



ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแคโทดระหว่าง Ag/C กับ AgMnxOy/C สำหรับ เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน

Efficiency of Cathode Catalyst Between Ag/C and AgMnxOy/C for Glucose Membraneless Alkaline Fuel Cell

จักรพงษ์ ไชยบุรี* กันทรกร สุวรรณรักษา และ สิตานันท์ บุญยอด

Chakrapong Chaiburi*, Kantrakorn Suwanraksa and Sitanan Bunyord

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตพัทลุง อ.ป่าพะยอม จ.พัทลุง 93210

Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University, Phatthalung campus, Phatthalung, 93210, THAILAND

*Corresponding author e-mail: chakrapong@tsu.ac.th

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article history:	This research aims to analyse and develop catalysts for use
Received: September 20, 2022	in membraneless alkaline glucose solution fuel cells. Glucose solution
Revised: November 14, 2022	is a polyalcohol group. Glucose solution can be developed for use in
Accepted: November 16, 2022	oxidation reactions. The advantage of glucose solution is that it is a
Available online: December xx, 2022	form of renewable energy, contributing to its suitability for
DOI: xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx	alkaline fuel cells. Catalysts for cathode electrodes for use in
Keywords: alkaline fuel cells,	membraneless glucose solution fuel cells are studied in this
glucose, reduction reaction,	research. The AgMnxOy/C catalyst is resistant to the oxidation of
cathode electrode, fuel cell	glucose solution. After doping with glucose solution fuel, it is
	possible to test the electricity generation efficiency of alkaline fuel
	cells using glucose solution fuel at a concentration of 0.1 M. For the
	anode electrode, the catalytic performance of PdNi/C was further
	improved by synthesising Ni with Pd in a 1:1 atomic ratio. The
	experimental results involve a direct glucose membraneless
	alkaline fuel cell (DGMAFC). Using the PdNi/C anode and the
	AgMnxOy/C cathode showed a higher power density of about 77.30
	% than using the PdNi/C anode and the Ag/C cathode. Therefore,

selection of glucose solution can be developed for renewable energy to increase energy. It is then necessary to study physical characteristics such as the alloy ratio and to study the electro-oxidation-reduction reactions of catalysts using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and cyclic voltammetry (CV).

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ สารละลายกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน โดยเชื้อเพลิงสารละลายกลูโคสเป็นกลุ่มโพลีแอลกอฮอล์ สารละลายกลูโคสสามารถพัฒนาเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยข้อดีของสารละลายกลูโคสคือ เป็นพลังงานทดแทนที่หมุนเวียนได้ ซึ่งเป็นเหตุผลที่ทำให้สารละลายกลูโคสเหมาะสมสำหรับการพัฒนาเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแคโทดเพื่อนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงสารละลายกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่านในงานวิจัยนี้ คือตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_y/C ซึ่งสามารถทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายกลูโคส เนื่องมาจากการเจือด้วยเชื้อเพลิงสารละลายกลูโคส และทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้เชื้อเพลิงสารละลายกลูโคสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ สำหรับขั้วแอโนดของงานวิจัยนี้ จึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C โดยการสังเคราะห์ธาตุ Ni ผสมกับธาตุ Pd ในอัตราส่วน Atomic ratio 1:1 จากผลการทดลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ป้อนกลูโคสโดยตรงแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน (A Direct Glucose Membraneless Alkaline Fuel Cells (DGMAFC)) การเปรียบเทียบระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_y/C เป็นขั้วแคโทดแสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C เป็นขั้วแคโทด ร้อยละ 77.30 ดังนั้นการเลือกใช้

สารละลายกลูโคสซึ่งเป็นวัตถุดิบสามารถพัฒนาเป็นพลังงานทดแทนที่หมุนเวียนได้มาทำให้เกิดประโยชน์ในด้านพลังงาน โดยทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพ อัตราส่วนของโลหะผสม และการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) และ Cyclic Voltammetry (CV)

คำสำคัญ: เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ กลูโคส ปฏิกิริยารีดักชัน ขั้วแคโทด เซลล์เชื้อเพลิง

บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์แบบไม่มีเยื่อเลือกผ่านจากน้ำตาลกลูโคส (Glucose Membraneless Alkaline Fuel Cell) ได้พัฒนารูปแบบการป้อนเชื้อเพลิงน้ำตาลกลูโคสต่อเนื่อง ซึ่งเป็นการป้อนเชื้อเพลิงของเหลวโดยตรง (Direct Liquid Fuel Cell) จากการพัฒนาแบบเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวซึ่งไม่มีการใช้เยื่อเลือกผ่านส่งผลให้ราคาค้นทุนในการผลิตต่ำลง รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยไม่ได้ใช้โลหะพลาตินัม (Pt) ซึ่งมีราคาสูง โดยรวมราคาในการผลิตถูกลง แต่ในทางกลับกันการออกแบบดังกล่าวส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วแคโทดมีการสัมผัสสารเชื้อเพลิง การสัมผัสสารเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจส่งผลให้ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen Reduction Reaction, ORR) เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ [1] ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย ดังนั้นเพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทนทานต่อ

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อให้เหมาะสมต่อการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าว

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแคโทดในช่วงเริ่มต้น นักวิจัยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะพลาทินัม (Pt) [2] แต่เนื่องจากโลหะดังกล่าวมีราคาค่อนข้างสูง เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าว การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแคโทดที่ประกอบด้วยโลหะชนิดอื่น อาทิ Au/Ni-foam [3] Ag/Ni-foam [4] และ $\text{MoO}_2/\beta\text{-MnO}_2$ composite [5] ตัวเร่งปฏิกิริยา Mn_xO_y เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงปฏิกิริยา Oxygen reduction reaction (ORR) มีแนวโน้มที่ดี ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อัลคาไลน์ ซึ่งเมกานีสเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและต้นทุนต่ำ [6] ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Mn_xO_y แสดงปฏิกิริยา Oxygen reduction reaction (ORR) ขึ้นอยู่กับ Valence state ลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา และลักษณะของผลึก [6-8] Calegaro และคณะ [9] แสดงให้เห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง Mn_xO_y บนคาร์บอนสามารถให้ 4-electron pathway ซึ่งทางผู้วิจัย Calegaro และคณะ จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Mn_xO_y ประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น

ดังนั้นบทความวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าโลหะผสมซิลเวอร์-เมกานีสบนวัสดุรองรับคาร์บอน ($\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$) สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแคโทด เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Mn_xO_y ร่วมกับธาตุ Ag จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าดังข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้น โดยวิเคราะห์ลักษณะเชิงเคมีไฟฟ้าเบื้องต้นด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) วิเคราะห์ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด พร้อมทั้งวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบบริเวณพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนด

การเตรียม 20 wt.% PdNi/C

การเตรียม 20 wt.% PdNi/C ปริมาณ 1 กรัม

โดยนำผงคาร์บอนวอลล์แคนปริมาณ 0.8 กรัม สารประกอบแพลเลเดียม (II) คลอไรด์ (คำนวณเฉพาะธาตุแพลเลเดียม) ปริมาณ 0.1 กรัม และสารประกอบนิกเกิล(II)คลอไรด์ (คำนวณเฉพาะธาตุนิกเกิล) ปริมาณ 0.1 กรัม ผสมลงในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นกวนสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปรับค่าพีเอช (pH) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 โมลาร์ ให้มีค่า pH ประมาณ 11 เติมสารประกอบโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) กวนสารต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เมื่อครบกำหนดกรองสารที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น 2-3 รอบ นำไปอบแห้งในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแคโทด

1. การเตรียม 20 wt.% $\text{AgMn}_x\text{O}_y/\text{C}$

เตรียมสารละลาย 1 M AgNO_3 ปริมาตร 10 มิลลิลิตร และ สารละลาย 1 M KMnO_4 10 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันภายใต้การกวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้น หยด 65% HNO_3 จนสารละลายมี pH เป็นกรด เมื่อสารละลายเป็นกรดแล้วนำมาลดอุณหภูมิในอ่างน้ำแข็ง ให้ได้อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส สารละลายและตะกอนจะมีสีดำ-น้ำเงิน จากนั้นนำมาแยกตะกอนโดยการหมุนเหวี่ยง และนำไปอบแห้งที่ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ชั่งตะกอนของ AgMn_x ที่ได้หลังจากการอบ 0.49 กรัม เติมน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร กวนให้เข้ากัน (ส่วนที่ 1) จากนั้นเตรียม Vulcan XC-72 Carbon ปริมาณ 1.50 กรัม เติมน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร และเติมเอทานอล 3 มิลลิลิตร นำไปอัลตราโซนิก 10-15 นาที (ส่วนที่ 2) จากนั้นนำส่วนที่ 2 เทผสมกับส่วนที่ 1 นำไปอัลตราโซนิก 10-15 นาที จากนั้นนำตะกอนและส่วนผสมที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% AgMnOy/C

2. การเตรียม 20 wt.% Ag/C

การเตรียม 20 wt.% Ag/C ปริมาณ 1 กรัม โดยนำผงคาร์บอนวอลล์แคน ปริมาณ 0.8 กรัม และสารประกอบซิลเวอร์ไนเตรต (คำนวณเฉพาะธาตุ Ag) ปริมาณ 0.2 กรัม ผสมลงในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นกวนสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดปรับค่าพีเอช (pH) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 2 โมลาร์ ให้มีค่าพีเอชประมาณ 11 เติมสารประกอบโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) กวนสารต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เมื่อครบกำหนดกรองสารที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น 2-3 รอบ นำไปอบแห้งในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

การตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, FT-SEM ยี่ห้อ Quanta 450 FEG) ศึกษาลักษณะของพื้นผิว และรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยใช้ตัวอย่างที่แห้งและคงลักษณะรูปร่าง นำตัวอย่างที่แห้งแล้วไปติดบนแท่นวางตัวอย่างโดยใช้วัสดุในการเชื่อมติดตัวอย่างกับแท่นวางตัวอย่าง เช่น Conductive Carbon Paint และ Double Slided Carbon Tape เป็นต้น และศึกษาวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบบริเวณพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX ยี่ห้อ Oxford Instruments X-Max 50)

การเตรียมสารแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst ink)

เตรียมการทดสอบโดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 28 มิลลิกรัม และละลายด้วยสารละลายผสมไอโซโพรพานอล และน้ำปราศจากไอออน อัตราส่วน 7:3 โดยปริมาตร และนำส่วนผสมที่เตรียมไปอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารละลายเข้ากัน

การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode)

โดยตัดผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนอสัณฐาน (Glassy Carbon) ด้วยผงอะลูมินาผสมน้ำปราศจากไอออน จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเช็ดทำความสะอาดด้วยเอทานอล 95 %V/V อีกครั้งหนึ่ง ร่อนเอทานอลระเหยหมดทำการหยดสารละลาย 5 wt% Nafion (บริษัท Sigma-Aldrich) ปริมาตร 1.5 ไมโครลิตร เมื่อสาร Nafion แห้งหมาดหยดสารแขวนลอยตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ไมโครลิตร พักไว้ 24 ชั่วโมง จึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (CV)

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า AgMnOy/C ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในเชื้อเพลิงน้ำตาลกลูโคส และสารละลายแอลคาไลน์ (KOH) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี กำหนดค่าพารามิเตอร์ให้มีช่วงศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 V ถึง 1.2 V อัตราการสแกนหยาบ (Rough Scan Rate) เท่ากับ 50 mV.s^{-1} และอัตราการสแกนละเอียด (Fine Scan Rate) เท่ากับ 10 mV.s^{-1}

การศึกษาเบื้องต้นในสารละลายแอลคาไลน์ (KOH) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 50 มิลลิลิตร จากนั้นทำให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที ใน Glass Cell ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ากับเครื่องโพเทนชิออสเตท (EmStat³) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแผ่นโลหะพลาตินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

การศึกษาในสารละลายน้ำตาลกลูโคสและสารละลายแอลคาไลน์ (KOH) โดยเติมสารละลายน้ำตาลกลูโคสลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ให้มีความเข้มข้น 0.1 ถึง 0.5 โมลาร์ โดยลำดับ ดำเนินการศึกษาเช่นเดียวกับการศึกษาเบื้องต้นในสารละลายแอลคาไลน์

การวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงน้ำตาลกลูโคสแบบแอลคาไลน์การวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงน้ำตาลกลูโคสแบบแอลคาไลน์ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C กับ Ag/C และ PdNi/C กับ AgMn_xO_y/C

ตอนที่ 1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 0.05 กรัม ผสมลงในสารละลายแอมฟิออน ปริมาตร 20 ไมโครลิตร ผสมสารทั้งหมดให้เข้าด้วยวิธีอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที

ตอนที่ 2 ตัดผ้าคาร์บอน ขนาด 2.5 x 3.0 เซนติเมตร นำไปวางทับบนแผ่นโลหะสแตนเลส จากนั้นนำลวดสแตนเลสซึ่งมีช่องว่างสำหรับระบายสารตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาด 2.0 x 2.5 เซนติเมตร วางทับ นำสารตัวเร่งปฏิกิริยาจากตอนที่ 1 ระบายลงบนผ้าคาร์บอนจนหมด แล้วนำไปอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 45 นาที

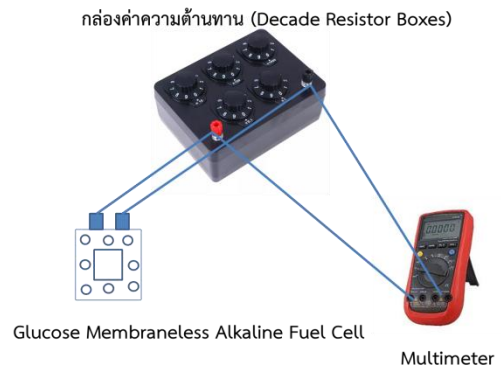
การเตรียมแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า และแผ่นป้อนอากาศ (Air Cathode)

การเตรียมแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าโดยนำกระดาษโครมาโทกราฟีตัดให้มีขนาด 2.5 x 3.0 เซนติเมตร และการเตรียมแผ่นป้อนอากาศ (Air Cathode) นำผ้าคาร์บอนที่มีการเคลือบด้วยสารเทฟลอน (PTFE) ตัดให้มีขนาด 2.5 x 3.0 เซนติเมตร

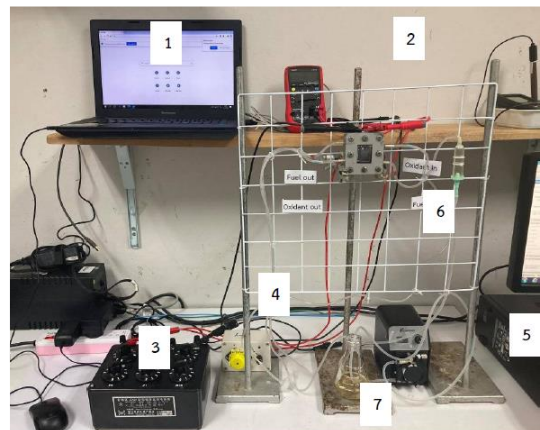
การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์ป้อนเชื้อเพลิงน้ำตาลกลูโคสโดยตรง

เตรียมสารละลายน้ำตาลกลูโคสโดยเจือจางสารละลายน้ำตาลกลูโคสให้มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ จากนั้นป้อนสารละลายเข้าเครื่องเรือนฝั้วขั้วแอโนดด้วยอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที และป้อนอากาศเข้าเครื่องเรือนฝั้วแคโทดด้วยอัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่อนาที ต่อวงจรเข้ากับกล่องค่าความต้านทาน (Decade Resistor Boxes) เพื่อวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 1 โดยปรับค่าความต้านทานจาก 90,000 ถึง 3,000 โอห์ม และจัดอุปกรณ์การทดลองประสิทธิภาพดังรูปที่ 2 โดยที่หมายเลข 1 คือ คอมพิวเตอร์

บันทึกผล, 2 คือ มัลติมิเตอร์อ่านค่าศักย์ไฟฟ้า, 3 คือ กล่องค่าความต้านทาน (Decade resistor boxes), 4 คือ มอเตอร์ปั๊มอากาศ, 5 คือ มอเตอร์ปั๊มสารเชื้อเพลิง, 6 คือ เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์ป้อนเชื้อเพลิงโดยตรงรูปแบบเซลล์เดี่ยว (Fuel Cell TSU 01), 7 คือ ขวดสารละลายเชื้อเพลิง



รูปที่ 1 การต่อวงจรวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2 การวัดประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงสารละลายกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่านร่วมกับ Air Cathode ที่ได้รับการออกแบบ

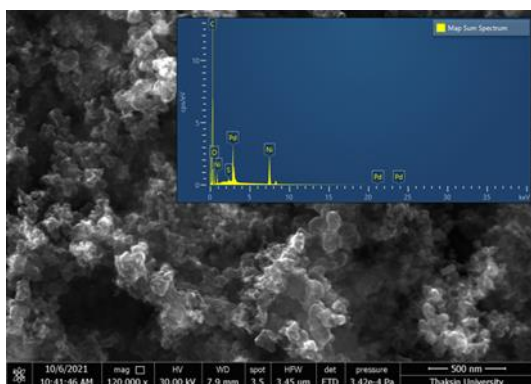
ผลการศึกษาและอภิปรายผล

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่างๆที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

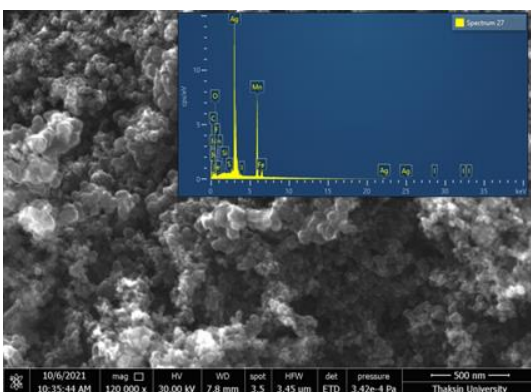
ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope

(SEM) ที่กำลังขยายแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม และจะกันเป็นกลุ่มก้อนอยู่ทั่วพื้นผิวและลักษณะพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละธาตุที่ศึกษาแสดงผลในรูปที่ 3 - 5 และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) พบว่าธาตุที่เป็นสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C มีลักษณะแผ่นหนา เกาะกันหนาแน่นเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน ซึ่งเป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง แสดงดังรูปที่ 3



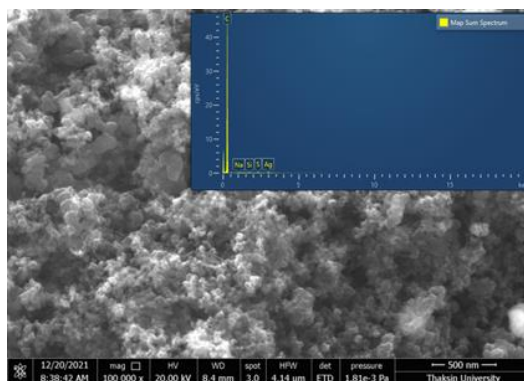
รูปที่ 3 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C และองค์ประกอบของธาตุตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C



รูปที่ 4 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnOy/C และองค์ประกอบของธาตุตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnOy/C

ตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnOy/C มีลักษณะพื้นที่ผิวเป็นทรงกลมขนาดเล็กมาก เกาะกันหนาแน่นเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 4

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C มีลักษณะพื้นที่ผิวเป็นทรงกลมขนาดเล็กมาก เกาะกันหนาแน่นเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C และองค์ประกอบของธาตุตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C

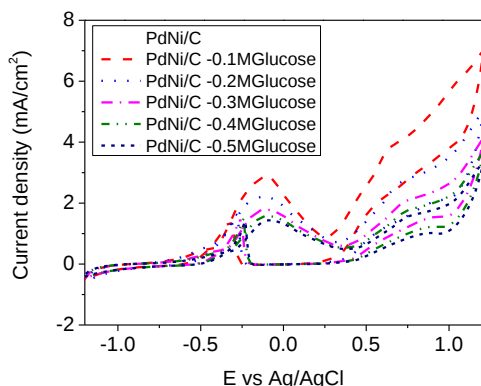
ตารางที่ 1 วิเคราะห์ผลองค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบของธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)
PdNi/C	Pd	5.88
	Ni	6.36
AgMnOy/C	Ag	0.17
	Mn	0.53
Ag/C	O	8.11
	Ag	0.63

จากตารางที่ 1 จากการวิเคราะห์ผลองค์ประกอบของธาตุ ด้วยเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุเฉพาะจุดไม่น้อยกว่า 3 จุด แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย ซึ่งเป็นเทคนิคของเครื่องมือ EDS จึงอาจทำให้ผลการทดลองในเรื่องร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบของธาตุคลาดเคลื่อน ไม่ตรงกับที่ได้ในขั้นเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า
ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV)

1. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวแอนโด



รูปที่ 6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C ในสารละลาย KOH 0.1M และ สารละลายกลูโคสที่มีความเข้มข้น 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 M ที่ scan rate 0.01 V/s บรรยากาศ N₂

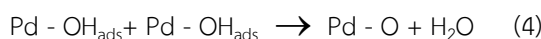
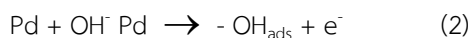
ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C (รูปที่ 6) เมื่อเจือด้วย สารละลายกลูโคสที่มีความเข้มข้น 0.1 M จะแสดง ปฏิกิริยาออกซิเดชันช่วง Potential ที่ -0.35 ถึง 0.19 V และให้ค่า Current Density ที่ 2.87 mA/cm² ที่ Potential -0.099 V ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C ที่ไม่เจือ ด้วยสารละลายกลูโคส จะแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันช่วง Potential ที่ -0.68 ถึง -0.72 V และให้ค่า Current Density ที่ 1.23 mA/cm² ที่ Potential -0.70 V ซึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เมื่อเจือด้วยสารละลายกลูโคสที่ ความเข้มข้น 0.1 M จะแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ค่า Current Density มากกว่าร้อยละ 57.14 เมื่อไม่เจือ ด้วยสารละลายกลูโคส โดยการเติมโลหะ Ni ร่วมกับ โลหะ Pd สามารถช่วยเพิ่มปฏิกิริยาออกซิเดชันของ กลูโคส ซึ่งเป็นสารกลุ่มโพลีแอลกอฮอล์ ซึ่งราคาของ โลหะ Ni มีราคาไม่แพง เมื่อเทียบกับโลหะ Pd จึงมี แนวโน้มในการพัฒนา

จากการศึกษาสมบัติการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Process) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [10] เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิด

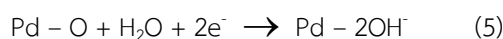
คุณลักษณะทางไฟฟ้าเคมี โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ คุณลักษณะทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรีซึ่ง กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd ที่ข้าวแอนโดในสถานะต่าง ดังกรณีที่ทำการสแกนไป ข้างหน้าที่ช่วงความต่างศักย์ -1.2 ถึง -0.5 V vs Ag/AgCl มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแสดงการดูดซับและดูดซับ ของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ดังแสดงใน รูปที่ 6) ดังสมการที่ (1)



ในช่วงความต่างศักย์ -0.5 ถึง 0.5 V vs Ag/AgCl จะเกิดปรากฏการณ์การดูดซับของไฮดรอกไซด์ ไอออน (OH⁻) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Pd) ดัง สมการที่ (2) ซึ่งเริ่มต้นในช่วงความต่างศักย์ติดลบมากๆ นอกจากนี้ยังมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Pd ดัง สมการที่ (3) และ (4) โดยอาจมีบางส่วนที่เกิดขึ้น ซ้อนทับกับช่วงของการคายไฮโดรเจนที่อยู่บนพื้นผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยา



ที่ความต่างศักย์มากกว่า 0.5 V vs. Ag/AgCl เกิดการสร้างชั้น Pd (II) Oxide บนพื้นผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเป็นขั้นแรกของการเกิดออกไซด์บนพื้นผิวโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ค่าความต่างศักย์เพิ่มสูงขึ้นตัวเร่ง ปฏิกิริยาจะเกิดเป็นโลหะออกไซด์เพิ่มมากขึ้นในสถานะ การสแกนย้อนกลับที่ช่วงความต่างศักย์มีค่าระหว่าง -0.25 ถึง -1.20 V vs Ag/AgCl ปฏิกิริยาการรีดักชันของ Pd (II) Oxide จึงเกิดขึ้นดังสมการที่ (5)

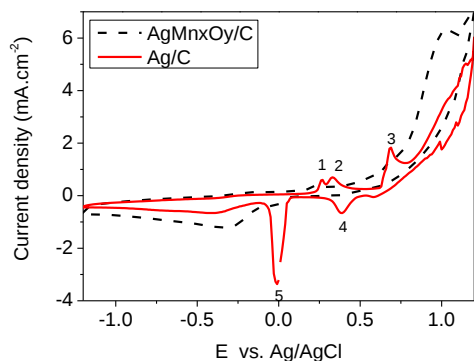


2. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวแคโทด

การศึกษาทำการทดลองในสารละลายแอล คาไลน์ที่มีความเข้มข้น 0.1 M ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อสแกนช่วง

Anodic current ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C (รูปที่ 7) แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ตำแหน่ง ตำแหน่งที่ 1 ช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.17 ถึง 0.25 V เป็นการก่อตัวของ Monolayer AgOH และ Ag(I) [11] ในตำแหน่ง ที่ 2 ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.25 ถึง 0.43 V เกิดปฏิกิริยาการดูดซับอิเล็กตรอนของ AgO^- และเกิดขึ้น Hydrus oxide ชั้นภายใน ส่วนในตำแหน่งที่ 3 ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.57 ถึง 0.76 V เป็นการฟื้นตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag และเกิดขึ้น Oxide ภายนอก เพื่อทำปฏิกิริยาในรอบการสแกนต่อไป [11]

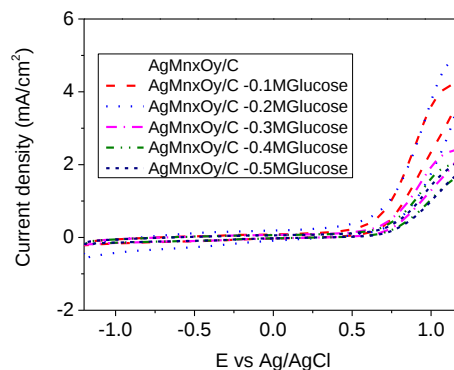
ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C (รูปที่ 7) แสดงปฏิกิริยารีดักชัน (Cathode current) ในตำแหน่งที่ 3 และตำแหน่งที่ 4 แสดงศักย์ไฟฟ้าช่วง 0.30 ถึง 0.56 V และศักย์ไฟฟ้าช่วง -0.10 ถึง 0.05 V ตามลำดับ เกิด Silver oxide ต่อเนื่องมาจากช่วง Anodic current [11] ตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_x/C (รูปที่ 7) เมื่อสแกนช่วง Anodic current ตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_x/C ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.40 ถึง 1.10 V เป็นการฟื้นตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag และเกิดขึ้น Oxide ภายนอก



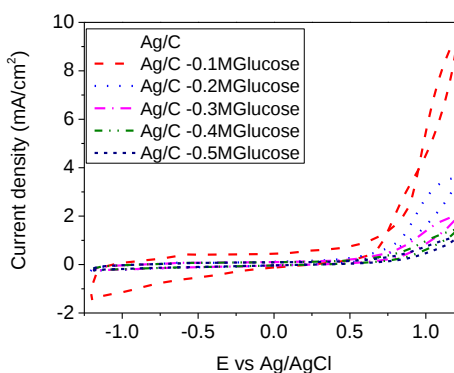
รูปที่ 7 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_x/C และ Ag/C ในสารละลาย KOH 0.1 M ที่ scan rate 0.01 V/s บรรยากาศ N_2

ในส่วนขององค์ประกอบ MnO_x ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_x/C (รูปที่ 7) แสดงปฏิกิริยารีดักชันช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.20 ถึง -0.50 V เป็นการฟื้นตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา MnO_2 เพื่อทำปฏิกิริยาในรอบการสแกนต่อไปดังสมการที่ 8 ซึ่งทับซ้อนกับช่วง -0.50 ถึง

-0.15 V เกิดปฏิกิริยาการดูดซับอิเล็กตรอนของ MnOOHO^- ดังสมการที่ (7)

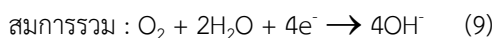
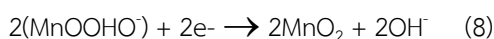
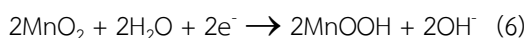


รูปที่ 8 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_x/C ในสารละลาย KOH 0.1 M เจือด้วยสารละลายกลูโคสที่ความเข้มข้น 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 M ที่ scan rate 0.01 V/s บรรยากาศ N_2



รูปที่ 9 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C ในสารละลาย KOH 0.1 M เจือด้วยสารละลายกลูโคสที่ความเข้มข้น 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 M ที่ scan rate 0.01 V/s บรรยากาศ N_2

สมการการเกิดปฏิกิริยาของโลหะแมงกานีสสมการที่ (6-9) [12]



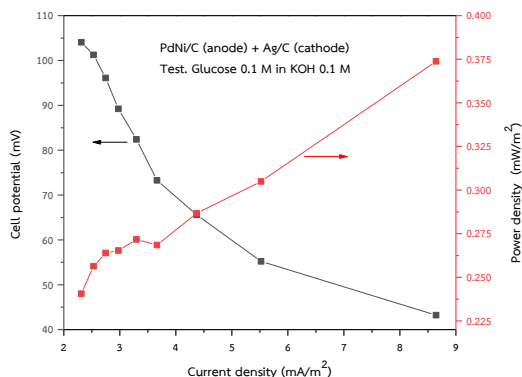
การศึกษาในสารละลายน้ำตาลกลูโคสและสารละลายแอลคาไลน์ (KOH) โดยเติมสารละลายน้ำตาลกลูโคสลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ให้มีความเข้มข้น 0.1 ถึง 0.5 โมลาร์ โดยลำดับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_2/C Ag/C เมื่อเจือด้วยสารละลายกลูโคสที่มีความเข้มข้น 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 M (รูปที่ 8 และ 9) สามารถทนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ซึ่งเป็นคุณสมบัติของขั้วแคโทด ซึ่งต้องการให้เกิดเฉพาะปฏิกิริยารีดักชัน และปฏิกิริยารีดักชันจะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส ดังรูปที่ 8 และ 9 ซึ่งอาจมีการรบกวนของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่นำไฟฟ้าคือสารละลายกลูโคสที่ความเข้มข้นมากกว่า 0.1 M ซึ่งอาจขัดขวางการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ ส่งผลให้แสดงค่าปฏิกิริยารีดักชันลดลง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_2/C และ Ag/C (ดังรูปที่ 8 และ 9) เมื่อเจือด้วยสารละลายกลูโคสที่ความเข้มข้น 0.1 M ยังคงแสดงปฏิกิริยาปฏิกิริยารีดักชัน จึงทำให้พอสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_2/C และ Ag/C สามารถนำไปใช้ในขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารละลายกลูโคสเป็นเชื้อเพลิงในสารละลายอัลคาไลน์ได้ และมีความสามารถในการทนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อเจือด้วยสารละลายกลูโคส

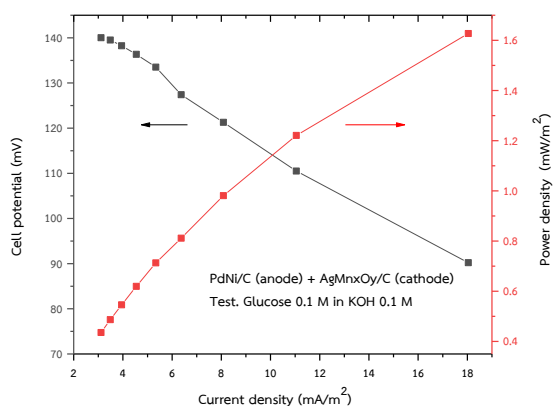
ในการวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง PdNi/C กับ Ag/C จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 10

ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_2/C เป็นขั้วแคโทด (รูปที่ 11) มีประสิทธิภาพในการให้แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 0.14 V ที่ความต้านทาน 90,000 โอห์ม และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ $1.63 \text{ mW}/\text{m}^2$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C เป็นขั้วแคโทด (รูปที่ 10) มีประสิทธิภาพในการให้แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 0.104 V ที่ความต้านทาน 90,000 โอห์ม และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ $0.37 \text{ mW}/\text{m}^2$

การวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง PdNi/C กับ AgMnO_2/C จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 11



รูปที่ 10 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่านระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง PdNi/C กับ Ag/C



รูปที่ 11 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่านระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง PdNi/C กับ AgMnO_2/C

การเปรียบเทียบระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา AgMnO_2/C เป็นขั้วแคโทดแสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C เป็นขั้วแคโทด ร้อยละ 77.30 ที่ตรงกับการทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิค Cyclic

Voltammetry อย่างมีนัยสำคัญ สืบเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $MnxOy$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงปฏิกิริยา Oxygen reduction reaction (ORR) มีแนวโน้มที่ดี ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อัลคาไลน์ ซึ่งเมงกานีสเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและต้นทุนต่ำ [6] ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $MnxOy$ แสดงปฏิกิริยา Oxygen reduction reaction (ORR) ขึ้นอยู่กับ Valence state ลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา และลักษณะของผลึก [6-8] Calegaro และคณะ [9] แสดงให้เห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง $MnxOy$ บนคาร์บอนสามารถให้ 4-electron pathway ซึ่งทางผู้วิจัย Calegaro และคณะ จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $MnxOy$ ประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำ $MnxOy$ มาเตรียมร่วมกับโลหะ Ag เป็น $AgMnxOy/C$ ทำให้มีการผลิตกระแสไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ดังรูปที่ 11 สำหรับการวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อหาค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ซึ่งได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C เป็นขั้วแคโทด ดังรูปที่ 10

สรุปผล

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ที่กำลังขยายแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม และจะกันเป็นกลุ่มก้อนอยู่ทั่วพื้นผิว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $AgMnxOy/C$ และ Ag/C สามารถนำไปใช้ในขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารละลายกลูโคสเป็นเชื้อเพลิงในสารละลายอัลคาไลน์ได้ และมีความสามารถในการทนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อเจือด้วยสารละลายกลูโคสที่ความเข้มข้น 0.1 M ส่วนสารละลายกลูโคสที่ความเข้มข้นมากกว่า 0.1 M อาจมีการรบกวนของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่นำไฟฟ้า ซึ่งอาจขัดขวางการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ ส่งผลให้แสดงค่าปฏิกิริยารีดักชันลดลงเมื่อนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเซลล์

เชื้อเพลิงแอลคาไลน์น้ำตาลกลูโคสแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน พบว่าการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา $AgMnxOy/C$ เป็นขั้วแคโทดแสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/C เป็นขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/C เป็นขั้วแคโทด ร้อยละ 77.30 ที่ตรงกับกับการทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry อย่างมีนัยสำคัญ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณทุนวิจัยแผนบูรณาการพัฒนาศักยภาพ วิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี วิจัยและนวัตกรรม ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2564

เอกสารอ้างอิง

1. Karim NA, Kamarudin SK. An overview on non-platinum cathode catalysts for direct methanol fuel cell. Appl Energ. 2013;103: 212-20.
2. Ren X, Lv Q, Liu L, Liu B, Wang Y, Liu A, et al. Current progress of Pt and Pt-base electrocatalysts used for fuel cells. Sustain Energy Fuels. 2020;4(1):15-30.
3. Chen J, Zheng H, Kang J, Yang F, Cao Y, Xiang M. An alkaline direct oxidation glucose fuel cell using three-dimensional structural Au/Ni-foam as catalytic electrodes. RSC Adv. 2017;7(5):3035-42.
4. Chen J, Zhao CX, Zhi MM, Wang K, Deng L, Xu G. Alkaline direct oxidation glucose fuel cell system using silver/nickel foams as electrodes. Electrochimica Acta. 2012;66:133-38.
5. Han XJ, Sun PX, Pan WJ, Chen LJ, Chen ZJ, Zhang Q, et al. Porous multi-layer MoO_2/β -

- MnO₂ composite cathode for phosphorylated glucose fuel cell. *J Solid State Electr.* 2021; 25(6):1861-69.
6. Valim RB, Santos MC, Lanza MRV, Machado SAS, Lima FHB, Calegaro ML. Oxygen reduction reaction catalyzed by ϵ -MnO₂: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism. *Electrochimica Acta.* 2012;85:423–31.
 7. Selvakumar K, Kumar SMS, Thangamuthu R, Ganesan K, Murugan P, Rajput P, et al. Physiochemical investigation of shape-designed MnO₂ nanostructures and their influence on oxygen reduction reaction activity in alkaline solution. *J Phys Chem C.* 2015;119:6604–18.
 8. Sun W, Hsu A, Chen R. Carbon-supported tetragonal MnOOH catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *J Power Sources.* 2011;196:627–35.
 9. Calegaro ML, Lima FHB, Ticianelli EA. Oxygen reduction reaction on nanosized manganese oxide particles dispersed on carbon in alkaline solutions. *J Power Sources.* 2006;158:735–39.
 10. Laiwan P, Therdthianwong A, Therdthianwong S. Influence of carbon support type and metal adsorption time on performance of Pd/C catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline: The 54th Kasetsart University Annual Conference; 2016\February\2-5. Bangkok. Thailand.
 11. Lu Y, Wang Y, Chen W. Silver nanorods for oxygen reduction: Strong effects of protecting ligand on the electrocatalytic activity. *J Power Sources.* 2011;196(6):3033–38.
 12. Kostowskyj MA, Kirk D, Thorpe S. Ag and Ag–Mn nanowire catalysts for alkaline fuel cells. *Int J Hydrog Energy.* 2010;35:5666–72.