



ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสม Pd-CeO_x/C สำหรับปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชัน ของเชื้อเพลิงไซลิตอลในสารละลายอัลคาไลน์

Bimetallic of Pd-CeO_x/C Electrocatalyst for Electro-Oxidation Reaction of Xylitol Fuels in Alkaline Solutions

กันทรากกร สุวรรณรักษา¹ ปิยะวัตร มาศจต¹ และ จักรพงษ์ ไชยบุรี^{1*}

¹ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ อำเภอป่าพะยอม จังหวัดพัทลุง 93210

Kantrakorn Suwanraksa¹ Piyawat Masjod¹ and Chakkrapong Chaiburi^{1*}

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

*Corresponding Author, E-mail : kchakkrapong@yahoo.com; chakkrapong@tsu.ac.th

Received: 12 March 2020 | Revised: 18 February 2021 | Accepted: 9 March 2021

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลเลเดียม-ซีเรียมออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอน (Pd-CeO_x/C) ถูกเตรียมขึ้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าในขั้วแอโนด โดยศึกษาปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของสารละลายไซลิตอล การศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเทคนิควิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวของโลหะผสมบนวัสดุรองรับ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 175.53±(13.70) nm และจากการคำนวณพบว่าตัวเร่งดังกล่าวมีพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยา (ECSA) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CeO_x/C มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C เช่นกัน การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงไซลิตอลซึ่งมี Pd-CeO_x/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด ประมาณ 1.67 mA.cm⁻² ที่ -0.09 V และการวิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี (CA) เป็นเวลา 3,600 วินาที ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสุดท้าย ประมาณ 0.23 mA.cm⁻² โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้อาจใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแอโนดที่มีประสิทธิภาพ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ไซลิตอลโดยตรง (ADXFCS)

ABSTRACT

The bimetallic palladium-cerium oxide on carbon support electrocatalyst (Pd-CeO_x/C) was prepared by calcination the temperature at 200°C for electro-oxidation reaction of the xylitol solution of the anode electrode. The morphology of the composition and electrocatalytic properties were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), respectively. The average particle size catalyst ca. 175.53±(13.70) nm with metals narrow distribution. The electrochemical surface area (ECSA) of the Pd-CeO_x/C catalyst was more than the Pd/C catalyst. The electrochemical performance studied by cyclic voltammetry (cv) showed excellent catalytic activity of the Pd-CeO_x/C catalysts. Then, the peak current density of the Pd-CeO_x/C

catalyst for xylitol fuel oxidation was *ca.* 1.67 mA.cm⁻² at -0.09 V. The stability of the catalyst was investigated by chronoamperometry for 3600 s *ca.* 0.23 mA.cm⁻². This catalyst may be used as an anodic catalyst effective for alkaline direct xylitol fuel cells (ADXFCs)

คำสำคัญ: เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ ขั้วแอโนด ตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กโทรออกซิเดชัน ไซลิทอล

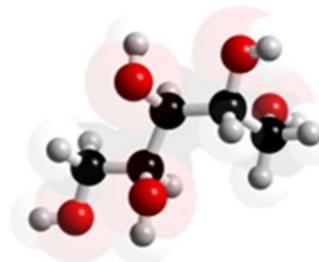
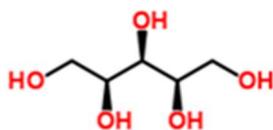
Keywords: Alkaline Fuel cell, Anode, Catalyst, Electro-oxidation, Xylitol

บทนำ

“เซลล์เชื้อเพลิง” (Fuel cell) ถือเป็นพลังงานทดแทนรูปแบบหนึ่ง โดยอุปกรณ์จะทำการเปลี่ยนพลังงานเคมีในเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยไม่ผ่านกระบวนการสันดาป เซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายชนิดหนึ่งในนั้น คือ เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC) ซึ่งได้รับความสนใจในการศึกษาประสิทธิภาพ ตั้งแต่ปี ค.ศ.1960 (Antolini and González, 2010) ในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลทินัมทั้งด้านแอโนดและแคโทด และใช้เชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถือว่ามีประสิทธิภาพสูงมีพิษต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ แต่ถึงอย่างไรต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถือว่ามีราคาค่อนข้างสูง เนื่องจากใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งแก๊สไฮโดรเจนที่นำมาเป็นเชื้อเพลิงมีความอันตรายและเคลื่อนย้ายหรือจัดเก็บได้ลำบาก (สุกาญจนา และสมบัติ, 2556)

ในปัจจุบันมีงานวิจัยซึ่งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ทดแทนโลหะแพลทินัมเป็นจำนวนมาก โดยพบว่าโลหะแพลเลเดียมมีความเหมาะสมในการนำมาใช้ทดแทนโลหะแพลทินัม เนื่องจากมีลักษณะการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายแอลกอฮอล์ที่ดี มีความทนทานต่อสภาวะต่าง และมี

ราคาต่ำกว่าโลหะแพลทินัมอีกด้วย และการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสม อาทิ Pd-M (M: Au Rh Ce Ag Ni Sn Cu) ก็ได้รับความสนใจเช่นเดียวกัน โดยคาดหวังว่าส่วนประกอบโลหะหรืออโลหะที่มีราคาถูกกว่าอาจส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรของโลหะแพลเลเดียมได้ (Li et al., 2016) การศึกษาวิจัยพบว่าสารประกอบซีเรียมออกไซด์ (CeO_x) เป็นแร่ ออกไซด์จัดอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันหายากชนิดหนึ่ง ซึ่งมีลักษณะเด่นที่เหมาะสมต่อการนำมาเป็นส่วนผสมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น เนื่องจากเป็นสารที่ทนความร้อนได้สูง สามารถเปลี่ยนแปลงวาเลนซ์อิเล็กตรอนระหว่าง Ce⁴⁺ และ Ce³⁺ ส่งผลให้เกิดการถ่ายเทออกซิเจนไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย (High Oxygen Ion Conductivity) (Tan et al., 2013) อีกทั้งการมีออกซิเจนในโครงสร้างผลึกยังทำให้ระหว่างเกิดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงมีออกซิเจนที่เพียงพอต่อปฏิกิริยา ในส่วนนี้จึงทำให้ CeO_x เป็นส่วนประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ตัวเร่งที่มี CeO_x เป็นส่วนประกอบ เช่น Pd-around-CeO_{2-x} hybrid nano-structure, Pt/CeO₂/PANI three-layered hollow nanorod arrays (THNRAs), Carbon supported Pd-Sn catalysts (Pd-Sn/C-EG) และ Pd/ Co-CeO₂ (Tan et al., 2013; Xu et al., 2016; Li et al., 2016; Tan et al., 2017)



รูปที่ 1 โครงสร้างน้ำตาลไซลิทอล (กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพ กองอุตสาหกรรมอ้อย น้ำตาลทราย และอุตสาหกรรมต่อเนื่อง, 2561)

และปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอีกส่วนหนึ่ง คือ สารเชื้อเพลิงซึ่งจากการศึกษารูปแบบของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการป้อนเชื้อเพลิงแอลกอฮอล์โดยตรง (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFEs) อาทิ เมทานอล เอทานอล กลีเซอรอล น้ำตาลกลูโคส มีเพิ่มมากยิ่งขึ้นโดยเชื้อเพลิงดังกล่าวถือว่ามามีราคาถูก อีกทั้งยังสามารถผลิตได้จากการเกษตร กระบวนการทางชีวภาพจึงถือได้ว่าเป็นพลังงานทดแทนอีกด้วย (ประภาพรธรรม และคณะ, 2559) ในงานวิจัยครั้งนี้ได้สนใจศึกษาสารเชื้อเพลิงประเภทที่นอกเหนือจากน้ำตาลกลูโคสหรือกลีเซอรอลนั้น คือ ไซลิทอล (Xylitol) ซึ่งจัดเป็นสารให้ความหวาน (Sweetener) ชนิดหนึ่งเป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์ (Alcohol Sugar) สูตรทางเคมี $C_5H_{12}O_5$ มวลโมเลกุล 152.15 g/mol ไซลิทอลมีการนำมาใช้แทนน้ำตาลทั่วไป มีความเป็นพิษต่ำ มีการผลิตได้จากหลายกระบวนการ เช่น การหมักโดยยีสต์ซึ่งจะเปลี่ยนไซโลสไปเป็นไซลิทอลโดยกิจกรรมของเอนไซม์ไซโลสรีดักเทส กระบวนการผลิตด้วยเทคโนโลยีชีวภาพโดยใช้จุลินทรีย์ที่สามารถผลิตน้ำตาลไซโลสเป็นไซลิทอล ได้แก่ *Candida*, *Saccharomyces*, *Pichia*, *Kluyveromyces*, *Schizosaccharomyces* และ *Debaryomyces* และการผลิตไซลิทอลจากขานอ้อยและซังข้าวโพดซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งของภาคเกษตรกรรมและโรงงานน้ำตาลโดยการนำขานอ้อยและซังข้าวโพดมาเป็นวัตถุดิบในการเตรียมน้ำตาลไซโลสเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการหมักด้วยยีสต์ (กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพ กองอุตสาหกรรมอ้อย น้ำตาลทราย และอุตสาหกรรมต่อเนื่อง, 2561) จากกระบวนการผลิตที่มีการนำเศษเหลือจากกระบวนการอื่นนั้นมาเป็นส่วนตั้งต้นผลิตไซลิทอลและนำมาใช้ประโยชน์เป็นพลังงานทดแทนได้ และจากโครงสร้างของน้ำตาลไซลิทอล (รูปที่ 1) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยผ่านการออกซิไดซ์ที่ขั้วแอโนดได้เช่นเดียวกับน้ำตาลกลูโคสหรือ กลีเซอรอลจึงสามารถเกิดการให้อิเล็กตรอนเกิดกระแสไฟฟ้าป้อนสู่อุปกรณ์ได้เช่นกัน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของเชื้อเพลิงไซลิทอลในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) โดยมีโลหะผสมแพลเลเดียมซีเรียมออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอน (Pd-CeO_x/C) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า โดยซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความเหมาะสมในการนำสารละลายไซลิทอลมาเป็นเชื้อเพลิง และศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวต่อลักษณะทางเคมีไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงไซลิทอล

สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ไซลิทอลโดยตรง (Alkaline Direct Xylitol Fuel Cells, ADXFCs)

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 20wt.% Pd/C ซึ่งสารประกอบแพลเลเดียม (II) คลอไรด์ (PdCl₂) (บริษัท Sigma Aldrich) ปริมาณ 0.33 g เติมนลงในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (บริษัท Merck KGaA) ปริมาตร 50 mL ละลายสารเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิคเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าประมาณ 11 ด้วยการหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M (บริษัท Loba Chemie) จากนั้นเติมผงคาร์บอนวัลแคน XC-72 (บริษัท Cabot) ปริมาณ 0.8 g ละลายสารเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิค ที่อุณหภูมิห้อง (25°C) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาทำการกรองตะกอนที่ได้นำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เกิดเป็นสารประกอบแพลเลเดียมบนคาร์บอน (Pd/C)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 30wt.% Pd-CeO_x/C และ 30wt.% Pd-CeO_x/C-200°C (โลหะ 1:1)

ตอนที่ 1 นำสารประกอบซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) (บริษัท Sigma Aldrich) ปริมาณ 0.15 g ละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น (บริษัท QREC) ปริมาตร 15 mL จากนั้นเจือจางสารละลายด้วยสารละลายผสมน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) และเอทานอล (อัตราส่วน 1:1) ปริมาตร 100 mL เติมนผงคาร์บอนวัลแคน ปริมาณ 0.8 g ละลายสารเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิค ที่อุณหภูมิห้อง (25°C) เมื่อแล้วเสร็จเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเข้มข้น 0.5 M กวนสารผสมที่ได้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาทำการกรองตะกอนที่ได้นำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เกิดเป็นสารประกอบซีเรียมออกไซด์บนคาร์บอน (CeO_x/C)

ตอนที่ 2 นำสารประกอบแพลเลเดียม (II) คลอไรด์ ปริมาณ 0.249 g เติมนลงในสารละลายเอทิลีนไกลคอล ปริมาตร 50 mL ละลายสารเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิคเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าประมาณ 11 ด้วยการหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M (1M NaOH)

จากนั้นเติมสารประกอบ CeO_x/C ที่ได้ในตอนที 1 ละลายสารเข้าด้วยกันด้วยวิธีอัลตราโซนิกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง กรองตะกอนที่ได้ นำตะกอนที่กรองแล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ $70^{\circ}C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เกิดเป็นสารประกอบแพลเลเดียมซีเรียมออกไซด์บนคาร์บอน ($Pd-CeO_x/C$) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $Pd-CeO_x/C-200^{\circ}C$ ให้นำสารประกอบแพลเลเดียมซีเรียมออกไซด์บนคาร์บอน ($Pd-CeO_x/C$) ที่สังเคราะห์ได้ไปเคลือบในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ $200^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (Li et al., 2016; Wang et al., 2018)

2. การเตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Ink)

เตรียมสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาเข้มข้น $0.56\%w/v$ โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.014 g เติมนลงในสารละลายผสมระหว่างสารละลายไอโซโพรพานอลปริมาตร 1.75 mL และน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 0.75 mL หลังจากนั้นละลายสารโดยวิธีอัลตราโซนิก (Chaiburi et al., 2017)

3. การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: FT-SEM ยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 450 FEG) และศึกษาปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer EDS ยี่ห้อ Oxford Instruments X-Max 50)

4. การศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าต่อลักษณะทางเคมีไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงไฮลิทอลในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

การศึกษาลักษณะทางเคมีไฟฟ้า การศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า $Pd-CeO_x/C$ ต่อลักษณะทางเคมีไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงไฮลิทอลในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) โดยกำหนดค่าพารามิเตอร์ให้มีช่วงศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 V ถึง 1.2 V อัตราการสแกนหยาบ (rough scan rate) เท่ากับ $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ และอัตราการสแกนละเอียด (fine scan rate) เท่ากับ $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

การศึกษาเบื้องต้นในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH)

เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 50 mL จากนั้นนำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที ใน Glass Cell ต่อด้วยไฟฟ้าทำงานที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ากับเครื่องโพเทนชิออสเตท (EmStat3) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแผ่นแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

การศึกษาเชื้อเพลิงไฮลิทอลในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) เตรียมสารละลายโดยการเติมสารละลายไฮลิทอลลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 50 mL ให้มีความเข้มข้น 0.5 และ 1.0 M โดยลำดับ ดำเนินการศึกษาเช่นเดียวกับการศึกษาเบื้องต้นในสารละลายอัลคาไลน์

การศึกษาค่าความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี การวิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี (Chronoamperometry) มีรูปแบบการจตุกรณ์ในการวิเคราะห์เช่นเดียวกับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยกำหนดให้มีการทดสอบที่ศักย์ไฟฟ้า 50 mV vs. Ag/AgCl เป็นเวลา $3,600$ วินาที

การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า (Electrochemical Surface Area ECSA) การคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจะคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟช่วงที่มีการดูดซับสารละลายบนพื้นผิวโลหะซึ่งปรากฏตำแหน่งช่วงการออกซิเดชัน ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง $0.25\text{ V vs. Ag/AgCl}$ โดยการตัดช่วงกราฟของตำแหน่งดังกล่าวมาคำนวณหาพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้สมการที่ 1 (สิริพงษ์, 2555; Tan et al., 2019)

$$ECSA_{Pd-g^{-1}} = \frac{Q}{405\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{g}} \quad (1)$$

เมื่อ ESCA คือ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อน้ำหนักของแพลเลเดียม (g))

Q คือ ประจุไฟฟ้าของแพลเลเดียม (คูลอมบ์)

เลข 405 คือ ค่าคงที่ (ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลเลเดียม เท่ากับ 405 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรของแพลเลเดียม)

g คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ (g)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า 3 ชนิดบนวัสดุรองรับคาร์บอน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd/C) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลเลเดียม-ซีเรียมออกไซด์ (Pd-CeO_x/C) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลเลเดียม-ซีเรียมออกไซด์ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C (Pd-CeO_x/C-200°C) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยรูปที่ 2 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C (รูปที่ 2ก) มีลักษณะของอนุภาคคล้ายทรงกลมซ้อนทับกันอย่างไม่เป็นระเบียบ มีขนาดอยู่ในช่วง 60-200 nm ซึ่งเป็นขนาดของวัสดุรองรับคาร์บอนวัลแคน อย่างไรก็ตามเนื่องจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายไม่เพียงพอจึงไม่สามารถวัดขนาดของอนุภาคโลหะได้ แต่เมื่อพิจารณาสัญญาณของอิเล็กตรอนกระเจิงย้อนกลับ (electron back scatter) จะสามารถเห็นการกระเจิงแสง (ส่วนสว่าง) ของโลหะได้ โดยพบว่าโลหะบางส่วนของอนุภาคอยู่บนพื้นผิวของวัสดุรองรับคาร์บอน โดยเฉพาะส่วนที่อยู่บนสุดของวัสดุรองรับจะสังเกตเห็นการกระเจิงแสงได้อย่างชัดเจน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CeO_x/C (รูปที่ 2ข) และ Pd-CeO_x/C-200°C (รูปที่ 2ค) มีลักษณะไม่แตกต่างกัน โดยจะสังเกตเห็นลักษณะของอนุภาคของคาร์บอนได้ไม่ชัดเจนแต่จะพบว่ามีกการกระเจิงแสงของโลหะผสมที่ปกคลุมวัสดุรองรับชัดเจนขึ้น ทั้งนี้ลักษณะดังกล่าวอาจเกิดจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกระบวนการร่วมจะส่งผลให้โลหะผสมซึ่งพอกพูนลงบนวัสดุรองรับคาร์บอนมี

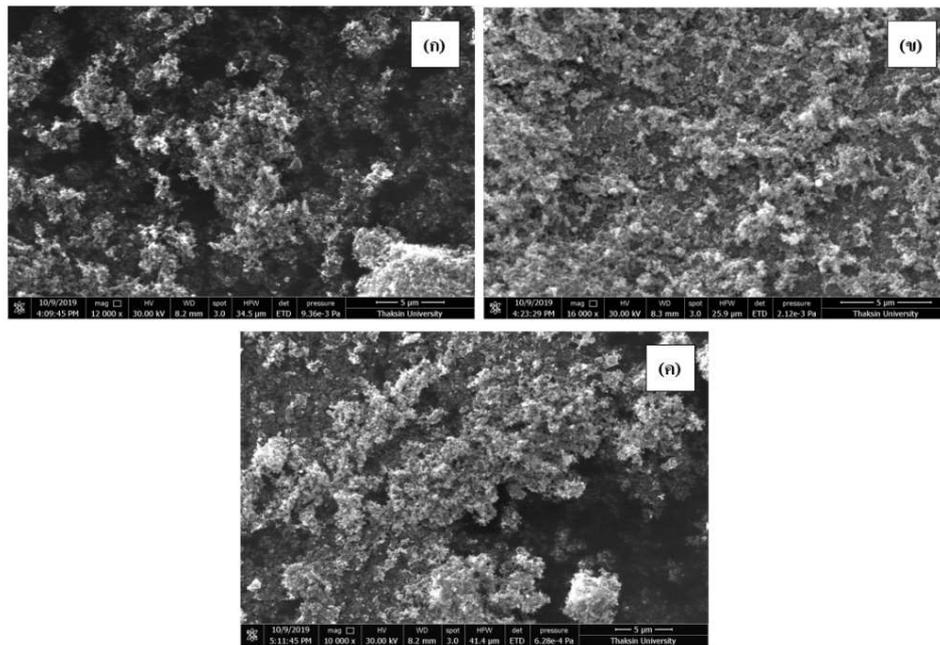
ลักษณะที่เชื่อมโยงกัน ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีการกระเจิงแสงสูงขึ้น (วิรุฬห์, 2551)

จากการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ไม่สามารถบ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นดังกล่าวมีโลหะแพลเลเดียมและสารประกอบซีเรียมออกไซด์กระจายตัวอยู่ในวัสดุรองรับคาร์บอนวัลแคนจริง ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันว่ามีโลหะดังกล่าวเป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำการวิเคราะห์ปริมาตรโลหะดังกล่าวด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน จากรูปที่ 3 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยใช้เทคนิค EDX จากตารางที่ 1 สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C (รูปที่ 3ก) มีโลหะแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่บนวัสดุรองรับคาร์บอน โดยมีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะแพลเลเดียม (Pd) ในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 11.1 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CeO_x/C (รูปที่ 3ข) และ Pd-CeO_x/C-200°C (รูปที่ 3ค) จากตารางที่ 1 สามารถยืนยันได้ว่ามีโลหะแพลเลเดียมและสารประกอบซีเรียมออกไซด์กระจายตัวอยู่บนวัสดุรองรับคาร์บอนจริง โดยมีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะแพลเลเดียมและสารประกอบซีเรียมออกไซด์ (Pd:Ce) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CeO_x/C และ Pd-CeO_x/C-200°C เท่ากับ 3.08 : 3.98 และ 1.16 : 0.54 ตามลำดับ โดยจากผลการวิเคราะห์ข้างต้นแสดงให้เห็นการกระจายตัวของโลหะบนวัสดุรองรับคาร์บอนที่ไม่ค่อยดีนัก และการดูดซับอนุภาคโลหะลงบนวัสดุรองรับคาร์บอนขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยกว่าความต้องการในข้างต้น

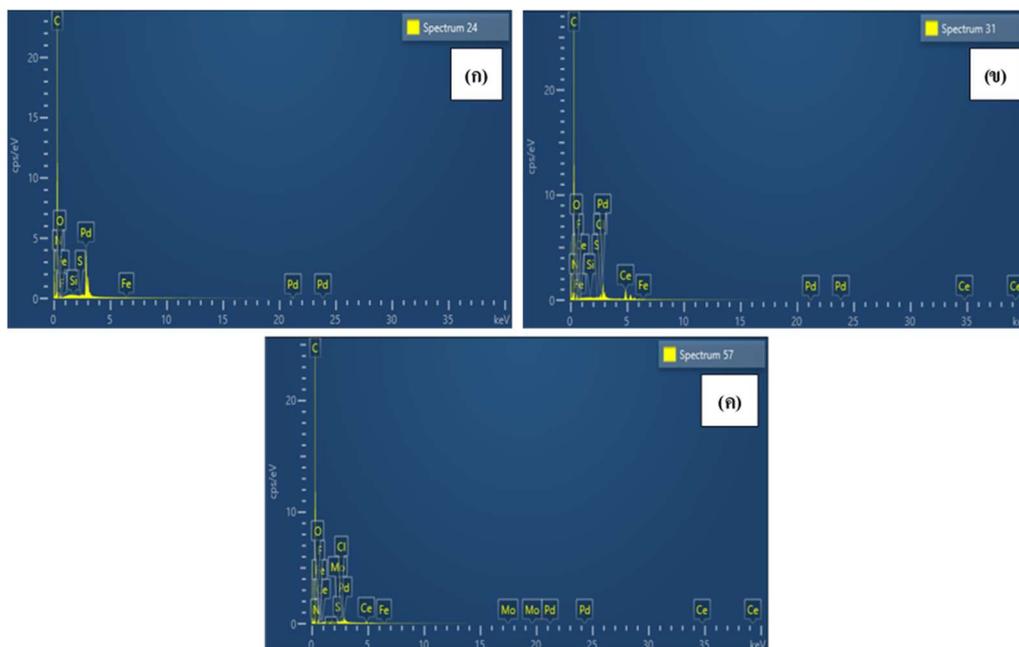
ตารางที่ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า Pd/C Pd-CeO_x/C และ Pd-CeO_x/C-200°C

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนัก (Pd : Ce : C)	ร้อยละโดยอะตอม (Pd : Ce : C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	ECSA (m ² .g ⁻¹)
Pd/C	11.1 : 0.00 : 77.82	1.43 : 0.00 : 89.07	78.54	4.06
Pd-CeO _x /C	3.08 : 3.98 : 78.85	0.39 : 0.38 : 87.69	91.09	4.13
Pd-CeO _x /C-200°C	1.16 : 0.54 : 84.03	0.14 : 0.05 : 88.72	175.53	4.21

* หมายเหตุ ค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าของแพลเลเดียม เท่ากับ 420 μC.cm⁻² (Li et al., 2016)



รูปที่ 2 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C (ก), ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CeO_x/C (ข) และตัวเร่งปฏิกิริยา PdCeO_x/C-200°C (ค)



รูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C (ก), Pd-CeO_x/C (ข) และ Pd-CeO_x/C-200°C (ค) ด้วยเทคนิค EDX

ลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า Pd-CeO_x/C ต่อลักษณะทางเคมีไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงไซลิทอลในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดในสารละลายที่มีสถานะแตกต่างกันด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทม-

เมตรี แสดงดังรูปที่ 4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C และ Pd-CeO_x/C-200°C ในสารละลายอัลคาไลน์ (0.1 M KOH) (ก) พบว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดในสารละลายอัลคาไลน์ (0.1 M KOH) ปรากฏตำแหน่งการรีดักชันของแพลเลเดียม (II) ออกไซด์ ดังสมการที่ 2 อย่างชัดเจนในกรณีที่ทำให้การสแกนย้อนกลับที่ช่วงความต่างศักย์มีค่า -0.25 ถึง -0.75 V vs. Ag/AgCl พบว่า

ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นจากอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงสุดที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -4.799 V โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C และPd-CeO_x/C-200°C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด เท่ากับ -5.004 -2.133 และ -3.294 mA.cm⁻² ตามลำดับ



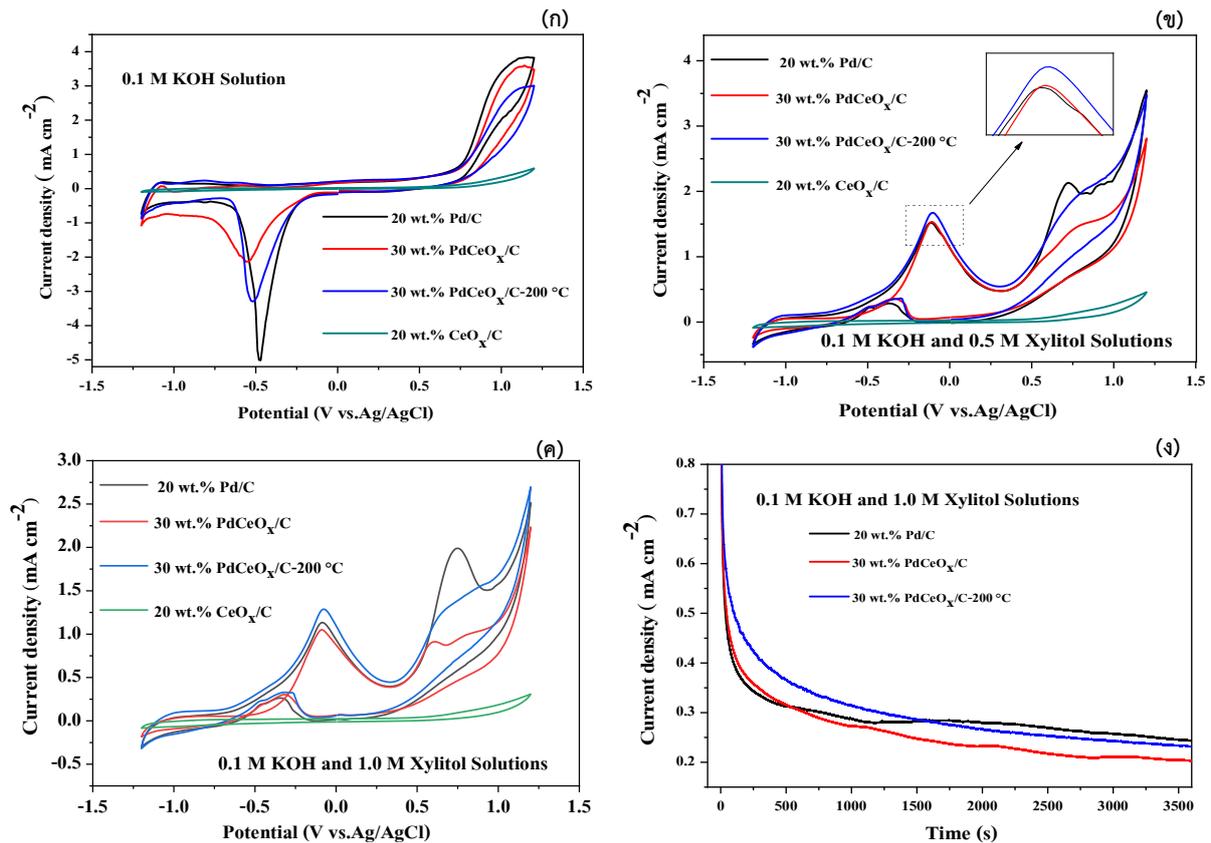
ส่วนไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายไซลิทอล-อัลคาไลน์ (0.5 M Xylitol, 0.1 M KOH) (ข) และสารละลายไซลิทอลอัลคาไลน์ (1.0 M Xylitol, 0.1 M KOH) (ค) มีการปรากฏตำแหน่งการออกซิเดชัน 2 ตำแหน่งที่ลักษณะคล้ายคลึงกัน คือ ในกรณีที่ทำการสแกนไปข้างหน้าในช่วงความต่างศักย์มีค่า -0.5 ถึง 0.25 V vs. Ag/AgCl ปรากฏตำแหน่งการออกซิเดชันจากดูดซับไซลิทอลบนโลหะ ดังสมการที่ 3 (ประภาพรรณ และคณะ, 2559) และกรณีที่ทำการสแกนย้อนกลับในช่วงความต่างศักย์มีค่า -0.25 ถึง -0.75 V vs. Ag/AgCl ปรากฏตำแหน่งการรีออกซิเดชันมีสาเหตุมาจากการลดลงของแพลเลเดียม (II) ออกไซด์ ดังสมการที่ 2



พบว่าในสารละลายไซลิทอลอัลคาไลน์ (0.5 M Xylitol, 0.1 M KOH) กรณีที่ทำการสแกนไปข้างหน้า (Forward Scan) ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นมีค่าสูงสุดที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.099 V โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C และPd-CeO_x/C-200°C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเท่ากับ 1.517 1.535 และ 1.672 mA.cm⁻² ตามลำดับ และกรณีที่ทำการสแกนย้อนกลับ (Backward Scan) มีค่าสูงสุดที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.299 V โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C และPd-CeO_x/C-200°C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด เท่ากับ 0.285 0.358 และ 0.364 mA.cm⁻² ตามลำดับ และในสารละลายไซลิทอลอัลคาไลน์ (1.0 M Xylitol, 0.1 M KOH) กรณีที่ทำการสแกนไปข้างหน้าปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นมีค่าสูงสุดที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.0799 V โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C และPd-CeO_x/C-200°C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด เท่ากับ 1.132 1.050 และ 1.287 mA.cm⁻² ตามลำดับ และกรณีที่ทำการสแกนย้อนกลับ (Backward Scan) มีค่าสูงสุดที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.309 V โดยตัวเร่ง

ปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C และPd-CeO_x/C-200°C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเท่ากับ 0.262 0.303 และ 0.329 mA.cm⁻² ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CeO_x/C-200°C ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มสารประกอบซีเรียมออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนช่วยให้เกิดอันตรกิริยาที่ดี อีกทั้งการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงนั้นอาจส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา และบ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-CeO_x/C-200°C มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาอเล็กโทรออกซิเดชันของไซลิทอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd-CeO_x/C ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนหน้า และจากผลการทดลองศึกษาในสารละลายไซลิทอลอัลคาไลน์ (0.5 M Xylitol, 0.1 M KOH) ให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดมากกว่าการทดลองในสารละลายไซลิทอลอัลคาไลน์ (1.0 M Xylitol, 0.1 M KOH) ทั้งนี้อาจเพราะความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของไซลิทอลส่งผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่สูงบริเวณพื้นผิวอเล็กโทรดโดยจะขัดขวางต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มเติม เป็นเหตุให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดมีค่าลดลง

การวิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี (Chronoamperometry) กำหนดให้มีการทดสอบที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 50 mV vs. Ag/AgCl เป็นเวลา 3,600 วินาที แสดงดังรูปที่ 4ง โครโนแอมเพอโรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C และPd-CeO_x/C-200°C ในสารละลายไซลิทอล-อัลคาไลน์ (1.0 M Xylitol, 0.1 M KOH) จะเห็นได้ว่าในช่วงเริ่มต้นค่าความหนาแน่นกระแสได้ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นขณะเกิดปฏิกิริยาอเล็กโทรออกซิเดชันของไซลิทอล ซึ่งสารดังกล่าวอาจส่งผลกระทบต่อพื้นที่การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อหลังจากเวลา 500 วินาที ค่าความหนาแน่นกระแสจะลดลงและเข้าสู่สถานะคงตัวเทียม (Pseudo-steady State) เมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสสุดท้าย (final current density) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C มีความเสถียรมากกว่า Pd-CeO_x/C-200°C และ Pd-CeO_x/C โดยมีค่าความหนาแน่นกระแสสุดท้ายเท่ากับ 0.244 0.232 และ 0.203 mA.cm⁻² ตามลำดับ



รูปที่ 4 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C Pd-CeO_x/C Pd-CeO_x/C-200°C และ CeO_x/C ในสารละลายอัลคาไลน์ (0.1 M KOH) (ก), สารละลายไซลิทอลอัลคาไลน์ (0.5 M Xylitol, 0.1 M KOH (ข)) (1.0 M Xylitol, 0.1 M KOH (ค)) และ โครโนแอมเพอโรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า Pd/C Pd-CeO_x/C และ Pd-CeO_x/C-200°C ในสารละลายไซลิทอลอัลคาไลน์ (1.0 M Xylitol, 0.1 M KOH) ทดสอบที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 50 mV vs. Ag/AgCl เป็นเวลา 3,600 วินาที (ง)

สรุปผลการผลการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า Pd-CeO_x/C โดยใช้สารละลายเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีลักษณะการกระจายตัวของโลหะผสมบนวัสดุรองรับคาร์บอนที่ไม่ดีนัก โดยจากค่าร้อยละโดยน้ำหนักแสดงให้เห็นถึงการดูดซับอนุภาคโลหะผสมลงบนวัสดุรองรับคาร์บอนในขณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยกว่าความต้องการอย่างมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลเลเดียม-ซีเรียมออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอนซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C จะมีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด

สำหรับการศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าต่อลักษณะทางเคมีไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงไซลิทอลในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลเลเดียมซีเรียมออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอนซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ของไซลิทอลในสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) ที่อัตราส่วนความเข้มข้นสารละลายไซลิทอล 0.5 M ต่อสารละลายอัลคาไลน์ (KOH) 0.1 M สูงที่สุด อีกทั้งการศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี พบว่าผลการทดลองความเสถียรตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลเลเดียม-ซีเรียมออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอนที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C มีค่าความหนาแน่นกระแสสุดท้ายมีค่าไม่แตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลเลเดียมและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมซีเรียมออกไซด์บนวัสดุรองรับคาร์บอนที่ไม่ผ่านการแคลไซน์มากนัก

กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินการวิจัยในครั้งนี้ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ ที่สนับสนุนงบประมาณทุนวิจัยสำหรับนิสิต ปีงบประมาณ 2562 และอนุเคราะห์สถานที่ในการปฏิบัติงานวิจัย ขอขอบพระคุณ

สถาบันวิจัย และพัฒนา (ศูนย์เครื่องมือกลาง) มหาวิทยาลัยทักษิณ ที่ได้เอื้อเพื่อเครื่องมือวิเคราะห์สำหรับโครงการวิจัยในครั้งนี้นั้นสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพ กองอุตสาหกรรมอ้อย น้ำตาลทราย และอุตสาหกรรมต่อเนื่อง. (2561). ซิลลิทอล (Xylitol) สารให้ความหวานจากอุตสาหกรรมชีวภาพ. สำนักงานคณะกรรมการอ้อยและน้ำตาลทราย กระทรวงอุตสาหกรรม, แหล่งข้อมูล : <http://www.ocsb.go.th/upload/bioindustry/fileupload/10226-1864.pdf>. ค้นเมื่อ วันที่ 5 กุมภาพันธ์ 2562

ประภาพรพรรณ ไลวรรัตน์ อภิชัย เทอดเทียนวงษ์ และสุภาภรณ์ เทิดเทียนวงษ์. (2559). อิทธิพลของประเภทคาร์บอนและเวลาการดูดซับโลหะต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C สำหรับปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของเอทานอลในต่าง. ใน: การประชุมทางวิชาการ ครั้งที่ 54. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. กรุงเทพมหานคร. 463-470.

วิรุฬห์ ตรงชวนกิจ. (2551). ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมแพลเลเดียม-โคบอลต์เตรียมโดยกระบวนการร่วมของการทำให้ชุ่มกับการล่อผลึกสำหรับการรีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพมหานคร: 108 หน้า

สิริพงศ์ ลิ้มพัฒน์. (2555). ผลของตัวรองรับต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าฐานแพลเลเดียม สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพมหานคร: 101 หน้า

สุกาญจนา เลขพัฒน์ และสมบัติ ทิมทรัพย์. (2556). “เซลล์เชื้อเพลิง” แหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต. วารสารวิชาการมหาวิทยาลัยอีสเทิร์นเอเชีย ฉบับวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 7(1): 1-10.

Chaiburi, C. and Hacker, V. (2017). Catalytic activity of various platinum loading in acid electrolyte at 303 K. Energy Procedia 138: 229-234.

Antolini, E. and Gonzalez, E. R., (2010). Alkaline direct alcohol fuel cells. Journal of Power Sources 195: 3431-3450.

Wang, F., Yu, H., Tian, Z., Xue, H. and Feng, L. (2018). Active sites contribution from nanostructured interface of palladium and cerium oxide with enhanced catalytic performance for alcohols oxidation in alkaline solution. Journal of Energy Chemistry 27(2): 395-403.

Xu, H., Wang, A. L., Tong, Y. and Li, G. R. (2016). Enhanced Catalytic Activity and Stability of Pt/CeO₂/PANI Hybrid Hollow Nanorod Arrays for Methanol Electrooxidation. ACS Catalysis 6(8): 5198-5206.

Tan, Q., Du, C., Sun, Y., Yina, G. and Gao, Y. (2013). Pd-around-CeO_{2-x} hybrid nano-structure catalyst: three-phase-transfer synthesis, electrocatalytic properties and dual promoting mechanism. Journal of Materials Chemistry A 2: 1429-1435.

Tan, Q., Zhu, H., Guo, S., Chen, Y., Jiang, T., Shu, C., Chong, S., Hultman, B., Liu, Y. and Wu, G. (2017). Quasi-zero-dimensional cobalt-doped CeO₂ dots on Pd catalysts for alcohol electro-oxidation with enhanced poisoning-tolerance. Nanoscale 9: 12565-12572.

Tan, Q., Shu, C., Abbott, J., Zhao, Q., Liu, L., Qu, T., Chen, Y., Zhu, H., Liu, Y. and Wu, G. (2019). Highly Dispersed Pd-CeO₂ Nano-particles Supported on N-Doped Core-Shell Structured Mesoporous Carbon for Methanol Oxidation in Alkaline Media. ACS Catalysis 9(7): 6362-6371.

Li, Y., Wang, Y., Mao, H. and Li, Q. (2016). Synthesis of Carbon Supported Pd-Sn Catalysts by Ethylene Glycol Method for Ethanol Electrooxidation. International Journal of Electrochemical Science 11: 7011-7019.

