



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์ Bimetallic Pt/Ni ในรูปแบบ Core-Shell บนตัวรองรับออกไซด์
เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการชิพน้ำ

Synthesis of Pt-Ni core-shell nanocatalysts for the water gas shift reaction

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล(งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๐
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 2560A10802181
สัญญาเลขที่ 117/2560

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
โครงการ การสังเคราะห์ Bimetallic Pt/Ni ในรูปแบบ Core-Shell บนตัวรองรับออกไซด์
เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการชิพน้ำ
Synthesis of Pt-Ni core-shell nanocatalysts for the water gas shift
reaction

รองศาสตราจารย์ ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ ๒๕๖๐ มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ ตามสัญญาเลขที่ ๑๑๗/๒๕๖๐ โครงการวิจัย เรื่อง “การสังเคราะห์ Bimetallic Pt/Ni ในรูปแบบ Core-Shell บนตัวรองรับออกไซด์ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการซิพหน้า” ซึ่งเป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปีที่ ๑ ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในลักษณะแกนกลางเปลือกหุ้ม เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการซิพน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของโลหะแกนกลางนิกเกิล ถูกเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง และส่วนของโลหะเปลือกหุ้มแพลทินัม ถูกเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 สำหรับการเตรียมเปลือกหุ้มใช้สารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกเป็นสารตั้งต้นของโลหะแพลทินัม สารรีดิวซ์ที่ใช้ คือ โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ กำหนดอัตราส่วนของแพลทินัมต่อโซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ เป็น 1:20 โดยโมล ทำการควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส และค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 9 จากการทดลองพบว่า การพอกพูนโลหะที่สัดส่วนการปกคลุมสูงขึ้น ปริมาณแพลทินัมจะคงเหลืออยู่ในสารละลายมากขึ้น และความหนาของชั้นเปลือกหุ้มจะน้อยกว่าที่คำนวณตามทฤษฎี และเมื่อนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งด้วยเทคนิคบีอีที พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ไม่ส่งผลกระทบต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา และจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านโหมดาร์กฟิลด์ พบว่าแพลทินัมไม่เกิดการสะสมลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นลักษณะของโลหะแกนกลางเปลือกหุ้ม

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่, การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า, โลหะแกนกลางเปลือกหุ้ม, แพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

Abstract

The objective of this work was to study the preparation of platinum-nickel core-shell structure on titanium dioxide support for water gas shift reaction. Incipient wetness impregnation was used for preparation of nickel core and electroless deposition (ED) was used for preparation of Pt shell with the various surface coverages of Pt on Ni; 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 monolayer (ML). The ED bath contains PtCl_6^{2-} as the Pt precursor and sodium hypophosphite (NaH_2PO_2) as a reducing agent. The molar ratio of $[\text{PtCl}_6^{2-}]$ to $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ was maintained at 1:20. The temperature was controlled at 70°C and the pH of ED bath was maintained at 9. The results indicate that the more the surface coverages, the higher the amount of PtCl_6^{2-} remaining in the ED bath. This was not followed the theoretical coverages. Furthermore, the catalysts were characterized for their physical properties using N_2 adsorption, XRD and TEM. It was found that the deposition of various amount Pt on Ni by ED does not affect to the specific surface area and the average pore diameter. The dark-field images indicate the formation of core-shell structure of the catalysts.

Keywords: Bimetallic catalysts, Electroless deposition, core-shell structure, Pt-Ni/ TiO_2

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมา และความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	6
1.3 ขอบเขตของการทำโครงการวิจัย	6
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Process)	8
2.2 ปฏิกิริยาการชิฟน้ำ (Water Gas Shift Reaction)	9
2.3 ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	12
2.6 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	13
2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	17
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมี	27
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	27
3.3 วิธีการทดลอง	28

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	30
3.5 แผนการทดลอง	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง	32
4.2 ผลการวิเคราะห์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า	33
4.3 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า	38
4.3.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	38
4.3.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	41
4.3.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและสถานะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)	43
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	48
ผลผลิต	50
บรรณานุกรม	53

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3-1 แสดงแผนการทดลองในโครงการวิจัย	31
ตารางที่ 4-1 ร้อยละปริมาณโดยน้ำหนักแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิลที่สัดส่วนต่างๆ	37
ตารางที่ 4-2 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิลเป็น 0.2, 0.6 และ 1.0	40

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1-1 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	2
รูปที่ 1-2 แสดงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน	3
รูปที่ 2-1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิ	10
รูปที่ 2-2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันสมดุลกับอุณหภูมิ	11
รูปที่ 2-3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	12
รูปที่ 2-4 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอ็บชุ่ม	17
รูปที่ 2-5 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยเทคนิคบีอีที	18
รูปที่ 2-6 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)	19
รูปที่ 2-7 ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส	20
รูปที่ 2-8 เครื่อง TEM	21
รูปที่ 2-9 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง TEM	22
รูปที่ 2-10 แสดงโครงสร้างนาโนที่ได้จากการสำรวจของเครื่อง TEM	22
รูปที่ 2-11 เครื่อง SEM	23
รูปที่ 2-12 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง SEM	24
รูปที่ 2-13 แสดงพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM	24
รูปที่ 2-14 แสดงการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนและกระบวนการออเจอร์	25
รูปที่ 2-15 สเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al ₂ O ₃	26
รูปที่ 4-1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂) เฟสอนาเทส และตำแหน่งพีคมาตรฐานของนิกเกิล (Ni)	32
รูปที่ 4-2 แสดงผลการสแกนค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกในช่วง 200-600 นาโนเมตรที่ค่าความเข้มข้น 160 มิลลิกรัมต่อลิตร	34
รูปที่ 4-3 กราฟสอบเทียบความเข้มข้นสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก	35
รูปที่ 4-4 กราฟสอบเทียบของความเข้มข้นแพลทินัมในสารละลาย	35
รูปที่ 4-5 ผลการทดสอบความเสถียร, การทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0	49

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4-6 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา	39
(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์	
(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.2	
(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.6	
(ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 1.0	
รูปที่ 4-7 ภาพถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	41
(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์	
(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่สัดส่วน แพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.6	
รูปที่ 4-8 แสดงภาพที่ได้จากเครื่อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิลบนตัว รองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนการปกคลุมแพลทินัม 0.6 ในโหมดดาร์กฟิลด์ (Dark field)	42
รูปที่ 4-9 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมได ออกไซด์ที่สัดส่วนการปกคลุมแพลทินัม 0.6 ด้วยวิธีการ Mapping	42
รูปที่ 4-10 แสดงสเปกตรัมเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา	43
(ก) Ni/TiO ₂	
(ข) Pt-Ni/TiO ₂ 0.2 ML (ที่ระดับพลังงาน Ni 2p _{3/2})	
(ค) Pt-Ni/TiO ₂ 0.6 ML (ที่ระดับพลังงาน Ni 2p _{3/2})	
(ง) Pt/TiO ₂	
(จ) Pt-Ni/TiO ₂ 0.2 ML (ที่ระดับพลังงาน Pt 4f _{7/2})	
(ฉ) Pt-Ni/TiO ₂ 0.6 ML (ที่ระดับพลังงาน Pt 4f _{7/2})	

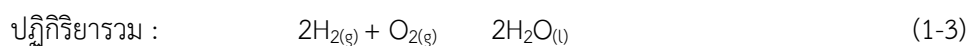
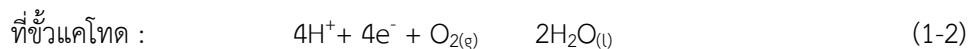
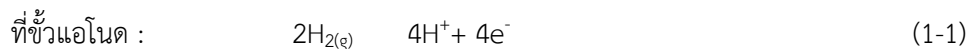
บทที่ 1

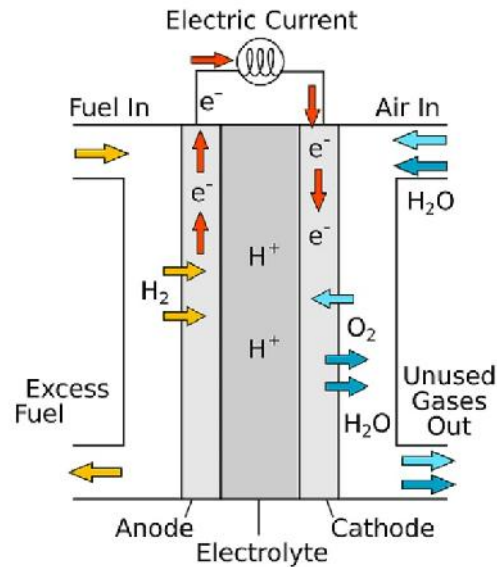
บทนำ

1. ความเป็นมา และความสำคัญ

ในคริสต์ศตวรรษที่ 21 นี้ สิ่งหนึ่งที่ทั่วโลกกำลังตระหนักถึงคือ สถานการณ์พลังงาน โดยพลังงานหลักที่ใช้ขับเคลื่อนชีวิต เศรษฐกิจ และสังคมของมนุษย์ คือ พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil Fuel) ซึ่งได้แก่ ถ่านหิน น้ำมันดิบ และก๊าซธรรมชาติ ซึ่งเป็นพลังงานสิ้นเปลือง ใช้แล้วหมดไปและมีปริมาณจำกัด อีกทั้งการเพิ่มจำนวนของประชากรมนุษย์บนโลกและการเพิ่มขึ้นของภาคอุตสาหกรรมเพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ ส่งผลให้มีการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลสูงขึ้นซึ่งนำไปสู่ปัญหาภาวะโลกร้อน (Global Warming) ตามมา ประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่พึ่งพาพลังงานหลักจากเชื้อเพลิงฟอสซิลนี้ โดยส่วนใหญ่ได้จากการนำเข้าจากต่างประเทศมากกว่าการผลิตเองภายในประเทศ และเมื่อเกิดปัญหาทางการเมืองและเศรษฐกิจของกลุ่มประเทศผู้ผลิตเชื้อเพลิงหลัก เช่น ประเทศแถบตะวันออกกลาง จะส่งผลให้ราคาเชื้อเพลิงฟอสซิลสูงขึ้นด้วยเหตุนี้จึงมีหน่วยงานวิจัยจากทั่วโลกรวมถึงประเทศไทยทั้งภาครัฐและเอกชน ค้นคว้าและพัฒนาพลังงานอื่นๆที่สามารถทดแทนพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลนี้ โดยจะต้องเป็นพลังงานที่หมุนเวียนได้ (Renewable energy) มีความมั่นคงและยั่งยืนในการใช้ รวมถึงต้องเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อาทิเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานชีวมวล และอีกหนึ่งพลังงานทดแทนที่น่าสนใจคือ พลังงานจากก๊าซไฮโดรเจนผ่านเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell)

เซลล์เชื้อเพลิง เป็นพลังงานสะอาดและหลายประเทศกำลังให้ความสนใจ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยก๊าซไฮโดรเจนจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงหลักร่วมกับก๊าซออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาเคมี โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 1-1 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้

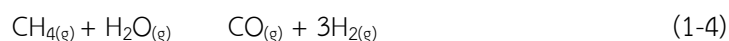




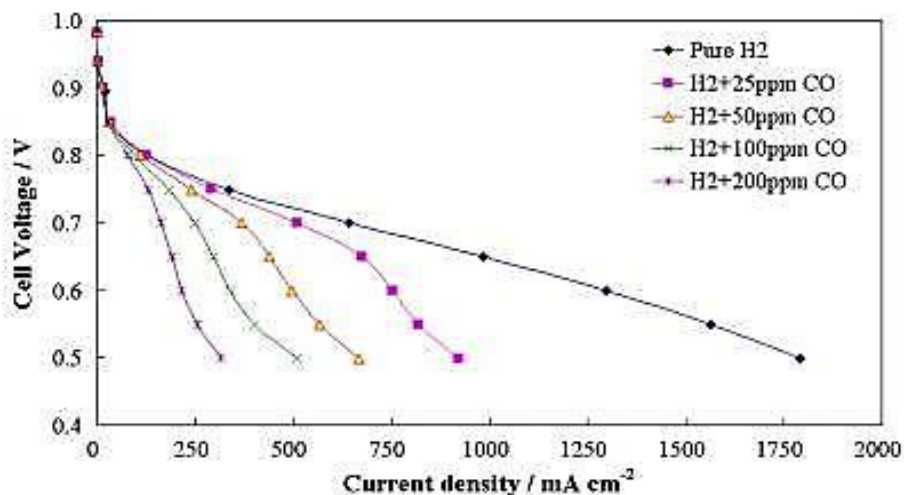
รูปที่ 1-1 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง (Dervisoglu, R., 2012)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงคือ น้ำ พลังงานไฟฟ้า และพลังงานความร้อน ซึ่งไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลายทั้งในระดับอุตสาหกรรม การคมนาคมขนส่ง และการผลิตกระแสไฟฟ้า รวมทั้งเป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าทั่วไป เช่น รถยนต์ ตู้โทรศัพท์สาธารณะ และคอมพิวเตอร์โน้ตบุ๊ก โดยในหลายประเทศทั้งในทวีปอเมริกา ทวีปยุโรป และเอเชีย ได้ให้ความสนใจและได้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงกันอย่างต่อเนื่อง และเมื่อไม่นานมานี้ประเทศญี่ปุ่นก็ได้มีการเปิดตัวรถยนต์รุ่นใหม่ ซึ่งเป็นรถยนต์ที่ใช้พลังงานเซลล์เชื้อเพลิงในการขับเคลื่อน โดยสามารถประหยัดพลังงานได้มากกว่าระบบรถยนต์เผาไหม้ และไม่ปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือสารพิษที่มีผลกระทบต่อร่างกายมนุษย์ ในขณะเดียวกันประเทศไทยก็ได้ให้ความสำคัญกับเซลล์เชื้อเพลิง และได้มีการวิจัยและเร่งพัฒนาการผลิตไฟฟ้าที่ใช้แหล่งพลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงในการขับเคลื่อน เพื่อเป็นการลดปัญหาหมอกควันทางอากาศ รวมทั้งเป็นการลดการใช้แหล่งพลังงานทางธรรมชาติที่กำลังจะหมดไปอีกด้วย อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงก็ยังไม่เป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตสูงและต้องการเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิงให้ดียิ่งขึ้น

ก๊าซไฮโดรเจนไม่ได้มีอยู่ในธรรมชาติทั่วไปแต่จะอยู่ในรูปของสารประกอบ จึงต้องมีกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งสามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming), กระบวนการแตกตัวของน้ำ โดยใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic water splitting) เป็นต้น เทคโนโลยีที่ถูกวิจัยและได้รับความนิยม คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวอย่างปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทน เป็นดังปฏิกิริยาที่ 1-4



Zhang, B. และคณะ (2006) ศึกษาผลกระทบของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและผลกระทบของอุณหภูมิในการเลือกเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen Selectivity) สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเอทานอลและกลีเซอรอล ซึ่งโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคืออิริเดียม (Ir), โคบอลต์ (Co) และนิกเกิล (Ni) บนตัวรองรับซีเรีย (CeO₂) ถูกเตรียมโดยการตกตะกอนสะสม ดำเนินการทดสอบที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ir/CeO₂ กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลและกลีเซอรอล ให้ค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจนมากกว่า 85 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส และพบว่าปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกของรีฟอร์มเมอร์ประมาณ 1 ถึง 5 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นเหตุให้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนไม่บริสุทธิ์ และสามารถส่งผลกระทบต่อระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ Sung, L.Y. และคณะ (2013) ได้ศึกษาผลกระทบการเกิดพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดคือ แพลทินัม (Pt) บนตัวรองรับคาร์บอน (C) ดำเนินการที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 1-2



รูปที่ 1-2 แสดงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน (Sung, L.Y. และคณะ, 2013)

รูปที่ 1-2 ศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ทำการเปรียบเทียบการป้อนเชื้อเพลิงไฮโดรเจนบริสุทธิ์กับเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนอยู่ในปริมาณต่างๆ ดังนี้ 25, 50, 100 และ 200 พีพีเอ็ม จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 25 พีพีเอ็ม ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการลดหรือกำจัดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีปริมาณที่ต่ำพอที่จะไม่ส่งผลกระทบต่อตัวเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นสามารถทำได้ด้วยปฏิกิริยาการชิฟน้ำ (Water gas shift) ซึ่งจะสามารถลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จาก 10 เปอร์เซ็นต์ ให้เหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ (กัมพล, 2552) และยังเป็นการช่วยเพิ่มปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนได้อีกด้วย ปฏิกิริยาการชิฟน้ำแสดงดังสมการที่ 1-5



ปฏิกิริยาการซิพน้ำจะใช้น้ำเข้ามาทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะดึงออกซิเจนออกจากน้ำ ทำให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน แต่เนื่องจากปฏิกิริยาการซิพน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นหากปฏิกิริยาดำเนินภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ส่งผลให้เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำดั้งเดิม ดังนั้นจึงต้องมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วยเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปในทางที่ลดคาร์บอนมอนอกไซด์

แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งที่มีใช้ในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากแพลทินัมมีความเสถียร และมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้สูง งานวิจัยของ Ammal, S.C. และ Heyden, A. (2013) กล่าวว่าโลหะแพลทินัมสามารถเร่งปฏิกิริยาการซิพน้ำได้ดี โดยให้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงเมื่อเทียบกับโลหะตัวอื่นๆ Luengnarumitchai, A. และคณะ (2013) ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการซิพน้ำของ Pt/CeO₂, Au/CeO₂ และ Au/Fe₂O₃ โดยทำการป้อนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 4 เปอร์เซ็นต์ น้ำ 2.6-20 เปอร์เซ็นต์ ทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิ 120-360 องศาเซลเซียส ผลจากการศึกษาพบว่า Pt/CeO₂ สามารถเร่งปฏิกิริยาการซิพน้ำได้ดีกว่า Au/CeO₂ และ Au/Fe₂O₃ อย่างไรก็ตามแม้แพลทินัมจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงแต่ก็ยังคงมีราคาแพง ดังนั้นจึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่มีราคาไม่แพงและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีในระดับหนึ่งมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจอีกตัวหนึ่งคือ นิกเกิล ซึ่งนิกเกิลเป็นโลหะทรานซิชันที่มีราคาไม่แพงและหาได้ง่าย รวมทั้งยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี นิกเกิลมักถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของก๊าซธรรมชาติ แต่ทั้งนี้นิกเกิลก็ยังมีบทบาทสำคัญในปฏิกิริยาการซิพน้ำ ยกตัวอย่างเช่น Willms, R.S. และคณะ (2009) ได้รายงานว่ นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ทั้งในปฏิกิริยาการซิพน้ำและกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ Wheeler, C.A. และคณะ (2004) ศึกษาความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาการซิพน้ำในการใช้โลหะโนเบลและโลหะบนตัวรองรับซีเรียในช่วงอุณหภูมิ 300-1,000 องศาเซลเซียส พบว่าลำดับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ Ni>Ru>Rh>Pt>Pd จะเห็นได้ว่านิกเกิลนอกจากจะมีราคาที่ไม่แพงแล้วยังสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีอีกด้วย อย่างไรก็ตามเหล่านักวิจัยก็ยังคงพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่เรื่อยๆ เพื่อให้สามารถนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ทิพาภรณ์ และคณะ (2011) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการซิพน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายๆ ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบโลหะคูนั้นสามารถเร่งปฏิกิริยาการซิพน้ำได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยว ณัฐศรา (2554) ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า สำหรับใช้งานทางด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม โดยศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียม จากนั้นทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และเอกซ์เรย์สเปกโทรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDX) พบว่า สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียม คือ ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของแพลทินัมต่อรูทีเนียมเท่ากับ 1:0.5 บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรด ความเข้มข้นของกรดเฮกซะคลอโรแพลทินิกและรูทีเนียมคลอไรด์ 10 และ 10 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยใช้กรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตรเป็นสารรีดิวซ์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสภาวะที่ดีที่สุดนี้มาทดสอบประสิทธิภาพความทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของเซลล์เชื้อเพลิงพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รูทีเนียมสามารถทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเดี่ยว Selen, B. และคณะ (2008) ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคูน โดยได้ศึกษาความสามารถของการเร่งปฏิกิริยาการซิพน้ำของโลหะคูนแพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ รวมทั้งศึกษาปริมาณของนิกเกิลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการซิพน้ำ โดยทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิ 200-450 องศาเซลเซียส และมีการป้อนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3 และป้อนน้ำร้อยละ 6-10 ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกเตรียม

ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง จากการวิเคราะห์ด้วย XRD, SEM และ EDS พบว่า อนุภาคของแพลทินัมและนิกเกิลสามารถปกคลุมบนอะลูมิเนียมออกไซด์ได้เกือบทั้งหมด และเมื่อส่องกล้องด้วยกำลังขยายสูงพบว่าอนุภาคของแพลทินัมจะอยู่ใกล้ชิดกับอนุภาคของนิกเกิล ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ 10 จะทำให้ได้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงขึ้น จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคุนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยว ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้มากขึ้น และอีกหนึ่งโครงสร้างที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือ ตัวรองรับ ซึ่งจะต้องมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ Shekhawat, D. และคณะ (2011) ได้เรียบเรียงหนังสือ Technologies for Fuel Processing ซึ่งกล่าวถึงเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดมีเทน (Selective Methanation) ซึ่งมีวิจัยที่ทำการศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ru บนตัวรองรับต่างๆ พบว่า ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดของตัวรองรับที่ถูกต้องทดสอบ คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จาก MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 และ TiO_2 เนื่องจากอนุภาคของรูบิเดียม มีการกระจายตัวลงบนตัวรองรับได้ดี ดังนั้นพื้นที่ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาจะมากขึ้น และยังมีงานวิจัยที่พบว่า ความถี่ในการผันเวียน (the turnover frequency คือ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา) $\text{Ru/TiO}_2 > \text{Ru/YSZ} > \text{Ru/SiO}_2 > \text{Ru/ZrO}_2 > \text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ดังนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์จึงเป็นตัวรองรับที่ถูกให้ความสนใจจากนักวิจัยค่อนข้างมาก เนื่องจากเป็นตัวรองรับที่มีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ ได้แก่ มีเสถียรภาพต่อการใช้งานในสภาวะต่างๆ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม หาได้ง่าย และราคาถูก สำหรับในปฏิกิริยาการชิพน้ำก็ได้มีหลายงานวิจัยที่ให้ความสำคัญกับตัวรองรับ และทำการศึกษเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวรองรับในปฏิกิริยาดังกล่าว เช่น Panagiotopoulou, P. และคณะ (2007) ได้ทำการศึกษาและวิจัยการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เป็นต้น โดยผลการศึกษพบว่า ลำดับประสิทธิภาพของตัวรองรับโลหะออกไซด์ คือ $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{YSZ} > \text{SiO}_2$

การเร่งปฏิกิริยาการชิพน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีหรือไม่ขึ้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับโลหะที่เป็นสารว่องไว คุณสมบัติของตัวรองรับ และสภาวะในการทดสอบแล้ว ยังขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย เนื่องจากวิธีการเตรียมต่างๆ ส่งผลให้สารว่องไวกระจายตัวลงบนตัวรองรับได้แตกต่างกัน โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) เป็นวิธีที่สามารถเตรียมได้ง่าย ไม่สิ้นเปลือง และสะดวก เพราะเป็นการจับกับตัวรองรับโดยตรง และหากทำอย่างเหมาะสมแล้ว โลหะที่ต้องการเติมลงไปบนตัวรองรับที่มีอยู่ในสารละลาย จะสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้เกือบทั้งหมด ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคูน โลหะตัวแรกจะต้องกระจายตัวได้ดีและสม่ำเสมอ บนตัวรองรับเพื่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา เพราะฉะนั้นโลหะตัวที่สองที่จะเตรียมลงไป ก็ต้องมีการกระจายตัวที่ดีเช่นเดียวกัน การเตรียมในรูปแบบโลหะแกนกลางเปลือกหุ้ม (Core-Shell) ถือเป็นอีกหนึ่งรูปแบบสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ และให้ผลในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี นอกจากนี้ยังทำให้สามารถปรับแต่งโครงสร้างและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคูน Ag-Pd ซึ่งใช้ซิลเวอร์เป็นโลหะแกนกลางและโลหะแพลเลเดียมเป็นเปลือกหุ้ม ซึ่งทำหน้าที่ดูดซับกรดฟอร์มิกและแตกพันธะ โดยโลหะแกนกลางซึ่งมีเล็กตรอนอยู่มากจะส่งผลให้แพลเลเดียมมีประสิทธิภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุด (การะเกด เทศศรี, 2554) โดยวิธีที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเปลือกหุ้มคือ วิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition) ซึ่งเป็นวิธีการพอกพูนโลหะโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และไอออนของโลหะในสารละลาย วิธีการพอกพูนโลหะดังกล่าวสามารถควบคุมการพอกพูนของโลหะตัวที่สองให้พอกพูนลงบนโลหะตัวแรก โดยไม่เกิดการสะสมของโลหะลงบนตัวรองรับ และสามารถ

ควบคุมชั้นความหนาของเปลือกหุ้มซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา Song, Y.J. และคณะ (2014) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่เงินและอริเดียมบนตัวรองรับอลูมินา ($\text{Ag-Ir/Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งโลหะตัวแรกคืออริเดียม ถูกเตรียมลงบนตัวรองรับอลูมินาโดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง และเงินถูกเตรียมโดยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และเมื่อนำไปทำการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) พบว่ามีการสะสมของโลหะเงินเกิดขึ้นที่ผิวของอริเดียมเพียงอย่างเดียว ไม่มีการสะสมบนอลูมินา และนอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวอริเดียมบนตัวรองรับอลูมินา

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการชิพน้ำ โดยมีนิกเกิลเป็นโลหะแกนกลางและเปลือกหุ้มเป็นโลหะแพลทินัม เนื่องจากนิกเกิล แม้ส่วนใหญ่จะนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของก๊าซธรรมชาติและในปฏิกิริยาการชิพน้ำตามที่กล่าวมาข้างต้น แต่โลหะนิกเกิลยังมีข้อเสียอย่างหนึ่งในการเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนคือ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินผ่านไปตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะเกิดการเสื่อมสภาพจากการถูกกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นผิวกระตุ้น ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงซึ่งเรียกว่า การเกิดโค้ก (Coking) (จตุพร และอนุรักษ์, 2547) จึงนำนิกเกิลมาเป็นโลหะแกนกลางและถูกเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง ส่วนแพลทินัมที่มักเตรียมได้จากสารตั้งต้น เช่น กรดคลอโรแพลทินิก (H_2PtCl_6) ซึ่งจะมีคลอรีนปนเปื้อน หากไม่กำจัดให้หมดและปฏิกิริยาดำเนินที่อุณหภูมิสูงจะเป็นสาเหตุให้โลหะแพลทินัมเคลื่อนตัวมารวมกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ พื้นผิวที่ผิวก็มันต์ลดลงหรือที่เรียกว่า การเกิดซินเทอริง (Sintering) (จตุพร และอนุรักษ์, 2547) จึงได้นำแพลทินัมมาเป็นเปลือกหุ้มนิกเกิลไว้เพื่อไม่ให้มีพลังงานเพียงพอที่จะเคลื่อนตัวมารวมกันได้ โดยการเตรียมเปลือกหุ้มนี้นี้จะถูกเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ สำหรับใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการชิพน้ำ

1.3 ขอบเขตของการทำโครงการวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาทำการวิจัย 2 ปี รายงานฉบับนี้เป็นรายงานวิจัยสำหรับปีที่ 1 ซึ่งมีขอบเขตในการวิจัย ดังนี้

ศึกษาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยจะ deposit นิกเกิลลงบนตัวรองรับด้วยวิธี impregnation และพอกพูนแพลทินัมในปริมาณต่างๆลงบนนิกเกิลด้วยวิธีพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition, ED) ในส่วนของ ED ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ชนิดและปริมาณสารรีดิวซ์, ค่าความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิในการเตรียม เมื่อได้สภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมแล้ว จะพอกพูนแพลทินัมบนนิกเกิลด้วยค่า surface coverage ต่างๆ ดังนี้ 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 และ 3.0 โมโนเลเยอร์ และการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความรู้ความเข้าใจถึงข้อดี-ข้อเสียของโลหะ และตัวรองรับที่นำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2. มีความรู้ความเข้าใจถึงวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการเอิบซุ่มแบบแห้ง และวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า
3. เผยแพร่ผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ
4. ผลการทดลองที่ได้ สามารถนำไปจัดเก็บเป็นฐานข้อมูลสำหรับงานวิจัยทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Process) ปฏิกิริยาการชิฟน้ำ (Water Gas Shift Reaction) ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และในที่สุดท้ายจะกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครงการวิจัย โดยในแต่ละหัวข้อจะมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Process)

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง สามารถทำได้หลายกระบวนการ เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming process), กระบวนการแตกตัวของน้ำโดยใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic water splitting), การแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis), การผลิตไฮโดรเจนด้วยการหมัก (Fermentation hydrogen production) เป็นต้น แต่ที่ถูกรวบรวมศึกษาและพัฒนามากที่สุด โดยคาดการณ์ว่าจะสามารถใช้ได้จริงในอนาคต คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารไฮโดรคาร์บอน (Koltuniewicz, A.B., 2014)

กระบวนการรีฟอร์มมิง มีหลายรูปแบบที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming process) กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และกระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน

1. กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming process)

หลักการของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ คือ การป้อนไอน้ำ (steam) เข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจน (Hydrogen) จะถูกดึงออกจากไอน้ำและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะรวมกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้จะแตกต่างกันไปตามชนิดของสารตั้งต้น

ตัวอย่างสมการการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน



2. กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming)

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกระบวนการที่คล้ายคลึงกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่จะต่างกันตรงที่ใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบ ข้อดีของกระบวนการนี้คือช่วยลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกในบรรยากาศ อีกทั้งยังควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่ข้อเสียคือสัดส่วนของไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการนี้จะต่ำกว่า

กระบวนการแรก และตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพเร็วกว่าเนื่องจากจะมีคาร์บอนจากคาร์บอนไดออกไซด์ไปเกาะอยู่ที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

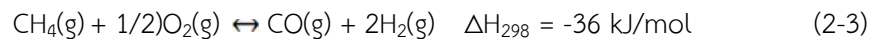
ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถแสดงเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



3. กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation process)

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการระหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจน กระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบกว่าสองกระบวนการแรก ตรงที่ไม่จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอก เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน ทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือ ปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบต้องไม่สูงจนเกินไป เนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้กลายเป็นน้ำ ทำให้สูญเสียผลผลิตไฮโดรเจน นอกจากนี้ข้อจำกัดที่สำคัญอีกประการของการใช้กระบวนการนี้ในเชิงพาณิชย์คือ ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการจะสูงกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงปกติ เนื่องจากต้องมีระบบแยกออกซิเจนจากอากาศก่อนป้อนเข้าสู่ระบบ เพราะหากไม่แยกออกซิเจนออกจะทำให้ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลงเนื่องจากอากาศมีปริมาณไนโตรเจนสูง

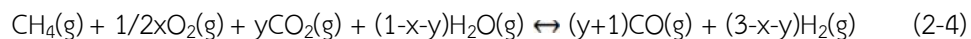
ปฏิกิริยาการออกซิเดชันบางส่วน สามารถแสดงเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



4. กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน

กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน หรือที่เรียกกันว่า ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) ซึ่งเป็นกระบวนการใหม่ที่นำข้อดีของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกันโดยการป้อนทั้งน้ำและออกซิเจนเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ปฏิกิริยาการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน สามารถแสดงเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



2.2 ปฏิกิริยาการชิฟน้ำ (Water Gas Shift Reaction)

ปฏิกิริยาการชิฟน้ำ เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ไอน้ำปริมาณมากเกินพอในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการรีฟอร์มมิง และเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ($\Delta H = -41.1 \text{ kJ/mol}$) และเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ หลังจากเกิดปฏิกิริยาจะได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการนี้



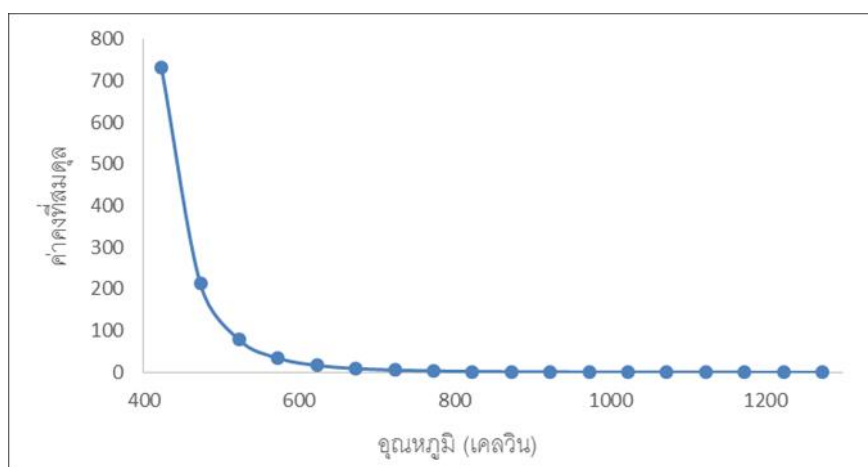
โดยมี 2 ขั้นตอนหลักที่ใช้ความร้อนในการกำหนดปฏิกิริยา เพื่อลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้แก่

1. ปฏิกิริยาการซิฟน้ำที่อุณหภูมิสูง (High Temperature Water Gas Shift Reaction, HTS) ปฏิกิริยาจะดำเนินในช่วงอุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส (Selen, B. และคณะ, 2008) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นพวกออกไซด์ของเหล็ก (Fe_2O_3) และพวกออกไซด์ของโครเมียม (Cr_2O_3)

2. ปฏิกิริยาการซิฟน้ำที่อุณหภูมิต่ำ (Low Temperature Water Gas Shift Reaction, LTS) ปฏิกิริยาจะดำเนินในช่วงอุณหภูมิ 180-240 องศาเซลเซียส (Selen, B. และคณะ, 2008) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเหลือประมาณต่ำกว่าร้อยละ 0.2 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการซิฟน้ำที่อุณหภูมิต่ำ คือ $CuO/ZnO/Al_2O_3$

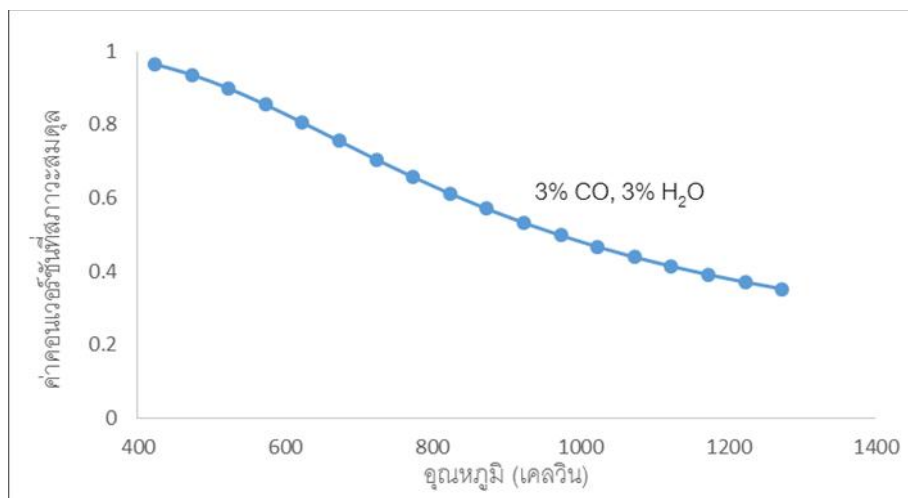
หลังผ่านกระบวนการการซิฟน้ำที่อุณหภูมิสูง จะเหลือก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 2-4 โดยปริมาตร (Meshkani, F. และคณะ, 2015) จากร้อยละ 1-10 โดยปริมาตรจากกระบวนการรีฟอร์มมิง (Jeong, D.W. และคณะ, 2014) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 และ Cr_2O_3 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาก่อนข้างต่ำ มีการเกิดแก๊สพิษ และผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น ซัลเฟอร์ และคลอรีน ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ด้วยเหตุนี้การเพิ่มอุณหภูมิจึงมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่สมดุลจะต่ำลง จึงได้มีการนำ CuO มาช่วยในการเร่งปฏิกิริยา แต่ยังคงลดประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิสูงขึ้น (Meshkani, F. และคณะ, 2015) หลังจากผ่านกระบวนการการซิฟน้ำที่อุณหภูมิสูงแล้ว จะเข้าสู่กระบวนการการซิฟน้ำที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ลงจนเหลือน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยปริมาตร แต่จากการทำปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเกิดจากการที่มีการเกิดแก๊สพิษที่มากขึ้นตามอุณหภูมิที่ปรับสำหรับทำปฏิกิริยา จึงต้องมีการกำจัดแก๊สพิษต่างๆตั้งแต่กระบวนการการซิฟน้ำที่อุณหภูมิสูง

ปฏิกิริยาการซิฟน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาจะเกิดการผันกลับไปเป็นสารตั้งต้น โดยสังเกตจากค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (Equilibrium constant) ที่ลดลง ดังรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิ

ในการทำงานเดียวกันค่าคอนเวอร์ชันสมดุลของสารตั้งต้นก็จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โดยจากรูปที่ 2-2 จะสังเกตเห็นว่า การเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ของสารตั้งต้นจะเกิดขึ้นได้น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเมื่อมีการใส่สารผลิตภัณฑ์เข้าไปในการทำปฏิกิริยา ค่าคอนเวอร์ชันสมดุลจะลดลงและทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็นสารตั้งต้นดั้งเดิม หรือที่เรียกว่า ปฏิกิริยาการชึพน้ำย้อนกลับ (Reverse Water Gas Shift Reaction) ดังนั้นถ้าต้องการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถทำได้โดยเลือกอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำ หรือการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นน้ำให้มากกว่าค่าตามปริมาณสารสัมพันธ์นั่นเอง



รูปที่ 2-2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันสมดุลกับอุณหภูมิ

2.3 ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีปริมาณเท่าเดิม และมีสมบัติเหมือนเดิม

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ช่วยทำให้การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีเร็วขึ้นนั้น ส่งผลให้กระบวนการผลิตเกิดได้เร็วขึ้น (ได้ผลิตภัณฑ์เร็วขึ้น) รวมถึงใช้พลังงานน้อยลง ซึ่งในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้ถูกนำมาใช้กันอย่างมากในกระบวนการอุตสาหกรรม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตและเพื่อลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ในกระบวนการเติมไฮโดรเจนแก่สารอินทรีย์ใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการแตกสลายไฮโดรคาร์บอนในการกลั่นน้ำมันใช้ซิลิคอนไดออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

2.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts)

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว เช่น ปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส ตัวเร่งปฏิกิริยาก็ต้องอยู่ในสถานะแก๊สด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ยังมีราคาที่ไม่ค่อยแพงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น

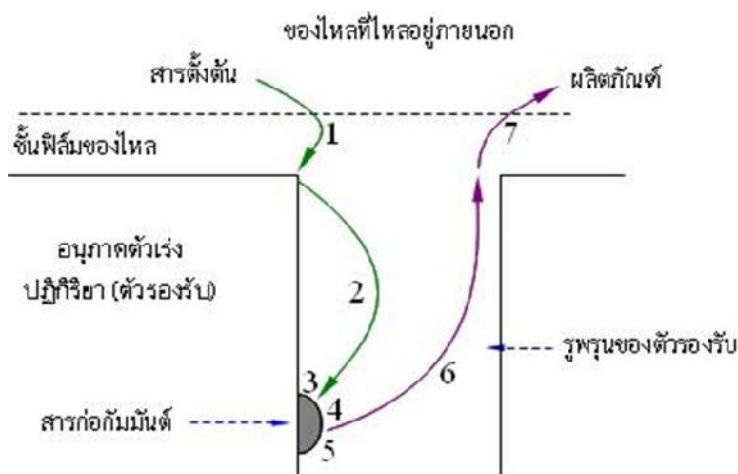
แพลทินัม (Pt) และทองคำ (Au) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ก็มีข้อเสีย คือ มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิและ/หรือความดันสูงได้

2.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วย 7 ขั้นตอน ได้แก่

- 1) สารตั้งต้นแพร่ผ่านชั้นฟิล์มไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External Diffusion)
- 2) สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal Pore Diffusion)
- 3) การดูดซับ (Adsorption) ของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่จุดกัมมันต์ (Active Site)
- 4) สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาบนจุดกัมมันต์ (Surface Reaction)
- 5) การคายซับผลิตภัณฑ์ออกจากจุดกัมมันต์ (Desorption of Product)
- 6) สารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุนภายในไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal Pore Diffusion of Product)
- 7) สารผลิตภัณฑ์แพร่ผ่านชั้นฟิล์มของไหลไปยังของไหลภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา (External Diffusion of Product)



รูปที่ 2-3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (ธราธร, 2555)

กระบวนการข้างต้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือขั้นตอนของการแพร่ ได้แก่ ขั้นตอนลำดับที่ 1, 2, 6 และ 7 ซึ่งเป็นกระบวนการทางกายภาพ และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ขั้นตอนลำดับที่ 3, 4 และ 5

ซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมี จากการที่สารตั้งต้นจะต้องมีการแพร่จากภายนอกไปยังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะต้องอาศัยความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและภายนอกชั้นฟิล์มของของไหล หากอัตราการไหลของสารป้อนเข้าจะทำให้เกิดความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นมาก สารตั้งต้นจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์มไปยังผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย

ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน สารตั้งต้นจะแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนและในขณะเดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาไปพร้อมกับการแพร่ ถ้าสารนั้นมีโมเลกุลขนาดใหญ่หรือรูพรุนมีขนาดเล็กจะส่งผลให้สารตั้งต้นเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากขึ้น ซึ่งจะทำให้ความเข้มข้นของสารภายในรูพรุนนั้นน้อยกว่าความเข้มข้นของสารภายนอก นอกจากนี้หากปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจะยิ่งทำให้ความเข้มข้นของสารภายในรูพรุนต่างจากภายนอกมากขึ้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนสามารถทำได้โดยการลดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ หรืออาจใช้การออกแบบรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย เช่น ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวงแหวนหรือผลึกเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

2.6 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ ส่วนที่ว่องไว (Active site) ที่ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ และตัวรองรับ (Support) ที่มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังอาจเติมสารโปรโมท (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเติมลงไปเป็นปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือทางกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. สารว่องไว (Active site) เป็นโลหะทรานซิชันซึ่งมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลาย สารว่องไวจะถูกทำให้เกิดการกระจายตัวลงบนตัวรองรับซึ่งเป็นสารที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง ก่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของโลหะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างการเร่งปฏิกิริยาของโลหะในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดง และเงิน โดยการที่โลหะสามารถเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้นั้น เป็นเพราะโมเลกุลของไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัวบนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบน แพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก นอกจากนี้โลหะบางตัวยังสามารถนำมาเร่งปฏิกิริยาออกเดซิชันได้ เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับก๊าซออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราจะไม่นำโลหะบริสุทธิ์มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาจะมีเพียงแต่โลหะแพลทินัมที่มีความต้านทานการเกิดออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด

2. ตัวรองรับ (Support) สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับ คือการมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาดูดยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา (Silica, SiO₂) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolites) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขีดข่วน (Attrition) หรือการบีบอัด

(Compression)

3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ในระหว่างการทำปฏิกิริยา
4. มีพื้นที่ผิวสูงและมีขนาดของรูพรุนรวมทั้งการกระจายตัวของรูพรุนที่พอเหมาะ
5. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ

2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นกับวิธีที่ใช้ในการเตรียม โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลายวิธี ได้แก่

1. วิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition, ED)

การพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานโดยปราศจากการใช้ไฟฟ้า แต่จะอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์ (Reducing Agent) และไอออนโลหะในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน ซึ่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic Reaction) ขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการพอกพูนโลหะควรมีลักษณะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic Surface)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะเกิดบนผิวชิ้นงานที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเป็นปฏิกิริยา (Intermediate Species) อาจประกอบด้วยไฮโดรเจนรูบอะตอม ไฮโดรเจนไอออน และส่วนประกอบไฮโดรเจน การดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นไปตามกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ (Anodically Oxidized) ได้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยา ส่วนโลหะที่อยู่ในรูปไอออนจะรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically Reduced) แสดงดังสมการที่ 2-6 และ 2-7

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์บนผิวหน้าโลหะ



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



วิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้าได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการพอกพูนโลหะด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูนให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีหลายวิธี เช่น

การพอกพูนแบบจุ่ม (Immersion Plating) เป็นเทคนิคการพอกพูนอย่างง่าย โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และสารตัวเติมต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันในภาชนะที่เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาในการบรรจุหรือเก็บสารละลาย นำชิ้นงานจุ่มแช่ในสารละลาย โดยอาจมีการใช้ความร้อนหรือกวนสารละลายโดยตลอดขึ้นกับชนิดของโลหะและสภาวะที่ต้องการ ส่วนความหนาขึ้นกับเวลาที่ใช้และปริมาณสารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และอาจมีอุปกรณ์เพิ่มเติม คือ อุปกรณ์ควบคุมและรายงานผลสัดส่วนขององค์ประกอบในสารละลาย

การพอกพูนแบบสเปรย์ (Aerosol Spray Plating) เป็นเทคนิคที่ทำให้สารละลายโลหะและสารรีดิวซ์เป็นละอองขนาดเล็ก แล้วสเปรย์ไปบนผิวชิ้นงานและเกิดปฏิกิริยาพอกพูนขึ้น วิธีนี้นิยมใช้กับโลหะทองแดงและเงินบนพื้นผิวชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่และเรียบเสมอกัน

การพอกพูนแบบอิมมิตัวด้วยไอออน (Impregnation - Reduced Deposition) ในการพอกพูนวิธีนี้จะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน โดยเริ่มจากการแช่ชิ้นงานหรือตัวรองรับในสารละลายโลหะ เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) ระหว่างสารละลายกับชิ้นงาน จากนั้นจึงนำเอาชิ้นงานซึ่งมีโลหะไอออนดูดซับบนผิวไปรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการพอกพูนขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน และลักษณะผิวชิ้นงานที่แตกต่างกัน

การพอกพูนแบบแพร่ผ่าน (Counter - Diffusion Deposition) เป็นวิธีในการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นที่มีความสามารถในการเลือกผ่านของไอออน โดยวิธีนี้จะแยกสารละลายโลหะออกจากสารรีดิวซ์โดยใช้ชิ้นงานเป็นตัวกั้น ด้านหนึ่งของชิ้นงานจะสัมผัสกับสารละลายโลหะ อีกด้านจะสัมผัสสารรีดิวซ์ ชิ้นงานซึ่งเป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจะยอมให้มีการแพร่ผ่านของไอออน และเกิดปฏิกิริยาได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน วิธีนี้ควรกวนสารละลายหรือปั๊มสารละลายโดยตลอดเพื่อกำจัดแก๊สที่เกิดขึ้น และเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูน

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีดังนี้

1) องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในสารละลาย สำหรับการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีองค์ประกอบสำคัญคือ โลหะที่ต้องการพอกพูน และสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาพอกพูนควรเป็นโลหะที่มีความเสถียร ละลายน้ำได้ดี และรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนหรือเกลือโลหะ โดยโลหะที่นิยมมาพอกพูนด้วยเทคนิคนี้ เช่น ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni), เงิน (Ag), ทอง (Au), แพลเลเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) เป็นต้น และความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้จะส่งผลต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวโน้มทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ นอกจากนั้นสารละลายที่ใช้ อาจมีการเติมสารเคมีอื่นๆ เช่น สารยับยั้งการตกตะกอน (Complexing Agent) สารเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลาย (Stabilizer) หรือสารควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่าง เป็นต้น

2) สารรีดิวซ์ (Reducing Agent) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลายต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรง และเหมาะสมกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องการพอกพูนและของสารรีดิวซ์ ดังสมการ

$$\Delta E = E_M - E_{Red} > 0 \quad (2-8)$$

โดย E_M : ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย

E_{Red} : ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

สารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติเป็นผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอ ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย ตัวอย่างของสารรีดิวซ์ ได้แก่ โบโรไฮไดรไรด์ (BH_4^-) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งสามารถใช้ได้กับโลหะเกือบทุกตัว

3) อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะและสารรีดิวซ์เกิดขึ้นได้ช้า และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้น จึง

ควรเลือกใช้ข้อมูลภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนในสารละลายกับสารรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงพอ เนื่องจากทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก และไม่สิ้นเปลืองเวลาในการทำปฏิกิริยา

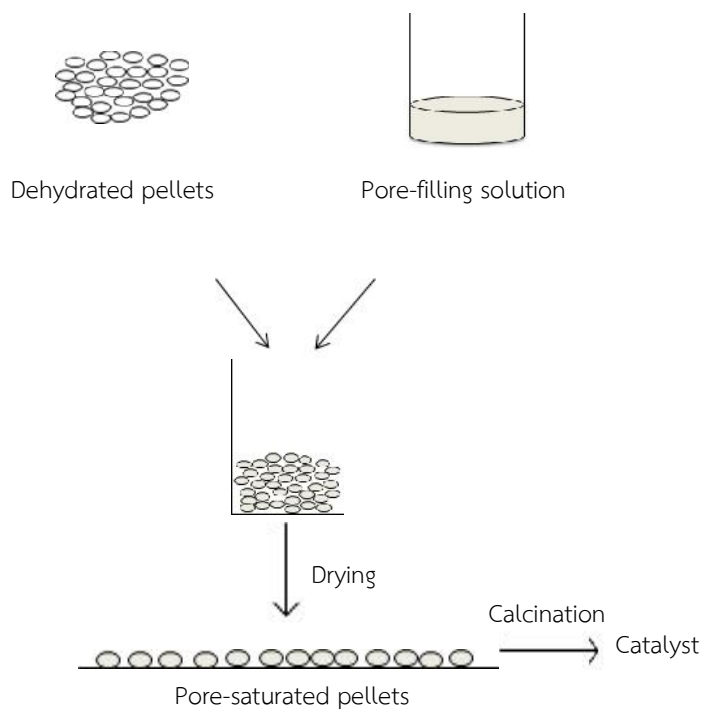
นอกจากอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรหนึ่งแล้วสิ่งที่ควบคู่ไปกับอุณหภูมิคือ ระยะเวลาสำหรับขั้นตอนต่างๆ ในการพอกพูน คือ ถ้าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะสารรีดิวซ์น้อยทำให้ไม่มีเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อย แต่ถ้าระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่

4) เสถียรภาพของสารละลายสำหรับการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Stability of Plating Solution) สารละลายที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ประกอบด้วยโลหะไอออน สารรีดิวซ์ และสารตัวเติมต่างๆ ความเสถียรของสารละลายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบของโลหะหรือตะกอนของโลหะได้ง่าย ส่งผลให้อัตราการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับลดลง ในการเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลายควรมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่สูงนัก และอาจเติมสารเคมีอื่นๆ เช่น Stabilizer ซึ่งสามารถขัดขวางการเกิดตะกอนโลหะในสารละลาย ซึ่งมี 2 ประเภทด้วยกัน คือ ประเภทที่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่น สารประกอบซัลเฟต สารประกอบไซยาไนด์ หรือแม้แต่อิออนของโลหะบางตัว และประเภทที่เป็นตัวรองรับอิเล็กตรอน ในบางกรณีการเติม Stabilizer ในปริมาณมากเกินไปอาจลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือหยุดการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้เช่นกัน ทั้งนี้วิธีการเตรียมโลหะโดยใช้วิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีข้อดีและข้อเสีย โดยมีข้อดีคือ ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องอาศัยกระแสไฟฟ้า โลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน การเกาะยึดของโลหะที่พอกพูนกับตัวรองรับมีความแข็งแรง กระบวนการพอกพูนไม่ซับซ้อน ในขณะที่เดียวกันก็มีข้อเสียดังนี้ จำเป็นต้องเลือกใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าและควบคุมได้ยากกว่าการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า โดยเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้วจะมีการทำให้แห้ง (Drying) เพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับ หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้โลหะเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากของรูพรุน ซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นถ้าต้องการให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform Distribution) บนตัวรองรับจะต้องไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง

2. วิธีการเอิบชุ่ม (Impregnation method)

การเอิบชุ่มเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมมากที่สุดวิธีหนึ่งในวงการอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับกับตัวรองรับโดยตรง การเอิบชุ่มประกอบด้วย 2 ส่วน คือ สารตั้งต้น (Precursor) ที่มีโลหะกัมมันต์ (Active metal) อยู่ เช่น แพลทินัม และตัวรองรับ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นตัวรองรับที่มีรูพรุนหรือมีพื้นที่ผิวสูง เช่น อลูมินา ซิลิกา ซีโอไลต์ เป็นต้น

วิธีการเอิบชุ่มเตรียมโดยการเติมสารละลายตั้งต้นที่มีเกลือโลหะกัมมันต์เข้าไปภายในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วตามด้วยการระเหยสารละลายดังกล่าวออกจากรูพรุน (Drying) และการแตกตัวของเกลือโลหะกัมมันต์ด้วยความร้อน (Calcination) ภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน การเอิบชุ่มมี 2 ลักษณะ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณสารละลายตั้งต้นที่ใช้ คือ การเอิบชุ่มแบบแห้ง (Dry Impregnation หรือ Incipient Wetness Impregnation) ปริมาณสารละลายที่ใช้นั้นมีปริมาตรเทียบเท่ากับปริมาตรของรูพรุนตามปริมาณตัวรองรับที่ใช้ และการเอิบชุ่มแบบเปียก (Wet Impregnation) ซึ่งเป็นการนำตัวรองรับไปจุ่มในสารละลายตั้งต้นที่มีปริมาณมากเกินไป



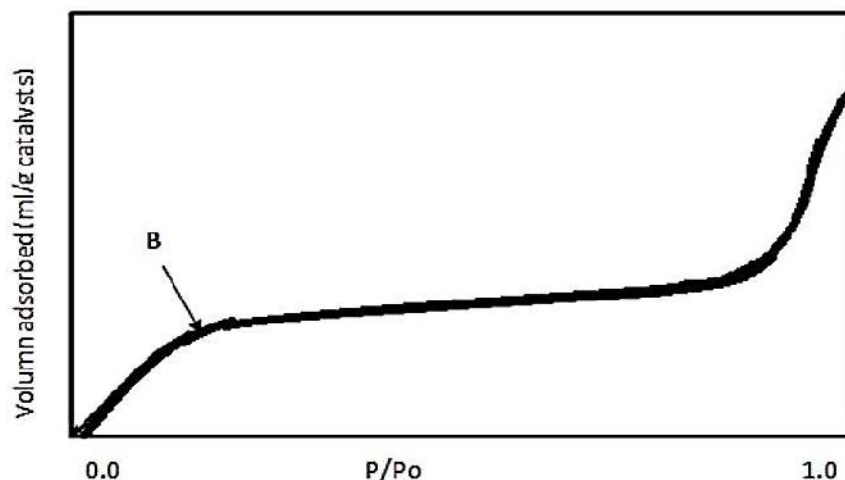
รูปที่ 2-4 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม (จตุพร และอนุรักษ์, 2547)

2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ทราบถึงประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา การดำเนินไปของปฏิกิริยา เสถียรภาพ และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเหมาะสมตามความต้องการ ในที่นี้จะแสดงถึงรายละเอียดของการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งด้วยเทคนิคบีอีทีอาศัยหลักการวัดปริมาณการดูดซับทางกายภาพของแก๊สเหลว โดยการเพิ่มความดันของแก๊สภายใต้อุณหภูมิคงที่ที่จุดเดือดของแก๊สนั้น โดยทั่วไปนิยมใช้แก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียสโดยการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน ดังกราฟในรูปที่ 2-5 ซึ่งจะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวเป็นแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวจะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุน ทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2-5 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยเทคนิคบีอีที (จตุพร และอนุรักษ์, 2547)

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้ว เกิดเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว คือ สมการของบีอีที (สมการที่ 2-9)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2-9)$$

เมื่อ P คือ ความดันย่อยของไนโตรเจน

P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

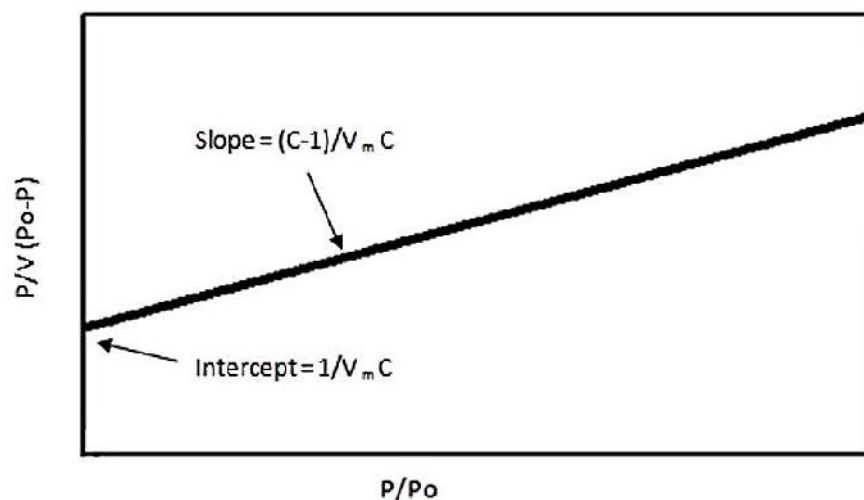
V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการปกคลุมชั้นเดียว

C คือ ค่าคงที่บีอีที ซึ่งเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์ของการควบแน่น การสั่นสะเทือน และค่าความร้อนของการดูดซับในชั้นที่ 1 (E_1) รวมถึงค่าความร้อนของการดูดซับตั้งแต่ชั้นที่ 2 (E_2) ซึ่งถูกนิยามไว้ดังนี้

$$C = C_0 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (2-10)$$

จากนั้นนำข้อมูลจากการทดลองที่ค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 มาพล็อตกราฟตามสมการที่ (2-9) โดยกำหนดให้ $P/V(P_0 - P)$ อยู่ในแนวแกนตั้ง และ P/P_0 อยู่ในแนวนอน จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (S) เท่ากับ $C-1/V_m C$ และจุดตัดแกนตั้งฉาก (I) ที่ $1/V_m C$ ดังรูปที่ 2-6



รูปที่ 2-6 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m) (จตุพร และอนุรักษ์, 2547)

จากกราฟสามารถคำนวณค่า V_m ได้จากค่าจุดตัดแกนตั้งฉาก หลังจากนั้นคำนวณหาค่า V_m ที่สภาวะ STP และเปลี่ยนปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับโดยการหาร V_m ด้วย $V=22,400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ และคูณด้วยค่า Avogadro's number (N_0) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project Area) ซึ่งเขียนแทนด้วย S_g และมีพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (S_g) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V} \right) \frac{w}{w} \quad (2-11)$$

เมื่อ N_0 คือ Avogadro's number ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} molecules/mole

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

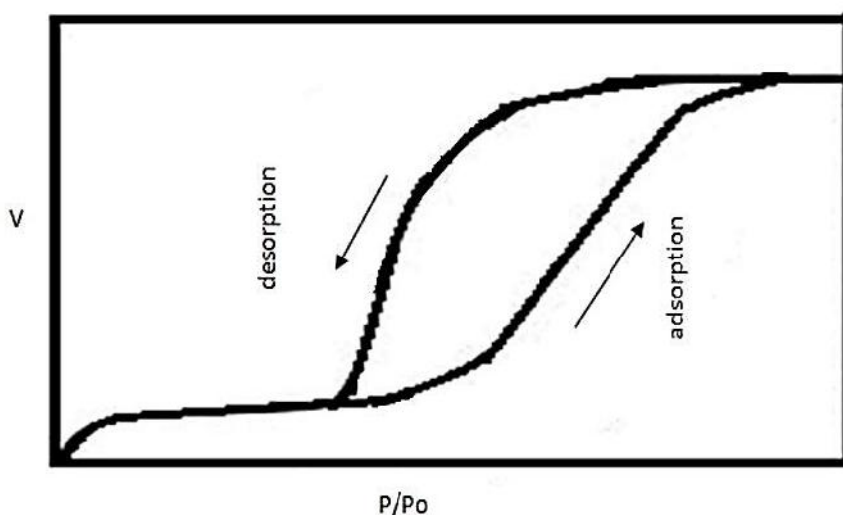
บรูโนอเนอร์ เอ็มเมตต์ และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า S_g คือพื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นที่ผิวในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Close Two-Dimensional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลม และพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นที่ผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า S_g ดังสมการที่ 2-12

$$S_g = 1.09 \left(\frac{M}{N_0} \right) \quad (\text{cm}^2/\text{molecules}) \quad (2-12)$$

เมื่อ M คือ น้ำหนักโมเลกุล (g/mol) ... คือความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (g/cm^3) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เมื่อแทนค่า ลงในสมการที่ 2-13 จะได้

$$S_g = 4.35 \times 10^4 \left(\frac{V_m}{w} \right) \text{ (cm}^2\text{/g catalysts)} \quad (2-13)$$

โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ซึ่งมีลักษณะไอโซเทอมแสดงดังรูปที่ 2-7



รูปที่ 2-7 ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์รัส (จตุพร และอนุรักษ์, 2547)

2. การวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกของวัสดุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

เป็นการใช้อุปกรณ์เครื่องมือในการหาโครงสร้างอะตอมและโมเลกุลโดยอาศัยการกระเจิงของรังสีเอกซ์ผ่านเข้าไปในผลึกของวัสดุตัวอย่าง (Crystalline material sample) โดยรังสีเอกซ์จะเลี้ยวเบนไปตามช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกและจะถูกบันทึกค่า รังสีที่เกิดการเลี้ยวเบนจะถูกบันทึกลงบนแผ่นฟิล์มหรือคอมพิวเตอร์ ข้อมูลที่ได้จะถูกรวบรวมแล้วนำมาสร้างเป็นแผนผังของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของโมเลกุล หลังจากนั้นอะตอมจะถูกปรับค่าตัวแปรต่างๆ เช่น ตำแหน่งเทียบกับผังความหนาแน่นเพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสมที่สุด ค่าความเข้มข้นที่มุมต่างๆจะถูกนำมาพล็อตจนได้กราฟที่เรียกว่า Diffractogram ซึ่งแต่ละพีคที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด

การหาขนาดเฉลี่ยของผลึกสามารถหาได้จากสมการความสัมพันธ์

$$\langle L \rangle = \frac{K}{\cos} \quad (2-14)$$

โดยที่ $\langle L \rangle$ คือ ขนาดของอนุภาคในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบที่เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์

คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

คือ ความกว้างของพีค มีค่าเป็นเรเดียน เท่ากับ $B-b$ โดย B คือ ความกว้างของพีคที่สนใจ ส่วน b คือ การกว้างออกของพีคเนื่องจากเครื่องมือหรือความกว้างของพีคที่ไม่มีความกว้างออกเนื่องจากเครื่องมือ ค่า b มักมีค่าประมาณ 0.3 องศา

คือ มุมระหว่างลำรังสีเอกซ์กับระนาบที่เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์

K คือ ค่าคงที่ มักจะให้ค่าเท่ากับ 1

วิธีนี้นับเป็นวิธีที่นิยมอย่างมากเพราะสามารถบอกเฟส (phases) ตำแหน่ง และขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ชัดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้สำหรับสารประกอบจะประมาณ 5% ส่วนธาตุจะประมาณ 1% โดยปริมาตร

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscopy)

เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้ประสิทธิภาพของกำลังขยาย และการแจกแจงรายละเอียดได้เหนือกว่าจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถแยกรายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

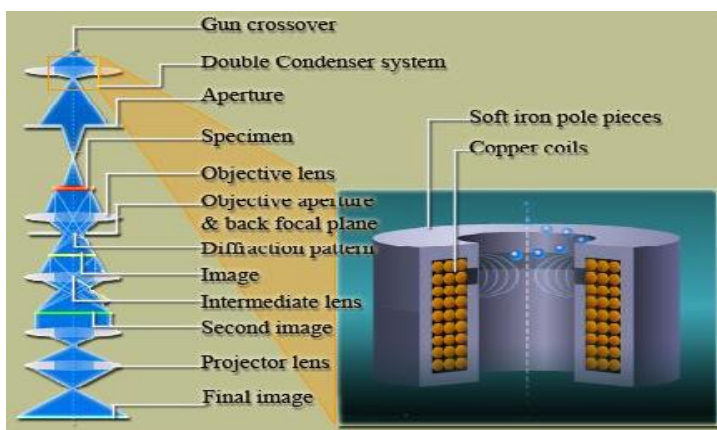
3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1นาโนเมตร)

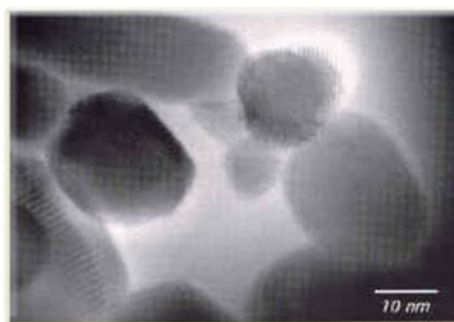
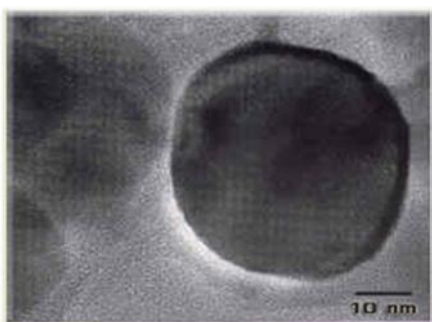


รูปที่ 2-8 เครื่อง TEM (<http://almonz.blogspot.com/2009/12/>)

หลักการการทำงานของเครื่อง TEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (specimen) ไป ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอร์รับ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสงสุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้



รูปที่ 2-9 แสดงส่วนประกอบและหลักการการทำงานของเครื่อง TEM (<http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>)



รูปที่ 2-10 แสดงโครงสร้างนาโนที่ได้จากการสำรวจของเครื่อง TEM (<http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>)

3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

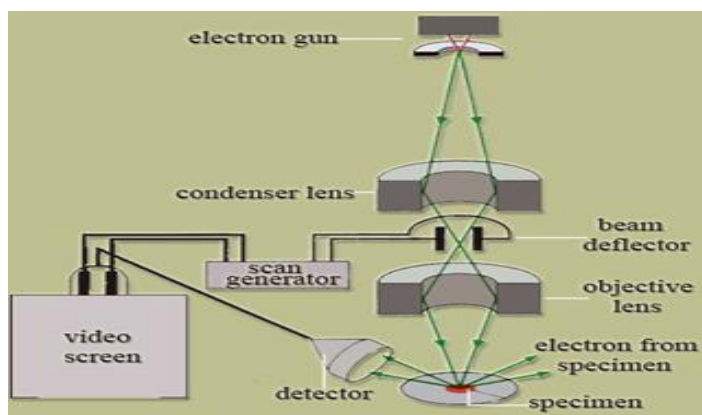
เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษา สัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

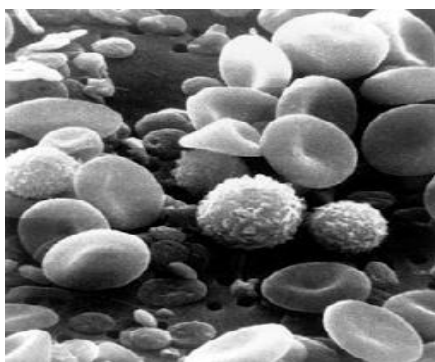


รูปที่ 2-11 เครื่อง SEM (<https://sites.google.com/site/asvinikeetpreveenamani/electron-microscope>)

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย



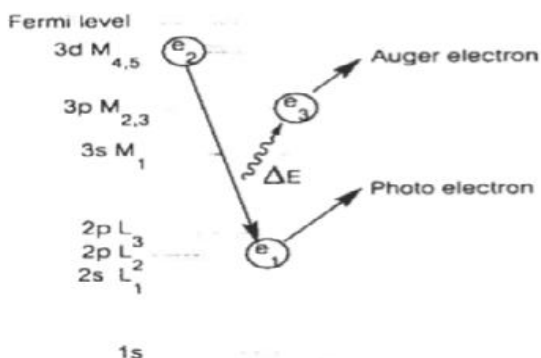
รูปที่ 2-12 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง SEM (<http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>)



รูปที่ 2-13 แสดงพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM (<http://almonz.blogspot.com/2009/12/aem.html>)

4. การวิเคราะห์ผิววัสดุด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

เป็นเทคนิคหนึ่งทาง Spectroscopy ที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) สถานะทางเคมี (Chemical state) และ Electronic state ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอน (Photoemission) ที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง สำหรับการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนนั้นเมื่อรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยวตกกระทบ จะถูกดูดกลืนและปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมา จากการวัดพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน จะสามารถหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนได้ เนื่องจากโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเป็นลักษณะเฉพาะของพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ใช้ และพลังงานยึดเหนี่ยว



รูปที่ 2-14 แสดงการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนและกระบวนการออเจอร์ (จตุพร และอนุรักษ์, 2547)

จากรูปด้านบนเป็นกระบวนการออเจอร์ (Auger) เมื่อมีการปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมา ทำให้เกิดออร์บิทัลที่ว่างขึ้น ซึ่งอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกไปจะลงมาแทนที่ในออร์บิทัลที่ว่าง และต้องคายพลังงานออกมาบางส่วน พลังงานที่คายออกมานี้จะคายให้กับอิเล็กตรอนตัวนั้นหลุดออกมาจากตัวอย่าง โดยมีอิเล็กตรอนดังกล่าว ค่ายพลังงานจลน์ที่เป็นค่าเฉพาะของแต่ละธาตุ สำหรับเทคนิค ออเจอร์สเปกโทรสโกปี (Auger Spectroscopy) นั้น ออร์บิทัลว่างเกิดจากอิเล็กตรอนที่มีค่าพลังงาน 2-5 keV

เทคนิค XPS เป็นการใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกซึ่งเมื่ออะตอมดูดกลืน โฟตอนที่เป็นรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวที่พลังงานเท่ากับ h ภายใต้สภาวะที่เป็นสุญญากาศสูง (Ultra-high vacuum) จะทำให้อิเล็กตรอนชั้นในหรืออิเล็กตรอนชั้นนอกซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ E_b ถูกกำจัดออกมา และอิเล็กตรอนนั้นเรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งจะมีพลังงานจลน์เท่ากับ E_k ดังสมการที่ 2-15

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2-15)$$

โดยที่ E_k คือพลังงานคัยของโฟโตอิเล็กตรอน

$h\nu$ คือค่าคงที่ของพลังค์

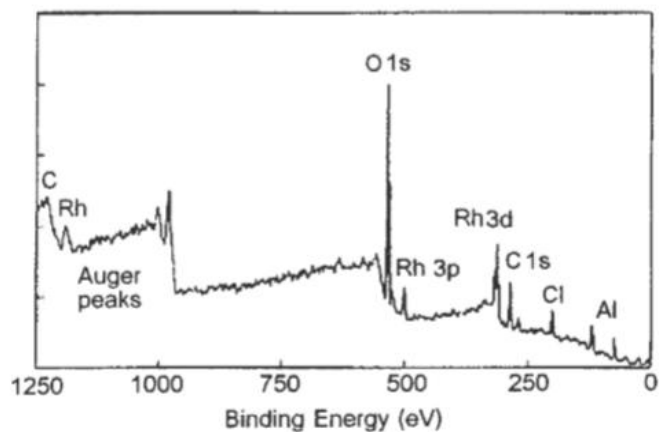
ϕ คือความถี่ของโฟตอนที่ใช้

E_b คือพลังงานยึดเหนี่ยวของโฟโตอิเล็กตรอน

ϕ คือ Work Function ของสเปกโทรมิเตอร์

แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่ใช้กันได้แก่ Mg K (1253.6 eV) และ Al K (1486.3 eV) ส่วนสเปกตรัมของ XPS มักจะเป็นการพล็อตระหว่างความเข้มของ Photoelectron, $N(E)$ กับ E_k หรือ E_b ดังตัวอย่างในรูปที่ 2-15 ซึ่งเป็นสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอลูมินาซึ่งเตรียมโดยใช้เทคนิคการเอ็บซุ่มแผ่นฟิล์มบางของอลูมินา ด้วยสารละลาย $RhCl_3$ สเปกตรัมประกอบด้วยพีคของ Rh Cl Al O และ C ซึ่งพบเสมอเนื่องจากสิ่งเจือปนที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และมักจะมีพีคที่เกิดจากอิเล็กตรอนออเจอร์อยู่ด้วย

รังสีเอกซ์มีความสามารถในการผ่านเข้าไปในวัสดุได้ดีกว่าอิเล็กตรอนที่มีพลังงานเท่ากัน กล่าวคือรังสีเอกซ์สามารถผ่านผิวหน้าเข้าไปได้หลายไมครอน แต่โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะผ่านออกมาได้ ถ้ามันอยู่ใกล้บริเวณผิวหน้าเท่านั้น



รูปที่ 2-15 สเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al₂O₃ (จตุพร และอนุรักษ์, 2547)

พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในจะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจากสิ่งแวดล้อมทางเคมี ซึ่งจะเห็นได้จากการเลื่อนของพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนซึ่งเรียกว่าเป็น 'Chemical shift' ในเทคนิค Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) ซึ่งการเลื่อนจะอยู่ในช่วง 0.1-10 eV

เครื่องมือของ XPS ประกอบด้วย ระบบ ระบบสุญญากาศที่เป็น Ultra-high vacuum แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ อุปกรณ์ควบคุมความยาวคลื่น สารตัวอย่างซึ่งอาจเป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็ง เครื่องวัดพลังงานของอิเล็กตรอน เครื่องบันทึกและแปรข้อมูล

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย รวมทั้งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ในส่วนสุดท้ายจะกล่าวถึงการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และแผนการทดลอง โดยรายละเอียดของแต่ละหัวข้อถูกแสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมี

1. คลอโรแพลทินิกแอซิดไฮเดรต (Chloroplatinic acid hydrate)
สูตรเคมี: $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}\cdot x\text{H}_2\text{O}$
บริษัทผู้ผลิต: Sigma - Aldrich
2. นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Nickel (II) Nitrate Hexahydrate)
สูตรเคมี: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
บริษัทผู้ผลิต: Ajax Finechem
3. โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์โมโนไฮเดรต (Sodium Hypophosphite Monohydrate)
สูตรเคมี: $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
บริษัทผู้ผลิต: Ajax Finechem
4. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid)
สูตรเคมี: HCl
บริษัทผู้ผลิต: Sigma - Aldrich
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide)
สูตรเคมี: NaOH
บริษัทผู้ผลิต: Sigma - Aldrich
6. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide)
สูตรเคมี: TiO_2
บริษัทผู้ผลิต: Ajax Finechem
7. น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized Water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ช้อนตักสาร
2. ปีกเกอร์
3. หลอดหยดพลาสติก
4. กระบอกฉีดยาพลาสติก
5. ตัวกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร

6. ไมโครปิเปตต์
7. ชุดกรองสาร
8. ครกบดสาร
9. ตะแกรงร่อนขนาด 100 ไมครอน
10. แผ่นพาราฟิล์ม
11. ขวดใส่สาร
12. เตาอบ
13. เครื่องชั่งสาร
14. เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)
15. เครื่องวัดค่าความเป็นกรดต่าง
16. เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer
19. เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกของวัสดุ (X-ray Diffractometer, XRD)
20. เครื่องวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Surface Area Analyzer)
21. เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)
22. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

3.3 วิธีการทดลอง

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นถูกเตรียมแบบโลหะแกนกลางเปลือกหุ้ม (Core-shell system) โดยนิกเกิลเป็นโลหะแกนกลางซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation, IWI) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และแพลทินัมเป็นเปลือกหุ้มซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition, ED)

3.3.1 การเตรียมโลหะแกนกลางด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง

1. ชั่งสารไทเทเนียมไดออกไซด์ตามปริมาณที่ต้องการศึกษา
2. ชั่งนิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตตามน้ำหนักที่คำนวณได้
3. หาปริมาณของน้ำที่ทำให้สารในข้อที่ 1 เปียกพอดี
4. เติมนิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตลงในน้ำที่ทราบปริมาณในข้อที่ 3
5. นำสารละลายในข้อที่ 4 มาผสมกับตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในข้อที่ 1
6. นำของแข็งที่ได้จากข้อที่ 5 ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
7. นำของแข็งที่ได้จากการอบมาบด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 ไมครอน
8. นำสารที่ได้ไปรีดิวซ์กับก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
9. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

3.3.2 การเตรียมเปลือกหุ้มด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

การเตรียมเปลือกหุ้มจะประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนของการตรวจสอบความเสถียรของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับสารรีดิวซ์ไฮโปฟอสไฟต์ ขั้นตอนการตรวจสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และขั้นตอนสุดท้ายคือ

ขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยทั้ง 3 ขั้นตอน ใช้สารละลายเฮกซะคลอโรแพลททินิกและสารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ ที่อัตราส่วน 1:20 ปริมาตร 200 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และควบคุมค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายที่ประมาณ 9

1. การตรวจสอบความเสถียรของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลททินิก

1.1 เตรียมสารละลายเฮกซะคลอโรแพลททินิกที่ความเข้มข้นที่ศึกษา ปริมาตร 150 มิลลิลิตร

โดยเตรียมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

1.2 ปรับค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายในข้อที่ 1.1 ให้ได้ค่าประมาณ 9

1.3 เตรียมสารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ตามปริมาณที่คำนวณได้ ละลายในน้ำดีออนไนซ์

ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ซึ่งถูกปรับให้มีค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 9

1.4 นำสารละลายที่ได้จากข้อที่ 1.3 ผสมลงในสารละลายในข้อที่ 1.2

1.5 นำสารละลายที่ได้ไปวัดด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer โดยทำการวัดทุกๆ

10 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2. การตรวจสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลททินิกบนตัว

รองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

2.1 เตรียมสารละลายเฮกซะคลอโรแพลททินิกตามความเข้มข้นที่ศึกษา ปริมาตร 200

มิลลิลิตร โดยเตรียมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

2.2 ปรับค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายในข้อที่ 2.1 ให้ได้ค่าประมาณ 9

2.3 เติมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ตามปริมาณที่คำนวณได้ในสารละลายข้อที่ 2.2

2.4 นำสารละลายที่ได้ กรอง และนำไปวัดด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer โดย

ทำการวัดทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

3.1 เตรียมสารละลายเฮกซะคลอโรแพลททินิกตามสัดส่วนของแพลทินัมที่ปกคลุมบนโลหะ

นิกเกิล (Surface coverage) 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ปริมาตร 150 มิลลิลิตร โดยเตรียมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

3.2 ปรับค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายในข้อที่ 3.1 ให้ได้ค่าประมาณ 9

3.3 เตรียมสารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ตามปริมาณที่คำนวณได้ ละลายในน้ำดีออนไนซ์

ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ซึ่งถูกปรับให้มีค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 9

3.4 นำสารละลายที่ได้จากข้อที่ 3.3 ผสมลงในสารละลายในข้อที่ 3.2

3.5 เติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการเอ็บ

ซุ่มแบบแห้งตามปริมาณที่คำนวณได้ลงในสารละลายข้อที่ 3.4 โดยควบคุมค่าความเป็นกรดต่างให้อยู่ที่ประมาณ 9 ตลอดการทดลอง

3.6 นำสารละลายที่ได้ กรอง และนำไปวัดด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer โดย

ทำการวัดทุกๆ 5 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.7 กรองสารละลายหลังจากทำการทดลองครบ 1 ชั่วโมง ด้วยชุดกรองสาร พร้อมกับล้าง

ด้วยน้ำดีออนไนซ์ประมาณ 2-3 ลิตร

3.8 นำสารที่ได้จากการกรอง ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

3.9 นำของแข็งที่ได้จากการอบมาบด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 ไมครอน

3.10 นำสารที่ได้ไปรีดิวซ์กับก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีข้างต้นจะสามารถทำการวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคบีอีที โดยในการวิเคราะห์จะใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ ส่วนอีกเซลล์จะเป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้น และโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ใน ภาวะอุณหภูมิติดำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่าง จะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์อ้างอิงความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผล คือ ค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับลงบนวัสดุตัวอย่าง (V) จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และแก๊สไนโตรเจนจะถูกดูดซับจนความดันคงที่อีก เป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์อ้างอิงไม่ลดลง แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของบีอีที และแสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนของวัสดุตัวอย่าง

3.4.2 วิเคราะห์องค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

เป็นการศึกษาลักษณะสัณฐาน (morphology), โครงสร้างจุลภาค (microstructure) ตลอดจนโครงสร้างผลึก (crystal structure) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์จะต้องนำตัวอย่างแบบผงปริมาณเท่าหัวไม้ขีดทำให้กระจายตัว (Dispersion) ในสารละลาย เช่น เอทานอล อะซีโตน น้ำ เป็นต้น โดยการสั่นให้กระจายตัว (Sonicate) ด้วย ultrasonic bath หรือ ultrasonic probe จากนั้นนำมาหยดใส่บน grid ที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ จำนวน 1-2 หยด ปล่อยให้แห้ง และนำมาวิเคราะห์ โดยจะมีการใช้ลำอิเล็กตรอนในการวิเคราะห์ (Accelerating Voltage) ประมาณช่วง 80–120 กิโลโวลต์แอมแปร์

3.4.3 การวิเคราะห์ผิววัสดุด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

เป็นเทคนิควิเคราะห์พื้นผิวของวัสดุโดยการฉายแสงที่อยู่ในย่านของ x-ray ลงบนพื้นผิวของวัสดุ และทำการตรวจวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาเนื่องจากปรากฏการณ์ โฟโตอิเล็กตริก (Photoelectric effect) ในการเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์จะต้องมีขนาดไม่เกิน 1x1 ตารางเซนติเมตร หรือเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 1 เซนติเมตร ความหนาไม่เกิน 3 มิลลิเมตร และต้องแห้งสนิท ไม่เป็นผง ไม่ลอกหลุดเป็นแผ่นๆได้ง่าย ถ้าตัวอย่างนำไฟฟ้า หลังจากวิเคราะห์เสร็จจะไม่เกิดความเสียหายใดๆกับตัวอย่าง (ยกเว้นตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้า ซึ่งตัวอย่างจะเสียหายหลังจากที่วิเคราะห์แล้วเสร็จเนื่องจากเทปกาวคาร์บอน) และถ้าหนาน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร ไม่นำไฟฟ้าและขนาดเกิน โดยเล็กกว่า 6x6 มิลลิเมตร หรือเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 6 มิลลิเมตร ก็จะไม่เกิดความเสียหายขึ้นกับตัวอย่างได้เช่นกัน เนื่องจากต้องทำการติดเทปกาวคาร์บอน เพื่อยึดติดกับ Holder เมื่อจะทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง จะต้องมีการทำสุญญากาศในห้องวิเคราะห์ของเครื่อง โดยความดันในห้องวิเคราะห์จะต้องต่ำมาก โดยอยู่ในระดับที่เรียกว่า สุญญากาศยวดยิ่ง (Ultra High Vacuum - UHV) ซึ่งอยู่ในระดับต่ำกว่า 10^{-10} มิลลิเมตรปรอท หรือ 10^{-8} ปาสคาล

3.5 แผนการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยในปีที่ 1 ซึ่งมีขอบเขตของงานคือหาสภาวะในการเตรียม Bimetallic catalyst Pt@Ni/TiO₂ ในโครงสร้างแกนกลางเปลือกหุ้มโดยมีแพลทินัมเป็นเปลือกหุ้ม และนิกเกิลเป็นแกนกลาง แผนการทดลองแสดงดังตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 แสดงแผนการทดลองในโครงการวิจัย

ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	ตัวแปรควบคุม
สัดส่วนแพลทินัมที่ปกคลุมบนโลหะ นิกเกิล (Surface coverage) <ul style="list-style-type: none"> - 0.1 - 0.2 - 0.4 - 0.6 - 0.8 - 1.0 	<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณนิกเกิลบนไทเทเนียมไดออกไซด์ - ขนาดผลึคนิกเกิล - ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย - ชนิดของสารรีดิวซ์

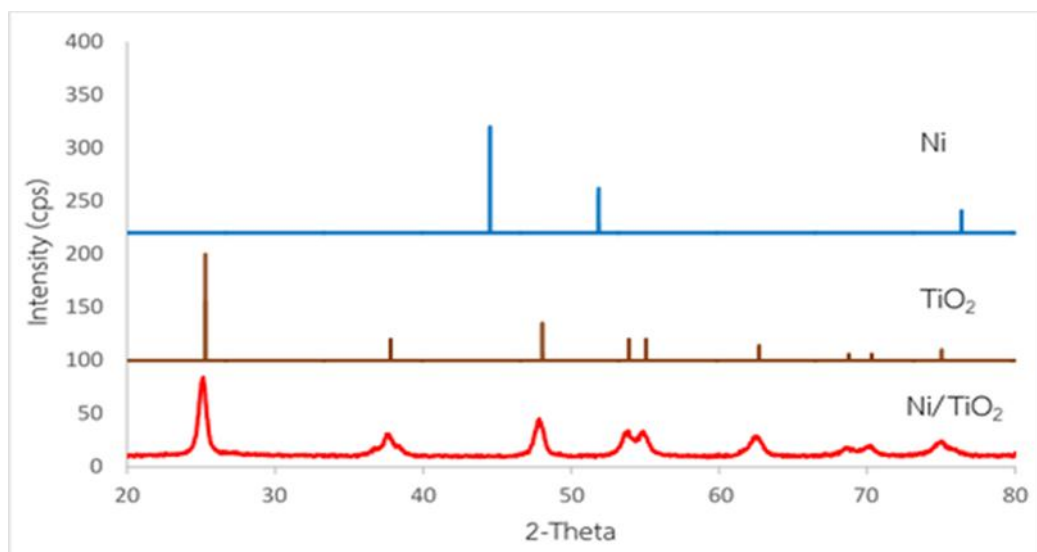
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง ผลการวิเคราะห์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และผลการวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งแสดงรายละเอียดได้ดังต่อไปนี้

4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง

การทดลองเริ่มต้นด้วยการเตรียมนิกเกิลซึ่งเป็นตัวแกนลงบนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง กำหนดปริมาณของนิกเกิลที่เอ็บซุ่มลงบนตัวรองรับเป็นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบ เพา และรีดิวซ์ ถูกวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ผลการวิเคราะห์แสดงได้ดังรูปที่ 4-1



รูปที่ 4-1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ เทียบกับตำแหน่งพิกัดมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เฟสอนาเทส และตำแหน่งพิกัดมาตรฐานของนิกเกิล (Ni)

รูปที่ 4-1 แสดงรูปแบบการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมได้จากวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง แกนนอนแสดงค่ามุม 2-Theta และแกนตั้งแสดงค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่ตำแหน่งพีคเกิดขึ้นที่มุม 2-Theta เท่ากับ 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 55.06, 62.69, 68.76, 70.31 และ 75.03 คือตำแหน่งพีคมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอานาเทส และตำแหน่งพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 44.51, 51.85 และ 76.37 คือตำแหน่งพีคมาตรฐานของนิกเกิล

สำหรับเส้นกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่าตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟส อานาเทส ในขณะที่ไม่ปรากฏตำแหน่งพีคของนิกเกิล ซึ่งอาจสืบเนื่องมาจากการที่นิกเกิลมีขนาดผลึกที่เล็กกว่า 2 นาโนเมตร (Vannice, M.A. และคณะ, 1996) จึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างได้ด้วยเครื่องมือชนิดนี้ โดยขนาดผลึกมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลึกขนาดเล็กจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะมาก และในทางตรงกันข้ามหากตัวเร่งปฏิกิริยามีผลึกขนาดใหญ่ จะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

4.2 ผลการวิเคราะห์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

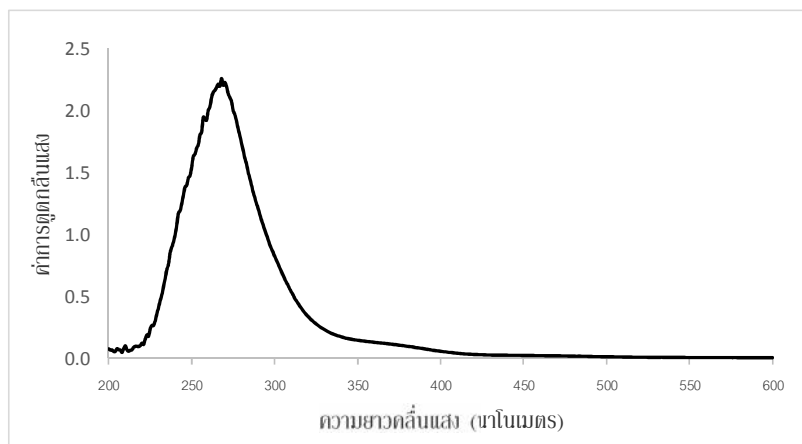
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition, ED) ซึ่งมีตัวแปรที่ต้องการศึกษาคือ สัดส่วนของแพลทินัมที่ปกคลุมลงบนโลหะนิกเกิล (Monolayers, ML) 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ซึ่งการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า สารละลายโลหะที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะแพลทินัม คือสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก (PtCl_6^{2-}) และโซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ (NaH_2PO_2) เป็นสารรีดิวซ์ เนื่องจากโซเดียมไฮโปฟอสไฟต์สามารถเกิดการออกซิไดส์ให้อิเล็กตรอนที่ผิวของนิกเกิลได้ดี และไม่ทำให้โลหะแพลทินัมเกิดปฏิกิริยารีดักชันจาก PtCl_6^{2-} เป็น Pt^0 (Gerischer, H. & Tobias, C.W., 2008) กำหนดอัตราส่วนของแพลทินัมต่อโซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ เป็น 1:20 โดยโมล ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส และค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 9 เนื่องจากโซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ ซึ่งเป็นสารรีดิวซ์ที่สามารถทำงานได้ดีที่สภาวะดังกล่าว (Pang, J., 2011) ทั้งนี้ได้ทดลองใช้สารรีดิวซ์อื่น ได้แก่ ไฮดรารซิน และ Dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) พบว่าสารรีดิวซ์ทั้งสองทำหน้าที่รีดิวซ์ PtCl_6^{2-} เป็น Pt^0 ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการทดลอง

ก่อนทำการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ต้องทำการทดสอบความเสถียรของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับสารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ เพื่อยืนยันว่า สารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกจะไม่เกิดปฏิกิริยารีดักชันเปลี่ยน PtCl_6^{2-} เป็น Pt^0 โดยสังเกตจากสีของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกที่มีสีเหลืองจะเปลี่ยนไปเป็นสารละลายที่มีตะกอนสีดำลอยปนในสารละลาย และสามารถวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลาย ด้วยการนำสารละลาย ณ เวลาต่างๆ ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

นอกจากการทดสอบความเสถียรของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับสารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์แล้ว ต้องทำการทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต (Strong Electrostatic Adsorption, SEA) ของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อยืนยันว่า ในการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โลหะแพลทินัมจะพอกพูนลงบนเพียงโลหะนิกเกิล ไม่เกิดการสะสมของแพลทินัมลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสามารถวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลาย ด้วยการนำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ทั้งนี้สภาวะที่ใช้ในการ

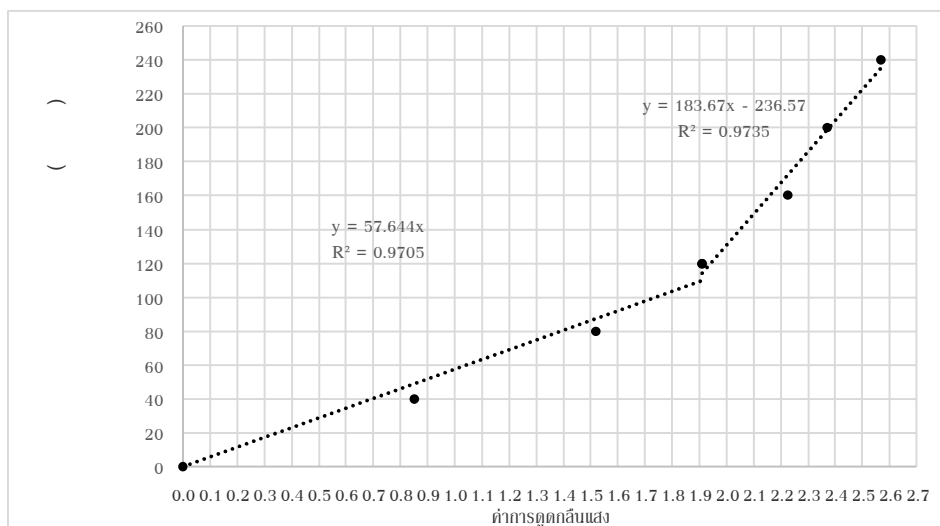
ทดสอบความเสถียรและการทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต จะเป็นสถานะเดียวกันกับสถานะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

การวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลาย ทำได้โดยการสร้างกราฟสอบเทียบของสารละลายมาตรฐาน ซึ่งการเตรียมกราฟสอบเทียบ เริ่มต้นจากการเตรียมความเข้มข้นของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก (PtCl_6^{2-}) ต่างๆ ดังนี้ 40, 80, 120, 160, 200 และ 240 มิลลิกรัมต่อลิตร นำสารละลายทั้งหมดไปวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 200-600 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ผลตัวอย่างของการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ความเข้มข้น 160 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงดังรูปที่ 4-2



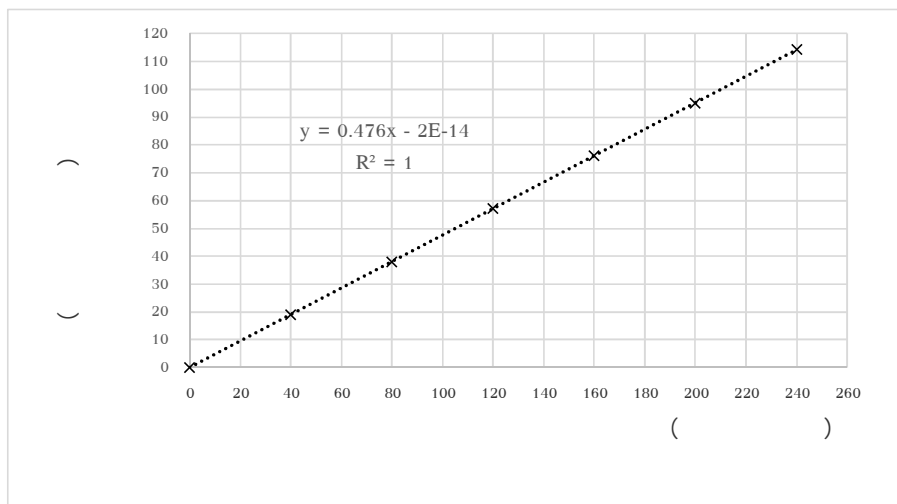
รูปที่ 4-2 แสดงผลการสแกนค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกในช่วง 200-600 นาโนเมตรที่ค่าความเข้มข้น 160 มิลลิกรัมต่อลิตร

รูปที่ 4-2 พบว่าที่ความยาวคลื่นประมาณ 270 นาโนเมตร มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด 2.226 ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก (Hengleib, A. และคณะ, 1995; Swihart, D.L. และคณะ, 1970) เมื่อได้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของแต่ละความเข้มข้นของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก จะนำมาพล็อตกราฟเพื่อให้ได้กราฟสอบเทียบ แสดงดังรูปที่ 4-3



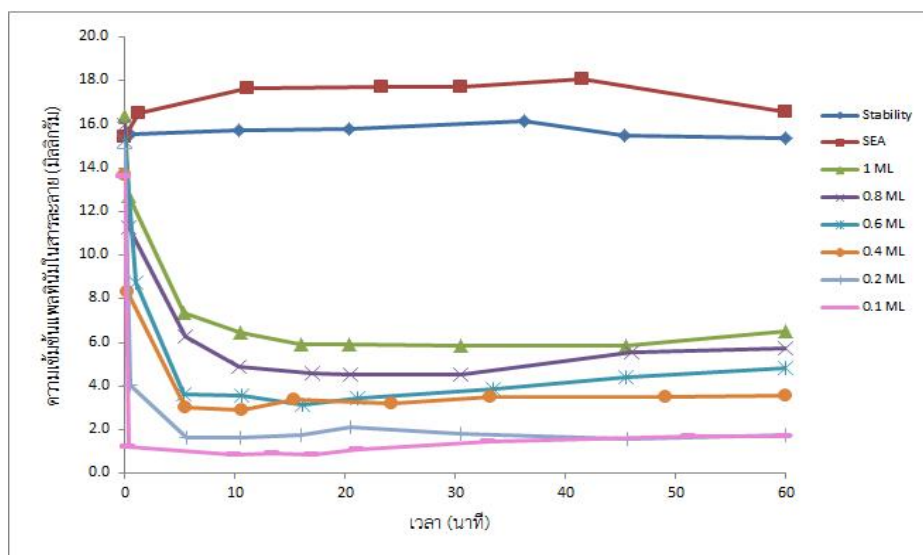
รูปที่ 4-3 กราฟสอบเทียบความเข้มข้นสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิก

รูปที่ 4-3 แสดงกราฟสอบเทียบความเข้มข้นสารละลาย $PtCl_6^{2-}$ กับค่าการดูดกลืนแสง จะเห็นได้ว่ากราฟที่ได้แบ่งความสัมพันธ์เชิงเส้นเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่มีความเข้มข้นของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลตินิก 40, 80 และ 120 มิลลิกรัมต่อลิตร และช่วงที่สองที่มีความเข้มข้นของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลตินิก 120, 160, 200 และ 240 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเมื่อความเข้มข้นของ $PtCl_6^{2-}$ เพิ่มขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้นด้วย จากนั้นนำความเข้มข้นของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลตินิก ที่ความเข้มข้น 40, 80, 120, 160, 200 และ 240 มิลลิกรัมต่อลิตร ไปคำนวณหาความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลาย แล้วนำมาพล็อตกราฟ จะได้กราฟสอบเทียบ ดังรูปที่ 4-4





รูปที่ 4-4 กราฟสอบเทียบของความเข้มข้นแพลทินัมในสารละลาย







ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ผลการทดสอบความเสถียรของของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลตินิกกับสารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ และผลการทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลตินิกกับตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4-5



รูปที่ 4-5 ผลการทดสอบความเสถียร, การทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0

รูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลการทดสอบความเสถียรของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับสารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ จากเส้นกราฟจะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายมีค่าคงที่และสีของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลงตลอดระยะเวลา 60 นาที แสดงว่าสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกไม่เกิดปฏิกิริยารีดักชันเปลี่ยน PtCl_6^{2-} เป็น Pt^0

รูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลการทดสอบการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตของสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกกับตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ จากเส้นกราฟจะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายมีค่าคงที่ตลอดระยะเวลา 60 นาที แสดงว่าแพลทินัมไม่เกิดการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต (SEA) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากสารละลายเฮกซะคลอโรแพลทินิกถูกควบคุมค่าความเป็นกรดต่าง ให้มีค่ามากกว่าค่าพื้นผิวที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Point of Zero Charge, PZC) ซึ่งมีค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 5 (ธมลวรรณ และคณะ, 2559)

รูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลของสัดส่วนการปกคลุมของแพลทินัมบนนิกเกิล 0.1 พบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในบีกเกอร์ของการพอกพูนโลหะ ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 3 นาทีแรก และเริ่มคงที่นาที่ที่ 10 โดยเหลือแพลทินัมในสารละลายประมาณ 1.23 มิลลิกรัม รูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลของสัดส่วนการปกคลุมแพลทินัมบนนิกเกิล 0.2 พบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในบีกเกอร์ของการพอกพูนโลหะ ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 5 นาทีแรก และเริ่มคงที่นาที่ที่ 10 โดยเหลือแพลทินัมในสารละลาย 1.78 มิลลิกรัม รูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลของสัดส่วนการปกคลุมแพลทินัมบนนิกเกิล 0.4 พบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในบีกเกอร์ของการพอกพูนโลหะ ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายยังคงมีการลดลงทันทีใน 5 นาทีแรก และลดลงจนคงที่นาที่ที่ 10 โดยเหลือแพลทินัมในสารละลาย 3.34 มิลลิกรัม รูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลสัดส่วนการปกคลุมแพลทินัมบนนิกเกิล 0.6 พบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในบีกเกอร์ของการพอกพูนโลหะ ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายลดลงเหลือ 8.78 มิลลิกรัม และลดลงจนคงที่นาที่ที่ 10 โดยเหลือแพลทินัมในสารละลาย 4.16 มิลลิกรัม รูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลของสัดส่วนการปกคลุมแพลทินัมบนนิกเกิล 0.8 พบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในบีกเกอร์ของการพอกพูนโลหะ ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายลดลงเหลือ 11.30 มิลลิกรัม และเริ่มคงที่นาที่ที่ 10 โดยมีแพลทินัมที่ยังเหลืออยู่ในสารละลาย 5.08 มิลลิกรัม และรูปที่ 4-5 สัญลักษณ์  แสดงผลของสัดส่วนการปกคลุมแพลทินัมบนนิกเกิล 1.0 พบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายมีการลดลงเหลือ 7.34 มิลลิกรัม และเริ่มคงที่นาที่ที่ 10 โดยมีแพลทินัมที่ยังเหลืออยู่ในสารละลาย 6.01 มิลลิกรัม

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าที่สัดส่วนการปกคลุมของแพลทินัมบนนิกเกิลต่างๆ เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ความเข้มข้นของแพลทินัมในสารละลายจะลดลงอย่างรวดเร็วตั้งแต่นาทีที่เริ่มมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโซเดียมไฮโปฟอสไฟต์เกิดการออกซิไดซ์และให้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าของนิกเกิล PtCl_6^{2-} จะรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้เป็นโลหะแพลทินัมพอกพูนบนนิกเกิล และปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ในช่วง 10 นาทีแรกของการทดลอง และเมื่อพิจารณา

สัดส่วนการปกคลุมของแพลทินัมบนนิกเกิลที่ 0.1 และ 0.2 จะเห็นได้ว่ายังคงมีปริมาณของแพลทินัมเหลืออยู่ในสารละลาย 1.23 และ 1.78 มิลลิกรัม ตามลำดับ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ คือ ขั้นตอนการปกคลุมของโลหะที่มีความบางมาก เช่น ที่สัดส่วนการปกคลุม 0.1 และ 0.2 หรือมีการใช้ร้อยละของปริมาณโลหะที่ต่ำๆ ควรจะเกิดการพอกพูนของโลหะตัวที่สองลงบนโลหะตัวแรกได้ทั้งหมด กล่าวคือ ปริมาณของโลหะในสารละลายจะต้องไม่เหลืออยู่ หรือต้องมีค่าใกล้เคียงศูนย์มิลลิกรัม (Rebelli, J. และคณะ, 2010; Detwiler, M. และคณะ, 2010) ดังนั้นที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.1 และ 0.2 ยังคงมีปริมาณของแพลทินัมเหลืออยู่ที่ 1.25 และ 1.77 มิลลิกรัม อาจเกิดจากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะนิกเกิลเป็นสารว่องไวนั้น จะเกิดฟิล์มของนิกเกิลออกไซด์ที่พื้นผิวที่มีการสัมผัสกับอากาศ (Passive film) (Abdel Rahim, M.A. และคณะ, 2004) จึงทำให้สารรีดิวซ์ไม่สามารถออกซิไดซ์ NiO เป็น Ni และให้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าของนิกเกิลที่มีฟิล์มนิกเกิลออกไซด์เคลือบอยู่ได้ และอีกหนึ่งเหตุผลที่ทำให้การพอกพูนโลหะแพลทินัมที่สัดส่วนการปกคลุมดังกล่าว ไม่สามารถพอกพูนบนโลหะนิกเกิลได้หมด เนื่องมาจากการใช้โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์เป็นสารรีดิวซ์ ซึ่งจะทำให้มีปริมาณของฟอสฟอรัสเกิดขึ้นบนพื้นผิวของนิกเกิลเพิ่มขึ้น (Djokic, S.S., 2002) โดยที่สัดส่วนการปกคลุมของแพลทินัมต่างๆ สามารถคำนวณปริมาณแพลทินัมบนโลหะนิกเกิลในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนักได้ตามตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ร้อยละปริมาณโดยน้ำหนักแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิลที่สัดส่วนต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สัดส่วนแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิล (ทางทฤษฎี)	สัดส่วนแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิล (การทดลอง)	ปริมาณแพลทินัมบนนิกเกิลร้อยละโดยน้ำหนัก (การทดลอง)
1.5 wt% Ni/TiO ₂	0.1	0.09	0.29
	0.2	0.17	0.62
	0.4	0.29	0.97
	0.6	0.43	1.55
	0.8	0.59	1.99
	1.0	0.63	2.33

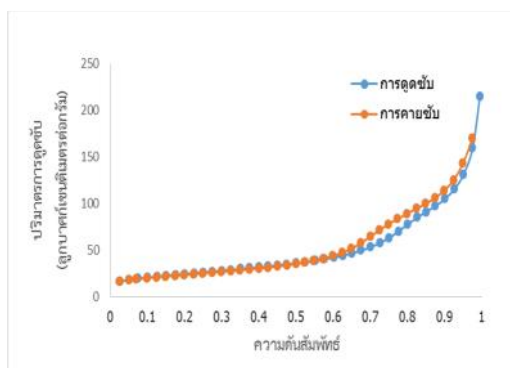
ตารางที่ 4-1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิลที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าที่สัดส่วนการปกคลุม 0.1 ยังคงมีแพลทินัมเหลืออยู่ในสารละลาย แสดงว่าการปกคลุมของแพลทินัมบนนิกเกิลยังไม่ครบ 0.1 โมโนเลเยอร์ เมื่อคำนวณเป็นปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักแพลทินัมบนนิกเกิลไทเทเนียมไดออกไซด์ จะได้รับร้อยละ 0.29 โดยน้ำหนัก ในทำนองเดียวกันที่สัดส่วนการปกคลุม 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ยังคงมีแพลทินัมเหลืออยู่ในสารละลาย แสดงว่าการปกคลุมของแพลทินัมบนนิกเกิลยังไม่ครบที่โมโนเลเยอร์นั้นๆ โดยประมาณค่าโมโนเลเยอร์จากการทดลองดังนี้ 0.09, 0.17, 0.29, 0.43, 0.59 และ 0.63 เมื่อคำนวณเป็นปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักแพลทินัมบนนิกเกิลไทเทเนียมไดออกไซด์ จะได้รับร้อยละ 0.29, 0.62, 0.97, 1.55, 1.99 และ 2.33 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทั้งนี้ในการวิเคราะห์สัดส่วนแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิลที่แน่นอน สามารถทำได้ด้วยวิธีการไตเตรชัน ด้วยก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน

4.3 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

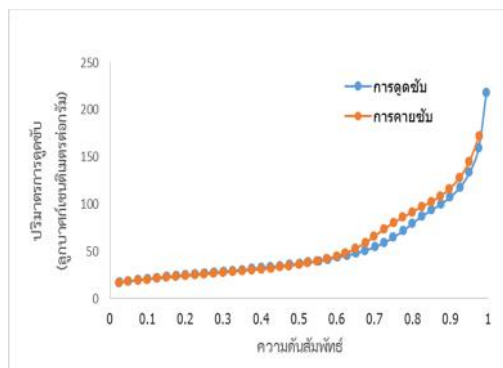
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้าได้ถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยโดยใช้เครื่อง Autosorption-1C วิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานและอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) และวิเคราะห์พื้นผิวและสถานะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ซึ่งรายละเอียดแสดงดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

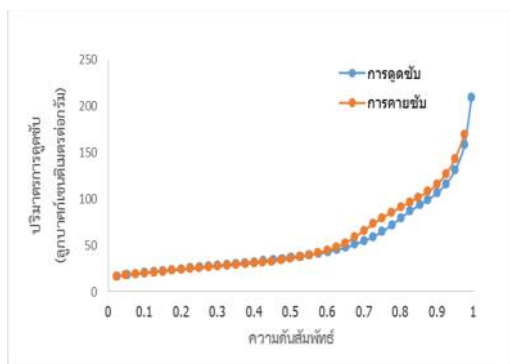
ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ni/TiO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pt-Ni/TiO_2) ที่สัดส่วนของแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิล 0.2, 0.6 และ 1.0 ที่เตรียมได้ ถูกนำมาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยโดยใช้เครื่อง Autosorption-1C ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4-6



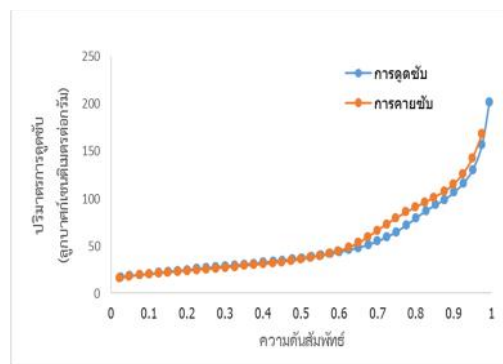
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4-6 ไอโซเทอมของการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.2 (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.6 และ (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 1.0

รูปที่ 4-6 แสดงไอโซเทอมการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.2, 0.6 และ 1.0 โดยแกนนอน คือ ความชื้นสัมพัทธ์ของก๊าซไนโตรเจนที่ผ่านเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา และแกนตั้ง คือ ปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว หน่วยลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งรูปแบบของไอโซเทอมทั้งหมดเป็นไอโซเทอมแบบชนิดที่ IV มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซพอร์ (Mesopore) คือมีขนาดของรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร ไอโซเทอมในรูปแบบนี้มีการเกิดฮิสเทอรีซิสที่ความชื้นสัมพัทธ์สูงกว่า 0.3 ในการคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะเลือกช่วงที่การดูดซับและการคายซับมีปริมาณเท่ากัน ซึ่งมีค่าความชื้นสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.05-0.3 เมื่อพิจารณาปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวดังกล่าวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบน

นิกเกิล 0.2, 0.6 และ 1.0 จะพบว่า มีปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีค่าใกล้เคียงกัน สามารถพิจารณาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยได้ดังตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิลเป็น 0.2, 0.6 และ 1.0

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
* TiO ₂	93.6	8.5
Ni/TiO ₂	88.2	8.3
Pt-Ni/TiO ₂ สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.2	89.5	8.2
Pt-Ni/TiO ₂ สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.6	88.5	8.2
Pt-Ni/TiO ₂ สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 1.0	89.9	8.3

* ข้อมูลจาก ชมลวรรณ และคณะ (2559)

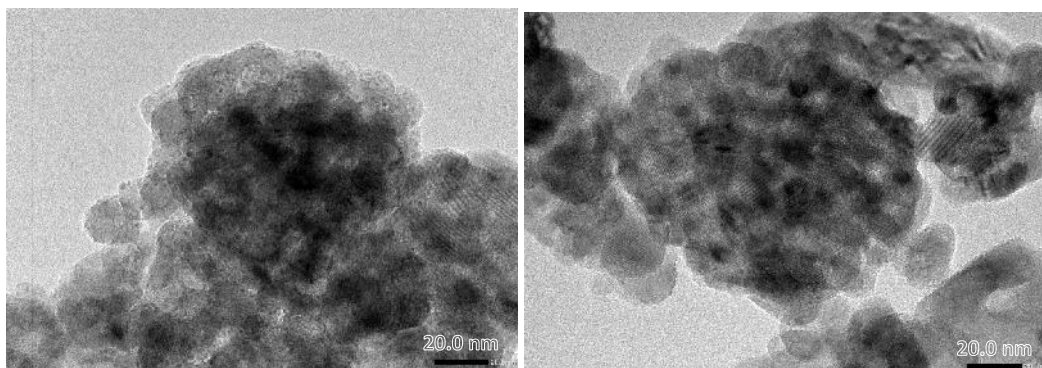
ตารางที่ 4-2 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ มีค่าเท่ากับ 88.2 ตารางเมตรต่อกรัม และ 8.3 นาโนเมตร ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ มีค่าเท่ากับ 93.6 ตารางเมตรต่อกรัม และ 8.5 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่า เมื่อมีการเติมโลหะนิกเกิลลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนจะมีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากมีการปกคลุมของโลหะที่เป็นสารว่องไวบนตัวรองรับ และจากผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ยังบ่งบอกว่าขนาดผลึกโลหะของนิกเกิลมีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร จึงไม่ส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เปลี่ยนแปลงไปมาก

เมื่อมีการเติมโลหะแพลทินัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.2, 0.6 และ 1.0 พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 89.5, 88.5, 89.9 ตารางเมตรต่อกรัม และ 8.2, 8.2, 8.3 นาโนเมตรตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 88.2 ตารางเมตรต่อกรัม และ 8.3 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่า ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมโลหะนิกเกิล 0.2, 0.6, 1.0 และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมได

ออกไซด์ มีค่าใกล้เคียงกัน หากพิจารณางานวิจัยของ Ardle, S.M. และคณะ (2013) ที่มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับซิลิกา (SiO_2) ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มต่อเนื่อง (Successive impregnation) โดยเตรียมที่ร้อยละปริมาณแพลทินัม 1.37 และร้อยละปริมาณนิกเกิล 0.83 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อเติมโลหะแพลทินัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีการเปลี่ยนแปลง โดยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงจาก 541 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 443 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีค่าลดลงจาก 18.4 นาโนเมตร เป็น 16.1 นาโนเมตร ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า เป็นวิธีที่ไม่ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีการเปลี่ยนแปลงไปมากนัก เนื่องจากการนำโลหะตัวที่สองมาพอกพูนลงบนโลหะตัวแรก และจะไม่เกิดการสะสมของโลหะลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ (Djokic, S.S., 2002; Rebelli, J. และคณะ, 2010)

4.3.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานและอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ni/TiO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pt-Ni/TiO_2) ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.6 ถูกวิเคราะห์ขนาดผลึกและการกระจายตัวของโลหะ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) ที่กำลังขยาย 600,000 บาร์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4-7

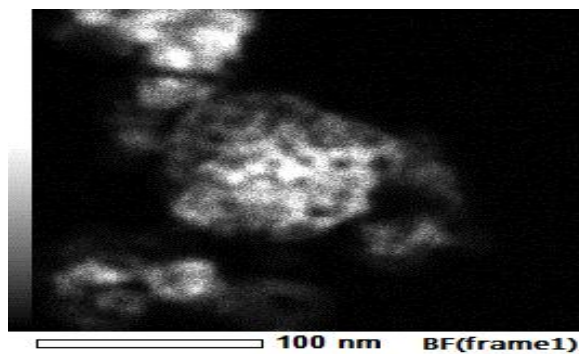


(ก)

(ข)

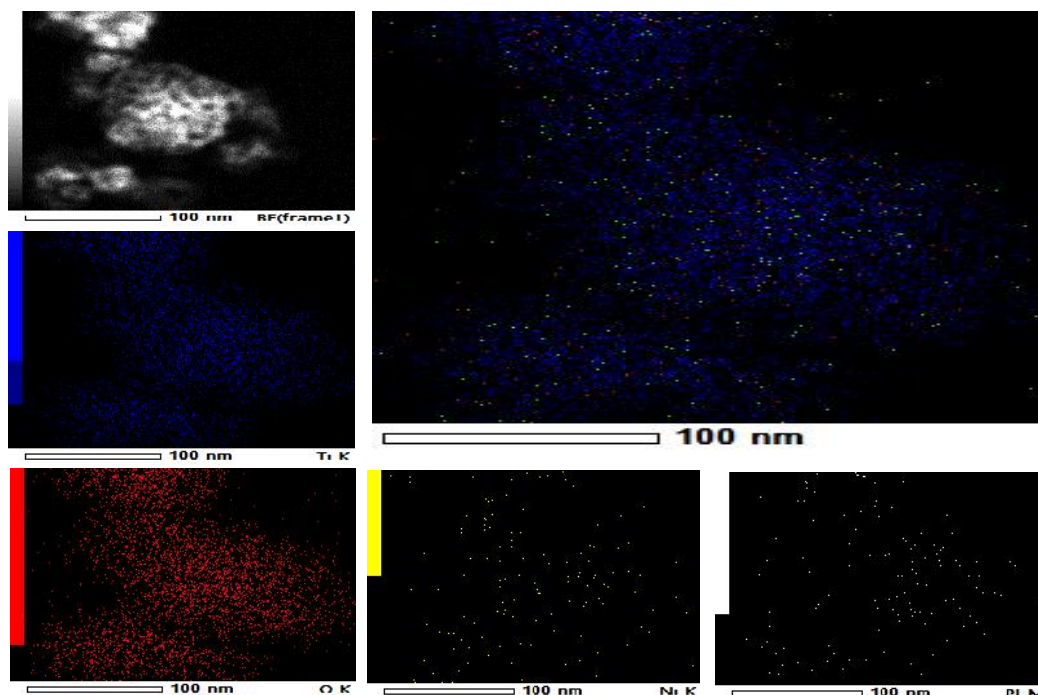
รูปที่ 4-7 ภาพถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.6

จากรูปที่ 4-7 (ก) และ (ข) แสดงภาพถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมและภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ใน ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมบนนิกเกิล 0.6 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าภาพถ่ายที่ได้ทั้งสองรูป มีลักษณะไม่ชัดเจนและไม่คมชัด จึงทำให้ไม่สามารถระบุขนาดผลึกและวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์หองค์ประกอบได้ชัดเจนขึ้นจากภาพถ่าย TEM ในโหมดของดาร์กฟิลด์ (Dark field)



รูปที่ 4-8 แสดงภาพที่ได้จากเครื่อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนการปกคลุมแพลทินัม 0.6 ในโหมดดาร์กฟิลด์ (Dark field)

จากรูปที่ 4-8 พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏความสว่างที่ต่างกัน โดยตำแหน่งที่สว่างกว่าแสดงถึงธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมมากกว่า จากรูปตำแหน่งสว่างสุดจึงแสดงถึงเปลือกหุ้มแพลทินัม ซึ่งปกคลุมส่วนที่มีดกกว่าคือโลหะแกนกลางนิกเกิล โดยน้ำหนักอะตอมของแพลทินัมและนิกเกิลคือ 195.08 และ 58.69 ตามลำดับ และส่วนที่ปรากฏความสว่างน้อยสุดจึงเป็นตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เนื่องจากไทเทเนียมมีน้ำหนักอะตอมเพียง 47.87 ทั้งนี้จะเห็นว่าตำแหน่งที่สว่างที่สุดซึ่งแสดงถึงเปลือกหุ้มแพลทินัมไม่ปรากฏลงบนตำแหน่งของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า องค์ประกอบและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถยืนยันได้จากเครื่อง Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX) ผลแสดงดังรูปที่ 4-9

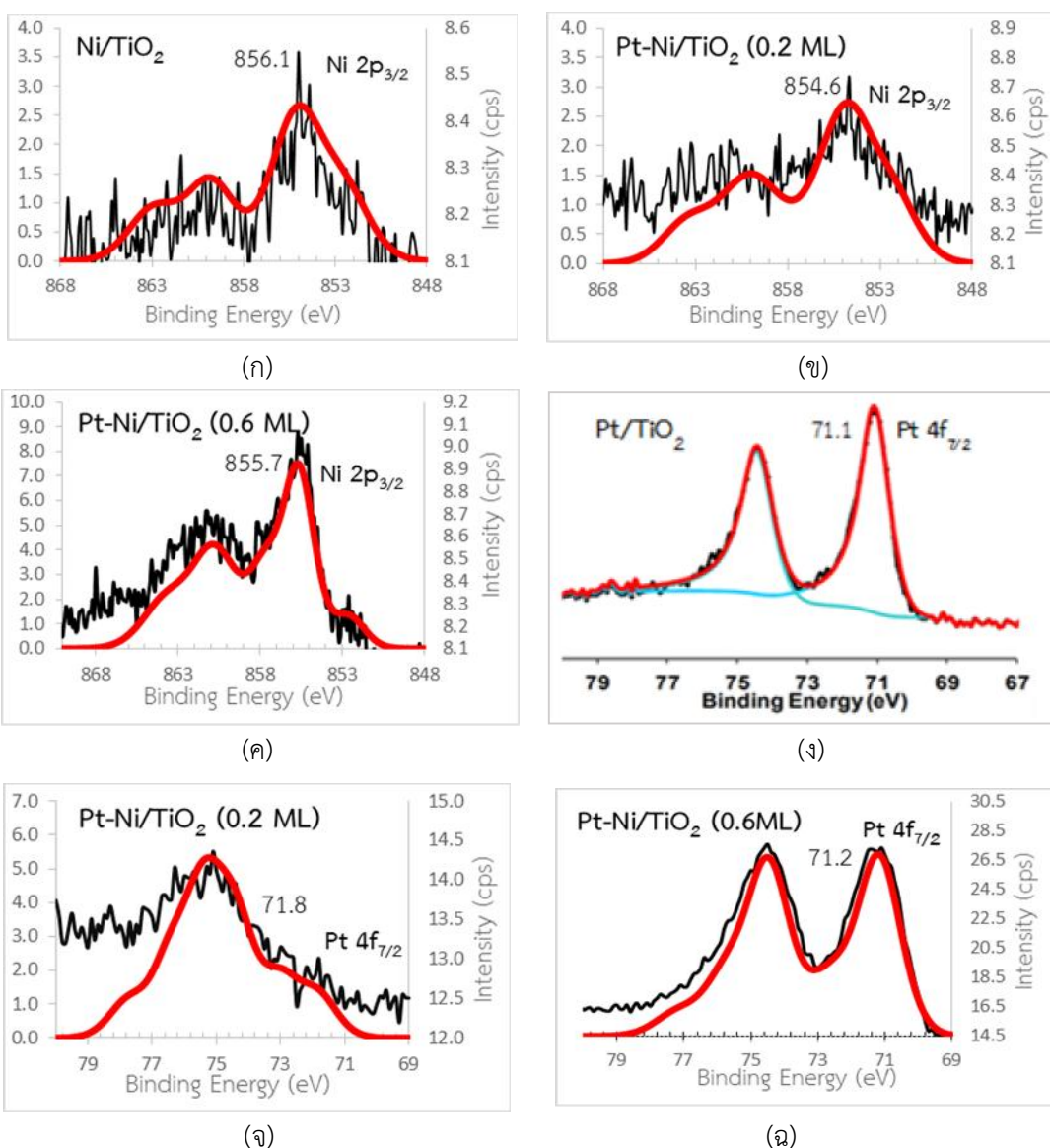


รูปที่ 4-9 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนการปกคลุมแพลทินัม 0.6 ด้วยวิธีการ Mapping จุดสีน้ำเงิน คือ ไทเทเนียม, จุดสีแดง คือ ออกซิเจน, จุดสีเหลือง คือ นิกเกิล และจุดสีขาว คือ แพลทินัม

รูปที่ 4-9 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบของธาตุแพลทินัมและนิกเกิลอยู่จริง แต่ไม่สามารถเห็นการสะสมของแพลทินัมบนนิกเกิลได้อย่างชัดเจน เนื่องจากสัดส่วนการปกคลุมของโลหะแพลทินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์มีความบางมาก

4.3.3 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวและสถานะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ni/TiO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Pt-Ni}/\text{TiO}_2$) ที่สัดส่วนการปกคลุม 0.2 และ 0.6 ถูกนำมาวิเคราะห์พื้นผิวและสถานะทางเคมีด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี โดยวิเคราะห์จากการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Binding Energy, BE) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4-10



รูปที่ 4-10 แสดงสเปกตรัมเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ni/TiO₂ (ข.) Pt-Ni/TiO₂ 0.2 ML (ที่ระดับพลังงาน Ni 2p_{3/2}) (ค) Pt-Ni/TiO₂ 0.6 ML (ที่ระดับพลังงาน Ni 2p_{3/2}) (ง) Pt/TiO₂ (จ) Pt-Ni/TiO₂ 0.2 ML (ที่ระดับพลังงาน Pt 4f_{7/2}) (ฉ) Pt-Ni/TiO₂ 0.6 ML (ที่ระดับพลังงาน Pt 4f_{7/2})

รูปที่ 4-10 แสดงสเปกตรัมเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่สัดส่วนการปกคลุม 0.2 และ 0.6 โดยแกนนอน คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Binding Energy) และแกนตั้ง คือค่าความเข้ม (Intensity) จากรูป 4-10 (ก), (ค) และ (จ) ที่ระดับพลังงานของ Ni 2p_{3/2} ตำแหน่งพีคสูงสุดของกราฟมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 856.1, 854.6 และ 855.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนมาตรฐานของนิกเกิล Ni⁰ โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 852 อิเล็กตรอนโวลต์ (Moulder, J.F. และคณะ, 1992) พบว่ามีการเลื่อนของค่าพลังงานเกิดขึ้น เนื่องจากนิกเกิลเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ โดยมีค่าอยู่ในช่วงพลังงาน 854-856 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Georgieva, J. และคณะ (2015)

รูป 4-10 (ข), (ง) และ (ฉ) ที่ระดับพลังงานของ Pt 4f_{7/2} ตำแหน่งพีคสูงสุดของกราฟมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 71.1, 71.8 และ 71.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนชั้นในสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่สัดส่วนแพลทินัมปกคลุมนิกเกิล 0.2 และ 0.6 กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์จากงานวิจัยของ An, K. และคณะ (2014) พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน และใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนมาตรฐานของแพลทินัม Pt⁰ ที่มีค่าพลังงานประมาณ 71 อิเล็กตรอนโวลต์ (Moulder, J.F. และคณะ, 1992) จึงอาจวิเคราะห์ได้ว่า ไม่มีสารประกอบของแพลทินัมเกิดขึ้นหรืออะตอมของแพลทินัมไม่ได้รับผลกระทบจากนิกเกิลที่เป็นโลหะแกนกลาง

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการสรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้กับปฏิกิริยาการซิฟน้ำ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกเตรียมในรูปแบบโลหะแกนกลางเปลือกหุ้ม โดยมีนิกเกิลเป็นโลหะแกนกลางเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบแห้ง และเปลือกหุ้มคือแพลทินัมซึ่งเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ปัจจัยที่ทำการศึกษาคือสัดส่วนของแพลทินัมที่ปกคลุมบนนิกเกิล ได้แก่ ที่สัดส่วน 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

1. จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าไม่ปรากฏตำแหน่งพีคของนิกเกิล ซึ่งอาจบ่งชี้ว่านิกเกิลมีขนาดผลึกที่เล็กกว่า 2 นาโนเมตร

2. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการพอกพูนแพลทินัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยมีโซเดียมไฮโปฟอสไฟต์เป็นสารรีดิวซ์ และสภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 9

3. จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า พบว่าที่สัดส่วนการปกคลุมสูงขึ้นไปมีปริมาณของแพลทินัมที่เหลืออยู่ในสารละลายมากขึ้น และไม่ได้สัดส่วนการปกคลุมตามทางทฤษฎี

4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ในรูปแบบ core-shell พบว่าการเติมโลหะชนิดที่สองบนโลหะแรกเพื่อเป็น shell ไม่ส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวแรก ในกรณีนี้คือ นิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

5. จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่แพลทินัม-นิกเกิล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง TEM-EDX ด้วยการทำ Mapping พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบของธาตุแพลทินัม นิกเกิล ไทเทเนียม และออกซิเจน และจากภาพถ่าย TEM ในโหมดดาร์กฟิลด์ ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นโลหะแกนกลางเปลือกหุ้ม

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ควรให้มีการสัมผัสกับอากาศน้อยที่สุดเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดฟิล์มของออกไซด์บนผิวหน้าของนิกเกิล

2. สารรีดิวซ์โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ จึงส่งผลให้เกิดฟิล์มของฟอสฟอรัสที่ผิวหน้าของนิกเกิล ดังนั้นควรเลือกใช้สารรีดิวซ์ตัวอื่น และหาสภาวะที่เหมาะสมที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของสารรีดิวซ์นั้นๆ

3. ทำการคำนวณปริมาณทางทฤษฎีก่อนทำการทดลองเสมอ เพื่อทราบแนวโน้มของผลการทดลอง
4. ตรวจสอบเครื่องมือให้มีความเที่ยงตรงทุกครั้งก่อนทำการปฏิบัติการ เพื่อลดเปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากเครื่องมือ
5. ค่าร้อยละการปกคลุมเป็นการคำนวณโดยประมาณเมื่อกำหนดให้ค่าร้อยละการกระจายตัวของนิกเกิลเป็น 70
6. ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการซิฟหน้า และเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยว

ผลผลิต

งานวิจัยนี้ได้รับการเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการ MRS Thailand (The First MRS Thailand International Conference 2017) ระหว่างวันที่ 31 ตุลาคม ถึง 3 ธันวาคม พ.ศ. 2560 จ.เชียงใหม่ และได้รับเลือกให้ตีพิมพ์ในวารสาร Materials Today: Proceedings ตามจดหมายตอบรับดังแนบ

Ms. Ref. No.: S16-P25-R1 (from MRS Thailand 2017)
Title: Synthesis and Characterization of Ni@Pt core-shell catalyst over TiO₂ support prepared by incipient wetness impregnation and electroless deposition

Dear Mr. Wichet Lamai

Thank you for submitting your revised manuscript mentioned above in the First MRS Thailand International Conference 2017 for publication in the *Materials Today: Proceedings*.

As the manuscript has been revised following all the comments and suggestions suggested by reviewers, the revised manuscript could be **accepted** as is.

Thank you again for your contribution in the First MRS Thailand International Conference 2017.

Kind regards,

Metta Chareonpanich

Assoc. Prof. Dr. Metta Chareonpanich

MRS-Thailand 2017, Symposium 16 Chairman

Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun

Chairman of Academic Committee, MRS-Thailand 2017

รายงานสรุปการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย 2560A10802181 สัญญาเลขที่ 117/2560
โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๐ มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ Bimetallic Pt/Ni ในรูปแบบ Core-Shell บนตัวรองรับออกไซด์
เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการซิพน้ำ

ชื่อหัวหน้าโครงการผู้รับทุนวิจัย รศ.ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ ๑ ต.ค. ๒๕๕๙ ถึงวันที่ ๓๑ ม.ค. ๒๕๖๒

ระยะเวลาดำเนินการ ๒ ปี ๔ เดือน ตั้งแต่วันที่ ๑ ต.ค. ๒๕๕๙

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%)	200,000 บาท
งวดที่ 2 (40%)	160,000 บาท
งวดที่ 3 (10%)	40,000 บาท
รวม	400,000 บาท

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	เงินคงเหลือ/เกิน
1. ค่าตอบแทนผู้ช่วยวิจัย	100,000.00	100,000.00	0
2. ค่าวัสดุ	145,000.00	122,300.00	22,700.00
3. ค่าใช้สอย	115,000.00	138,240.00	-23,240.00
4. ค่าสาธารณูปโภค (10%ของทุนวิจัย)	40,000.00	40,000.00	0
รวม	400,000.00	400,540.00	-540.00

(.....)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

บรรณานุกรม

- การะเกด เทศศรี, ชลาธาร แสงเรืองฤทธิ์ และ มานิตย์ แก้วพิมพ์. (2557). การปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนโลหะคู่ แพลเลเดียมเปลือกหุ้มโลหะเงินแกนกลาง (Ag@Pd) สำหรับการสลายตัวของกรดฟอร์มิก. *วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ฉบับพิเศษ การประชุมวิชาการระดับชาติวิทยาศาสตร์วิจัย., ครั้งที่ 6.*
- เก็จวลี พฤกษาท, นพรัตน์ ศรีหรั่ง และ นิสิต ตันตวิเชษฐ. (2550). การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอม. *การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์., ครั้งที่ 5*
- กัมพล ศิริชัยประเสริฐ, สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี และ อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย. (2552). การกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาซีพต์อุณหภูมิต่ำ และออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร์แก๊สซีพต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับออกไซด์ผสม. *วารสารวิชาการ วิศวกรรมศาสตร์ ม.อบ., ปีที่ 2 ฉบับที่ 1.*
- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษตานุรักษ์. (2547). *การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐาน และการประยุกต์:* โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- ณัฐศรา กาญจนรชตะ. (2554). การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทีเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอม. วิทยานิพนธ์ (วท.ม.) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ทิพาภรณ์ ศรีธัญรัตน์, กิ่งแก้ว ฉายากุล และ สุนันทา เสงร์ศรี. (2554). ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Re-Ni/CeO₂ สำหรับปฏิกิริยา Water gas shift. สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน).
- ธมลวรรณ แก้วมรกต, ศิริวรรณ ศรีวิลัย และ อัฐพล สุตรสุนนท์. (2559). การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ด้วยวิธีการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต. วิทยานิพนธ์, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, วิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- มณฑาทิพย์ กิมเยื่อน. (2557). การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้กับปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซีพต์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ. วิทยานิพนธ์, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, วิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อภิสิทธิ์ สายสาหร่าย. (2542). ผลของตัวแปรที่มีต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินาโดยวิธีอิมเพรแกนชัน. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต, วิทยาศาสตร์ (เคมีเทคนิค), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- 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*, 2014 (134), (160–169).
- Ammal, S.C. & Heyden, A. (2013). Origin of the Unique Activity of Pt/TiO₂ Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction. *Journal of Catalysis*, Volume 306, 78-90.
- An, Kwangjin, Alayoglu, S., Musselwhite, N., Na, K. & Somorjai, G.A. (2014). Designed Catalysts of Pt Nanoparticles Supported on Macroporous Oxides for Selective Isomerization of N-hexane. *Supporting Information.*

- ArbelaeZ, O., Reina, T.R., Ivanova, S., Bustamate, F., Villa, A.I., Centeno, M.A. & Odriozola, J.A. (2015). Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 2015 (497), 1-9.
- Ardle, S.M., Leahy, J.J., Curtin, T. & Tanner, D. (2013). Hydrogenation of sunflower oil over Pt-Ni bimetallic supported catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 2014 (474), 78-86.
- Detwiler, M., Rebelli, J., Ma, S., Williams, C.T. & Monnier, J.R. (2010). Synthesis and characterization of Au-Pd/SiO₂ bimetallic catalysts prepared by electroless deposition. *Journal of Catalysis*, Volume 270, Issue 2, 224-233.
- Djokie, S.S. (2002). *Electroless Deposition of Metals and Alloys*. The Westaim Corporation, Fort Saskatchewan, Alberta, T8L 3W4, Canada
- Georgieva, J., Valova, E., Mintsouli, I., Sotiropoulos, S., Tatchev, D., Armyanov, S., Hubin, A., Dille, J., Hoell, A., Raghuwanshi, V., Karanasios, N. & Malet, L. (2015). Pt(Ni) electrocatalysts for methanol oxidation prepared by galvanic replacement on TiO₂ and TiO₂-C powder supports. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015 (754), 65-74.
- Gerischer, H. & Tobias, C.W. (2008). *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 3.
- Henglein, A., Ershow, B.G. & Malow, M. (1995). *J. Phys. Chem.* 1995(99), 14129-14136.
- Jeong, D.W., Jang, W.J., Shim, J.O., Han, W.B., Roh, H.S., Jung, U.H. & Yoon, W.L. (2014). Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. *Renewable Energy*, 102-107.
- Koltuniewicz, A.B. (2014). *Sustainable Process Engineering Prospects and Opportunities*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S. & Gulari, E. (2013). Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂, and Au/Fe₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*, 215-221.
- Meshkani, F. & Rezaei, M. (2015). Preparation of mesoporous nanocrystalline iron based catalysts for high temperature water gas shift reaction: Effect of preparation factors. *Chemical Engineering Journal*, 107-116.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. & Bomben, K.D. (1992). *Handbook X-ray Photoelectron Spectroscopy*.
- Panagiotopoulou, P. & Kondarides, D.I. (2007). A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) metal oxide carriers. *Catalysis Today*, 319-329.
- Pang, J., Li, Q., Wang, W., Xu, Xiaotian. & Zhani, J. (2011). Preparation and characterization of electroless Ni-Co-P ternary alloy on fly ash nanospheres. *Surface & Coating Technology*, 2011(205), 4237-4242.

- Rebelli, J., Rodriguez, Abraham A., Shuguo, M., Williams, C.T. & Monnier, J.R. (2010). Preparation and characterization of silica-support, group IB-Pd bimetallic catalysis prepared by electroless deposition methods. *Catalysis Today*, 2011(160), 170-178.
- Selen, B. & Erhan, A. (2008). Water-Gas Shift Reaction over Bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Turk J Chem*, 2009 (33), 249-256.
- Shekhawat, D., Spivey, J.J. & Berry, D.A. (2011). *Technologies for Fuel Processing*.
- Song, Y.J., Monnier, J.R., Fanson, P.T. & Williams, C.T. (2014). Bimetallic Ag-Ir/Al₂O₃ catalysts prepared by electroless deposition: Characterization and kinetic evaluation. *Journal of Catalysis*, 59-66.
- Sung, L.Y., Hwang, B.J., Hsueh, K.L., Su, W.N. & Yang, C.C. (2013). Comprehensive study of an air bleeding technique on the performance of a proton-exchange membrane fuel cell subjected to CO poisoning. *Journal of Power Sources*, 264-272.
- Swihart, D.L. & Mason, W.R. (1970). *Inorg. Chem.* 1970(9), 1749-1757.
- Tepamatr, P., Laosiripojana, N. & Charojrochkul, S. (2016). Water gas shift reaction over monometallic and bimetallic catalysts supported by mixed oxide materials. *Applied Catalysis A: General*, Volume 523, 255-262.
- Vannice, M.A. & Bradford M.C.J. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, 1996(142), 73-96.
- Wheeler C, A. Jhalani, E.J. Klein, S. Tummala, & Schmidt, L.D. (2004). The water- gas-shift reaction at short contact times. *Journal of Catalysis*, 2004 (223), 191-199.
- Willms, R. S., Wilhelm, R. & Okuno, K. (2009). Performance of a palladium membrane reactor using a Ni catalyst for fusion fuel impurities processing. *Presented at the Third International Symposium on Fusion Nuclear Technology*.
- Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y. & Shen, W. (2006). Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006 (32), 2367-2373.