



ลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะซิลเวอร์-โลหะออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอน สำหรับแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลรีดิวซ์

Electrochemistry of Silver/Metal Oxide-based Catalysts on Carbon Support for Cathode Electrode of Reducing Sugar Alkaline Fuel Cells

กันทรากร สุวรรณรักษา, ปิยะวัตร มาศจต และ จักรพงษ์ ไชยบุรี

Kantrakorn Suwanraksa, Piyawat Masjod and Chakkrapong Chaiburi

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University

Received : 5 June 2021

Revised : 28 January 2022

Accepted : 3 February 2022

บทคัดย่อ

การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะซิลเวอร์-โลหะออกไซด์ 2 ชนิด ได้แก่ AgV_xO_y/C และ $AgMn_xO_y/C$ เพื่อวิเคราะห์ศักยภาพสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลรีดิวซ์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน โดยตรวจสอบสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และตรวจวัดปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีแบบกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ และศึกษาลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าในสภาวะที่มีความเข้มข้นของเชื้อเพลิงน้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้น $AgMn_xO_y/C$ มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า AgV_xO_y/C โดยให้ค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันสูงสุดเท่ากับ $-0.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.22 V แม้ว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ $AgMn_xO_y/C$ ใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AgV_xO_y/C

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ; แคโทด ; น้ำตาลรีดิวซ์ ; เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์



Abstract

This study investigated the electrochemistry of silver/metal oxide-based catalysts on carbon support, $\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$, and $\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$. In order to analyse the potential of catalysts in cathode electrodes for reducing sugar in alkaline fuel cell without an exchange membrane. The physical properties of the catalysts were investigated by scanning electron microscopy, and the quantity of elements in the catalysts was determined by energy dispersive x-ray spectroscopy. The electrochemical characteristics of the catalytic reduction reaction were measured by a cyclic voltammetry technique. It is found that in higher fuel concentrations the $\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$ catalyst had better catalytic activity than the $\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$ catalyst. The maximum current density of the reduction peak for the $\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$ catalyst was $-0.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at -0.22 V . Although, the average particle size of $\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$ was larger than that of the $\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$ catalyst.

Keywords : alloy catalysts ; cathode ; reducing sugar ; alkaline fuel cells



บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน (Membrane-less Alkaline Fuel Cell) ได้รับการพัฒนาต่อจากเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์ที่มีการป้อนเชื้อเพลิงของเหลวโดยตรง (Direct Liquid Fuel Cells) ซึ่งมีการป้อนเชื้อเพลิงที่เป็นของเหลว เช่น เมทานอล เอทานอล กลีเซอรอล กลูโคส เป็นต้น โดยองค์ประกอบสำคัญภายในเซลล์ประกอบไปด้วยแอโนดแคโทด และเยื่อเลือกผ่านไอออน (Ion Exchange Membrane) (Yu & Manthiram, 2018) ในช่วงแรกของการศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าว นักวิจัยมุ่งเน้นศึกษาในส่วนของลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารเชื้อเพลิง ต่อมาจึงเริ่มมีการศึกษาในการลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงโดยพบว่าเยื่อเลือกผ่านไอออนมีราคาที่สูงส่งผลให้ในปัจจุบันมีการสนใจศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่านมากยิ่งขึ้น

เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่านที่มีการศึกษา อาทิ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแบทช์ (Batch Fuel Cell) ซึ่งเชื้อเพลิงที่มีการกักเก็บไว้ในเซลล์โดยไม่มีการป้อนให้ไหลเวียน ด้านแอโนดถูกแช่อยู่ในเชื้อเพลิง ส่วนด้านแคโทดด้านหนึ่งจะถูกแช่ภายในเชื้อเพลิงส่วนอีกด้านหนึ่งจะเปิดให้มีการสัมผัสกับอากาศ และเซลล์เชื้อเพลิงแบบไมโครฟลูอิดิกส์ (Microfluidic Fuel Cell) โดยรูปแบบดังกล่าวชั้นอิเล็กโทรดจะไม่ถูกกั้นด้วยชั้นเยื่อเลือกผ่าน เชื้อเพลิงและสารออกซิแดนซ์จะถูกป้อนเข้าภายในเซลล์ผ่านช่องไมโคร ซึ่งจะสัมผัสกับอิเล็กโทรดที่มีตำแหน่งการวางที่อยู่ตรงกันข้าม (Santiago *et al.*, 2016) จากลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวมาข้างต้นพบว่าแคโทดจะต้องสัมผัสกับสารเชื้อเพลิง ซึ่งเดิมหากมีเยื่อเลือกผ่านกั้นระหว่างแอโนดสารเชื้อเพลิงจะไม่สามารถเข้ามาสัมผัสแคโทดที่ทำปฏิกิริยากับสารออกซิแดนซ์ได้ การสัมผัสสารเชื้อเพลิงของแคโทดอาจส่งผลให้ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen Reduction Reaction, ORR) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ (Karim & Kamarudin, 2013) และเป็นผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอาจลดลงตามไปด้วย ดังนั้นเพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เหมาะสมต่อรูปแบบเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าว

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคโทดชนิดโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมในการศึกษานำมาเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารออกซิแดนซ์ จากการศึกษาดังกล่าวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบของโลหะแพลทินัมการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดี แต่เนื่องจากโลหะแพลทินัมเป็นโลหะที่มีราคาสูงส่งผลให้การลงทุนในเชิงพาณิชย์จึงไม่ได้รับความสนใจ เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าวการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคโทดที่มีโลหะชนิดอื่นจึงได้รับการศึกษามากยิ่งขึ้น อาทิ โลหะแพลเลเดียม โลหะเงิน โลหะนิกเกิล โลหะวานาเดียมและโลหะโคบอลต์ (Ayyaru *et al.*, 2019; Kostowskyj *et al.*, 2010; Santiago *et al.*, 2016) จากการศึกษาวิจัยก่อนหน้ามีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะวานาเดียม-(II)ออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอน โลหะวานาเดียม(II)ออกไซด์พอลิอะนิลีนนาโนคอมโพสิต โลหะวานาเดียม(II)ออกไซด์บนวัสดุรองรับแท่งคาร์บอน โลหะเงินแมงกานีสบนวัสดุรองรับท่อนาโนคาร์บอน โลหะเงินแมงกานีสไดออกไซด์บนวัสดุรองรับท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว โลหะเงินบนวัสดุรองรับกราฟีนออกไซด์เคลือบแมงกานีสไดออกไซด์ (Ayyaru *et al.*, 2019; Brouzgou & Tsiakaras, 2015; Ghoreishi *et al.*, 2014; Kostowskyj *et al.*, 2010; Noori *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2004) พบว่าสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารออกซิแดนซ์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่าง ๆ ได้

ดังนั้นงานวิจัยฉบับนี้จึงมีแนวคิดในการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมเงินวานาเดียม และเงินแมงกานีสบนวัสดุรองรับคาร์บอนสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายในแคโทด โดยวิเคราะห์ลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าเบื้องต้นด้วย

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อได้รับสารเชื้อเพลิงชนิดน้ำตาลรีดิวซ์จากกระบวนการเตรียมด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสลน้ำตาลโตนดด้วยกรดซัลฟิวริกเป็นสารเชื้อเพลิงด้านแอโนดของเชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลรีดิวซ์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน อีกทั้งวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FT-SEM) และวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS)

วิธีดำเนินการวิจัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด 20 %wt. Ag/C โดยชั่งสาร AgNO_3 ปริมาณ 0.32 g (บริษัท Poch) และผงคาร์บอนวัลแคน XC-72 (บริษัท Cabot) ปริมาณ 0.8 g เติมนลงในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 50 mL คนสารดังกล่าวเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นปรับค่าพีเอช (pH) ด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1 M ให้มีค่าประมาณ 10 และเติมสาร NaBH_4 (บริษัท Sigma-Aldrich) ปริมาณ 1 g คนสารต่อเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน 2-3 ครั้งนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด 20 %wt. $\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$ ทำเช่นเดียวกับการเตรียม 20 %wt. Ag/C โดยเพิ่มเติม MnO_2 ปริมาณ 0.1 g (บริษัท Sigma-Aldrich)

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด 20 %wt. $\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$ แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 เตรียม $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (บริษัท Sigma-Aldrich) ปริมาตร 0.9 mL V_2O_5 (บริษัท Sigma-Aldrich) ปริมาณ 22.64 g และ AgNO_3 ปริมาณ 21.14 g ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 40 mL ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง กรองตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 4-5 ครั้ง และเอทานอล 2-3 ครั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ขั้นตอนที่ 2 เตรียมผงคาร์บอนวัลแคน XC-72 ปริมาณ 0.8 g และตะกอน AgV_xO_y ที่เตรียมในขั้นตอนที่ 1 ปริมาณ 0.2 g เติมนลงในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 30 mL และเติม $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (บริษัท Sigma-Aldrich) ปริมาตร 3 mL คนสารเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน 2-3 ครั้ง หลังจากนั้นกรองตะกอนที่ได้นำไปอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (Chakkrapong, 2016)

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy FT-SEM บริษัท FEI รุ่น Quanta 450 FEG) และปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer EDS บริษัท Oxford Instruments X-Max 50)

การเตรียมสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์จากน้ำตาลโตนด

การเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์โดยทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสน้ำตาลโตนดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 5 %V/V กวนสารละลายในอ่างน้ำอุ่นที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 10 นาที ตรวจวัดความเข้มข้นสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์เริ่มต้นด้วยเทคนิค



DNS (Dinitrosalicylic Acid Method) ซึ่งใช้น้ำตาลกลูโคสเป็นตัวแทนของน้ำตาลรีดิวซ์ในการสร้างกราฟมาตรฐานน้ำตาลรีดิวซ์ (กลูโคส)

การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน

สารแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Ink) เตรียมสารตัวเร่งปฏิกิริยาเข้มข้น 0.2 %w/v โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01 g เติมลงในสารละลายผสมระหว่าง $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (บริษัท Sigma-Aldrich) ปริมาตร 3.5 mL และน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 1.5 mL หลังจากนั้นกวนสารให้กระจายตัวด้วยวิธีอัลตราโซนิค

การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดคาร์บอนอสัณฐาน (glassy carbon) เริ่มจากการทำความสะอาดผิวขั้วไฟฟ้าด้วยผงอะลูมินา ขนาด 0.05 ไมครอน (บริษัท MEGA advance) และเช็ดทำความสะอาดด้วยเอทานอล จากนั้นทำการหยดสารละลาย Nafion 5 %wt. (บริษัท Sigma-Aldrich) ปริมาตร 1.5 μL เมื่อสาร Nafion แห้งหมาด หยดสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาตร 5 μL พักไว้ 24 ชั่วโมง จึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

การศึกษาลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแคโทดในการดำเนินการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงน้ำตาลรีดิวซ์ในสารละลายแอลคาไลน์ (KOH) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) โดยกำหนดค่าพารามิเตอร์ให้มีช่วงศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 V ถึง 1.2 V อัตราการสแกนหยาบ (Rough Scan Rate) เท่ากับ $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ และอัตราการสแกนละเอียด (Fine Scan Rate) เท่ากับ $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ เริ่มจากเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 50 mL จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจน ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ (บริษัท PalmSens BV รุ่น EmStat³) โดยใช้แผ่นแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (บริษัท โรทส์ อินสตรูเมนต์) และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (บริษัท โรทส์ อินสตรูเมนต์)

การศึกษาในเชื้อเพลิงน้ำตาลรีดิวซ์ในสารละลายแอลคาไลน์ (KOH) เตรียมสารละลายโดยการเติมสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์ลงในสารละลายแอลคาไลน์ เข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 50 mL ให้มีความเข้มข้น 10 50 และ 100 mM โดยลำดับดำเนินการศึกษาเช่นเดียวกับการศึกษาเบื้องต้นในสารละลายอัลคาไลน์

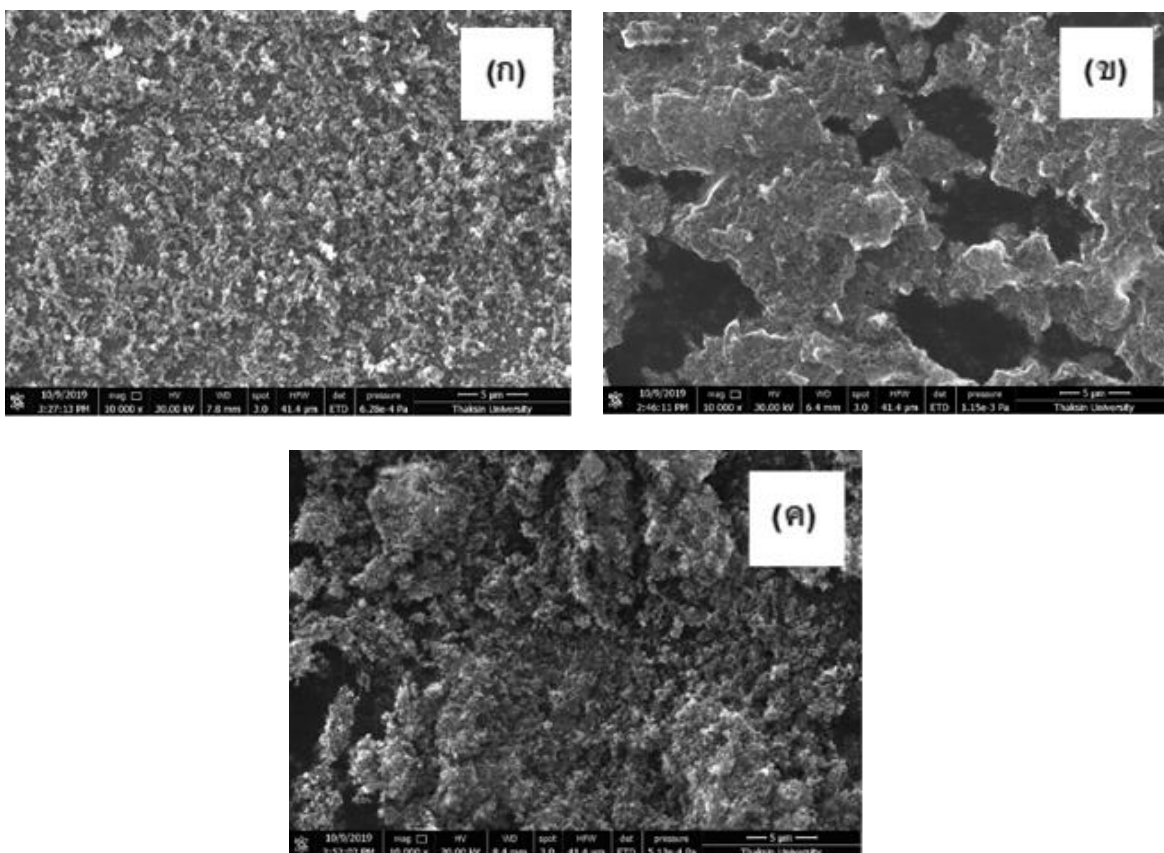
ตารางที่ 1 ร้อยละโดยน้ำหนักตามทฤษฎี ร้อยละโดยน้ำหนัก และขนาดอนุภาคเฉลี่ย ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า Ag/C, $\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$ และ $\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักตามทฤษฎี (Ag : V/Mn : O : C)	ร้อยละโดยน้ำหนัก (Ag : V/Mn : O : C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
Ag/C	20.00 : 0.00 : 0.00 : 80.00	16.89 : 0.00 : 8.32 : 69.64	210.70±46.76
$\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$	10.00 : 10.00 : 0.00 : 80.00	6.90 : 4.78 : 6.17 : 68.84	96.85±22.07
$\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$	10.00 : 10.00 : 0.00 : 80.00	1.58 : 4.19 : 13.59 : 75.45	137.60±12.19

ผลการวิจัย

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C AgV_xO_y/C และ $AgMn_xO_y/C$ ดังภาพที่ 1 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยบริเวณพื้นผิวของสารตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงร้อยละโดยน้ำหนักตามทฤษฎี และร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 1

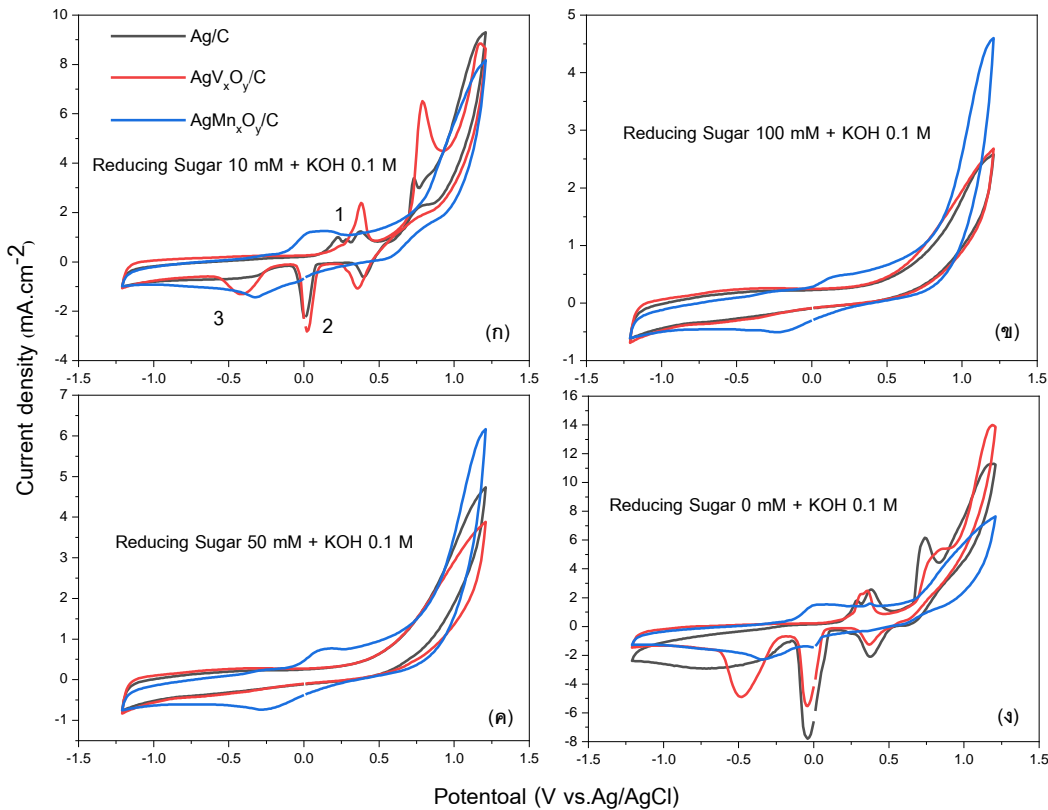


ภาพที่ 1 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ag/C (ข) AgV_xO_y/C และ (ค) $AgMn_xO_y/C$

ลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการทดลองกำหนดให้ช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าเกิดปฏิกิริยาจาก -1.2 V ถึง 1.2 V และอัตราการสแกนละเอียด เท่ากับ 50 $mV.s^{-1}$ การทดลองมีสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 M เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดแอลคาไลน์ ใช้แผ่นแพลทินัม และขั้ว

ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงตามลำดับ การทดลองภายใต้สภาวะที่มีเพียงสารละลายแอลคาไลน์ (KOH) และมีสารเชื้อเพลิงน้ำตาลรีดิวซ์ ที่ระดับความเข้มข้น 10 50 และ 100 mM แสดงผลไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C, AgV_xO_y/C และ $AgMn_xO_y/C$ (ก) สารละลายแอลคาไลน์และน้ำตาลรีดิวซ์ เข้มข้น 10 mM (ข) สารละลายแอลคาไลน์และน้ำตาลรีดิวซ์ เข้มข้น 100 mM (ค) สารละลายแอลคาไลน์และน้ำตาลรีดิวซ์ เข้มข้น 50 mM และ (ง) สารละลายแอลคาไลน์ เข้มข้น 0.1 M

วิจารณ์ผลการวิจัย

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ag/C (ข) AgV_xO_y/C และ (ค) $AgMn_xO_y/C$ โดยจากภาพที่ 1 (ก) และ (ค) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ag/C และ $AgMn_xO_y/C$ ตามลำดับ มีลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คล้ายคลึงกัน คือ มีลักษณะคล้ายกลุ่มอนุภาคของสารขนาดเล็กซ้อนทับกันเป็นจำนวนมาก มีขนาด 80-200 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดของวัสดุรองรับคาร์บอน เนื่องจากกลไกอิเล็กตรอนแบบสองกราดมีกำลังขยายไม่เพียงพอจึงไม่สามารถวัดขนาดของอนุภาคโลหะได้ แต่เมื่อพิจารณาสัญญาณการกระเจิงย้อนกลับของอิเล็กตรอน จะสามารถเห็นการกระเจิงแสง (ส่วนสว่าง) ของโลหะได้ โดย

พบว่ามิโลหะบางส่วนปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของวัสดุรองรับคาร์บอน ส่วนภาพที่ 1 (ข) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AgV_xO_y/C มีการปรากฏลักษณะการกระเจิงแสง (ส่วนสว่าง) ของโลหะบนพื้นผิว อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นแผ่นขนาดใหญ่ ซ้อนทับกันเป็นชั้น ๆ ซึ่งอาจจะเป็นผลจากการนำผงตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยา AgV_xO_y กวนผสมลงบนผงคาร์บอนโดยไม่ได้มีการทำปฏิกิริยาทางเคมีเพียงเป็นการผสมกันทางกายภาพ ลักษณะที่ปรากฏตามภาพถ่าย SEM จึงอาจเป็นลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา AgV_xO_y ที่มีการจับตัวกับผงคาร์บอน

ส่วนผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C AgV_xO_y/C และ $AgMn_xO_y/C$ ด้วยเทคนิค EDS ดังตารางที่ 1 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุมีปริมาณน้อยกว่าปริมาณที่ได้คำนวณไว้ในข้างต้น คือ ปริมาณโลหะร้อยละ 20 บนวัสดุรองรับคาร์บอน และมีอัตราส่วนของโลหะซิลเวอร์ต่อโลหะออกไซด์ เท่ากับ 1 : 1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $AgMn_xO_y/C$ ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณโลหะเงินต่อโลหะแมงกานีสน้อยกว่าร้อยละทางทฤษฎีมากซึ่งอาจเป็นผลสืบเนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งที่มีขั้นตอนการสังเคราะห์เพียงขั้นตอนเดียว ซึ่งอาจส่งผลให้อนุภาคของโลหะมีการกระจายเข้าไปในร่องรูพรุนของผงคาร์บอนได้ดีกว่าตัวเร่งชนิดโลหะเงินและโลหะวาเนเดียมออกไซด์ที่มีขั้นตอนการสังเคราะห์ 2 ขั้นตอนโดยเริ่มจากการสังเคราะห์ AgV_xO_y ก่อนแล้วจึงนำมากวนผสมร่วมกับผงคาร์บอน (Kim *et al.*, 2018) จากรูปแบบการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจึงอาจมีผลให้อนุภาคของสารประกอบ AgV_xO_y มีการกระจายตัวที่พื้นผิวมากกว่าตัวเร่งชนิด $AgMn_xO_y/C$ ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบจึงแสดงผลร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุที่มากกว่า

ลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแคโทดดังกล่าว เพื่อพิจารณาความเหมาะสมในการต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเชื้อเพลิงหรือมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ขณะตัวเร่งปฏิกิริยามีการสัมผัสกับสารเชื้อเพลิงจากแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลรีดิวซ์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน การตรวจวัดลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีแสดงดังภาพที่ 2 ซึ่งทดลองในสารละลายแอลคาไลน์ที่มีสารเชื้อเพลิงเข้มข้น 4 ระดับ คือ 0 10 50 และ 100 mM เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 2 (ก) ซึ่งมีความเข้มข้นของเชื้อเพลิงน้ำตาลรีดิวซ์น้อยที่สุดที่ระดับ 10 mM พบว่า ลักษณะของเส้นกราฟทั้ง 3 ของ Ag/C AgV_xO_y/C และ $AgMn_xO_y/C$ มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเส้นกราฟในภาพที่ 2 (ง) ซึ่งไม่มีเชื้อเพลิงผสมอยู่ เพียงแต่ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่าลดลง โดยตำแหน่งที่ 1 ในภาพ 2 (ก) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.3 - 0.5 V เป็นช่วงการเกิดปฏิกิริยาที่มีการก่อตัวของ $AgOH$ และเมื่อสแกนย้อนกลับในตำแหน่ง ที่ 2 ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 - (-0.2) V แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจากการรับอิเล็กตรอนของ AgO^- ส่วนในตำแหน่งที่ 3 ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.3 - (-0.7) V เป็นการฟื้นตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำปฏิกิริยาในรอบการสแกนต่อไป (Lu *et al.*, 2011)

เมื่อพิจารณา Ag/C เปรียบเทียบกับ $AgMn_xO_y/C$ ผลการวิเคราะห์ปรากฏตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันที่แตกต่างกัน ซึ่งเมื่อทำการทดลองที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์ ที่ 0 mM ปรากฏการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของ Ag/C สูงกว่า $AgMn_xO_y/C$ ดังภาพที่ 2 (ง) แต่เมื่อทำการทดลองที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้น ที่ 10 50 และ 100 mM พบว่า Ag/C มีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยที่ระดับความเข้มข้นสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์ที่ 10 mM ให้ค่ากระแสไฟฟ้าวีรูดักชันสูงสุด เท่ากับ $-2.28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า $4.99 \times 10^{-5} \text{ V}$ แตกต่างกับ $AgMn_xO_y/C$ ที่มีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันลดลงเพียงเล็กน้อย

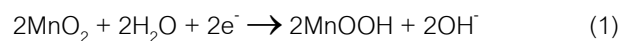


ดังภาพที่ 2 (ก)-(ค) แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์โลหะ Ag ร่วมกับ Mn_xO_y มีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เมื่อมีความเข้มข้นของสารเชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้น โดยลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของโลหะ Mn_xO_y ดังแสดงในสมการที่ 1-3

และเมื่อพิจารณา Ag/C เปรียบเทียบกับ AgV_xO_y/C ซึ่งทดลองที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์ ที่ 0 mM ผลการวิเคราะห์ปรากฏตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันที่คล้ายคลึงกัน อีกทั้ง AgV_xO_y/C ยังปรากฏการเกิดรีดักชันตรงตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้า -0.5 V ซึ่งมีลักษณะเส้นกราฟที่แตกต่างกันและให้ค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันสูงกว่าอย่างชัดเจนอาจแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบ AgV_xO_y โลหะออกไซด์ (V_xO) มีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ดีขึ้นในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดต่ำลง โดยการทดลองที่ระดับความเข้มข้นสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์ ที่ 10 mM AgV_xO_y/C ให้ค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันสูงสุด เท่ากับ $-2.82 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.02 V แสดงดังภาพที่ 2(ก) ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของโลหะ V_xO_y แสดงดังสมการที่ 5 - 8 แต่ถึงอย่างไรเมื่อทำการทดลองที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์ ที่ 50 และ 100 mM พบว่า Ag/C และ AgV_xO_y/C มีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเช่นดังภาพที่ 2 (ข)-(ค)

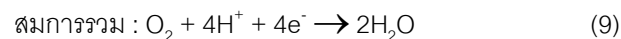
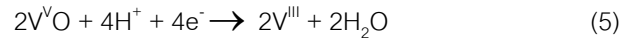
นอกจากนี้เมื่อพิจารณา AgV_xO_y/C เปรียบเทียบกับ $AgMn_xO_y/C$ พบว่า AgV_xO_y/C มีการส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของโลหะซิลเวอร์ที่ระดับความเข้มข้นของสารเชื้อเพลิงน้ำตาลรีดิวซ์ต่ำเป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาดีที่สุด แต่เมื่อพิจารณาในระดับความเข้มข้นของเชื้อเพลิงที่มากขึ้น พบว่าการเกิดปฏิกิริยาของ AgV_xO_y/C เกิดขึ้นน้อยมาก เมื่อเทียบ $AgMn_xO_y/C$ ซึ่งยังมีการปรากฏตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 - (-0.5) V ให้ค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันสูงสุดในทดลองที่ระดับความเข้มข้นสารละลายน้ำตาลรีดิวซ์ที่ 10 50 และ 100 mM เท่ากับ -1.44 -0.74 และ $-0.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.32 -0.28 และ -0.23 V ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 2 (ก) - (ค) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะลักษณะพื้นผิวของ $AgMn_xO_y/C$ ซึ่งมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวมากกว่า AgV_xO_y/C ที่มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดใหญ่ซ้อนทับกันเป็นชั้น ๆ ดังภาพที่ 1 (ข) และ (ค) จึงอาจจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $AgMn_xO_y/C$ สามารถมีพื้นที่ในการเร่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้มากกว่า AgV_xO_y/C

สมการการเกิดปฏิกิริยาของโลหะแมงกานีส (Kostowskyj *et al.*, 2010)





สมการการเกิดปฏิกิริยาของโลหะวานาเดียม (Ayyaru *et al.*, 2019)



สรุปผลการวิจัย

การศึกษาลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม สำหรับแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์ น้ำตาลรีดิวซ์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน โดยการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ Ag/C AgV_xO_y/C และ AgMn_xO_y/C ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะซิลเวอร์ที่มีการเติมโลหะวานาเดียมมีส่วนช่วยให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นเมื่อทดลองในสภาวะที่มีความเข้มข้นของเชื้อเพลิงน้ำตาลรีดิวซ์ต่ำ แต่เมื่อความเข้มข้นของน้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้น พบว่าโลหะซิลเวอร์ที่มีการเติมโลหะแมงกานีสสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ag/C และ AgVO_x/C ซึ่งมีการปรากฏตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AgMn_xO_y/C ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 - (-0.5) V ให้ค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันสูงสุด เท่ากับ -0.51 mA.cm⁻²

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณทุนวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ กองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยทักษิณ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2563 (ประเภททุนวิจัยบูรณาการพื้นฐาน)

เอกสารอ้างอิง

Ayyaru, S., Mahalingam, S., & Ahn, Y.-H. (2019). A non-noble V₂O₅ nanorods as an alternative cathode catalyst for microbial fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(10), 4974–4984.

Brouzgou, A., & Tsiakaras, P. (2015). Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation Reaction: A Review. *Topics in Catalysis*, 58(18), 1311–1327.



- Chakkramong, C. (2016). *Decrease of fuel cell performance caused by coolant leakage*. Doctoral dissertation Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology. Austria : Graz University of Technology.
- Ghoreishi, K. B., Ghasemi, M., Rahimnejad, M., Yarmo, M. A., Daud, W. R. W., Asim, N., & Ismail, M. (2014). Development and application of vanadium oxide/polyaniline composite as a novel cathode catalyst in microbial fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 38(1), 70–77.
- Karim, N. A., & Kamarudin, S. K. (2013). An overview on non-platinum cathode catalysts for direct methanol fuel cell. *Applied Energy*, 103, 212–220.
- Kim, Y., Kim, J., & Kim, D. H. (2018). Investigation on the enhanced catalytic activity of a Ni-promoted Pd/C catalyst for formic acid dehydrogenation: Effects of preparation methods and Ni/Pd ratios. *RSC Advances*, 8(5), 2441–2448.
- Kostowskyj, M. A., Kirk, D., & Thorpe, S. (2010). Ag and Ag–Mn nanowire catalysts for alkaline fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5666–5672.
- Lu, Y., Wang, Y., & Chen, W. (2011). Silver nanorods for oxygen reduction: Strong effects of protecting ligand on the electrocatalytic activity. *Journal of Power Sources*, 196(6), 3033–3038.
- Noori, Md. T., Mukherjee, C. K., & Ghangrekar, M. M. (2017). Enhancing performance of microbial fuel cell by using graphene supported V₂O₅-nanorod catalytic cathode. *Electrochimica Acta*, 228, 513–521.
- Santiago, O., Navarro, E., Raso, M., & Leo, T. J. (2016). Review of implantable and external abiotically catalysed glucose fuel cells and the differences between their membranes and catalysts. *Applied Energy*, 179, 497–522.
- Yu, X., & Manthiram, A. (2018). Scalable Membraneless Direct Liquid Fuel Cells Based on a Catalyst-Selective Strategy. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 1(1), 13–19.



Zhang, G.-Q., Zhang, X.-G., & Wang, Y.-G. (2004). A new air electrode based on carbon nanotubes and Ag-MnO₂ for metal air electrochemical cells. *Carbon*, 42(15), 3097–3102.