

| | |
|-----------------|---|
| Thesis Title | Improvement of Anodic Pt-based Electrocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cells |
| Thesis Credits | 36 |
| Candidate | Ms. Jarupuk Thepkaew |
| Thesis Advisors | Assoc. Prof. Dr.Supaporn Therdthianwong Assoc. Prof. Dr.Apichai Therdthianwong |
| Program | Doctor of Engineering |
| Field of Study | Chemical Engineering |
| Department | Chemical Engineering |
| Faculty | Engineering |
| B.E. | 2554 |

Abstract

This research aims at enhancing catalytic activity of anodic Pt-based catalysts towards ethanol oxidation reaction and also direct ethanol fuel cells. Three parts of the study, including treatment of carbon support, activity of carbon-supported catalysts and activity of unsupported catalysts, were carried out. Firstly, Vulcan XC-72R carbon was pretreated using acid and thermal activation approaches, and the carbons obtained were then used as supports for PtSn/C catalysts synthesized by a successive reduction method. The results showed that pretreatment by HNO₃ produced various oxygenated functional groups on the support surface and increased its acidic property. The strong acidity of the acid-treated support led to an unfavorable condition for the Pt reduction reaction and resulted in low Pt content but high Sn:Pt ratio in the PtSn/C catalyst. On the other hand, thermal activation increased the base functional groups on the support surface, which enhanced reduction of Pt precursor, and consequently provided an average metal particle size of 2.2 nm which is smaller than that of acid treatment. The results from cyclic voltammetry, chronoamperometry and cell performance testing confirmed that the catalytic activity for ethanol oxidation and the performance in the direct ethanol fuel cell fabricated from the heat-treated carbon-supported PtSn catalyst were superior to those of the fresh PtSn/C catalyst and the acid-treated carbon-supported PtSn catalyst. Even comparing to commercial Pt/C and Pt₃Sn₁/C electrodes, the heat-treated carbon-supported PtSn electrode yielded better fuel cell performance. Moreover, the oxidation of ethanol was enhanced by the consecutive deposition of Pt precursor on the heat-treated carbon-supported tin oxides, due to the combination effects between high metal content and well dispersion of metal on the supports.

For unsupported catalyst study, mesoporous Pt and PtSn nanoparticles were prepared through liquid crystalline templating technique. The result disclosed that the average crystallite size of the prepared Pt and PtSn samples was around 4.3 nm with high electrochemical active surface area of 41 m².g⁻¹ and 51 m².g⁻¹, respectively. From cyclic voltammetry data, it was found that addition of 9 at.% Sn in the PtSn sample promoted ethanol oxidation at low potential of 0.2 V vs. RHE and yielded higher electrical current than the pure Pt. Moreover, introducing Ru and Os as a third metal into the PtSn sample led to a decrease in their particle sizes, but not increase in their active surface areas because more tin oxides contained in those ternary catalysts acted as a separator and partially covered the active sites. Investigation on ethanol oxidation activity of the

catalysts showed that both ternary catalysts gave the lower onset potentials and the larger currents than PtSn did. However, the higher activity for ethanol oxidation was found in PtSnOs since more oxophilic Os catalyzed the oxidation of CO. Furthermore, the role of Ru and Sn on activity of mesoporous PtRu and PtRuSn for ethanol oxidation was investigated. From x-ray diffraction analysis, the degree of Ru alloyed in PtRu and PtRuSn samples was 31% and 22%, respectively, implying that the unalloyed Ru oxide was favorably formed as Sn was incorporated into the PtRu. The results from chronoamperometry revealed that the long-term poisoning rate of PtRu catalyst was higher than that of PtRuSn catalyst at low potentials (≤ 0.4 V vs. RHE) but not at high potentials (≥ 0.5 V vs. RHE). As a result, Ru and Sn showed different promotion effects for ethanol oxidation. Sn would promote dissociative adsorption of ethanol molecules while the role of Ru was to activate water molecules. The combination of the promoting roles of Ru and Sn was, therefore, contributed to the improvement of the overall ethanol oxidation in PtRuSn catalyst.

Keywords : Direct Ethanol Fuel Cells / PtSn/C / Ethanol Oxidation Reaction /
Mesoporous Catalyst / Liquid Crystalline Templating Technique

| | |
|-------------------|--|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานทางฟิ่งแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเอทานอลโดยตรง |
| หน่วยกิต | 36 |
| ผู้เขียน | นางสาวจารุพัทธ์ เทพแก้ว |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | รศ.ดร. สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ รศ.ดร. อภิชัย เทอดเทียนวงษ์ |
| หลักสูตร | วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี |
| ภาควิชา | วิศวกรรมเคมี |
| คณะ | วิศวกรรมศาสตร์ |
| พ.ศ. | 2554 |

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีความมุ่งหมายที่จะปรับปรุงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมเป็นตัวเร่ง-ปฏิกิริยาพื้นฐานทางฟิ่งแอโนดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลและเซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเอทานอลโดยตรง ซึ่งแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วน คือ การปรับสภาพคาร์บอน ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับและไม่มีตัวรองรับ โดยงานวิจัยเริ่มต้นจากการศึกษาการปรับสภาพคาร์บอน (Vulcan XC-72R) ด้วยวิธีการกระตุ้นด้วยกรดและวิธีใช้ความร้อน คาร์บอนที่ปรับสภาพแล้วถูกนำไปใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีรีดักชันแบบต่อเนื่อง จากผลการทดลองพบว่า การปรับสภาพคาร์บอน โดยกรดไนตริก ได้สร้างหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลายชนิดและเพิ่มความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน ความเป็นกรดที่แรงของตัวรองรับนี้ไม่เหมาะสมสำหรับการเกิดรีดักชันของแพลทินัม ทำให้ปริมาณของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นน้อย แต่อัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมมีค่าสูง ในทางตรงกันข้ามการกระตุ้นโดยความร้อน ได้เพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบสบนพื้นผิวของตัวรองรับซึ่งช่วยเพิ่มการเกิดรีดักชันของแพลทินัม และส่งผลให้อนุภาคเฉลี่ยของโลหะมีขนาดเท่ากับ 2.2 นาโนเมตร ซึ่งเล็กกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการปรับสภาพคาร์บอนโดยใช้กรด และผลการทดลองจากไซคลิก-โวลแทมเมทรี โครโนแอมเพอโรเมทรี และการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงยืนยันว่าตัวเร่ง-ปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุกบนตัวรองรับที่ปรับสภาพโดยความร้อนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ของเอทานอลและให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเอทานอลโดยตรงที่สูงกว่าตัวรองรับที่ไม่ปรับสภาพและที่ปรับสภาพโดยใช้กรด ทั้งยังให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่สูงกว่าขั้วอิเล็กโทรดที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือแพลทินัมบนคาร์บอนและแพลทินัม-ดีบุกบนคาร์บอน นอกจากนี้ยังพบอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก ที่เตรียม โดยการสังเคราะห์ดีบุกออกไซด์บนตัวรองรับที่ปรับสภาพโดยความร้อนก่อนที่จะเกิดการพอกพูนของแพลทินัมต่อเนื่องตามลำดับนั้น ช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ซึ่งเป็นผลจากการมีปริมาณโลหะที่สูงและการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่ดี

สำหรับการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับนั้น ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความพรุนตัวระดับกลางขึ้นโดยใช้เทคนิค liquid crystalline templating โดยเริ่มต้นจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์และแพลทินัม-ดีบุก ซึ่งพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีค่าเท่ากับ 4.3 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวทางปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่สูง คือ 41 ตารางเมตรต่อกรัม และ 51 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ผลจากไอซอลิกโวลเทมเมทรีแสดงให้เห็นว่าการเติมดีบุก 9 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอมในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก ทำให้เกิดการออกซิเดชันของเอทานอลที่ความต่างศักย์ต่ำ คือ 0.2 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนผันกลับได้ และให้กระแสไฟฟ้าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบริสุทธิ์ นอกจากนี้จากการศึกษาการเติมโลหะตัวที่สามในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุกพบว่า การใส่รูทีเนียมและออสเมียมทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก-รูทีเนียมและแพลทินัม-ดีบุก-ออสเมียมลดลง แต่ไม่เพิ่มพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยา เนื่องจากดีบุกออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวกั้นในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้น และอาจปกคลุมจุดว่างไวบบางส่วน จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดออกซิเดชันของเอทานอลพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะสามชนิดให้ค่าความต่างศักย์เริ่มต้นของการเกิดออกซิเดชันของเอทานอลที่ต่ำกว่า และค่ากระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะสองชนิด และแพลทินัม-ดีบุก-ออสเมียมมีความว่องไวต่อการเกิดออกซิเดชันของเอทานอลสูงกว่าแพลทินัม-ดีบุก-รูทีเนียม เนื่องจากออสเมียมสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของออกไซด์ได้ง่ายกว่ารูทีเนียม ซึ่งจะส่งเสริมการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ และจากการศึกษาหน้าที่ยของรูทีเนียมและดีบุกต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมและแพลทินัม-ดีบุก-รูทีเนียมสำหรับการเกิดออกซิเดชันของเอทานอลพบว่าแพลทินัม-รูทีเนียมและแพลทินัม-ดีบุก-รูทีเนียมมีดีกรีการเกิดรูทีเนียมผสมเท่ากับ 31 เปอร์เซ็นต์ และ 22 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเกิดเป็นรูทีเนียมที่อยู่ในรูปออกไซด์และไม่ได้เกิดเป็นโลหะผสมนี้จะเพิ่มมากขึ้นในกรณีที่มีการเติมดีบุกเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียม และผลจากโครโนแอมเพอโรเมทรีพบว่าแพลทินัม-รูทีเนียมมีอัตราความเป็นพิษระยะยาวสูงกว่าแพลทินัม-ดีบุก-รูทีเนียม ที่ความต่างศักย์น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.4 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนผันกลับได้ แต่ที่ความต่างศักย์มากกว่าหรือเท่ากับ 0.5 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนผันกลับได้ แพลทินัม-

รูทีเนียมกลับมีอัตราความเป็นพิษระยะยาวต่ำกว่าแพลทินัม-ดีบุก-รูทีเนียม ซึ่งแสดงว่ารูทีเนียมและดีบุกทำหน้าที่ในการเกิดออกซิเดชันของเอทานอลที่แตกต่างกัน โดยดีบุกจะส่งเสริมการดูดซับแบบแตกตัวของโมเลกุลเอทานอล ขณะที่หน้าที่ของรูทีเนียมคือการกระตุ้นโมเลกุลน้ำ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการผสมกันของหน้าที่ที่เสริมกันของรูทีเนียมและดีบุกนำไปสู่การปรับปรุงการเกิดออกซิเดชันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก-รูทีเนียม

คำสำคัญ : เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเอทานอลโดยตรง / แพลทินัม-ดีบุกบนคาร์บอน / ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล / ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความพรุนตัวระดับกลาง / เทคนิค Liquid Crystalline Templating