

## การตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนทานต่อกลีเซอรอล เพื่อใช้ในขั้วคาโทดในเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์กลีเซอรอล

จักรพงษ์ ไชยบุรี<sup>1\*</sup> และ รติรส จันทรทอง<sup>2</sup>

มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตพัทลุง ต.บ้านพร้าว อ.ป่าพะยอม จ.พัทลุง 93210

\* Corresponding Author: chakrapong@tsu.ac.th, kchakrapong@yahoo.com

<sup>1</sup> ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

<sup>2</sup> นิสิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

### ข้อมูลบทความ

### บทคัดย่อ

#### ประวัติบทความ :

รับเพื่อพิจารณา : 30 ธันวาคม 2563

แก้ไข : 30 มิถุนายน 2564

ตอบรับ : 19 กรกฎาคม 2564

DOI : 10.14456/kmuttrd.2021.6

#### คำสำคัญ :

เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ / กลีเซอรอล /

ปฏิกิริยารีดักชัน / ขั้วคาโทด /

ตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนทานต่อกลีเซอรอลสำหรับขั้วคาโทดในเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์กลีเซอรอล จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของโลหะผสม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Ag/C AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C และ W/C มีลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่สม่ำเสมอ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Ag/C และ AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/C เมื่อไม่เจือด้วยกลีเซอรอล ส่วนการทดสอบประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเจือด้วยกลีเซอรอล พบว่า Ag/C และ AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C สามารถทนทานต่อการเจือด้วยกลีเซอรอลและไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น จึงมีแนวโน้มที่จะสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วคาโทดของเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ได้

---

## Investigation of Performance of Glycerol-Tolerant Catalysts for Cathodes of Alkaline Glycerol Fuel Cells

Chakkramong Chaiburi<sup>1\*</sup> and Ratirod Jantong<sup>2</sup>

Thaksin University, Phatthalung Campus, Banphrao, Papayom, Phatthalung 93210

\* Corresponding Author: [chakkramong@tsu.ac.th](mailto:chakkramong@tsu.ac.th), [kchakkramong@yahoo.com](mailto:kchakkramong@yahoo.com)

<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science.

<sup>2</sup> Student, Department of Chemistry, Faculty of Science.

---

### Article Info

#### Article History:

Received: December 30, 2020

Revised: June 30, 2021

Accepted: July 19, 2021

DOI : 10.14456/kmuttrd.2021.6

#### Keywords:

Alkaline Fuel Cell / Glycerol /  
Reduction Reaction /  
Cathode Electrode /  
Catalysts

### Abstract

The aim of this research was to investigate the performance of glycerol-tolerant catalysts for use at the cathodes of alkaline glycerol fuel cells. Study of the surface characteristics and distribution of alloys revealed that Pd/C, Ag/C, AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C and W/C catalysts had consistent surface characteristics and distribution of the metals on their supports. Pd/C, Ag/C and AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C catalysts were more effective in catalyzing the reduction reactions than W/C catalysts when not added with glycerol. The efficiency testing of the catalytic reduction reaction of the catalysts when doped with glycerol revealed that Ag/C and AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C catalysts were glycerol-tolerant and resulted in no oxidation reaction. Therefore, they can likely be used as catalysts for the cathodes of alkaline fuel cells.

---

## 1. บทนำ

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ [1] ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกและสามารถพัฒนาระบบได้ง่าย เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์โดยตรงชนิด Direct Alcohol Fuel Cells : DAFCs มีสถานะในการทำงานที่อุณหภูมิต่ำและต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าหากเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น และยังมีอัตราการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์น้อย ซึ่งในงานวิจัยต่างๆ ได้รับการยอมรับแล้วว่า เซลล์เชื้อเพลิง DAFCs เป็นอุปกรณ์สร้างพลังงานไฟฟ้า

ทางเลือกที่มีแนวโน้มตอบสนองความต้องการของมนุษย์ได้จริง

เนื่องจากมีความต้องการพลังงานสูงขึ้นเรื่อยๆ และยังประสบปัญหาสิ่งแวดล้อมมากขึ้นเรื่อยๆ จากการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม [2-4] จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรง (DAFCs) โดยใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง [5] อย่างไรก็ตาม การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงกำลังประสบปัญหาอย่างร้ายแรง เช่น สมบัติความเป็นพิษของเมทานอล [6] ดังนั้นแอลกอฮอล์ชนิดอื่นจึงถือเป็นเชื้อเพลิงทางเลือก ทั้งนี้เมทานอลเป็นตัวเลือกหนึ่งที่ได้รับพิจารณาเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรง [7-8] ข้อได้เปรียบของเมทานอลคือเป็นเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรง และเหมาะสำหรับการปรับใช้กับอุปกรณ์ที่ใช้งานแบบพกพาและมีมือถือ แต่มีจุดความไปต่ำ ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญก่อนที่จะนำมาประยุกต์ใช้อย่างจริงจัง แต่ยังมีแอลกอฮอล์ชนิดพอลิแอลกอฮอล์ เช่น เอทิลีนไกลคอล และกลีเซอรอล เป็นแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่ที่มีจุดเดือดสูงและยังมีความหนาแน่นของพลังงานทางทฤษฎีสูงกว่าเมทานอลและเอทานอล และสามารถออกซิไดซ์ทางไฟฟ้าเคมีได้ โดยกลีเซอรอลยังมีความเป็นพิษน้อยกว่า อีกทั้งกลีเซอรอลยังสามารถผลิตได้ง่าย โดยเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยปัจจุบัน มีกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ดังนั้นการประยุกต์ใช้กลีเซอรอล จึงได้รับการให้ความสนใจมากขึ้น [2, 9-12] กลีเซอรอลที่ได้ส่วนใหญ่ได้มาจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากผลพลอยได้การทำปฏิกิริยาของเมทานอลและน้ำมันพืช จากการผลิตไบโอดีเซล กลีเซอรอลมีลักษณะเป็นของเหลวใสหนืด ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ มีรสหวานเล็กน้อย กลีเซอรอลมีมากเกินพอที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน และยังมีอีกมากมายหลากหลายวิธีที่เป็นการผลิต

กลีเซอรอลโดยตรงเพื่อรองรับปริมาณการใช้กลีเซอรอลที่เพิ่มมากขึ้น เช่น กระบวนการผลิตสบู่ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตสบู่จะเป็น กลีเซอรอลกับสบู่ ดังนั้นการนำกลีเซอรอลที่ได้มาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเซลล์เชื้อเพลิงกลีเซอรอลได้ [13]

นอกจากการมีเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรงแล้ว การผลิตกระแสไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้ต้องเกิดจากการมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสำหรับขั้วแอโนด โดยการพัฒนาระบบปฏิกิริยาจากการทำงานวิจัยต่างๆ ได้ผลสรุปแล้วว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม (Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ออกซิไดซ์กลีเซอรอลได้ดีที่สุด และให้ค่าความหนาแน่นพลังงานสูง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากแพลตินัมมีราคาสูง และมีปริมาณน้อย จึงเป็นอุปสรรคต่อการพัฒนา DAFCs [9, 14-17] อย่างไรก็ตาม ในหลายๆ กลุ่มของการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยตรง ยังมีกรมุ่งเน้นไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd) ซึ่งมีราคาถูกกว่าและมีปริมาณมากกว่า สำหรับการสังเคราะห์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วคาโทดให้ทันต่อหุ้มแอลกอฮอล์ (ซึ่งกลีเซอรอลก็เป็นสารในหุ้มแอลกอฮอล์) ที่มากระทำต่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นที่ขั้วคาโทด [18-19] Demarconnay และคณะ [20] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C เติร์ยม Ag/C ด้วยวิธี Colloidal ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนทานต่อเมทานอลในขั้วคาโทดที่ความเข้มข้นของเมทานอลมากกว่า 0.1 โมล ใน NaOH อิเล็กโทรไลต์ Hangkong Li และคณะ [21] สังเคราะห์ AgVO<sub>3</sub> หลายขนาดจากกรดอินทรีย์ต่างๆ ได้โดยใช้วิธีโซลเจล ใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ Meng และคณะ ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนคาร์บอน (W<sub>2</sub>C/C) [22] ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMnO<sub>x</sub>/C สามารถทนทานต่อเอทานอลที่ความเข้มข้น 1.0 โมล ในสารละลายต่างได้ [23] ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาแล้วข้างต้นสามารถลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารหุ้มแอลกอฮอล์ได้ที่ขั้วคาโทด คือดูการต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วคาโทดซึ่งกลีเซอรอลเป็นสารในหุ้มแอลกอฮอล์ ทางผู้วิจัยจึงคิดว่าอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ใช้เป็นขั้วแอโนด ส่วน Ag/C AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C และ W/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควรนำมาพัฒนาสำหรับขั้วคาโทด โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C ซึ่งยังไม่มีการศึกษาเพื่อจะนำมาใช้ในขั้วคาโทดของเซลล์เชื้อเพลิง

แบบอัลคาไลน์ จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ เมื่อป้อนเชื้อเพลิงซึ่งประกอบด้วยกลีเซอรอลและอัลคาไลน์เข้าทางฝั่งขั้วแอโนด อาจเกิดกลีเซอรอลข้ามไปฝั่งขั้วคาโทด ซึ่งขั้วคาโทดต้องการให้เกิดเฉพาะปฏิกิริยารีดักชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ที่ใช้กลีเซอรอลเป็นสารป้อน เนื่องจากเมื่อขั้วคาโทดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพของการผลิตกระแสไฟฟ้าลดลง

## 2. ระเบียบวิธีวิจัย

### 2.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนด

#### 2.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C [24]

นำสารประกอบแพลเลเดียม (II) คลอไรด์ (PdCl<sub>2</sub>) ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) เติมลงในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ละลายสารเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าประมาณ 11 ด้วยการหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 โมลาร์ (1M NaOH) จากนั้นเติม Vulcan XC-72 Carbon ของบริษัท Cabot (เมือง Alpharetta Georgia ประเทศสหรัฐอเมริกา) ละลายสารเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิก ที่อุณหภูมิห้อง (25°C) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา ทำการกรองตะกอนที่ได้นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เกิดเป็นสารประกอบแพลเลเดียมบนคาร์บอน (Pd/C)

### 2.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วคาโทด

#### 2.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา W/C [25]

เตรียม Vulcan XC-72 Carbon ของบริษัท Cabot (เมือง Alpharetta Georgia ประเทศสหรัฐอเมริกา) ซึ่งเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาละลายในสารละลาย HNO<sub>3</sub> ความเข้มข้น 5 M จากนั้นนำไปกวน 30 นาที นำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน หลายครั้ง แล้วนำไปอบจนแห้ง ใส่ Vulcan XC-72 Carbon 1.6 g

เตรียม WCl<sub>6</sub> 0.86 g ละลายในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) 50 mL โดยมีการปรับค่า pH ของสารละลายผสมให้เป็น 9 โดยใช้สารละลาย NaOH 1 M กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ 80°C นำ Vulcan XC-72 Carbon ของบริษัท Cabot (เมือง Alpharetta Georgia ประเทศสหรัฐอเมริกา) ที่เตรียมไว้ผสมลงในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) และ WCl<sub>6</sub> ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) ลงไปกวนสารละลายผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรองตะกอนและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน หลายครั้ง จากนั้นนำตะกอนไปทำให้แห้งในเตาอบสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ 80°C

#### 2.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

##### AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C [21]

การเตรียม AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C เตรียม 2.5 mmol ของ Ethylenediamine (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) 2.5 mmol ของ Vanadium Pentaoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) และ 2.5 mmol Silver Nitrate (AgNO<sub>3</sub>) ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออน 40 มิลลิลิตร นำไป Reflux ภายใต้อ่างกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีดำ นำไปกรองและล้างด้วยน้ำหลายๆ ครั้ง และล้างด้วยเอทานอลทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน (ส่วนที่ 1) หลังจากนั้นเตรียม Vulcan XC-72 Carbon ของบริษัท Cabot (เมือง Alpharetta Georgia ประเทศสหรัฐอเมริกา) 1.34 กรัม เติมน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร และเติม Propanol 3 มิลลิลิตร นำไปกวน 30 นาที (ส่วนที่ 2) จากนั้นซึ่ง ผงตะกอนจากส่วนที่ 1 มา 0.53 กรัม ผสมลงไป ในส่วนที่ 2 หลังจากนั้น กวนทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนด นำตะกอนไปอบที่ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตะกอนของ AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C

#### 2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C [21]

เตรียม 0.408 mmol AgNO<sub>3</sub> ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) ปริมาณ 69.3 มิลลิกรัม และ Trisodium Citrate Dehydrate ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) ปริมาณ 2.23

mmol ปริมาณ 559 มิลลิกรัม หลังจากนั้นผสมด้วยน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร เพื่อเป็นตัวทำละลาย กวนผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 15 นาที (ส่วนที่ 1) เตรียม 0.410 mmol  $\text{NaBH}_4$  ของบริษัท Merck (เมือง Darmstadt ประเทศเยอรมนี) ปริมาณ 15.5 มิลลิกรัม เติมน้ำ ปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร กวนให้ละลายจนหมด (ส่วนที่ 2) หลังจากนั้นที่ส่วนที่ 2 ลงในปิกเกอร์ ส่วนที่หนึ่งอย่างช้าๆ ภายใต้การกวนช้าๆ สารละลายจะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีเหลืองน้ำตาล กวนเป็นเวลา 15-20 นาที สารละลายจะค่อยๆ เปลี่ยนจากสีเหลืองน้ำตาลเป็นสีดำ เตรียม Vulcan XC-72 Carbon ของบริษัท Cabot (เมือง Alpharetta Georgia ประเทศสหรัฐอเมริกา) ปริมาณ 1.76 กรัม เติมน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร และเติม เอทานอล 3 มิลลิลิตร (ส่วนที่ 3) นำไป Sonication 10-15 นาที นำส่วนที่ 3 เทลงในส่วนที่ 1 อย่างช้าๆ ผสมให้เข้ากันภายใต้การกวน จากนั้นกวน ผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำไปสารละลายไปหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลาย และนำไปอบที่อุณหภูมิ  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C

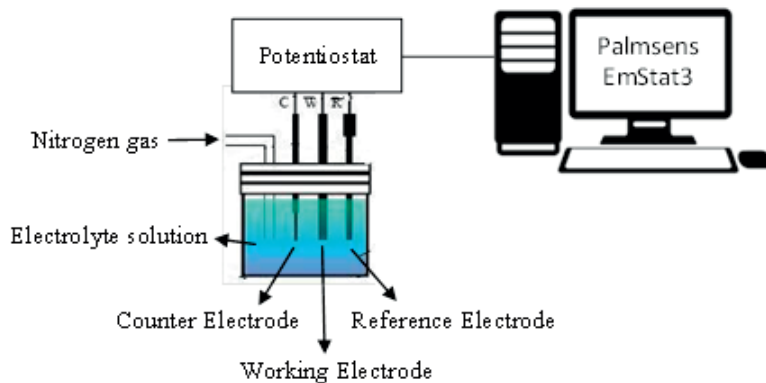
## 2.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_x\text{O}_y/\text{C}$ [21]

เตรียม Vulcan XC-72 Carbon ของบริษัท Cabot (เมือง Alpharetta Georgia ประเทศสหรัฐอเมริกา) 1.60 กรัมละลายในน้ำ ปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร เติม เอทานอล 3 มิลลิลิตร นำไป Sonication 10-15 นาที (ส่วนที่ 1) จากนั้นเตรียม  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.4 กรัม ละลายในน้ำ 50 มิลลิลิตร นำไปผสมกับส่วนที่ 1 โดยการเทลงไปอย่างช้าๆ กวนทิ้ง 3 ชั่วโมง และทำการแยกตะกอนออกจากสารละลายโดยการหมุนเหวี่ยง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เป็นตะกอนของ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_x\text{O}_y/\text{C}$

## 2.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพ

ใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy (SEM)) ในการศึกษา ลักษณะของพื้นผิว และรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยใช้ตัวอย่างที่แห้งและคงลักษณะรูปร่าง นำตัวอย่างที่แห้งแล้ว ไปติดบนแท่นวางตัวอย่างโดยใช้วัสดุในการเชื่อมติดตัวอย่างกับแท่นวางตัวอย่าง เช่น Conductive Carbon Adhesive Tapes

## 2.4 เทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า Cyclic Voltammetry (CV)



รูปที่ 1 รูปแบบการจัดอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์คุณลักษณะทางเคมีไฟฟ้า

เตรียมอุปกรณ์ดังแผนรูปที่ 1 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า เป็นการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า ก่อนการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง (Ex-situ) นำตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่สังเคราะห์ได้นำมาเตรียมเป็นสารละลายที่เรียกว่า Catalyst Ink หยดลงบน Glassy Carbon ซึ่งเป็นขั้วทำงาน (Working Electrode) โดยการหยดสารละลาย Catalyst Ink ของตัวเร่ง



ปฏิกิริยาของขั้วครึ่งละ 5  $\mu\text{l}$  วางไว้ 1 คืน เพื่อตัวเร่งปฏิกิริยาแห่ง จากนั้นประกอบขั้ว Pt ซึ่งเป็นขั้ว Counter Electrode และขั้ว Ag/AgCl ซึ่งเป็นขั้ว Reference Electrode พร้อมด้วย 0.1 M KOH 50 ml ดังรูปที่ 1 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า เติมแก๊ส  $\text{N}_2$  ในภาชนะซึ่งใส่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ประมาณ 30 นาที หลังจากนั้นนำไปวัดค่า Cyclic Voltammetry เพื่อหาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ด้วยเครื่อง Potentiostat ทำการบันทึกผลการทดลอง จากนั้นเติมกลีเซอรอลความเข้มข้นต่างๆ ที่เตรียมไว้ ใส่ลงในภาชนะซึ่งใส่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH รอปประมาณ 5 นาที นำไปวัดค่า Cyclic Voltammetry เพื่อหาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่มีกลีเซอรอลผสมอยู่ด้วย ด้วยเครื่อง Potentiostat ทำการบันทึกผลการทดลอง เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมกลีเซอรอล และที่เติมกลีเซอรอล

## 2.5 การเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Ink)

เตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Ink) โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.014 กรัม เติมลงในสารละลายผสมระหว่างสารละลายไอโซโพรพานอลปริมาตร 1.75 มิลลิลิตร และน้ำ

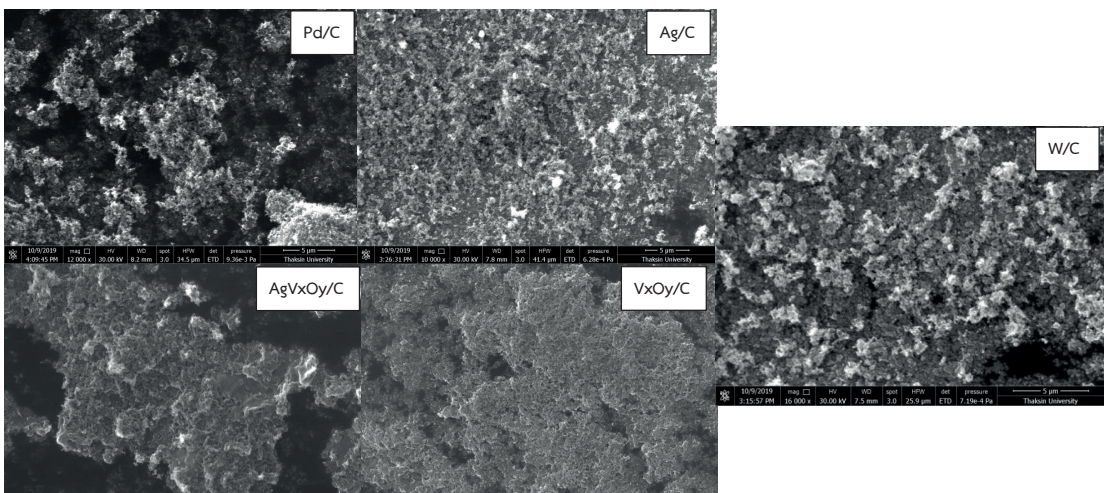
ปราศจากไอออน (Deionized Water) ปริมาตร 0.75 มิลลิลิตร หลังจากนั้นละลายสารเข้าด้วยกันโดยวิธีอัลตราโซนิก

## 3. ผลการศึกษาและอภิปรายผล

### 3.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม และจับกันเป็นกลุ่มก้อนกระจายตัวอยู่ทั่วพื้นผิวและลักษณะพื้นผิวดังกล่าวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละธาตุที่ศึกษาแสดงผลในรูปที่ 2

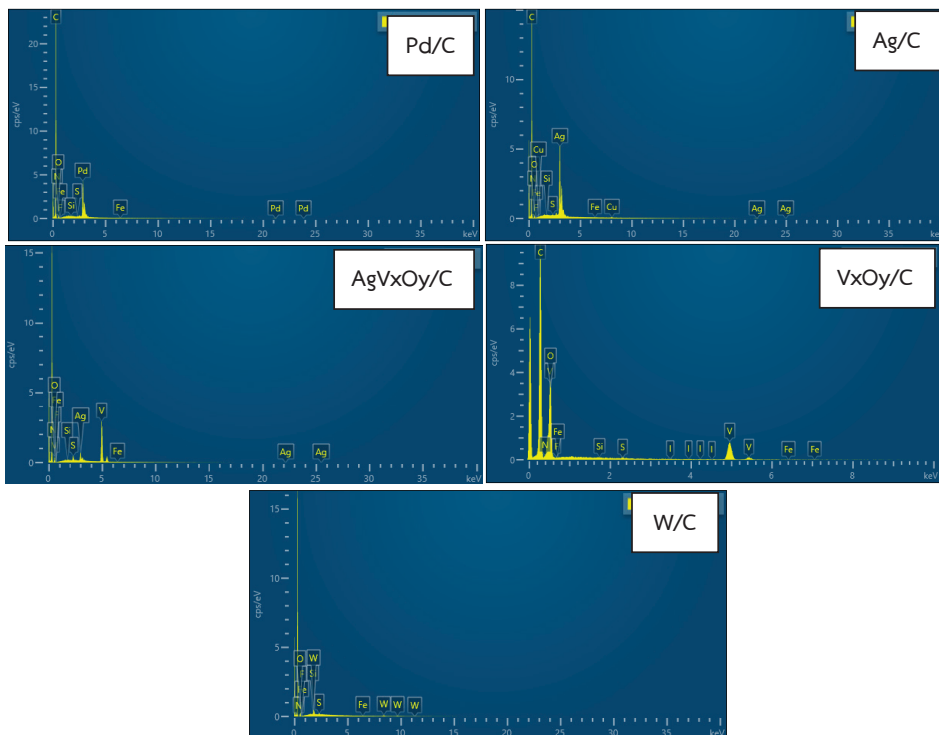
ในการตรวจสอบคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิค SEM ในการตรวจสอบขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคของโลหะที่เตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีคุณลักษณะทางกายภาพและขนาดอนุภาค ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งการจับกลุ่มก้อนขนาดเล็กของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนนี้ในรูปที่ 2 จะส่งผลต่อพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C เตรียมได้ขนาดทรงกลมเล็ก เส้นผ่านศูนย์กลาง 78.54 nm ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_x\text{O}_y/\text{C}$  เตรียมได้ขนาดทรงกลมใหญ่ขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลาง 178.33 nm



รูปที่ 2 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C Ag/C V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C และ W/C

ตารางที่ 1 สรุปสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลำดับ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจาก SEM/nm	ลักษณะทางกายภาพ
1.	Ag/C	167.93	ทรงกลมขนาดเล็ก เกาะกันหนาแน่น เป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน
2.	Pd/C	78.54	ทรงกลมเล็ก ๆ คล้ายไขปลา เกาะกันหนาแน่นเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน
3.	AgV <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C	94.66	ก้อนเล็ก ๆ คล้ายไขปลา เกาะกันหนาแน่นเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน
4.	V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C	178.33	แผ่นหนา เกาะกันหนาแน่นเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน
5.	W/C	170.90	แผ่นหนา เกาะกันหนาแน่นเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน



รูปที่ 3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C Ag/C V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C และ W/C

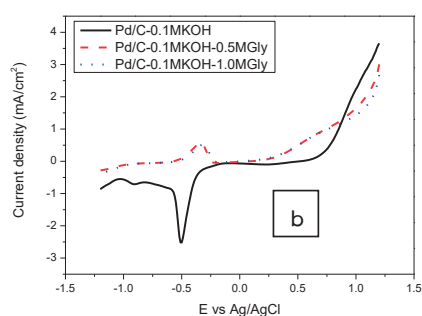
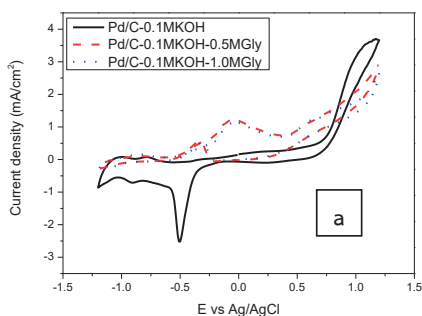
ในการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) สามารถทำให้พบองค์ประกอบธาตุชนิดต่างๆ โดยคิดเป็นร้อยละ (wt%) ดังแสดงในตารางที่ 2 และรูปที่ 3 เพื่อศึกษาองค์ประกอบธาตุที่วัดได้ ทั้งนี้อาจขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวคาร์บอนด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)

ลำดับ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบของธาตุ	ร้อยละ (wt%)
1.	Ag/C	Ag	16.89
2.	Pd/C	Pd	11.11
3.	AgV <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C	Ag	8.81
		V	34.19
		O	23.77
4.	V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C	V	31.02
		O	24.01
5.	W/C	W	22.53

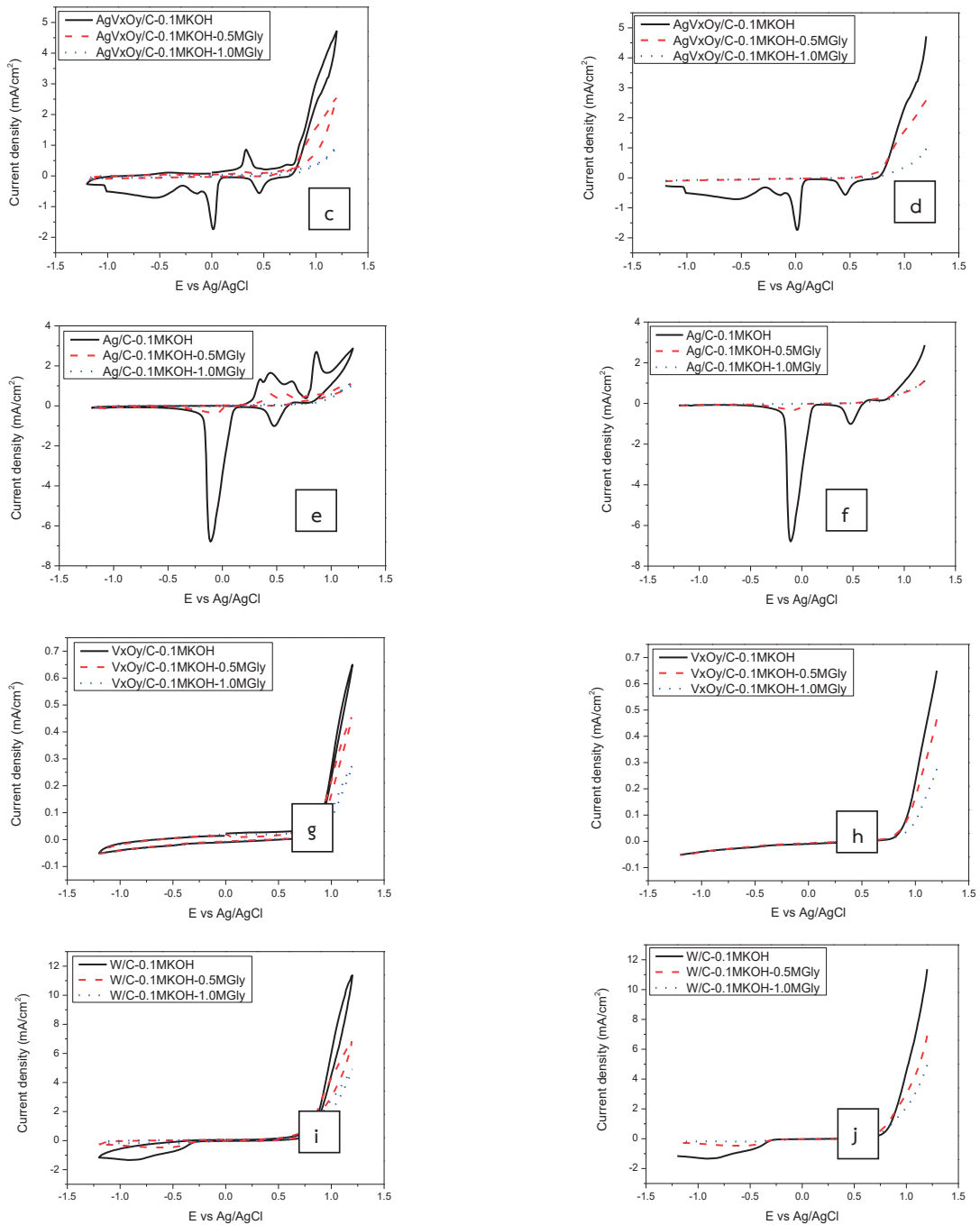
### 3.2 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry (CV)

เป็นการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า



รูปที่ 4 Cyclic Voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C, (c) AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (e) Ag/C, (g) V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (i) W/C ในสารละลาย 0.1 KOH ที่ Scan Rate 0.01 V/s บรรยากาศ N<sub>2</sub> และ Cyclic Voltammogram เฉพาะส่วนรีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (b) Pd/C, (d) AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (f) Ag/C, (h) V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (j) W/C ในสารละลาย 0.1 KOH ที่ Scan Rate 0.01 V/s บรรยากาศ N<sub>2</sub>





**รูปที่ 4** Cyclic Voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C, (c) AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (e) Ag/C, (g) V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (i) W/C ในสารละลาย 0.1 KOH ที่ Scan Rate 0.01 V/s บรรยากาศ N<sub>2</sub> และ Cyclic Voltammogram เฉพาะส่วนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (b) Pd/C, (d) AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (f) Ag/C, (h) V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, (j) W/C ในสารละลาย 0.1 KOH ที่ Scan Rate 0.01 V/s บรรยากาศ N<sub>2</sub> (ต่อ)

จากกราฟ Cyclic Voltammogram ของ Ag/C, AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C, W/C ในสารละลาย 0.1 KOH ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C (รูปที่ 4e และ 4f) แสดงให้เห็น ช่วงย้อนกลับ (Reverse scan) จะเห็นสองตำแหน่งยอด (Peak) ของปฏิกิริยารีดักชัน



ตำแหน่งยอด (Peak) ที่สอง Potential 0 ถึง -0.5 V ให้ค่า Current Density คือ -6.79 mA/cm<sup>2</sup> โดยเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Ag<sub>2</sub>O ภายใต้บรรยากาศ N<sub>2</sub> ดังสมการที่ 2



AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C ที่ตำแหน่ง Potential 0 ถึง -1.1 V ให้ค่า Current Density คือ -1.73 mA/cm<sup>2</sup> จะเห็นตำแหน่งยอด (Peak) ของปฏิกิริยารีดักชัน โดย V<sub>5</sub><sup>+</sup> เปลี่ยนไปเป็น V<sub>4</sub><sup>+</sup> [2] เมื่อเจือด้วยกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 M และ 1.0 M (รูปที่ 4c และ 4d) กราฟ Cyclic Voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C, AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C สามารถทนต่อการเจือด้วยกลีเซอรอล ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่ทำให้ปฏิกิริยารีดักชันลดลง จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเนื่องมาจากพื้นผิวของ V ภายใต้บรรยากาศ N<sub>2</sub> อิมิตัวเกิดเป็น V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> ปกป้องชั้นออกไซด์ ทำให้สามารถช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [27] Ag/C, AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C สามารถทนต่อการเจือด้วยกลีเซอรอลที่มีความเข้มข้นไม่เกิน 1.0 M ทำให้มีแนวโน้มนำตัวเร่งปฏิกิริยา ไป Ag/C, AgV<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C ไปใช้ในชั่วคราวของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลต์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา W/C กราฟ Cyclic Voltammogram ในสารละลาย 0.1 KOH ภายใต้บรรยากาศ N<sub>2</sub> (รูปที่ 4j) แสดงให้เห็น ช่วงย้อนกลับ (Reverse Scan) จะเห็นตำแหน่ง Peak ของปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา W/C ที่ตำแหน่ง Potential -0.25 ถึง -1.2 V ให้ค่า Current Density คือ -1.33 mA/cm<sup>2</sup> ยังมีค่า Current Density ที่แสดงไม่สูงมาก [24] และเมื่อเจือด้วยกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 M และ 1.0 M (รูปที่ 4i และ 4j) กราฟ Cyclic Voltammogram ของตัวเร่ง

ของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ตำแหน่งยอด (Peak) แรก Potential 0.25 ถึง 0.75 V โดยเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Ag<sub>2</sub>O ภายใต้บรรยากาศ N<sub>2</sub> ดังสมการที่ 1 [25-26]

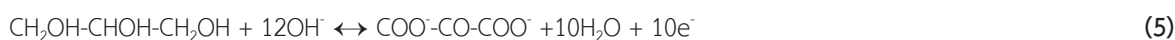
ปฏิกิริยา W/C สามารถทนต่อการเจือด้วยกลีเซอรอล ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่ต้องมีการพัฒนาโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา W/C ไปสังเคราะห์ร่วมกับโลหะทรานซิชันตัวอื่น เพื่อปรับปรุงค่า Current Density ให้มีค่ามากขึ้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C กราฟ Cyclic Voltammogram ในสารละลาย 0.1 KOH ไม่แสดงให้เห็นตำแหน่ง Peak ของปฏิกิริยารีดักชันและเมื่อเจือด้วยกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 M และ 1.0 M (รูปที่ 4g และ 4h) กราฟ Cyclic Voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C สามารถทนต่อการเจือด้วยกลีเซอรอล ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และไม่แสดงให้เห็นตำแหน่ง Peak ของปฏิกิริยารีดักชัน อาจเนื่องมาจากพื้นผิวของ V ภายใต้บรรยากาศ N<sub>2</sub> อิมิตัวเกิดเป็น V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> ปกป้องชั้นออกไซด์ ทำให้สามารถช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [27] แต่เมื่อนำไปสังเคราะห์ร่วมกับ Ag สามารถทนต่อการเจือด้วยกลีเซอรอลที่มีความเข้มข้นไม่เกิน 1.0 M (รูปที่ 4c และ 4d) แสดงให้เห็นตำแหน่ง Peak ของปฏิกิริยารีดักชัน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C กราฟ Cyclic voltammogram ในสารละลาย 0.1 KOH (รูปที่ 4b) แสดงให้เห็น ช่วงย้อนกลับ (Reverse Scan) จะเห็นตำแหน่งยอด (Peak) ของปฏิกิริยารีดักชันของ PdO ที่ตำแหน่ง Potential -0.25 ถึง -1.2 V ดังสมการที่ 3 [28]



เมื่อเจือด้วยกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 M และ 1.0 M (ภาพที่ 4a และ 4b) กราฟ Cyclic Voltammogram ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ช่วงย้อนกลับ (Reverse Scan) จะเห็นตำแหน่งยอด (Peak) ที่ไม่สามารถทนต่อการเจือด้วยกลีเซอรอล ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ตำแหน่ง Potential -0.25 ถึง -1.2 V (รูปที่ 4b) Simoes และคณะ [29] ได้เสนอกลไกสารประกอบของคาร์บอนในกลุ่มแอลกอฮอล์ ซึ่งกลไกในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับกลุ่มแอลกอฮอล์ ยังไม่สามารถอธิบายได้ทุกขั้นตอน



ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ควรไปใช้ในขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์กลีเซอรอล ซึ่งต้องการปฏิกิริยาออกซิเดชัน

#### 4. สรุป

จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของโลหะผสมพบว่า สำหรับขั้วแอโนดตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C อนุภาคขนาดเล็กเฉลี่ย 78.54 nm สำหรับขั้วคาโทดตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$  มีลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่สม่ำเสมอ มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กมากที่สุดเฉลี่ย 94.66 nm ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C เมื่อเจือด้วยกลีเซอรอล พบว่าไม่สามารถทนทานต่อการเจือด้วยกลีเซอรอล ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ไปใช้ที่ขั้วแอโนด ส่วนการทดสอบประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry (CV) เมื่อเจือด้วยกลีเซอรอล พบว่า  $\text{Ag}/\text{C}$  และ  $\text{AgV}_x\text{O}_y/\text{C}$  สามารถทนทานต่อการเจือด้วยกลีเซอรอล ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงมีแนวโน้มที่สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วคาโทดของเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนวิจัยแผนบูรณาการพัฒนาศักยภาพ วิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี วิจัย และนวัตกรรม ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2562

[30] กลีเซอรอลเป็นกลุ่มพอลิแอลกอฮอล์ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับกลีเซอรอลที่เจือเข้าไปใน 0.1M KOH จะเกิดการออกซิเดชันบางส่วนเปลี่ยนเป็น Oxalate และ Mesoxalate ดังสมการที่ 4 และ 5 โดยไม่มีการแตกพันธะคาร์บอน การผลิต  $\text{CO}_3^{2-}$  ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน 8 และ 10 ตัว เป็นเอทิลีนไกลคอล และกลีเซอรอลตามลำดับ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สมบูรณ์ใน  $\text{CO}_3^{2-}$  ตามปฏิกิริยาดังสมการที่ 6 และ 7 [29]

#### 6. เอกสารอ้างอิง

1. Muneeb, O., Do, E., Boyd, D., Perez, J. and Haan, J.L., 2019, "PdCu/C Anode Catalysts for the Alkaline Ascorbate Fuel Cell," *Applied Energy*, 235, pp. 473-479.
2. Zhang, Z., Xin, L., Qi, J., Chadderdon, D.J. and Li, W., 2013, "Supported Pt, Pd and Au Nanoparticle Anode Catalysts for Anion-exchange Membrane Fuel Cells with Glycerol and Crude Glycerol Fuels," *Applied Catalysis B: Environmental*, 136-137, pp. 29-39.
3. Bianchini, C., Bambagioni, V., Filippi, J., Marchionni, A., Vizza, F., Bert, P. and Tampucci, A., 2009, "Selective Oxidation of Ethanol to Acetic Acid in Highly Efficient Polymer Electrolyte Membrane-direct Ethanol Fuel Cells," *Electrochemistry Communications*, 11 (5), pp. 1077-1080.
4. Geraldés, A.N., Da Silva D.F., Silva, L.G.D.A., Spinacé, E.V., Neto, A.O. and Dos Santos, M.C., 2015, "Binary and Ternary Palladium Based Electrocatalysts for Alkaline Direct Glycerol Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, 293, pp. 823-830.

5. Rostami, H., Omrani, A. and Rostami, A.A., 2015, "On the Role of Electrodeposited Nanostructured Pd-Co Alloy on Au for the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol in Alkaline Media," *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (30), pp. 9444-9451.
6. Yahya, N., Kamarudin, S.K., Karim, N.A., Masdar, M.S., Loh, K.S. and Lim, K.L., 2019, "Durability and Performance of Direct Glycerol Fuel Cell with Palladium-aurum/vapor Grown Carbon Nanofiber Support," *Energy Conversion and Management*, 188, pp. 120-130.
7. An, L. and Zhao, T.S., 2011, "Performance of an Alkaline-acid Direct Ethanol Fuel Cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (16), pp. 9994-9999.
8. Shen, S.Y., Zhao, T.S., Xu, J.B. and Li, Y.S., 2010 "Synthesis of PdNi Catalysts for the Oxidation of Ethanol in Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, 195 (4), pp. 1001-1006.
9. Li, N., Xia, W.Y., Xu, C.W. and Chen, S., 2017, "Pt/C and Pd/C Catalysts Promoted by Au for Glycerol and Co Electrooxidation in Alkaline Medium," *Journal of the Energy Institute*, 90 (5), pp. 725-733.
10. Inoue, H., Kimura, S., Teraoka, Y., Chiku, M., Higuchi, E. and Lam, B.T.X., 2018, "Mechanism of Glycerol Oxidation Reaction on Silver-modified Palladium Electrode in Alkaline Medium," *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (40), pp. 18664-18671.
11. Yongprapat, S., Therdthianwong, A. and Therdthianwong, S., 2018, "Improvement of Catalytic Performance of AuAg/C Catalysts Prepared by Galvanic Displacement Technique for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium," *Journal of Applied Electrochemistry*, 48 (3), pp. 317-328.
12. Chinchilla, L.E., Olmos, C.M., Villa, A., Carlsson, A., Prati, L., Chen, X. and Hungria, A.B., 2015, "Ru-modified Au Catalysts Supported on Ceria-zirconia for the Selective Oxidation of Glycerol," *Catalysis Today*, 253, pp. 178-189.
13. Melchor, J.J. and Fortes, I.C.P., 2018, "Bio-oil Production by Pyrolysis of Metal Soaps Derived from Macauba Pulp Oil," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135, pp. 101-110.
14. Fernández, P.S., Ferreira, D.S., Martins, C.A., Troiani, H.E., Camara, G.A. and Martins, M.E., 2013, "Platinum Nanoparticles Produced by EG/PVP Method: The Effect of Cleaning on the Electro-oxidation of Glycerol," *Electrochimica Acta*, 98, pp. 25-31.
15. Fernández, P.S., Martins, M.E. and Camara, G.A., 2012, "New Insights about the Electro-oxidation of Glycerol on Platinum Nanoparticles Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes," *Electrochimica Acta*, 66, pp. 180-187.
16. Zhang, C., Wang, T., Liu, X. and Ding, Y., 2016, "Selective Oxidation of Glycerol to Lactic Acid over Activated Carbon Supported Pt Catalyst in Alkaline Solution," *Chinese Journal of Catalysis*, 37 (4), pp. 502-509.
17. Habibi, B. and Ghaderi, S., 2015, "Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Activity of Co@Pt Nanoparticles Supported on Carbon-ceramic Substrate for Fuel Cell Applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (15), pp. 5115-5125.
18. Asteazarán, M., Bengió, S., Triaca, W.E. and Castro Luna, A.M., 2014, "Methanol Tolerant Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, pp. 1271-1278.
19. Fashedemi, O.O. and Ozoemena, K.I., 2013, "Enhanced Methanol Oxidation and Oxygen Reduction Reactions on Palladium-decorated FeCo@Fe/C Core-shell Nanocatalysts in Alkaline Medium," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, pp. 20982-20991.
20. Demarconnay, L., Coutanceau, C. and Léger, J.M., 2004, "Electroreduction of Dioxygen (ORR) in Alkaline Medium on Ag/C and Pt/C Nanostructured

- Catalysts - Effect of the Presence of Methanol,” *Electrochimica Acta*, 49, pp. 4513-4521.
21. Li, H., Li, H., Wu, S. and Liao, C., 2016, “Facile Synthesis, Characterization, and Electrochemical Performance of Multi-scale AgVO<sub>3</sub> Particles,” *Journal of Alloys and Compounds*, 674, pp. 56-62.
22. Meng, H. and Shen, P.K., 2006, “Novel Pt-free Catalyst for Oxygen Electroreduction,” *Electrochemistry Communications*, 8, pp. 588-594.
23. Garcia, A.C., Linares, J.J., Chatenet, M.T. and Edson, A., 2014, “NiMnOx/C: A Non-noble Ethanol-Tolerant Catalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Exchange Membrane DEFC,” *Electrocatalysis*, 5, pp. 41-49.
24. Qi, L., Mingshuang, L., Qiaoxia, L. and Qunjie, X., 2015 “Preparation and Electrocatalytic Characteristics of PdW/C Catalyst for Ethanol Oxidation,” *Journal of Catalysts*, 5, pp. 1068-1078.
25. Chen, C., Harry, B., Suryanto, R., Zhao, C., Jiang, X. and Yu, A., 2015, “Direct Hydrothermal Synthesis of Carbonaceous Silver Nanocables for Electrocatalytic Applications,” *Small*, 11 (29), pp. 3557-3567.
26. Ashok, A., Kumar, A., Matin, M.A. and Tarlochan, F., 2018, “Synthesis of Highly Efficient Bifunctional Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Medium,” *ACS Omega*, 3, pp. 7745-7756.
27. Huang, K., Bi, K., Liang, C., Lin, S., Zhang, R.W., Wang, J.H., Tang, L. and Lei, M., 2015, “Novel VN/C Nanocomposites as Methanol-tolerant Oxygen Reduction Electrocatalyst in Alkaline Electrolyte,” *Scientific Reports*, 5, pp. 1-9.
28. Kannan, R., Rhan, A., Dong, K. and Yoo, J., 2014, “Enhanced Electrooxidation of Methanol, Ethylene Glycol, Glycerol, and Xylitol over a Polypyrrole/manganese Oxyhydroxide/palladium Nanocomposite Electrode,” *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, pp. 893-902.
29. Simoes, M., Baranton, S. and Coutanceau, C., 2010, “Electro-oxidation of Glycerol at Pd Based Nano-catalysts for an Application in Alkaline Fuel Cells for Chemicals and Energy Cogeneration,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, pp. 354-362.
30. Cermenek, B., Genorio, B., Winter, T., Wolf, S., Connell, J.G., Roschger, M., Letofsky-Papst, I., Kienzl, N., Bitschnau, B. and Hacker, V., 2020, “Alkaline Ethanol Oxidation Reaction on Carbon Supported Ternary PdNiBi Nanocatalyst using Modified Instant Reduction Synthesis Method,” *Electrocatalysis*, 11, pp. 203-214.

