังงานจากปฏิกิริยา จะช่วยในการอธิบายแรงกระทำระหว่างสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อนเกินไปและแข็งแรงเกินไปซึ่งนำไปสู่กัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นแผนภาพจะสามารถแสดงได้อย่างชัดเจนถึงการยึดเหนี่ยวที่ดีที่สุด

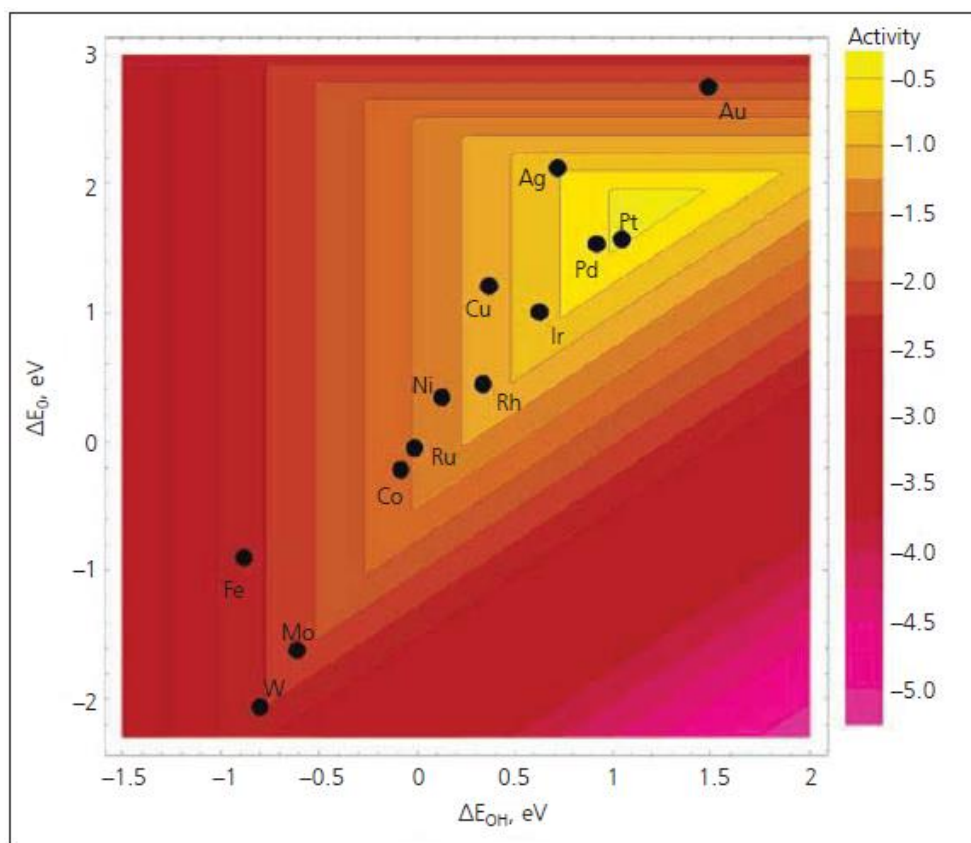
ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันมีขั้นตอนการเกิดที่ช้าที่สุด ดังรูปที่ 2.4 ไดอะแกรมรูปโวกาโน Balandin แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอะตอมออกซิเจนโคตเดี่ยวและโลหะชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.3 แนวโน้มในตำแหน่งกัมมันตภาพออกซิเจนรีดักชันเป็นฟังก์ชันกับพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจน (Holton, O.T. & Stevenson, J.W., 2013)

โดยแกนตั้งจะแสดงค่ากัมมันตภาพ แกนนอนจะแสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของออกซิเจนสังเกตได้ว่า Pt เป็นโลหะบริสุทธิ์ที่มีค่าใกล้เคียงกับค่าสูงสุดของกัมมันตภาพทางทฤษฎี ซึ่งกลไกที่ต้องการให้เกิดขึ้นในกระบวนการมี 2 ขั้นตอน ซึ่งกำหนดให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแรกถูกยึดเหนี่ยวกับ O (สมการที่ 1) และ OH (สมการที่ 2) ซึ่งพลังงานยึดเหนี่ยวของ Pt จะมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวที่เหมาะสมต่อการใช้สำหรับทั้ง 2 ปฏิกิริยา

และมีกัมมันตภาพสูง โลหะ เช่น คอปเปอร์ (Cu) และนิกเกิล (Ni) มีการยึดเหนี่ยวกับออกซิเจนที่แข็งแรงซึ่งตรงข้ามกับโลหะ เช่น เงิน (Ag) และทอง (Au) มีการยึดเหนี่ยวออกซิเจนลงบนพื้นผิวโลหะเป็นไปได้อย่าง สำหรับโลหะที่ยึดเหนี่ยวกับออกซิเจนแข็งแรงเกินไป กัมมันตภาพจะถูกจำกัด โดยการดูดซับ O และ OH จะถูกกำจัด ทำให้พื้นผิวถูกออกซิไดซ์อย่างรวดเร็ว และทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยา แสดงได้ดังรูปที่ 2.5 แสดงค่ากัมมันตภาพทั้ง O และ OH



รูปที่ 2.4 แนวโน้มในตำแหน่งกัมมันตภาพออกซิเจนรีดักชันเป็นฟังก์ชันทั้งออกซิเจนและพลังงานที่มีผลผูกพันกลุ่มไฮดรอกซิล (Holton, O.T. & Stevenson, J.W., 2013)

2.5 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity)

ความต้องการลำดับที่สองในการเกิดปฏิกิริยา คือค่าสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา ซึ่งในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาต้องดำเนินการโดยให้ได้ในสิ่งที่ต้องการ ในขณะที่เดียวกันการผลิตต้องลดสิ่งที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นและเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) ให้น้อยที่สุด

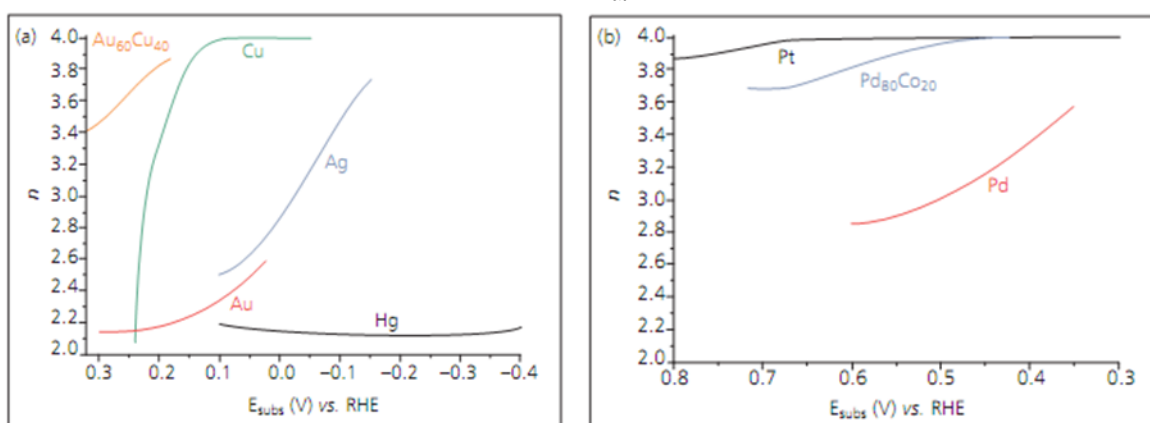
ที่ขั้วแคโทด ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสามารถดำเนินการได้จาก 1 ใน 2 วิธีและวิธีจะถูกกำหนดโดยสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก (การดูดซับของ O_2)

จากสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน จะเน้นไปที่กลไกการเกิดปฏิกิริยาดิซโซซิ-เอทีฟ 4 อิเล็กตรอนเพื่อให้เกิดน้ำ แต่ถึงอย่างไรก็ยังมีเกิดปฏิกิริยาไกลแอสโซซิเอทีฟ 2 อิเล็กตรอน ที่มีการผลิต H_2O_2 อยู่ ดังนั้นจึงส่งผลต่อการเลือกวัสดุที่จะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องเลือกใช้วัสดุที่จะลดกลไกที่ส่งผลให้มีการเชื่อมโยงไปยังสิ่งที่ไม่ต้องการและการเกิดของ H_2O_2 ภายในเซลล์ซึ่งจะทำให้เป็นอันตราย

กลไกการเชื่อมโยงที่จะนำไปสู่การเริ่มก่อตัวของ H_2O_2 เมื่อ O_2 ที่ถูกดูดซับบนผิวของโลหะมีการแตกตัวของพันธะ $\text{O}=\text{O}$ แต่บนพื้นผิวของแพลทินัมพันธะ $\text{O}=\text{O}$ มักจะแตกตัวและถูกดูดซับ ดังนั้น จึงสามารถดำเนินปฏิกิริยาตามกลไกเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวได้ เนื่องจากมีการดูดซับ O_2 บนพื้นผิว Pt และ H_2O_2 ไม่สามารถก่อตัวขึ้นได้

ปริมาณของ H_2O_2 ที่เกิดบนพื้นผิวโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้รับการตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ไฟฟ้า (Electrochemical microscopy) และคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ถูกถ่ายโอน (n) ดังรูปที่ 2.6 ที่ $n = 2$ หมายถึงมีการเกิด H_2O_2 กับ $n = 4$ หมายถึงไม่มีการเกิด H_2O_2 จะเกิดเฉพาะ H_2O จากการศึกษาปรอท (Mercury, Hg) แสดงค่า n ที่ต่ำซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ 2 ในขณะที่ Pt และ $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ แสดงค่า n สูงจนเกือบถึง 4

ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าแพลทินัมเป็นโลหะที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยามากที่สุดต่อปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ขั้วแคโทด ซึ่งมีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์สำหรับกลไกการเข้าร่วม



รูปที่ 2.5 จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ถูกถ่ายโอน(n) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ขั้วแคโทด (a) ปรอท (Hg), ทอง (Au), เงิน (Ag), ทองแดง (Cu) และ $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{40}$ และ (b) แพลทินัม (Pt), แพลเลเดียม (Pd) และ $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ เป็นฟังก์ชันที่มีศักย์ภาพในการประยุกต์ใช้สารละลายกรดซัลฟูริกในออกซิเจนอิ่มตัว 0.5 โมลาร์ (Holton, O.T. & Stevenson, J.W., 2013)

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน เป็นกระบวนการมัลติอิเล็กตรอน (Multi-electron process) ที่มีความเกี่ยวข้องกันหลายขั้นตอนและเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวกลาง (ตัวเร่งปฏิกิริยา) ดังที่กล่าวไว้ ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันดำเนินการโดยผ่านกระบวนการของปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอน 2 และ 4 อิเล็กตรอน ในสารละลายที่มีความเป็นกรดปานกลาง แพลทินัมจะเป็นโลหะที่มีความว่องไวสูงในปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ซึ่งวิธีโดยตรงเป็นปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากมีประสิทธิภาพของฟาราเดอิก (Faradaic) ที่สูงและจะช่วยยับยั้งการก่อตัวของไฮโดรเจน-เปอร์ออกไซด์ กรณีที่โลหะมีความว่องไว้น้อย เช่น ทอง (Au) และ ปรอท (Hg) จะดำเนินการผ่านทางปฏิกิริยารีดักชันที่ให้ 2 อิเล็กตรอน ในกระบวนการนี้อาจจะเป็นที่น่าสนใจในกรณีที่จะศึกษาศักยภาพสำหรับการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งในแพลทินัมที่เป็นโลหะที่มีความว่องไวมากที่สุดสำหรับการใช้ในปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน จะดำเนินการผ่านทางปฏิกิริยารีดักชันที่แตกตัวให้อิเล็กตรอน 4 อิเล็กตรอน ในสารละลายที่เป็นกรดปานกลาง แพลทินัมจะเป็นโลหะที่มีความว่องไวสูงในปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ซึ่งในช่วงต้นปี 1960 แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่

น่าสนใจสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง แต่เนื่องจากแพลทินัมมีราคาสูงและมีความขาดแคลน จึงได้มีการเสนอให้ลดการใช้แพลทินัมภายในเซลล์เชื้อเพลิง

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา (จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

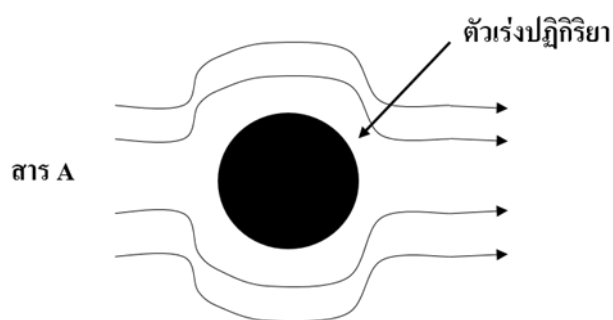
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสถียรภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ข้อดีของตัวเร่งชนิดนี้ คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในสภาวะอุณหภูมิและ/หรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานยาวนาน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม

ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่

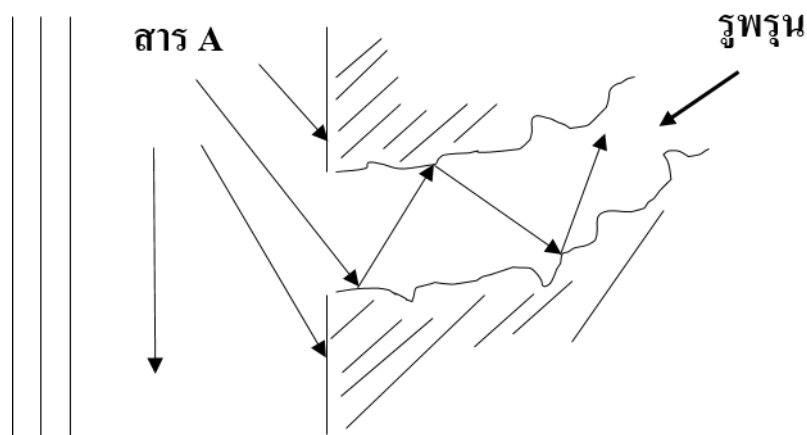
1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้นจะแพร่จากภายนอกไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี



รูปที่ 2.6 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น

2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากรูพรุนมีขนาดเล็กมากและไม่มีรูทรงที่ชัดเจนแน่นอนตลอดรูพรุน ทำให้ระหว่างการแพร่แบบนี้จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนของโมเลกุลกับผนังของรูพรุน ชั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี

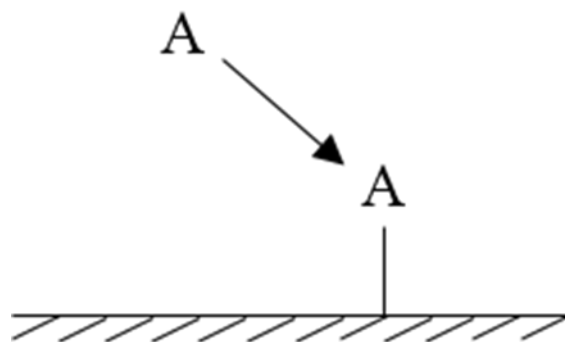
3. การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการ



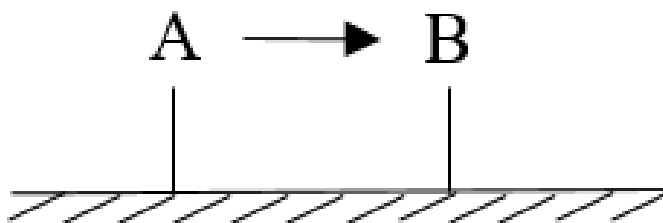
รูปที่ 2.7 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน

เปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เสมอ นั่นคือเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นในที่นี้เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในที่นี้เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent)

4. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยาส่วนใหญ่อะตอมหรือโมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่ติดกันเคลื่อนที่มาพบกันและรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหม่ ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีการดูดซับต้องไม่แข็งแรงเกินไป เพราะถ้าการดูดซับแข็งแรงมากการเคลื่อนที่ของสารไปพบกันจะเกิดได้ยาก ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย



รูปที่ 2.9 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B

5. การคายซับ (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายซับถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ

6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2 เพียงแต่สารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 1 เพียงแต่สารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์

2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ตื้นั้น จำเป็นต้องมีคุณสมบัติสองประการ คือ ประการที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง และให้ปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นน้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย ประการที่สอง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทนต่อปฏิกิริยา สามารถใช้งานได้ช่วงเวลานาน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นขั้นตอนที่สำคัญ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคำนึงถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น การกระจายตัว ขนาดของอนุภาค ความหนา ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี เช่น การเคลือบฝัง (Impregnation), การตกตะกอน (Precipitation), การพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition), การพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition) เป็นต้น เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลายวิธีแต่ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีการเคลือบฝัง และวิธีการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.7.1 วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation Method)

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ (Support) ที่มีรูพรุนจะสัมผัสกับสารละลายของสารประกอบโลหะ 1 ชนิดหรือมากกว่าที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย หลังจากนั้นตัวรองรับถูกทำให้แห้งและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์หลังการเผา (Calcination) ขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามตัวรองรับ ไม่มีขั้นตอนการกรอง การล้าง และการจัดรูปร่าง การเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังนี้นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีค่า (Noble metal) กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับ

เพื่อความประหยัดจะต้องกระจายโลหะที่มีลักษณะละเอียดเท่าที่จะเป็นไปได้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี

1. การเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้ทำโดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะรู้จักต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ

2. การเคลือบฝังแบบเอิบชุ่ม (Incipient Wetness Impregnation) หรือการเคลือบฝังแบบแห้ง (Dry Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ

ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับ มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ หลังจากในตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนการแจกแจงของเกลือโลหะในขั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ เมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับแล้วปล่อยให้แห้งในภาวะที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว หลังจากหนึ่งชั่วโมงผ่านไปการแจกแจงของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้การแจกแจงของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัด เนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่การดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้ว ความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไปหลังจากในตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว ขั้นตอนต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบให้แห้ง ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไป เนื่องจากความดันแคปิลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า

2.7.2 วิธีการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition Method, ED)

การพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition) เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานโดยไม่ใช้ไฟฟ้า แต่จะอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์ (Reducing Agent) และโลหะไอออนในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนชิ้นผิวงาน ซึ่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นแบบต่อเนื่อง (Autocatalytic Reaction) ขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าของชิ้นงานต้องมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้ามีหลายวิธี เช่น

การพอกพูนแบบจุ่ม (Immersion Plating) เป็นเทคนิคการพอกพูนอย่างง่าย โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และสารตัวเติมต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันในภาวะที่เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาในการบรรจุ หรือ เก็บสารละลาย เช่น พลาสติกที่มีความเสถียรและแข็งแรง ถ้าเป็นโลหะควรเป็นสแตนเลส หรือ ไททาเนียม เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของโลหะที่ผนังภาชนะ นำชิ้นงานจุ่มแช่ในสารละลายโดยอาจมีการใช้ความร้อนหรือกวนสารละลายโดยตลอด ขึ้นกับชนิดของโลหะและสภาวะที่ต้องการ ส่วนความหนาขึ้นกับเวลาที่ใช้ ปริมาณสารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และอาจมีอุปกรณ์เพิ่มเติม คือ อุปกรณ์ควบคุมและรายงานผลสัดส่วนขององค์ประกอบในสารละลาย

การพอกพูนแบบสเปรย์ (Aerosol Spray Plating) เป็นเทคนิคที่ทำให้สารละลายโลหะและสารรีดิวซ์เป็นละอองขนาดเล็ก แล้วสเปรย์ไปบนผิวชิ้นงาน เกิดปฏิกิริยาพอกพูนขึ้น วิธีนี้นิยมใช้กับโลหะทองแดง (Au) และเงิน (Ag) บนพื้นผิวชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ และเรียบเสมอ

การพอกพูนแบบอิมมิดิวด้วยไอออน (Impregnation Reduced Deposition) ในการพอกพูนวิธีนี้จะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน เริ่มจากการแช่ชิ้นงาน หรือ ตัวรองรับในสารละลายโลหะ เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) ระหว่างสารละลายกับชิ้นงานหรือตัวรองรับ จากนั้นจึงนำเอาชิ้นงานหรือตัวรองรับ ซึ่งมีโลหะไอออนดูดซับบนผิวไปรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการพอกพูนขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนและลักษณะผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับที่ต่างกัน

การพอกพูนแบบแพร่ผ่าน (Counter-Diffusion Deposition) เป็นวิธีในการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นที่มีความสามารถในการเลือกผ่านของไอออน โดยวิธีนี้จะแยกสารละลายโลหะออกจากสารรีดิวซ์โดยใช้ชิ้นงานเป็นตัวกั้น ด้านหนึ่งของชิ้นงานจะสัมผัสกับสารละลายโลหะอีกด้านจะสัมผัสกับสารรีดิวซ์ชิ้นงาน ซึ่งเป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน จะยอมให้มีการแพร่ผ่านของไอออนและเกิดปฏิกิริยาได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน วิธีนี้ไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเติมใดๆ เพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาหรือการเกิดตะกอน แต่ควรเพิ่มการกวนสารละลายหรือปั่นสารละลายโดยตลอด เพื่อกำจัดก๊าซที่เกิดขึ้นและเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูน

เนื่องจากการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องศึกษาปัจจัยและตัวแปรทางเคมีที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของการพอกพูนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า มีดังนี้

1) องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าในสารละลายมีองค์ประกอบสำคัญ คือ โลหะที่ต้องการพอกพูนและสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาพอกพูนควรมีความเสถียร ละลายน้ำได้ดีและรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนหรือเกลือของโลหะ โดยโลหะที่นิยมนำมาใช้ในการพอกพูน เช่น ทองแดง (Cu), เงิน (Ag), ทอง (Au), นิกเกิล (Ni), แพลเลเดียม (Pd), และแพลทินัม (Pt) เป็นต้น และความเข้มข้นของสารละลายจะมีผลต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวโน้มทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่

2) สารรีดิวซ์ (Reducing Agent) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลายต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงและเหมาะสมกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยสารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าจะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติมีผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่รุนแรงและเหมาะสม ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย

3) อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะและสารรีดิวซ์เกิดขึ้นได้ช้า ส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้น จึงควรเลือกใช้ อุณหภูมิที่สูงเพียงพอในการทำปฏิกิริยา เพราะจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก และไม่สิ้นเปลืองเวลา

นอกจากอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรหนึ่งแล้วสิ่งที่ควบคุมเกี่ยวกับอุณหภูมิ คือ ระยะเวลา ถ้าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยทำให้ไม่มีเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย แต่ถ้าระยะเวลา

ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ (เบญญาทิพย์ ชูนวน, 2557)

2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Characterization)

2.8.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) เป็นเทคนิควิเคราะห์เชิงคุณภาพ ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น อยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร จึงเป็นคลื่นที่มีพลังงานมาก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของธาตุต่างๆในสารตัวอย่างเพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างหรือเฟสของผลึก ดังนั้นสารตัวอย่างต้องมีโครงสร้างที่มีรูปผลึกหรือโครงสร้างแบบสัณฐาน (Crystalline) เช่น ดิน หิน แร่ ปูนซีเมนต์ เซรามิก โลหะ ยา โพลีเมอร์บางชนิด โดยรังสีเอ็กซ์จะเลี้ยวเบนไปตามช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกและจะถูกบันทึกค่า แล้วทำการวิเคราะห์ธรรมชาติของโครงสร้างผลึกนั้นๆ โดยระยะห่างระหว่างอะตอมนั้นสามารถคำนวณได้จากสมการของแบร็ก (Bragg)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots$,

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

นอกจากประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้วเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยังสามารถใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณ นั่นคือ ใช้ในการวัดขนาดอนุภาคของวัสดุที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังนี้

$$\bar{d}_B = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

เมื่อ \bar{d}_B คือ ขนาดผลึกเฉลี่ยมีหน่วยนาโนเมตร

K คือ Scherrer Constant (ถ้าความกว้างที่ใช้ได้จากความกว้างที่ระยะครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด, $K=0.9$)

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

β คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน

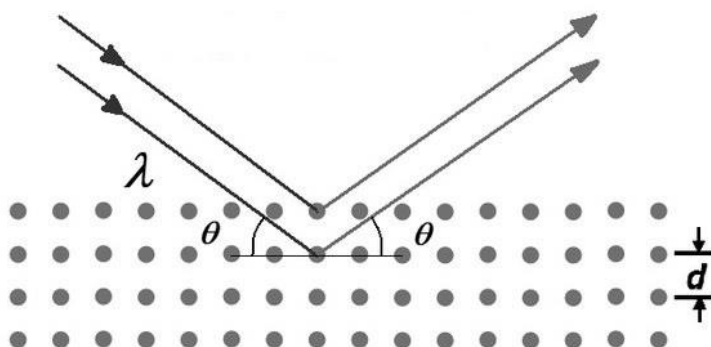
θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก หน่วยเป็นดีกรี

สมการเชอร์เรอร์มีประโยชน์มากในการคำนวณขนาดอนุภาค เนื่องจากให้ค่าการวัดที่ใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคจริง แต่สมการนี้จะใช้เมื่ออนุภาคมีขนาดไม่เกิน 100-200 นาโนเมตรและการคำนวณจะไม่รวมองค์ประกอบอื่นที่ส่งผลต่อขนาดความกว้างของกราฟ เช่น จากเครื่องมือ (Instrumental broadening) หรือจากความเครียดของตัวอย่าง (Strain broadening)

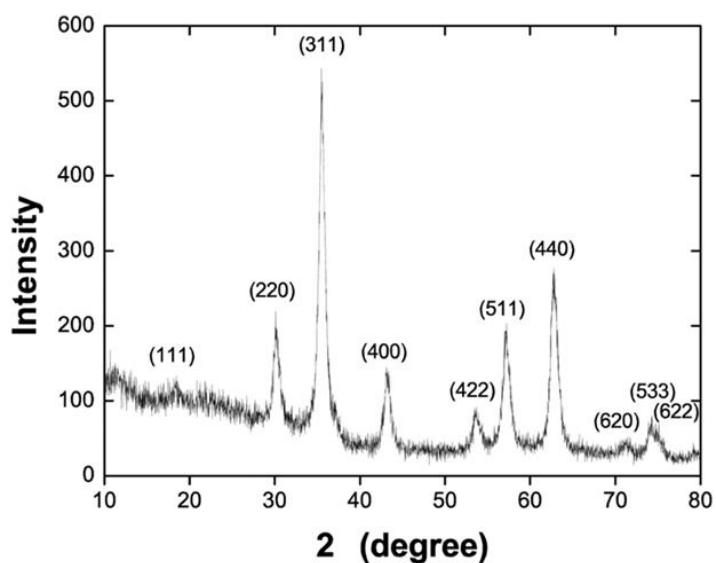


รูปที่ 2.8 เครื่อง X-ray diffraction (Yarmolenko, S., 2008)

หลักการการทำงานของเครื่อง XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ และทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัด โดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปด้วย ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอมโดยระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมคำนวณได้จากสมการของแบรกก์สารประกอบแต่ละชนิด จะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว



รูปที่ 2.9 การทำงานของเครื่อง XRD (Tiphanya, 2011)



รูปที่ 2.10 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย XRD (Celina และคณะ, 2013)

2.8.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)

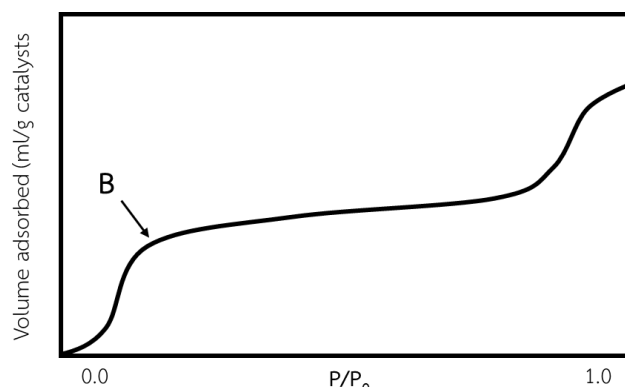
เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งและก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับและใช้ประโยชน์ของไอโซเทอรัมของการดูดซับทางกายภาพ ที่อุณหภูมิของก๊าซเหลวซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ

การดูดซับของก๊าซไนโตรเจนเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มความดันจนกระทั่งถึงจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่ง B เส้นกราฟจะราบ แสดงถึงการดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียวและเมื่อความดันย่อย



รูปที่ 2.11 เครื่อง BET

ของก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.12 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับก๊าซด้วยเทคนิคบีอีที

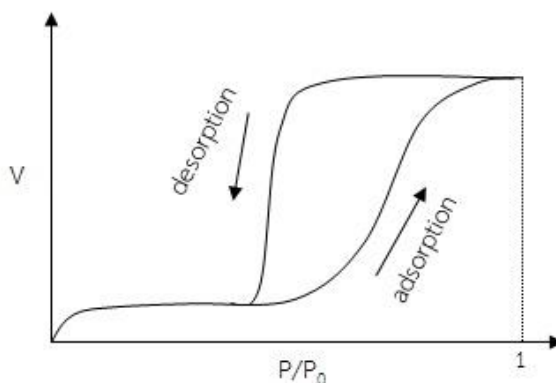
สมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาณที่ถูกดูดซับแล้ว เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว คือ สมการของบีอีที

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

เมื่อ	P	คือ ความดันย่อย
	P ₀	คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา
	V	คือ ปริมาณที่ถูกดูดซับที่มีความดัน P
	V _m	คือ ปริมาณที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว
	C	คือ ค่าคงที่ ซึ่งเกี่ยวข้องกับสมประสิทธิ์ของการควบแน่น การสั่นสะเทือน และค่าความร้อนของการดูดซับในชั้นที่ 1 (E ₁) รวมถึงค่าความร้อนของการดูดซับตั้งแต่ชั้นที่ 2 (E ₂) ขึ้นไป ซึ่งถูกนิยามไว้ดังนี้

$$C = C_0 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (11)$$

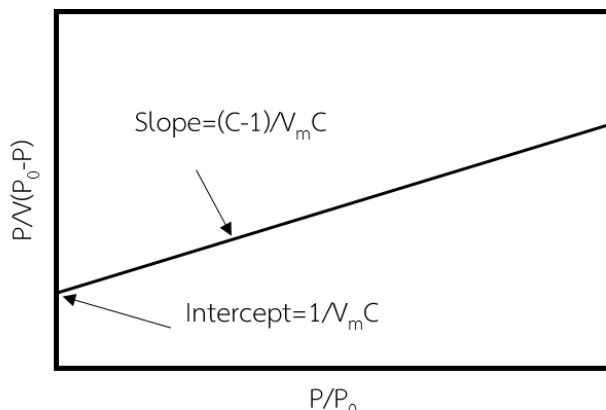
โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ดังแสดงในภาพที่ 2.16



รูปที่ 2.13 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส

จากนั้นนำข้อมูลจากการทดลองที่ค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 มาพล็อตกราฟตามสมการที่ (10) โดยกำหนดให้ $\frac{P}{V(P_0-P)}$ อยู่ในแนวแกนตั้ง และ $\frac{P}{P_0}$ อยู่ในแนวแกนนอน จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (S) เท่ากับ $\frac{C-1}{V_m C}$ และจุดตัดแกนตั้งฉาก (I) ที่ $\frac{1}{V_m C}$ ดังรูปที่ 2.17

จากค่าความชันและจุดตัดแกนตั้งฉากจะทำให้ทราบค่า V_m ซึ่งมีค่าดังสมการที่ 12



รูปที่ 2.14 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)

$$V_m = \frac{1}{I+S} \tag{12}$$

หลังจากนั้นคำนวณหาค่า V_m ที่สภาวะ STP และเปลี่ยนปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับไปเป็นจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับโดยการหาร V_m ด้วย $V=22,400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ และคูณด้วยค่า Avogadro's number (N_0) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาค่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project Area) ซึ่งเขียนแทนด้วย σ และมีหน่วยพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (S_g) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{v} \right] \frac{\sigma}{W} \quad (13)$$

เมื่อ N_0 คือ Avogadro's number ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} molecules/mole
 W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

บรูโนอเนอร์ เอ็มเมตต์และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า σ คือ พื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นผิวในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Close Two-Dimensional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลมและพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นที่ผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า σ ดังสมการ 14

$$\sigma = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{2/3} \quad (\text{cm}^2/\text{molecules}) \quad (14)$$

เมื่อ M คือ น้ำหนักโมเลกุล (g/mol) และ ρ คือ ความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (g/cm^3) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

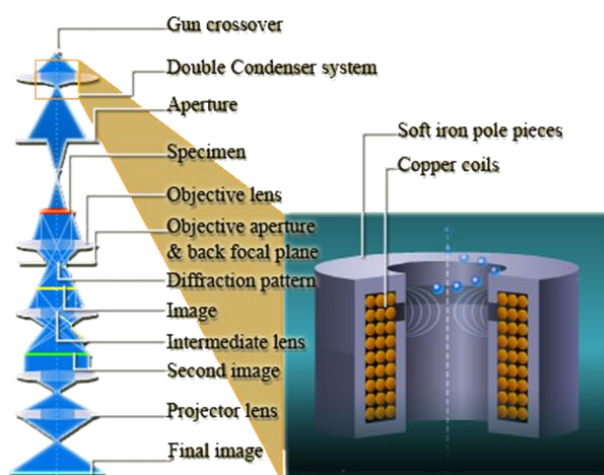
2.8.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ต้องมีลักษณะบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง ดังนั้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก ดังรูปที่ 2.18 แสดงเครื่อง Transmission Electron Microscope

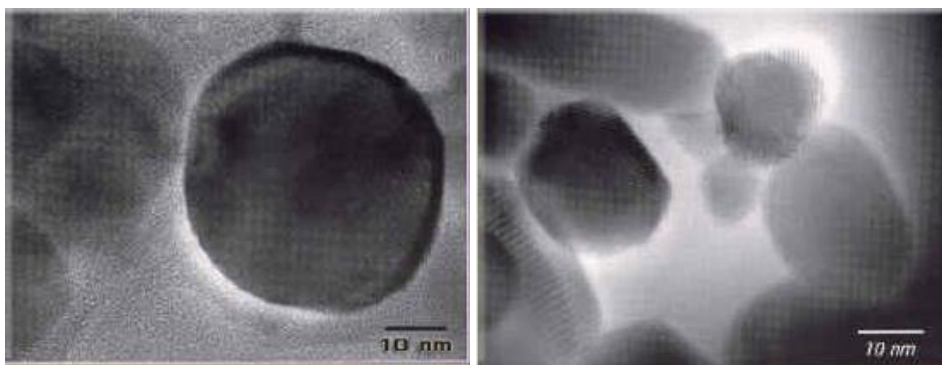


รูปที่ 2.16 เครื่อง Transmission Electron Microscope (Jeol company, 2015)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ตัวอย่างที่จะศึกษาต้องมีลักษณะแบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างและอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector Lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากรูปร่างแสงสุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมา ดังรูปที่ 2.19 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง TEM และ รูปที่ 2.20 แสดงตัวอย่างภาพโครงสร้างที่วิเคราะห์ด้วย TEM



รูปที่ 2.15 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง TEM
(สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้มหาลัยมหิดล, 2557)



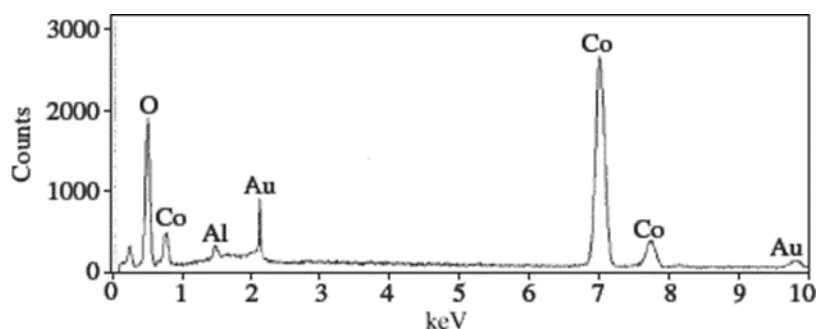
รูปที่ 2.17 ตัวอย่างภาพโครงสร้างที่วิเคราะห์ด้วย TEM
(สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้มหาวิทยาลัยมหิดล, 2557)

2.8.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุภายในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)

Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) เครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณธาตุได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ สามารถทดสอบชิ้นงานที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือเป็นผงได้ในระดับหน่วยการวัดเป็นร้อยละหรือส่วนในล้านส่วน (ppm) โดยใช้หลักการยิงรังสี X-Ray ไปยังชิ้นงานตัวอย่างและวัดระดับการกระจายพลังงาน (Energy Dispersion) ที่สะท้อนออกมาในรูป X-ray Fluorescence จะทำให้ทราบว่ามีธาตุอะไรอยู่บ้าง ในปริมาณเท่าไร สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งบรรยากาศแบบปกติ แบบสุญญากาศหรือกักซีสีเลียมได้ คุณสมบัติพิเศษคือ สามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้อย่างรวดเร็ว สะดวก และมีความเที่ยงตรงสูง สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ ธาตุคาร์บอน (C) ถึงยูเรเนียม (U) เป็นการทดสอบแบบไม่ทำลายชิ้นงานและไม่ต้องเตรียมชิ้นงาน โดยรูปที่ 2.21 แสดงเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer และรูปที่ 2.22 แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย EDX



รูปที่ 2.18 เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Shimadzu, 2015)

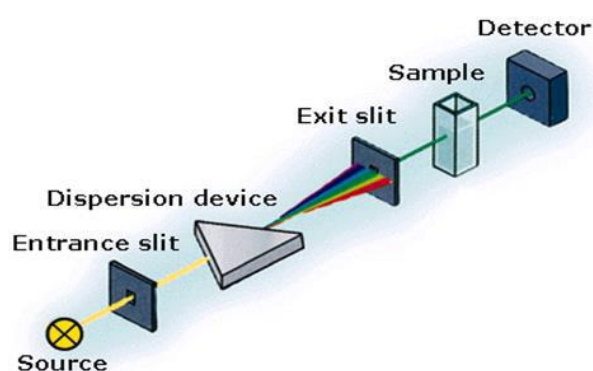


รูปที่ 2.19 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย EDX (Caffarena และคณะ, 2006)

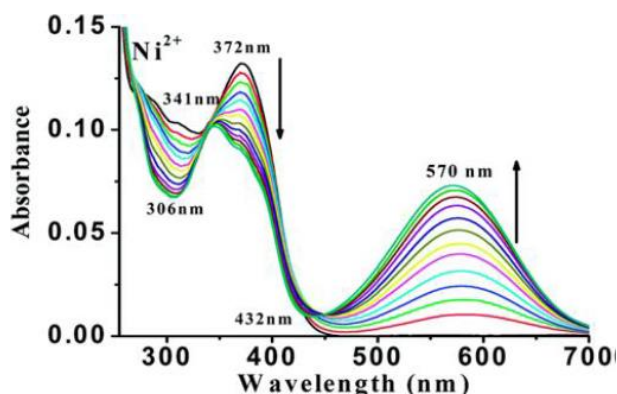
2.8.5 เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer)

เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และช่วงที่ตามองเห็นได้ (Visible, VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1100 นาโนเมตร ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร

หลักการทำงาน เมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่างได้



รูปที่ 2.23 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Owen, T., 2000)



รูปที่ 2.24 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย UV-VIS Spectrophotometer (Goswami, S., 2014)

2.8.6 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเครื่องวิเคราะห์โลหะหนัก (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAs)

หลักการทำงาน เมื่อสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวถูกดูดเข้าสู่เปลวไฟ ความร้อนจะทำให้ละอองของแก๊สผสมของเหลว (Gas-Liquid Aerosol) กลายเป็นละอองของแก๊สผสมของแข็ง (Solid-Gas Aerosol) กลายเป็นแก๊สและเกิดโมเลกุลของสารตัวอย่าง (MA) ตามลำดับ เมื่อโมเลกุลได้รับความร้อนที่เหมาะสม โมเลกุลจะแตกตัวเป็นอะตอมอิสระ ซึ่งในขั้นตอนนี้อาปถ่ายพลังงานแสง (Resonance Energy) จากแหล่งภายนอกที่มีความยาวคลื่นจำเพาะสำหรับอะตอมนั้น ๆ ผ่านกลุ่มอะตอมอิสระ พลังงานแสงนี้จะถูกดูดกลืนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนอะตอมอิสระดังสมการที่ 15

$$A = \log I_0/I_t = \epsilon cl \quad (15)$$

โดย A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

I_0 = ปริมาณแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่าง

I_t = ปริมาณแสงที่ผ่านออกมา

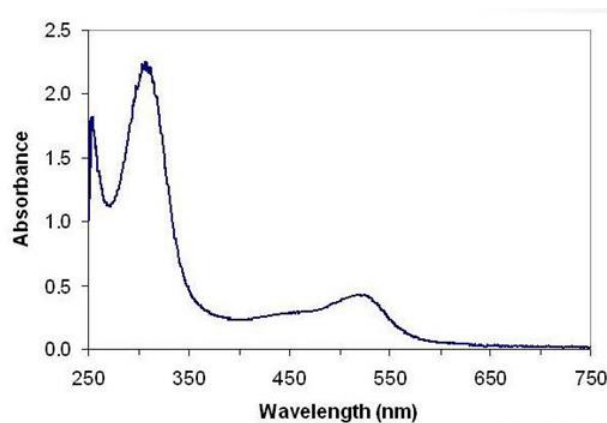
ϵ = เป็นสมบัติจำเพาะของสารที่ดูดกลืนและวัดที่ความยาวค่าหนึ่ง เรียกว่า molar absorptivity ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

c = ความเข้มข้นเป็น โมล/ลิตร หรือโมลาร์ (M)

l = ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง



รูปที่ 2.5 เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (Qualitest Inc, 2015)



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วย Atomic Absorption Spectrophotometer
(Chen, Z. และคณะ, 2011)

2.8.7 การวิเคราะห์ผิววัสดุเชิงเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือที่รู้จักกันในชื่อ เทคนิค XPS ใช้แสงในย่านของ soft x-ray เพื่อการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ เทคนิค XPS สามารถประยุกต์ใช้กับพื้นผิววัสดุหลากหลายชนิด เช่น โลหะ สารกึ่งตัวนำ เซรามิกส์ แก้ว ฟัน กระดุก ผ้า ฯลฯ



รูปที่ 2.7 เครื่อง X-ray Photoelectron Spectroscopy
(CNSI LAB MANAGEMENT SYSTEM, 2016)

หลักการทำงาน ทำโดยการฉายแสงที่มีค่าพลังงานหรือความยาวคลื่นค่าเดียว (Mono-Energetic) ที่โดยทั่วไปอยู่ในย่านของ UV ถึง X-ray ลงบนพื้นผิวของวัสดุหรือตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ หากแสงที่ฉายมีค่าพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy: BE) ของอิเล็กตรอนในอะตอมที่เป็น

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตั้งแต่ในอดีตจนถึงปัจจุบันได้มีงานวิจัยและบทความที่ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ ซึ่งขอยกตัวอย่างงานวิจัยที่มีความเกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

เอกรัตน์ วงษ์แก้ว. (2548) ทำการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Pt/CeO₂/Al₂O₃ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำ ได้กล่าวไว้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Pt/Al₂O₃ จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำค่อนข้างสูง (สูงกว่า 160 องศาเซลเซียส) และมีความเสถียร ซึ่งหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แสดงถึงการสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา เมื่อมีการนำมาใช้เป็นระยะเวลาอันยาวนาน ดังนั้นการที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง (น้อยกว่า 150 องศาเซลเซียส)

An, N. และคณะ (2014) ทำการศึกษาการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ เพื่อให้สามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุณหภูมิต่ำ ซึ่งได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยใช้วิธีการพอกพูนแบบคอลลอยด์ ซึ่งสภาวะทางเคมีและโครงสร้างของแพลทินัมขึ้นอยู่กับการรักษาอุณหภูมิ ซึ่งสามารถพอกพูนแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์โดยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่การออกซิเดชันแพลทินัมทำที่อุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวยึดและยับยั้งการเผาผลาญอนุภาคบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

Holton, O.T. & Stevenson, J.W. (2013) บทบาทของแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) โดยทั่วไปแพลทินัมถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง มีลักษณะที่สำคัญสี่ประการสำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง คือ 1.ค่ากัมมันตภาพ (Activity) ในการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องดูดซับตัวที่มีความแข็งแรงเพียงพอเพื่อที่จะทำลายพันธะเคมีแต่ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ พบว่าแพลทินัมมีค่ากัมมันตภาพสูงที่สุด ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน มีความรวดเร็วมากและใช้ปริมาณของแพลทินัมน้อยกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ 2.ค่าสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) การทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและลดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง พบว่าแพลทินัมเป็นโลหะที่มีค่าสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาใกล้เคียง 100 เปอร์เซ็นต์ที่สุดในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ 3.ความเสถียร (Stability) พบว่าแพลทินัมค่อนข้างมีความเสถียรในสภาพแวดล้อมของเซลล์เชื้อเพลิง มีศักยภาพสูง ค่าความเป็นกรด-ด่างและ 4.ความต้านทานต่อความเป็นพิษ (Poisoning Resistance) แพลทินัมเป็นโลหะที่ไวต่อความเป็นพิษ มีสองวิธีในการป้องกันคือ เอาสิ่งที่เป็นพิษออกจากระบบและการผสมแพลทินัมกับโลหะอื่นเพื่อลดความไวต่อการเป็นพิษ

Tengco, J.M.M. และคณะ (2016) ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน (Pt-Co/C) โดยใช้วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าทำการพอกพูนแพลทินัมลงบนโคบอลต์ที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเคลือบฝังแบบแห้ง (Charge enhanced dry impregnation) วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้ากระทำในอ่างสารละลายที่บรรจุเกลือโลหะแพลทินัม (PtCl₆²⁻), ไดมethylamine borane (Dimethylamine Borane, DMAB) เป็นตัวรีดิวซ์ และเอทิลีนไดเอมีน (Ethylenediamine, EN) เป็นสารเพิ่มความเสถียร ในอัตราส่วนของ H₂PtCl₆:DMAB:EN เป็น 1:5:4 และกระทำภายในเงื่อนไขที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง 10 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาศึกษาโดย STEM และ XRD พบขนาดอนุภาคประมาณ 1.6 นาโนเมตร จากการทดลองวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าพบว่าเปอร์เซ็นต์ของปริมาณแพลทินัมที่โหลดมีปริมาณสูง อนุภาคมีขนาดใหญ่ และมีสัณฐานวิทยาเป็นแบบ hollow-shell จากผล XEDS mapping ยืนยันว่าวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าทำให้เกิดโครงสร้างแบบ hollow-shell ของ

แพลทินัม-โคบอลต์ ผลการศึกษาในครั้งนี้พบว่ามีการกระจายตัวของแพลทินัมได้ดี การควบคุมกระบวนการจลนพลศาสตร์ของการพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้าทำให้การเตรียมโลหะคู่ แพลทินัม-โคบอลต์มีประสิทธิภาพที่ดี

Wongkaew, A. และคณะ (2016) ศึกษาวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้ากึ่งต่อเนื่องในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-Shell) โดยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้ากึ่งต่อเนื่องถูกพัฒนาสำหรับการเตรียมของตัวแปรและการควบคุมแพลทินัมที่อยู่บนแพลเลเดียม การพอกพูนของแพลทินัมกระทำในอ่างสารละลายที่บรรจุเกลือโลหะรีดิวซ์ (PtCl_6^{2-}), ตัวรีดิวซ์ (Hydrazine) และสารเพิ่มความคงตัว (Ethylenediamine) เพื่อหลีกเลี่ยงการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตของ PtCl_6^{2-} . ค่าความเป็นกรด-ด่างของอ่างถูกควบคุมไว้ที่ 9 ซึ่งมีค่าสูงกว่าค่า PZC ของตัวรองรับคาร์บอนเพื่อสร้างพื้นผิวคาร์บอนให้เป็นประจุลบ ในอ่างจะรักษาความเสถียรโดยการเติมเอทิลีนไดเอมีน (Ethylenediamine) และจำกัดความเข้มข้นของไฮดราซีน (N_2H_4) เพื่อป้องกันความร้อนของ PtCl_6^{2-} ในอ่าง น้ำลดลงไปอยู่ในรูปแบบ Pt^0 ความเข้มข้นของไฮดราซีนจะควบคุมโดยการป้อนสารละลายไฮดราซีนที่อัตราการป้อนต่างๆ โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาศึกษาโดย STEM และ EDS ความหนาของเปลือกแพลทินัม (Pt shell) ที่ค่าต่างๆกับแกนแพลเลเดียม ปริมาณแพลทินัมที่เติม 6.0, 11.7, 17.2, และ 22.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสอดคล้องกับเปลือกแพลทินัมแบบชั้นเดียวที่ 0.9, 1.7, 2.7, และ 3.4 บนแพลเลเดียม ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกประเมินความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (ORR) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนแบบคอร์-เชลล์ (core-shell Pd-Pt/C) มีความว่องไวมาก โดยเฉพาะตัวอย่างที่มีการพอกพูนแบบชั้นเดียวของแพลทินัมที่ 0.9 บนแพลเลเดียมกับมวลกัมมันตภาพ (Mass activity) 329 A/g Pt ถูกเปรียบเทียบกับ 183 A/g Pt สำหรับตัวอย่างแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน 50.5 wt% แบบเดิม ในทำนองเดียวกัน พื้นที่ผิวไฟฟ้าเคมี (ECSA) สำหรับตัวอย่างแพลทินัมเชลล์ (Pt shell) ทั้งหมด (72–211 $\text{m}^2\text{Pt/g Pt}$) มีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเดิม (58 $\text{m}^2\text{Pt/g Pt}$).

Xu, Y. & Lin, X. (2007) ได้ทำการศึกษาถึงขนาดของโลหะแพลทินัม พบว่า ขนาดของโลหะแพลทินัมจะมีผลต่อการกระจายตัวของตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งจะส่งผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาและถ้าหากโลหะแพลทินัมที่มีขนาดเล็กกว่า 10 นาโนเมตร จะทำให้โลหะแพลทินัมเกิดการกระจายตัวได้ดีทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ดีด้วยโดยปฏิกิริยาที่กล่าวถึง คือ เมธานอลออกซิเดชันและปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึง สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์ที่มีความจำเป็นในการทำงานวิจัย วิธีการทดลองการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มของแพลทินัม-โคบอลต์ บนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อใช้กับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และแผนการทดลอง

3.1 สารเคมี

1. โคบอลต์คลอไรด์ (Cobalt (II) chloride 6-hydrate)
สูตรเคมี: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
บริษัทผู้ผลิต: Sigma-Aldrich
2. ไดมethylamine borane (Dimethylamine borane, DMAB)
สูตรเคมี: $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}$
บริษัทผู้ผลิต: Ajax Finechem
3. คลอโรแพลทินิก เอซิด ไฮเดรต (Hexachloroplatinic acid hydrate)
สูตรเคมี: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
บริษัทผู้ผลิต: Sigma-Aldrich
4. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid)
สูตรเคมี: HCl
บริษัทผู้ผลิต: ANAPURE
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide)
สูตรเคมี: NaOH
บริษัทผู้ผลิต: QReC
6. โซเดียมซิเตรท (Sodium dihydrogen citrate)
สูตรเคมี: $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
บริษัทผู้ผลิต: Sigma-Aldrich
7. Platinum standard for ICP or AAs
สูตรเคมี: 1000 mg/L Pt in hydrochloric acid
บริษัทผู้ผลิต: Merck
8. Cobalt standard for ICP or AAs
สูตรเคมี: 1000 mg/L Co in nitric acid
บริษัทผู้ผลิต: Merck
9. น้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized water)
10. คาร์บอน (Conductive carbon, XC-72)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. กระบอกตวง
3. ปิเปต
4. ขาตั้งและที่จับยึด
5. ตะแกรงร่อน
6. เตาอบ
7. เตาเผา
8. ชุดเครื่องกรอง
9. เครื่องชั่ง 3 ตำแหน่ง
10. เครื่อง pH Meter
11. เครื่องกวนแบบแม่เหล็กและความร้อน (Magnetic Stirrer)
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)
13. เครื่อง X-ray Diffraction (XRD)
14. เครื่อง X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)
15. เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer
16. เครื่อง Atomic absorption spectroscopy (AAs)

3.3 วิธีการทดลอง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-Shell) จะใช้วิธีการเตรียมแตกต่างกัน 2 วิธี ได้แก่ การเตรียมโลหะแกนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงและการเตรียมโลหะที่เปลือกหุ้มใช้วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่อไป รายละเอียดของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะโคบอลต์เป็นโลหะแกนกลาง ด้วยวิธีการแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรง

1. หาค่าความเป็นกรด ต่างตำแหน่งพื้นผิวคาร์บอนมีประจุเป็นศูนย์ ทำได้ด้วยการเตรียมน้ำดีไอออนในซีให้มีความเป็นกรด ต่าง ที่ 1-13 จำนวน 40 ลบ.ซม. บรรจุในขวดพลาสติกขนาด 100 ลบ.ซม. จำนวน 13 ขวด พร้อมติดป้ายค่าความเป็นกรด ต่างข้างขวด
2. วัดค่าความเป็นกรด ต่าง ทั้ง 13 ค่า บันทึกเป็น ค่าความเป็นกรด ต่างเริ่มต้น (pH_{int})
3. เติมผงคาร์บอนลงในน้ำดีไอออนไนซ์ทั้ง 13 ขวด ขวดละ 2 กรัม
2. นำไปเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. ตั้งทิ้งไว้ให้คาร์บอนตกตะกอน แล้วจึงวัดค่าความเป็นกรด ต่างของน้ำแต่ละขวด บันทึกเป็นค่าความเป็นกรด ต่างสุดท้าย (pH_{final})

4. นำค่าความเป็นกรด ต่างเริ่มต้น และสุดท้ายไปพล็อตกราฟ โดยให้ค่าความเป็นกรด ต่างเริ่มต้น เป็นแกนนอน และค่าความเป็นกรด ต่าง สุดท้ายเป็นแกนตั้ง ตำแหน่งค่าความเป็นกรด ต่าง สุดท้ายคงที่คือค่า PZC
5. เมื่อได้ค่า PZC แล้ว จะหา ค่า **maximum uptake** ของสารละลายโคบอลต์
6. เมื่อทราบค่าความเป็นกรด ต่างที่ทำให้เกิดการดูดซับของโคบอลต์บนคาร์บอนในปริมาณมากที่สุด จะเลือกใช้สภาวะนี้ในการเตรียม Co/C-XC72
7. Co/C-XC72 ที่เตรียมได้จะนำไปอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
8. นำสารที่ได้ไปรีดิวซ์กับก๊าซผสมโดยมีองค์ประกอบของก๊าซผสมดังนี้ ก๊าซไฮโดรเจน ร้อยละ 30 และ ก๊าซฮีเลียมร้อยละ 70 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแกนกลางโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะแพลทินัมเป็นโลหะเปลือกหุ้มด้วยวิธีการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้าถูกออกแบบสำหรับพอกพูนโลหะตัวที่สองลงบนตัวโลหะแกนกลางเพียงเท่านั้น ความเข้มข้นพื้นผิวของโลหะเปลือกหุ้มถูกกำหนดโดยการดูดซับทางเคมีโดยใช้การไทเทรตด้วยออกซิเจน-ไฮโดรเจน ผลของการไทเทรตจะทำให้ทราบปริมาณพื้นผิวรวมของโลหะตัวแรกซึ่งจะใช้ในการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นโลหะตัวที่สองที่เป็นเปลือกหุ้มต่อไป ก่อนทำการทดลองจะต้องทดสอบความเสถียรของสารรีดิวซ์ โดยสารรีดิวซ์ไม่ควรจะรีดิวซ์สารละลายโลหะตัวที่สอง ที่สภาวะนี้ถือว่าตัวรีดิวซ์มีความเสถียรต่อสารละลายโลหะตั้งต้น และทำการทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงของสารละลายโลหะตัวที่สองกับตัวรองรับ โดยสารละลายโลหะตัวที่สองต้องไม่เกิดการดูดซับลงไปอยู่บนตัวรองรับ ดังนั้น ขั้นตอนการทำการทดลองเป็นดังนี้

- การทดสอบความเสถียรของสารตั้งต้นแพลทินัมในสารรีดิวซ์
 1. นำสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกที่ทราบความเข้มข้นปริมาตร 150 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร
 2. ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้ได้ค่าประมาณ 10 และควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างให้คงที่
 3. ทำการควบคุมอุณหภูมิในการทดลองที่ 27 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิห้อง)
 4. เติม DMAB ในอัตราส่วนเชิงโมลของ DMAB ต่อกรดคลอโรแพลทินิก คิดเป็น 5 ต่อ 1 โดยโมล (Molar ratio) พร้อมกวนสารละลายอย่างรวดเร็วตลอดเวลา
 5. ตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายในบีกเกอร์ก่อนเติม DMAB โดยค่าที่ได้นี้จะมีความเข้มข้นของแพลทินัมเริ่มต้น
 6. หลังจากเติม DMAB วัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายตลอดเวลา และ ต้องปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้ได้คงที่ที่ประมาณ 10
 7. เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลา 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 และ 60 นาที เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะในสารละลาย
- การทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกกับตัวรองรับคาร์บอน XC-72

1. นำสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกที่ทราบความเข้มข้นปริมาตร 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในปิกรอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร
 2. ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้ได้ค่าประมาณ 10 และควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างให้คงที่
 3. ทำการควบคุมอุณหภูมิในการทดลองที่อุณหภูมิห้อง และกวนสารละลายอย่างรวดเร็วตลอดเวลา
 4. ตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก โดยค่าที่ได้นี้จะมีความเข้มข้นเริ่มต้น กวนสารละลายตลอดเวลา
 5. เติมตัวรองรับคาร์บอนลงไปในสารละลาย กวนสารละลายตลอดเวลา
 6. เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลา 0, 10, 20, 30, 45 และ 60 นาที โดยสารละลายตัวอย่างที่เก็บได้ต้องนำมากรองผ่านตัวกรองขนาด 0.45 ไมโครเมตร แล้วนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง
- การพอกพูนโลหะแพลทินัมบนโลหะโคบอลต์ที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
 1. นำสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกที่ทราบความเข้มข้นในปริมาตร 150 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ลงในปิกรอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร
 2. ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้ได้ค่าประมาณ 10 และควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างให้คงที่
 3. เติม DMAB โดยปริมาณ DMAB ที่ใช้ต่อปริมาณสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกคิดเป็น 5 ต่อ 1 โดยโมล ที่ปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนสารละลายอย่างรวดเร็วตลอดเวลา
 4. ตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายในปิกรอร์ โดยค่าที่ได้นี้จะมีความเข้มข้นและวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง โดยต้องปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้ได้ประมาณ 10
 5. เติมตัวรองรับลงไปในสารละลาย กวนสารละลายตลอดเวลา
 6. เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลา 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 และ 60 นาที โดยสารละลายตัวอย่างที่เก็บได้ต้องนำมากรองผ่านตัวกรองขนาด 0.45 ไมโครเมตร แล้วนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะในสารละลาย
 7. เมื่อครบ 60 นาทีให้หยุดกวนสาร นำสารละลายที่ได้ไปกรองเพื่อเอาของแข็ง
 8. ล้างของแข็งให้สะอาดด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ปริมาณ 2 ลิตร
 9. นำของแข็งที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
 10. นำสารที่ได้ไปรีดิวซ์กับก๊าซผสมโดยมีองค์ประกอบของก๊าซผสมดังนี้ ก๊าซไฮโดรเจน ร้อยละ 30 และ ก๊าซฮีเลียมร้อยละ 70 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มที่มีโลหะแพลทินัมเป็นโลหะเปลือกหุ้มโลหะและโลหะโคบอลต์เป็นโลหะแกนกลางบนตัวรองรับคาร์บอน

3.4 การวิเคราะห์ผล

3.4.1 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะแพลทินัมที่ดูดซับบนโลหะโคบอลต์ที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน

การวิเคราะห์ปริมาณโลหะแพลทินัมที่ดูดซับบนโลหะนิกเกิล สามารถวิเคราะห์ได้จากกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) โดยกราฟมาตรฐานเตรียมโดยการนำสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกที่ความ

เข้มข้น 40, 80, 120, 160, 200, และ 240 มิลลิกรัมต่อลิตร และเลือกช่วงความยาวคลื่นที่ 200 ถึง 600 นาโนเมตร ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง เลือกค่าความยาวคลื่นที่ให้ค่าความเข้มการดูดกลืนแสง (Intensity) สูงสุด บันทึกความเข้มการดูดกลืนแสงที่ได้ นำไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก โดยให้แกนตั้งเป็นค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกและแกนนอนเป็นค่าความเข้มการดูดกลืนแสง ในการหาความสัมพันธ์เชิงเส้นการยืนยันว่ากราฟมาตรฐานดังกล่าวมีความถูกต้อง น่าเชื่อถือสามารถยืนยันได้จากค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ไม่น้อยกว่า 0.97 หลังจากได้ค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก สามารถนำไปคำนวณหาค่าความเข้มข้นของแพลทินัมและคำนวณหาปริมาณโลหะแพลทินัมที่ดูดซับบนโลหะโคบอลต์ที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน

3.4.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับสามารถวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดซับก๊าซด้วยเครื่อง บีอีที ในการทดสอบด้วยเครื่อง บีอีที ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่างจำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง โดยก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์เพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศเพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่นและจุ่มเซลล์ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์อยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ โดยแก๊สไนโตรเจนจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกครั้ง และแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ไม่ลดลง ($P/P_0 \cong 1$) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน

3.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดขนาดผลึกโดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ โดยใช้คอปเปอร์ (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปกระทบชิ้นงานโดยรังสีเอ็กซ์จะเลี้ยวเบนไปตามช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกและจะถูกบันทึกค่า เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในตัวอย่างและสามารถศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้

3.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง Transmission Electron Microscope นี้จะเป็นภาพ 2 มิติ โดยที่วัตถุที่มีค่าเลขอะตอม (Atomic number) มากนั้น ภาพที่ได้จะเห็นเป็นสีดำ ส่วนวัตถุที่มีค่าเลขอะตอมน้อย ภาพที่เห็นจะเป็นสีขาว ดังนั้นเครื่อง Transmission Electron Microscope จึงถูกนำมาใช้ศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น เพื่อศึกษาภาพการกระจายตัวของตัวอย่าง

3.5 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบ core-shell จะถูกทำให้อยู่ในรูป ink ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10 มิลลิกรัม ในสารละลายที่ประกอบไปด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ ไอโซโพรพานอล และ สารละลาย nafion เพื่อใช้เป็นตัว binding นำไป sonicate ประมาณ 50 นาที จากนั้น deposit ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C 20 ไมโครกรัมเป็นฟิล์มบางบน Rotating Disc Electrode และนำไปทดสอบ ORR ด้วย linear sweep voltammograms ที่ความเร็วรอบ 1600 รอบต่อนาที อัตราการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลาย HClO₄ ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร สารละลายถูกทำให้ saturate ด้วยออกซิเจน

3.6 แผนการทดลอง

ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง

ตัวแปรอิสระ	ตัวแปรควบคุม
<ul style="list-style-type: none"> ปัจจัยที่ส่งผลต่อแรงดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง 	<ul style="list-style-type: none"> ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ปริมาณของสารละลายโลหะ ปริมาณของรูพรุนทั้งหมดในตัวรองรับ
การพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า <ul style="list-style-type: none"> สัดส่วนของการปกคลุมโลหะแพลทินัมบนโลหะโคบอลต์ ที่ความหนา 0.75, 1.0, 1.5 และ 2.0 ไมโนเลเยอร์ 	<ul style="list-style-type: none"> ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แกน 5%Co/C ตัวรองรับ Carbon XC72 ค่าความเป็นกรด-ด่างที่ 10 อุณหภูมิในการเตรียมที่ 27 องศาเซลเซียส
ประเมินความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่คือ 20%Pt/C (E-Tek)	<ul style="list-style-type: none"> ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แกน 5%Co/C สารละลายกรด HClO₄ 0.1 M Glassy carbon electrode อุณหภูมิห้อง
ทดสอบ durability ของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ 7200 cycles	<ul style="list-style-type: none"> ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แกน 5%Co/C สารละลายกรด HClO₄ 0.1 M Glassy carbon electrode อุณหภูมิห้อง

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

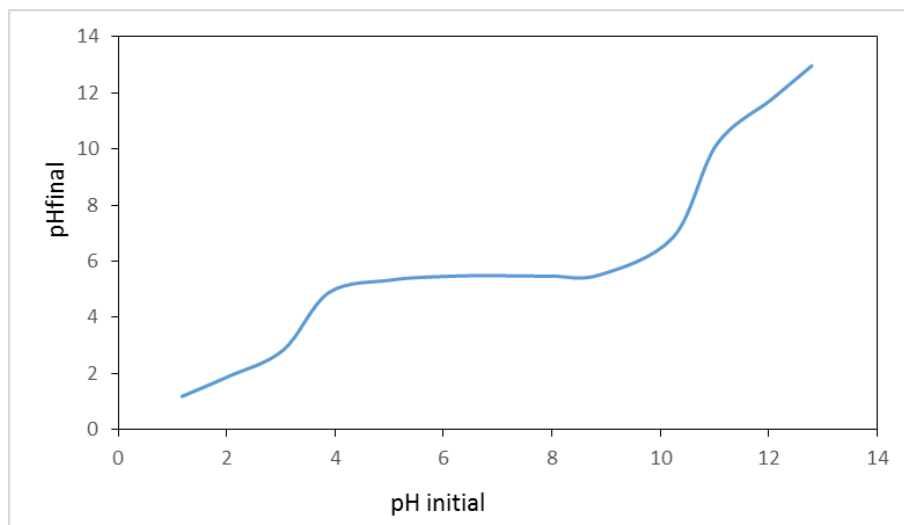
บทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง การดำเนินงานวิจัยในปีที่ 1 เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน XC-72 ด้วยวิธีการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์ โครงสร้างแกนกลาง เปลือกหุ้มบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมแพลทินัมลงบนโคบอลต์โดยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า และการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มจะใช้ 2 เทคนิคในการเตรียม คือ การเตรียมโลหะแกนกลางจะใช้วิธีการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง (SEA) โดยใช้สารละลายโลหะโคบอลต์ดูดซับลงบนตัวรองรับคาร์บอน ส่วนการเตรียมโลหะที่เปลือกหุ้มจะใช้วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า โดยใช้โลหะแพลทินัมดูดซับลงบนโลหะโคบอลต์ที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน รายละเอียดในแต่ละหัวข้อแสดงดังต่อไปนี้

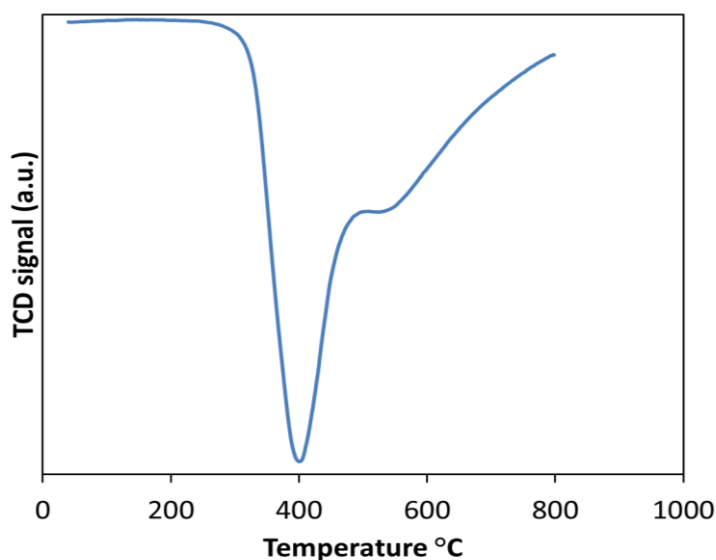
4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนจะถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง โดยเบื้องต้นต้องทราบค่า PZC ของตัวรองรับคาร์บอน เพื่อเลือกสภาวะในการเตรียมที่เหมาะสม ผลการทดลองเพื่อหาค่า PZC ด้วยวิธี pH drift แสดงดังรูปที่ 4.1



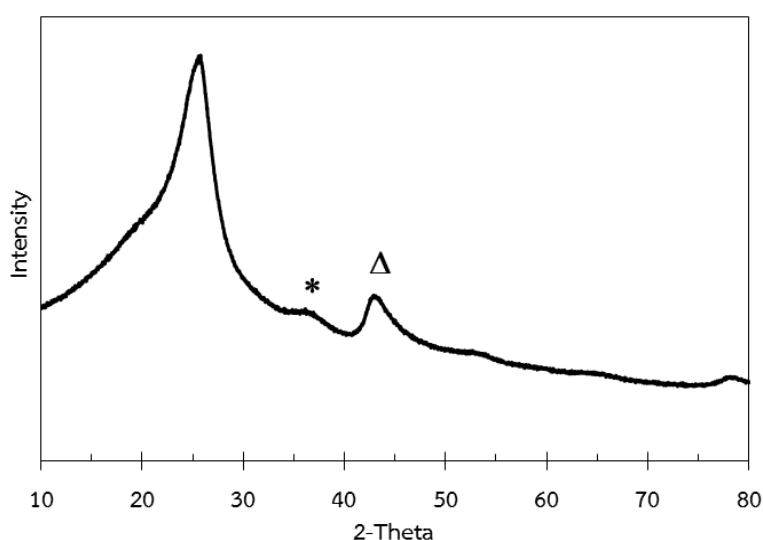
รูปที่ 4.1 pH drift of XC-72

รูปที่ 4.1 พบว่าค่า PZC ของคาร์บอนอยู่ที่ค่าความเป็นกรด ต่าง ประมาณ 5.5 เมื่อทราบค่า PZC สามารถเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการโหลด Co ลงบนผงคาร์บอนได้ โดยถ้าเลือกสภาวะกรดคือค่าความเป็นกรด ต่างของสารละลาย ต่ำกว่า PZC ของคาร์บอน ที่สภาวะนี้พื้นผิวจะแสดงความเป็นบวกจากโปรตอน สารตั้งต้นโคบอลต์ที่เลือกใช้ เมื่อละลายน้ำแล้วจะต้องให้ประจุลบ จึงจะเกิดการดูดซับลงบนตัวรองรับ ในขณะที่การเลือกสภาวะที่ค่าความเป็นกรด ต่างของสารละลายสูงกว่าค่า PZC พื้นผิวของตัวรองรับจะแสดงความเป็นลบจากการขาดโปรตอน ดังนั้นควรเลือกสารตั้งต้นโคบอลต์ที่ละลายน้ำแล้วให้ประจุบวก โคบอลต์ไอออนจึงเกิดการดูดซับบนผิวคาร์บอน ทั้งนี้ข้อจำกัดคือสารตั้งต้นโคบอลต์ที่ละลายน้ำ ในการทดลองนี้เลือกโคบอลต์คลอไรด์ ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีชมพู โคบอลต์จะอยู่ในรูปไอออน Co^{2+} ซึ่งมีประจุบวก ในการหาปริมาณการดูดซับสูงสุดพบว่าที่สภาวะศึกษาให้ค่าการดูดซับโคบอลต์ไอออนสูงสุดที่ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก จึงได้ทำ sequential SEA เพื่อเพิ่มปริมาณดูดซับโคบอลต์บนคาร์บอนและสามารถเพิ่มค่าการดูดซับโคบอลต์ได้ถึงร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก ตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งสองถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและขนาดผลึกด้วยเทคนิค TPR และ เครื่อง X-ray diffraction แสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.3



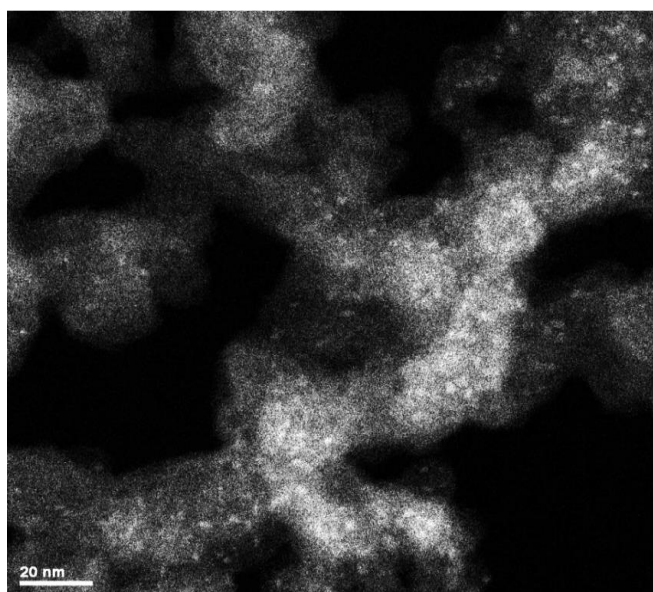
รูปที่ 4.2 Temperature programmed reduction (TPR) profile ของ 5%Co/C

รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Temperature programmed reduction ในการทดลองนี้จะใช้ก๊าซผสมประกอบด้วยไฮโดรเจนร้อยละ 10 โดยปริมาตร และอาร์กอนร้อยละ 90 โดยปริมาตร ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนคาร์บอนที่ผ่านการอบที่ 110 องศาเซลเซียส บันทึกค่าสัญญาณจาก TCD เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สัญญาณ TCD มีค่าลดลง แสดงว่ามีการใช้ก๊าซไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะทำให้ได้ น้ำ และโคบอลต์ออกไซด์จะเปลี่ยนโลหะโคบอลต์ (Yang et.al., 2011)



รูปที่ 4.3 XRD pattern ของ 5%Co/C

รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของ 5%Co/C พบว่าเห็นพีคที่ตำแหน่ง 2-theta เท่ากับเท่ากับ 36.9 องศา ซึ่งตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของ Co_3O_4 (ตำแหน่งที่ความเข้มสัญญาณสูงสุด) และที่ตำแหน่ง 44.2 องศา ซึ่งตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของ Co (ตำแหน่งที่ความเข้มสัญญาณสูงสุด) โดยสามารถคำนวณขนาดพีคด้วยสมการ Sherrer เพื่อประมาณขนาดผลึกเฉลี่ยของ Co พบว่าขนาดประมาณ 1.6 นาโนเมตร ผลการทดลองนี้ถูกยืนยันจาก STEM แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 STEM images of 5%Co/C

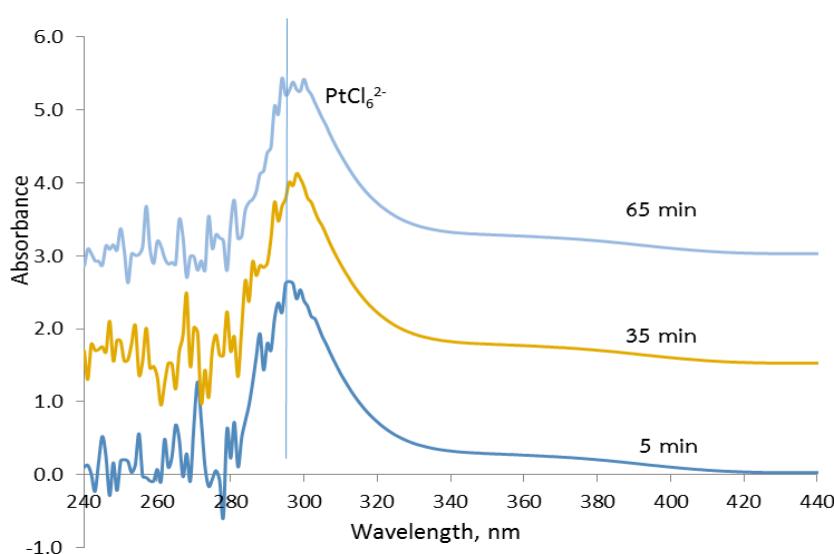
รูปที่ 4.4 จุดขาวเล็กๆ มีการกระจายตัวไปทั่ว และมีขนาดใกล้เคียงกันคือรูปของ Co ซึ่งเมื่อประมาณขนาดผลึก พบว่ามีขนาดใกล้เคียงกับค่าที่ประมาณจาก XRD

4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนถูกเตรียมโดยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า เป็นวิธีการพอกพูนโลหะแพลทินัมลงบนตัวโลหะโคบอลต์ โดยให้เกิดลักษณะที่โลหะโคบอลต์เป็นแกนกลางถูกพอกพูนด้วยโลหะแพลทินัมที่เป็นเหมือนเปลือกหุ้ม วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าการเลือกสารตั้งต้นของโลหะและสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมมีความสำคัญมาก เพราะการดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นแบบอัตโนมัติ โลหะที่ต้องการนำมาพอกพูนควรมีความเสถียร ละลายน้ำได้ดีและรีดิวซ์ได้ง่าย สารรีดิวซ์ต้องมีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี มีความรุนแรงที่เหมาะสมต่อโลหะที่นำมาพอกพูน ก่อนการทำการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้าต้องทำการทดสอบ 2 ขั้นตอนได้แก่ ความเสถียรสารละลายโลหะตั้งต้นในสารรีดิวซ์ภายใต้สภาวะที่ใช้ในการพอกพูนแพลทินัมลงบนโคบอลต์ ในการทดลองนี้สารรีดิวซ์ที่เลือกใช้คือ ไดเมทิลเอมีนโบเรน (DMAB) โดยไดเมทิลเอมีนโบเรนต้องไม่รีดิวซ์สารละลายกรดคลอโรแพลทินิก และต้องทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกกับตัวรองรับคาร์บอน สารละลายกรดคลอโรแพลทินิกต้องไม่เกิดการดูดซับลงบนตัวรองรับคาร์บอน การทำการทดลองในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระทำภายในปีเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ทำการควบคุมอุณหภูมิในการทดลองอยู่ที่ 27 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-ต่าง

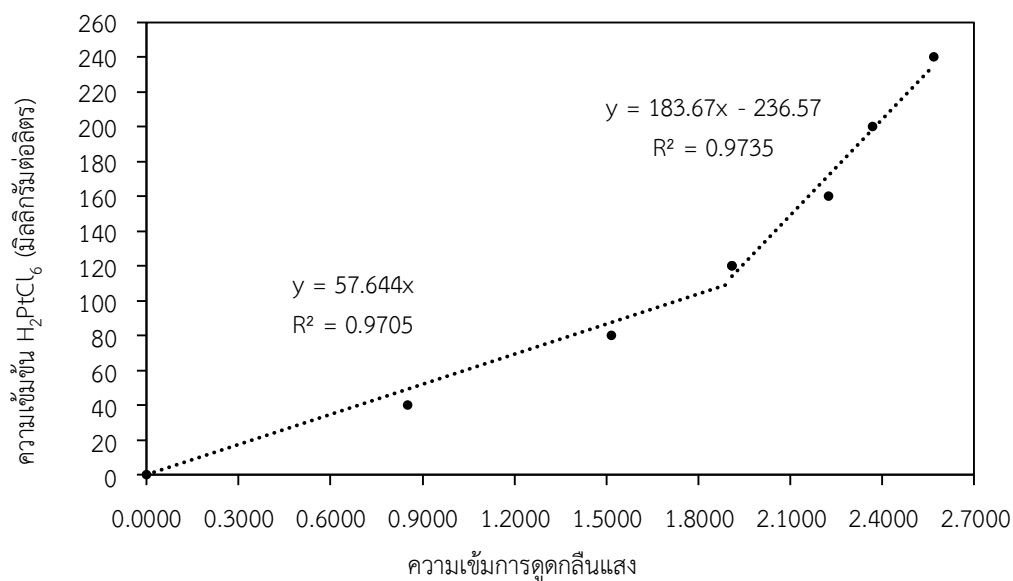
ที่ 10 และมีการกวนสารตลอดเวลา ภายในบีกเกอร์ประกอบด้วยสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก (H_2PtCl_6) เป็นสารตั้งต้นของโลหะแพลทินัม, ไดมethylเอมีนโบเรน เป็นสารรีดิวซ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน ปริมาณไดเมธิลเอมีนโบเรนที่ใช้ต่อปริมาณกรดคลอโรแพลทินิกคิดเป็น 5 ต่อ 1 โดยโมล โดยที่ค่าความเป็นกรด-ด่างที่ 10 สารละลายกรดคลอโรแพลทินิก (H_2PtCl_6) จะแตกตัวเป็นเกลือโลหะแพลทินัม (PtCl_6^{2-}) และไดเมธิลเอมีนโบเรนจะมีความเสถียรมากที่ความเป็นกรด-ด่างที่ 10 อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส (Ohno, I., 1991) ปริมาตรทั้งหมดที่ใช้อยู่ที่ 200 มิลลิลิตร ในการทดลองจะทำการศึกษาสัดส่วนของการปกคลุมโลหะแพลทินัมบนโลหะคบอลต์ ที่ความหนา 0.75, 1.0, 1.5, และ 2.0 ไมโนเลเยอร์ ในการทดลองจะทำการเก็บตัวอย่างสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกที่เวลา 0, 5, 10, 15, 20, 30 และ 40 นาที การเก็บตัวอย่างจะนำมากรองผ่านไซริงค์ฟิลเตอร์ขนาด 0.45 ไมโครเมตร แล้วนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายโดยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) ระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูนทั้งหมดคือ 40 นาที หลังเสร็จสิ้นการพอกพูน สารละลายถูกกรองผ่านตัวกรองขนาด 0.45 ไมโครเมตรเพื่อเอาของแข็ง และนำของแข็งล้างด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ปริมาณ 2 ลิตร เพื่อกำจัดไอออนและเกลือที่ไม่ต้องการออก นำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วนำไปรีดิวซ์ด้วยก๊าซผสมที่ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 30 และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 70 โดยปริมาตร ที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-คบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน

การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกจะใช้ค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer เนื่องจาก PtCl_6^{2-} ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 294 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.5

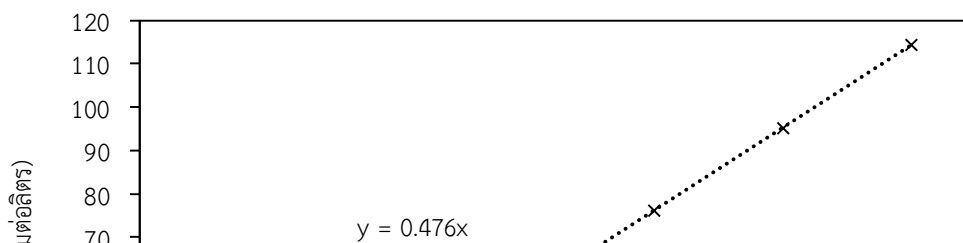


รูปที่ 4.5 UV-vis spectrum ของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 200 ppm

รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายคลอโรแพลตินิกที่ความเข้มข้น 200 ppm โดยได้ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายที่ 10 (เป็นสภาวะที่ใช้ในการพอกพูนแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้า) และอุณหภูมิห้อง วิเคราะห์สเปกตรัมของสารละลายที่เวลา 5, 35 และ 65 นาที พบว่าเส้นสเปกตรัมไม่มีการเปลี่ยนแปลงทั้งความเข้ม และตำแหน่งความยาวคลื่นที่ให้ค่าความเข้มการดูดกลืนแสงสูงสุด แสดงว่าสารละลายคลอโรแพลตินิกมีความเสถียรในสภาวะต่าง และสามารถใช้ UV-vis spectrophotometer ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นได้ โดยเมื่อสังเกตเส้นสเปกตรัมจะพบพีคสูงสุดความยาวคลื่นประมาณ 294 นาโนเมตร และจะพบพีคที่มีลักษณะเนินกว้าง ค่าความเข้มการดูดกลืนแสงต่ำ ซึ่งพีคแรกเป็น charge transfer $PtCl_6^{2-}$ และพีคที่สองเป็น d-d orbital of transition complex (Henglein et.al., 1995) ดังนั้นจะใช้ความเข้มการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 294 นาโนเมตร (λ_{max}) ในการทำกราฟสอบเทียบเพื่อหาความเข้มข้นของ $PtCl_6^{2-}$ ใน ED bath และเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นที่ได้กับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AA กราฟสอบเทียบความเข้มข้นสารละลาย $PtCl_6^{2-}$ กับความเข้มการดูดกลืนแสงแสดงดังรูปที่ 4.6 และกราฟสอบเทียบความเข้มข้น Pt กับเข้มข้นสารละลาย $PtCl_6^{2-}$ แสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 calibration curve from UV-vis spectrophotometer



รูปที่ 4.7 calibration curve from AA

รูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าค่าความเข้มข้นการดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายกรดคลอโรแพลตินิกมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นซึ่งสังเกตได้จากเส้นกราฟที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยการแบ่งเส้นกราฟออกเป็น 2 ช่วงเพื่อให้กราฟมาตรฐานมีความถูกต้อง น่าเชื่อถือ ยืนยันได้จากค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ที่มีค่าไม่น้อยกว่า 0.97 กราฟมาตรฐานจะบอกถึงปริมาณความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลตินิกเพื่อจะนำไปหาค่าความเข้มข้นของโลหะแพลทินัมในสารละลายกรดคลอโรแพลตินิก โดยจะใช้กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลาย $PtCl_6^{2-}$ ด้วยเครื่อง AA กราฟมาตรฐานแสดงดังรูปที่ 4.7 กราฟมาตรฐานของสารละลายกรดคลอโรแพลตินิก (UV-vis) จะใช้ควบคู่กับกราฟมาตรฐานของสารละลายโลหะแพลทินัมในสารละลายกรดคลอโรแพลตินิก (AA) เพื่อใช้ในการคำนวณหาปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนลงบนโลหะโคบอลต์ที่เวลาต่างๆ

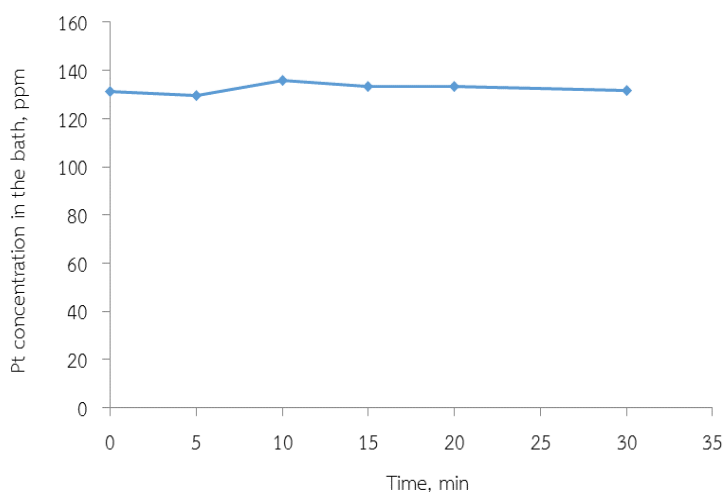
ตามที่ได้กล่าวมาข้างต้น ก่อนที่จะดำเนินการพอกพูนแพลทินัมลงบนโคบอลต์ ต้องทดสอบ 2 รายการ ได้แก่ ความเสถียรของสารตั้งต้นโลหะในสารรีดิวซ์ และการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงของสารละลายคลอโรแพลตินิกบนคาร์บอน โดยสารตั้งต้นต้องเสถียรในสารรีดิวซ์และ สารตั้งต้นต้องไม่ดูดซับบนตัวรองรับคาร์บอน รายละเอียดแสดงดังนี้

- การทดสอบความเสถียรของสารละลายคลอโรแพลตินิกในสารรีดิวซ์

การทดสอบความเสถียรของสารละลายคลอโรแพลตินิกในไดเมทิลเอมีนโบเรน จะดำเนินการภายใต้สภาวะดังนี้ ความเข้มข้นสารละลายคลอโรแพลตินิกครั้งที่ 300 ppm, สัดส่วนเชิงโมลของคลอโรแพลตินิกแอนไอออนต่อไดเมทิลเอมีนโบเรนเป็น 1:5 นั่นคือจะใช้สารรีดิวซ์ในปริมาณมากเกินไป, ค่าความเป็นกรดต่างของสารละลาย 10 โดยเมื่อปรับค่าความเป็นกรด ต่างของสารละลายคลอโรแพลตินิกประมาณ 10 แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง และบันทึกค่าไว้เป็นที่เวลาเริ่มต้น ($t=0$ นาที) จากนั้นเติมไดเมทิลเอมีนโบเรน พร้อมจับเวลา กวนสารละลายอย่างรวดเร็ว จากการทดลองพบว่า เมื่อเติมไดเมทิลเอมีนโบเรนลงไปในสารละลายคลอโรแพลตินิก (สีเหลืองอ่อนใส) ค่าความเป็นกรด ต่างของสารละลายลดลงอย่างรวดเร็ว และเกิดอนุภาค

ขนาดเล็กสีดำ ขณะที่สีเหลืองของสารละลายจางลง แสดงว่าสารละลายคลอโรแพลทินิกไม่เสถียรเมื่อมีไดเมธิลเอมีนโบเรน

การปรับเติมไดเมธิลเอมีนโบเรนอย่างช้าอาจทำให้สารละลายคลอโรแพลทินิกเสถียรได้เพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ด้วย การเติมไดเมธิลเอมีนโบเรน อย่างรวดเร็ว (Batch) ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วด้วย วิธีการลดความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ทำได้โดยการเติมอย่างช้าๆ ดังนั้นจะใช้วิธีการเตรียมไดเมธิลเอมีนโบเรนในรูปสารละลายและเติมลงในสารละลายคลอโรแพลทินิกอย่างช้าๆ โดยควบคุมอัตราการเติมที่ 1.67 มิลลิลิตรต่ออนาที เป็นเวลา 30 นาที ผลการทดลองพบว่าการเติมไดเมธิลเอมีนโบเรนอย่างช้าๆ ส่งผลให้สารละลายคลอโรแพลทินิกมีความเสถียรเพิ่มขึ้น แต่ยังคงสังเกตเห็นอนุภาคสีดำของโลหะแพลทินัมเกิดขึ้น ดังนั้นจึงเลือกเติมสารปรับความเสถียร ในการทดลองนี้คือโซเดียมซิติเรท โดยใช้ในสัดส่วนโดยโมล PtCl_6^{2-} ต่อโซเดียมซิติเรทเป็น 1:5 ผลการทดสอบความเสถียรแสดงดังรูปที่ 4.8



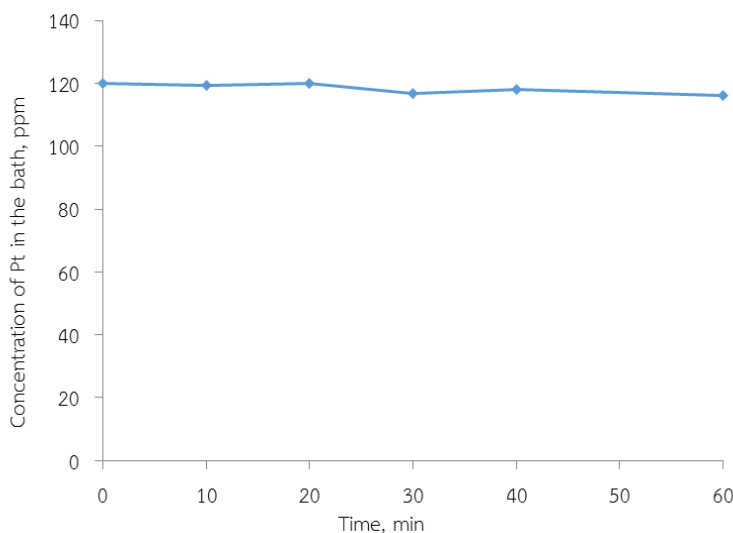
รูปที่ 4.8 ความเข้มข้นของแพลทินัมเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทดสอบความเสถียร

รูปที่ 4.8 เป็นการพล็อตระหว่างความเข้มข้นของแพลทินัมใน ED bath (แกนตั้ง)กับเวลาในการทดลอง (แกนนอน) จะเห็นว่าความเข้มข้นของแพลทินัมไม่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลา 35 นาที โดยในการทดลองนี้ใช้สัดส่วนโดยโมลไดเมธิลเอมีนโบเรนต่อโซเดียมซิติเรทต่อคลอโรแพลทินิกแอนไอออน เป็น 5:5:1 โดยเติมไดเมธิลเอมีนโบเรนในรูปสารละลายลงใน ED bath ด้วยอัตราเร็ว 1.67 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที ค่าความเป็นกรด ต่างของ ED bath เท่ากับ 10 และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าในสภาวะที่กำหนดนี้สารละลายคลอโรแพลทินิกมีความเสถียรต่อไดเมธิลเอมีนโบเรน

- การทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกกับคาร์บอน

การทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกกับคาร์บอน จะดำเนินการภายใต้สภาวะดังนี้ ความเข้มข้นสารละลายคลอโรแพลทินิกคงที่ที่ 300 ppm, สัดส่วนเชิงโมลของคลอโรแพลทินิกแอนไอออนต่อโซเดียมซิติเรทเป็น 1:5 นั่นคือจะใช้สารปรับความเสถียรในการทดสอบด้วย เนื่องจากการเติมสารปรับความเสถียรอาจส่งผลกระทบต่อแรงดึงดูดที่ผิว, ค่าความเป็นกรด ต่างของสารละลาย 10 โดยเมื่อเตรียมสารละลายคลอโรแพลทินิกความเข้มข้น 300 ppm แล้วจะเติมโซเดียมซิติเรทลงไปพร้อม

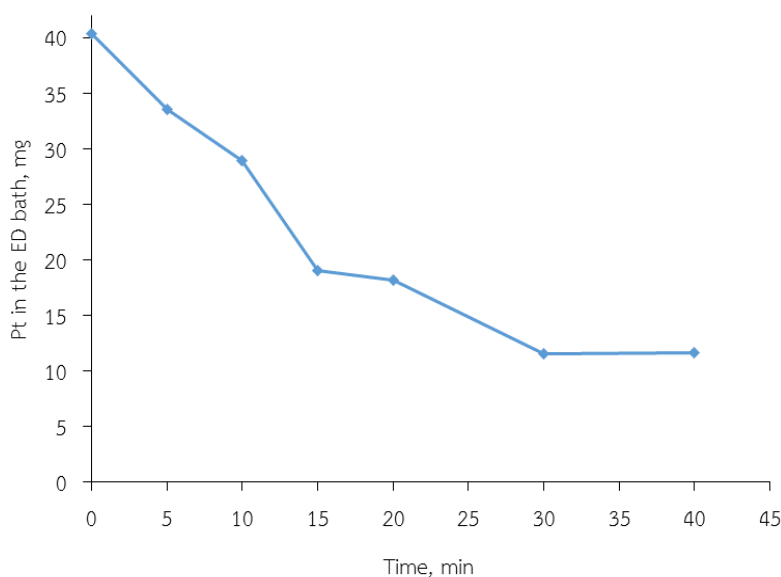
กวนสารละลาย ตามด้วยการปรับค่าความเป็นกรด ต่างของสารละลายที่ได้ประมาณ 10 แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง และบันทึกค่าไว้เป็นที่เวลาเริ่มต้น ($t=0$ นาที) จึงเติมตัวรองรับคาร์บอน XC72 จำนวน 0.2 กรัมลงไป ในสารละลายพร้อมจับเวลา ดูดสารละลายออกจาก Bath ทุก 10 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นแพลทินัมในสารละลาย ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความเข้มข้นของแพลทินัมเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทดสอบแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแกร่ง

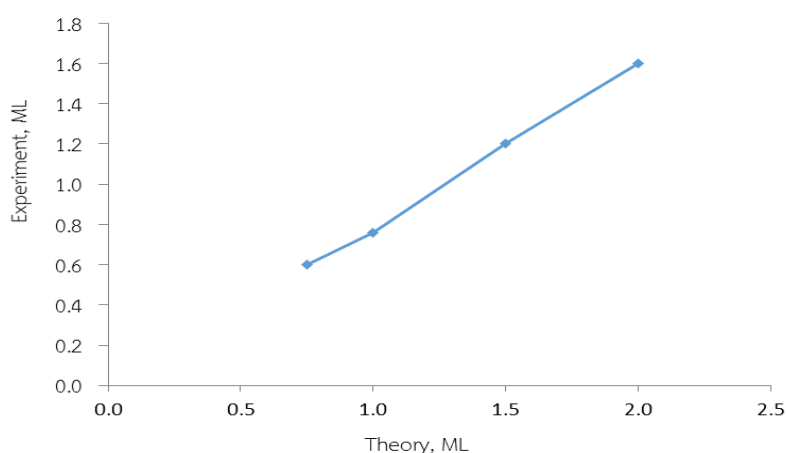
รูปที่ 4.9 เป็นการพล็อตระหว่างความเข้มข้นของแพลทินัมใน ED bath (แกนตั้ง) กับเวลาในการทดลอง (แกนนอน) จะเห็นว่าความเข้มข้นของแพลทินัมไม่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลา 60 นาที หมายความว่าสารละลายแพลทินัมไม่เกิดการดูดซับลงบนคาร์บอน นั่นเป็นเพราะค่า PZC ของคาร์บอนมีค่าประมาณ 5.5 ในสถานะต่าง (ค่าความเป็นกรด ต่าง 10) พื้นผิวคาร์บอนจะขาดโปรตอน (Deprotonate) ดังนั้นพื้นผิวเสมือนมีประจุลบ และสารตั้งต้นเฮกซะคลอโรแพลทินิกเมื่อละลายน้ำจะได้ PtCl_6^{2-} ซึ่งมีประจุลบ ทั้งพื้นผิวและไอออนโลหะมีประจุเดียวกันจึงไม่เกิดการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic adsorption)

ดังนั้นจะใช้สถานะดังกล่าวข้างต้นในการพอกพูนโลหะแพลทินัมลงบนตัวโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า กำหนดความหนาของการพอกพูนที่ 0.75, 1.0, 1.5 และ 2.0 ไมโนเลเยอร์ ในระยะเวลา 40 นาที ก่อนการพอกพูน ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Co/C ต้องถูกรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน เพื่อให้โคบอลต์อยู่ในรูป Co^0 ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 การพอกพูนแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนโคบอลต์ที่สัดส่วนการปกคลุม 0.75 โมโนเลเยอร์

รูปที่ 4.10 เป็นผลการทดลองการพอกพูนแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนโคบอลต์ที่สัดส่วนการปกคลุม 0.75 โมโนเลเยอร์ แกนตั้งแสดงปริมาณแพลทินัมใน ED bath (มิลลิกรัม) และแกนนอนแสดงเวลาในหน่วยนาที่ จะเห็นได้ว่าพบว่าปริมาณแพลทินัมที่เหลือในสารละลายลดลง โดยจะลดลงมากในช่วง 15 นาทีแรก จากนั้นจะลดลงช้าๆ และคงที่ภายใน 30 นาที ปริมาณแพลทินัมที่หายไปจะไปพอกพูนอยู่บนโคบอลต์ ผลการทดลองนี้เป็นแนวโน้มเดียวกับงานวิจัย Rebelli, J. และคณะ (2010) ที่พบว่าความเข้มข้นของสารละลายโลหะจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาที ของการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าและเมื่อสารละลายโลหะมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นสารละลายโลหะจะไม่เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวทั้งหมด ดังนั้น การพอกพูนโลหะแพลทินัมลงบนโลหะนิกเกิลที่มีความหนา 1 โมโนเลเยอร์อย่างสมบูรณ์ จะต้องทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโลหะให้มากขึ้น (Riyapan, S. และคณะ, 2016) จากการคำนวณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นแพลทินัมประมาณจากสัดส่วนปกคลุม 0.7 โมโนเลเยอร์ เมื่อปล่อยให้มีการพอกพูนของแพลทินัมลงบน 5%Co/C ปริมาณพอกพูนสูงสุดอยู่ประมาณ 0.56 โมโนเลเยอร์ เท่ากับประมาณ 5.5% Pt loading ทั้งนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดแบบไม่สมบูรณ์สังเกตจากปริมาณแพลทินัมที่คงเหลืออยู่ในสารละลาย โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม ความเข้มข้นสารรีดิวซ์ และพื้นผิวโคบอลต์ เมื่อปัจจัยเหล่านี้ลดลงส่งผลให้อัตราการพอกพูนลดลงด้วย ทั้งนี้รูปแบบการพอกพูนที่สัดส่วนการปกคลุมอื่นมีลักษณะเดียวกัน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองในการเพิ่มปริมาณ Pt loading เพื่อให้ตรงกับ application ที่จะนำไปใช้ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ปริมาณการพอกพูนแพลทินัมที่สัดส่วนปกคลุมต่างๆ

รูปที่ 4.11 แสดงปริมาณการพอกพูนแพลทินัมที่สัดส่วนการปกคลุมต่างๆ แกนนอนแสดงสัดส่วนปกคลุมทางทฤษฎี กำหนดเพื่อใช้คำนวณปริมาณแพลทินัมที่ใช้ในการพอกพูนเริ่มต้น แกนตั้งแสดงสัดส่วนปกคลุมทางการทดลอง คือปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนจริง จากกราฟพบว่าปริมาณการพอกพูนจริงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม

สัดส่วนปฏิกิริยาทางทฤษฎี ซึ่งเป็นไปตามกฎอัตราปฏิกิริยา (Rate law) ปริมาณพอกพูนแพลทินัมในสารตัวอย่างที่สัดส่วนปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนโคบอลต์ด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่สัดส่วนปฏิกิริยาต่างๆ

Theoretical coverage (ML)	Experimental coverage (ML)	Pt loading (%wt)
0.75	0.56	5.5
1.0	0.76	7.2
1.5	1.20	10.9
2.0	1.60	15.2

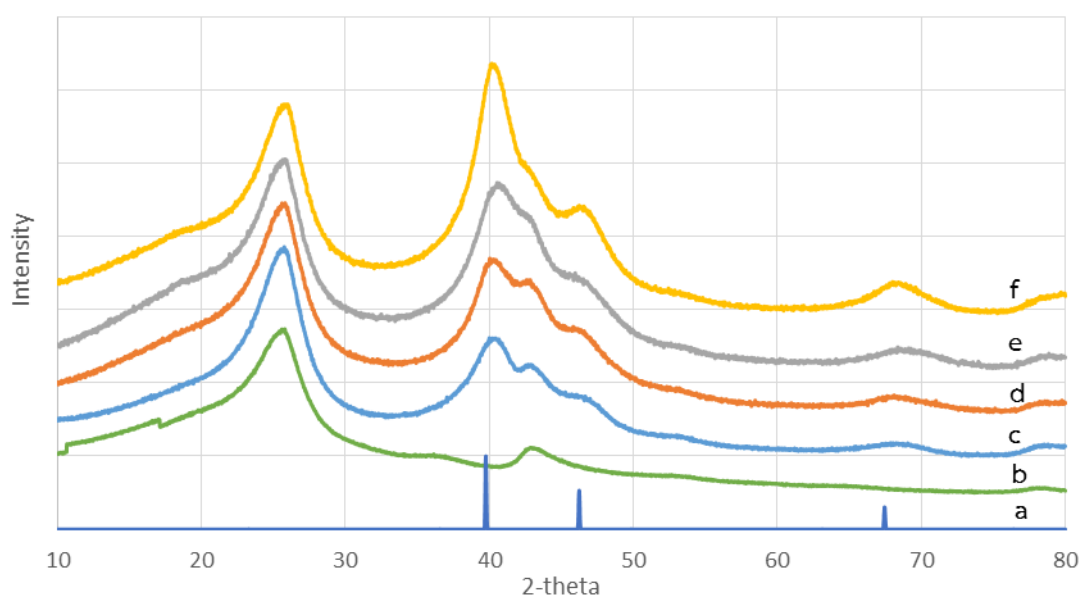
ตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าปริมาณการพอกพูนแพลทินัมบนโคบอลต์เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 15.2 โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยปกติแล้วในเชิงพาณิชย์จะใช้แพลทินัมในปริมาณสูงถึงร้อยละ 40-60 โดยน้ำหนัก ในการเตรียมแบบโลหะคู่ โครงสร้างแกนกลางเปลือกหุ้มนี้จะทำให้ได้แพลทินัมที่เรียงตัวในระดับอะตอมเป็นชั้นบางๆ ดังนั้นขนาดผลึกของโลหะคู่ที่ได้นี้ควรจะประมาณขนาดผลึกของโคบอลต์ ด้วยปริมาณการพอกพูนถึงร้อยละ 10-15 โดยน้ำหนัก การที่ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงขนาดผลึกให้เล็กกว่า 2 นาโนเมตรจะเป็นประโยชน์ทั้งในแง่ประสิทธิภาพการทำงานและหลักเศรษฐศาสตร์

4.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ได้แก่ โครงสร้างและการกระจายตัวโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

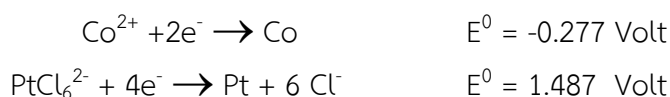
4.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray diffraction

ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้าง และขนาดผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractionรูปแบบ XRD แสดงดังรูปที่ 4.12

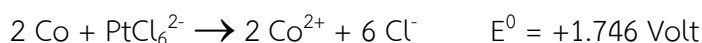


รูปที่ 4.12 รูปแบบ XRD ของสารตัวอย่าง: a) Pt, b) 5%Co/C, c) 5.5%Pt on 5%Co/c, d) 7.2%Pt on 5%Co/C, e) 10.9%Pt on 5%Co/C, and f) 15.2%Pt on 5%Co/C

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมพอกพูนบนโคบอลต์ที่มีตัวรองรับคือคาร์บอน มีลักษณะคล้ายคลึงกันทุกเส้น (c, d, e, f) และมีพีคตรงกับตำแหน่ง Co (รูป b) โดยจะมีพีคเกิดเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta เท่ากับ 39.6, 46.3 และ 67.3 ซึ่งตรงกับตำแหน่งพีคของแพลทินัม ซึ่งพีคของแพลทินัมที่ตำแหน่ง 39.6 มีลักษณะอนุตรตรงปลายพีคที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับโคบอลต์ ดังนั้นอาจเป็นไปได้ว่าเกิดโลหะคู่แพลทินัมโคบอลต์ ในรูปแบบอัลลอยด์ (Tengco et.al., 2016) ตามทฤษฎีแล้วการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าควรได้เพียงโครงสร้างแกน กลางเปลือกหุ้ม อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่า standard reduction potential ของ Co และ PtCl_6^{2-} ตามสมการดังนี้



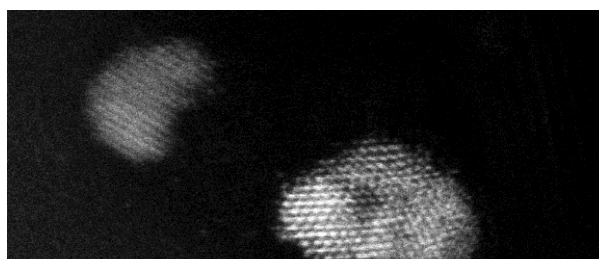
โคบอลต์แคทไอออนมีค่า standard reduction potential ต่ำกว่า PtCl_6^{2-} แสดงว่ามีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สมการรวมคือ



ค่า E^0 เป็นบวกแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง หรือเรียกว่า Galvanic deposition ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมื่อกรองของแข็งออกจากสารละลาย สีของสารละลายออกสีอมชมพู ซึ่งมาจาก Co^{2+} นั้นเอง ดังนั้นในส่วนของอัลลอยด์แพลทินัม โคบอลต์จึงมีโอกาสเกิดขึ้นได้ นอกจากนี้การกร่อนออกของโคบอลต์จาก Galvanic deposition อาจส่งผลถึงโครงสร้างสุดท้ายในรูปแบบกลวง (Hollow) เมื่อคำนวณขนาดผลึกของแพลทินัมที่ตำแหน่งพีคที่ 39.6 องศา พบว่าขนาดผลึกของแพลทินัมมีค่าประมาณ 2.0-2.5 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณแพลทินัมที่ใส่เข้าไป

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย STEM

ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง Scanning Transmission Electron Microscope (STEM) โดยใช้ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านด้วยเทคนิค ดาร์กฟิลด์ (Dark Field) เพื่อดูโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.13

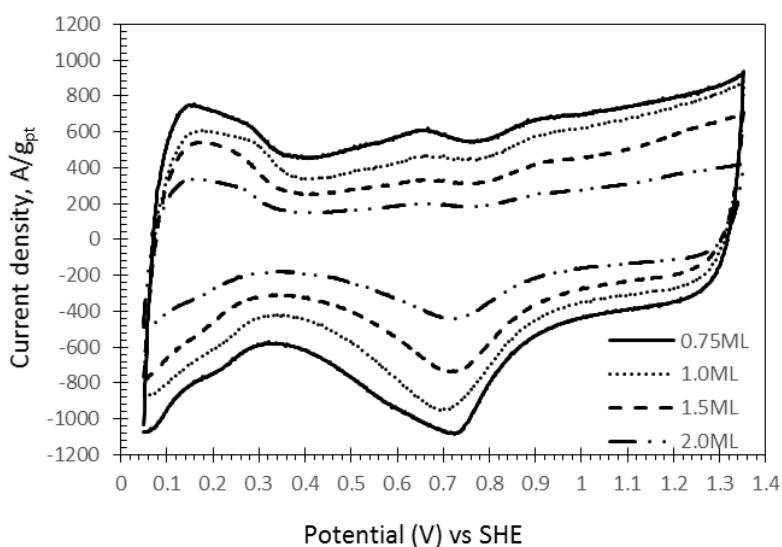


รูปที่ 4.13 STEM Dark-bright field images of 10.9%Pt on 5%Co/C

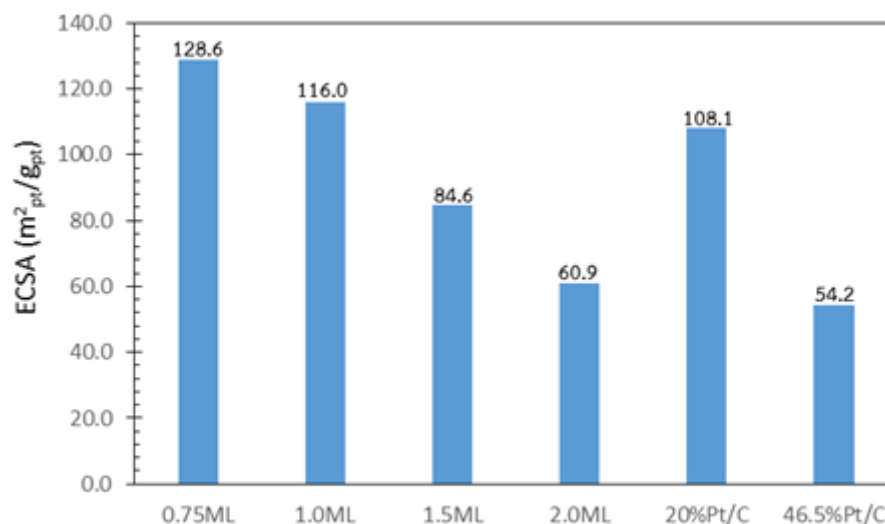
จากรูปที่ 4.13 ภาพถ่ายอยู่ในโหมด dark-bright field อะตอมที่หนักกว่าจะสว่าง อะตอมที่เบาจะมีมืด จากภาพจะเห็นได้ว่าส่วนที่สว่างที่สุดคือแพลทินัม ส่วนสีเทาลงมาคือ โคบอลต์ และส่วนที่มืดสุดคือคาร์บอน เนื่องจากแพลทินัมน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 195 amu โคบอลต์น้ำหนักอะตอม 58.9 amu และคาร์บอนน้ำหนักอะตอม 12 amu และจากภาพยังแสดงให้เห็นว่าไม่มีแพลทินัมเกาะอยู่ที่ตัวรองรับคาร์บอนเลย โดยแพลทินัมที่เติมจะไปอยู่บนโคบอลต์ทั้งหมด ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าผู้วิจัยสามารถเตรียม Pt@Co/C ได้สำเร็จตามเป้าหมายที่วางไว้ โดยการพอกพูนแพลทินัมอยู่ทั้งในรูปแบบแกนกลางเปลือกหุ้มด้วยวิธีพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และอัลลอยด์จาก Galvanic deposition

4.3 การประเมินค่า Electrochemical surface area (ECSA)

ในการทดสอบการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิวด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) เพื่อนำมาคำนวณค่า electrochemical surface area (ECSA) จะใช้สารละลาย HClO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ และป้อนก๊าซไนโตรเจนลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตลอดเวลา (Saturated with N_2) อุณหภูมิห้อง potential sweeping มีค่าระหว่าง 0.05 ถึง 1.2 โวลต์ ที่อัตราเร็ว 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ 0.75MLPt, 1.0MLPt, 1.5MLPt, 2.0MLPt, 20%Pt/XC-72 (commercial) และ 46.7%Pt/XC72 (commercial) ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Bimetallic core-shell PtCo/C ผลการคำนวณค่า ECSA จาก H₂ adsorption แสดงดังรูป 4.15



รูปที่ 4.15 Electrochemical active surface area (ECSA) for 5.0 mV/s in N₂ saturated 0.1M HClO₄ ค่า electrochemical surface area ในรูปที่ 4.15 คำนวณมาจาก H₂ adsorption ในช่วง 0.05 -0.4 โวลต์ (รูปที่ 4.14) โดยใช้สูตร

$$ECSA = q/\Gamma \cdot L$$

เมื่อ q คือ Charge density associated with adsorption-desorption of H₂ (คำนวณจากรูปที่ 1)

Γ คือ Charge required to reduce monolayer of protons on Pt มีค่า 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$

L คือ Pt content on the electrode, $g_{\text{Pt}}/\text{m}^2\text{-electrode}$

รูปที่ 4.15 แสดงชัดเจนว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.75 MLPt (5.5%Pt loading) ให้ค่า ECSA สูงสุดที่ 128.6 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า ECSA ต่ำสุดที่ 54.2 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม คือ 46.5%Pt/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงาน PEMFC ค่า ECSA สัมพันธ์กับขนาดผลึกแพลทินัม โดย ECSA ต่ำแสดงถึงผลึกขนาดใหญ่จึงทำให้อัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรต่ำ การพอกพูนแพลทินัมลงบนโพลีเมอร์ทำให้แพลทินัมกระจายตัวได้ดี ค่า ECSA จะถูกนำไปใช้คำนวณค่า Surface activity ในปฏิกิริยา ORR ต่อไป

4.4 การทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยา ORR

ในการทดสอบปฏิกิริยา ORR ด้วย Rotation disk electrode จะใช้ linear potential sweep ด้วยอัตราการ sweep ที่ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยความเร็วรอบ 1600 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบจะถูกเคลือบเป็นฟิล์มบางๆบน glassy carbon electrode เป็น working electrode ถ้าออกซิเจน

จะถูก purge ในสารละลาย HClO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตลอดเวลาคำนวณ mass activity (MA, A/g_{Pt}) ด้วยสมการ Koutechy-Levich (Wang et.al., 2013)

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d + 1/i_f$$

เมื่อ i = measured current density,

i_k = kinetic current density

i_d = diffusion limiting current density,

i_f = Nafion film diffusion limiting current density เอม i_f สามารถตัดทิ้งได้ถ้าฟิล์มของ Nafion บน Rotating disk electrode บางมากๆ

i_d ประมาณได้จากสมการ

$$i_d = 0.2nFD_o^{2/3}C_oV^{-1/6}\omega^{1/2}$$

เมื่อ n = the number of electrons transferred,

F = the Faraday constant,

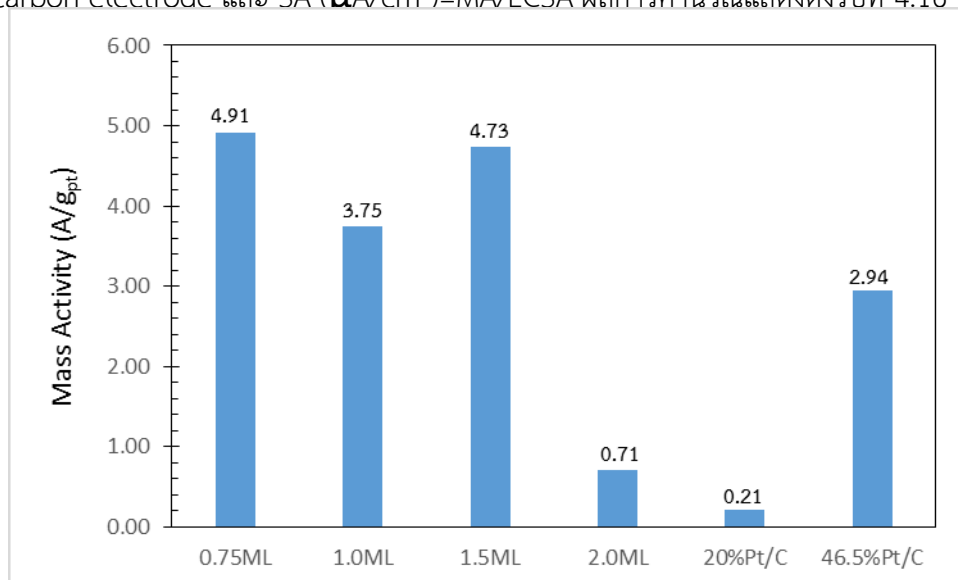
D_o = the diffusion coefficient of O_2 gas ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$),

V = the kinematic viscosity of water ($0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$),

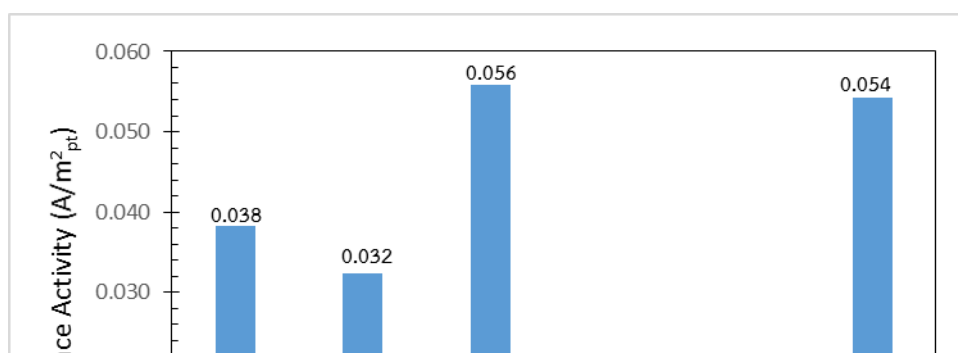
C_o = the concentration of O_2 gas in a dilute aqueous solution ($1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$),

ω = the rotation rate of the electrode in unit of rpm.

สามารถประมาณ Mass activity (MA) และ Surface activity (SA) ได้จาก $\text{MA (A/g-Pt)} = i_k/\text{gram of Pt}$ บน glassy carbon electrode และ $\text{SA (}\mu\text{A/cm}^2\text{)} = \text{MA/ECSA}$ ผลการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.16 และ 4.17



รูปที่ 4.16 Mass activity (A/g_{Pt}) of Pt-Co/C catalysts and commercial catalysts



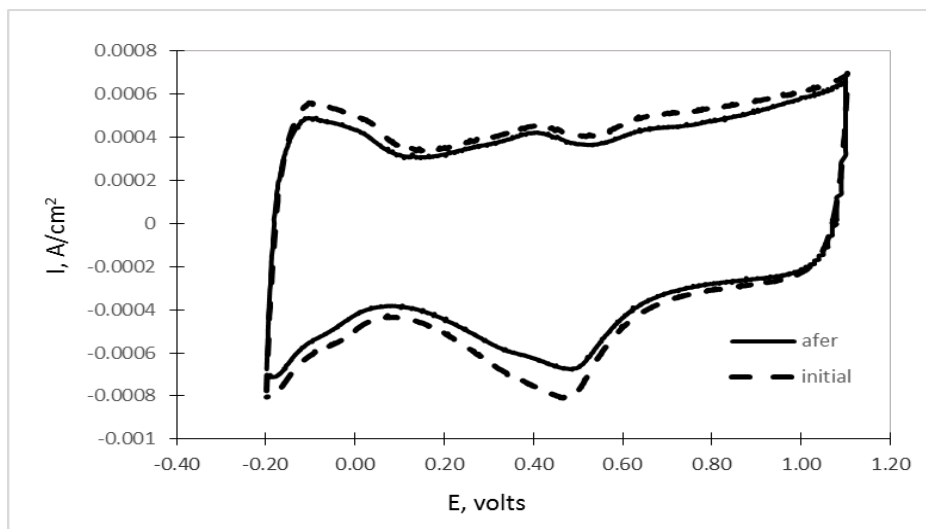
รูปที่ 4.17 surface activity (A/m^2_{Pt}) of Pt-Co/C catalysts and commercial catalysts

รูปที่ 4.16 พบว่า mass activity ของ Pt-Co/C core shell structure มีค่าสูงกว่า 20%Pt/C (E-tek) โดยเมื่อพิจารณา Pt loading ได้แก่ 5.5% (0.75ML), 7.2% (1.0ML), 10.9% (1.5ML) และ 15.2% (2.0ML) ซึ่งปริมาณ Pt น้อยกว่า 20%Pt/C มาก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า mass activity สูงสุดคือ 0.75ML เมื่อเปรียบเทียบกับ 46.5%Pt/C ให้ค่า Mass activity ต่ำกว่า 0.75ML, 1.0ML และ 1.5ML

ค่า surface activity แสดงถึง acceleration rate of ORR โดยรูปที่ 4.17 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า surface activity สูงสุดคือ 1.5ML ถึงแม้ว่า 1.5ML จะไม่ได้มีค่า ECSA สูงสุด แต่พื้นผิว Pt ในตัวเร่งปฏิกิริยานี้ถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ORR มากสุด การที่ Pt-Co เร่งปฏิกิริยาได้ดีเป็นเพราะ electronic interaction between Pt and Co and/or lattice contraction (strain) by substitution of Co into the Pt lattice จึงส่งผลให้ the downshift of the Pt d-band which weakens adsorbate binding to give faster rates of adsorption/desorption of oxygenated species as well as the rate of reduction of surface platinum oxide in the ORR mechanism (Zhang et.al., 2005).

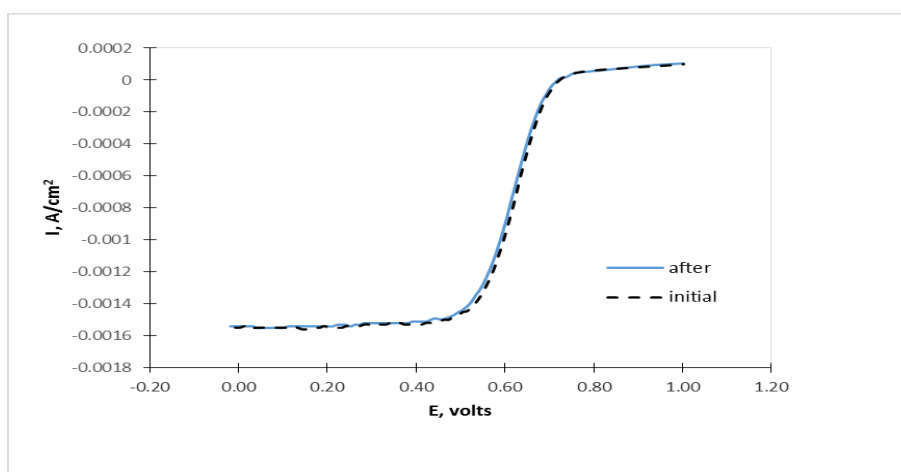
4.5 การทดสอบการคงอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Durability test)

ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 MLPt ถูกนำมาประเมินสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry และ linear potential sweep เมื่อถูกใช้งานไป 7200 cycles ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.18 และ 4.19



รูปที่ 4.18 Cyclic voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 ML coverage:

- - - แสดง CV ของ fresh catalyst
- แสดง CV ของ catalyst ที่ผ่านการทดสอบ 7200 cycles



รูปที่ 4.19 Current potential curves for oxygen reduction ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 ML coverage:

- - - แสดงผลการทดสอบของ fresh catalyst และ
- แสดงผลการทดสอบของ catalyst ที่ผ่านการทดสอบ 7200 cycles

รูปที่ 4.18 และ 4.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร เมื่อผ่านการใช้งาน 7200 cycles ยังคงให้ผลการทดสอบใกล้เคียงกับเริ่มต้น ซึ่งอาจจะสืบเนื่องจากโครงสร้าง Core-Shell โดยการผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ohashi et al. (2010) ที่ทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า และปฏิกิริยา ORR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Pd/C ในรูปแบบ core-shell ภายใต้สภาวะ 7200, 18000 และ 30000 เปรียบเทียบผลกับสภาวะเริ่มต้น พบว่า Cyclic voltammogram และ Cyclic voltammogram คงเดิม แสดงว่ามีความทนทานสูง ไม่มีการหลุดร่อนภายใต้สภาวะ potential cyclic ซึ่งเป็นสภาวะการทำงานของ PEMFC และเปรียบเทียบผลการทดลองกับ 20%Pt/C E-Tek ที่เสถียรภาพเมื่อเริ่มทำงานภายใต้สภาวะ potential cyclic อาจกล่าวได้

ว่าโครงสร้าง core shell ช่วยลดปริมาณแพลทินัม และช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรในระหว่างการใช้งาน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลองสำหรับงานวิจัยในปีที่ 1 ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเอ็บซุ่ม และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบแกนกลาง เปลือกหุ้มโดยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การเตรียมโลหะโคบอลต์ตัวรองรับคาร์บอน ด้วยวิธีการแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง (Strong electrostatic adsorption, SEA) จะต้องทราบค่า PZC ของตัวรองรับ จากการทดลองพบว่า PZC ของคาร์บอนเท่ากับ 5.5
2. การทำ SEA รอบที่ 1 จะได้ปริมาณโคบอลต์ประมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก และการทำ sequential SEA เป็นการเพิ่มปริมาณ Co loading โดยได้เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก โดยเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกเฉลี่ยของโคบอลต์ใน 2.5%Co/C และ 5.0%Co/C พบว่า XRD pattern ของสารทั้งสองมีลักษณะเดียวกันเพียงแต่ค่า intensity ของ 5%Co/C จะมากกว่า เมื่อคำนวณขนาดผลึก Co พบว่ามีขนาดประมาณ 1.6 นาโนเมตรสำหรับสารตัวอย่างทั้งสอง
3. การทดสอบความเสถียรของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง 10 และ อุณหภูมิห้อง พบว่าสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกถูกไคเมธิลเอมีนโบเรนรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปโลหะแพลทินัม สังเกตจากเกิดอนุภาคสีดำในสารละลายอย่างรวดเร็วหลังจากการเติมไคเมธิลเอมีนโบเรน แสดงว่าสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก ไม่เสถียรในไคเมธิลเอมีนโบเรน ต้องเติมสารปรับความเสถียรเพื่อลด activity ของสารละลายคลอโรแพลทินิก
4. โซเดียมซิติเรตสามารถใช้ในการเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกในไคเมธิลเอมีนโบเรน โดยปริมาณที่ใช้สัดส่วนโดยโมลคือโซเดียมซิติเรตต่อไคเมธิลเอมีนโบเรนต่อคลอโรแพลทินิก แอนไอออนเป็น 5:5:1 และเติมสารไคเมธิลเอมีนโบเรนด้วยอัตรา 1.67 มิลลิลิตรต่อนาที่ จะทำให้สารละลายคลอโรแพลทินิกเสถียรในไคเมธิลเอมีนโบเรนเป็นเวลาอย่างน้อย 35 นาที
5. การทดสอบแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรงของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกกับตัวรองรับคาร์บอน ภายใต้สภาวะกำหนดคือค่าความเป็นกรด ต่าง 10, อุณหภูมิห้อง และโซเดียมซิติเรต โดยสัดส่วนเชิงโมลโซเดียมซิติเรตต่อคลอโรแพลทินิกแอนไอออนเป็น 5:1 พบว่าไม่เกิด SEA ในเวลา 60 นาที
6. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า โดยทำการควบคุมสัดส่วนการปกคลุมโลหะแพลทินัมบนโลหะโคบอลต์ที่ความหนา 0.75, 1.0, 1.5, และ 2.0 โมโนเลเยอร์ พบว่าในช่วง 10 นาทีแรกค่าความเป็นกรดต่างลดลงอย่างรวดเร็ว และความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก

ลดลงอย่างชัดเจน และความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกใน ED bath เริ่มคงที่ใน 30 นาที ปริมาณแพลทินัมที่พอกพูนบนโลหะโคบอลต์เป็น 5.5, 7.2, 10.9 และ 15.2 ร้อยละโดยน้ำหนักตามลำดับ

7. การวิเคราะห์ขนาดผลึกแพลทินัมด้วยเครื่อง XRD พบว่ามีพีคแพลทินัมปรากฏในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่ และขนาดผลึกเฉลี่ยของแพลทินัมมีขนาดประมาณ 2.0 - 2.5 นาโนเมตร
8. ผล XRD แสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้างแบบอัลลอยด์เกิดขึ้นด้วยซึ่งมาจาก Galvanic deposition
9. การวิเคราะห์โครงสร้างโดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของ 5%Co/C พบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวอย่างดีบนคาร์บอน มีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 1.6 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณจาก XRD
10. การวิเคราะห์ด้วย Scanning TEM ด้วยเทคนิคคาร์กฟิล พบว่าแพลทินัมพอกพูนอยู่บนโคบอลต์จริง และไม่พบแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม
11. การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C core shell structure ที่ 0.75 ML ให้ค่า ECSA สูงสุดที่ 128.6 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม แสดงว่ามีแพลทินัมที่พื้นผิวสูงสุดหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือแพลทินัมมีการกระจายตัวสูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากแพลทินัมพอกพูนบนพื้นผิวโคบอลต์แบบชั้น monolayer
12. ตัวเร่งปฏิกิริยา 46.5%Pt/C commercial ให้ค่า ECSA ต่ำสุดที่ 54.2 ตารางเมตรต่อกรัมแพลทินัม แสดงว่าแพลทินัมมีขนาดผลึกใหญ่ การกระจายตัวน้อย
13. ค่า Mass activity ของ Pt-Co/C core shell structure มีค่าสูงกว่าค่า mass activity ของ 20%Pt/C (E-Tek) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.75ML ให้ค่าสูงสุดที่ 4.91 แอมแปร์ต่อกรัมแพลทินัม
14. ค่า Surface activity (SA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1.5ML สูงสุดที่ 0.056 แอมแปร์ต่อตารางเมตรแพลทินัม แสดงว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยา ORR ได้ดีที่สุด
15. ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Co/C core shell structure มีความคงทนต่อสภาวะการทำงานแบบ cyclic potential ยังคงประสิทธิภาพพื้นผิวแพลทินัมได้โดยไม่มีการหลุดร่อน

บรรณานุกรม

- จตุพร วิทยาคุณ, และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. (2547). การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- เบญญาทิพย์ ชูนวน. (2557). การเตรียมแพลทินัมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี.
- ไพศาล นาคพิพัฒน์. (2551). เซลล์เชื้อเพลิง. ในสารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน โดยพระราชประสงค์ในพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว เล่ม 33 (หน้า 167-195). กรุงเทพฯ: รุ่งศิลป์การพิมพ์.
- สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้อัลบั้มมหิดล. (2557). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. ค้นเมื่อ 29 กันยายน 2559 จาก <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน องค์การมหาชน. (2559). เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). ค้นเมื่อ 10 กันยายน 2559 จาก <http://www.slri.or.th/th/beamline/bl32a-pes-/57-beamline/bl32a-pes/2950-2013-07-17-08-22-33558.html>
- สถาบันวิศวกรรมพลังงาน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. (2558). เซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEMFC. ค้นเมื่อ 23 กันยายน 2559 จาก <http://www.eei-ku.com/wordpress/?p=10598>
- สุพรรณณี ฉายะบุตร. (2550). การศึกษาความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ใช้ในอุตสาหกรรม. กรุงเทพมหานคร: สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- Al'myasheva, O.V., Korytkova, E.N., Maslov, A.V., & Gusarov, V.V. (2005). Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions. *Inorganic Materials*, 41, 460–467.
- An, N., Yuan, X., Pan, B., Li, Q., Li, S. & Zhang, W. (2014). Design of a highly active Pt/Al₂O₃ catalyst for low-temperature CO oxidation. *RSC Advances*, 4, 38250-38257.
- Anderson, J.A. & Garcia, M.F. (2012). Oxygen Reduction Reaction. *Supported Metals in Catalysis*, 11, 432-437.
- Barbir, F. (2013). PEM Fuel Cells. *PEM Fuel Cells*, 1-16.
- Caffarena, V.R., Capitaneo, J.L., Simão, R.A. & Guimarães, A.P. (2006). Preparation of Electrodeposited Cobalt Nanowires. *Materials Research*, 9, 205-208.
- Chen, Z., Niu, L., Cheng, Y., Zhou, X., Zhonga, C. & Zhang, F. (2011). Octathienyl/phenyl-substituted zinc phthalocyanines J-aggregated through conformational planarization. *Dalton Transactions*, 40, 393-401.
- CNSI LAB MANAGEMENT SYSTEM. (2016). Equipment: XPS. Retrieved October 5, 2016, from http://clms.cnsi.ucla.edu/cnsi/clms/equipmentdetails?lab_id=12866&equipment_id=373326&equipment_name=XPS&date=2017-07-14

- Diao, W. (2015). Preparation and Characterization of PT-RU Bimetallic Catalysts Using Electroless Deposition Methods and Mechanistic Study of RE and CS Promoters for AG-Based, High Selectivity Ethylene Oxide Catalysts (Doctoral dissertation). University of South Carolina, Columbia.
- Goswami, S., Chakraborty, S., Das, A.K., Manna, A., Bhattacharyya, A., et al. (2014). Selective colorimetric and ratio metric probe for Ni(II) in quinoxaline matrix with the single crystal X-ray structure. *RSC Advances*, 40, 20616-21175.
- Holton, O.T. & Stevenson, J.W. (2013). The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platinum Metals Review*, 57, 259–271.
- Hyun, K., Lee, J.H., Yoon, C.W., & Kwon, Y. (2013). The Effect of Platinum Based Bimetallic Electrocatalysts on Oxygen Reduction Reaction of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Electrochemical Science*, 8, 11752 – 11767.
- Jacobson, D. (2004). PEM Fuel Cells. Retrieved September 10, 2016, from <https://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>.
- Jeol Company. (2015). JEM-2100F Field Emission Electron Microscope. Retrieved September 25, 2016, from <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100F.html>
- Jeon, T.Y., Yoo, S.J., Cho, Y.H., Lee, K.S., Kang, S.H. & Sung, Y.E. (2009). Influence of Oxide on the Oxygen Reduction Reaction of Carbon-Supported Pt-Ni Alloy Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19732–19739.
- Litster, S. & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrode. *Journal of Power Source*, 130, 61-76.
- Long, N.V., Yang, Y., Thi, C.M., VanMinh, N., Cao, Y. & Nogami, M. (2013). The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. *Nano Energy*, 2, 636-676.
- Maccarrone, M.J., Torres, G.C., Lederhos, C., Betti, C., Badano, J.M., et al. (2012). Kinetic Study of the Partial Hydrogenation of 1-Heptyne over Ni and Pd Supported on Alumina. *World's largest Science, Technology & Medicine*, 160-184.
- Miyazaki, C.M., Riul, A., Santos, D.S.S., Ferreira, M., Constantino, C.J.L., et al. (2013). Bending of Layer-by-Layer Films Driven by an External Magnetic Field. *International Journal of Molecular Sciences*, 14, 12953-12969.
- Ohashi, M., Beard, K.D., Ma, S., Blom, D.A., St-Pierre J., Van Zee, J.W., Monnier, J.R. (2010). Electrochemical and structural characterization of carbon-supported Pt-Pd bimetallic electrocatalysts prepared by electroless deposition, *Electrochimica Acta*, 55, 7376-7384.
- Qualitest Inc. (2015). UV/VIS Spectrophotometer. Retrieved October 3, 2016, from <http://www.worldoftest.com/uvvis-spectrophotometer>
- Owen, T. (1996). *Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy*. Germany.

- Rebelli, J., Rodriguez, A.A., Ma, S., Williams, C.T. & Monnier, J.R. (2010). Preparation and Electroless deposition methods. *Catalysis Today*, 160, 170-178.
- Riyapan, S., Zhang Y., Wongkaew, A., Pongthawornsakun, B., Monnier, J.R. & Panpranot, J. (2016). Preparation of improved Ag–Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. *Catalysis Science and Technology*, 2016.
- Shimadzu. (2015). EDX-720/800HS Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer. Retrieved September 29, 2016, from <http://www.barascientific.com/products/shimadzu/scientific/emission/thai/EDX/EDX-720.php>
- Tanksale, A. & Chan, F.L. (2014). Biomass gasification using reactive flash volatilization technology. Australian: Rural Industries Research and Development Corporation.
- Tengco, J.M.M., Mehrabadi, B.A.T., Zhang, Y., Wongkaew, A., Regalbutto, J.R., et al. (2016). Synthesis and Electrochemical Evaluation of Carbon Supported Pt-Co Bimetallic Catalysts Prepared by Electroless Deposition and Modified Charge Enhanced Dry Impregnation. *Catalysts*, 6, 83.
- Thanasilpa, S. & Hunsom, M. (2011). Preparation of a high-performance Pt–Pd/C-electrocatalyst -coated membrane for ORR in PEM fuel cells via a combined process of impregnation and seeding: Effect of electrocatalyst loading on carbon support. *Electrochimica Acta*, 56, 1164–1171.
- Tiphanya. (2554). การกระเจิงนิวตรอนกับการกระเจิงรังสีเอ็กซ์. ค้นเมื่อ 23 กันยายน 2559 จาก <https://nuc2011.wordpress.com/author/tiphanya/>
- Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., & Watanabe, M. (1999). *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 3750.
- Wang, D.L., Xin, H.L.L., Hovden, R., Wang, H.S., Yu, Y.C., Muller, D.A., DiSalvo, F.J., Abruna, H.D. (2012). Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Materials*, 12, 81-87.
- Wongkaew, A., Zhang, Y., Tengco, J.M.M., Blom, D.A., Sivasubramanian, P., Fanson, P.T., et al. (2016). Characterization and evaluation of Pt-Pd electrocatalysts prepared by electroless deposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 367–375.
- Xu, Y. & Lin, X. (2007). Selectively attaching Pt-nano-clusters to the open ends and defect sites on carbon nanotubes for electrochemical catalysis. *Electrochimica Acta*, 52, 5140-5149.
- Yang, H., Alonso-Vante, N., Leger, J.M., & Lamy, C. (2004). Tailoring, Structure, and Activity of Carbon-Supported Nanosized Pt-Cr Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction in

- Pure and Methanol-Containing Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1938-1947.
- Yano, H., Kataoka, M., Yamashita, H., Uchida, H., & Watanabe, M. (2007). *Langmuir*, 23, 6438.
- Yarmolenko, S. (2008). Bruker AXS D8 Discover X-Ray Diffractometer System. Retrieved September 23, 2016, from <http://erc.ncat.edu/?equipmentID=40>
- Zhang, J.; Lima, F.H.B.; Shao, M.H.; Sasaki, K.; Wang, J.X.; Hanson, J.; Adzic, R.R. (2005). Platinum Monolayer on Non-noble Metal-Noble Metal Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for O₂ Reduction. *J. Phys. Chem. B*, 109, 22701–22704.
- Zhang, H.B., Jin, M., Xia, Y. (2012). Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd. *Chemical Society Reviews*, 41, 8035-8049.
- Zhao, Y., Yifeng, E., Fan, L., Qiu, Y. & Yang, S. (2007). A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 52, 5873–5878