
ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน : เทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยายุคใหม่
Nanocatalyst: Next Generation of Catalytic Technology

การะเกด เทศศรี*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Karaked Tedsree*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Thailand

บทคัดย่อ

คุณสมบัติที่โดดเด่นของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน คือ ขนาดเล็ก พื้นที่ผิวสูง และสามารถแยกออกจากของผสมในปฏิกิริยา จึงทำหน้าที่เสมือนสะพานเชื่อมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวและเนื้อผสม โดยยังคงรักษาข้อได้เปรียบของทั้งสองระบบไว้ การพัฒนาทางด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว ทำให้นักวิทยาศาสตร์มีโอกาสออกแบบโครงสร้างระดับนาโนที่มีขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบตามต้องการ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา และความเป็นไปได้ที่จะตรวจสอบกลไกการเร่งปฏิกิริยาระดับอะตอม ขณะนี้โลกกำลังก้าวเข้าสู่ยุคใหม่ของเทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนที่ประกอบจากหน่วยเล็กไปสู่หน่วยใหญ่ การออกแบบวัสดุนาโนโดยหลักของเหตุและผล ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีตามต้องการ มีความไว ความจำเพาะและความเสถียรสูง รวมทั้งแยกออกจากปฏิกิริยาได้ง่าย

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ประสิทธิภาพและความจำเพาะ การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา

Abstract

With desirable features such as small size, high surface area and separable phase from reaction mixture, nanocatalyst acts as a bridge between homogeneous and heterogeneous catalysts while retaining advantageous characteristics of both systems. For the recent year, the rapid development in nanoscience and nanotechnology enable scientists to tailor size, shape and composition of nanostructure catalysts for optimum catalysis as well as to investigate catalytic mechanism at atomic level. We are now entering a new era of catalytic technology using nano-assembled catalysts. Highly efficient catalysts with desirable physiochemical properties including high activity, selectivity and stability with facilitated separation can be achieved through the rational design of nanomaterials.

Keywords : nanocatalyst, catalytic activity and selectivity, catalyst design

*E-mail: Karaked@buu.ac.th

บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่เร่งอัตราเร็วในการเกิดหรือแตกออกของพันธะเคมี เพื่อเพิ่มปริมาณและควบคุมให้ได้ผลิตภัณฑ์เฉพาะตามต้องการ หลายท่านอาจไม่ทราบว่า การเร่งปฏิกิริยาทางเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อคุณภาพชีวิต เช่น การลดลงของแก๊สพิษที่ปล่อยจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ อาหารและผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย และยาใหม่ๆ ที่ส่งเสริมสุขภาพที่ดี สิ่งเหล่านี้เกิดขึ้นได้จากการควบคุมของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อธุรกิจด้านสุขภาพ ความงาม รวมทั้งอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีซึ่งมีมูลค่ามหาศาล อย่างไรก็ตามทุกวันนี้มนุษย์เผชิญกับความท้าทายในการแก้ไขปัญหาขาดแคลนพลังงาน การลดปริมาณผลพลอยได้ที่อันตรายจากกระบวนการทางอุตสาหกรรม การบำบัดสิ่งแวดล้อมให้ปราศจากมลพิษ ตลอดจนการป้องกันมลพิษและการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อม ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและมีความจำเพาะสูงจึงเป็นสิ่งที่ต้องการเพื่อเอาชนะความท้าทายนี้

ปัจจัยหนึ่งที่เป็นแรงขับเคลื่อนในการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การพัฒนาด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี ทำให้โอกาสที่จะเข้าใจและคาดการณ์การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ระดับอะตอมและระดับนาโนเมตรกำลังปรากฏขึ้นว่าเป็นจริงได้จากนวัตกรรมใหม่ในช่วงศตวรรษที่ผ่านมา เช่น การคำนวณทางคอมพิวเตอร์ เทคนิคทางการวัดและการถ่ายภาพ และการพัฒนาออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามความท้าทายที่ยิ่งใหญ่สำหรับศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในศตวรรษที่ 21 คือ ความสามารถเข้าใจสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อออกแบบโครงสร้าง ควบคุมประสิทธิภาพ และความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยา (Somorjai, 2001)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวยังมีข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม คือ มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงกว่า แต่อุปสรรคที่สำคัญของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก ทั้งๆ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีมากมายและยังมี

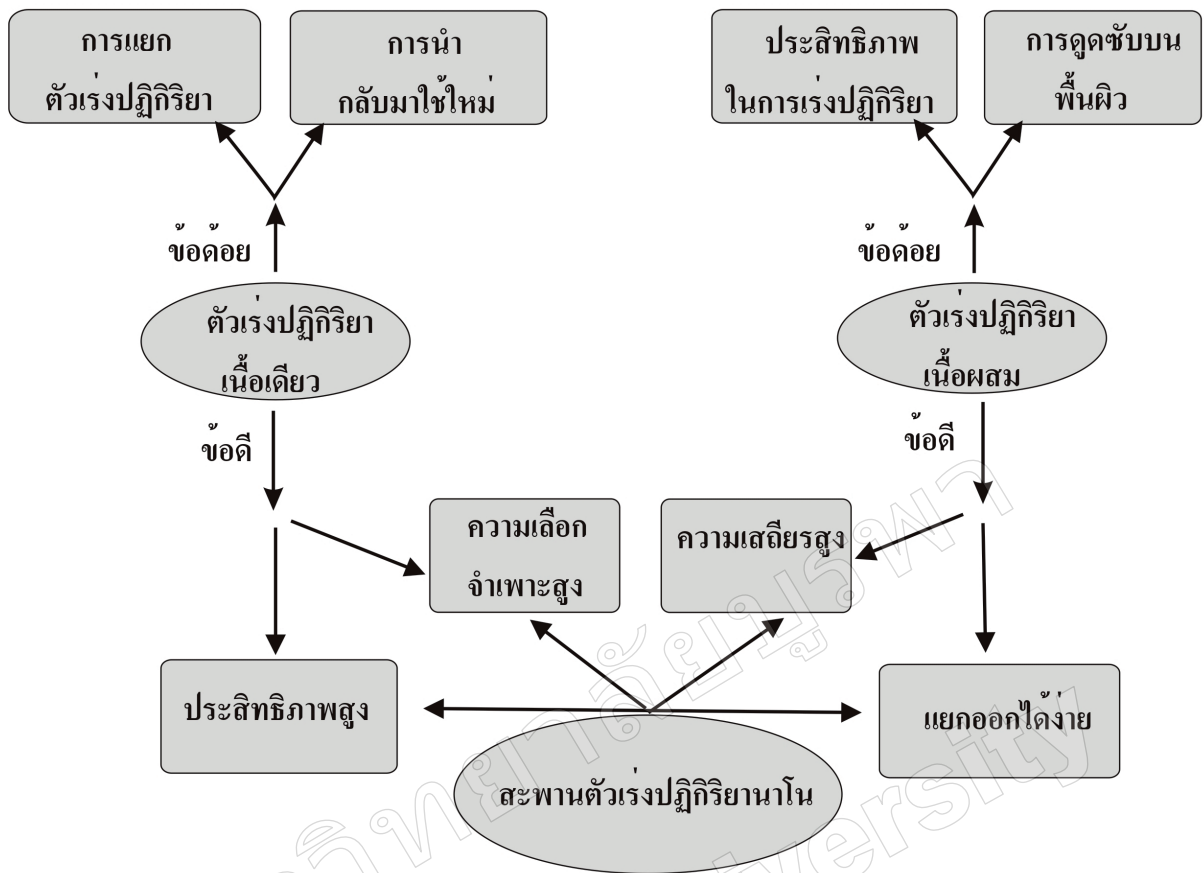
ความหลากหลายในการนำมาประยุกต์ใช้ แต่กระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เป็นสิ่งจำเป็น ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ทางออกที่ดีที่สุด คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม มีลักษณะเป็นของแข็ง มีพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของอนุภาคสูง อยู่บนตัวรองรับที่มีความเสถียรสูง ทนต่อสารเคมีและความร้อน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว นอกจากนี้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ประกอบด้วยอะตอมที่ถูกฝังอยู่ด้านในจำนวนมากซึ่งไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ในทางการค้าไม่เพียงแต่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและความจำเพาะสูงเหมือนในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวเท่านั้น แต่ต้องการความสะดวกในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่นในกรณีของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม ซึ่งความต้องการนี้จะบรรลุได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กลงสู่ระดับนาโนเมตร หรือเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโน (Nanocatalyst) ซึ่งสามารถเป็นสะพานเชื่อมช่องว่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวและเนื้อผสม โดยรักษาลักษณะเฉพาะของทั้งสองระบบไว้ ดังแสดงในภาพที่ 1

ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน

ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน คือ ขนาดเล็ก อัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา และกระจายตัวในรูปคอลลอยด์ในตัวกลาง ทำให้ง่ายต่อการแยกออกจากปฏิกิริยาเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ นอกจากนี้ประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนสามารถจัดการระดับอะตอมโดยการปรับแต่งสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางเคมี เช่น ขนาด รูปร่าง องค์ประกอบ และลักษณะทางสัณฐานวิทยา

ขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน

วัสดุที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมีราคาแพง จึงต้องทำให้เกิดประโยชน์สูงสุด การเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาโดยทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง เป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามแม้ว่าจะลดขนาดอนุภาคเล็กลงเท่าใดก็ยังคงมีอะตอมที่ถูกฝังอยู่ด้านในอนุภาค ดังนั้นการออกแบบเพื่อ

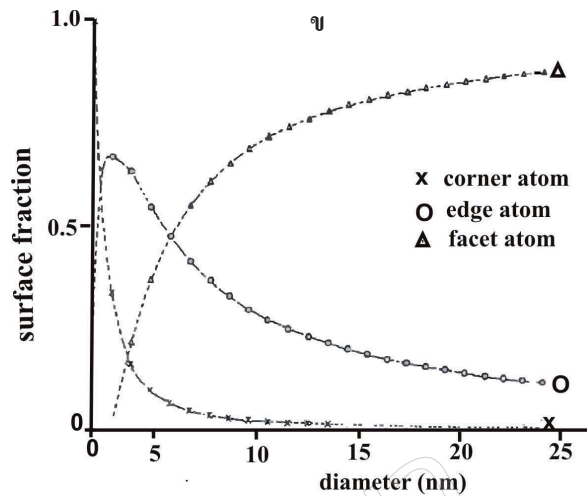
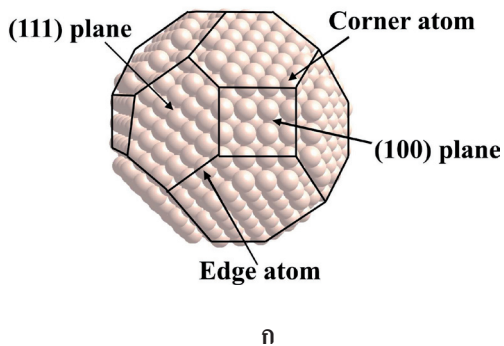


ภาพที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนเชื่อมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวและเนื้อผสม (Sanghi & Singh, 2012)

ให้ทุกอะตอมมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา อาจจะต้องนำอะตอมมาเรียงต่อกันในลักษณะของฟิล์มบางที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียว (Single atomic layer) เพื่อให้ทุกอะตอมสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ สิ่งหนึ่งที่ต้องตระหนักถึง คือ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา อะตอมเดี่ยวๆ ที่มีพลังงานสูงเหล่านี้อาจจะถูกกระตุ้นหรือถูกดึงเข้ามารวมกันเป็นอนุภาคใหญ่ (aggregation) และเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเหมาะสมมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยเฉพาะขนาดอนุภาคที่ทำให้เกิดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ขนาดเล็กอาจทำให้มีอะตอมพื้นผิวที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก อย่างไรก็ตามเมื่อขนาดเปลี่ยนไป ไม่เพียงแต่ปริมาณอะตอมที่บริเวณพื้นผิวที่เปลี่ยน จำนวนอะตอมล้อมรอบ หรือเลขโคออร์ดิเนชันมีการเปลี่ยนแปลงด้วย โดยทั่วไปอนุภาคนาโนรูปร่างแบบคิวบอออกตะฮีดรอน (Cubooctahedron) เป็นตัวแทนของอนุภาคนาโนที่มีพลังงานต่ำที่สุด โครงสร้างที่พื้นผิวของอนุภาคนาโนชนิดนี้ประกอบด้วยระนาบ (111) จำนวน 8 ด้าน และระนาบ (100) จำนวน 6 ด้าน โดยอะตอมที่อยู่ที่ศูนย์กลางของระนาบ (111)

และระนาบ (100) มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 9 และ 8 ตามลำดับ ส่วนอะตอมที่อยู่ที่ขอบระหว่างระนาบ (111) และระนาบ (100) มีเลขโคออร์ดิเนชันต่ำกว่าคือเท่ากับ 7 และอะตอมที่อยู่ตรงมุมของรอยต่อมีเลขออกซิเดชันต่ำสุดคือ 6 ดังภาพที่ 2ก ดังนั้นเมื่ออนุภาคขนาดเล็กลง อัตราส่วนของจำนวนอะตอมที่ขอบ (Edge atom) และมุม (Corner atom) ต่อจำนวนอะตอมที่ผิวหน้า (Facet atom) จะเพิ่มขึ้น (ภาพที่ 2ข) การเปลี่ยนแปลงลักษณะนี้มีผลกระทบต่อความแข็งแรงในการดูดซับของโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาจึงเปลี่ยนแปลง (Kinoshita, 1990)

สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่พื้นผิวขึ้นอยู่กับตำแหน่งที่โมเลกุลสารตั้งต้นเข้ามาเกิดปฏิกิริยา โดยแรงกระทำระหว่างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อะตอมมีเลขโคออร์ดิเนชันสูงนำไปสู่แรงผลัก คือไม่เกิดการดูดซับทางเคมี และไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ขณะที่โมเลกุลเข้ามาเกิดแรงกระทำบนพื้นผิวที่มีเลขโคออร์ดิเนชันต่ำการดูดซับเกิดได้ดี และมีผลโดยตรงต่อการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการเกิดแรงกระทำอ่อนหรือแรงเกินไปส่งผล



ภาพที่ 2ก. อนุภาคนาโนคิวบิกออกตะฮีดรอล และอะตอมที่ ขอบ มุม และที่ระนาบพื้นผิวแบบ (111) และ (100) ข. อัตราส่วนชนิดของอะตอมเมื่อขนาดอนุภาคของรูปทรงคิวบิกออกตะฮีดรอลต่างกัน (Kinoshita, 1990)

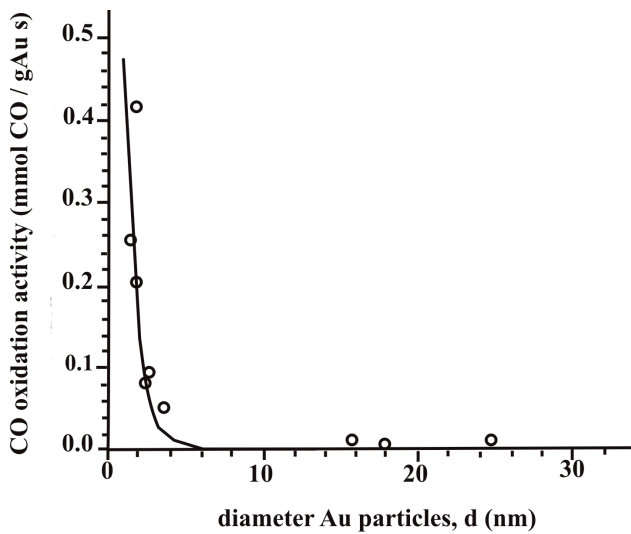
ให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดซ้ำ ทั้งนี้เฉพาะการดูดซับค่าเหมาะสมเท่านั้น ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดประสิทธิภาพสูงสุด ดังนั้นจึงไม่จำเป็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อะตอมพื้นผิวมีเลขโคออร์ดิเนชันต่ำจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงเสมอไป เนื่องจากบางปฏิกิริยาอาจต้องการอะตอมพื้นผิวหลายอะตอมบนระนาบ (Ensemble effect) เพื่อทำงานร่วมกันกับการกระตุ้นการแตกพันธะหรือการเกิดพันธะ ดังนั้นจึงควรทำความเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ประสิทธิภาพ และความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยา จนสามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากเหตุและผล (Rational design) เพื่อควบคุมความสามารถในการดูดซับหรืออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาได้ตามต้องการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มักถูกอ้างอิงเพื่อใช้อธิบายผลของขนาดและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา คือ ทองคำ ทองคำเป็นธาตุที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา ปัจจุบันพบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคถูกลดลงเหลือประมาณ 2-3 นาโนเมตร ทองคำสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ว่องไว (ภาพที่ 3) ผลของขนาดต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของทองคำ เนื่องจากความแตกต่างของสมบัติเชิงโครงสร้าง (Geometric property) และ สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic property) ส่งผลกระทบต่อการดูดซับบนพื้นผิวและการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพสูงไม่จำเป็นต้องออกแบบสังเคราะห์เพื่อให้ขนาดเล็กหรืออัตราส่วนพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงเพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับสัณฐานวิทยา (Morphology) และโครงสร้างพื้นผิว

(Surface structure) โดยรูปร่างสัณฐานแตกต่างกันของอนุภาคนาโน ทำให้พื้นผิวมีการจัดเรียงตัวของอะตอมบนระนาบผลึกแตกต่างกัน เช่น โลหะโครงสร้างผลึกแบบ Face center cubic (FCC) ผลึกรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้าประกอบด้วยตัวระนาบผลึกแบบ (111) ที่บริเวณผิวหน้าทั้งหมด ส่วนรูปลูกบาศก์ประกอบด้วยระนาบ (100) ที่ผิวหน้า 6 ด้าน และรูปทรงคิวบิกออกตะฮีดรอลประกอบด้วยตัวระนาบผลึก (100) และ (111) และรูปร่างอื่นๆ แสดงดังภาพที่ 4 ดังนั้นการสังเคราะห์ที่มีการควบคุมรูปร่างให้ได้ระนาบผลึกพื้นผิวเฉพาะตามที่ต้องการ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและความจำเพาะสูงสุด

ตัวอย่างปฏิกิริยาสำคัญในอุตสาหกรรมที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างการจัดเรียงอะตอมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากับประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนียจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและไนโตรเจนใช้โลหะเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Spencer, *et al.*, 1982) ระนาบ (111) บนพื้นผิวที่ไม่อ้อมตัวในโครงสร้างผลึกแบบ Body center cubic (BCC) ของเหล็ก เป็นระนาบผลึกมีค่าพลังงานการดูดซับสูงสุดและมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก มีค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้โมเลกุลของไนโตรเจนแตกตัวเป็นอะตอมต่ำที่สุดในขณะที่ระนาบ (110) อะตอมบริเวณพื้นผิวมีการบรรจุชิดกว่าไม่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการออกแบบพื้นผิวให้มีความจำเพาะ จึงเป็นวิธีหนึ่งที่มีศักยภาพที่จะนำไปสู่การพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป



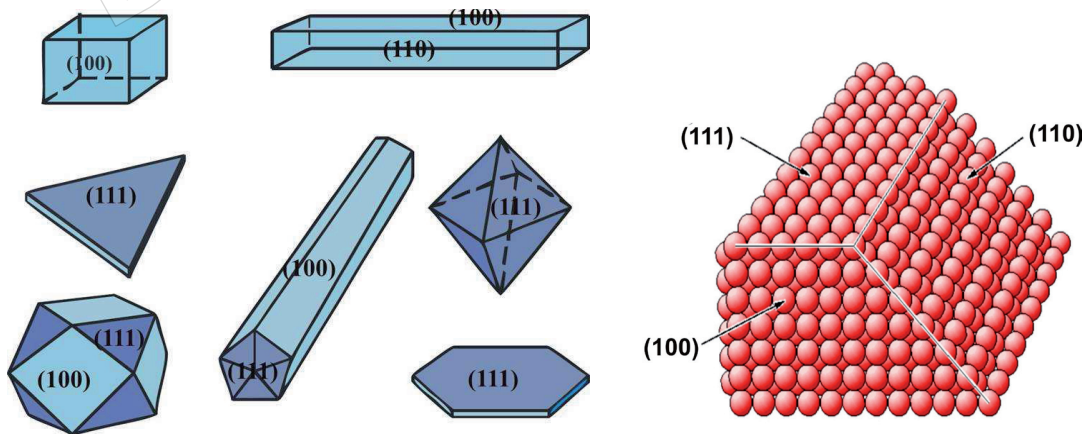
ภาพที่ 3 ขนาดของอนุภาคนาโนทองคำกับอัตราเร็วในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO (Lopez, et. al., 2004)

ปัจจุบันมีการศึกษาค้นคว้าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม (Bimetallic system) และนำมาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ผลการศึกษาแสดงว่าสมบัติเชิงโครงสร้าง และสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา (Maroun, et. al., 2001; Tedsree, 2011) และเมื่อไม่นานมานี้ การพัฒนาโปรแกรมการคำนวณทางเคมีสามารถช่วยในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาระดับอะตอม และพัฒนาความเข้าใจเรื่องการออกแบบระบบตัวเร่งปฏิกิริยา (Yudanov, et. al., 2008) การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่มีโลหะตั้งแต่สองหรือสามชนิดเป็นองค์ประกอบ โดยหลักการทั่วไปคือ สมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถปรับแต่งโดยการ

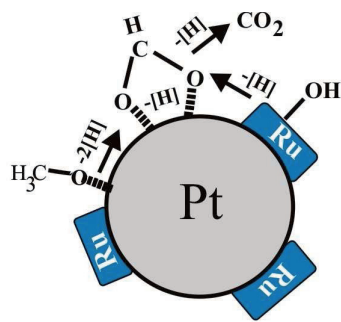
ผสมอะตอมของธาตุโลหะ ณ ตำแหน่งและปริมาณองค์ประกอบที่เหมาะสม ทำให้เกิดประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว ทั้งนี้เนื่องจากการทำงานร่วมกันของสองโลหะหรือมากกว่า ณ บริเวณรอยต่อระหว่างอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างที่แสดงให้เห็นถึงการปรับแต่งโครงสร้างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม คือ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนของโลหะผสม Pt/Ru เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล (Direct methanol Fuel cell) โลหะ Pt ว่องไวต่อปฏิกิริยาการกระตุ้นการแตกออกของพันธะ C-H ในเมทานอล อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากลับลดลงอย่างรวดเร็วหลังจากเริ่มเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมี CO อินเตอร์มีเดียเกิดระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล (ภาพที่ 5) และถูกดูดซับบนพื้นผิวของ Pt ปิดกั้นตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยาของเมทานอล การเติมอะตอม Ru ในรูปของโลหะผสม Pt/Ru ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพผ่านการกำจัดหมู่ CO ที่เกาะอยู่อย่างแข็งแรง เนื่องจาก Ru ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายและอยู่ในรูปไฮดรอกไซด์หรือออกไซด์จึงช่วยในการเกิดออกซิเดชันของ CO ให้เป็น CO₂ หลุดจากบริเวณเร่งปฏิกิริยา เกิดตำแหน่งว่างสำหรับเมทานอลในการเข้าทำปฏิกิริยาอีกครั้ง (Liu, 2006)

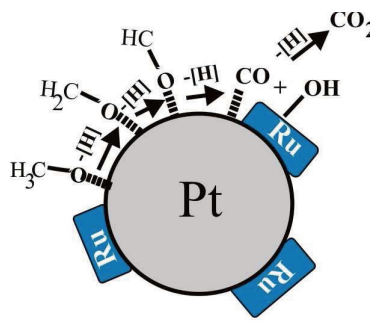
การปรับแต่งโครงสร้างและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ทำได้โดยออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของโลหะแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-shell nanoparticle) เช่น โลหะ Pd ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในปฏิกิริยาต่างๆ สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของ Pd โดยการปรับเปลี่ยนโลหะที่ใช้เป็นแกนกลางโดยยังคง Pd ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีไว้ที่ผิวของอนุภาค ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสามารถอธิบายโดยผลของลิแกนด์



ภาพที่ 4 รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนและโครงสร้างของระนาบพื้นผิว (Tsang & Tedsree, 2010)



Direct Pathway on Pt Terrace



Indirect Pathway on PtRu Surface

ภาพที่ 5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน Pt/Ru (Jones et. al., 2010)

(Ligand effect) จากแรงกระทำของอะตอม ณ บริเวณรอยต่อระหว่างอะตอมแกนกลางและเปลือก (Tedsree, 2011) เช่นถ้า Pd เกิดการดูดซับกับสารตั้งต้นหรืออินเตอร์มีเดียตรุนแรง การเติมอะตอมของโลหะแกนกลางที่มีระดับเฟอร์มิ (Fermi level) สูงกว่าหรือมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำ แรงกระทำของสองอะตอม ณ บริเวณรอยต่อทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยัง Pd ส่งผลให้การดูดซับของโมเลกุลที่พื้นผิวของ Pd อ่อนลง ในทางตรงกันข้ามถ้าการดูดซับของโมเลกุลที่พื้นผิวไม่แข็งแรงพอ โลหะที่ทำหน้าที่เป็นแกนกลางควรจะมีความสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดในทิศทางตรงกันข้าม ดังภาพที่ 6

และควบคุมการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มี ขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบตามต้องการ จึงนับได้ว่าโลกของเราก้าวเข้าสู่ยุคใหม่ของเทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา ยุคที่การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาจากการสุ่มทดลอง (Trial-and-error method) แต่ค้นพบจากความเข้าใจในสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจนสามารถออกแบบโครงสร้างระดับอะตอมได้ตามต้องการด้วยหลักการของเหตุและผล เพื่อตอบสนองความต้องการที่ยั่งยืน

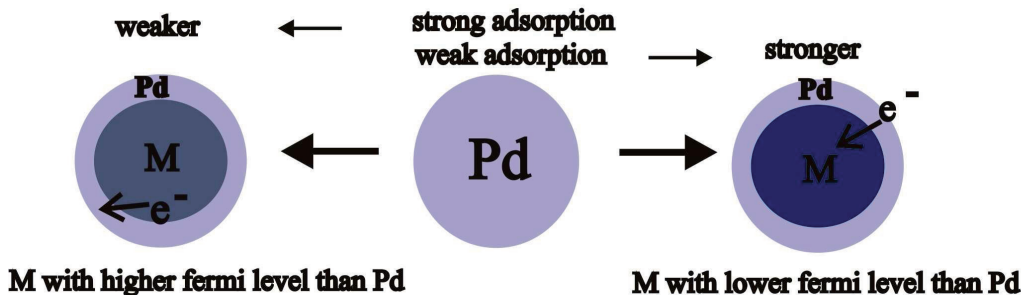
บทสรุป

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซึ่งได้รวบรวมข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งชนิดเนื้อเดียวและเนื้อผสมเอาไว้ด้วยกัน และความก้าวหน้าทางด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี นักวิทยาศาสตร์จึงมีโอกาสเข้าใจสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาระดับอะตอมเพิ่มมากขึ้น มีความเป็นไปได้สูงที่นักวิทยาศาสตร์สามารถออกแบบ

เอกสารอ้างอิง

Jones, S., Tedsree, K., Sawangphruk, M., Foord, J. S., Fisher, J., Thompsett, D., Tsang, S. C. (2010). Promoting direct methanol electro-oxidation pathway on Ru terrace from Pt by reversed spillover using core-shell Pt-Ru nanocatalysts. *ChemCatChem*, 2, 1089-1095.

Surface Modification of M/Pd Core-shell Nanoparticles



ภาพที่ 6 การปรับปรุงสมบัติเชิงอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนโดยการออกแบบโลหะแกนกลาง (Tsang & Tedsree, 2010)

- Kinoshita, K. (1990). Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 845-848.
- Liu, H., Song, C., Zhang, L., Wang, H., Wilkinson, D. P. (2006). Review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Source*, 155, 95-110.
- Lopez, N., Janssens, T.V.W., Clausen, B.S., Xu, Y., Mavrikakis, M., Bligaard, T., Nørskov, J. K. (2004). On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 223, 232-235.
- Maroun, F., Ozanam, F., Magnussen, O. M., Behm R. J. (2001). The role of atomic ensembles in the reactivity of bimetallic electrocatalysts. *Science*, 293, 1811-1814.
- Sanghi, R., Singh, V. (2012). Green chemistry for environmental remediation, (pp.357-378), John Wiley & Son Inc.
- Somorjai, G. A., McCrea, K. (2001). Roadmap for catalysis science in the 21 century: A personal view of building the future on past and present accomplishments. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2), 3-18.
- Spencer, N. D., Schoonmaker, R. C., Somorjai, G. A. (1982). Iron single crystals as Ammonia synthesis catalysts: Effect of surface structure on catalyst activity. *Journal of Catalysis*, 74, 129-135.
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, A., Yu, K. K. M., Bagot, P., Smith, G., Tsang, S. C. E. (2011). Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nature Nanotechnology*, 6(5), 302-307.
- Tsang, E., Tedsree, K. (2010). Bottom-up approach for tailoring nanoparticle catalysts with environmental awareness. *Nanotechnology and Environment*, Jan-Feb, 34-39.
- Yudanov, I. V., Metzner, M., Genest, A., Rösch, N. (2008). Size-dependence of adsorption properties of metal nanoparticles: A density functional study on palladium nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 20269-20275.