

พัฒนาตัวรองรับสองชนิดเพื่อเพิ่มปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของเซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลชนิดเบส

Development of Binary Catalysts Support for the Electro-Oxidation Reaction Enhancement of Glycerol Alkaline Fuel Cell

ปิยะวัตร มาสจอด^{1*} กันทรากกร สุวรรณรักษา² และจักรพงษ์ ไชยบุรี³

Piyawat Masjod^{1*} Kantrakorn Suwanraksa² and Chakkramong Chaiburi³

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับที่แตกต่างกันสองชนิดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ ซึ่งจากการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของโลหะผสมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด แพลเลเดียมบนคาร์บอน (Pd/C) และแพลเลเดียมบนเหล็กออกไซด์คาร์บอน (Pd/Fe_xO_y-C) มีลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่สม่ำเสมอ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Fe_xO_y-C มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของกลีเซอรอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Fe_xO_y-C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสสูงสุดเท่ากับ 1.01 mA·cm⁻² ที่ค่าความต่างศักย์ -0.100 V ซึ่งมากกว่าค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 0.71 mA·cm⁻² ที่ค่าความต่างศักย์เดียวกัน

คำสำคัญ: เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ กลีเซอรอล อิเล็กโทรออกซิเดชัน แอโนด ไบโอดีเซล

Abstract

The aim of this research is to analyze the efficiency of binary catalysts support for the electro-oxidation of glycerol in alkaline fuel cell. The results were found that Pd/C and Pd/Fe_xO_y-C catalysts exhibited smooth surface morphology and well distribution of metal on the supporter. The Pd/Fe_xO_y-C catalyst showed a higher electro-oxidation reaction of glycerol more than Pd/C catalyst. Herein, Pd/Fe_xO_y-C catalyst presented the maximum current density as 1.01 mA·cm⁻² at -0.100 V, which is higher than that of the Pd/C catalyst 0.71 mA·cm⁻² at the same condition.

Keywords: Alkaline Fuel Cell, Glycerol, Electro-oxidation, Anode, Biodiesel

¹ นิสิตปริญญาโท สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

² นิสิตปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

³ ผศ.ดร., สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

¹ Graduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University, Phatthalung, 93210, Thailand

² Undergraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University, Phatthalung, 93210, Thailand

³ Asst. Prof. Dr., Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University, Phatthalung, 93210, Thailand

* Corresponding author: Tel: 091-3186692. E-mail address: MPiyawat.63@gmail.com

(Received: April 30, 2020; Revised: June 9, 2020; Accepted: June 16, 2020)

บทนำ

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ [1] ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นพลังงานทางเลือกอีกรูปแบบหนึ่งแทนการใช้เชื้อเพลิงจากฟอสซิล และพัฒนาระบบได้ง่ายเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ที่ใช้แอลกอฮอล์โดยตรง (Direct Alcohol Fuel Cell : DAFCs) มีการทำงานที่ใช้ต้นทุนและอุณหภูมิต่ำ อีกทั้งยังมีอัตราการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์น้อย ในงานวิจัยต่างๆ ได้รับการยอมรับแล้วว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ (DAFCs) เป็นอุปกรณ์ไฟฟ้าทางเลือกที่สามารถตอบสนองความต้องการของมนุษย์ที่มีความต้องการพลังงานสูงขึ้นเรื่อยๆ และยังช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม [2-4] นักวิทยาศาสตร์มีความพยายามพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรง (DAFCs) ที่ใช้กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้เมทานอลและเอทานอล [5] ประสบปัญหาในด้านต่างๆ เช่น คุณสมบัติความเป็นพิษของเมทานอลและเอทานอล [6] ซึ่งสำนักงานวิจัยมะเร็งนานาชาติ (International Agency for Research on Cancer; IARC) องค์กรอนามัยโลกจัดแอลกอฮอล์ในกลุ่มเมทานอลและเอทานอลอยู่ในกลุ่มสารก่อมะเร็งระดับสูงสุด มีความผันผวนและยังมีจุดวาบไฟต่ำ [7-9] ดังนั้นกลีเซอรอลเป็นแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่ที่มีจุดเดือดสูง และมีความผันผวนน้อยกว่า นอกจากนี้มีความหนาแน่นพลังงานทางทฤษฎีสูงกว่าเมทานอลและเอทานอล [10] โดยกลีเซอรอลยังสามารถผลิตได้ง่ายซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล [11-15] ซึ่งการประยุกต์ใช้กลีเซอรอลจึงได้รับการให้ความสนใจมากขึ้น นอกจากนี้ปัญหาของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคือ มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าได้น้อยกว่าโลหะซึ่งจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับชนิดอื่นที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าได้ดีจะมีราคาแพง เช่น ทองนาโนคาร์บอน และกราฟีน ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวรองรับที่แตกต่างกัน ซึ่งการปรับปรุงตัวรองรับคาร์บอนด้วยการใช้โลหะผสม Fe_xO_y เพื่อช่วยในการส่งเสริมประสิทธิภาพของตัวรองรับ [16-17] ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลีเซอรอลของตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแอโนด และวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกับทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเพื่อที่จะนำไปพัฒนาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลโดยตรง [4]

วิธีการดำเนินการทดลอง

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของขั้วแอโนด (Anode) [18]

ทำการเตรียม 20 wt. % Pd/C โดยชั่ง $PdCl_2$ (Aldrich, $\geq 99.9\%$) 0.33 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน (DI) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร นำไปอัลตราโซนิก 15 นาที (1) จากนั้นเตรียมตัวรองรับโดยชั่งคาร์บอนแบล็ค vulcan xc-72 (CABOT) 0.8 กรัม ปรับสภาพด้วยการเติมสารละลาย 2-Propanol 54 มิลลิลิตร และเติม DI 6 มิลลิลิตร (2) นำส่วนที่ (1) และ (2) ผสมเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิก 15 นาที เติม $NaBH_4$ (Sigma-Aldrich, $\geq 96\%$) เล็กน้อยเพื่อรีดิวซ์สารประกอบและเติมน้ำ DI 6 มิลลิลิตร คนสารละลายที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งการเตรียม 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C มีขั้นตอนการดำเนินการเช่นเดียวกันโดยเปลี่ยนตัวรองรับเป็นสารประกอบ Fe_xO_y-C

2. การเตรียมตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแอโนด (Anode) [17]

ทำการเตรียม Fe_xO_y-C ปริมาณ 5 กรัม โดยชั่ง $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, $\geq 99.9\%$) ปริมาณ 36.25 กรัม ละลายในน้ำ DI ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และนำไปอัลตราโซนิก 15 นาที (1) จากนั้นเตรียมตัวรองรับโดยชั่ง

คาร์บอนแบล็ค vulcan xc-72 (CABOT) $\geq 99.9\%$ ปริมาณ 4 กรัม ปรับสภาพด้วยการเค็มสารละลาย 2-Propanol 54 มิลลิลิตร และเติมน้ำ DI 6 มิลลิลิตร (2) จากนั้นนำส่วนที่ (1) และ (2) ผสมเข้าด้วยกัน และนำไปอัลตราโซนิกอีก 15 นาที เติมน้ำ NaBH_4 (Sigma-Aldrich, $\geq 96\%$) เล็กน้อยเพื่อรีดิวซ์สารประกอบ จากนั้นเติมน้ำ DI 6 มิลลิลิตร คนสารละลายให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Ink)

เตรียมการทดสอบโดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 28 มิลลิกรัม และละลายด้วยสารละลายผสม Isopropanol และน้ำ DI อัตราส่วน 7:3 และนำส่วนผสมที่เตรียมไปอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้สารละลายเข้ากัน

4. วิธีการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและวิเคราะห์ค่าร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM FT-SE ยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 450 FEG) และการวิเคราะห์ค่าร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS ยี่ห้อ Oxford Instruments X-Max)

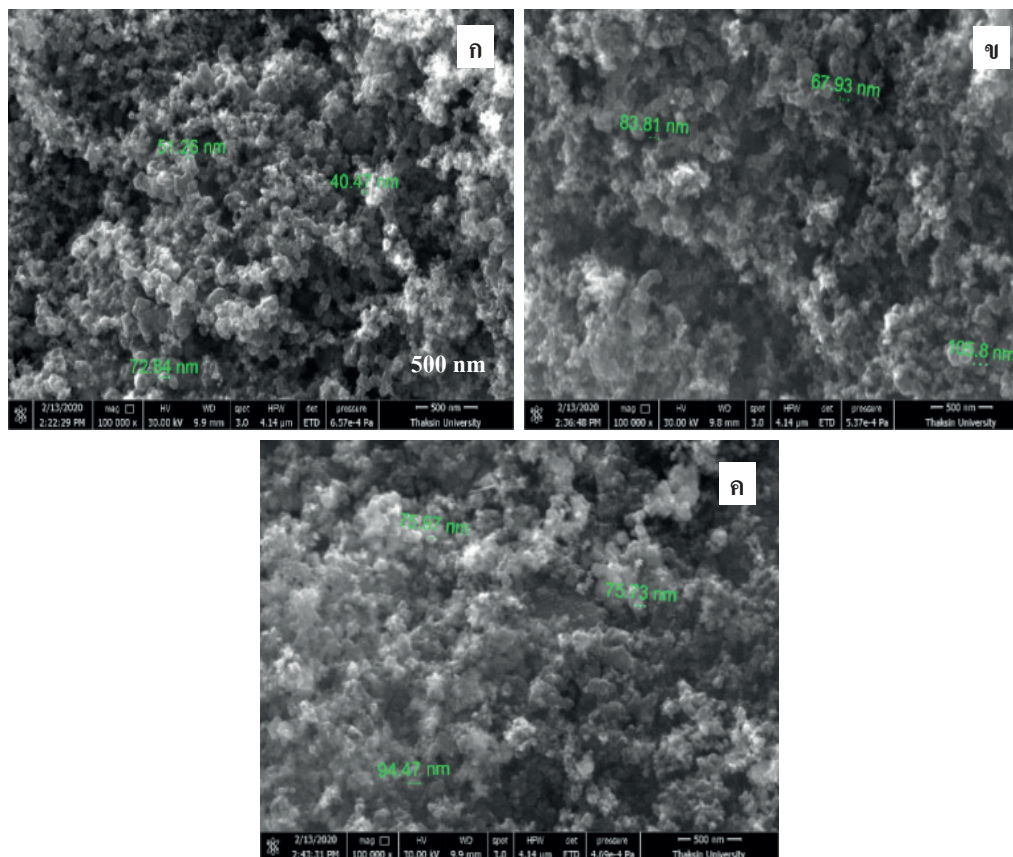
5. การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

ทดสอบโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาหดยกลงบนขั้ว Glassy Carbon ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ปริมาตร 5 ไมโครลิตร นำไปทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH, Kemaus) 0.1 โมลาร์ ในบรรยากาศ N_2 และนำไปทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH, Kemaus) 0.1 โมลาร์ ที่ผสมกับเชื้อเพลิงกลีเซอรอล (Glycerol) ความเข้มข้นที่เหมาะสม 0.3 โมลาร์ ภายใต้บรรยากาศ N_2 ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry (CV) และทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Chronoamperometry (CA)

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

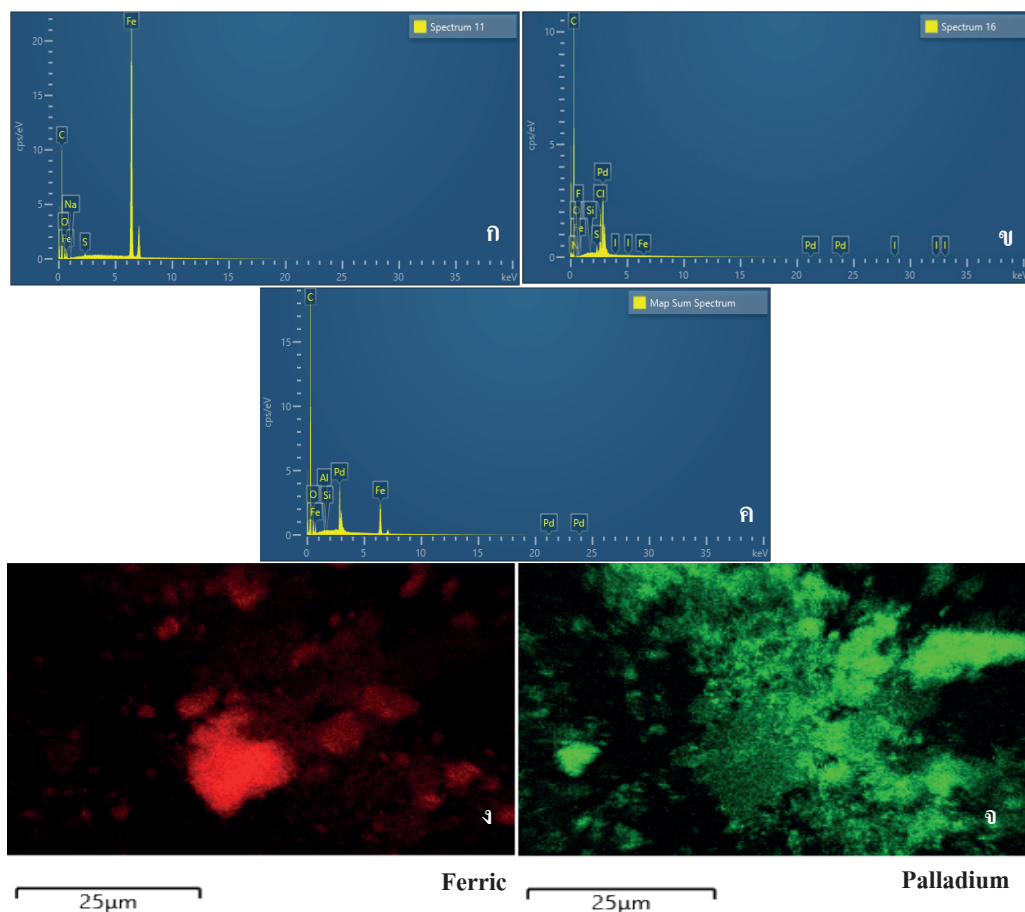
1. การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ปริมาณรูพรุนและปริมาณพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแอโนดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลการวิเคราะห์ ที่กำลังขยายเดียวกัน ดังภาพที่ 1 (ก ข และ ค) พบว่าลักษณะอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กกระจายตัวทั่วพื้นที่ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีปริมาณรูพรุนสูงเช่นเดียวกัน จากการพิจารณาพบว่าลักษณะของพื้นที่ผิวและขนาดของอนุภาคดังกล่าวส่งผลต่อความเหมาะสมกับการนำมาใช้สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิง



ภาพที่ 1 (ก) ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C (ข) ลักษณะพื้นผิวของตัวรองรับ Fe_xO_y/C และ(ค) ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C

การวิเคราะห์ค่าร้อยละ โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวแอนด์ด้วยการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุเชิงพลังงาน จากตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C และ 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของ Pd บนตัวรองรับอยู่ที่ 11.58 % และ 8 % ตามลำดับ ดังภาพที่ 2



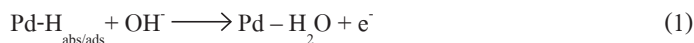
ภาพที่ 2 การวิเคราะห์ค่าร้อยละโดยน้ำหนักของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C (ข) การวิเคราะห์เชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C (ค) การวิเคราะห์เชิงปริมาณของตัวรองรับ Fe_xO_y-C (ง) อัตราการกระจายตัวของเหล็ก (Ferric) และ (จ) อัตราการกระจายตัวของแพลเลเดียม (Palladium)

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

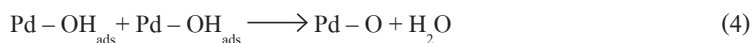
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวรองรับ	ร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%) (Pd : FeO : C)	ร้อยละโดยอะตอม (Atomic %) (Pd : FeO : C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
20 wt.% Pd/C	-	11.58 : 0.00 : 83.55	1.50 : 0.00 : 95.65	54.85
20 wt.% Pd/Fe _x O _y -C	-	8 : 6.46 : 64.08	1.1 : 1.69 : 77.72	82.05
-	20 wt.% Fe _x O _y -C	0.00 : 36.31 : 56.78	0.00 : 11.21 : 81.51	85.84

2. การศึกษาสมบัติการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Process) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

2.1 ศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเซลล์ [19] ที่เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd ที่ขั้วแอโนดในสภาวะต่าง ดังกรณีที่ทำการสแกนไปข้างหน้า ในช่วงความต่างศักย์ -0.9 ถึง -0.7 V vs Ag/AgCl มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแสดงการดูดซับและดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการที่ (1)



ในช่วงความต่างศักย์ -0.75 ถึง -0.25 V vs Ag/AgCl จะเกิดปรากฏการณ์การดูดซับของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Pd) ดังสมการที่ (2) ซึ่งเริ่มต้นในช่วงความต่างศักย์ติดลบมากขึ้นนอกจากนี้ยังมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Pd ดังสมการที่ (3) และ (4) โดยอาจมีบางส่วนที่เกิดขึ้นซ้อนทับกับช่วงของการคายไฮโดรเจนที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



ที่ความต่างศักย์มากกว่า -0.25V vs. Ag/AgCl เกิดการสร้างชั้น Pd (II) Oxide บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นแรกของการเกิดออกไซด์บนพื้นผิวโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ค่าความต่างศักย์เพิ่มสูงขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดเป็นโลหะออกไซด์เพิ่มมากขึ้นในสภาวะการสแกนย้อนกลับในช่วงความต่างศักย์มีค่า -0.3 V vs Ag/AgCl ปฏิกิริยาการรีดักชันของ Pd (II) Oxide จึงเกิดขึ้นดังสมการที่ (5)



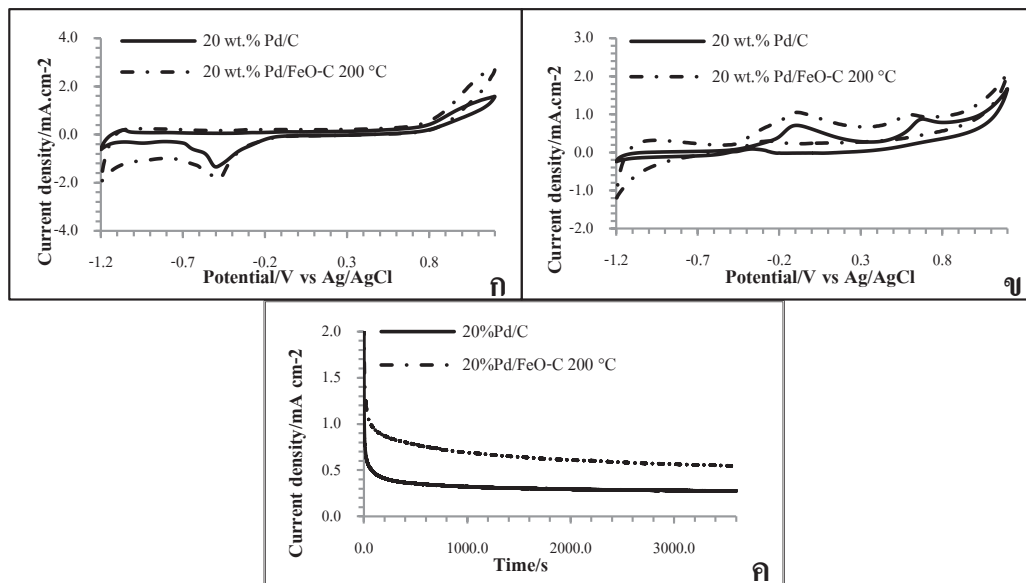
2.2 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของขั้วแอโนด

จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยจะมีตำแหน่งเกิด Peak ขึ้นในช่วงความต่างศักย์ที่ตำแหน่งระหว่าง -0.5 และ -0.10 V ซึ่งในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % Pd/C ในสารละลายต่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พบว่าเกิด Peak ในตำแหน่งการสแกนย้อนกลับ ขึ้นในช่วงความต่างศักย์ -0.06 ถึง -0.770 V vs. Ag/AgCl ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในช่วงตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน โดยเป็นผลของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Pd (II) Oxide ที่ดูดซับและดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 3 (ก) และสำหรับการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd ในสารละลายผสมระหว่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และกลีเซอรอลเข้มข้น 0.3 โมลาร์ พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลมีค่าสูงสุดที่ความต่างศักย์ -0.100 V ในการสแกนไปข้างหน้า

จากการศึกษาโดยการเปรียบเทียบระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C กับ 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์กับการเกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C และ 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C ในสารละลายผสมระหว่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ และกลีเซอรอลเข้มข้น 0.3 โมลาร์ พบว่ามีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันแต่ในสภาวะการเติมกลีเซอรอลเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สูงกว่าถึง 0.3 mA cm⁻² แสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวรองรับคาร์บอนที่มีส่วนผสมของ Fe_xO_y สามารถส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ดังภาพที่ 3 (ข) ทั้งนี้จากผลการศึกษาร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Fe_xO_y-C มีร้อยละโดยน้ำหนักของอนุภาคแพลเลเดียมเท่ากับ 8 ซึ่งให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่มีค่าร้อยละโดยมวลของอนุภาคแพลเลเดียมเท่ากับ 11.58

จากการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C และ 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมทรีที่ความต่างศักย์ -0.12 V ดังภาพที่ 3 (ค) พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสในช่วงเริ่มต้นจะลดลงอย่างรวดเร็วซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นพิษของสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของกลีเซอรอล [20] หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นกระแสจะลดลงและเข้าสู่สภาวะคงตัวเทียม (Pseudo Steady State) เมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสสุดท้าย (Final Current Density) และอัตราการเสื่อม (Decay Rate) พบว่า 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C มีความเสถียรมากกว่าโดยมีความหนาแน่นสุดท้ายเท่ากับ 0.039 mA·cm⁻² ดังตารางที่ 2



ภาพที่ 3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี (CV) (ก) การวิเคราะห์ด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C และ 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 0.1 โมลาร์ อัตราการสแกน 10 mV·s⁻¹ (ข) การวิเคราะห์ด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C และ 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C ในสารละลายผสมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 0.1 โมลาร์กับกลีเซอรอล 0.3 โมลาร์ อัตราการสแกน 10 mV·s⁻¹ (ค) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี (CA) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2 ความหนาแน่นกระแสสุดท้ายและอัตราการเสื่อม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความหนาแน่นกระแสสุดท้าย (mA·cm ²)	อัตราการเสื่อม (10 ⁻⁴ %·s ⁻¹)
20 wt.% Pd/C	0.27	1.62
20 wt.% Pd/Fe _x O _y -C	0.54	6.3

สรุปผลการศึกษา

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวเอนโดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ พบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd บนตัวรองรับ Fe_xO_y-C มีขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ย 54.85 และ 82.05 นาโนตามลำดับ และมีความร้อยละโดยน้ำหนักของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ขอมรับได้ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวเอนโดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C และ 20 wt.% Pd/C ภายใต้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำแต่มีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสูงที่ตำแหน่งความหนาแน่นของกระแสสูงสุด -0.132 mA·cm⁻² และการศึกษาเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของเชื้อเพลิงกลีเซอรอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สารละลายผสมระหว่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ กับกลีเซอรอลเข้มข้น 0.3 โมลาร์ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/C ที่ตำแหน่ง -0.100 V ซึ่งมีค่าความหนาแน่นของกระแสสูงสุดเท่ากับ 1.01 mA และในส่วนของการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยเทคนิคโครโนแอมเพโรเมตรี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C มีความเสถียรมากกว่าโดยมีความหนาแน่นสุดท้ายเท่ากับ 0.039 mA/cm² สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Pd/Fe_xO_y-C มีความเหมาะสมสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวเอนโดและการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันในเซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอล

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนวิจัยแผนบูรณาการพัฒนาศักยภาพ วิทยาศาสตร์เทคโนโลยีวิจัย และนวัตกรรม ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2562

References

- [1] Muneeb, O., Do, E., Boyd, D., Perez, J., & Haan, J. L. (2019). PdCu/C anode catalysts for the alkaline ascorbate fuel cell. *Applied Energy*, 235, 473–479.
- [2] Zhang, Z., Xin, L., Qi, J., Chadderton, D. J., & Li, W. (2013). Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 29–39.

- [3] Bianchini, C., Bambagioni, V., Filippi, J., Marchionni, A., Vizza, F., Bert, P., & Tampucci, A. (2009). Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 11(5), 1077–1080.
- [4] Gerald, A. N., da Silva, D. F., e Silva, L. G. d. A., Spinacé, E. V., Neto, A. O., & dos Santos, M. C. (2015). Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 293, 823–830.
- [5] Rostami, H., Omrani, A., & Rostami, A. A. (2015). On the role of electrodeposited nanostructured Pd–Co alloy on Au for the electrocatalytic oxidation of glycerol in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(30), 9444–9451.
- [6] Yahya, N., Kamarudin, S. K., Karim, N. A., Masdar, M. S., Loh, K. S., & Lim, K. L. (2019). Durability and performance of direct glycerol fuel cell with palladium-aurum/vapor grown carbon nanofiber support. *Energy Conversion and Management*, 188, 120–130.
- [7] An, L., & Zhao, T. S. (2011). Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9994–9999.
- [8] Shen, S. Y., Zhao, T. S., Xu, J. B., & Li, Y. S. (2010). Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct-ethanol-fuel-cells. *Journal of Power Sources*, 195(4), 1001–1006.
- [9] Yin, J., Shan, S., Ng, M. S., Yang, L., Mott, D., Fang, W., Kang, N., Luo, J., & Zhong, C.-J. (2013). Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over palladium-based nanoalloy catalysts. *Langmuir*, 29(29), 9249–9258.
- [10] Yang, F., Hanna, M.A. & Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production. *Biotechnol Biofuels*, 5:13, 1–10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-13>.
- [11] Li, N., Xia, W.-Y., Xu, C.-W., & Chen, S. (2017). Pt/C and Pd/C catalysts promoted by Au for glycerol and CO electrooxidation in alkaline medium. *Journal of the Energy Institute*, 90(5), 725–733.
- [12] Inoue, H., Kimura, S., Teraoka, Y., Chiku, M., Higuchi, E., & Lam, B. T. X. (2018). Mechanism of glycerol oxidation reaction on silver-modified palladium electrode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18664–18671.
- [13] Yongprapat, S., Therdthianwong, A., & Therdthianwong, S. (2018). Improvement of catalytic performance of AuAg/C catalysts prepared by galvanic displacement technique for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48(3), 317–328.
- [14] Yongprapat, S., Therdthianwong, A., & Therdthianwong, S. (2019). The enhanced activity of AuAg/C nanonetwork catalysts for glycerol electrooxidation by small amounts of Pd. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 847, 113225. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113225>.
- [15] Chinchilla, L. E., Olmos, C. M., Villa, A., Carlsson, A., Prati, L., Chen, X., Blanco, G., Calvino, J.J., & Hungria, A. B. (2015). Ru-modified Au catalysts supported on ceria–zirconia for the selective oxidation of glycerol. *Catalysis Today*, 253, 178–189.

- [16] Wang, H., Ma, Y., Lv, W., Ji, S., Key, J., & Wang, R. (2015). Platinum-Tin nanowires anchored on a nitrogen-doped nanotube composite embedded with Iron/Iron Carbide particles as an ethanol oxidation electrocatalyst. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1), H79–H85.
- [17] Pan, Z. F., Chen, R., An, L., & Li, Y. S. (2017). Alkaline anion exchange membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals. *Journal of Power Sources*, 365, 430-445.
- [18] Gong, Q., Gong, S., Zhang, T., Cheng, X., & li, H. (2019). Achieving high activity and stability of carbon supported Pd-Cu alloyed catalysts for fuel cell applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 166(13), F906–F913.
- [19] Laiwan, P., Therdthianwong A., & Therdthianwong, S. (2016). Influence of carbon support type and metal adsorption time on performance of Pd/C catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline. In *The 54th Kasetsart University Annual Conference*. 463–470. February 2-5, 2016, Bangkok: Kasetsart University.
- [20] Yongprapat, S., Therdthianwong, A., & Therdthianwong, S. (2012). Au/C catalyst prepared by polyvinyl alcohol protection method for direct alcohol alkaline exchange membrane fuel cell application. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(7), 483–490.