

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมบนคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล

Preparation of palladium based catalyst on carbon for ethanol oxidation reaction

ธันตากรณ์ นิตยะ¹, ชลิตา ตุงคินานนท์¹, ผกามาต จันทร์แพ้ว¹, เก็จวาลี พุกษาทร^{1,2,*}

Thantakorn Nitaya¹, Chalita Turongkinanone¹, Phakamat Chanpheao¹ and Kejvalee Pruksathorn^{1,2,*}

¹ศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

² ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

*ติดต่อ E-mail: Kejvalee.p@chula.ac.th, เบอร์โทรศัพท์: 02-2187523

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมบนคาร์บอนในภาวะที่เป็นเบสสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล โดยเปรียบเทียบระหว่างวิธีพอลิโอลล (polyol method) ที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์ กับวิธีการแพร่ซึม (Impregnation method) ที่ใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ และผลของการเติม निकิล ผลการทดลองพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมด้วยวิธีพอลิโอลลมีการกระจายตัวของอนุภาคแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนดีกว่าวิธีการแพร่ซึม ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ามากและช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลสูง ดังนั้นจึงเลือกวิธีพอลิโอลลในการศึกษาผลของการเติม निकิลในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียม ผลการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่าเมื่อมี निकิลในตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลเพิ่มขึ้น เนื่องจาก निकิลสามารถช่วยในการกำจัดสารระหว่างทางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้หลุดออก ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยา, แพลเลเดียม, निकิล, ปฏิกิริยาออกซิเดชัน, เอทานอล

Abstract

This research studied the preparation of palladium based catalyst on carbon support in base condition for ethanol oxidation reaction. The studied parameters are preparation methods: polyol method using ethylene glycol as reducing agent and impregnation method using sodium borohydride as the reducing agent and nickel addition. The results showed that dispersion of palladium particle on carbon support from catalyst prepared by polyol method was better than that by impregnation method. As a result, the catalyst has a high electrochemical active surface area and increases the ethanol oxidation reaction. Therefore, the polyol method was used to study the effect of nickel addition on palladium catalyst. From

cyclic voltammetry, it was found that nickel in palladium based catalyst provided good effect on ethanol oxidation reaction. Because nickel could assist to eliminate intermediate occurred by the ethanol oxidation that adsorbed on the surface of the catalyst. Then ethanol was oxidized more.

Keywords: Catalyst, Palladium, Nickel, Oxidation reaction, Ethanol

บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพราะเป็นอุปกรณ์แปลงพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูง โดยปัจจุบันเน้นพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เชื้อเพลิงเหลว เช่น เมทานอล เอทานอล กรดฟอร์มิก เป็นต้น ทั้งนี้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นกับสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเชื้อเพลิงนั้น ๆ ดังนั้นการพัฒนาและการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแต่ละชนิดของเชื้อเพลิงจึงเป็นสิ่งสำคัญ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ปกติในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ส่วนเชื้อเพลิงที่ใช้จะเป็นไฮโดรเจน ในส่วนของเชื้อเพลิงเหลวตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะให้สมรรถนะที่ต่ำกว่า เนื่องจากเชื้อเพลิงเหลวมีส่วนประกอบของคาร์บอนที่สามารถเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นพิษกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จึงมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่เหมาะสมมากกว่า เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมหรือแพลเลเดียมผสม เนื่องจากราคาที่ต่ำกว่าแต่สามารถให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าในภาวะที่เป็นเบส [1, 2] ในส่วนของเชื้อเพลิงเหลวนั้น เอทานอลได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถผลิตได้จากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร อาทิ อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น อีกทั้งเอทานอลมีความเป็นพิษน้อยกว่าเมทานอลและกรดฟอร์มิก

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทำได้หลายวิธี แต่ละวิธีมีผลต่อการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณโลหะที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น Seemita และคณะ [3] ทำการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนท่อคาร์บอนนาโนหลายชั้น (MWCNTs) ที่แตกต่างกัน คือ แบบแพร่ซึม (Wet impregnation method) และแบบพอลิออล (Polyol method) พบว่าโลหะแพลเลเดียมมีการกระจายตัวที่ดีมากในวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพอลิออล ส่งผลให้พื้นผิวการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงกว่าวิธีเตรียมแบบแพร่ซึม ในงานวิจัยของ Chen และคณะ [4] ศึกษาสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม นิกเกิลบนท่อคาร์บอนแบบหลายชั้น (MWCNT) เตรียมด้วยวิธีพอลิออล สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลและเอทานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม นิกเกิลประพจน์ตัวแตกต่างกันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลและเอทานอล โดยนิกเกิลที่มีในตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียม สามารถช่วยเพิ่มสมรรถนะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล แต่ไม่ส่งผลสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล นิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปไฮดรอกไซด์ ซึ่งสามารถช่วยลดการเกิดสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมและผลของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในภาวะเบส

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

อุปกรณ์

- Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
- X-ray diffractometer ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Discover
- Scanning Electron microscope ของบริษัท Joel รุ่น JSM-6610LV

วิธีการทดลอง

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนด้วยวิธีแพร์ซิม โดยผสมคาร์บอนวัลแคนกับน้ำปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ปรับค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น เติมน้ำละลายแพลเลเดียมในปริมาณที่ต้องใช้และเติมโซเดียมโบโรไฮไดรด์ นำไปโซนิคเท จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุจนค่าความเป็นกรดต่างของน้ำล้างอยู่ในช่วง 4-5 นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน 1 ชั่วโมง ต่อด้วยแก๊สไฮโดรเจนอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธี Cyclic voltammetry ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลต่อลิตร และเอทานอลความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ในช่วงความต่างศักย์ -0.925 ถึง 0.274 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Hg/HgO ส่วนสมบัติทางกายภาพวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron microscope (SEM) และ X-ray diffractometer (XRD)

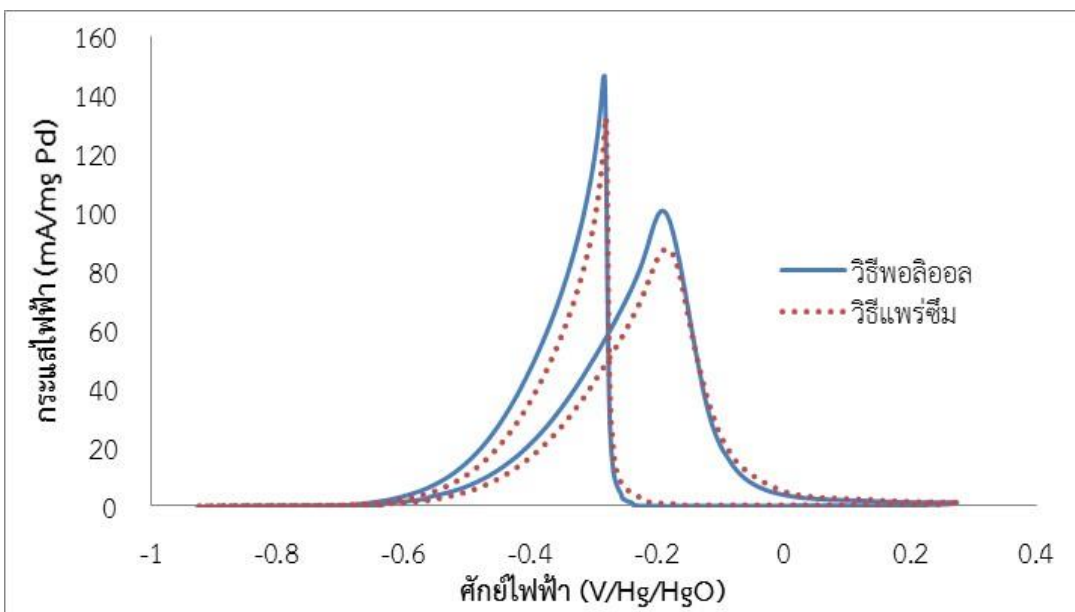
เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนด้วยวิธีพอลิโอด โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวกลางและวิตามินซีเป็นตัวรีดิวซ์ โดยผสมคาร์บอนวัลแคนกับเอทิลีนไกลคอล จากนั้นค่อย ๆ เติมน้ำละลายของแพลเลเดียมตามปริมาณที่ต้องใช้ (ในกรณีที่เติมนิกเกิลให้ปริมาณโลหะผสมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนักเท่าเดิม อัตราส่วนของแพลเลเดียมต่อนิกเกิลเป็น 2 ต่อ 3) ปั่นกวนสารละลายและปรับค่าความเป็นกรดต่างให้มากกว่า 12 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วปั่นกวนต่อไปเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปรับค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายอีกครั้งให้ค่าน้อยกว่า 3 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก กวนต่อไปเป็นเวลาอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมกรดวิตามินซี (ascorbic acid) ตัวรีดิวซ์ ปั่นกวนสารละลายข้ามคืน ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุจนค่าความเป็นกรดต่างของน้ำล้างเป็นกลาง นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และแก๊สไฮโดรเจนอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและทางกายภาพต่อไป

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

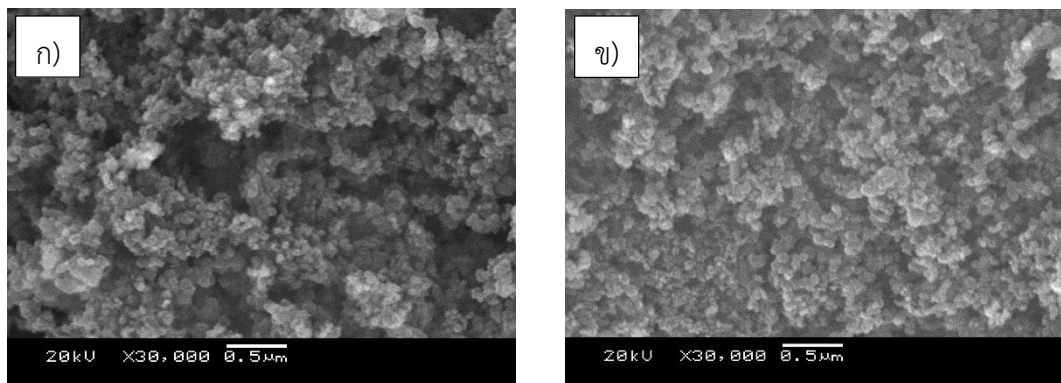
ผลเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมได้จากทั้งวิธีพอลิโอดและวิธีแพร์ซิม ไปศึกษาสมรรถนะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพอลิโอดให้ค่ากระแสไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในการสแกนไปข้างหน้า (I_p) และ ค่ากระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตัวกลางหรือสารตกค้างบนตัวเร่งปฏิกิริยาในการสแกนย้อนกลับ (I_b) สูงกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแพร์ซิม อีกทั้งค่าเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยังต่ำกว่า แสดงถึงความสามารถช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากวิธีพอลิโอดให้การ

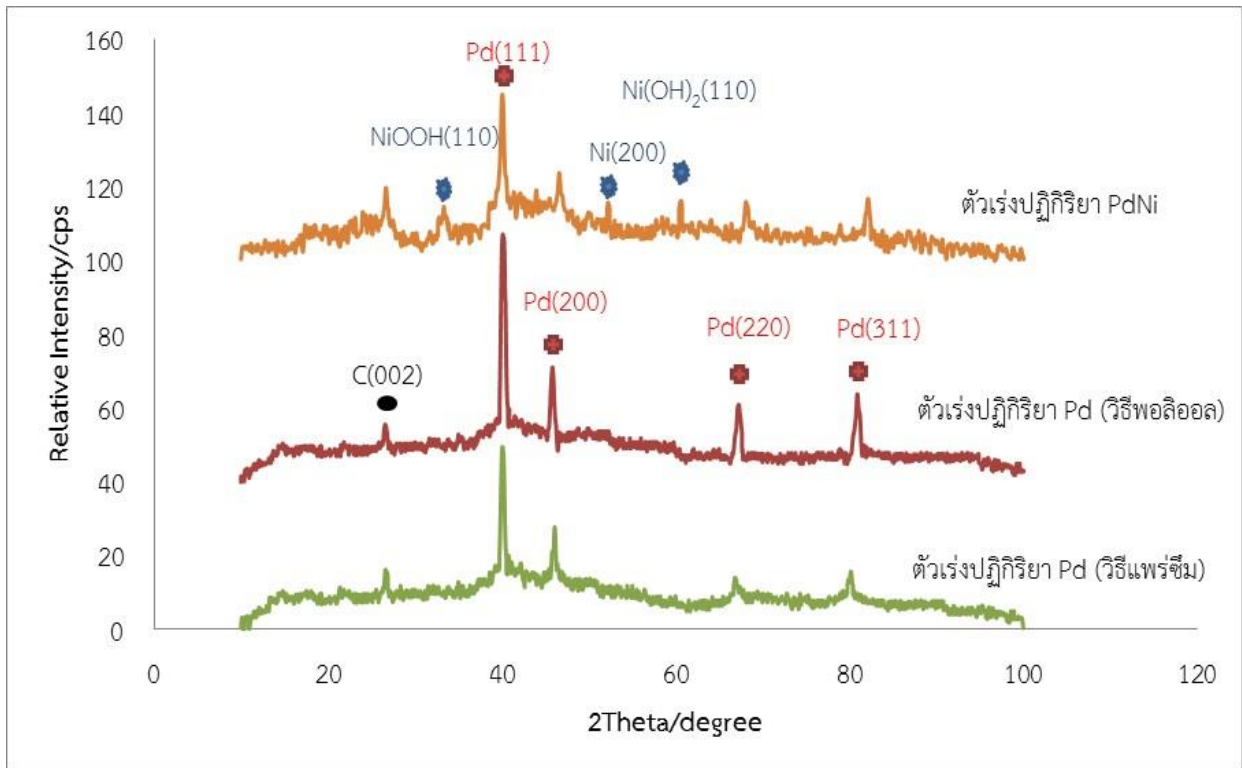
กระจายตัวของแพลเลเดียมบนคาร์บอนวัลแคนที่ดีกว่า [3] ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (รูปที่ 2) ที่แสดงการกระจายตัวของอนุภาคแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคน พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีพอลิออล อนุภาคของแพลเลเดียมกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนได้ดีกว่าที่เตรียมด้วยวิธีแพร์ซิม ทั้งนี้เป็นเพราะเอทิลีนไกลคอลทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์แล้วยังทำหน้าที่เป็นสารที่ทำให้คงตัว (Stabilizing agent) ในขณะที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้แพลเลเดียมมีการกระจายตัวที่ดี [5] จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 3) พบว่าขนาดของผลึกแพลเลเดียมประมาณ 3.7 นาโนเมตร ด้วยวิธีพอลิออล ส่วนวิธีแพร์ซิมมีขนาด 4.1 นาโนเมตร จากผลการทดลองนี้จึงเลือกใช้วิธีพอลิออลในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่มีนิกเกิล เนื่องจากให้ขนาดอนุภาคเล็กและตัวรีดิวซ์ (กรดวิตามินซี) ที่ใช้เป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ในสารละลายเอทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมด้วยวิธีพอลิออลและวิธีแพร์ซิม



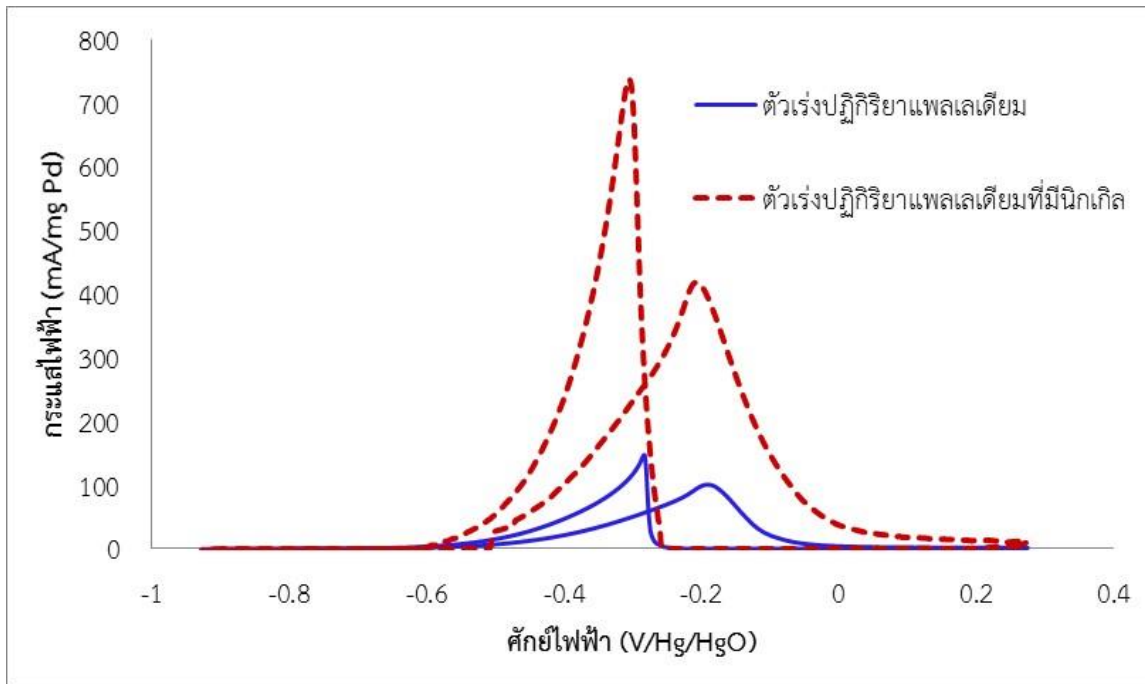
รูปที่ 2 ผลวิเคราะห์ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมโดย ก) วิธีแพร์ซิม ข) วิธีพอลิออล



รูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

ผลของนิเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมผสมนิเกิลที่เตรียมด้วยวิธีพอลิโอดไปวิเคราะห์อัตราส่วนของโลหะด้วยเครื่อง SEM-EDX และขนาดผลึกด้วยเครื่อง XRD พบว่า อัตราส่วนของแพลเลเดียมต่อนิกเกิลเป็น 19 ต่อ 1 ซึ่งได้ปริมาณนิเกิลน้อยกว่าที่ต้องการเตรียม ทั้งนี้เนื่องจากนิเกิลถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าแพลเลเดียมและตัวรีดิวซ์ที่ใช้ไม่แรงพอสำหรับนิเกิล ตรงกับงานวิจัยของ Rostami [6] ที่พบว่าการรีดิวซ์นิเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม-ทองแดงทำได้ยาก ส่วนขนาดผลึกประมาณ 4.2 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมด้วยวิธีแพร์ซิม ส่วนผลศึกษาสมรรถนะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่า การเติมนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้อันตรกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมดีขึ้น ซึ่งเห็นได้จากค่ากระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในการสแกนไปข้างหน้า (I_p) และค่ากระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันในการสแกนย้อนกลับ (I_b) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมนิเกิลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม เนื่องจากนิเกิลที่มีในตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ NiOOH และ Ni(OH)₂ ยืนยันได้จากผล XRD ถึงการมีอยู่ของสารข้างต้น (รูปที่ 3 ตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi) ซึ่งการมีอยู่ของ NiOOH และ Ni(OH)₂ ซึ่งช่วยให้สารตัวกลางหรือสารที่ถูกออกซิไดซ์ไม่สมบูรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น (COCH₃)_{ads} และ (CO)_{ads} ถูกออกซิไดซ์หลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นและช่วยในการต้านทานพิษจากคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในการออกซิเดชันของเอทานอล [7 - 9] อย่างไรก็ตาม จากผลงานวิจัยของ Hu และคณะ [10] พบว่าถ้ามีปริมาณนิเกิลออกไซด์มากอาจส่งผลให้สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงได้



รูปที่ 4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ในสารละลายเอทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมีนิกเกิลและไม่มีนิกเกิล เตรียมด้วยวิธีพลีออล

สรุปผลการทดลอง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมด้วยวิธีพลีออลที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์ มีการกระจายตัวของอนุภาคแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนวัลแคนดีกว่าวิธีการแพร่ซึมที่ใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมรรถนะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลสูง การเติมนิกเกิลในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียม พบว่าให้ปริมาณนิกเกิลน้อยกว่าที่ต้องการเตรียมอย่างมาก เป็นผลเนื่องจากนิกเกิลถูกรีดิวซ์ได้ยาก อย่างไรก็ตามผลจากการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่านิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลเลเดียมจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลเพิ่มขึ้น เนื่องจากนิกเกิลสามารถช่วยในการกำจัดสารระหว่งทางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้หลุดออก ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Antolini, E. (2007). Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170, 1–12.
- [2] Rousseau, S., Coutanceau, C., Lamy, C., & Léger, J.-M. (2006). *Journal of Power Sources*, 158, 18–24.
- [3] Seemita Banerjee, S., Dasgupta, K., Kumar, A., Ruz, P., Vishwanadh B., Joshi, J.B., & Sudarsan, V. (2015). Comparative evaluation of hydrogen storage behavior of Pd doped carbon nanotubes prepared by wet impregnation and polyol method. *International Journal of Hydrogen energy*, 40, 3268-3276.
- [4] Chen, W., Zhang, Y., & Wei. X. (2015). Catalytic performance of PdNi/MWCNT for electrooxidations of methanol and ethanol in alkaline media. *International journal of hydrogen energy*, 40, 1154-1162.
- [5] Zhou, Z., Wang, S., Zhou, W., Wang, G., Jiang, L., Li, W., et al. (2003). Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. *Chemical Communications*, 394-395.
- [6] Rostami, H., Abdollahi, T., Mehdipour, P., Rostami, A. A., & Farmanzadeh D. (2017). Effect of Ni addition on electrocatalytic activity of PdCu catalysts for ethanol electrooxidation: An experimental and theoretical study. *International Journal of Hydrogen energy*, 42, 24713-24725.
- [7] Shen, S.Y., Zhao, T.S., Xu, J.B., & Li Y.S. (2010). Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 1001-1006.
- [8] Abdel Rahim, M.A., Abdel Hameed, R.M., & Khalil, M.W. (2004). Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134, 160–169.
- [9] Motheo, A. J., Machado, S. A. S., Rabelo, & Santos Jr., F.J.B. (1994). Electrochemical Study of Ethanol Oxidation on Nickel in Alkaline Media. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 5, 161–165
- [10] Hu, F., Chen, C., Wang, Z., Wei, G., & Shen, P. K. (2006). Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd–NiO/C. electrocatalyst. *Electrochimica Acta*, 52, 1089-1091.