

แพลตฟอร์มรองรับด้วยวัสดุไฮบริด WO_3/C สำหรับเอทานอลอิเล็กโทรออกซิเดชัน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PALLADIUM SUPPORTED ON WO₃/C HYBRID MATERIALS FOR ETHANOL ELECTRO-
OXIDATION



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2020

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	แพลเลตเดี่ยวรองรับด้วยวัสดุไฮบริด WO_3/C สำหรับเอทานอลอิเล็กโทรออกซิเดชัน
โดย	น.ส.อติรัตน์ ศรีเพชรภูมิ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)	

อดิรัตน์ ศรีเพชรภูมิ : แพลเลเดียมรองรับด้วยวัสดุไฮบริด WO_3/C สำหรับเอทานอลอิเล็กโทรออกซิเดชัน. (PALLADIUM SUPPORTED ON WO_3/C HYBRID MATERIALS FOR ETHANOL ELECTRO-OXIDATION) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.แก้ววาลี พุกษาทร

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรงถือเป็นปัญหาสำคัญในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เนื่องจากการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนนั้นทำได้ยากทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดแบบไม่สมบูรณ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในงานวิจัยนี้ได้นำทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมซึ่งทั้งสแตนออกไซด์สามารถทำหน้าที่ได้ทั้งเป็นตัวรองรับและทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม ปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ที่ใช้ศึกษาคือร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd) ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอน (C) และทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด (WO_3/C) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd- WO_3/C (ปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก) มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C เนื่องจากขนาดอนุภาคของแพลเลเดียมที่เล็กและมีการกระจายตัวดีเมื่ออยู่บนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด เมื่อทดสอบกับมันดภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd- WO_3/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40% WO_3/C ให้มันดภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 118.12 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อทดสอบเสถียรภาพสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40% WO_3/C มีเสถียรภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ซึ่งแสดงถึงการทนต่อความเป็นพิษของสารตัวกลางที่อยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล คืออะซีเตต (CH_3COO^-)

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6072119623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: ethanol oxidation, Pd electrocatalyst, WO₃/C hybrid material

Atirat Sripetchpoom : PALLADIUM SUPPORTED ON WO₃/C HYBRID MATERIALS FOR ETHANOL ELECTRO-OXIDATION. Advisor: Assoc. Prof. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D.

A challenge in direct ethanol fuel cell is cleavage of the C–C bond of ethanol in ethanol oxidation reaction to complete oxidation reaction. Developing direct ethanol fuel cells shows a significant challenge for synthesizing highly active electrocatalysts for ethanol oxidation. In this work, WO₃/C hybrids used as a catalyst support Palladium. WO₃ has good auxiliary catalysis to the noble metals and acts as a co-catalyst. The content of WO₃ varies from 10 to 50 wt% and the content of Pd metal is 20 wt%. The resulting of electrochemical active surface area (ECSA) of Pd-WO₃/C exhibited higher than Pd/C because of small size and uniform of Pd nanoparticles on the WO₃/C support. The electrochemical activities of Pd/C and Pd-WO₃/C in all content of WO₃ were tested by cyclic voltammetry (CV). It was found that the Pd-40%WO₃/C catalyst performs highest activity towards ethanol oxidation (118.12 mA/cm²). The stability test of Pd/C and Pd-40%WO₃/C catalysts, the results show that Pd-40%WO₃/C catalyst has more ability to resist intermediate species poisoning than Pd/C catalyst. The main product of the ethanol oxidation reaction on Pd/C and Pd-40%WO₃/C catalysts is acetate (CH₃COO⁻).

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2020

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อจวลิ พงกษาทร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่กรุณาให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ ตลอดจนองค์ความรู้ต่างๆ เพื่อให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ และ ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านในการอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือรวมถึงกำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุนและให้กำลังใจเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

อติรัตน์ ศรีเพชรภูมิ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรง (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC).....	4
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรง (Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC)	6
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะกรด (Acidic-type Direct Ethanol Fuel Cell).....	7
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบส (Alkaline-type Direct Ethanol Fuel Cell)...	8
2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล (Ethanol Oxidation Reaction)	10
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล (Electrocatalysts for Ethanol oxidation reation).....	11
2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (Platinum, Pt catalyts).....	11
2.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 2 ชนิด (bimetallic catalyts).....	12

2.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 3 ชนิด (Trimetallic catalysts).....	13
2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียม (Palladium, Pd catalysts).....	16
2.4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 2 ชนิด (bimetallic catalysts).....	16
2.4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 3 ชนิด (Trimetallic catalysts).....	19
2.4.3 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd)	21
2.5 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry, CV).....	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	28
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	28
3.2 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย	28
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	29
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	29
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย	30
3.5.1 การปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน	30
3.5.2 การเตรียมตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด.....	30
3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน และทั้งสแตนออกไซด์ คาร์บอนไฮบริดด้วยวิธีพอลิออล	31
3.5.4 การเตรียมน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อใช้ทดสอบกัมมันตภาพ และเสถียรภาพ	31
3.6 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย	32
3.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	32
3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ..	32
3.7 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน	33
3.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล.....	34

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	35
4.1 การเตรียมทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด	35
4.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด (WO ₃ /C).....	35
4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด	38
4.1.3 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด	41
4.2 ศึกษาคุณสมบัติภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส	44
4.2.1 คุณสมบัติภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส	44
4.2.2 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล	47
4.3 ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส.....	49
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	52
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	52
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	53
ภาคผนวก.....	54
ภาคผนวก ก	55
ภาคผนวก ข	58
ภาคผนวก ค	60
ภาคผนวก ง.....	63
บรรณานุกรม.....	66
ประวัติผู้เขียน.....	72

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะกรด (Acidic-type Direct Ethanol Fuel Cell) [11].....	8
รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบส (Alkaline-type Direct Ethanol Fuel Cell) [14]..	9
รูปที่ 2.3 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล [15]	10
รูปที่ 2.4 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt based/C ในสารละลายกรดไฮเปอร์คลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [20].....	12
รูปที่ 2.5 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtSn/C bimetallic และ PtSnM/C (M = Ni, Co, Rh, Pd) ในสารละลายกรดไฮเปอร์คลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร [21]	13
รูปที่ 2.6 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (40) Pt-Sn/C (20:20) Pt-Re/C(20:20) Pt-Re-Sn/C (20:10:10) และ Pt-Re-Sn/C (20:5:15) ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [22]	14
รูปที่ 2.7 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNTs PtRu/C (JM) และ Pt/MnOx-CNTs ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [24].....	15
รูปที่ 2.8 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/SnO ₂ (31: 9)-C Pt-Sn/SnO ₂ (33: 7)-C Pt-Sn/SnO ₂ (35: 5)-C และ Pt-C ในสารละลายกรดไฮเปอร์คลอริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อิมตัวด้วย N ₂ [25].....	16
รูปที่ 2.9 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd ₃ Au/C Pd ₃ Ni/C และ Pd ₃ AuNi/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [26].....	17
รูปที่ 2.10 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C PdRu/C PdPt/C และ PdAu/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร [27].....	18
รูปที่ 2.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C PdRu/C PdPt/C และ PdAu/C [27].....	18

รูปที่ 2.12 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PdSnPt _{0.2} /C Pd/C และ Pt/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [28]	19
รูปที่ 2.13 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/MWCNT Pd/SnO ₂ / MWCNT Pd/TiO ₂ / MWCNT และ Pd/SnO ₂ -TiO ₂ /C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [30]	20
รูปที่ 2.14 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PdSn-SnO ₂ /C Pd/C SnO ₂ / C และ PdSn/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [32].....	21
รูปที่ 2.15 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C และ (ข) Pd/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [33].....	23
รูปที่ 2.16 เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับทดสอบด้วยเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมทรี [36].....	24
รูปที่ 2.17 กราฟแสดงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ	25
รูปที่ 2.18 กราฟไชคลิกโวลแทมโมแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมทรี.....	25
รูปที่ 4.1 สันฐานวิทยาของทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด และคาร์บอนด้วยเทคนิค XRD	36
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของทั้งสแตนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ บนคาร์บอน	37
รูปที่ 4.3 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 50000 เท่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO ₃ /C Pd-20%WO ₃ /C Pd-30%WO ₃ /C Pd-40%WO ₃ /C และ Pd-50%WO ₃ /C (ข) แสดงแผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO ₃ /C Pd-20%WO ₃ /C Pd-30%WO ₃ /C Pd-40%WO ₃ /C และ Pd-50%WO ₃ /C	39
รูปที่ 4.4 ไชคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO ₃ /C Pd-20%WO ₃ /C Pd-30%WO ₃ /C Pd-40%WO ₃ /C และ Pd-50%WO ₃ /C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราการกรดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	43
รูปที่ 4.5 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO ₃ /C Pd-20%WO ₃ /C Pd-30%WO ₃ /C Pd-40%WO ₃ /C และ Pd-50%WO ₃ /C ในสารละลายโพแทสเซียมเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราการกรดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	46

รูปที่ 4.6 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C ในสารละลายโพแทสเซียม
 เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.2 โวลต์..... 48

รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของกระแสที่เวลาต่างๆ ได้แก่ 50 200 500 1000
 1500 2000 2500 และ 3600 วินาที..... 48

รูปที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C ในสารละลาย
 โพแทสเซียม เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับอะซีทัลดีไฮด์เข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร อัตราการกราด
 ศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที..... 51

รูปที่ 4.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C ในสารละลาย
 โพแทสเซียม เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับโพแทสเซียมอะซีเตตเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราการกราด
 ศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที..... 51



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [6, 7].....	4
ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นของพลังงาน [8].....	6
ตารางที่ 4.1 ร้อยละโดยน้ำหนักของทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด	37
ตารางที่ 4.2 ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับต่างๆ	41
ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด	43
ตารางที่ 4.4 ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน และตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

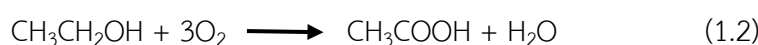
อัตราการเพิ่มขึ้นของประชากรโลกทำให้ความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ ส่งผลให้ปริมาณการผลิตพลังงานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตาม โดยแหล่งเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้านั้นเป็นเชื้อเพลิงที่ใช้แล้วหมดไป เช่น น้ำมัน ถ่านหิน และก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น เมื่อเผาไหม้จะมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซอื่น ๆ ออกสู่บรรยากาศเป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดภาวะโลกร้อนและปัญหาสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ จากปัญหาดังกล่าวทำให้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาพลังงานทดแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ เช่น พลังงานลม พลังงานจากแสงอาทิตย์ พลังงานจากชีวมวล รวมถึงการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าผ่านกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าโดยเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้

เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรงเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่มีความสนใจในปัจจุบันเนื่องจากเอทานอลมีความเป็นพิษน้อยกว่าเมทานอล และสามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตร เซลล์เชื้อเพลิงนี้จะใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงแทนไฮโดรเจนโดยเปลี่ยนพลังเคมีในเอทานอลให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลสามารถทำงานได้ 2 ภาวะ คือในภาวะกรด และภาวะเบส สามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา และใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถได้ [1] ปฏิกริยาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลคือการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ดังสมการ (1.1) ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบสมบูรณ์ แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลมักเกิดเป็นปฏิกิริยาแบบไม่สมบูรณ์ [2] ดังสมการ (1.2)

ปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลแบบสมบูรณ์ :



ปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลแบบไม่สมบูรณ์ :



การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่สมบูรณ์จะมีการเกิดเป็นตัวกลางชนิดอื่นแทนการเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานลดลง ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สมบูรณ์จะเกิดการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดความเป็นพิษต่อผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นองค์ประกอบสำคัญที่ต้องได้รับการพัฒนา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือแพลทินัม แต่มีราคาสูงจึงมีงานวิจัยศึกษาหาโลหะที่มาทดแทนแพลทินัม โดยหนึ่งในนั้นคือแพลเลเดียมที่กำลังได้รับความสนใจ เพราะราคาต่ำกว่า และสามารถให้ประสิทธิภาพสูงเมื่อใช้ในภาวะที่เป็นเบส [3] เนื่องจากการเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวที่ไม่ดีของแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมโดยการนำโลหะออกไซด์มาผสมคาร์บอน เช่น ไทเทเนียมออกไซด์, ซีเรียออกไซด์, ทินออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์ เป็นต้น เพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวของแพลเลเดียมบนตัวรองรับทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และทนต่อความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษางานวิจัยพบว่าโลหะออกไซด์ช่วยต้านทานการกัดกร่อนบนผิวคาร์บอนด้วย [4]

ในงานวิจัยนี้สนใจการนำทังสเตนออกไซด์มาผสมกับคาร์บอน เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในภาวะเบส

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวรองรับไฮบริด WO_3/C ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับไฮบริด WO_3/C

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับไฮบริด WO_3/C ที่เหมาะสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
2. ออกแบบ เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด

- เตรียมตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด กำหนดปริมาณทั้งสแตนออกไซด์เป็น 10% - 50% โดยน้ำหนัก โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายกรดฟอสฟอริกทั้งสติกกับคาร์บอน ทำการปั่นกวนสารละลาย และนำไปอบให้แห้งจะได้ PWA/C จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเกิดเป็น WO_3/C
- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด ด้วยวิธีพอลิออล จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปกรอง และล้างจนมีความเป็นกรดต่าง เป็นกลาง จึงนำไปอบแห้ง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd- WO_3/C

4. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

- วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM)
- วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)
- วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)
- วิเคราะห์พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical surface area, ECSA) ในสารละลาย 1 โมลต่อลิตร โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV)

5. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด ในสารละลาย 1 โมลต่อลิตร เอทานอลผสม 1 โมลต่อลิตร โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV)

6. ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด ในสารละลาย 1 โมลต่อลิตร เอทานอลผสม 1 โมลต่อลิตร โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ด้วยเทคนิคโครนแอมเปอร์โรเมตรี (Chronoamperometry, CA)

7. ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมอะซีทัลดีไฮด์เข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมโพแทสเซียมอะซีเตตเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV)

8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรง (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC)

ในหลายปีที่ผ่านมา มีอัตราการใช้พลังงานไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้น และมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นในอนาคตตามจำนวนประชากรโลก แหล่งพลังงานไฟฟ้าหลักๆ มาจากน้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน ซึ่งกำลังจะหมดไปในอนาคต และไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เมื่อแหล่งพลังงานเหล่านี้เผาไหม้จะปล่อยก๊าซที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดภาวะโลกร้อน จากสาเหตุดังกล่าวทำให้มนุษย์เริ่มศึกษาเทคโนโลยีใหม่ๆ ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และยังยืน สามารถนำมาทดแทนน้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน ซึ่งเทคโนโลยีที่ได้มีการศึกษาค้นคว้ามานานแล้วคือ เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่คล้ายกับแบตเตอรี่ คือเปลี่ยนปฏิกิริยาเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง และมีองค์ประกอบหลักที่เหมือนกันได้แก่ ขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ โดยแบตเตอรี่ถูกออกแบบให้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าสำหรับพกพา ภายในบรรจุเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์เพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้า อายุการใช้งานขึ้นอยู่กับปริมาณของเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ที่บรรจุอยู่ภายในแบตเตอรี่ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่รับเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์จากภายนอกเข้าไปทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานได้ไม่จำกัดรอบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบ [5] เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ 6 ชนิดตามประเภทของอิเล็กโทรไลต์ แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง [6, 7]

ชนิดเซลล์ เชื้อเพลิง	เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิที่ใช้ทำงาน (องศาเซลเซียส)	กำลังไฟฟ้า	ประสิทธิภาพ การทำงาน
เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์	H ₂	KOH	90-100	10-100 kW	60%
เซลล์เชื้อเพลิงเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	H ₂	Perfluoro sulfonic acid	50-100	<1-100 kW	60% (สำหรับยานยนต์) 30% (สำหรับโรงไฟฟ้า)
เซลล์เชื้อเพลิงกรดฟอสฟอริก	H ₂	Phosphoric acid	150-200	400 kW	40%

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง (ต่อ) [6, 7]

ชนิดเซลล์ เชื้อเพลิง	เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิที่ใช้ทำงาน (องศาเซลเซียส)	กำลังไฟฟ้า	ประสิทธิภาพ การทำงาน
เซลล์เชื้อเพลิง คาร์บอน	H ₂ , CO	LiCO ₃ ²⁻ , NaCO ₃ ²⁻ , หรือ KCO ₃ ²⁻	600-700	300 kW – 3MW	45-50%
เซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็ง	H ₂ , CO	Yttria stabilized zirconia	700-1000	1 kW – 2 MW	60%
เซลล์เชื้อเพลิง เมทานอลโดยตรง	CH ₃ OH+ H ₂ O	Perfluoro sulfonic acid	60-90	100 W	60%

ในศตวรรษที่ 1990 เป็นช่วงที่เซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC) ได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากการควบคุม การจัดเก็บ และการเคลื่อนย้ายเชื้อเพลิงทำได้ง่ายเมื่อเทียบกับแก๊สไฮโดรเจน แอลกอฮอล์ที่นำมาเป็นเชื้อเพลิงได้แก่ เมทานอล เอทานอล เอทิลีน ไกลคอล กลีเซอรอล และไอโซโพรพานอล ซึ่งผลิตได้จากถ่านหิน ก๊าซธรรมชาติ หรือชีวมวล โดยแอลกอฮอล์แต่ละชนิดจะให้ค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงเมื่อเทียบกับแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นอิเล็กโทรไลต์ แสดงดังตาราง 2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรงนั้นแอลกอฮอล์จะถูกป้อนเข้าที่ขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับได้คาร์บอนไดออกไซด์ โปรตอน และอิเล็กตรอน ดังสมการ 2.1 จากนั้นโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ขั้วแคโทดได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ 2.2 [8, 9]



ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่นของพลังงาน [8]

เชื้อเพลิง	ความหนาแน่นของพลังงาน (วัตต์ชั่วโมงต่อลิตร)
ไฮโดรเจน	180
เมทานอล	4820
เอทานอล	6280
เอทิลีนไกลคอล	5870
กลีเซอรอล	6400
ไอโซโพรพานอล	7080

จากชนิดของเชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ทั้งหมดพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีผู้สนใจศึกษามากกว่า 60 ปี เนื่องจากเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลเรียบง่ายไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนทำให้เกิดการออกซิไดส์ได้ง่าย สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิทั่วไปจนถึง 60 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลถูกนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น โทรศัพท์มือถือ เป็นต้น อย่างไรก็ตามการใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงยังคงมีข้อเสียคือเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่เป็นพิษร้ายแรงต่อร่างกายมนุษย์ ทำให้เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ ถูกพัฒนามากขึ้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจต่อจากเมทานอล คือ เอทานอล ที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าและให้ค่าความหนาแน่นพลังงานที่สูงกว่าเมทานอล [2]

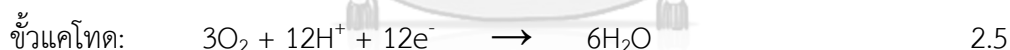
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรง (Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC)

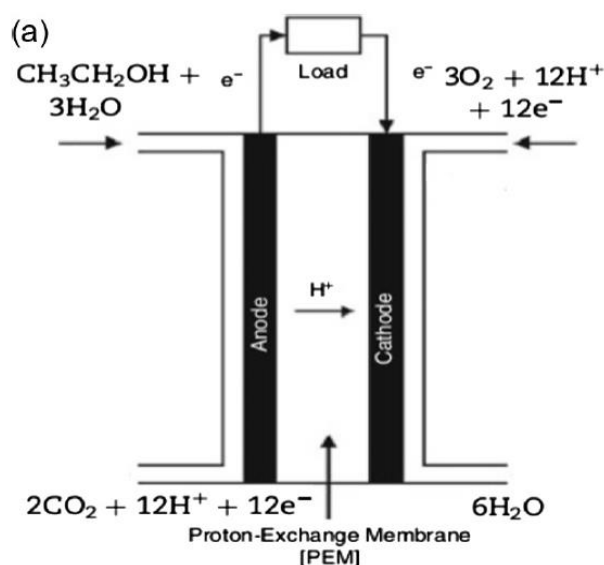
เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยมอย่างมากในบรรดาเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ ด้วยคุณสมบัติที่เหนือกว่าเช่น มีประสิทธิภาพสูง สะดวกต่อการจัดเก็บและเคลื่อนย้าย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น นอกจากนี้เอทานอลยังเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตได้ในปริมาณมาก ๆ จากกระบวนการผลิตน้ำตาล หรือผลผลิตของเสียจากการเกษตร และมีความหนาแน่นของพลังงานเชิงปริมาณสูงถึง 6.28 กิโลวัตต์ชั่วโมงต่อลิตร [9] จากคุณสมบัติดังกล่าวทำให้มีการนำเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลไปใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้าในเชิงพาณิชย์ได้ โดยเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลจะแปลงพลังงานเคมีของเอทานอลที่ไม่ต้องผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูปหรือปรับสภาพใดๆ ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง สามารถทำงานได้ทั้งในภาวะกรด และเบส ในภาวะกรดใช้หลักการเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) และใช้เมมเบรนมีสารละลายกรดเป็น

อิเล็กโทรไลต์ ส่วนในภาวะเบสอาศัยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ (AEMFC) หรือหลักการเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ (AFC) มีสารละลายเบสเป็นอิเล็กโทรไลต์ [10]

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะกรด (Acidic-type Direct Ethanol Fuel Cell)

เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะกรดแสดงดังรูป 2.1 จะใช้เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นอิเล็กโทรไลต์ จากการศึกษาชนิดของเยื่อเมมเบรนที่นิยมใช้คือ Nafion 117 และ Nafion 115 [11] โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะกรด เนื่องจากเป็นสารออกซิเดชันทำงานได้ดีที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่ำ ($\text{pH} < 5$) จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ พบว่าการใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเหมาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆรวมถึงเอทานอล เนื่องจากในภาวะกรดทำให้การเลือกโลหะที่เป็นใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อจำกัด เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะนี้ต้องทนการกัดกร่อนที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่ำ ๆ ได้ [12] การเกิดปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะกรด เอทานอลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โปรตอน และอิเล็กตรอน ดังสมการ 2.4 ส่วนที่ขั้วแคโทดออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโปรตอน และอิเล็กตรอนได้น้ำ ดังสมการ 2.5 ปฏิกิริยาสมบูรณ์ของเอทานอลจะได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ 2.6

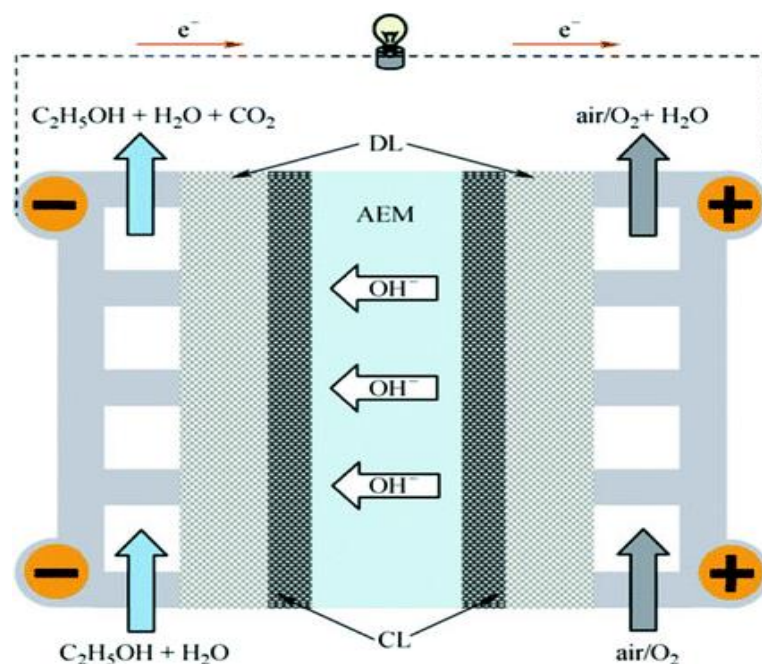




รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะกรด (Acidic-type Direct Ethanol Fuel Cell) [11]

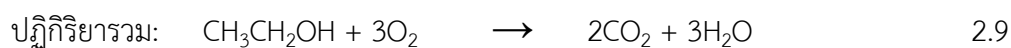
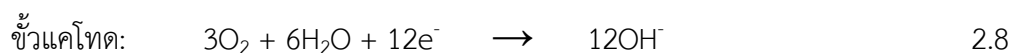
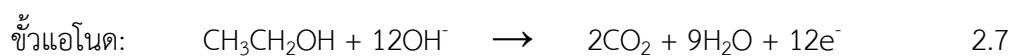
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบส (Alkaline-type Direct Ethanol Fuel Cell)

เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบสแสดงดังรูป 2.2 ทำงานในช่วงค่าความเป็นกรด-ด่าง 8-12 ในภาวะนั้นจะมีไฮโดรเจนไอออนน้อยมาก ๆ ดังนั้นเมมเบรนที่ใช้จึงไม่ใช่เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน เพราะมีจลนพลศาสตร์การแพร่ต่ำจึงใช้เยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบแทน (Anion Exchange Membrane, AEM) เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบส น้ำที่ขั้วแคโทดจะถูกใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด ซึ่งตรงกันข้ามกับในภาวะกรดการเคลื่อนที่ของไอออนลบจะเคลื่อนที่จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดเพื่อลดปัญหาการเกิดน้ำท่วมที่ขั้วแคโทด ข้อดีของการทำงานในภาวะเบสคือช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าในภาวะกรด จากงานวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบสพบว่าโลหะแพลเลเดียม นอกจากโลหะแพลเลเดียมแล้วยังมี เงิน และทองถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะเบสอีกด้วย [13] ในสภาพแวดล้อมที่มีฤทธิ์กัดกร่อนต่ำของเบสทำให้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายมากกว่าในภาวะกรด แต่ในภาวะเบสการเกิดเกลือคาร์บอเนต เช่น K_2CO_3 หรือ Na_2CO_3 ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเพราะเกลือคาร์บอเนตจะปิดช่องทางการเคลื่อนที่ของไอออนในเยื่อเมมเบรน และเกลือคาร์บอเนตยังส่งผลต่อชั้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย [3]

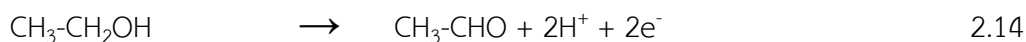


รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบส (Alkaline-type Direct Ethanol Fuel Cell) [14]

การเกิดปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลในภาวะเบส เอทานอลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และอิเล็กตรอน ดังสมการ 2.7 และที่ขั้วแคโทดออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับน้ำ และอิเล็กตรอนให้ไฮดรอกไซด์ไอออนเคลื่อนที่ผ่านเยื่อเมมเบรนไปทำปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ดังสมการ 2.8 ปฏิกิริยาของเอทานอลที่สมบูรณ์จะให้ผลิตภัณฑ์คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ ดังสมการ 2.9



เส้นทาง C2



ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลสามารถอธิบายได้ดังนี้ ขั้นตอนแรกเอทานอลจะแตกพันธะเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ (CH_3CHO) และเมื่ออะซีทัลดีไฮด์เกิดออกซิโดซ์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะซิเตตไอออน (CH_3COO^-) คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยสารตัวกลางเหล่านี้จะถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วงศักย์ไฟฟ้าต่ำ ซึ่งการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นตัวกลางระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลจะส่งผลให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพิษ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และยังส่งผลให้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย[16] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องได้รับการพัฒนาเพื่อเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น และทนต่อความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล (Electrocatalysts for Ethanol oxidation reaction)

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดถือเป็นปัจจัยหลักในการกำหนดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรง เนื่องจากที่ขั้วแอโนดการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนของเอทานอลนั้นทำได้ยาก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล เช่น โลหะแพลทินัม (Pt), โลหะแพลเลเดียม (Pd) ทอง (Au) โลหะอิริเดียม (Ir) เป็นต้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลมากที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (Pt) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียม (Pd)

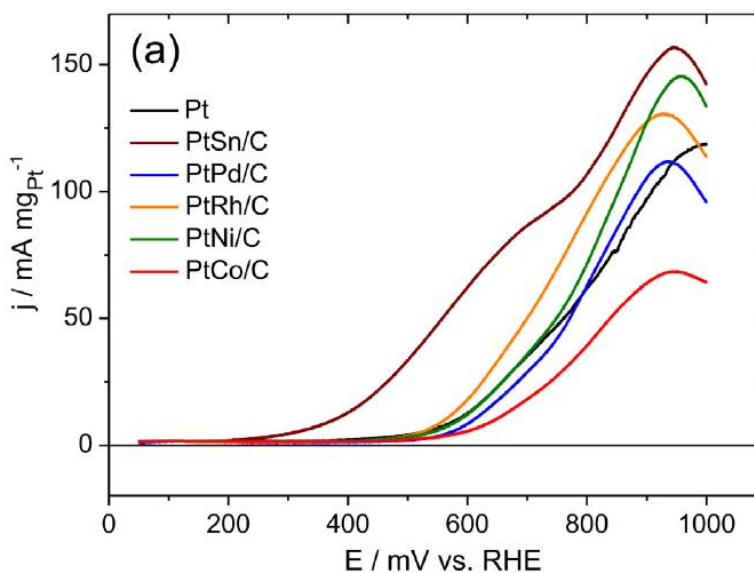
2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (Platinum, Pt catalysts)

โลหะแพลทินัม (Pt) เป็นโลหะชั้นสูงที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ และให้ผลที่ดีเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล [17] จากงานวิจัยของ Ghumman และคณะ [18] ได้ศึกษาการนำโลหะแพลทินัมมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลพบว่า โลหะแพลทินัมช่วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ โดยเฉพาะเมื่ออยู่ในภาวะกรด แต่ยังพบในปริมาณที่น้อยมากเนื่องจาก

พื้นที่ผิวของโลหะแพลทินัมเกิดการปนเปื้อนจากคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ได้ง่าย และให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาต่ำ จึงมีการพัฒนานำโลหะชนิดต่าง ๆ มาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม

2.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 2 ชนิด (bimetallic catalysts)

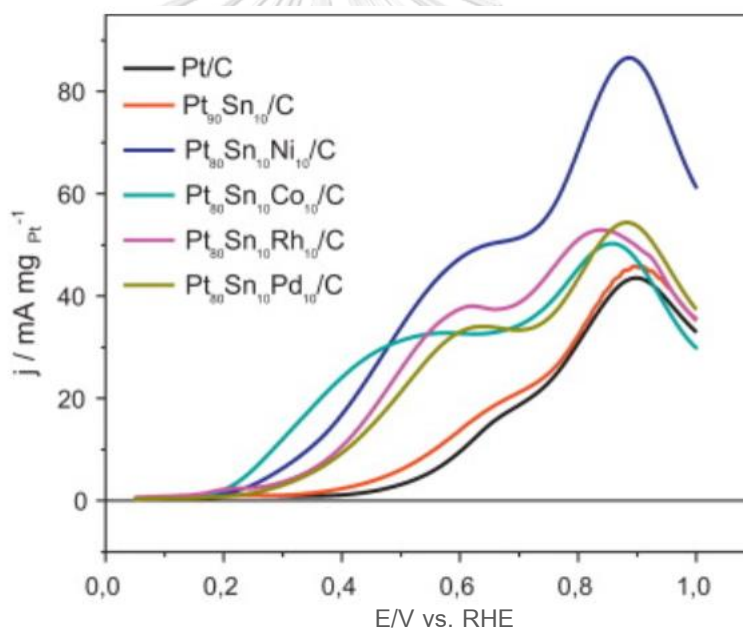
จากงานวิจัยของ Zhou และคณะ [19] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับโลหะอื่น เช่น ดีบุก (Sn) รูทีเนียม (Ru) แพลเลเดียม (Pd) นิกเกิล (Ni) และทังสเตน (W) ในภาวะกรด พบว่าการเติมดีบุก (Sn) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแพลทินัม (PtSn/C) ให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมร่วมกับโลหะชนิดอื่นๆ และโลหะแพลทินัมอย่างเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn/C ยังช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดอะซิติกไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ในเส้นทาง C1 ได้มากขึ้น นอกจากนี้ Beyhan และคณะ [20] ศึกษาการเติมโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ ดีบุก (Sn) แพลเลเดียม (Pd) โรเดียม (Rh) นิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) ร่วมกับโลหะแพลทินัมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในภาวะกรด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมกับดีบุก (PtSn/C) ให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมกับโลหะชนิดอื่นๆ และโลหะแพลทินัมอย่างเดียว แสดงดังรูป 2.4 นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมโลหะต่าง ๆ เข้าไปช่วยเพิ่มการดูดซับไฮโดรเจน ทำให้แพลทินัมสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีมากขึ้น



รูปที่ 2.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt based/C ในสารละลายกรดไฮเปอร์คลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [20]

2.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 3 ชนิด (Trimetallic catalysts)

จากงานวิจัยของ Beyhan และคณะ [20] ในหัวข้อ 2.3.1.1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn/C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงสุด ผู้วิจัยจึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn/C มาศึกษาต่อ โดยการเติมโลหะตัวที่สามเพิ่มเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะที่เติมได้แก่ นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) โรเดียม (Rh) และแพลเลเดียม (Pd) พบว่าการเติมโลหะตัวที่สามลงไปช่วยให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลเกิดได้เร็วขึ้นสังเกตได้จากค่า onset potential ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ PtSn/C ดังรูปที่ 2.5 อย่างไรก็ตามจากการศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtSnNi/C และ PtSnRh/C มีประสิทธิภาพช่วยให้เอทานอลออกซิไดซ์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn/C PtSnCo/C และ PtSnPd/C ที่เอทานอลออกซิไดซ์ไปเป็นกรดอะซิติก [21]

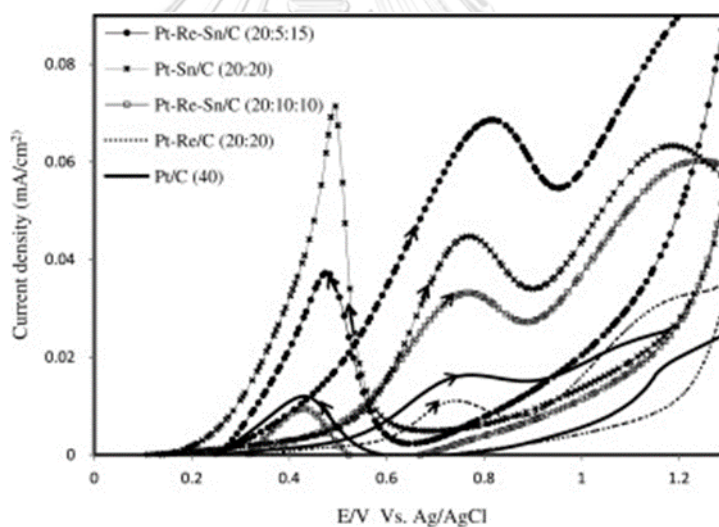


รูปที่ 2.5 โวลต์แอมแปร์แกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtSn/C bimetallic และ PtSnM/C (M = Ni, Co, Rh, Pd) ในสารละลายกรดไฮโปเธอร์คลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร [21]

นอกจากนี้ Tayal และคณะ [22] ยังพบว่าการเติมโลหะเรเดียม (Re) ในตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นต่ำกว่า และมีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่สูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C PtSn และ PtRe ดังรูปที่ 2.6 เนื่องการเติมดีบุก (Sn) ไปช่วยลดความเป็นพิษที่เกิดขึ้นจากคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่จับบนผิวของแพลทินัม และช่วยให้น้ำแตกตัวเป็น OH^- กับช่วยให้

อะซีทิล (CH_3CO) แตกตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ได้เล็กน้อย ส่วนเรเดียม (Re) จะเป็นตัวช่วยการแตกตัวของน้ำ และอะซีทิล (CH_3CO) ให้มากขึ้นเช่นเดียวกับการเติมนิกเกิล (Ni) แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามชนิดจะแสดงให้เห็นถึงผลทางเคมีไฟฟ้าที่ดีเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดหรือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอย่างเดียว แต่การเติมโลหะต่าง ๆ เพิ่มเข้าไปจะลดพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัมส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงได้

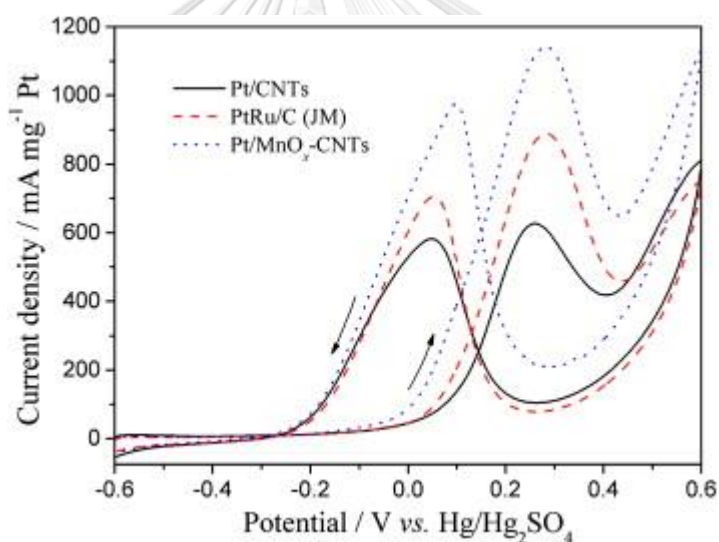
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมนอกจากการเติมโลหะต่าง ๆ เข้าไปช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแล้วยังมีการใช้โลหะออกไซด์หลากหลายชนิดเช่น SnO_2 TiO_2 MnO_2 และ CeO_2 เป็นต้น ที่เติมเข้าไปร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเช่นกัน Yu และคณะ [23] ได้นำไททานเนียมออกไซด์ (TiO_2) เข้ามาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในภาวะกรด การเติมไททานเนียมออกไซด์ (TiO_2) จะช่วยลดความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นได้ และให้ค่าความหนาแน่นทางไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอย่างเดียว



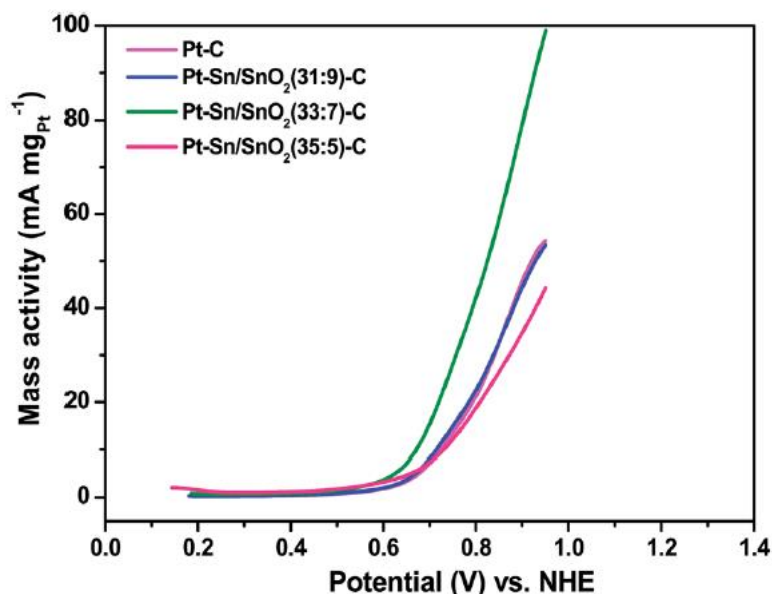
รูปที่ 2.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C (40) Pt-Sn/C (20:20) Pt-Re/C (20:20) Pt-Re-Sn/C (20:10:10) และ Pt-Re-Sn/C (20:5:15) ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [22]

Cai และคณะ [24] ศึกษาการเติมแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) เทียบกับ Pt และ PtRu พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เติมแมงกานีสออกไซด์ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด แสดงดังรูป 2.7 โดยแมงกานีส

ออกไซด์ที่เติมเข้าไบนั้นจะช่วยการแตกตัวของน้ำและช่วยลดการดูดซับของสารตัวกลางที่เกิดหลังจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น Meenakshi และคณะ [25] ศึกษาการเติม Sn/SnO₂ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในภาวะกรด เทียบกับ Pt/C พบว่า Sn/SnO₂ ช่วยให้คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ออกซิไดซ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และยังช่วยลดความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแพลทินัม ทำให้แพลทินัมสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วมากขึ้นทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นตามอีกด้วย แสดงดังรูปที่ 2.8 อย่างไรก็ตามแม้ว่าโลหะแพลทินัมถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลได้ เนื่องจากโลหะแพลทินัมเป็นโลหะที่มีราคาสูง และสามารถทำงานได้ดีในภาวะกรดซึ่งเป็นข้อจำกัดของโลหะแพลทินัม ทำให้นักวิจัยได้ทำการศึกษาหาโลหะที่มีราคาถูกกว่าแพลทินัมมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนโลหะแพลทินัม



รูปที่ 2.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNTs PtRu/C (JM) และ Pt/MnOx-CNTs ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [24]



รูปที่ 2.8 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/SnO₂ (31: 9)-C Pt-Sn/SnO₂ (33: 7)-C Pt-Sn/SnO₂ (35: 5)-C และ Pt-C ในสารละลายกรดไฮเปอร์คลอริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อิมตัวด้วย N₂ [25]

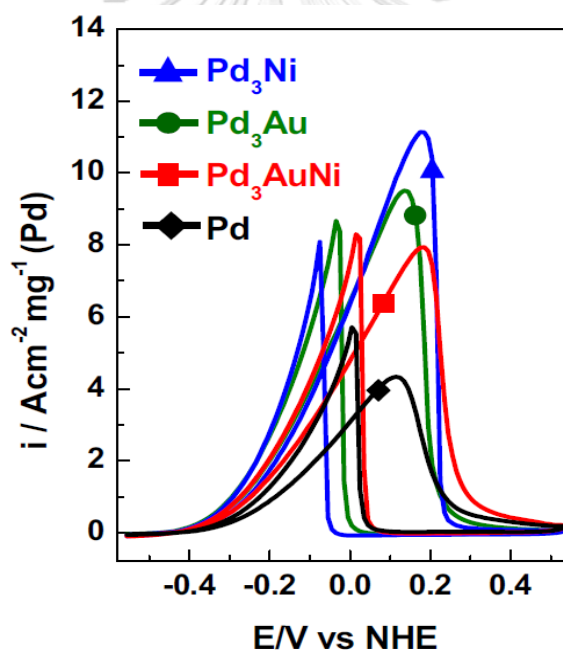
2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียม (Palladium, Pd catalysts)

โลหะแพลเลเดียม (Pd) เป็นโลหะที่อยู่ในตระกูลเดียวกันกับโลหะแพลทินัมมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เทียบเท่ากับโลหะแพลทินัม และมีราคาต่ำกว่าจึงทำให้โลหะแพลเลเดียมได้รับความสนใจพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงมากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมทำงานได้ดีในภาวะเบสเมื่อเทียบกับภาวะกรด อย่างไรก็ตามปัญหาความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ยังคงเกิดขึ้นเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งส่งผลต่อพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง การเติมโลหะชนิดต่าง ๆ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมทำให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

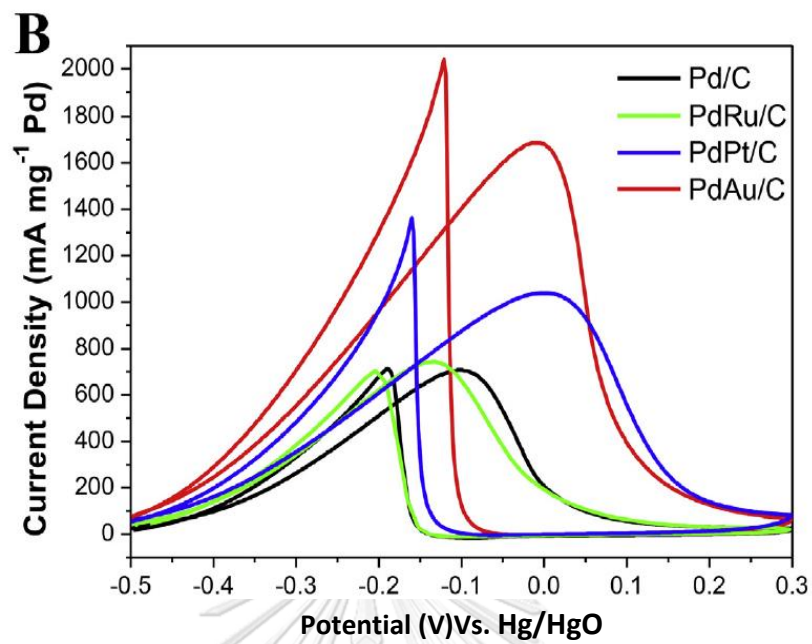
2.4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 2 ชนิด (bimetallic catalysts)

จากปัญหาความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมโดยการเติมโลหะชนิดต่างๆ Au และ Cu [26] ได้เดิมนิกเกิล และทอง ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในภาวะเบสพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C และ PdAu/C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C แสดงดังรูปที่ 2.9 เนื่องจากนิกเกิล และทองเข้าไปช่วยจับไฮดรอกซิลทำให้แพลเลเดียมสามารถ

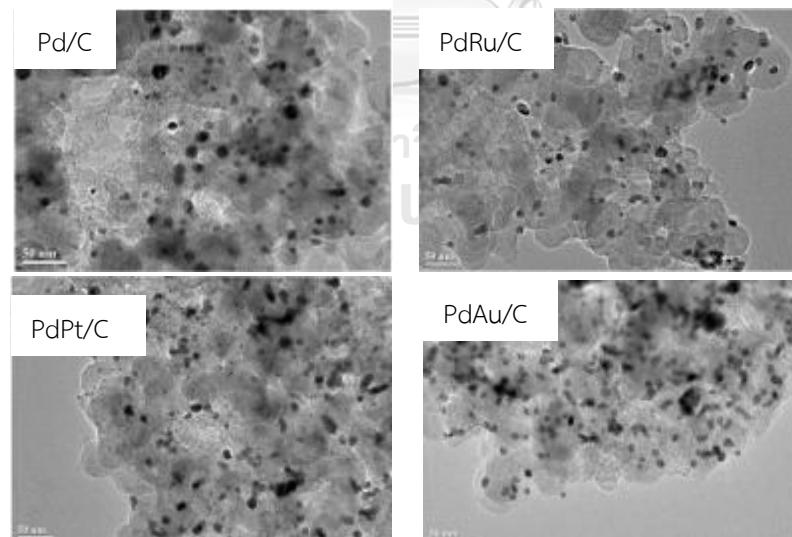
เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยเฉพาะนิกเกิลทำหน้าที่เป็นตัวขบออกซิเจนมากกว่าทองทำให้แพลเลเดียมมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ และยังพบว่าการเติมทองเข้าไปอาจไปลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนแพลเลเดียมได้ อย่างไรก็ตามทองช่วยลดความเป็นพิษบนพื้นผิวของแพลเลเดียมได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมอย่างเดียว Mao และคณะ [27] ได้นำ รูทีเนียม แพลทินัม และทอง ผสมร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdRu/C PdPt/C และ PdAu/C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และมีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C แสดงดังรูปที่ 2.10 โดยค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ต่ำนั้นบ่งบอกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเกิดได้ง่าย นอกจากนี้การเติมโลหะชนิดต่างๆ จะเข้าไปช่วยให้แพลเลเดียมกระจายตัวได้ดีทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.9 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd₃Au/C Pd₃Ni/C และ Pd₃AuNi/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [26]



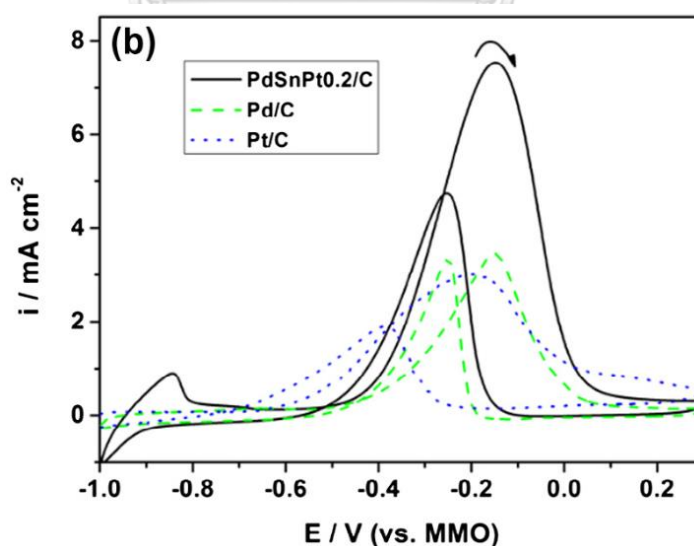
รูปที่ 2.10 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C PdRu/C PdPt/C และ PdAu/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร [27]



รูปที่ 2.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C PdRu/C PdPt/C และ PdAu/C [27]

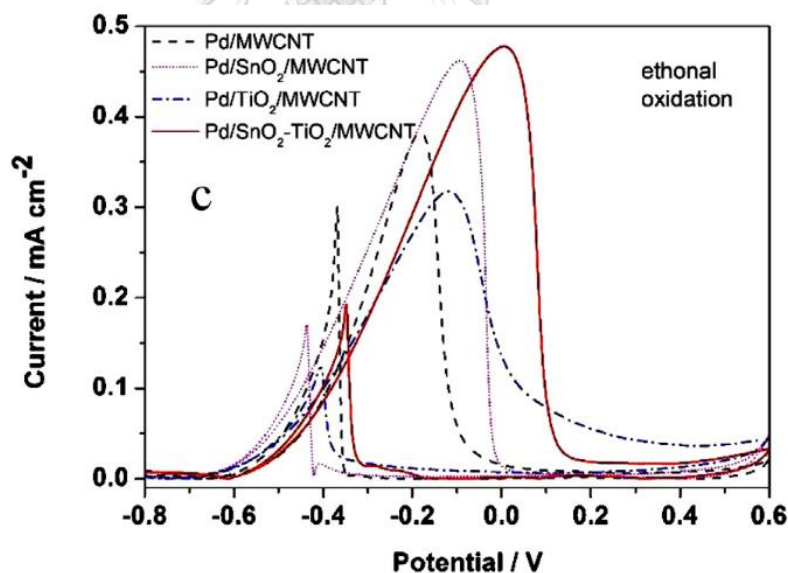
2.4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 3 ชนิด (Trimetallic catalysts)

จากงานวิจัยของ Su และคณะในหัวข้อ 2.4.2.1 พบว่าการเติมนิกเกิลและทองในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมและเมื่อนำนิกเกิลและทองมาเติมร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (PdAuNi/C) พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C และ PdAu/C เนื่องจากทองและนิกเกิลเมื่อผสมกันจะทำให้เกิดการจับกันทำให้เข้าไปบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของแพลเลเดียม แต่ยังมีงานวิจัยอื่นได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 3 ชนิด โดยเติมโลหะตัวอื่น ๆ ร่วมกับแพลเลเดียม จากงานวิจัยของ Wang และคณะ [28] ได้เติมดีบุก (Sn) และแพลทินัม (Pt) ร่วมกับแพลเลเดียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdSnPt_{0.2}/C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่สูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pt/C แสดงดังรูป 2.12 ทั้งดีบุกและแพลทินัมช่วยลดความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยให้เอทานอลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในเส้นทาง C₂ มากขึ้น Rostami และคณะ [29] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล และการทนคาร์บอนมอนอกไซด์ของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมทองแดง และนิกเกิลร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (PdCuNi/C) เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd/C) ตัวเร่งปฏิกิริยา PdCu/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdCuNi/C ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และตัวเร่งปฏิกิริยา PdCu/C การเติมทองแดง และนิกเกิลช่วยลดความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแพลเลเดียมได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ PdCu/C

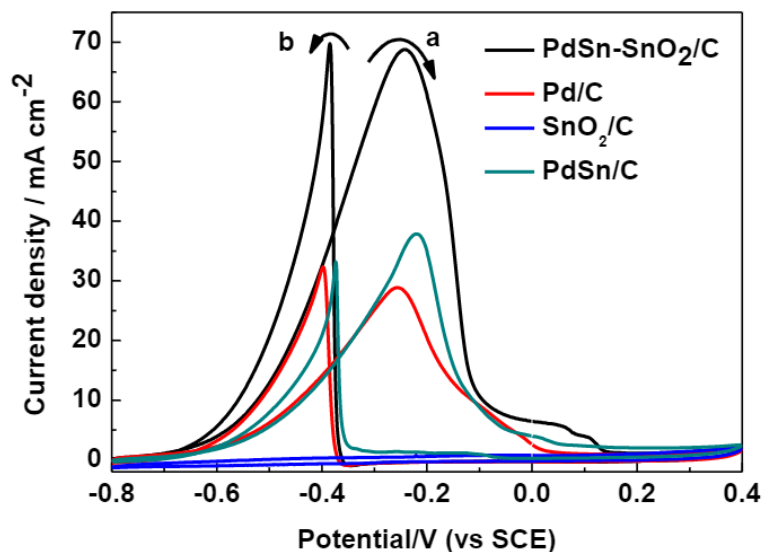


รูปที่ 2.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PdSnPt_{0.2}/C Pd/C และ Pt/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [28]

การเติมโลหะชนิดต่างๆ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลเพิ่มขึ้น ยังพบว่าโลหะออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแพลเลเดียมได้อีกด้วย An และคณะ [30] นำ SnO_2 และ TiO_2 ผังบนท่อคาร์บอนใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม ($\text{Pd}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{MWCNTs}$) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้น แสดงดังรูป 2.13 และช่วยเพิ่มความทนทานต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดย SnO_2 จะช่วยจับไฮดรอกซิลไอออนจากแพลเลเดียมทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดได้เร็วขึ้น ส่วน TiO_2 ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของแพลเลเดียม และทำให้แพลเลเดียมมีขนาดเล็ก Li และคณะ [31] ศึกษาการเติม MgO ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนพบว่า MgO ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีเนื่องจากเข้าไปช่วยจับไฮดรอกซิลจากแพลเลเดียม และช่วยลดการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวของแพลเลเดียมได้อีกด้วย Mao และคณะ [32] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{PdSn-SnO}_2/\text{C}$ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล จากงานวิจัยพบว่าดีบุก (Sn) จะช่วยลดความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และดีบุกออกไซด์ (SnO_2) เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูง แสดงดังรูป 2.14



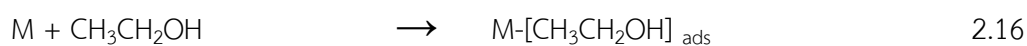
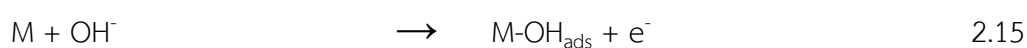
รูปที่ 2.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/MWCNT $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ และ $\text{Pd}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [30]

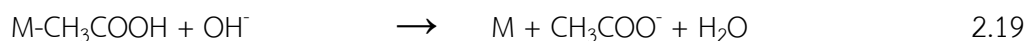
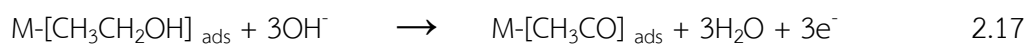


รูปที่ 2.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PdSn-SnO₂/C Pd/C SnO₂/ C และ PdSn/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [32]

2.4.3 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd)

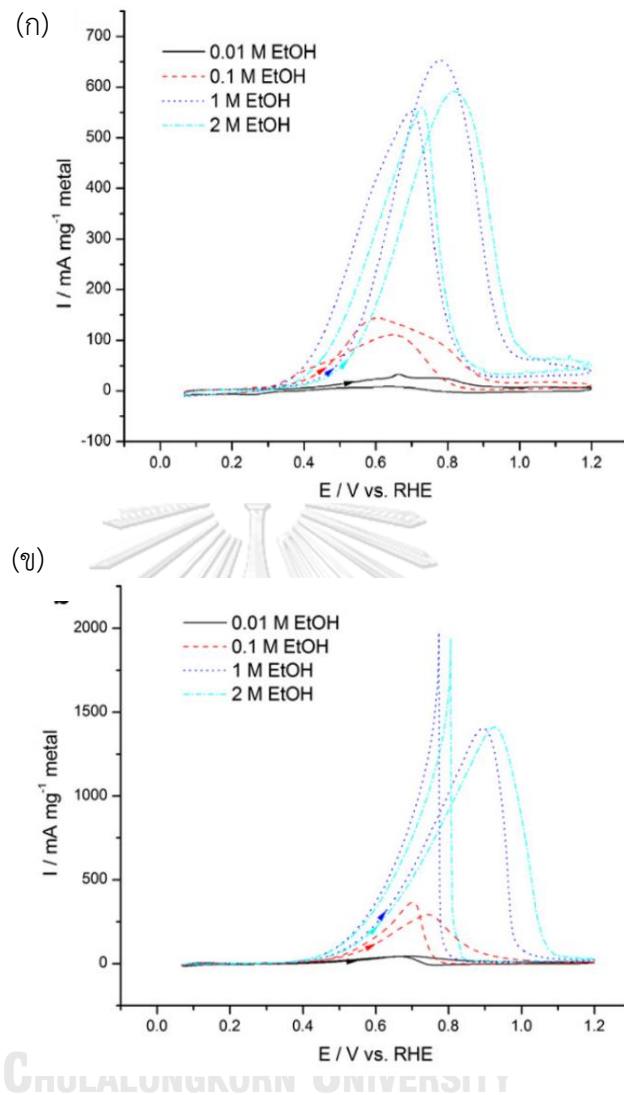
ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแพลทินัม และแพลเลเดียมจะมีสมบัติเฉพาะขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ทำงานโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลได้ในภาวะกรด และเบส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลได้ดีในภาวะเบส แต่เฉื่อยในภาวะกรด [15] จากงานวิจัยของ Ma และคณะ [33] ได้ศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในภาวะเบส แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมสามารถเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในอุณหภูมิห้องทั่วไปเนื่องจากมีลักษณะ oxyphilic ที่สูง และทนต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากกว่า ในขณะที่โลหะแพลทินัมจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูงๆ กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และแพลเลเดียมในภาวะเบสแสดงดังสมการ 2.15-2.19





M=Pt,Pd and Au [34]

Santasalo-Aarnio และคณะ [35] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล, เอทานอล และไอโซโพรพานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และแพลเลเดียมในภาวะเบส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีประสิทธิภาพเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดี ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลมีประสิทธิภาพดีในภาวะเบส งานวิจัยนี้ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma และคณะ ดังรูป 2.15 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และ Pd/C ในภาวะเบส จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่าประมาณ 3 เท่า สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอโซโพรพานอลพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองให้ประสิทธิภาพเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ

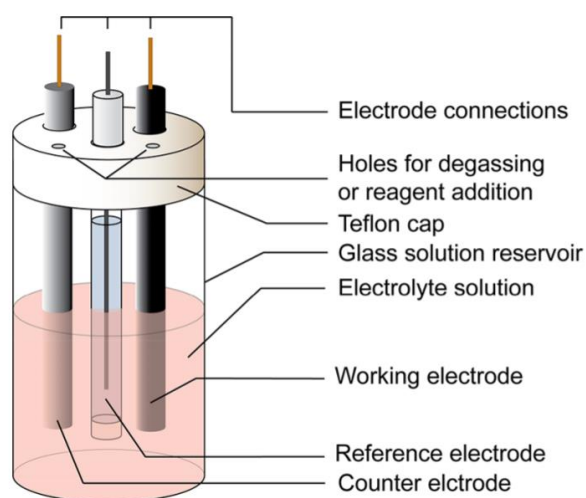


รูปที่ 2.15 ไชคคลิกโวลแทมเมโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Pt/C และ (ข) Pd/C ในสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร [33]

2.5 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry, CV)

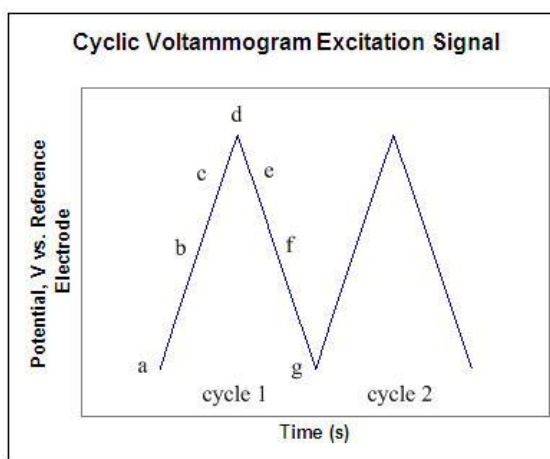
ไซคลิกโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้ทั่วไปในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย และรวดเร็ว ส่วนประกอบสำคัญของเทคนิคนี้คือเครื่องโพเทนชิโอสแตตเป็นเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ที่ควบคุมการจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 3 ขั้วที่ต่อเข้ากับเครื่อง และคอมพิวเตอร์ที่ทำหน้าที่ควบคุมการทำงาน และแสดงผลการวิเคราะห์ ซึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 3 ขั้วประกอบไปด้วย (แสดงดังรูปที่ 2.16)

1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) คือขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) คือขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่เป็นขั้วเปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน
3. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) คือ เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่าง ทำให้ระบบครบวงจร

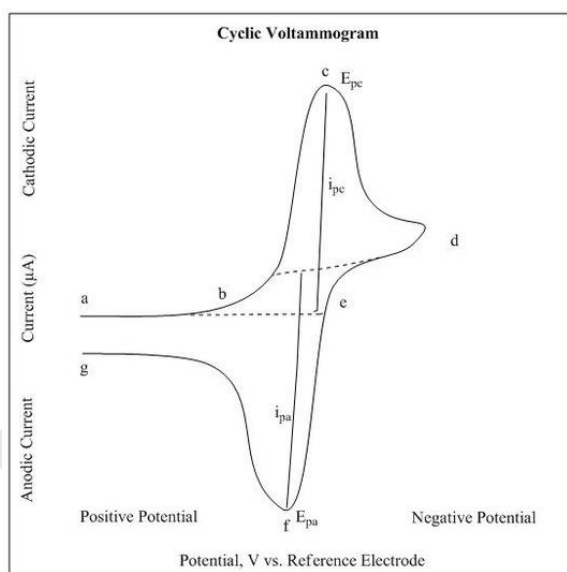


รูปที่ 2.16 เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [36]

หลักการการทำงานของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีคือเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำงานจะถูกวัดเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเพื่อรักษาให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนจากค่าสูงไปค่าต่ำ (จากจุด a ไปจุด d) เรียกว่าการสแกนไปข้างหน้า (forward scan) เป็นช่วงของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันทำให้เกิดกระแสที่จุด c (E_{pc}) เรียกว่า กระแสแคโทด (cathodic current) ศักย์ไฟฟ้าที่จุด d เรียกว่า switching potential เป็นจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าเพียงพอที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือออกซิเดชัน และจากนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนในทิศทางตรงข้ามจากจุด d ไปยังจุด g เรียกว่าการสแกนย้อนกลับ (backward scan) ซึ่งเป็นช่วงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้กระแสที่จุด f (E_{pa}) เรียกว่า กระแสแอนอด (anodic current) แสดงดังรูปที่ 2.17 ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะอยู่ในรูปของกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) แสดงดังรูปที่ 2.18 [36, 37]



รูปที่ 2.17 กราฟแสดงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ



รูปที่ 2.18 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hameed [38] ศึกษาการสังเคราะห์โลหะออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล โลหะออกไซด์ได้แก่แมงกานีสออกไซด์ วาเนเดียมออกไซด์ รูทีเนียมออกไซด์ และดีบุกออกไซด์ โดยวิธีพอลิออลร่วมกับไมโครเวฟ และใช้เอทิลีนไกลคอลกับไซเตียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ เมื่อนำมาทดสอบการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อเติมโลหะออกไซด์เข้าไปบนคาร์บอนจะช่วยให้โลหะแพลเลเดียม

กระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ ไม่เกิดการรวมตัวเป็นก้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง และเมื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอนให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า และพื้นที่ผิวทางเคมีไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

Godoi และคณะ [39] ศึกษาผลของตัวรองรับไฮบริดร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสภาวะเบส โดยตัวรองรับที่ศึกษาได้แก่ ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2), เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2), ดีบุกออกไซด์ (SnO_2), ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2), โมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) และทังสเตนออกไซด์ (WO_3) เมื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่าตัวรองรับไฮบริดที่ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด และต่ำที่สุดคือ ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ตามลำดับ เมื่อตรวจวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ด้วยเครื่องสเปกโทรสโกปีอินฟราเรดพบว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นคืออะซีเตต และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์คาร์บอน ($\text{Pt-TiO}_2/\text{C}$), ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์คาร์บอน ($\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt/C) มาทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt-TiO}_2/\text{C}$ ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C

Qu และคณะ [40] ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมทังสเตนออกไซด์บนคาร์บอนใช้เป็นตัวรองรับโลหะแพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดฟอร์มิก สังเคราะห์โดยใช้วิธีพอลิออลร่วมกับไมโครเวฟ ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน กำหนดปริมาณของทังสเตนออกไซด์เป็นร้อยละ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คาร์บอนและทังสเตนออกไซด์ผสมกันในอัตราส่วน 1:4 เมื่อทดสอบการกระจายตัวพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมตัวทังสเตนออกไซด์มีการกระจายตัวที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม ขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 3.5-4 นาโนเมตร เมื่อทดสอบเสถียรภาพ และประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมทังสเตนออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีเสถียรภาพสูงที่สุด ทนต่อความเป็นพิษจากคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี และให้ค่าความหนาแน่นของกระแสสูงที่สุด

Cui และคณะ [41] ศึกษาการเตรียมวัสดุผสมทังสเตนออกไซด์กับคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลโดยเปรียบเทียบวิธีการเตรียมจากสารตั้งต้นของทังสเตนที่ต่างกัน คือ โซเดียมทังสเตนที่เตรียมด้วยวิธีพื้นฐาน และกรดฟอสโฟทังสติกเตรียมโดยใช้การดูดซับและการแยกออกของกรดฟอสโฟทังสติกบนคาร์บอน แล้วเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน แล้วนำโลหะแพลทินัมมาผสมบนตัวรองรับโดยใช้วิธีอิมเพรกเนชัน

เมื่อศึกษาการกระจายตัวของทั้งสแตนออกไซด์บนคาร์บอน พบว่าทั้งสแตนออกไซด์ที่เตรียมจากกรดฟอสฟอริกมีการกระจายตัวที่ตีบนคาร์บอน เป็นผลมาจากการเผาของกรดฟอสฟอริกกับคาร์บอน เมื่อทดสอบการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์บนคาร์บอน พบว่า มีการกระจายตัวที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และเมื่อทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์บนคาร์บอนที่เตรียมจากกรดฟอสฟอริก มีความเสถียรภาพ และค่าความหนาแน่นสูงสุด



บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. แพลเลเดียมคลอไรด์ (PdCl_2) บริษัท Aldrich
2. กรดฟอสโฟทังสติก (PWA) บริษัท Media High
3. ผงคาร์บอนวัลแคน (carbon vulcan)
4. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) บริษัท KEMAUS
5. 2-โพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 99.9 wt%) บริษัท QRèC
6. กรดแอสคอร์บิก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) บริษัท Ajax Finechem
7. กรดไฮโดรคลอริก (HCl , 65 wt%) บริษัท CARLO ERBA
8. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4 , 98 wt%) บริษัท QRèC
9. กรดไนตริก (HNO_3 , 37 wt%) บริษัท QRèC
10. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริษัท CARLO ERBA
11. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) บริษัท QRèC
12. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.99 % AR grade) บริษัท QRèC
13. เนฟิออน (Nafion 117 solution, 5 wt%) บริษัท Aldrich
14. แก๊สไนโตรเจน (N_2 , 99.9% purity) บริษัท BIG
15. อะซีทัลดีไฮด์ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 99%)

3.2 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย

1. ขั้วไฟฟ้าแท่งแพลทินัม (Pt rod)
2. ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลที่อิ่มตัวด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (Saturated Calomel Electrode, SCE)

3. กลาสซีคาร์บอน (Glassy Carbon)

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท METTLER TOLEDO
2. ไมโครปิเปต
3. กระดาษ pH (pH paper)
4. ตู้ดูดควัน
5. ตู้อบ (Oven)
6. เตาเผา (Furnance)
7. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath) บริษัท Elma
8. เครื่องกวนสาร (Stirrer) บริษัท CERAMAG
9. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ
10. เครื่องสูบอากาศ (suction pump)
11. เครื่องกรองเยื่อเมมเบรน (suction membrane)
12. แผ่นกรองเยื่อเมมเบรน (membrane filters)

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Potentiostat/Galvanostat รุ่น PG STATO 30, AUTOLAB บริษัท Metrohm
2. X-ray diffractometer รุ่น D8 Discover บริษัท Bruker AXS
3. Transmission electron microscope รุ่น JEM-3100F (HR) บริษัท JEOL
4. Scanning electron microscope รุ่น JSM-It500HR บริษัท Jeol
5. Energy Dispersive X-ray spectrometry รุ่น JSM-It500HR บริษัท Jeol

3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน [42]

1. เตรียมสารละลายกรดไนตริก และกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 12 โมลต่อลิตร นำสารละลายกรดทั้งสองผสมเข้าด้วยกัน ในอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างสารละลายกรดไนตริกต่อกรดซัลฟิวริกเป็น 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร
2. นำผงคาร์บอน 5 กรัม บรรจุลงในบีกเกอร์ เติมสารละลายผสมกรดไนตริก-กรดซัลฟิวริก ปริมาตร 45 มิลลิลิตรลงไป จากนั้นปิดบีกเกอร์ด้วยอลูมิเนียมฟรอยด์เจาะรู
3. นำบีกเกอร์ที่บรรจุของผสมไปกวนด้วยเครื่องกวนสาร โดยใช้อัตราเร็ว 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำบีกเกอร์ของผสมไปพักไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
4. นำของผสมที่ได้กรองแยกผงคาร์บอนและล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งน้ำที่ผ่านการกรองมีค่าความเป็นกรด-เบสคงที่
5. นำผงคาร์บอนที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงคาร์บอนเก็บในตู้ดูดความชื้น ก่อนนำไปใช้เป็นตัวรองรับต่อไป

3.5.2 การเตรียมตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด [40, 41]

1. นำผงคาร์บอนผสมกรดฟอสฟอริกทั้งสติกในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น ปริมาตร 40 มิลลิลิตร
2. นำบีกเกอร์ที่บรรจุของผสมไปกวนด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 48 ชั่วโมง
3. นำบีกเกอร์ของผสมไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. บดผงของผสมให้ละเอียด นำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำผงทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดเก็บในตู้ดูดความชื้น ก่อนนำไปใช้ต่อไป

3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน และทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอน ไฮบริดด้วยวิธีพอลิออล [43]

1. ผสมผงคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพผิวแล้ว ปริมาณ 0.03 กรัม กับเอทิลีนไกลคอล 50 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร นำไปผ่านกระบวนการโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที
2. เติมสารละลายแพลเลเดียมคลอไรด์ปริมาตร 1.38 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์นำไปปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 12 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร และปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร และปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เติมสารละลายกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนสารเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. นำสารละลายที่ได้มารองแยกตัวเร่งปฏิกิริยา และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีความเป็นกรด-เบส เป็นกลาง
7. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้

3.5.4 การเตรียมน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อใช้ทดสอบกัมมันตภาพ และเสถียรภาพ

1. ผสมผงตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.0125 กรัมกับน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ในขวดแก้ว นำไปโซนิเคทเป็นเวลา 30 นาที
2. เติมไอโซโพรพานอลปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ในสารละลายข้างต้น นำไปโซนิเคทเป็นเวลา 30 นาที
3. เติมสารละลายเนฟิออนปริมาตร 0.22 มิลลิลิตร ในสารละลายข้างต้น และนำไปโซนิเคทเป็นเวลา 30 นาที
4. หยดน้ำหมึกที่เตรียมได้ลงบนขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอน และนำไปทดสอบกัมมันตภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.6 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย

3.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 มิลลิลิตร นำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที
2. เตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนจากข้อ 3.5.4 ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร พื้นที่ 0.1963 ตารางเซนติเมตร จากนั้นต่อขั้วไฟฟ้าแท่งแพลทินัม (Pt rod) เป็นขั้วไฟฟาร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, SCE) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตรวจสอบปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 เลือกการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมทรี และตั้งค่าดังนี้
 - ช่วงศักย์ไฟฟ้า (Potential range) คือ -0.95 ถึง 0.25 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลอิ่มตัว
 - อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 50 มิลลิโวลต์ต่อนาที
 - จำนวนรอบในการทดสอบ (Cycle number) คือ 60 รอบ
4. เริ่มทำการทดสอบโดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ในโปรแกรม NOVA 1.11 รอการทดสอบจนได้กราฟพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา คงที่จึงสิ้นสุดการทดสอบ
5. เมื่อการทดสอบเสร็จสิ้นกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นปิดโปรแกรม NOVA 1.11 และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ
6. คำนวณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล [4]

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอล ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 มิลลิลิตร นำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที
2. เตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนจากข้อ 3.5.4 ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร พื้นที่ 0.1963 ตารางเซนติเมตร จากนั้นต่อขั้วไฟฟ้าแท่งแพลทินัม (Pt rod) เป็น

ขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, SCE) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตรวจสอบปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 เลือกการวิเคราะห์ที่ไซคลิกโวลแทมเมตรี และตั้งค่าดังนี้

- ช่วงศักย์ไฟฟ้า (Potential range) คือ -0.85 ถึง 0.4 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว

- อัตราการวัดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 50 มิลลิโวลต์ต่อนาที

- จำนวนรอบในการทดสอบ (Cycle number) คือ 40 รอบ

4. เริ่มทำการทดสอบโดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ในโปรแกรม NOVA 1.11 รอการทดสอบจนได้กราฟการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลคงที่จึงสิ้นสุดการทดสอบ

5. เมื่อการทดสอบเสร็จสิ้นกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นปิดโปรแกรม NOVA 1.11 และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

3.7 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน [41]

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมเอทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 มิลลิลิตร นำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที

2. เตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนจากข้อ 3.5.4 ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร พื้นที่ 0.1963 ตารางเซนติเมตร จากนั้นต่อขั้วไฟฟ้าแท่งแพลทินัม (Pt rod) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, SCE) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตรวจสอบปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 เลือกการวิเคราะห์ที่โครโนแอมเพอโรเมตรี และตั้งค่าดังนี้

- ศักย์ไฟฟ้า (Potential) คือ -0.2 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว

- อัตราการวัดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 50 มิลลิโวลต์ต่อนาที

- เวลาในการทดสอบ คือ 3600 วินาที

4. เริ่มทำการทดสอบโดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ในโปรแกรม NOVA 1.11

5. เมื่อการทดสอบเสร็จสิ้นกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นปิดโปรแกรม NOVA 1.11 และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

3.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล [44]

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมอะซีทัลดีไฮด์เข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 มิลลิลิตร และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมโพแทสเซียมอะซีเตตเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 มิลลิลิตร นำสารละลายที่เตรียมได้ไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที

2. เตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนจากข้อ 3.5.4 ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร พื้นที่ 0.1963 ตารางเซนติเมตร จากนั้นต่อขั้วไฟฟ้าแท่งแพลทินัม (Pt rod) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, SCE) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตรวจสอบปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 เลือกการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมตรี และตั้งค่าดังนี้

- ช่วงศักย์ไฟฟ้า (Potential range) คือ -0.85 ถึง 0.4 โวลต์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว
- อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 50 มิลลิโวลต์ต่อนาที
- จำนวนรอบในการทดสอบ (Cycle number) คือ 40 รอบ

4. เริ่มทำการทดสอบโดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และกด start ในโปรแกรม NOVA 1.11 รอการทดสอบจนได้กราฟการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลคงที่จึงสิ้นสุดการทดสอบ

5. เมื่อการทดสอบเสร็จสิ้นกดปุ่ม cell enable ให้อยู่ในตำแหน่งปิด จากนั้นปิดโปรแกรม NOVA 1.11 และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของทั้งสแตนออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรง การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้ ส่วนแรกศึกษาการเตรียมทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด ส่วนที่สองศึกษากัมมันตภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส และส่วนที่สามศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส ผลการทดลองที่ได้แสดงดังนี้

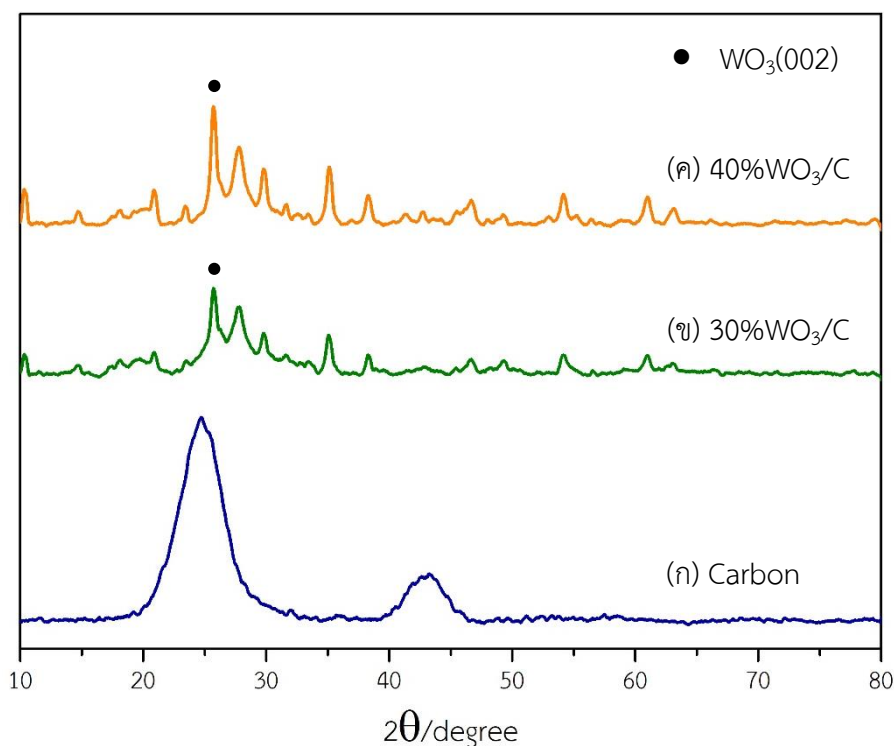
4.1 การเตรียมทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด

4.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด (WO_3/C)

การเตรียมทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด (WO_3/C) เตรียมโดยใช้วิธีการดูดซับ และแยกออกของกรดฟอสโฟทั้งสติกบนคาร์บอน ปริมาณของทั้งสแตนออกไซด์ที่เตรียมคือร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของคาร์บอน (รูปที่ 4.1(ก)) และทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด (WO_3/C) ร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.1(ข)-4.1(ค)) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) พบว่าพีคของคาร์บอนจะมีลักษณะกว้างแสดงถึงการจัดเรียงตัวของโครงสร้างแบบอสัณฐานที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° และ 42° (รูปที่ 4.1(ก)) [45] และพีคของทั้งสแตนออกไซด์ร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ปรากฏตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° 27° 30° 35° 38° 56° และ 62° (รูปที่ 4.1(ข) และ (ค)) ซึ่งสอดคล้องกับทั้งสแตนออกไซด์ในรูปแบบโมโนคลินิก [41, 46, 47] โดยขนาดผลึกของทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) สามารถคำนวณได้จากสมการ Scherrer แสดงดังสมการ 4.1 ที่ระนาบ $WO_3(002)$ ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° เนื่องจากเป็นระนาบที่พบทั้งสแตนออกไซด์ได้มากที่สุด [48, 49] จากการคำนวณขนาดผลึกพบว่าขนาดผลึกของทั้งสแตนออกไซด์ที่ร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก มีขนาดผลึกเท่ากับ 1.73 และ 1.85 นาโนเมตร ตามลำดับ

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad 4.1$$

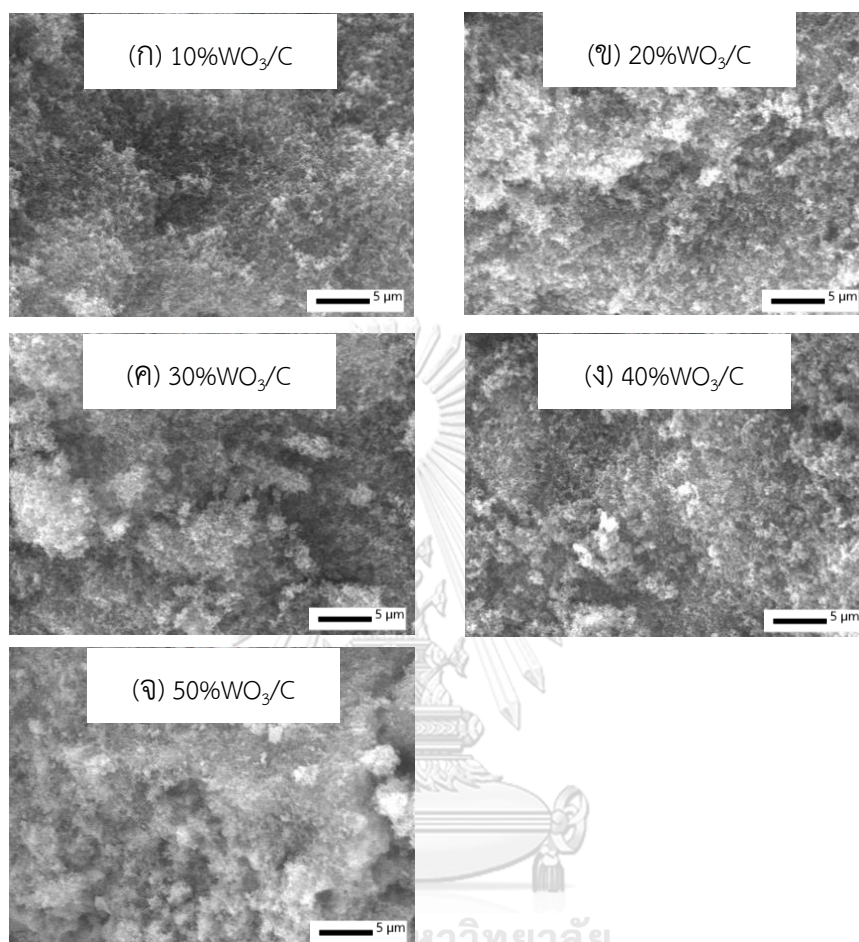
เมื่อ D คือขนาดผลึก K คือค่าคงที่ของ Scherrer เท่ากับ 0.9λ ค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (แหล่งกำเนิดรังสีคือคอปเปอร์มีค่าเท่ากับ 0.15406 นาโนเมตร) $\beta_{1/2}$ คือความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน) θ คือตำแหน่งมุมหักเหของพีค



รูปที่ 4.1 สันฐานวิทยาของทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด และคาร์บอนด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 4.2(ก) - (จ) แสดงภาพถ่ายของทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด (ปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า จะเห็นทั้งสแตนออกไซด์มีลักษณะเป็นก้อนผลึกสีขาวกระจายอยู่บนคาร์บอน จากการวิเคราะห์หาปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive X-ray, EDX) พบว่าปริมาณของทั้งสแตนออกไซด์ที่วิเคราะห์มีค่าร้อยละของทั้งสแตนออกไซด์เท่ากับ 8.30, 23.25, 30.53, 38.14 และ 47.93 โดยน้ำหนัก แสดงดังตารางที่ 4.1 สามารถ

ยืนยันได้ว่าการสังเคราะห์ทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณร้อยละของทังสเตนออกไซด์ที่กำหนดคือ 10, 20, 30, 40 และ 50 โดยน้ำหนัก



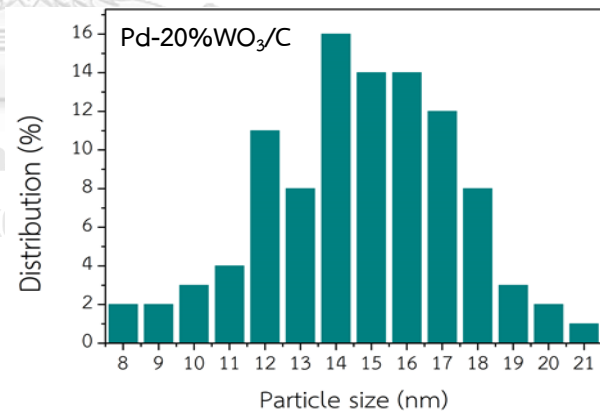
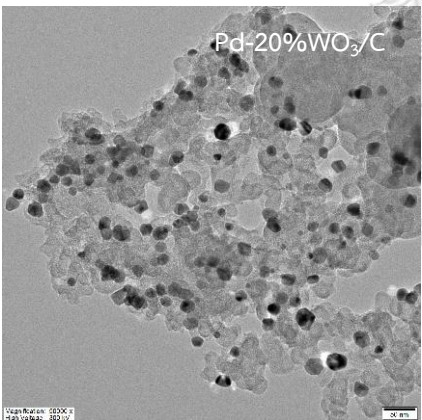
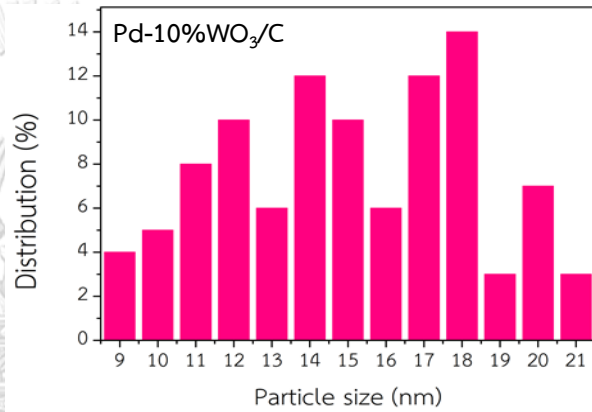
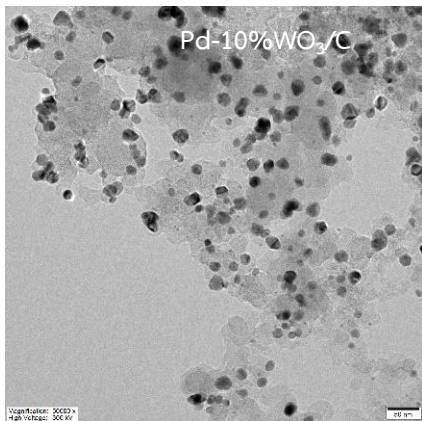
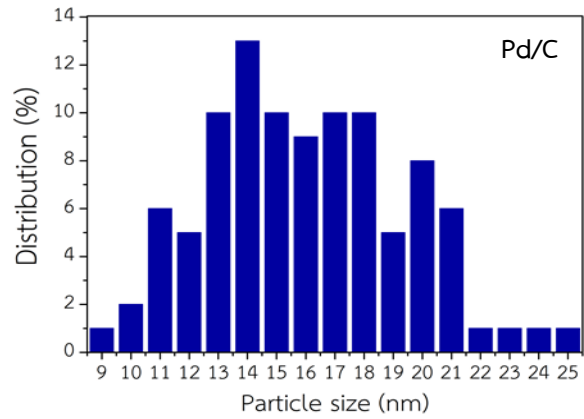
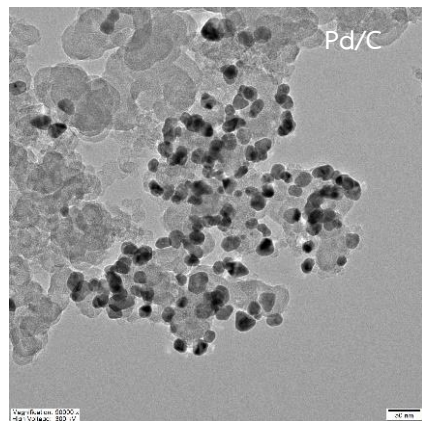
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของทังสเตนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ บนคาร์บอน

ตารางที่ 4.1 ร้อยละโดยน้ำหนักของทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด

ปริมาณทังสเตนออกไซด์ (โดยน้ำหนัก)	ร้อยละโดยน้ำหนักของทังสเตนออกไซด์
10%WO ₃ /C	8.30
20%WO ₃ /C	23.25
30%WO ₃ /C	30.53
40%WO ₃ /C	38.14
50%WO ₃ /C	47.93

4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด

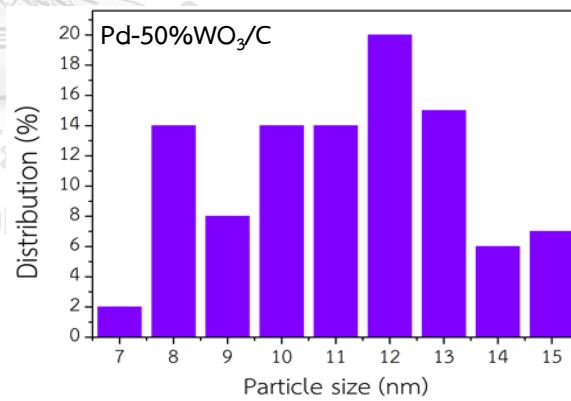
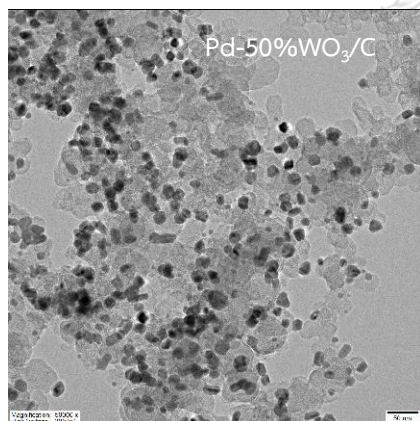
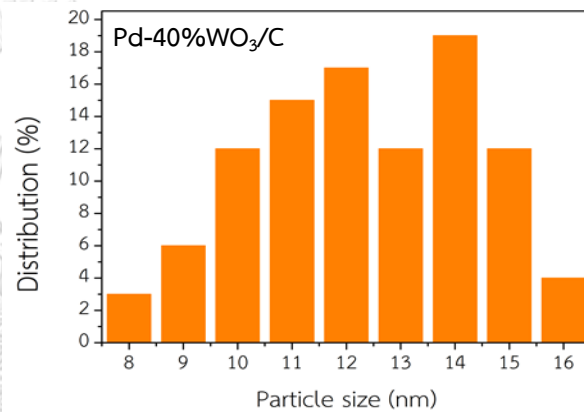
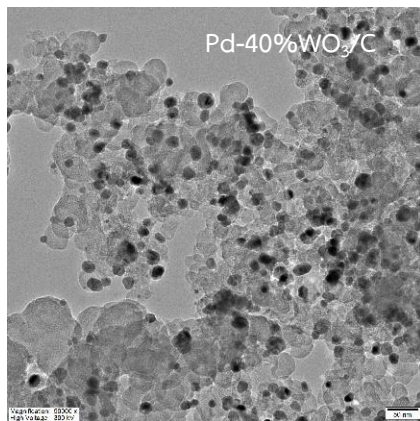
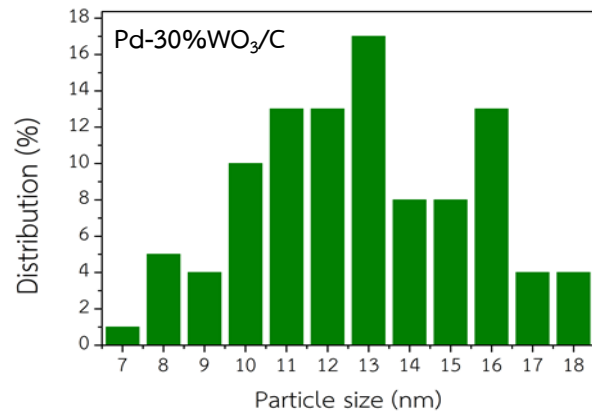
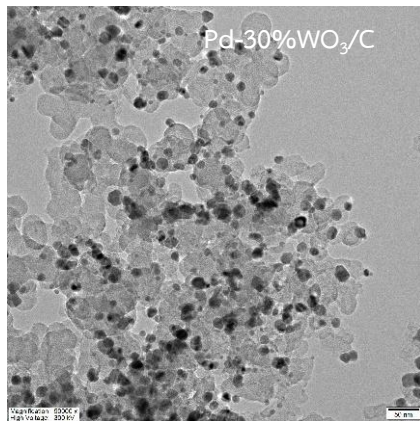
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน และทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดเตรียมด้วยวิธีพอลิออล โดยปริมาณแพลเลเดียมที่เติมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เมื่อนำมาวิเคราะห์ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive X-ray, EDX) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน และทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด มีค่าร้อยละเท่ากับ 18.28 18.81 19.05 18.05 18.64 และ 19.56 ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับต่างๆ ที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จากรูปที่ 4.3(ก) แสดงภาพถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) ที่กำลังขยาย 50000 เท่า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมีการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด (ปริมาณทังสเตนออกไซด์ร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก) เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pd/C) ที่มีการเกาะกลุ่มกัน รูปที่ 4.3(ข) แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C โดยขนาดอนุภาคของแพลเลเดียมเฉลี่ยเท่ากับ 15.96 15.02 14.68 12.83 12.33 และ 11.16 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.2 จากขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ลดลงเมื่ออยู่บนตัวรองรับทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด พบว่าทังสเตนออกไซด์ช่วยลดการเกาะกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม และช่วยลดขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [41]



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.3 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 50000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C (ข) แสดงแผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C



(ก)

(ข)

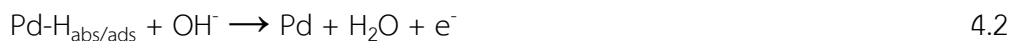
รูปที่ 4.3 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 50000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C (ข) แสดงแผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C

ตารางที่ 4.2 ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักของ แพลเลเดียม	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
Pd/C	18.28	15.96
Pd-10%WO ₃ /C	18.81	15.02
Pd-20%WO ₃ /C	19.05	14.68
Pd-30%WO ₃ /C	18.05	12.83
Pd-40%WO ₃ /C	18.64	12.33
Pd-50%WO ₃ /C	19.56	11.16

4.1.3 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสเดนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด

พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อิมิตด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้องในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.95 ถึง 0.25 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลอิมิตัว และอัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.4 ในช่วงการกราดศักย์ไฟฟ้าจะเกิดกระบวนการเคมีไฟฟ้าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมปรากฏพิกัดศักย์ไฟฟ้า 3 พิกัดดังนี้ ในช่วงกราดศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้าจะปรากฏ 2 พิก คือ พิก I แสดงการเกิดการดูดซับและคายซับของไฮดรเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.95 ถึง -0.4 โวลต์ ในขณะที่เกิดการคายซับของไฮดรเจนไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) เริ่มเกิดการดูดซับอยู่บนพื้นผิวของแพลเลเดียม ดังสมการ 4.2-4.3 พิก II เกิดออกซิเจนถูกดูดซับอยู่บนผิวของแพลเลเดียม (Pd-O) แสดงดังสมการ 4.4-4.5 และในช่วงกราดศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับจะปรากฏพิกที่ 3 คือ พิก III เกิดการรีดักชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของแพลเลเดียม ดังสมการ 4.6 [44]



พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม คำนวณได้จากปริมาณประจุที่เกิดจากการเกิดรีดักชันของออกซิเจนบนผิวของแพลเลเดียมซึ่งปรากฏในพีค III ของรูปที่ 4.4 [38, 50] ซึ่งเป็นช่วงที่แสดงการคายซับของไฮดรอกไซด์ไอออน แสดงดังสมการ 4.7

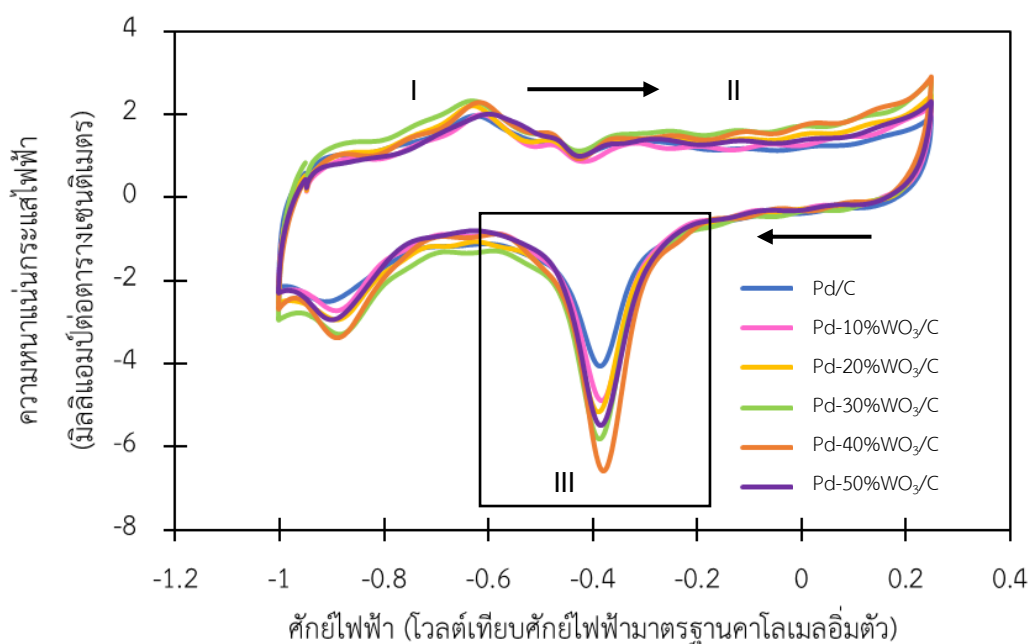
$$ESA = \frac{Q}{405 \times C} \quad 4.7$$

เมื่อ ESA คือพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical active surface area) Q คือประจุไฟฟ้า (คูลอมบ์) คำนวณจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟจากการรีดักชันของออกซิเจนบนผิวของแพลเลเดียม ตัวเลข 405 คือค่าคงที่ของประจุไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) C คือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัมต่อตารางเซนติเมตร)

จากการคำนวณหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C จากสูตรในสมการที่ 4.7 ได้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ 6.69 10.57 11.14 12.30 14.61 และ 12.05 ตารางเมตรต่อกรัมแพลเลเดียม ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.3 จากค่าพื้นที่ผิวดังกล่าวจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนคาร์บอนไฮบริดมีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดที่แข็งแรงทำให้มีการกระจายตัวที่ดีกว่า และขนาดอนุภาคของแพลเลเดียมที่เล็กกว่า [40] โดยเฉพาะที่ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักของทั้งสแตนออกไซด์ ให้ค่าพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงที่สุด

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์ คาร์บอนไฮบริด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัมแพลเลเดียม)
Pd/C	6.69
Pd-10%WO ₃ /C	10.57
Pd-20%WO ₃ /C	11.14
Pd-30%WO ₃ /C	12.30
Pd-40%WO ₃ /C	14.61
Pd-50%WO ₃ /C	12.05



รูปที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

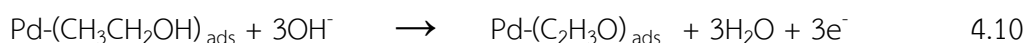
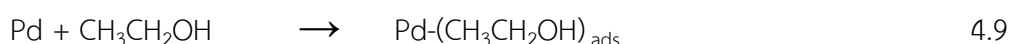
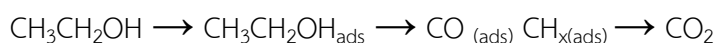
4.2 ศึกษาสัมมนตภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส

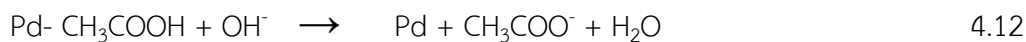
4.2.1 สัมมนตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส

สัมมนตภาพของตัวเร่ง Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ทำการทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อิมตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้องในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.85 ถึง 0.4 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมอิมตัว และอัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) รูปที่ 4.5 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C จากกราฟในช่วงกราดศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้าเอทานอลจะถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมจะปรากฏพีคออกซิเดชันของเอทานอล (พีค I) และเมื่อกราดศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับจะปรากฏพีคการออกซิเดชันของสารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลแบบไม่สมบูรณ์ (พีค II) [38] การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลแสดงดังสมการ 4.8-4.12 [4, 38, 44] ขณะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในพีค I เอทานอลจะเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 เส้นทางพร้อมกัน [51] คือเส้นทาง C2 ไม่มีการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน เอทานอลจะออกซิไดซ์ไปเป็นอะซีทัลดีไฮด์เกิดเป็นสารตัวกลาง จากนั้นอะซีทัลดีไฮด์ออกซิไดซ์เกิดเป็นอะซีเตต

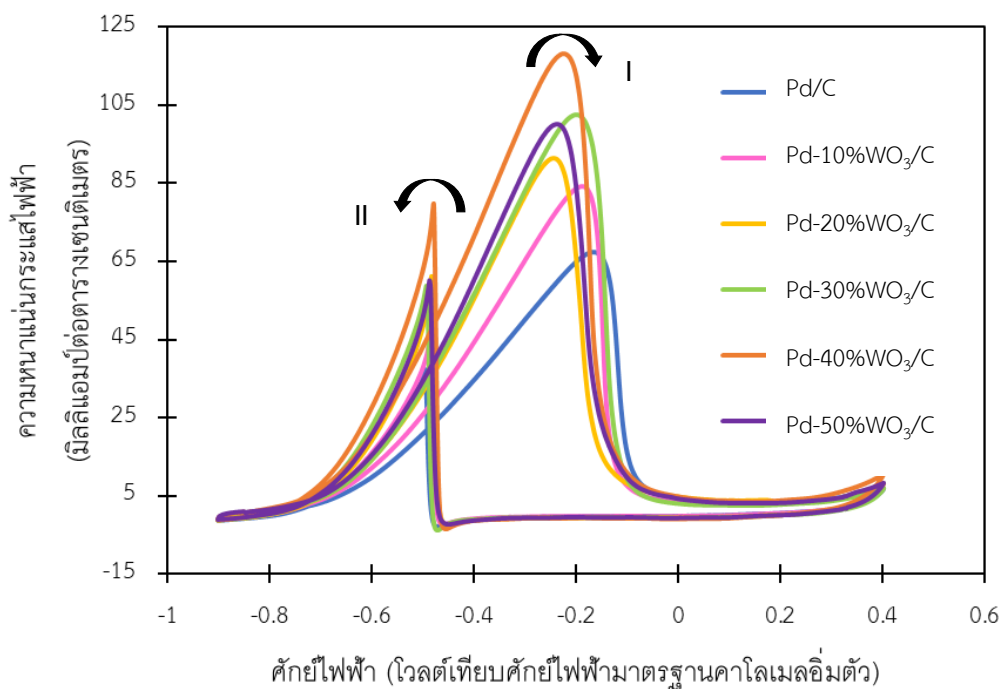


ในเส้นทาง C1 เกิดการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนเกิด CO และ CH_x เป็นสารตัวกลาง และเกิดออกซิไดซ์ต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ หรือคาร์บอนเนต





จากกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นดังนี้ -0.69 -0.73 -0.73 -0.74 -0.76 และ -0.75 โวลต์ ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.4 เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นลดลงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลได้เร็วมากขึ้น [52, 53] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-WO₃/C (ปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก) ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ 118.12 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงดังพิค I ของการกราดศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (รูปที่ 4.5) ตามด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-30%WO₃/C Pd-50%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-10%WO₃/C และ Pd/C มีค่าความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 102.59 100.01 91.52 84.11 และ 67.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.4 จากค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-WO₃/C ที่ WO₃ ร้อยละต่างๆเนื่องมาจากขนาดอนุภาคของแพลเลเดียมที่เล็กลงมีการกระจายตัวที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และพบว่าทั้งสแตนออกไซด์จะช่วยดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนจากผิวแพลเลเดียมทำให้แพลเลเดียมมีพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น แต่เมื่อทั้งสแตนออกไซด์มีปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ชิ้นงานมีค่าการนำไฟฟ้าลดลงส่งผลให้การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงตามไปด้วย เนื่องจากทั้งสแตนออกไซด์มีขนาดเล็กทำให้ลดการนำไฟฟ้าของคาร์บอน [40, 54]



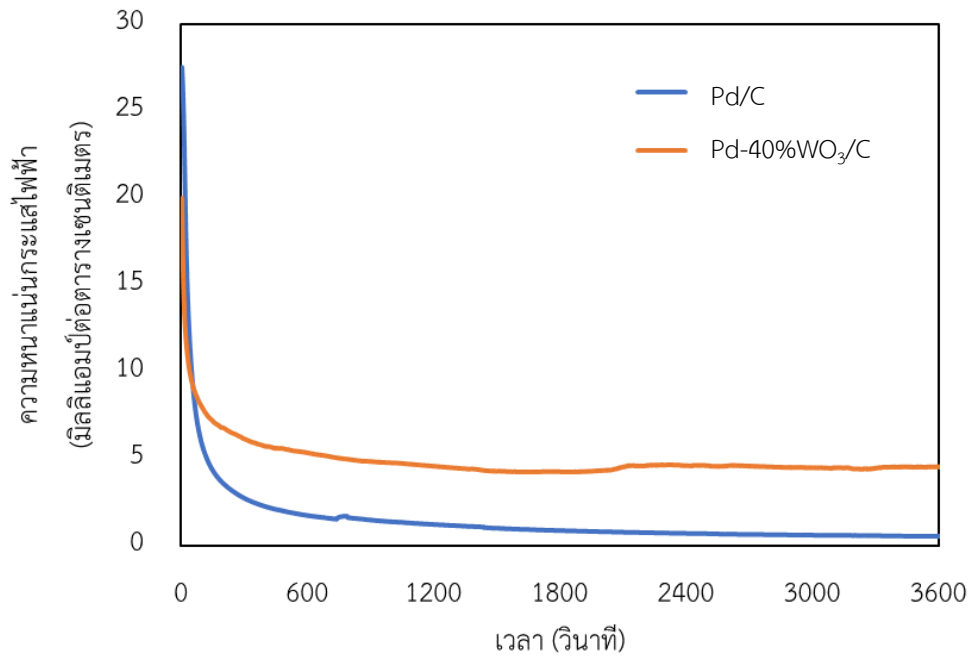
รูปที่ 4.5 ซีคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-10%WO₃/C Pd-20%WO₃/C Pd-30%WO₃/C Pd-40%WO₃/C และ Pd-50%WO₃/C ในสารละลายโพแทสเซียม ซึมซัน 1 โมลต่อลิตร ผสมกับเอทานอลซึมซัน 1 โมลต่อลิตร อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

ตารางที่ 4.4 ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม บนตัวรองรับคาร์บอน และตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด

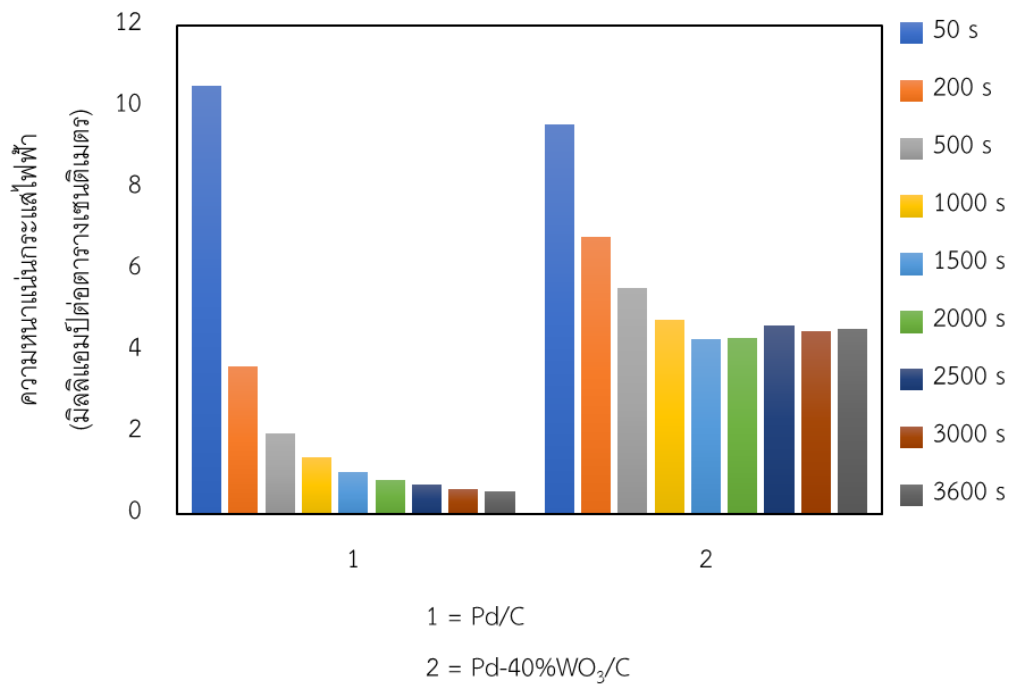
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (โวลต์)	ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
Pd/C	-0.69	67.25
Pd-10%WO ₃ /C	-0.73	84.11
Pd-20%WO ₃ /C	-0.73	91.52
Pd-30%WO ₃ /C	-0.74	102.59
Pd-40%WO ₃ /C	-0.76	118.12
Pd-50%WO ₃ /C	-0.75	100.01

4.2.2 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล

หลังจากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry, CV) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-WO₃/C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C ให้กัมมันตภาพ และมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด จึงนำมาทดสอบเสถียรภาพเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ต่อไป โดยจะทำการทดสอบเสถียรภาพด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี (Chronoamperometry, CA) ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อิมิตด้วยแก๊สไนโตรเจน ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.2 โวลต์ เวลา 3600 วินาที ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล แสดงดังรูปที่ 4.6 ช่วงแรกของการทดสอบเสถียรภาพค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดความเป็นพิษของสารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล [55] เมื่อเวลา 700 วินาที ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเริ่มคงที่จนถึงที่เวลา 3600 วินาที พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C เท่ากับ 0.56 และ 4.56 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C มีความเสถียรภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C รูปที่ 4.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของกระแสที่เวลาต่างๆ ได้แก่ 50 200 500 1000 1500 2000 2500 และ 3600 วินาที พบว่าที่เวลา 3600 วินาที ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าคิดเป็นร้อยละ 5.32 และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C มีค่าความหนาแน่นของกระแสคิดเป็นร้อยละ 47.65 บ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C ช่วยลดความเป็นพิษของสารตัวกลางที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลได้ดีโดยเฉพาะความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



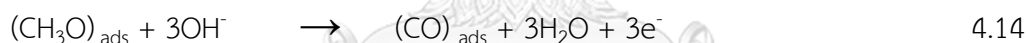
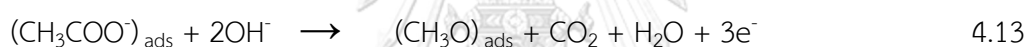
รูปที่ 4.6 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C ในสารละลายโพแทสเซียมเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.2 โวลต์



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของกระแสที่เวลาต่างๆ ได้แก่ 50 200 500 1000 1500 2000 2500 และ 3600 วินาที

4.3 ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลถือเป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อน เนื่องจากการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C) ทำได้ค่อนข้างยาก เมื่อเอทานอลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดผลิตภัณฑ์ และสารตัวกลางต่างๆเช่น อะซีทัลดีไฮด์ (CH_3CHO) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็นต้น ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สารตัวกลางบางชนิดที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเปลี่ยนไปเป็นอะซิเตต (CH_3COO^-) หรือคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) หรือคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย นอกจากนี้อะซิเตต (CH_3COO^-) สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่มากเกินพอไปเป็น $(\text{CH}_3\text{O})_{\text{ads}}$ และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ดังสมการ 4.13 และเมื่อ $(\text{CH}_3\text{O})_{\text{ads}}$ ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังสมการ 4.14 ซึ่งเป็นพิษต่อพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่วนสารตัวกลางที่เหลือที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปบดบังพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเช่นกัน [56]

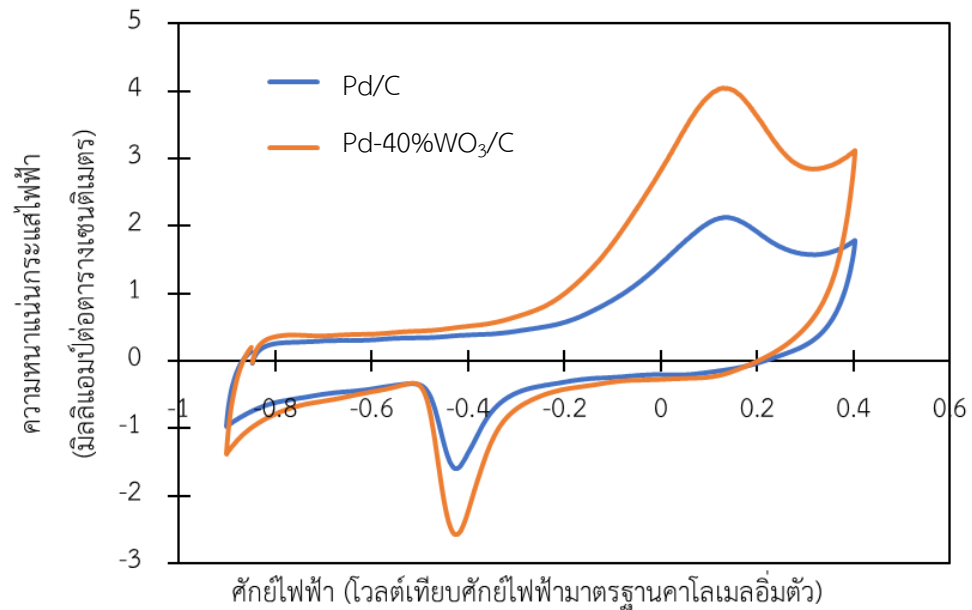


ในการศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลโดยตรงจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C การทดสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลจะใช้อะซีทัลดีไฮด์ และโพแทสเซียมอะซิเตตเป็นเชื้อเพลิง ทำการทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับอะซีทัลดีไฮด์เข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร และในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมล ผสมกับโพแทสเซียมอะซิเตตเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้อง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.85 ถึง 0.4 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมลล์อิ่มตัว และอัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry, CV)

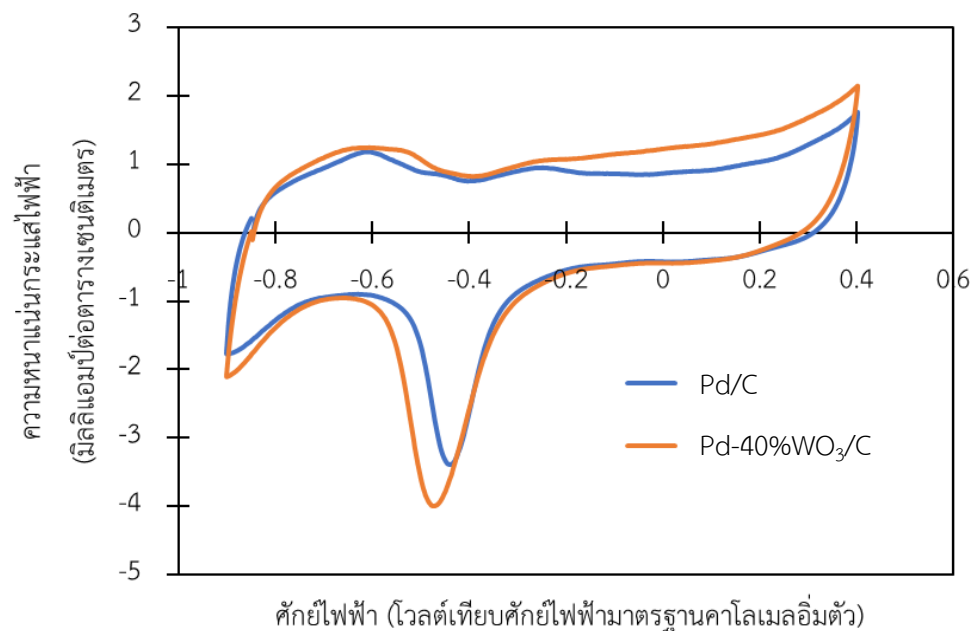
รูปที่ 4.8 แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะซีทัลดีไฮด์ ซึ่งเป็นสารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาของเอทานอลแบบไม่สมบูรณ์ เมื่อกราดศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้าจะปรากฏพีคออกซิเดชันของอะซีทัลดีไฮด์ และเมื่อกราดช่วงศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับไม่ปรากฏพีคการเกิด

ออกซิเดชันของสารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะซีทัลดีไฮด์ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะซีทัลดีไฮด์จะให้อะซิเตต (CH_3COO^-) เป็นผลิตภัณฑ์ [51]

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพแทสเซียมอะซิเตตแสดงดังรูป 4.9 ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.8 ถึง 0.4 โวลต์ ของการกราดศักย์ไปข้างหน้าแสดงการดูดซับและคายซับของไฮโดรเจน และเกิดการดูดซับของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.4 โวลต์ ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง -0.6 โวลต์ ของการกราดศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับ ออกซิเจนเกิดรีดักชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนเท่านั้น แต่ไม่พบพีกการเกิดออกซิเดชันของอะซิเตต ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C ส่วนมากเกิดเป็นอะซิเตต แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในเส้นทาง C2 เป็นหลัก [44] Zhou และคณะ [57] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ในภาวะเบสด้วยการวิเคราะห์สารตัวกลาง และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Reflection Spectroscopy, FTIR) พบว่าเอทานอลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบสมบูรณ์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 2.5 ซึ่งเอทานอลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่สมบูรณ์เป็นหลักโดยมีอะซีทัลดีไฮด์เป็นสารตัวกลาง และได้ผลิตภัณฑ์หลักคืออะซิเตต จากการศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C แม้ว่าเอทานอลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่สมบูรณ์ในเส้นทาง C2 ให้อิเล็กตรอน 4 อิเล็กตรอนตามทฤษฎี พบว่าแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดมีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยา และมีเสถียรภาพที่สูงกว่าแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน



รูปที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C ในสารละลายโพแทสเซียม เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับอะซีทลดีไฮด์เข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



รูปที่ 4.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C ในสารละลายโพแทสเซียม เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับโพแทสเซียมอะซีเตตเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของทั้งสแตนออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงเอทานอลโดยตรง แบ่งการทดลองเป็น 3 ส่วน ส่วนแรก ศึกษาการเตรียมทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด โดยกำหนดปริมาณทั้งสแตนออกไซด์เป็นร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก เตรียมด้วยวิธีการดูดซับ และแยกออกของกรดฟอสโฟทั้งสติกบนคาร์บอน ซึ่งปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงตามปริมาณที่กำหนด ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด และคาร์บอน เตรียมด้วยวิธีพอลิออล กำหนดปริมาณของแพลเลเดียมเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่ามีปริมาณของแพลเลเดียมที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงตามปริมาณที่กำหนด ซึ่งทั้งสแตนออกไซด์ช่วยให้แพลเลเดียมมีขนาดอนุภาคเล็กและกระจายตัวได้ดี เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน

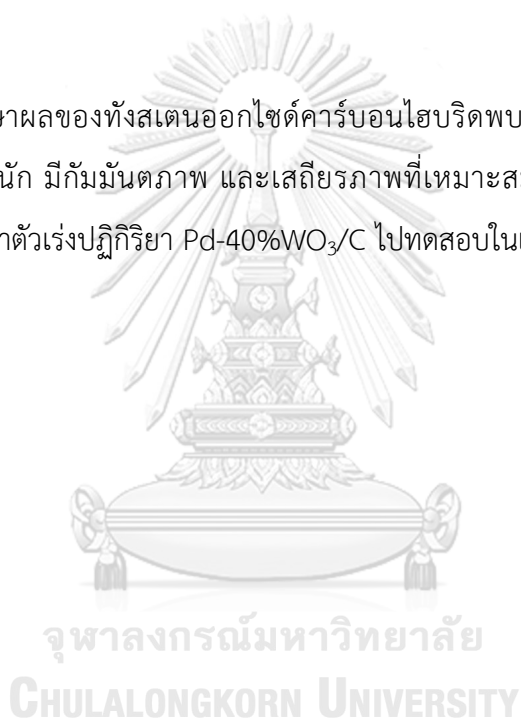
ส่วนที่สองศึกษากัมมันตภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.85 ถึง 0.4 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล และอัตราการราดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดมีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-40%WO₃/C มาทดสอบเสถียรภาพในสารละลายโพแทสเซียมเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และเอทานอลเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 3600 วินาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C มีเสถียรภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C เนื่องจากทั้งสแตนออกไซด์ช่วยลดความเป็นพิษของสารตัวกลางที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น

ส่วนที่สามศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในสารละลายเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลคือ Pd/C และ

Pd-40%WO₃/C โดยทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ผสมกับอะซีทัลดีไฮด์เข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร และในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมล ผสมกับโพแทสเซียมอะซีเตตเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.85 ถึง 0.4 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล และอัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่ามีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตัวกลางไปเป็นอะซีเตต และเมื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะซีเตต พบว่าไม่พืคออกซิเดชันเกิดขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลให้อะซีเตตเป็นผลิตภัณฑ์หลัก

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของทั้งสแตโนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดพบว่าที่ปริมาณทั้งสแตโนออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก มีกัมมันตภาพ และเสถียรภาพที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ควรมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C ไปทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ X-rays diffraction (XRD)

การคำนวณหาขนาดผลึกของทั้งสแตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริดจากการวิเคราะห์ X-rays diffraction (XRD) คำนวณได้จากสมการของ Scherrer (สมการ ก.1)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึก (นาโนเมตร)

K คือ ค่าคงที่ของ Scherrer เท่ากับ 0.9

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (แหล่งกำเนิดรังสีคือคอปเปอร์มีค่าเท่ากับ 0.15406 นาโนเมตร)

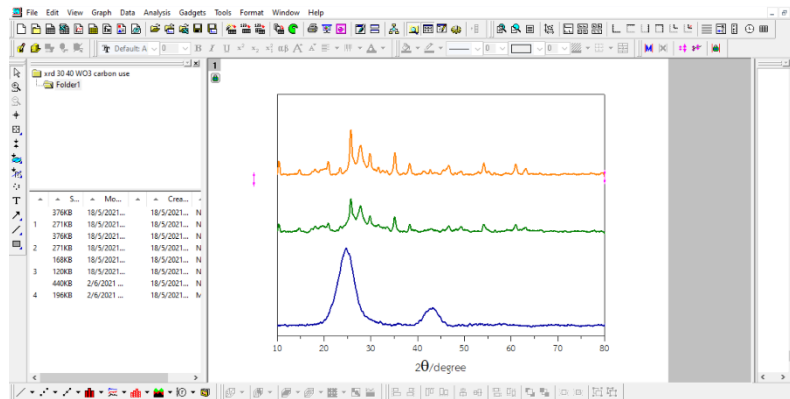
$\beta_{1/2}$ คือ ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน) หรือ Full Width Half Maximum (FWHM)

θ คือ ตำแหน่งมุมหักเหของพีค

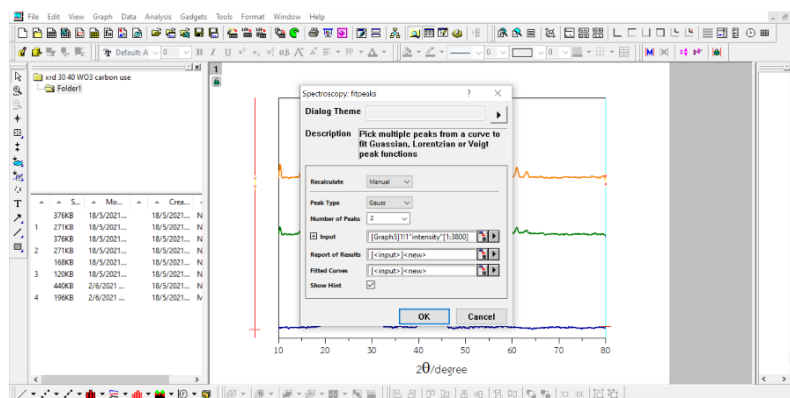
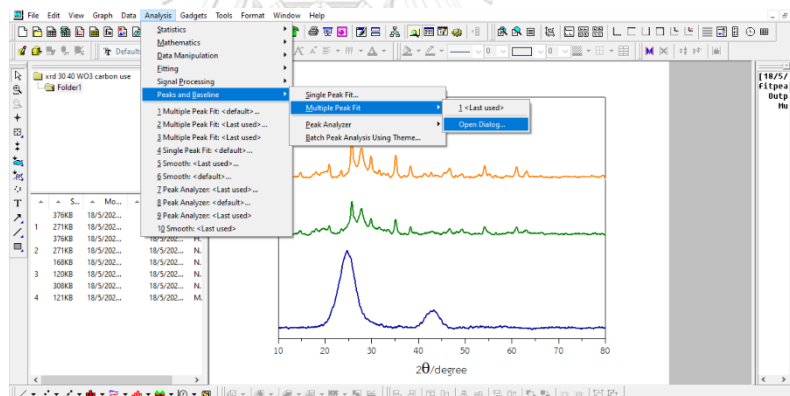
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากสมการ Scherrer (สมการ ก.1) สามารถหาค่า ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน) หรือ Full Width Half Maximum (FWHM) ($\beta_{1/2}$) ได้โดยใช้โปรแกรม OriginPro 8.1 มีขั้นตอนดังนี้

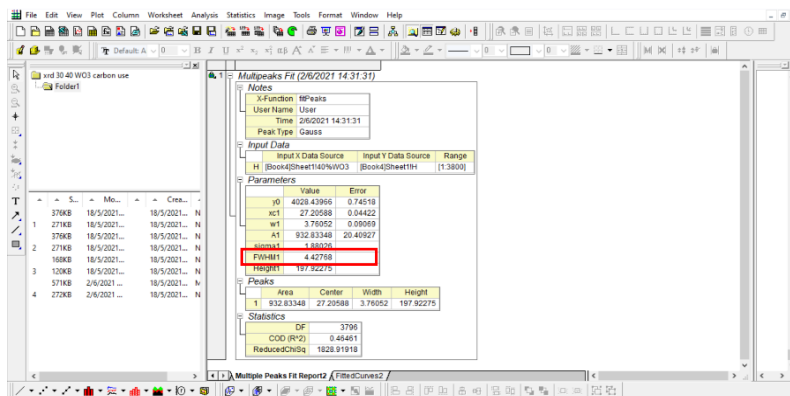
1. เข้าสู่โปรแกรม OriginPro 8.1 ทำการพลอตกราฟระหว่าง ค่า intensity (แกน Y) และ 2θ (แกน X) จะได้กราฟดังรูป



2. เลือกแถบเครื่องมือ Analysis จากนั้นเลือก Peaks and Baselines เลือกคำสั่ง Multiple Peak Fit ตามด้วย Open Dialog จะปรากฏหน้าต่างดังรูป แล้วทำการเลือกจำนวนพีคที่ต้องการวิเคราะห์ แล้วกด OK

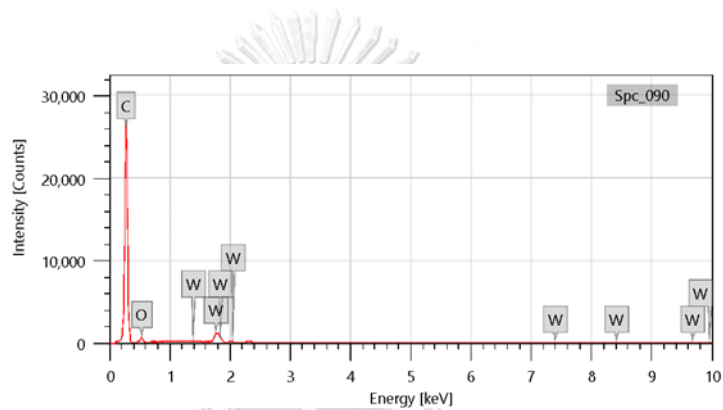


3. Double Click พิกที่ต้องการวิเคราะห์ จะได้ค่าความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน) หรือ Full Width Half Maximum (FWHM) ($\beta_{1/2}$) ดังรูป

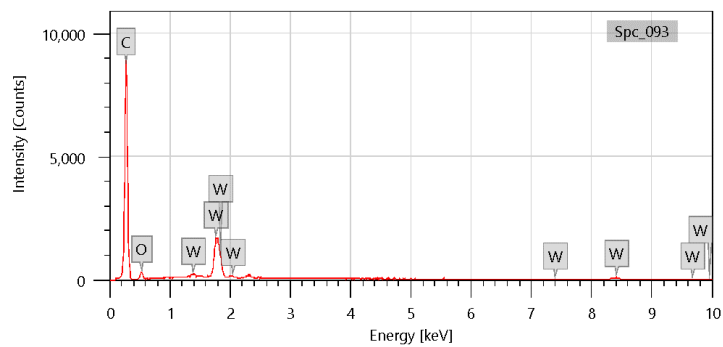


ภาคผนวก ข
การวิเคราะห์ปริมาณทังสเตนออกไซด์

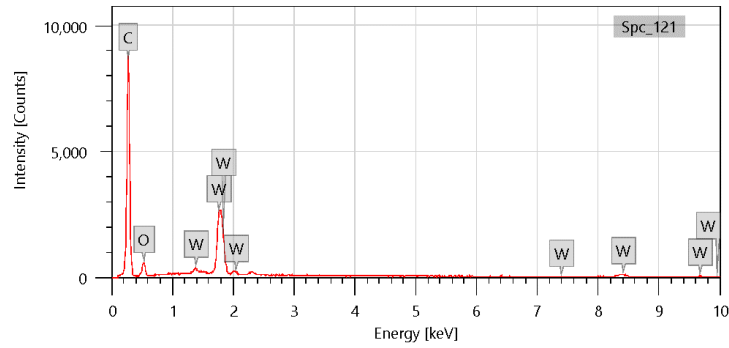
ปริมาณทังสเตนออกไซด์ร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive X-ray, EDX) จะได้กราฟ EDX ของทังสเตนออกไซด์คาร์บอนไฮบริด ดังรูปที่ ข.1 - ข.6 แสดงพีค intensity ของทังสเตนที่สูงขึ้นเมื่อทังสเตนมีปริมาณเพิ่มขึ้น



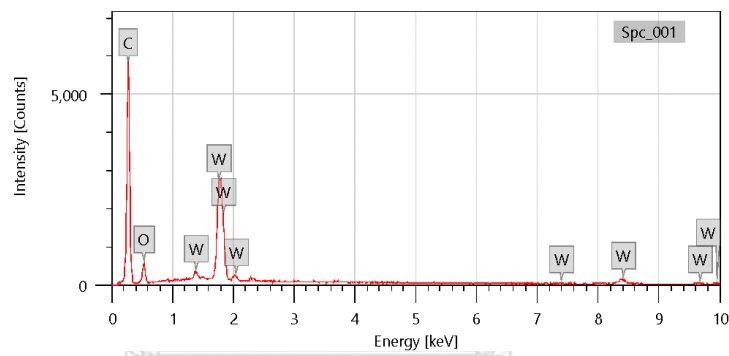
รูปที่ ข.1 กราฟ EDX ของ 10%WO₃/C



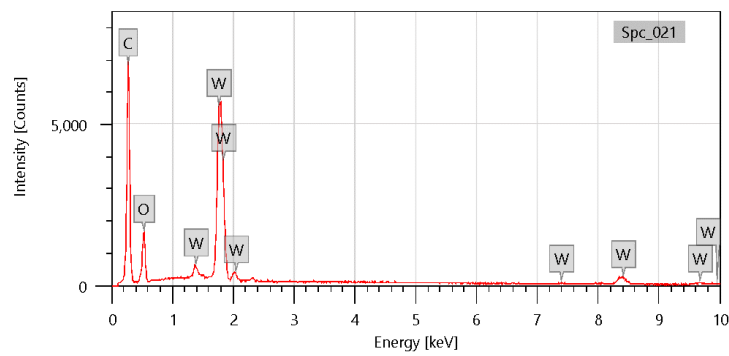
รูปที่ ข.2 กราฟ EDX ของ 20%WO₃/C



รูปที่ ข.3 กราฟ EDX ของ 30%WO₃/C



รูปที่ ข.4 กราฟ EDX ของ 40%WO₃/C

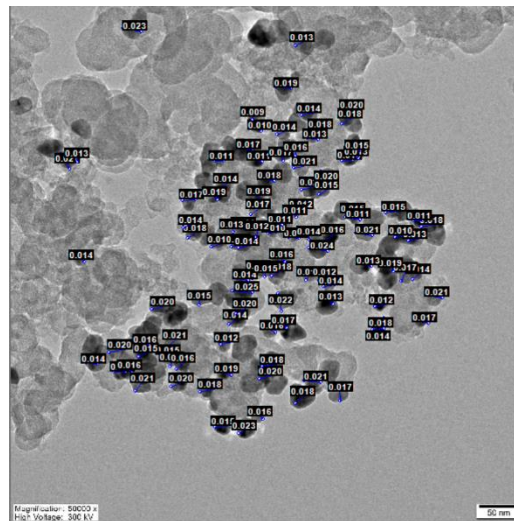


รูปที่ ข.5 กราฟ EDX ของ 50%WO₃/C

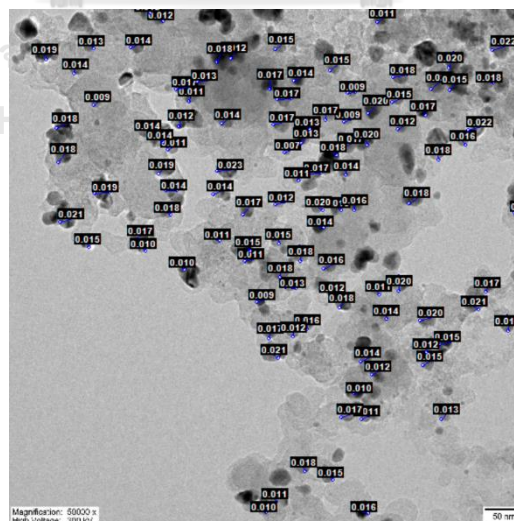
ภาคผนวก ค

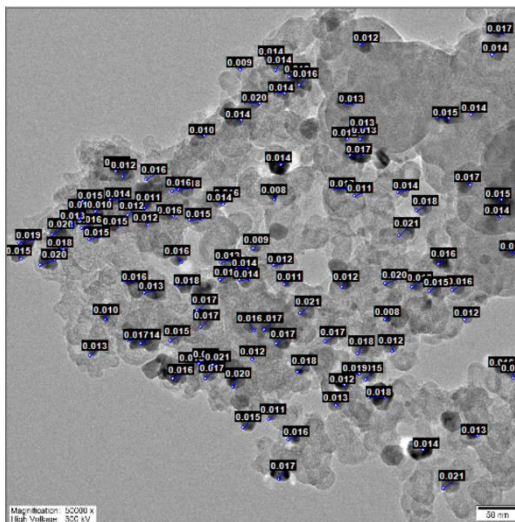
การคำนวณขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค TEM

การคำนวณขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ สามารถคำนวณได้จากโปรแกรม SemAfore 5.21 โดยวัดขนาดอนุภาคจำนวน 100 จุด จากรูปที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM กำลังขยาย 50000 เท่า แสดงตัวอย่างการคำนวณดังรูปที่ ค.1-ค.7

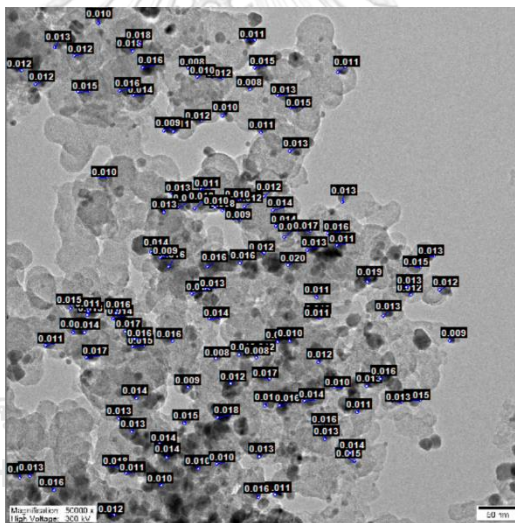


รูปที่ ค.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C

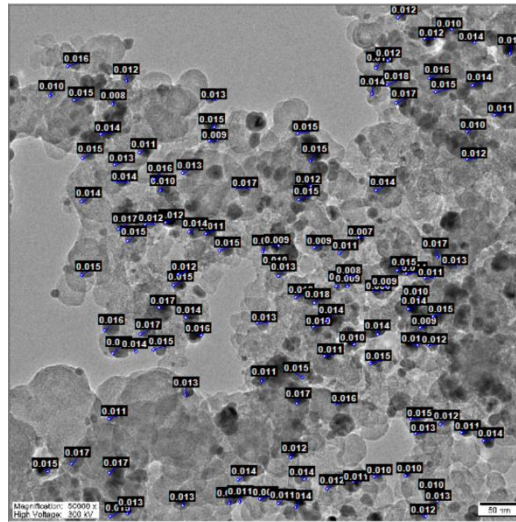
รูปที่ ค.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-10%WO₃/C



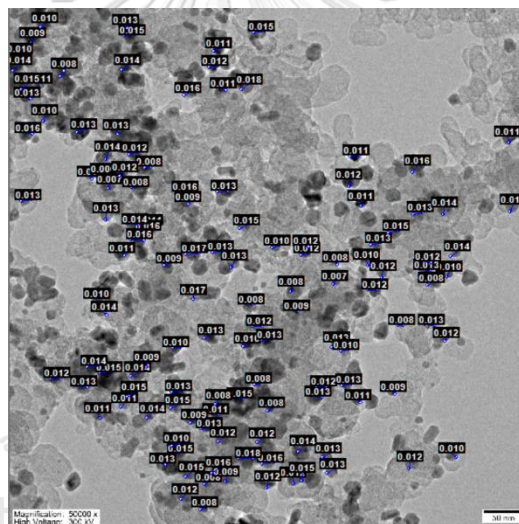
รูปที่ ค.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-20%WO₃/C



รูปที่ ค.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-30%WO₃/C



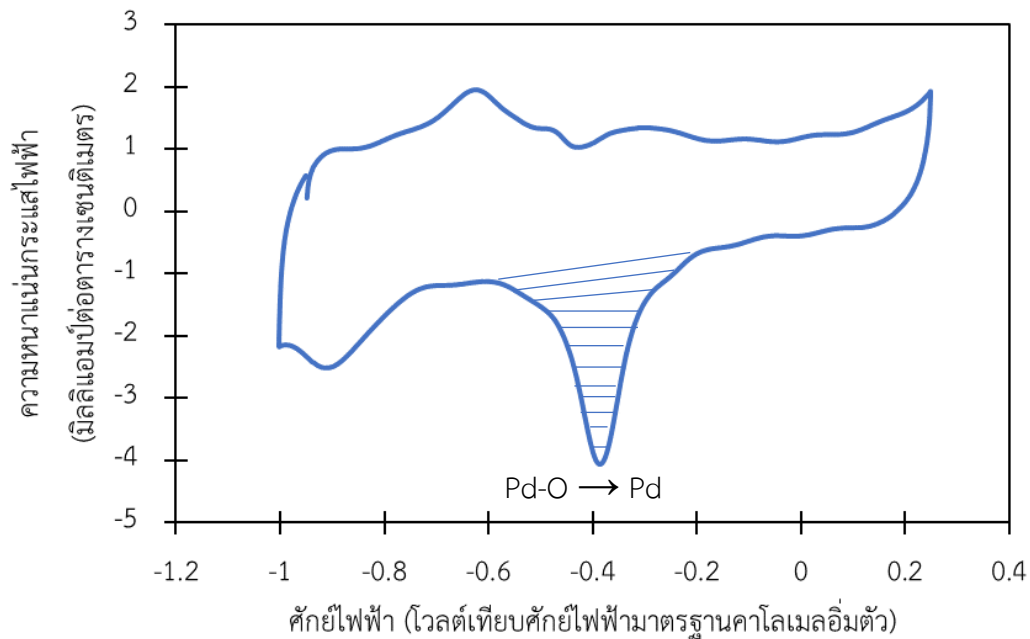
รูปที่ ค.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-40%WO₃/C



รูปที่ ค.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-50%WO₃/C

ภาคผนวก ง
การคำนวณหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา

การคำนวณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี คำนวณจากสมการ (ง.1) แสดงดังรูป ง.1



รูปที่ ง.1 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C แสดงพื้นที่บริเวณการเกิดออกซิเจนรีดักชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

$$ESA = \frac{Q}{405 \times C} \quad (ง.1)$$

เมื่อ ESA คือ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical active surface area)

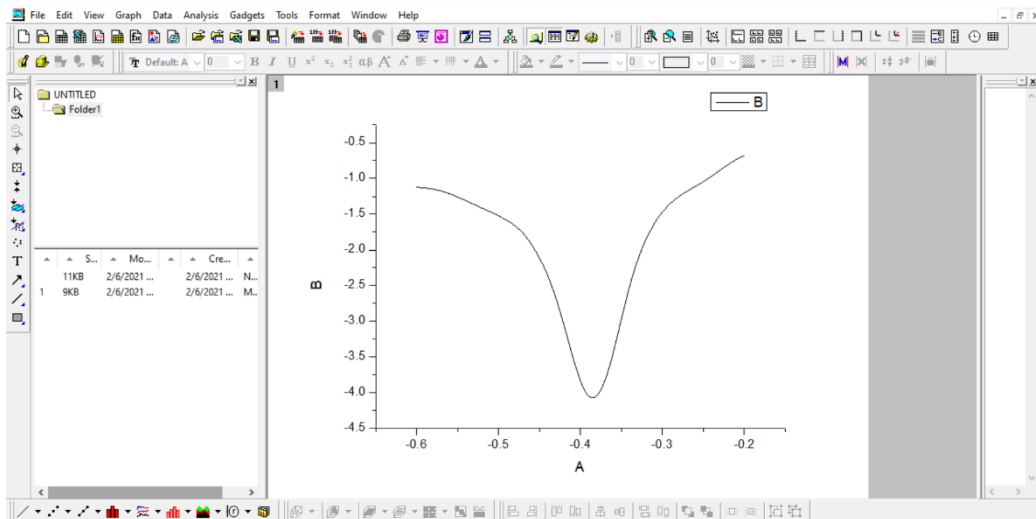
Q คือประจุไฟฟ้า (คูลอมบ์) คำนวณจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟจากการรีดักชันของออกซิเจนบนผิวของแพลเลเดียม

ตัวเลข 405 คือค่าคงที่ของประจุไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร)

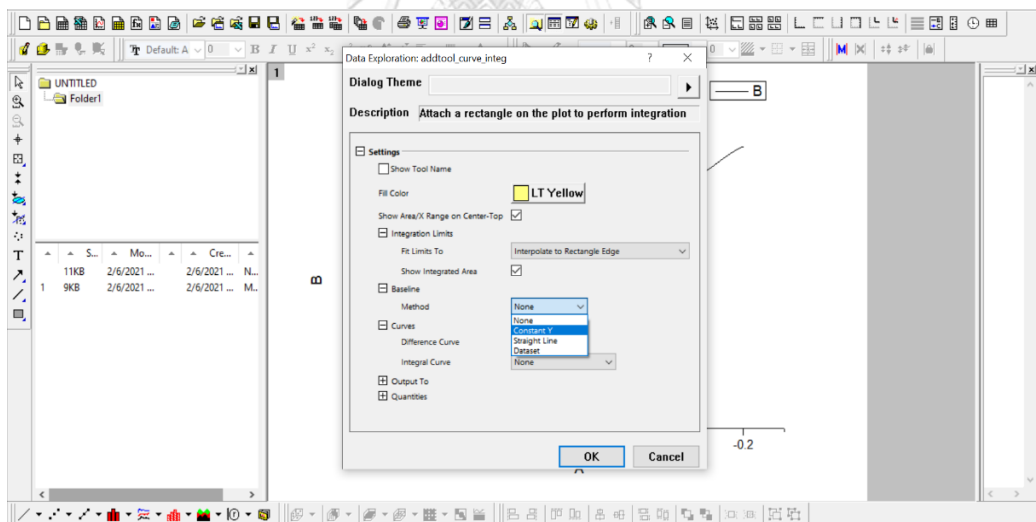
C คือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัมต่อตารางเซนติเมตร)

การอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟจากการรีดักชันของออกซิเจนบนผิวของแพลเลเดียม สามารถทำได้โดยใช้โปรแกรม OriginPro 8.1 มีขั้นตอนดังนี้

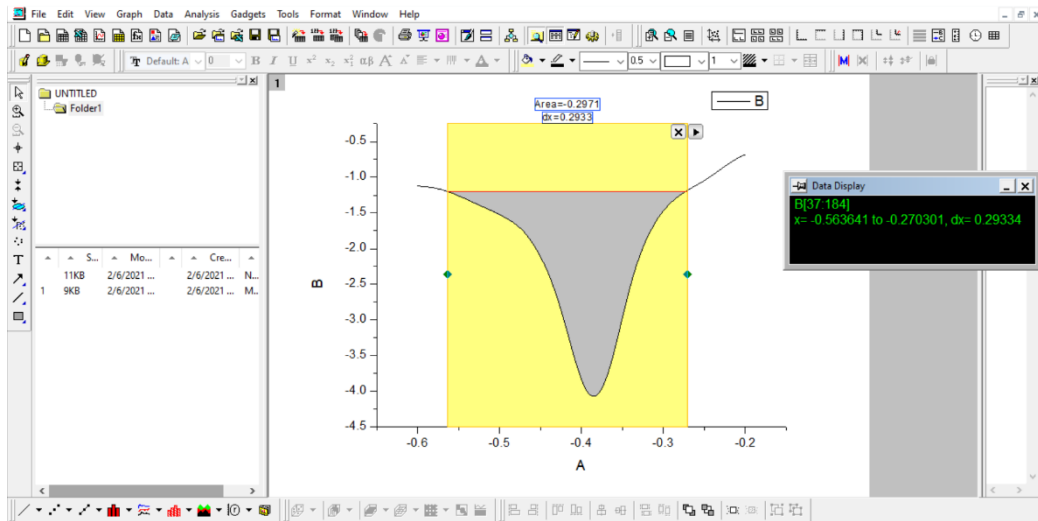
1. เปิดโปรแกรม OriginPro 8.1 ทำการพลอตกราฟโดยเลือกช่วงการรีดักชันของออกซิเจนบนผิวของแพลเลเดียม



2. เลือกแถบเครื่องมือ Gadgets เลือกคำสั่ง integration จะปรากฏหน้าต่างดังรูป จากนั้นเปลี่ยน Method เป็น Constant Y แล้วกำหนดค่าแกน Y



3. นำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา



บรรณานุกรม

- [1] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, Review: Direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(22) (2013) 9438-9453.
- [2] B. Cermenek, J. Ranninger, V. Hacker, Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell, *Ethanol*2019, pp. 383-405.
- [3] M.A.F. Akhairi, S.K. Kamarudin, Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview, *International Journal of Hydrogen Energy* 41(7) (2016) 4214-4228.
- [4] R.M. Abdel Hameed, Facile preparation of Pd-metal oxide/C electrocatalysts and their application in the electrocatalytic oxidation of ethanol, *Applied Surface Science* 411 (2017) 91-104.
- [5] P. Breeze, An Introduction to Fuel Cells, *Fuel Cells*2017, pp. 1-10.
- [6] N.H. Behling, Fuel Cells and the Challenges Ahead, *Fuel Cells*2013, pp. 7-36.
- [7] M.C. Williams, Fuel Cells, *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*2011, pp. 11-27.
- [8] N.A. Karim, S.K. Kamarudin, Introduction to direct alcohol fuel cells (DAFCs), *Direct Liquid Fuel Cells*2021, pp. 49-70.
- [9] Z.L. TS Zhao, and JB Xu, FUEL CELLS – DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS, (2009) 362-369.
- [10] L. An, T.S. Zhao, R. Chen, Q.X. Wu, A novel direct ethanol fuel cell with high power density, *Journal of Power Sources* 196(15) (2011) 6219-6222.
- [11] Z. Zakaria, S.K. Kamarudin, S.N. Timmiati, Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview, *Applied Energy* 163 (2016) 334-342.
- [12] H. Burhan, M. Yilmaz, K. Cellat, A. Zeytun, G. Yilmaz, F. Şen, Direct ethanol fuel cells (DEFCs), *Direct Liquid Fuel Cells*2021, pp. 95-113.
- [13] T.S.Z. Liang An, Anion Exchange Membrane Fuel Cells Principles, Materials and Systems, (2018) 217-247.
- [14] S.Y. Shen, T.S. Zhao, Q.X. Wu, Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(1) (2012) 575-582.
- [15] Y. Wang, S. Zou, W.-B. Cai, Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials, *Catalysts* 5(3)

(2015) 1507-1534.

[16] Z.-B. Wang, G.-P. Yin, J. Zhang, Y.-C. Sun, P.-F. Shi, Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 160(1) (2006) 37-43.

[17] T. Arikan, A.M. Kannan, F. Kadirgan, Binary Pt–Pd and ternary Pt–Pd–Ru nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(6) (2013) 2900-2907.

[18] A. Ghumman, C. Vink, O. Yopez, P.G. Pickup, Continuous monitoring of CO₂ yields from electrochemical oxidation of ethanol: Catalyst, current density and temperature effects, *Journal of Power Sources* 177(1) (2008) 71-76.

[19] W. Zhou, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental* 46(2) (2003) 273-285.

[20] S. Beyhan, C. Coutanceau, J.-M. Léger, T.W. Napporn, F. Kadirgan, Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: Carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönemann method, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(16) (2013) 6830-6841.

[21] S. Beyhan, J.-M. Léger, F. Kadirgan, Understanding the influence of Ni, Co, Rh and Pd addition to PtSn/C catalyst for the oxidation of ethanol by in situ Fourier transform infrared spectroscopy, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 66-74.

[22] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(5) (2012) 4597-4605.

[23] L. Yu, J. Xi, TiO₂ nanoparticles promoted Pt/C catalyst for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta* 67 (2012) 166-171.

[24] J. Cai, Y. Huang, B. Huang, S. Zheng, Y. Guo, Enhanced activity of Pt nanoparticle catalysts supported on manganese oxide-carbon nanotubes for ethanol oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(2) (2014) 798-807.

[25] S. Meenakshi, P. Sridhar, S. Pitchumani, Carbon supported Pt–Sn/SnO₂ anode catalyst for direct ethanol fuel cells, *RSC Adv.* 4(84) (2014) 44386-44393.

[26] P.-C. Su, H.-S. Chen, T.-Y. Chen, C.-W. Liu, C.-H. Lee, J.-F. Lee, T.-S. Chan, K.-W. Wang, Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation

reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(11) (2013) 4474-4482.

[27] H. Mao, T. Huang, A. Yu, Surface noble metal modified PdM/C (M = Ru, Pt, Au) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds* 676 (2016) 390-396.

[28] X. Wang, F. Zhu, Y. He, M. Wang, Z. Zhang, Z. Ma, R. Li, Highly active carbon supported ternary PdSnPtx (x=0.1-0.7) catalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline and acid media, *J Colloid Interface Sci* 468 (2016) 200-210.

[29] H. Rostami, T. Abdollahi, P. Mehdipour, A.A. Rostami, D. Farmanzadeh, Effect of Ni addition on electrocatalytic activity of PdCu catalysts for ethanol electrooxidation: An experimental and theoretical study, *International Journal of Hydrogen Energy* 42(39) (2017) 24713-24725.

[30] H. An, L. Pan, H. Cui, B. Li, D. Zhou, J. Zhai, Q. Li, Synthesis and performance of palladium-based catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline fuel cells, *Electrochimica Acta* 102 (2013) 79-87.

[31] N. Li, Y.-X. Zeng, S. Chen, C.-W. Xu, P.-K. Shen, Ethanol oxidation on Pd/C enhanced by MgO in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(28) (2014) 16015-16019.

[32] H. Mao, L. Wang, P. Zhu, Q. Xu, Q. Li, Carbon-supported PdSn-SnO₂ catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(31) (2014) 17583-17588.

[33] L. Ma, D. Chu, R. Chen, Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(15) (2012) 11185-11194.

[34] E.H. Yu, U. Krewer, K. Scott, Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells, *Energies* 3(8) (2010) 1499-1528.

[35] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, M.T.M. Koper, Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC, *Electrochemistry Communications* 13(5) (2011) 466-469.

[36] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education* 95(2)

(2017) 197-206.

[37] cyclic voltammetry, 2020.

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry).

[38] R.M. Abdel Hameed, Enhanced ethanol electro-oxidation reaction on carbon supported Pd-metal oxide electrocatalysts, *J Colloid Interface Sci* 505 (2017) 230-240.

[39] D.R.M. Godoi, H.M. Villullas, F.-C. Zhu, Y.-X. Jiang, S.-G. Sun, J. Guo, L. Sun, R. Chen, A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium, *Journal of Power Sources* 311 (2016) 81-90.

[40] W.-L. Qu, Z.-B. Wang, Y. Gao, C. Deng, R.-H. Wang, L. Zhao, X.-L. Sui, WO₃/C supported Pd catalysts for formic acid electro-oxidation activity, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(1) (2018) 407-416.

[41] Z. Cui, L. Feng, C. Liu, W. Xing, Pt nanoparticles supported on WO₃/C hybrid materials and their electrocatalytic activity for methanol electro-oxidation, *Journal of Power Sources* 196(5) (2011) 2621-2626.

[42] D. Kaewsai, P. Piumsomboon, K. Pruksathorn, M. Hunsom, Synthesis of polyaniline-wrapped carbon nanotube-supported PtCo catalysts for proton exchange membrane fuel cells: activity and stability tests, *RSC Advances* 7(34) (2017) 20801-20810.

[43] T. Nitaya, PREPARATION OF PALLADIUM-BASED ELECTROCATALYSTS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELLS, (2018).

[44] Z.X. Liang, T.S. Zhao, J.B. Xu, L.D. Zhu, Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media, *Electrochimica Acta* 54(8) (2009) 2203-2208.

[45] D. Rathod, M. Vijay, N. Islam, R. Kannan, U. Kharul, S. Kurungot, V. Pillai, Design of an "all solid-state" supercapacitor based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry* 39(7) (2009) 1097-1103.

[46] L. Feng, L. Yan, Z. Cui, C. Liu, W. Xing, High activity of Pd-WO₃/C catalyst as anodic catalyst for direct formic acid fuel cell, *Journal of Power Sources* 196(5) (2011) 2469-2474.

[47] R. Balzer, V. Drago, W.H. Schreiner, L.F.D. Probst, Synthesis and Structure-Activity Relationship of a WO₃ Catalyst for the Total Oxidation of BTX, *Journal of the Brazilian Chemical Society* (2014).

- [48] S. Bandi, D. Vidyasagar, S. Adil, M.K. Singh, J. Basu, A.K. Srivastav, Crystallite size induced bandgap tuning in WO_3 derived from nanocrystalline tungsten, *Scripta Materialia* 176 (2020) 47-52.
- [49] D. Hidayat, A. Purwanto, W.-N. Wang, K. Okuyama, Preparation of size-controlled tungsten oxide nanoparticles and evaluation of their adsorption performance, *Materials Research Bulletin* 45(2) (2010) 165-173.
- [50] D. Rajesh, P. Indra Neel, A. Pandurangan, C. Mahendiran, Pd-NiO decorated multiwalled carbon nanotubes supported on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline medium, *Applied Surface Science* 442 (2018) 787-796.
- [51] J. Guo, R. Chen, F.-C. Zhu, S.-G. Sun, H.M. Villullas, New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018) 602-611.
- [52] Q. Cui, S. Chao, Z. Bai, H. Yan, K. Wang, L. Yang, Based on a new support for synthesis of highly efficient palladium/hydroxyapatite catalyst for ethanol electrooxidation, *Electrochimica Acta* 132 (2014) 31-36.
- [53] C.W. Xu, H. Wang, P.K. Shen, S.P. Jiang, Highly Ordered Pd Nanowire Arrays as Effective Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Direct Alcohol Fuel Cells, *Advanced Materials* 19(23) (2007) 4256-4259.
- [54] M. Wark, Graphene-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, (2018).
- [55] X. Chen, Z. Cai, X. Chen, M. Oyama, Green synthesis of graphene-PtPd alloy nanoparticles with high electrocatalytic performance for ethanol oxidation, *J. Mater. Chem. A* 2(2) (2014) 315-320.
- [56] S.S. Mahapatra, A. Dutta, J. Datta, Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol oxidation on Pd modified Pt electrodes and the estimation of intermediates formed in alkali medium, *Electrochimica Acta* 55(28) (2010) 9097-9104.
- [57] Z.-Y. Zhou, Q. Wang, J.-L. Lin, N. Tian, S.-G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochimica Acta* 55(27) (2010) 7995-7999.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	อติรัตน์ ศรีเพชรภูมิ
วัน เดือน ปี เกิด	8 มกราคม 2538
สถานที่เกิด	สุพรรณบุรี
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปีการศึกษา 2559
ที่อยู่ปัจจุบัน	114 หมู่ 3 ตำบลดอนปรู อำเภอศรีประจันต์ จังหวัดสุพรรณบุรี 72140
ผลงานตีพิมพ์	นำเสนอผลงานการประชุมวิชาการ The 29th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TIChe2020)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY