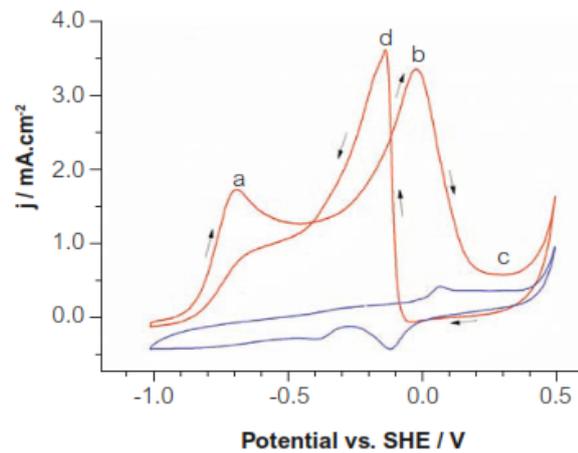


## บทที่ 2 งานวิจัยที่ผ่านมาและทฤษฎี

### 2.1 งานวิจัยที่ผ่านมา

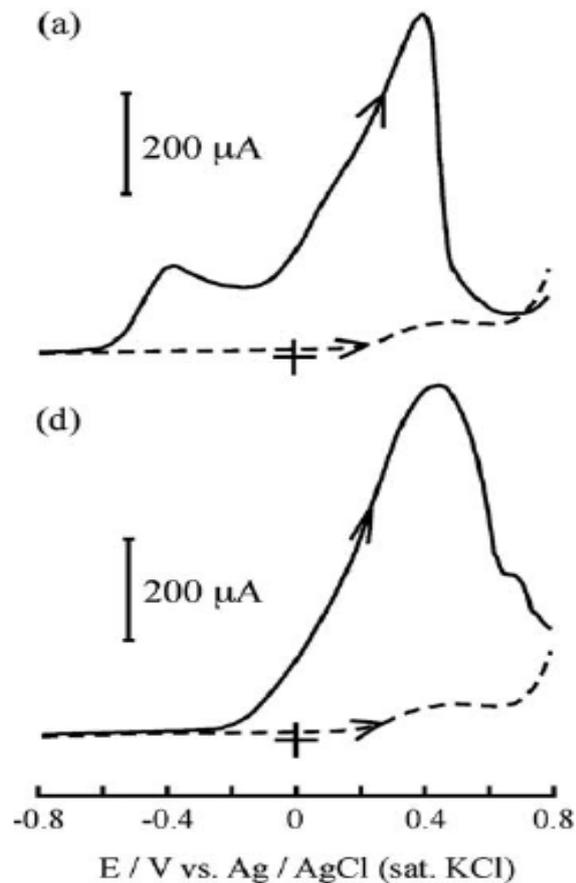
การนำกลูโคสมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าโดยเซลล์เชื้อเพลิงมีความเหมาะสมอย่างมากเพราะกลูโคสมีปริมาณมาก โดยสามารถพบได้ในน้ำเสียจากกระบวนการอุตสาหกรรมและภาคชีวมวลที่เกิดขึ้นทางการเกษตรและพืชที่ให้พลังงานเช่น ข้าวและธัญพืชอื่นๆ ด้วยเหตุนี้กลูโคสจึงเป็นสารที่ไม่เป็นพิษ ไม่ติดไฟ ไม่มีกลิ่น และจัดเป็นพลังงานที่น่ากลับมาใช้ใหม่ได้ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสคือสารละลายต่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีความว่องไวสูง เช่น แพลทินัม (Pt) แพลลาเดียม (Pd) ทอง (Au) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสในสารละลายต่างพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทอง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไว (active catalysts) แต่การที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาทองมาใช้นั้นก็ควรคำนึงถึงการหาตัวส่งเสริมหรือ โลหะตัวที่สองเพื่อลดปริมาณการใช้ทองให้น้อยลงและเพิ่มความเสถียรให้กับทอง ทำให้มีหลายงานวิจัยพยายามศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาทองกับตัวส่งเสริมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสในสารละลายต่าง เพื่อนำมาใช้ผลิตเป็นเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรงในสารละลายต่าง (Direct Alkaline Glucose fuel cell; DGFC)

Pasta และคณะ [8] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสบนขั้วทองในสารละลายต่าง ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแสดงดังในรูปที่ 1.1 โดยเส้นสีแดงเริ่มต้นที่กระแสมีค่าเท่ากับศูนย์แล้วเพิ่มขึ้นไปยังตำแหน่ง a หลังจากนั้นเกิดปฏิกิริยาต่อจนถึงตำแหน่ง b ซึ่งเป็นตำแหน่งกระแสสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้าและจากตำแหน่ง b ไปยังตำแหน่ง c เป็นช่วงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของทอง หลังจากนั้นที่ 0.2 โวลต์ ทองจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นทองออกไซด์ (AuO) ซึ่งกลูโคสสามารถออกซิไดซ์บนผิวของทองได้แต่ไม่สามารถออกซิไดซ์บนผิวของทองออกไซด์ ทำให้ค่ากระแสมีค่าลดลงเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงกว่า 0.3 โวลต์ และหลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ทองที่อยู่ในรูปออกไซด์จะถูกรีดิวซ์และได้ออกซิเจนที่เป็นประจุลบ ( $O^{2-}$ ) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับกลูโคสและเปลี่ยนเป็นกลูโคนิกแอซิด หลังจากนั้นพื้นผิวทองจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอีกครั้งหนึ่งโดยไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ). ในสารละลาย ดังแสดงในตำแหน่ง d ขณะที่เส้นสีฟ้าแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์



**รูปที่ 2.1** กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของข้าวอิเล็กทรอนิกส์ทองคำขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เส้นสีฟ้า) และในสารละลายที่มีความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ กับกลูโคส 10 มิลลิโมลาร์ (เส้นสีแดง) ที่อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที [8]

Tomisaga และคณะ [3] อธิบายถึงช่วงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสในต่างโดยตัวเร่งปฏิกิริยาทอง ที่ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า -0.8 ถึง 0.8 โวลต์ จากผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีจะปรากฏพีคออกซิเดชันที่มีขนาดใหญ่สองพีคที่ความต่างศักย์ -0.4 และ 0.4 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคโนแลคโตนและกลูโคส ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC หลังการเกิดอิเล็กโทรไลซิสพบว่าที่ค่าความต่างศักย์ -0.3 V ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือกลูโคโนแลคโตน (2 อิเล็กตรอน) ในขณะที่ ค่าความต่างศักย์ 0.3 โวลต์ เกิดผลิตภัณฑ์หลักเป็นออกซาเลต (18 อิเล็กตรอน) และกลูโคโนแลคโตนซึ่งแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองมีความเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสที่ค่าความต่างศักย์ต่ำ



รูปที่ 2.2 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของขั้วอิเล็กโทรด Au, Ag และ Au/Ag ในความเข้มข้นของโซเดียมเฮมิไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ และความเข้มข้นของกลูโคส 10 มิลลิโมลาร์ ในรูปที่อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที [3]

Tominaga และคณะ [9] ศึกษาความเป็นพิษบนพื้นผิวในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (monosaccharide) โดยใช้ทองเป็นขั้วอิเล็กโทรด จากงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้มีการใช้ Cu, Ni และ Fe เป็นขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งมักจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสที่ศักย์ไฟฟ้าสูงในช่วง 0.6-0.7 โวลต์ โดยมีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ กรดฟอร์มิก (formic acid) และผลิต 12 อิเล็กตรอน ในขณะที่เมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นทองจะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำที่ -0.3 โวลต์ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลูโคนิกแอซิด (gluconic acid) และให้ 2 อิเล็กตรอน เทคนิค surface enhanced infrared adsorption (SEIRA) ถูกใช้ในการวิเคราะห์ความเป็นพิษบนพื้นผิวทองในสารอิเล็กโทรไลต์ พบว่าการดูดซับกลูโคนิกแอซิดที่แตกตัวมาจากกลูโคสบนขั้วอิเล็กโทรดทองจะส่งผลให้เกิดความเป็นพิษในสารอิเล็กโทรไลต์ที่ค่าความต่างศักย์ -0.3 V นอกจากนี้ยังใช้ควอตซ์คริสตัลไมโครบาลานซ์ (electrochemical quartz crystal microbalance , EQCM) ในการวิเคราะห์พื้นผิวที่มีการดูดซับของ

โมเลกุลน้ำตาล พบว่าหลังจากที่กลูโคสโคนิกแอซิดดูดซับบนพื้นผิวแล้วจะมีการจัดเรียงตัวและรวมตัวเป็นชั้นเดี่ยว (monolayer) ขึ้น

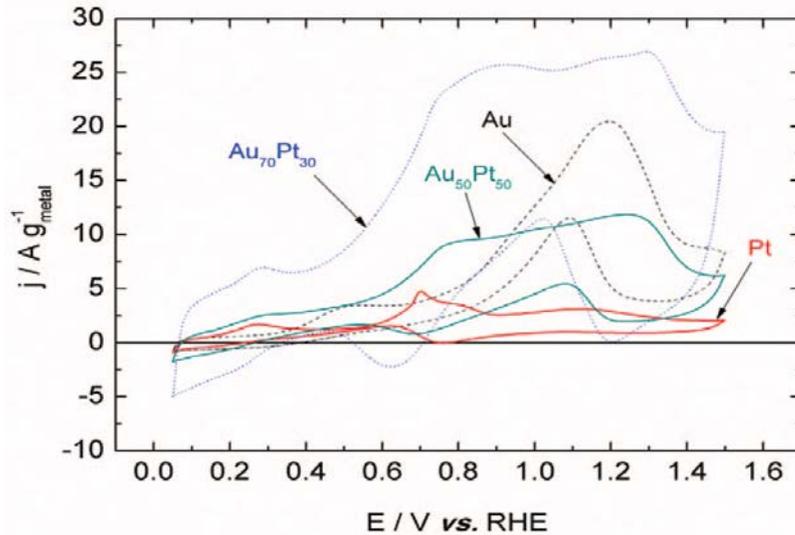
Yongprapat และคณะ [5] ใช้  $\text{RuO}_2$  ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาทองสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรงในด่าง (DAFC) จากการทดสอบความเสถียรด้วยเทคนิคโครโนแอมเปอร์โรเมทรีพบว่าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล และกลีเซอรอลที่ความต่างศักย์ต่ำ (0.2 โวลต์) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-0.25RuO}_2/\text{C}$  มีความเสถียรมากกว่า  $\text{Au/C}$  แสดงให้เห็นว่าทองมีการเชื่อมอย่างรวดเร็วตั้งนั้นในการเลือกใช้ตัวโลหะตัวที่สองในการปรับปรุงสมรรถนะทองควรคำนึงถึงความเสถียร

Tominaga และคณะ[10] เปรียบเทียบปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกลูโคสในด่างและในสารละลายที่เป็นกลาง โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทองที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร โดย Tominaga ได้อธิบายไว้ว่าค่ากระแสมีค่าลดลงในระหว่างที่ทำการทดสอบโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีเป็นเพราะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดเกิดการเสื่อมสภาพและการปรับปรุงขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้ทองที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรพบว่าค่ากระแสมีค่าลดลงช้ากว่าขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้อนุภาคทองที่มีขนาดใหญ่กว่า และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารละลายด่างและสารละลายที่เป็นกลาง กลูโคสเกิดเป็นกลูโคโนแลคโตน (gluconolactone) ในสารละลายด่างได้ถึง 100 % ส่วนในสารละลายที่เป็นกลางมีประสิทธิภาพลดลงเพียงเล็กน้อยโดยมีค่าอยู่ในช่วง 88-100 % เหตุผลที่เป็นเช่นนี้เพราะสารละลายที่เป็นกลางมีปริมาณไฮดรอกไซด์ที่ดูดซับบนพื้นผิวทอง ( $\text{Au-OH}$ ) อยู่น้อยกว่าในสารละลายที่เป็นด่างโดยที่ไฮดรอกไซด์ที่ดูดซับบนพื้นผิวทองเป็นตัวช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส

Li และคณะ [11] ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Au ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรบนตัวรองรับเป็นแมงกานีสไดออกไซด์-คาร์บอน ( $\text{Mn}_2\text{O-C}$ ) ในสารละลายด่างโดยใช้วิธีการฝังเปียก (wet impregnation) และใช้  $\text{NaBH}_4$  เป็นตัวรีดิวซ์ที่อัตราการไหลของในตัวเร่งปฏิกิริยา 20% โดยน้ำหนัก และเปรียบเทียบคุณลักษณะทางไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/Mn}_2\text{O-C}$  พบว่ามีสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยาดีและมีประสิทธิภาพสูงกว่า  $\text{Pt/C}$  โดยให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า  $1.1 \text{ mW/cm}^2$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มตัวส่งเสริมจะช่วยเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสในด่าง

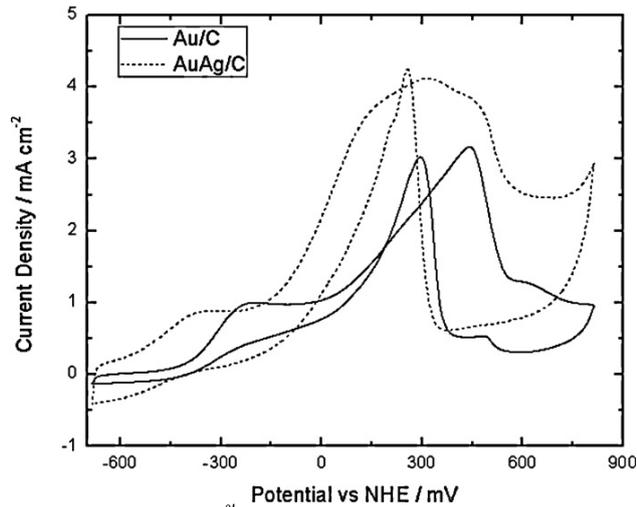
Sami Ben และคณะ [12] ศึกษาอิทธิพลของการเพิ่มโลหะตัวที่สองบนขั้วอิเล็กโทรดทองสำหรับปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของกลูโคสในสารละลายต่าง ๆ ผิวของทองจะถูกปรับปรุงด้วยการเพิ่มโลหะตัวที่สองได้แก่ Cu, Ag, Ru, Pt, Pd, และ Cd ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) พบว่าการเติม Cu ทำให้ตำแหน่งที่เกิดพีคออกซิเดชันเลื่อนไปทางลบเล็กน้อยซึ่งชี้ให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วขึ้น ในขณะที่การเติม Cd ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเทียบเท่ากับการใช้ขั้วอิเล็กโทรดทอง นอกจากนี้การเติม Ag ทำให้ปริมาณ AuOH บนพื้นผิวทองซึ่งเป็นสิ่งสำคัญให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสและกลูโคโนแลคโตนเพิ่มขึ้นส่งผลให้ปฏิกิริยามีความว่องไวสูง แต่อย่างไรก็ตามการเติม Ru, Pt และ Pd ทำให้กระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่าลดลง ด้วยเหตุนี้จึงอาจกล่าวได้ชนิดของโลหะตัวที่สองมีผลต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจำเป็นต้องเลือกใช้ให้เหมาะสม

Mikiela และคณะ [4] ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทอง-แพลตินัมบนตัวรองรับคาร์บอน จากผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่าในการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C จะเกิดพีคออกซิเดชันสามพีค โดยที่ค่าความต่างศักย์เท่ากับ 0.28 โวลต์ เป็นพีคของการเกิดปฏิกิริยาดิไฮโดรจีนชันของกลูโคสและอีกสองพีคที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.7 และ 1.1 โวลต์ เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นแลคโตนหรือกลูโคโนอิกแอซิดตามลำดับ จากปฏิกิริยาดังกล่าวให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่ค่อนข้างต่ำ ในขณะที่พีคของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/C เกิดเพียงตำแหน่งเดียวที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1.2 โวลต์ และให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงกว่า Pt/C และเมื่อใช้โลหะว่องไวผสมกันทั้งสองตัว (Au<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub>/C) ทำให้เกิดพีคของปฏิกิริยาออกซิเดชันสามพีคเช่นเดียวกับการใช้ Pt/C และให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงกว่าการใช้โลหะเดี่ยวทั้งสองตัวดังแสดงในรูปที่ 2.3 จึงแสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะว่องไวสองตัวนั้นจะทำให้มีประสิทธิภาพสูงกว่าโลหะเพียงตัวเดียว



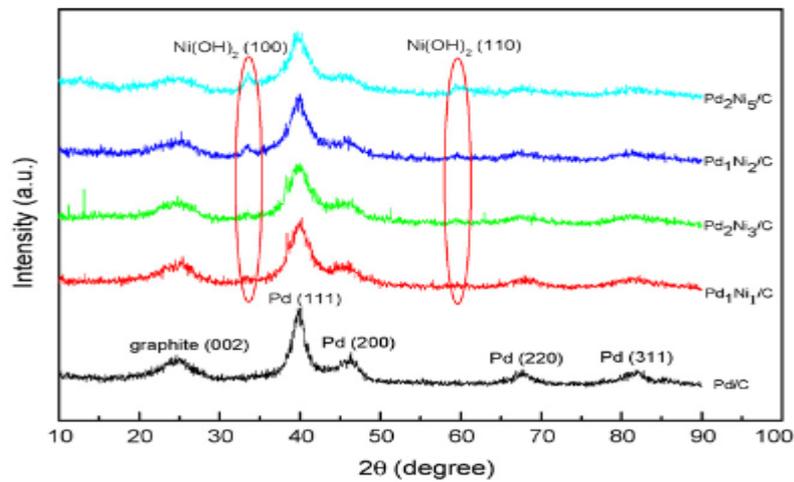
รูปที่ 2.3 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/C, AuPt/C, Pt/C ในสารละลายที่มีไฮเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลลาร์ และกลูโคส 10 มิลลิโมล ที่อัตราการกวาด 20 มิลลิโวลต์/วินาที [4]

Muñiz และคณะ [13] ศึกษาเกี่ยวกับสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา AuAg ขนาดอนุภาคระดับนาโนบนตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้ไฮเดียมโบโรไฮไดรด์ เป็นตัวรีดิวซ์ประจุ จากผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสโดยตัวเร่งปฏิกิริยา AuAg/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นเลื่อนไปทางลบมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/C 150 มิลลิโวลต์ หลังจากนั้นจะเกิดเป็นพีคของการเกิดผลิตภัณฑ์กลูโคโนแลคโตนที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนสองอิเล็กตรอนซึ่งจะเกิดที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -225 และ -380 มิลลิโวลต์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Au/C และ AuAg/C ตามลำดับ และหลังจากนั้นจะเกิดพีคที่ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสโดยตัวเร่งปฏิกิริยา AuAg/C จะให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่สูงกว่า Au/C ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งพฤติกรรมนี้มีสาเหตุจากการมีแรงกระทำซึ่งกันและกันระหว่างโลหะคู่ซึ่งมีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส จึงสรุปได้ว่าการที่เติมโลหะที่สองในทองทำให้สมรรถนะของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.4 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของขั้วอิเล็กโทรด Au/C และ Ag/C ในกลูโคส 0.01 โมลาร์ และ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.3 โมลาร์ [13]

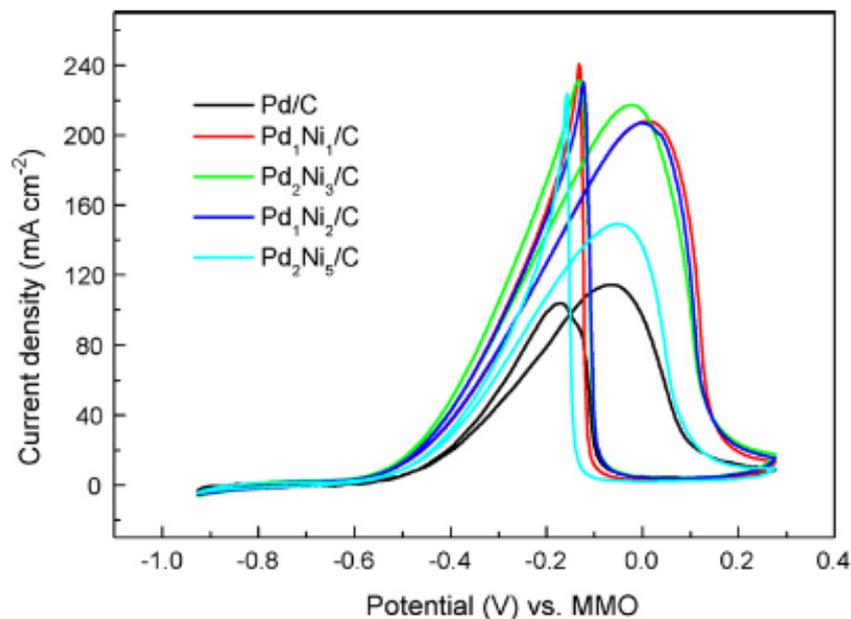
Shen และคณะ [6] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 จากรูปเส้นสีดำเป็นเส้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C พีกที่อยู่ด้านซ้ายมือสุดที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $25^\circ$  เป็นพีกขนาดกว้างและสอดคล้องกับตำแหน่งของกราฟไฟท์ที่มีระนาบ (002)



รูปที่ 2.5 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C ที่ทุกอัตราส่วนอะตอม [6]

และพีกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $40.05^\circ$ ,  $47.05^\circ$ ,  $67.95^\circ$  และ  $82.10^\circ$  เป็นพีกที่สอดคล้องกับตำแหน่งของแพลลาเดียมที่มีระนาบ (111), (200), (220), และ (311) ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เดิมนิกเกิลหรือตัวเร่งปฏิกิริยา Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C พบว่าตำแหน่งของพีกมีการเลื่อนไปจากพีกของ Pd/C เล็กน้อย ซึ่งเกิดจากการผสมกันของโลหะทั้งสอง และยังปรากฏพีกเล็กๆที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $33.5^\circ$  และ

59.2° ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งของ  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ที่มีระนาบ (100) และ (110) ตามลำดับ กล่าวคือนิกเกิลจะอยู่ในรูปของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ นอกจากนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล (EOR) ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 1.0 โมลาร์ เอทานอลมีความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ และสแกนด้วยศักย์ไฟฟ้าจาก -0.926 ถึง 0.274 โวลต์ จากผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เดมนิกเกิลจะช่วยลดค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (the onset potential) และเพิ่มความหนาแน่นกระแสสูงสุด (the peak current density) แต่หากนิกเกิลมีปริมาณมากจะส่งผลให้นิกเกิลไฮดรอกไซด์  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  มีปริมาณมากเกินไปจนบดบังพื้นที่ผิวว่องไวของ Pd ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลเหมาะสมคือ  $\text{Pd}_2\text{Ni}_3/\text{C}$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pd}_2\text{Ni}_3/\text{C}$  และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C มีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น -0.65 และ -0.55 โวลต์ ตามลำดับ ส่วนความหนาแน่นกระแสสูงสุดมีค่า 217 และ 103 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 2.6 จึงกล่าวได้ว่าการเพิ่มนิกเกิลช่วยเพิ่มจลนศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล (EOR)



รูปที่ 2.6 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y/\text{C}$  ที่มีค่าอัตราส่วนระหว่าง Pd และ Ni ต่างๆกัน[6]

Zhang และคณะ [14] ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni บนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในด่าง โดยเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C กับ  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y/\text{C}$  ซึ่งมีอัตราส่วนอะตอมที่แตกต่างกันดังนี้  $\text{Pd}_4\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Ni}_3/\text{C}$  และ  $\text{Pd}_2\text{Ni}_3/\text{C}$  จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y/\text{C}$  มีขนาดอนุภาคระดับนาโนและมีการกระจายตัวเชิง

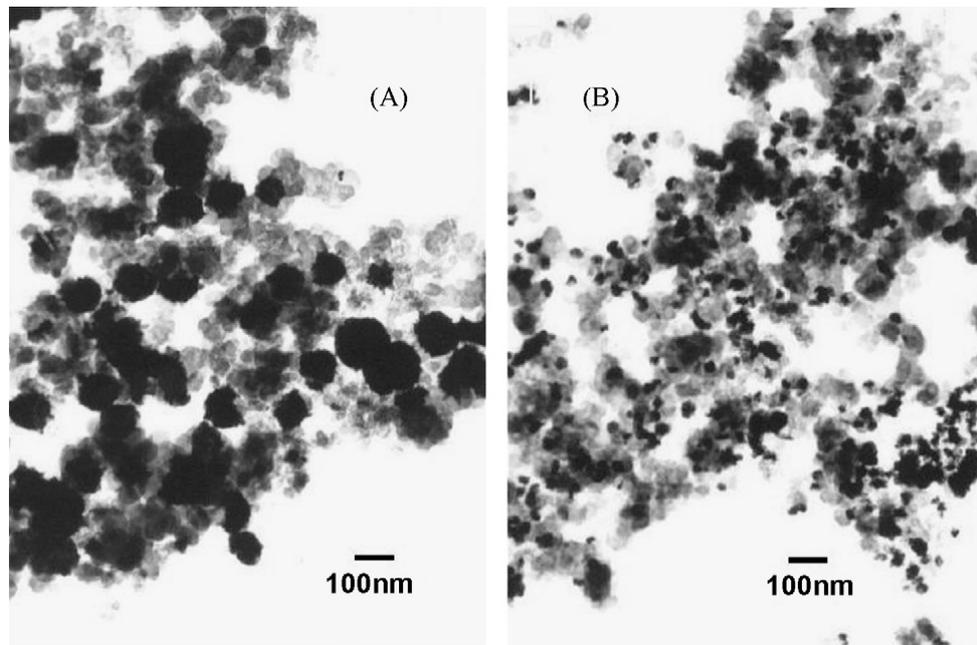
แคบและสม่ำเสมอบนคาร์บอน นอกจากนี้ยังทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -0.7 ถึง 0.2 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  ให้ความหนาแน่นกระแสจำเพาะสูงสุด โดยมีค่า 2.956 แอมแปร์ต่อกรัมแพลลาเดียม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pd}_4\text{Ni}_5/\text{C}$  มีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นต่ำสุด โดยมีค่า -801 มิลลิโวลต์ สมรรถนะที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นผลจากนิเกิลที่อยู่ในรูปนิเกิลไฮดรอกไซด์  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  บนพื้นผิวของ Pd ซึ่งเป็นตัวช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลโดยการเพิ่มไฮดรอกไซด์ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ ทำให้สารมัธยันตร์ (intermediates) ที่ทำให้เกิดความเป็นพิษสามารถหลุดออกจากพื้นผิวว่องไว โดยอาศัยความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นนิเกิลจึงช่วยส่งเสริมพื้นที่ผิวว่องไวของ Pd ให้สามารถกลับมาใช้งานได้อีกครั้ง (refreshing Pd active site) ถือว่าเป็นเพิ่มผลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส

Lee และคณะ [15] ศึกษาอิทธิพลของนิเกิลในโลหะผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม-นิเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน ( $\text{PtNi}/\text{C}$ ) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้อัตราส่วนอะตอมระหว่างแพลตินัมและนิเกิลที่แตกต่างกัน ได้แก่  $\text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  และ  $\text{Pt}_1\text{Ni}_1/\text{C}$  ผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าการเติมนิเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  มีค่า mass activity สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}/\text{C}$  ประมาณ 61% ซึ่งให้เห็นว่าในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลจะมีการสะสมของสารมัธยันตร์ (intermediate) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง นอกจากนี้การศึกษาตัวแปรทางจลศาสตร์ (kinetic parameter) ด้วยพล็อตกราฟเทเฟิล (Tefel plot) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  มีค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนและสัมประสิทธิ์การส่งถ่ายประจุสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น สำหรับการวัดความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโครโนแอมเปโรเมทรีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  มีค่าความหนาแน่นกระแสสุดท้ายสูงสุดและมีอัตราเสื่อมน้อยที่สุด อาจกล่าวได้ว่าการเติมนิเกิลช่วยเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล

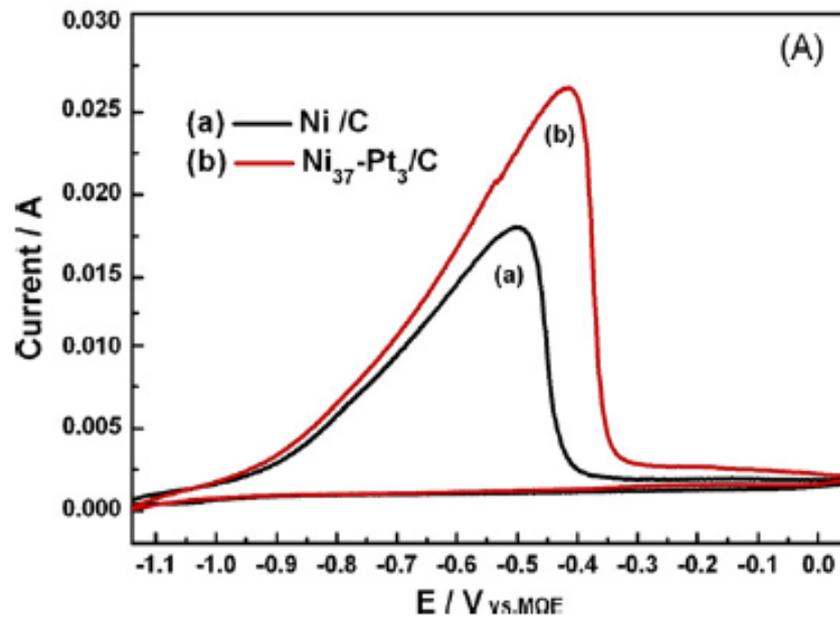
Yu-Ching Weng และ Tse-Chuan [16] ศึกษาปัจจัยที่มีผลในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลของขั้วอิเล็กโทรด  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt}/\text{Ti}$  ในการทดสอบคุณลักษณะทางเคมีไฟฟ้าจะใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยจะเปรียบเทียบขั้วอิเล็กโทรด 2 ชนิด ได้แก่  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt}/\text{Ti}$  และ  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt}/\text{Ti}$  พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสของขั้ว  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt}/\text{Ti}$  มีค่าสูงกว่าขั้ว  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt}/\text{Ti}$  ในขณะที่การหาสภาวะที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลพบว่าขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก 2 ปัจจัย ได้แก่ ระยะเวลาในการพอกพูน (deposition) ในระหว่างขั้นตอนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรด หากใช้ระยะเวลาในการพอกพูนนานขึ้นจะทำให้เกิดการปรับปรุงพื้นผิวหน้าของขั้วและเพิ่มความหนาของชั้นฟิล์ม  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt}/\text{Ti}$  ซึ่งระยะเวลา 15 นาที เป็นระยะเวลาที่เหมาะสมที่สุด

และให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงถึง 4.3 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ปัจจัยที่สองคือความเข้มข้นของนิกเกิลไนเตรต ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{Ni}^{2+}$  จะทำให้ฟิสิกส์ออกซิเดชันของเอทานอลเลื่อนไปทางศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบ แต่อย่างไรก็ตามหากใช้ความเข้มข้นของนิกเกิลไนเตรตสูงเกินไปจะทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสต่ำลง สำหรับค่าความเข้มข้นนิกเกิลไนเตรตที่เหมาะสมคือ 1 โมลาร์ ซึ่งจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงถึง 4.98 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

Geng และคณะ [17] ศึกษาถึงอิทธิพลของแพลตินัมที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/C สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนโบโรไฮไดรด์โดยตรง (DBFC) จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค TEM พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni}_3\text{Pt}_3/\text{C}$  มีขนาดเล็กกว่า Ni/C ดังแสดงในรูปที่ 2.7 นอกจากนี้ยังทดสอบความว่องไวของปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในช่วงความต่างศักย์ -1.15 ถึง 0.05 โวลต์ สำหรับการสแกนแบบไปข้างหน้าพบว่าฟิสิกส์สีแดงซึ่งเป็นฟิสิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni}_3\text{Pt}_3/\text{C}$  มีลักษณะสูงและกว้างกว่าฟิสิกส์ดำซึ่งเป็นฟิสิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/C แสดงให้เห็นว่า Pt ช่วยเพิ่มความว่องไวและความเสถียรให้กับนิกเกิล อาจกล่าวได้ว่าหากใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวจะให้ค่าความหนาแน่นกระแสน้อยกว่าการใช้โลหะว่องไวสองตัว

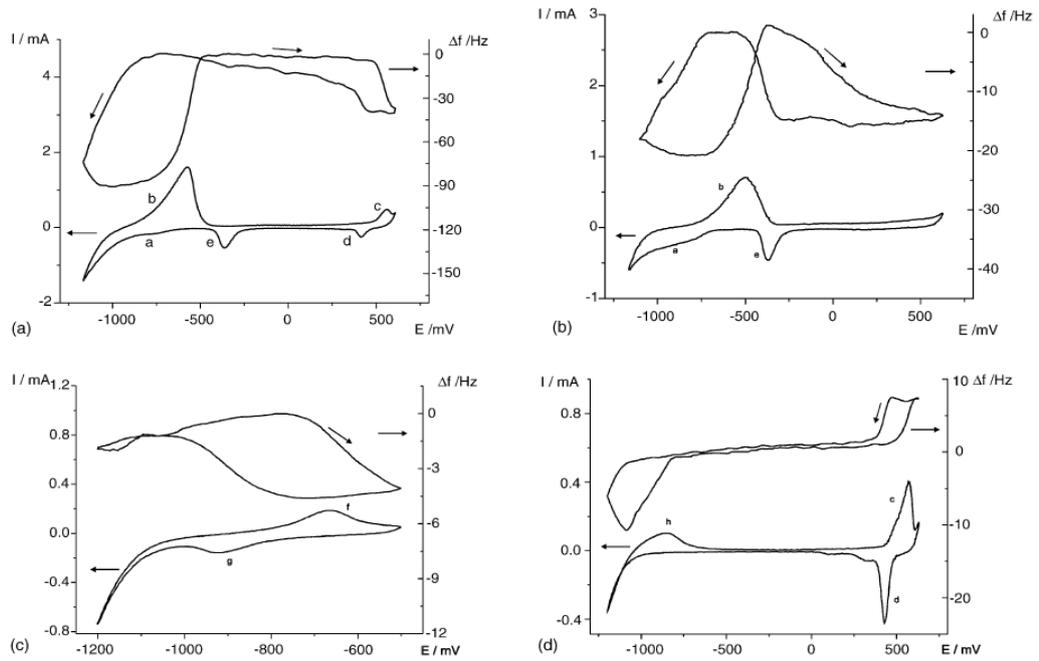


รูปที่ 2.7 รูป TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (A) Ni/C และ (B)  $\text{Ni}_3\text{Pt}_3/\text{C}$  [17]



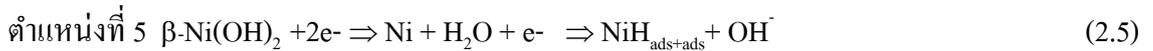
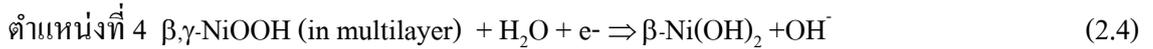
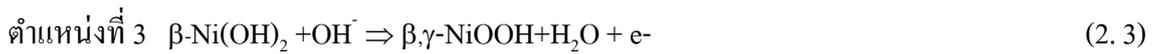
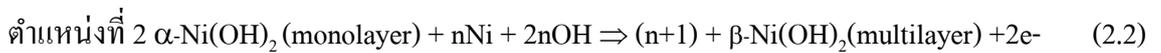
รูปที่ 2.8 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $\text{BH}_4^-$  ที่อัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที [17]

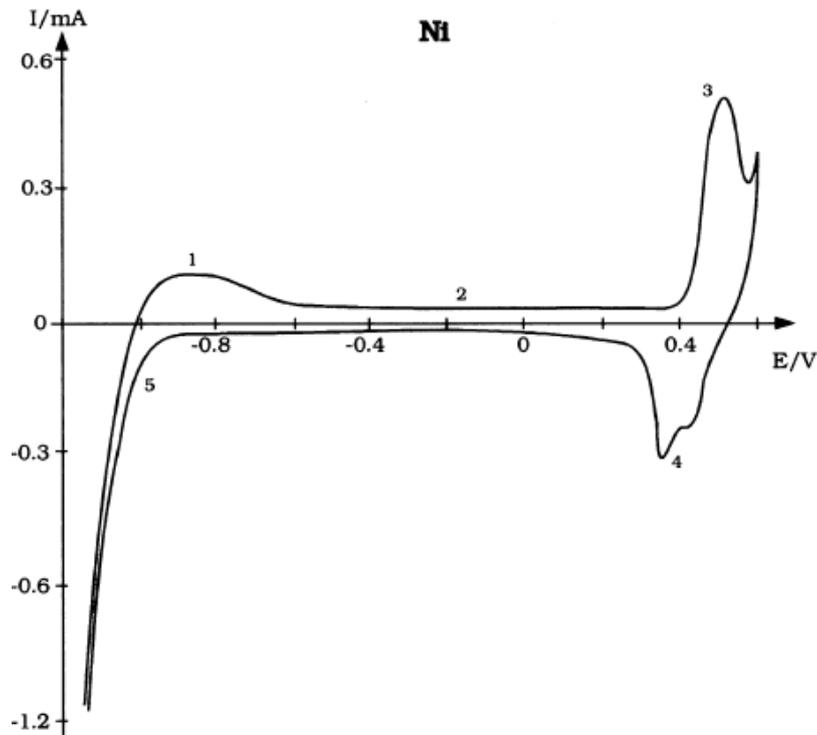
Grden' และคณะ [18] ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni (ที่ 35% Ni) จากการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยพีคที่เกิดขึ้นนั้นอธิบายได้ดังนี้ พีค (a) เกิดจากการดูดซับของไฮโดรเจน และ พีค (b) คือการคายซับของไฮโดรเจน จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd และ Pd-Ni ในขณะที่ พีค (c) เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ni (II) หลังจากนั้นเมื่อเป็นการสแกนย้อนกลับจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของผลิตภัณฑ์จาก Ni (II) โดยปกติผลิตภัณฑ์ของ Ni (II) คือ NiOOH ดังแสดงในพีค (d) ในขณะที่ พีค (e) เป็นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของพื้นผิวแพลลาเดียมออกไซด์ โดยเกิดที่  $E > -200$  มิลลิโวลต์ นอกจากนั้นยังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ “fresh Ni” ได้เป็น Ni(OH)<sub>2</sub> ในพีค (f) และในพีค (g) เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของ Ni (II)



**รูปที่ 2.9** กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของขั้วอิเล็กโทรดอัลลอยด์ Pd-Ni , Ni และ Pd ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ ที่ 20 มิลลิโวลต์/วินาที (a) อัลลอยด์ Pd-Ni (b) ขั้วอิเล็กโทรด Pd (c) ขั้วอิเล็กโทรด fresh Ni (d) ขั้วอิเล็กโทรด age Ni [18]

Grden' และคณะ [19] ศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมของการดูดซับไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni ผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี แสดงในรูปที่ 2.10 โดยตำแหน่งของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดจากหมายเลขที่อยู่ในรูปสามารถอธิบายดังนี้

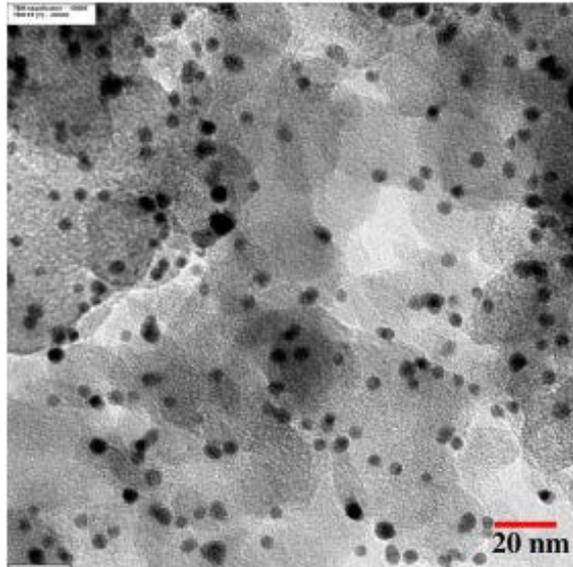




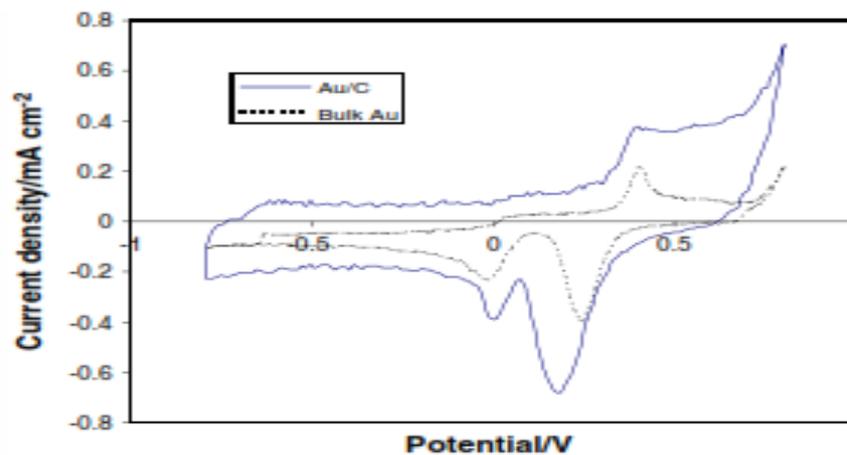
รูปที่ 2.10 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของ Ni ใน LiOH 0.1 โมลาร์ อัตราการสแกน 20 มิลลิโวลต์/วินาที [19]

จากสมการข้างต้น ทำให้ทราบว่า การเปลี่ยนแปลงของพีคที่เกิดจากการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีนั้น นอกจากจะเกิดจากการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวความเข้มข้นของ Pd-Ni แล้ว ยังเกิดจากการดูดซับของไฮโดรเจนด้วย

Yongprapat และคณะ [7] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับคาร์บอน (Au/C) โดยวิธีโพลีไวนิลแอลกอฮอล์เป็นตัวปกป้อง (Polyvinyl alcohol protection Method: PVA) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของทองมีขนาด  $3.18 \pm 0.64$  นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่ดี ซึ่งขนาดอนุภาคทองเป็นสิ่งสำคัญมากในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลของแอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 นอกจากนี้ ผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าพีคที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน 1 พีค และเกิดพีครีดักชัน 2 พีค พีครีดักชันพีคแรกจะเกิดอยู่ในช่วงค่าความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของทองออกไซด์แบบ quasi-2D และพีคที่สองจะเกิดที่ 0.0 โวลต์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชันของทองออกไซด์แบบ quasi-3D ดังแสดงดังรูปที่ 2.12



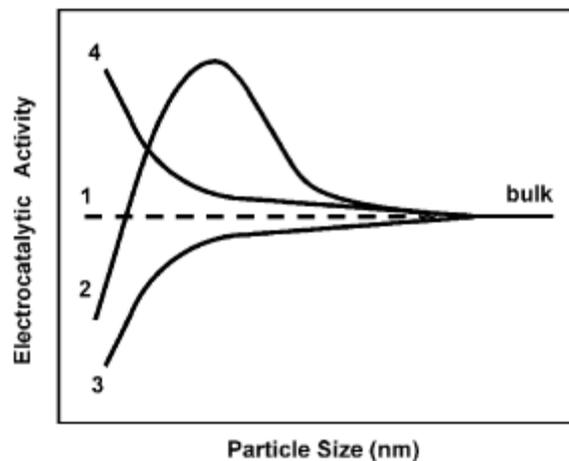
รูปที่ 2.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาทองที่ 20% โดยน้ำหนักรับคาร์บอน [7]



รูปที่ 2.12 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทริกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทอง 20% โดยน้ำหนักรับคาร์บอน ในความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ ที่อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์ต่อนาที [7]

Chen และคณะ [20] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองที่ 5% โดยน้ำหนักรับคาร์บอน Vulcan XC-72 และใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นตัวปกป้องโซลของทอง ในการเตรียมตัวเร่งนี้จะค่อยๆ หยด  $\text{NaBH}_4$  ในสารละลาย  $\text{HAuCl}_4$  และเติม PVA 2% โดยน้ำหนัก ภายใต้การกวนผสม หลังจากนั้นเติมคาร์บอนและกวนผสมต่อเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายมากรองและล้างด้วยน้ำ และสุดท้ายนำไปอบ ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีนี้ทำให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4.78% โดยน้ำหนัก และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5.2 นาโนเมตร จึงสรุปได้ว่า PVA เป็นตัวปกป้องโซลของทองที่ดี

Ryan และคณะ [21] ศึกษาอิทธิพลของโครงสร้าง โครงสร้างจุลภาค และ สมบัติทางไฟฟ้า ที่มีผลต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร พบว่าขนาดอนุภาคมีผลต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าซึ่งมีแนวโน้มที่แตกต่างกันสี่แบบ โดยอาจแบ่งเป็น 2 ประเภทหลักก่อนคือ โครงสร้างแบบสภาพไว (sensitive) และ โครงสร้างแบบสภาพไม่ไว insensitive หากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเปลี่ยนไปตามขนาดอนุภาค เราสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบสภาพไว และจากทฤษฎีพบว่าโครงสร้างแบบสภาพไวสามารถแบ่งเป็นสามแนวโน้มได้แก่ การลดลงของขนาดอนุภาคอาจมีผลทำให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และแบบที่มีการเพิ่มขึ้นในตอนต้นแล้วมีการลดลงเมื่อขนาดอนุภาคมีค่ามากกว่าขนาดวิกฤตค่าหนึ่ง โดยแนวโน้มที่แตกต่างกันทั้งสามนี้ก็มีหลายทฤษฎีที่สนับสนุนการเปลี่ยนแปลงนี้และสามารถจัดกลุ่มเป็น ผลกระทบจากโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์, ผลกระทบจากรูปทรงอนุภาค ผลกระทบของโครงสร้างจุลภาค และผลกระทบของโครงสร้างตัวรองรับ ในขณะที่โครงสร้างแบบสภาพไม่ไวแสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเชิงไฟฟ้าจะมีค่าไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.13 เส้นที่ 1 เป็นโครงสร้างแบบสภาพไม่ไว จะแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่อีก 3 เส้น จะกล่าวถึงขนาดอนุภาคที่มีขนาดอยู่ในช่วง 2-10 นาโนเมตร เส้นที่ 3 แสดงถึงความว่องไวทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคลดลง ในขณะที่ เส้นที่ 4 แสดงถึงความว่องไวทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคลดลงจนถึงความว่องไวสูงสุดหลังจากนั้นความว่องไวจะลดลงเมื่อขนาดอนุภาคมีขนาดลดลงมากเกินไป และเส้นที่ 2 แสดงถึงการลดลงของความว่องไวเมื่อขนาดอนุภาคมีค่าลดลงเช่นเดียวกับเส้นที่ 3 แต่จะมีการลดลงมากกว่า ซึ่งการเปลี่ยนแปลงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า มักเกิดในบริเวณที่เรียกว่า *mitohedral* เป็นบริเวณที่เกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างคุณสมบัติของโลหะระดับอะตอมกับคุณสมบัติโดยรวมของโลหะไว



รูปที่ 2.13 พฤติกรรมของโครงสร้างแบบ insensitive และแบบ sensitive [21]

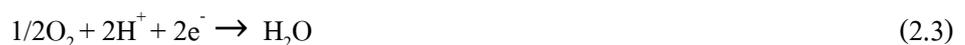
## 2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEM)

ตามหลักการในด้านของพลังงาน เมื่อมีการเกิดพันธะขึ้น พลังงานจะถูกปลดปล่อยออกมาและเมื่อต้องการทำลายพันธะ พลังงานจะถูกดูดเข้าไป สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆการปลดปล่อยพลังงานออกมาจะเกิดขึ้นต่อเมื่อพลังงานที่ให้ออกมาจากการเกิดพันธะของผลิตภัณฑ์ต้องมีค่ามากกว่าพลังงานที่ใช้แตกพันธะของสารตั้งต้น เปรียบเทียบปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ของไฮโดรเจน จะพบว่ามีลักษณะเหมือนกัน คือปฏิกิริยาที่เกิด คือ



แต่การเผาไหม้จะปล่อยพลังงานความร้อนออกมาในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตพลังงานไฟฟ้าแทน เมื่อพิจารณาในระดับโมเลกุล การชนกันระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนและโมเลกุลออกซิเจนทำให้เกิดปฏิกิริยาตามข้างต้น โมเลกุลไฮโดรเจนถูกออกซิไดซ์เกิดเป็นน้ำและความร้อน พันธะไฮโดรเจนจะเกิดการแตกออกเช่นเดียวกับพันธะออกซิเจน ในขณะที่พันธะระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับออกซิเจนเกิดขึ้น พันธะเหล่านี้เกิดจากการส่งถ่ายอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุล เนื่องจากพลังงานที่ให้ออกมาในขณะที่เกิดพันธะทางเคมีระหว่างการเกิดผลิตภัณฑ์น้ำมีค่าสูงกว่าพลังงานที่ใช้การแตกพันธะของแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนในตอนเริ่มต้น ดังนั้นค่าความแตกต่างของพลังงานจึงถูกปลดปล่อยออกมาในรูปความร้อน การเปลี่ยนพลังงานเคมีในเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงโดยการใช้เซลล์เชื้อเพลิงต้องรักษาสภาวะที่เกิดจากการแตกพันธะของสารตั้งต้นที่ยังมีพลังงานสูงให้เข้าไปใช้งานก่อนที่จะเกิดเป็นพันธะใหม่ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยการแยกสารตั้งต้นไฮโดรเจนและออกซิเจนออกจากกัน เพื่อให้มีช่วงเวลานานพอก่อนที่อิเล็กตรอนที่เกิดจากการแตกพันธะของสารตั้งต้นจะเกิดการรวมตัวกันเป็นพันธะของผลิตภัณฑ์ของน้ำ ซึ่งอิเล็กตรอนที่ส่งถ่ายนี้ก็คือกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ ซึ่งปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.1 จะแบ่งออกเป็นสองส่วน และมีชื่อเรียกว่าปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ (half-cell reaction) โดยปฏิกิริยาทั้งสองเกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโทรดแต่ละด้าน ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ทั้งสองดังกล่าวคือ



ปฏิกิริยาของไฮโดรเจน คือปฏิกิริยาออกซิเดชันเพราะมีการผลิต  $e^-$  จากปฏิกิริยา ในขณะที่ปฏิกิริยาของออกซิเจนเป็นปฏิกิริยารีดักชันซึ่ง  $e^-$  ถูกใช้ในปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ข้างต้นทั้งสองจึงมีชื่อเรียกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (hydrogen oxidation, HOR) และปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (oxidation reduction, ORR) [22]

### 2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรงในสารละลายต่าง

เซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรง (DGFC) ใช้กลูโคสแทนไฮโดรเจน ส่วนสารตั้งต้นที่ขั้วแคโทดยังคงใช้ออกซิเจนเหมือนเดิม การนำกลูโคสมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงมีข้อดีกว่าไฮโดรเจนเนื่องจากกลูโคสจะมีสภาพเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องจึงสามารถนำมาใช้งานและจัดเก็บได้อย่างสะดวก ปฏิกิริยาโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรงคล้ายกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ ปฏิกิริยารวมกลูโคสแสดงได้ดังนี้



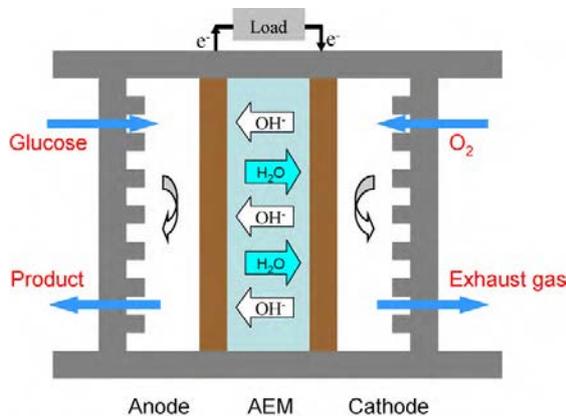
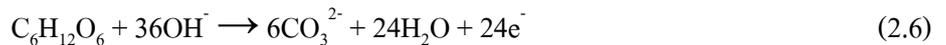
### 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรงในด่าง (DAGFC)

ปฏิกิริยารวมของเซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรงในด่างคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรงในกรด แต่แตกต่างกันเฉพาะการเกิดของคาร์บอเนต (carbonate) จากปฏิกิริยาระหว่าง คาร์บอนไดออกไซด์ และ ไฮดรอกไซด์ไอออน คือ



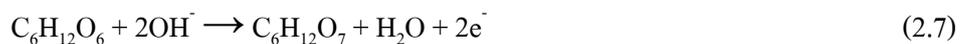
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด

ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สมบรูณ์ของกลูโคสในด่างคือ



รูปที่ 2.14 เซลล์เชื้อเพลิงกลูโคสโดยตรงในสารละลายด่าง [1]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่สมบรูณ์ของกลูโคสเป็นกลูโคนิก แอซิด คือ



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด

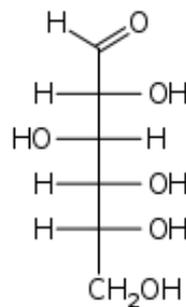


ปฏิกิริยารวม

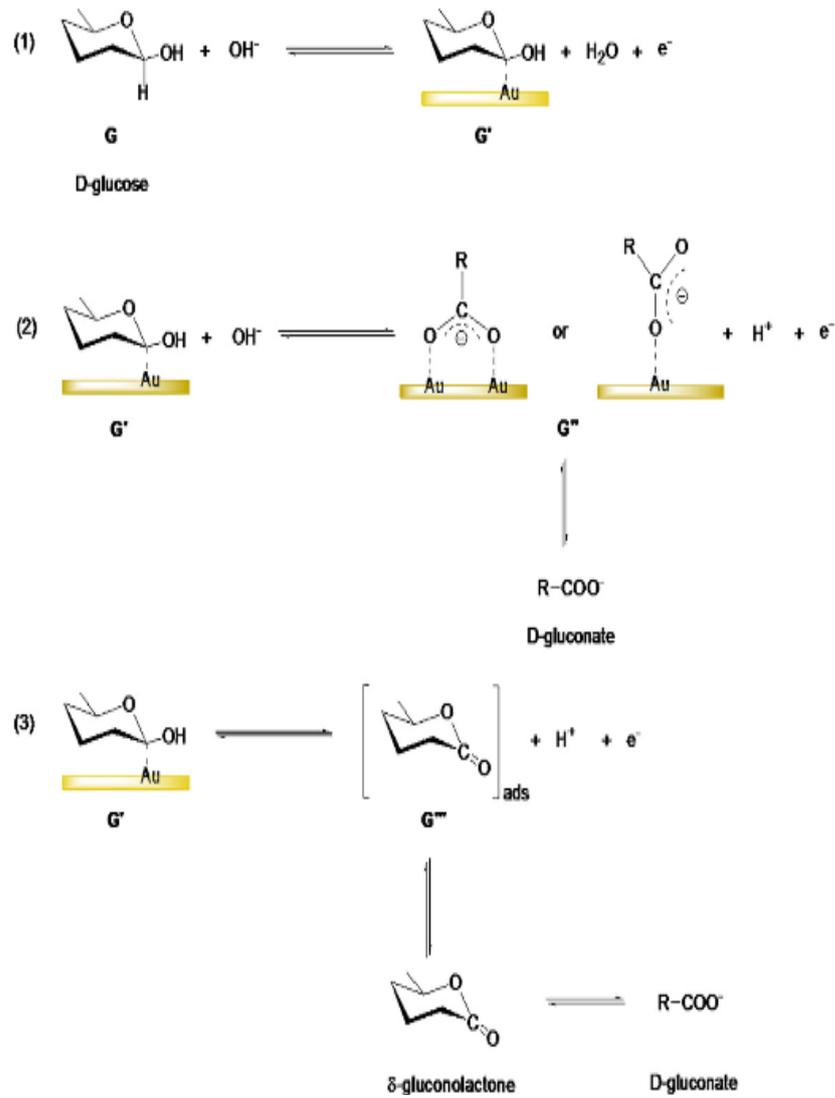


### 2.2.4 กลูโคส

กลูโคสเป็นพลังงานหมุนเวียนที่ได้จากของเสียชีวมวล กลูโคสจึงเป็นพลังงานชีวมวลตัวหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งพลังงานที่ได้จากชีวมวล คือ พลังงานสะอาดที่ได้จากอินทรีย์สารของพืชหรือสัตว์ได้แก่พืชเกษตรกรรม วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและอุตสาหกรรม พืชพลังงาน รวมทั้งขยะอินทรีย์และมูลสัตว์ ซึ่งพลังงานเหล่านี้จะมีการหมุนเวียนเกิดขึ้นใหม่ตลอดเวลา สามารถจัดเป็นพลังงานสีเขียวที่จะเข้ามาแทนที่เชื้อเพลิงจากฟอสซิลที่กำลังจะหมดไปในไม่ช้านี้ การใช้เชื้อเพลิงจากชีวมวลยังช่วยรักษาสีเขียวสิ่งแวดล้อมเนื่องจากพลังงานจากชีวมวลมีการปลดปล่อยมลพิษทางอากาศและสารพิษต่างๆ ออกมาน้อยกว่าพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล อีกทั้งยังเป็นการช่วยลดปริมาณขยะลงได้อีกมาก [23] โดยกลูโคสมีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ซึ่งกลูโคสมีหลายโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันแต่โครงสร้างเหล่านี้สามารถแบ่งได้เป็นสองไอโซเมอร์ mirror-image (stereoisomer) กลุ่มหนึ่งของไอโซเมอร์นี้อยู่ในธรรมชาติ ที่มาจากทาง right-handed ของกลูโคส ซึ่งเขียนแทนด้วย D-glucose ซึ่งอาจเรียกว่า เดกซ์โทรส (dextrose) โดยที่เดกซ์โทรสมาจาก dextrorotatory glucose รวมถึง สตาร์ช (Starch) และ เซลลูโลส (cellulose) คือพอลิเมอร์ที่ได้จากดีไฮเดรชัน (dehydration) ของ D-glucose [24]



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของกลูโคสที่เปิดสายโซ่ [23]



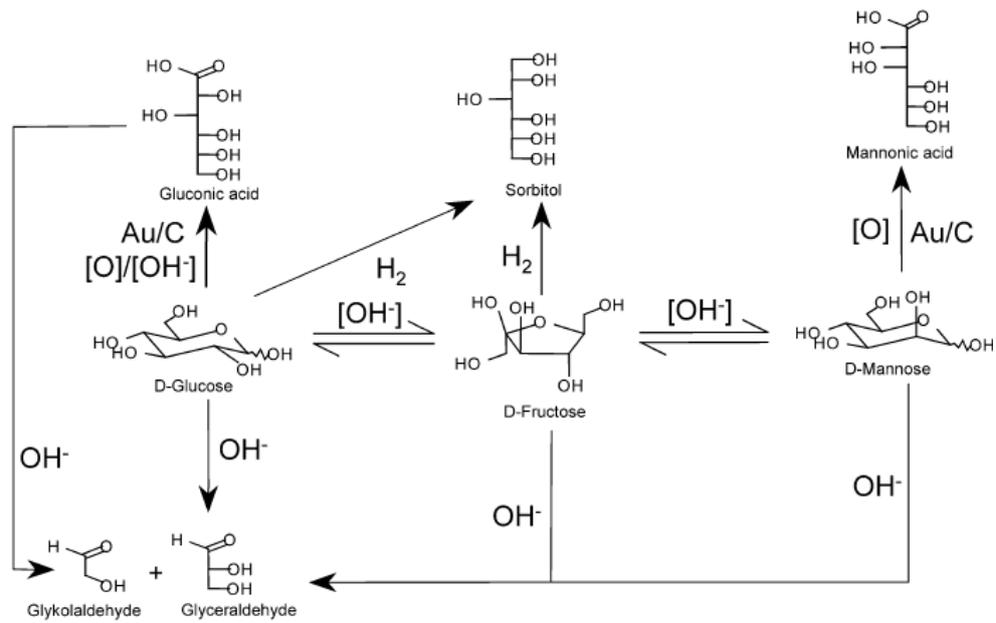
รูปที่ 2.16 กลไกของกลูโคสที่ขั้วอิเล็กโทรดทอง

G = d-glucose (δ-d-glucopyranose formed predominantly in water),

G' = dehydrogenated glucose (intermediate generated anomeric carbon dehydrogenation),

G'' = d-gluconate, G''' = δ-d-gluconolactone. [25]

สำหรับรูปที่ 2.16 แสดงถึงกลไกและชนิดของผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่ 1. พันธะไฮโดรเจนหลุดออกจากกลูโคสและเกิดปฏิกิริยาออกซิดชันของพื้นผิวทองเป็นกลูโคเนตแล้วให้หนึ่งอิเล็กตรอน กับน้ำหนึ่งโมลาร์ ในปฏิกิริยาที่ 2. ไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ (1) เกิดเป็นไฮดรเจนหนึ่งโมลและอิเล็กตรอนหนึ่งโมล และเมื่อหลุดจากพื้นผิวทองจะได้กลูโคเนต (gluconate) และในปฏิกิริยาที่ 3. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดปฏิกิริยา (1) กลูโคเนตเปลี่ยนเป็นกลูโคโนแลคโตน (gluconolactone) [24] และรูปที่ 2.17 แสดงลักษณะการเกิดไอโซเมอร์แบบผันกลับไม่ได้ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในสารละลายต่าง [26]



รูปที่ 2.17 โครงข่ายของปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสในสารละลายต่าง [25]

### 2.2.5 โวลแทมเมทรี

โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการป้อนศักย์ไฟฟ้าจากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell) และตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เทคนิคโวลแทมเมทรีสามารถใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ที่ละลายในน้ำหรือในตัวทำละลายอื่นได้ นอกจากนี้ เทคนิคนี้ยังใช้วัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยา การถ่ายโอนอิเล็กตรอน สมบัติทางอุณหพลวัตของตัวถูกละลายและอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของสารในตัวกลางทั้งแบบกรดและด่าง

เทคนิคโวลแทมเมทรีสามารถประยุกต์ใช้ได้หลายรูปแบบ เช่น ลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมทรี (Linear sweep voltammetry) สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave) นอร์มัลพัลส์โวลแทมเมทรี (Normal pulse voltammetry) โพลารोगราฟิ (Polarography) ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) และอื่นๆ แต่เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีหรือเทคนิคซีวี (CV) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของระบบใหม่หรือระบบที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ซับซ้อน และสามารถประยุกต์ใช้ในการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ โดยทฤษฎีพื้นฐานของโวลแทมเมทรีและไซคลิกโวลแทมเมทรี และการประยุกต์ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีเพื่อการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเซลล์ ซึ่งสามารถทำได้ 2 เทคนิค คือ เทคนิคการดูดซับไฮโดรเจน (H<sub>2</sub> absorption method) และเทคนิคการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO absorption method) ทฤษฎีพื้นฐานของโวลแทมเมทรี

โวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการป้อนศักย์ไฟฟ้าจากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าและตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นผ่านเซลล์ดังกล่าว ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนเข้าสู่ระบบจะทำให้ขั้วไฟฟ้าทำงานมีศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง ทำให้สารที่อยู่รอบขั้วไฟฟ้าสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอน พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าขนาดของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา เมื่อสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้มีปริมาณลดลงและหมดจากระบบ ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นก็จะลดลงจนมีค่าเป็นศูนย์ ส่วนประกอบที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์ระบบด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี คือ เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) คอมพิวเตอร์และเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยเครื่องโพเทนชิโอสแตทจะทำหน้าที่ป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้าและตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น การแสดงผลจะดำเนินการผ่านคอมพิวเตอร์ เซลล์เคมีไฟฟ้าจะประกอบด้วยสารตัวอย่างที่ละลายในตัวทำละลายที่บรรจุอยู่ในภาชนะแก้ว เช่น บีกเกอร์หรือภาชนะพลาสติก และขั้วไฟฟ้าจำนวน 3 ขั้ว ซึ่งได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าสำหรับขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะต้องให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Standard hydrogen reference electrodes, SHE) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงปรอท (Calomel reference electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode)

- ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันบนพื้นผิว ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้จะมีแนวโน้มความไวต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์และให้ค่าคงที่เมื่อทำการวัดสารละลายชนิดเดียวกันในภาวะและความเข้มข้นเดียวกัน

- ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ ขั้วไฟฟ้าร่วมจะไม่มีส่วนเกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาและไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดบนขั้วไฟฟ้านี้ ขั้วไฟฟ้าร่วมที่นิยมใช้ ได้แก่ ลวดแพลทินัม ทอง หรือแกรไฟต์ เป็นต้น เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ คือ  $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$  พบว่าความเข้มข้นของสาร Ox และ Red ที่พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าจะสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับระบบตามสมการของ Nernst

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Red}}{C_{Ox}} \quad (2.10)$$

เมื่อ R คือค่าคงที่ของแก๊ส T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในระบบ F คือค่าคงตัวของฟาราเดย์ และ  $E_0$  คือศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา จากสมการดังกล่าวพบว่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสาร Red และสาร Ox หรือ  $C_{Red}/C_{Ox}$  จะเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับระบบ โดย  $C_{Red}/C_{Ox}$  จะมีค่าสูงเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าแอโนดิกหรือศักย์ไฟฟ้าเชิงลบให้กับระบบหรือสาร Ox ถูกรีดิวซ์ และ  $C_{Red}/C_{Ox}$  จะมีค่าต่ำเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกหรือ

ศักย์ไฟฟ้าเชิงบวกให้กับระบบหรือสาร Red ถูกออกซิไดส์ นอกจากนี้ความเข้มข้นของสาร Ox และ Red บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้ายังสามารถแสดงได้ในรูปของศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า (i) โดยสมการของ Butler-Volmer คือ

$$\frac{i}{nFA} = k_0 \{ C_{Ox} \exp[-\alpha f] - C_{Red} \exp[(1-\alpha)f] \} \quad (2.11)$$

เมื่อ  $f = nF(E_{eq} - E_0)/RT$ ;  $k_0$  คือค่าคงตัวของปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์;  $\alpha$  คือสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนประจุ และ  $A$  คือพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

การไหลของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับลักษณะของมวลสารบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า กล่าวคือ เมื่อสาร Ox และ Red ถูกผลิตขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ความเข้มข้นที่มากจะเป็นแรงขับทำให้เกิดการแพร่ของสารดังกล่าวไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าหรือบริเวณที่อยู่ห่างจากขั้วไฟฟ้าในทางกลับกัน เมื่อสาร Ox และ Red ถูกใช้ในปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารดังกล่าวที่มีพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าต่ำส่งผลให้เกิดการแพร่ของสารที่มีความเข้มข้นสูงกว่าจากบริเวณที่อยู่ห่างจากขั้วไฟฟ้ามายังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า การถ่ายโอนมวลสาร Ox สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของฟิคส์คือ

$$N_{Ox} = -AD_{Ox} \frac{dC_{Ox}}{dx} \quad (2.12)$$

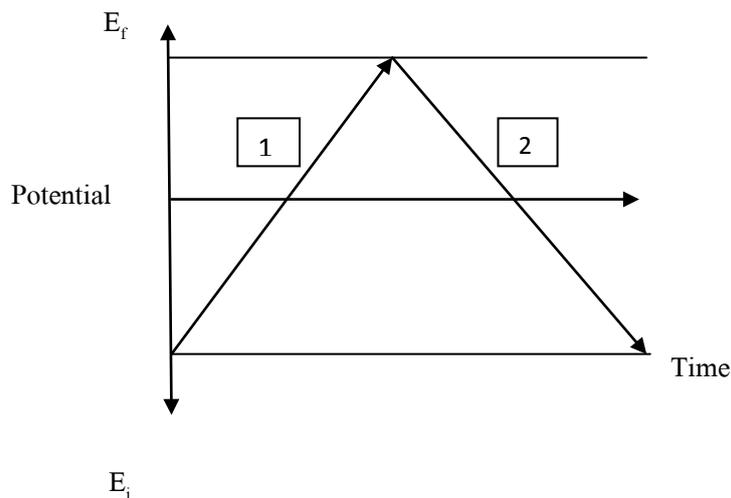
$$N_{Red} = -AD_{Red} \frac{dC_{Ox}}{dx} \quad (2.13)$$

เมื่อ  $N_{Ox}$  และ  $N_{Red}$  คือฟลักซ์ของการแพร่ของมวลสาร Ox และ Red;  $A$  คือพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้า;  $D_{Ox}$  และ  $D_{Red}$  คือสัมประสิทธิ์ของการแพร่ของสาร Ox และ Red และ  $x$  คือระยะทางจากขั้วไฟฟ้า

ฟลักซ์ของสาร Ox และ Red บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าจะเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าและปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นซึ่งเรียกว่ากระแสฟาราเดย์ (Faradaic current) โดยปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวบ่งบอกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันของระบบเกิดขึ้นได้รวดเร็วเพียงใดแต่อย่างไรก็ตาม การถ่ายโอนมวลสารอาจเกิดขึ้นเนื่องจากปัจจัยอื่นด้วย เช่น การไมเกรชันซึ่งเป็นการเคลื่อนที่ของสารหรือประจุภายใต้สนามไฟฟ้า และการพาซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่น การเกิดความร้อนเพราะกระแสไฟฟ้า (Thermal current) การกวนสารหรือการหมุนของขั้วไฟฟ้า การใช้สารอิเล็กโทรไลต์ประกอบ (Supporting electrolyte) ที่มีความเข้มข้นสูง มีการกวนอย่างสม่ำเสมอจะช่วยลดการถ่ายโอนมวลโดยกลไกไมเกรชันและการพาในระบบโวลแทมเมตรีเทคนิคโวลแทมเมตรีแต่ละเทคนิคจะมีลักษณะเฉพาะตัว ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าจะมีรูปแบบที่ต่างกันไป เช่น รูปร่างกราฟ ความสูงและความกว้างของพีค รวมถึงตำแหน่งที่เกิดพีค

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าที่สามารถประยุกต์ใช้ได้หลายรูปแบบ เทคนิคดังกล่าวใช้ในการศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของสาร เพื่อศึกษาถึงสารมัธยันตร์ รวมถึงความเสถียรของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในระบบ เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเป็นการป้อน

ศักย์ไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ ให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน (โดยวัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง) ระหว่างศักย์ไฟฟ้าสองค่า คือศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential,  $E_i$ ) และศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด (final potential,  $E_f$ ) และตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าร่วมที่เวลาต่างๆ แสดงผลในรูปความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในระบบ รูปที่ 2.19 แสดงการป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงานระหว่าง  $E_i$  และ  $E_f$  การป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงานจะประกอบด้วยการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบไปข้างหน้า (forward direction) หรือ cathodic direction (เส้นที่ 1) และแบบย้อนกลับ (Reverse direction หรือ Anodic direction (เส้นที่ 2) เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า(เส้นที่ 1) จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน กระแสไฟฟ้าจะสูงขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับระบบมีค่าเข้าใกล้ศักย์ไฟฟารีดักชันของสารนั้นและจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารนั้นที่ขั้วไฟฟ้าลดลง [26]



รูปที่ 2.18 การป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงานระหว่าง  $E_i$  และ  $E_f$  [27]