



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์เพื่อใช้กับ
ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน
Synthesis Pt over metal oxide supported on electrically-
conductive carbon supports and activity for PEM fuel cells

รองศาสตราจารย์ ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๘
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการวิจัย 2558A10802414

สัญญาเลขที่ ๑๒๖/๒๕๕๘

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์เพื่อใช้กับ
ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน
Synthesis Pt over metal oxide supported on electrically-
conductive carbon supports and activity for PEM fuel cells

รองศาสตราจารย์ ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว
คณะวิศวกรรมศาสตร์

ธันวาคม พ.ศ. ๒๕๖๑

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยได้รับการสนับสนุนจาก ทุนอุดหนุนการวิจัย
งบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๘
ตามสัญญาเลขที่ ๑๒๖/๒๕๕๘ โครงการวิจัย เรื่อง “การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์
เพื่อใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน” ซึ่งเป็นโครงการวิจัย
ที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปีที่ ๑ ผู้วิจัยขอแสดงความ
ความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
สารบัญ	ข
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง	6
2.2 การผลิตไฮโดรเจน	11
2.3 ปฏิกริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง	13
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา	13
2.5 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.6 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.7 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	16
2.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	17
2.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	19
2.10 การดูดซับและการคายซับ	22
2.11 วิธีการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	24
2.12 พื้นผิวที่ประจุเป็นศูนย์	25
2.13 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	26
2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	32

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี	34
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	35
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	35
3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	36
3.5 แผนการทดลอง	38

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	39
4.2 ปริมาณสารรีดิวซ์	42
4.3 ผลกระทบของปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์	45
4.4 ผลกระทบของปริมาณร้อยละของแพลทินัม	51
4.5 ผลกระทบของปริมาณร้อยละของอลูมินา	55

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

แบบสรุปผู้บริหาร	64
บรรณานุกรม	65

บทที่ 1

บทนำ

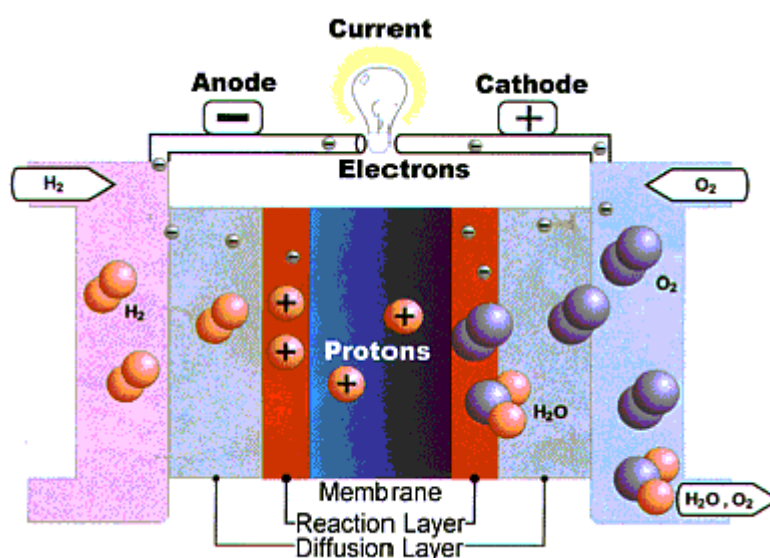
1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันพลังงานจัดเป็นปริมาณพื้นฐานอย่างหนึ่งที่มีความสำคัญ สำหรับกระบวนการต่างๆในการดำเนินชีวิตประจำวัน โดยช่วงทศวรรษที่ผ่านมาแหล่งพลังงานส่วนใหญ่ได้จาก เชื้อเพลิงฟอสซิล อาทิ น้ำมัน ปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย และประกอบกับแหล่งเชื้อเพลิงที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งเวลาในการเกิดเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นใช้เวลานานนับล้านปี นำไปสู่ปัญหาการขาดแคลนเชื้อเพลิง นับว่าเป็นปัญหาระดับโลก และเป็นเหตุให้เกิดภาวะของการขาดแคลนพลังงานขึ้น โดยเฉพาะน้ำมันดิบที่มีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ราคาของน้ำมันเพิ่มขึ้นอย่างน่าตกใจ ดังเช่น ราคาน้ำมันปี 2540 - 2554 เพิ่มขึ้นเป็น 112.48 ดอลลาร์สหรัฐฯ ต่อบาร์เรล จากระดับ 18.14 ดอลลาร์สหรัฐฯต่อบาร์เรล ดังนั้นการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือสูงกว่าแหล่งพลังงานเดิมจึงเป็นจุดสนใจของนักวิทยาศาสตร์

ปัจจุบันจากความก้าวหน้าทางด้านวิทยาศาสตร์ ทำให้เกิดเทคโนโลยีที่สามารถดึงเอาแหล่งพลังงานใหม่หลายแหล่งมาใช้ ไม่ว่าจะเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ พลังงานจากไฮโดรเจน พลังงานนิวเคลียร์ เชื้อเพลิงจากพืช เช่น เอทานอล ไบโอดีเซล ฯลฯ ในจำนวนนี้เทคโนโลยีไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen and Fuel Cell) เป็นทางเลือกหนึ่ง ที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้งาน และขณะนี้หน่วยงานต่าง ๆ ทั่วโลก ทั้งทางภาครัฐและเอกชนได้ให้ความสนใจ และร่วมลงทุนในการเตรียมพร้อมการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง เข้าสู่ตลาดพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเป็นพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่มีมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงนับได้ว่าเทคโนโลยีนี้อาจจะเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอนาคต ต่อการพัฒนาพลังงานรูปแบบใหม่ขึ้นใช้เองในประเทศ

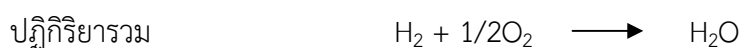
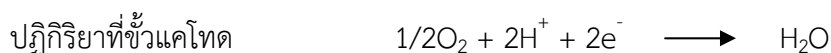
เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ถูกใช้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงโดยเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีหลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เป็นต้น ซึ่งแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันไป เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) ต้องใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้นประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) นิยมใช้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid

Oxide) เชื้อเพลิงทำงานที่สภาวะอุณหภูมิสูง และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคารบ้านเรือนและรถยนต์ แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงเท่านั้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ก๊าซไฮโดรเจน โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงได้ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

ก๊าซไฮโดรเจนจะถูกส่งผ่านเข้าที่ขั้วแอโนด และก๊าซออกซิเจนจะผ่านเข้าไปที่ขั้วแคโทด ที่ขั้วแอโนดก๊าซไฮโดรเจนจะดูดซับบนสารเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ขั้วและเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอน (e^-) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นวิ่งออกสู่วงจรภายนอก และถูกใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ต่างๆ ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดเพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนจะกลายเป็นโมเลกุลน้ำ (H_2O) สามารถอธิบายเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้



เนื่องจากเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง คือ ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งผลิตจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ด้วยวิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (Stream Reforming) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลิตภัณฑ์รวมเหล่านี้ถูกเรียกว่า รีฟอร์มก๊าซ ซึ่งรีฟอร์มก๊าซที่ได้จะมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ประมาณร้อยละ 10-15 [1] จากนั้นเพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้น รีฟอร์มก๊าซจะถูกนำไปทำปฏิกิริยาต่อ ผ่านกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟ การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟนี้ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ จะยังคงมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณหนึ่งเหลืออยู่เสมอ ซึ่งจะเป็นพิษกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปดูดซับเชิงเคมีบนผิวของแพลทินัม ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนด ทำให้ปริมาณตำแหน่งว่างลดลง โดยตำแหน่งว่างนี้ ก๊าซไฮโดรเจนจะดูดซับเชิงเคมี และเกิดปฏิกิริยาตามปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด [2] จากการศึกษาทางวิจัย พบว่า การสูญเสียประสิทธิภาพของขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมาในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเพียง 5-10 ส่วนในล้านส่วน อาจจะเป็นอันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C และนำไปสู่การลดลงของประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงรวดเร็ว [3] จึงมีความจำเป็นที่จะต้องเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความคงทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนั้นแล้วราคาของแพลทินัมหรือทองคำขาวจะค่อนข้างสูง การลดปริมาณหรือการใช้ร่วมกับสารอื่นจะทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้

การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สามารถทำได้นั้น มี 2 แนวทางหลัก คือ 1) การทำให้ก๊าซไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์สูงขึ้นโดยเพิ่มขั้นตอนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก่อนเข้าสู่ระบบเชื้อเพลิง ซึ่งในระบบการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากเมทานอลโดยผ่านกระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำร่วมกับปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟนั้น จะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์ในสัดส่วนต่างๆ ดังนี้ ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 45-75 โดยปริมาตร ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15-25 โดยปริมาตร และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.5-1 โดยปริมาตร [4] ได้มีการค้นคว้าถึงวิธีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับเชื้อเพลิงหลายวิธี เพื่อปรับปรุงสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงให้เพิ่มขึ้น โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถลดปริมาณให้เหลือน้อยลงได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ผ่านปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน วิธีการนี้ไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นยังมีอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถปฏิบัติได้ คือ ทำได้โดยการฉีดออกซิเจนหรืออากาศปนไปกับก๊าซเชื้อเพลิง เพื่อให้ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเกิดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง โดยออกซิเจนที่ฉีดเข้าไปจะไปรวมตัวกับก๊าซไฮโดรเจนเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับอีกที [5] อย่างไรก็ตามพบว่า ข้อเสียของวิธีการนี้ คือ ก๊าซออกซิเจนที่เหลือจากการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะไปทำปฏิกิริยากับก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ ทำให้สูญเสียก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นก๊าซเชื้อเพลิงไป และเมื่อมีน้ำเกิดขึ้นมาก จะส่งผล

กระทบให้เซลล์เชื้อเพลิงหยุดการทำงาน เนื่องจากเกิดน้ำท่วมภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกด้วย ส่วนแนวทางที่ 2 ที่ใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ การเพิ่มประสิทธิภาพให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ได้แก่ การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดที่มีความทนทานก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนมากับก๊าซเชื้อเพลิง ไฮโดรเจน ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันว่า Pt/C เป็นที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้า (Electro-catalyst) ของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen Reduction Reaction: ORR) และปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน (Hydrogen Oxidation Reaction) ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงและเสถียรภาพทางเคมีที่ดี [6] เมื่อมีการกระจายตัวที่ดีของแพลทินัม จะช่วยส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนในการทำปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้นด้วย แต่ปัญหาที่สำคัญที่มักพบจากการใช้ Pt/C ที่ขั้วแอโนด คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปจับอย่างแข็งแรงบนผิวของแพลทินัม ซึ่งทำให้เหลือแพลทินัมที่สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซไฮโดรเจนน้อยลง จึงส่งผลให้จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันช้าลง ยังคงเป็นอุปสรรคสำคัญต่อการค้าเชิงพาณิชย์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [7] จึงมีการศึกษาค้นคว้าตัวรองรับที่จะสามารถนำมาใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C โดยตัวรองรับที่ได้มีการศึกษาและนำมาใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C เช่น Pt-Ru/C [8,9], Pt-Mo/C [10], Pt-Sn/C [11], Pt-Ir/C [12], Pt-Pd/C [13] เป็นต้น และปริมาณของแพลทินัมมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากสารที่กล่าวมาข้างต้นที่เมื่อใช้ร่วมกับแพลทินัมส่งผลให้การทำงานของแพลทินัมดีขึ้น ยังมีซีเรียออกไซด์ (CeO_2) เป็นสารที่นิยมนำมาเป็นสารโปรโมทหรือตัวรองรับ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา Lin และคณะ [14] ได้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C ที่โปรโมทด้วย Ce ที่ทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เพื่อนำไปใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พบว่า ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อขั้วแอโนดอย่างมาก แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/C มาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CeO₂/C ที่มี CeO₂ 20% ขั้วแอโนดสามารถทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี ณ สภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 5 ส่วนในล้านส่วน ซึ่งกลไกเบื้องต้นพบว่า มีการทำงานที่สอดคล้องกันระหว่าง Pt และ CeO₂ โดย CeO₂ จะช่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านกระบวนการ Electro-oxidation คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะได้รับออกซิเจนจาก CeO₂ ซึ่ง CeO₂ มีคุณสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนโดยจะเปลี่ยนจาก Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} และจะได้รับออกซิเจนคืนจากหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งมาจากน้ำหรือความชื้นที่อยู่บริเวณขั้วแอโนด แต่จากงานวิจัยนี้ยังพบข้อจำกัดบางประการ คือ กำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านกระบวนการ Electro-oxidation จะเกิดขึ้นได้ ก็ต่อเมื่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต้องเกาะตรงตำแหน่งที่ Pt และ CeO₂ อยู่ติดกัน จึงจะทำให้เพิ่มความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วแอโนดต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นได้ ทั้งนี้วิธีการสังเคราะห์แพลทินัมส่งผลต่อขนาดผลึก และการกระจายตัว เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในการผลิตไฟฟ้า

จากแนวความคิดดังกล่าวข้างต้น จึงนำมาสู่การสังเคราะห์โลหะแพลทินัมบนซีเรียมออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน และใช้วิธีการ Electroless deposition ในการสังเคราะห์แพลทินัม จากนั้นนำไปขึ้นรูป MEA และทดสอบประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าภายใต้สภาวะที่เชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนในปริมาณต่างๆ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์ โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน และทดสอบความทนทานต่อเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนในปริมาณต่ำ เป็นการลดปริมาณแพลทินัม และเพิ่มความต้านทานต่อการเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่งผลให้ราคาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ลดต่ำลง

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

ในปีที่ ๑ การศึกษาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ชนิดและปริมาณสารรีดิวซ์ เนื่องจากการเตรียมแพลทินัมด้วยวิธี Electroless deposition จะได้แพลทินัมในรูปโลหะข้อดีคือไม่ต้องผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนั้นแล้วการปรับปริมาณออกไซด์ซีเรียมเพื่อให้เหมาะสมกับการต้านทานต่อการเป็นพิษจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นตัวแปรที่ต้องศึกษา เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว ขั้นตอนต่อไปเป็นการวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดตามระบุในวิธีการทดลอง ดังนั้นขอบเขตการทำงานวิจัยมีดังนี้

1. ศึกษาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ชนิดของสารรีดิวซ์ ปริมาณสารรีดิวซ์ ค่าความเป็นกรดต่าง และอุณหภูมิ
2. ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ได้แก่ ขนาดรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ เป็นต้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพการทำงานทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

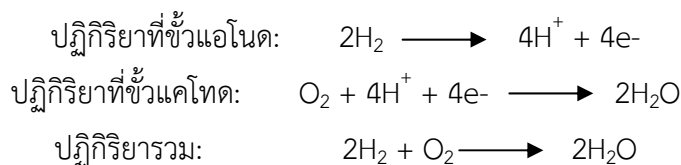
บทที่ 2

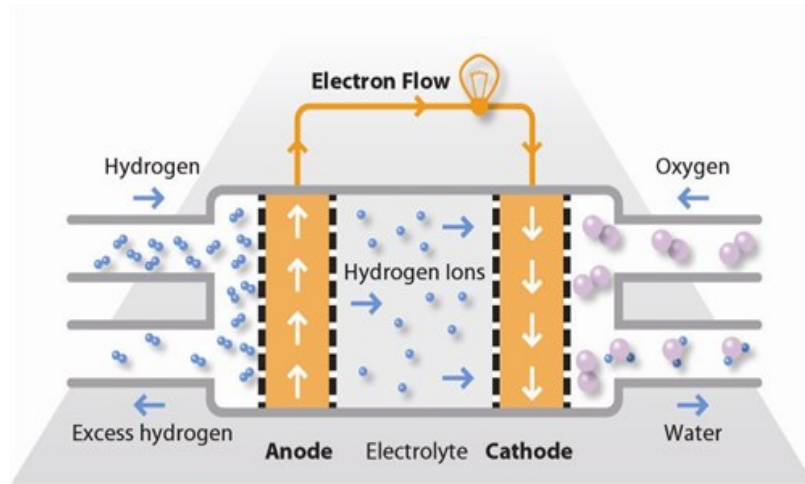
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่แปลงพลังงานเคมีของเชื้อเพลิง (ก๊าซไฮโดรเจน) และออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่จะแตกต่างกันตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงถูกออกแบบให้มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบตลอดเวลา ทำให้กำลังไฟฟ้าไม่ลดลงและไม่ต้องการประจุไฟใหม่ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน และน้ำ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดจะมีลักษณะการนำไปใช้งานที่แตกต่างกันไป ซึ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ดังนี้

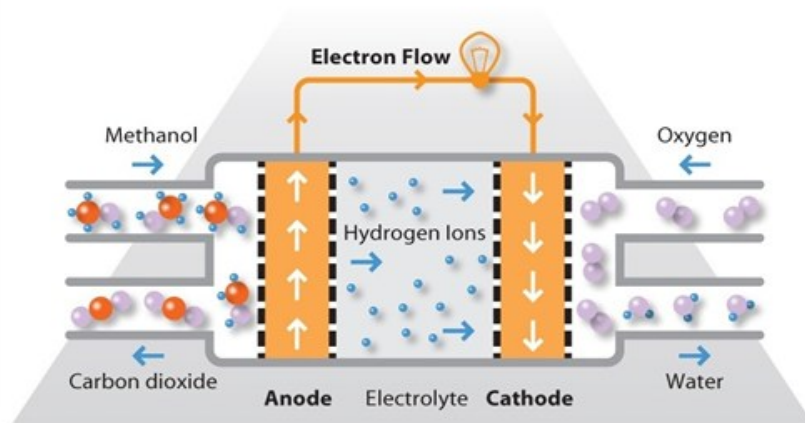
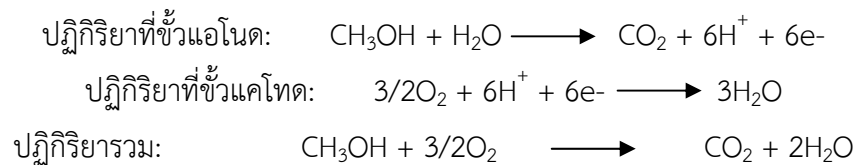
1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cells: PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ความหนาแน่นพลังงานสูงและมีข้อได้เปรียบที่น้ำหนักเบาและปริมาตรน้อยเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียส การที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิต่ำจึงทำให้สามารถเริ่มต้นทำงานได้เร็ว อุปกรณ์ในระบบสีกหรือน้อย เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนใช้พอลิเมอร์แข็งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และใช้แท่งคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าโดยบรรจุแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกอิเล็กตรอนและโปรตอนจากไฮโดรเจน แต่การใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีราคาแพงนอกจากนี้แพลทินัมยังมีความไวต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงต้องมีการเพิ่มระบบในการลดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิง ส่วนหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถอธิบายเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้





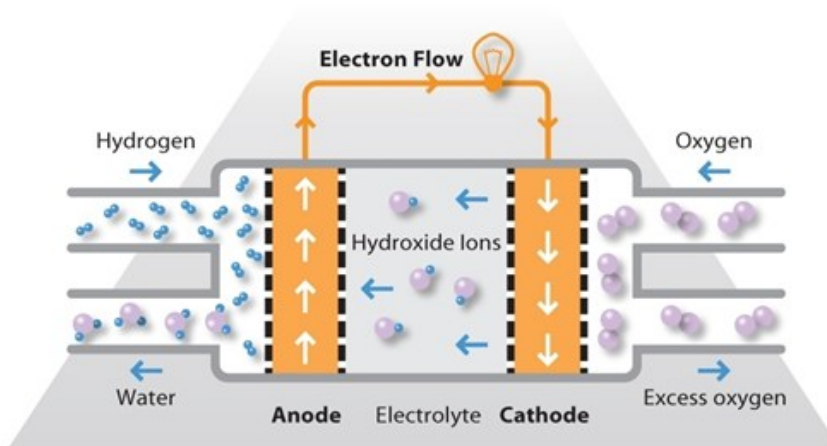
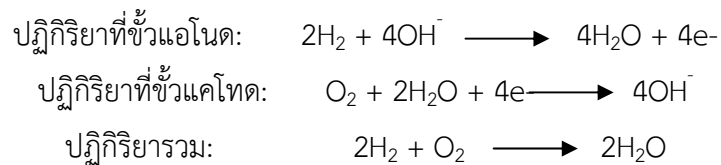
รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทิลแอลกอฮอล์โดยตรง (Direct Methanol Fuel Cells: DMFC) ถือว่าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นใหม่ที่ได้รับการพัฒนาขึ้น ซึ่งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทิลแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ผสมกับน้ำเป็นเชื้อเพลิงและป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง ซึ่งการใช้เชื้อเพลิงโดยตรงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไม่ทำให้เกิดปัญหาการกักเก็บเชื้อเพลิง เนื่องจากเมทิลแอลกอฮอล์มีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าไฮโดรเจน ทำให้การกักเก็บและการขนส่งทำได้ง่ายเนื่องจากเป็นของเหลวเช่นเดียวกับน้ำมัน โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถอธิบายได้ตามสมการดังนี้



รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทิลแอลกอฮอล์โดยตรง

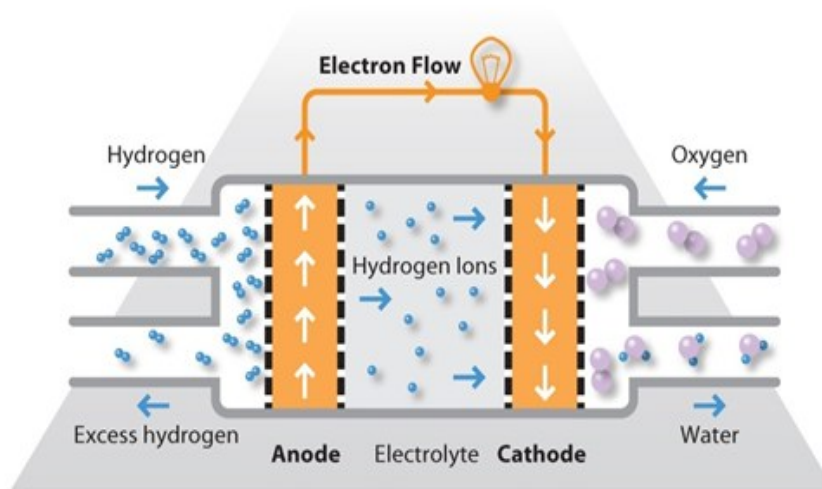
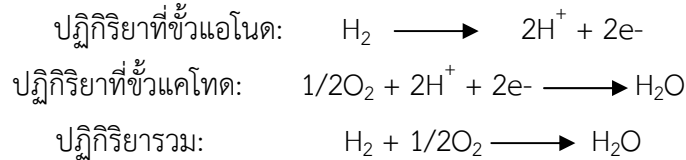
3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบด่าง (Alkaline Fuel Cells: AFC) ถือเป็นเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรกที่ถูกพัฒนาขึ้น โดยถูกนำไปใช้กับยานอวกาศของสหรัฐอเมริกา ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 100 องศาเซลเซียสถึง 250 องศาเซลเซียส โดยให้ประสิทธิภาพร้อยละ 60 แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความไวต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศเพียงเล็กน้อยก็ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูง เซลล์เชื้อเพลิงแบบด่างใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ ไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด เข้าไปทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) จะได้น้ำและอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกส่งไปยังวงจรไฟฟ้า และส่งกลับไปยังขั้วแคโทดเพื่อรวมกับน้ำและออกซิเจนเพื่อผลิตไฮดรอกซิลไอออนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบด่าง

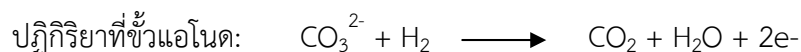
4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cells: PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้นเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 150 องศาเซลเซียสถึง 220 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่กรดฟอสฟอริกมีความเสถียรเมื่อทำงานที่อุณหภูมินี้ นอกจากนี้ถ้าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำจะมีปัญหาเกี่ยวกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปทำลายตัวเร่งปฏิกิริยา (แพลทินัม) ที่ขั้วแอโนดและยังทำให้การนำไอออนในอิเล็กโทรไลต์ไม่ดีพอ โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ประสิทธิภาพร้อยละ 85 เมื่อถูกนำไปใช้ในการผลิตพลังงานและความ

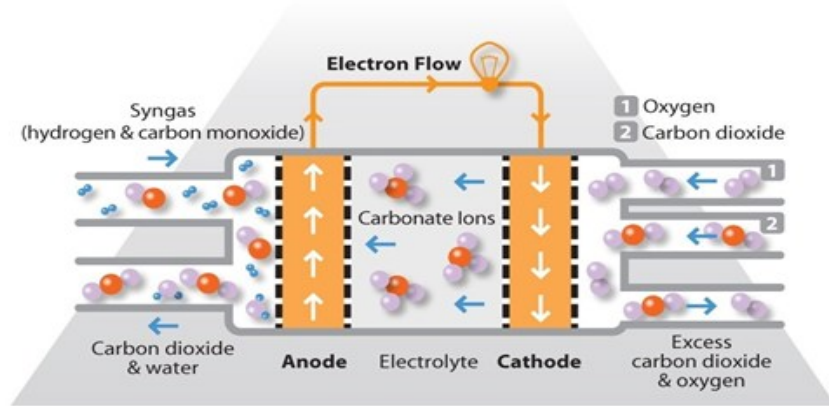
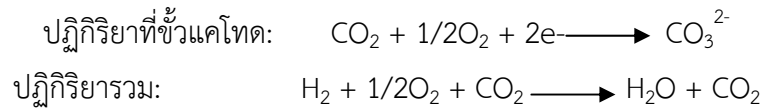
ร้อน แต่เมื่อนำไปผลิตพลังงานเพียงอย่างเดียวประสิทธิภาพจะลดลงเหลือเพียงร้อยละ 30 ซึ่งหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอธิบายได้ตามสมการดังนี้



รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟริก

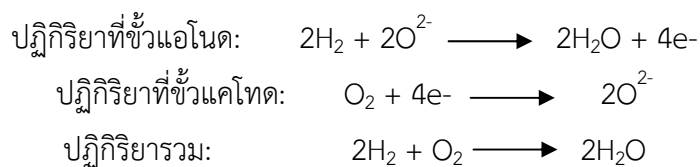
5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอนาทลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cells: MCFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกพัฒนาเพื่อนำไปใช้กับถ่านหินและก๊าซธรรมชาติสำหรับโรงไฟฟ้า โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส จึงไม่จำเป็นที่จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงเพื่อเร่งการแตกตัวของไฮโดรเจน แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารกัดกร่อนจึงทำให้อายุการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลงรวมไปถึงการทำงานที่อุณหภูมิสูงซึ่งเร่งให้การเสื่อมของเซลล์เชื้อเพลิงเร็วขึ้นด้วย ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอนาทลอมเหลวใช้เกลือลิเทียมโพแทสเซียมคาร์บอนาทหรือลิเทียมโซเดียมคาร์บอนาทลอมละลายเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ เมื่อให้ความร้อนจนอุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส เกลือเหล่านี้จะหลอมละลายเป็นคาร์บอนาตไอออนซึ่งไหลจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดเพื่อรวมกับไฮโดรเจนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านไปยังวงจรไฟฟ้าและกลับไปยังขั้วลบเพื่อรวมกับออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตคาร์บอนาตไอออนเพิ่มขึ้น

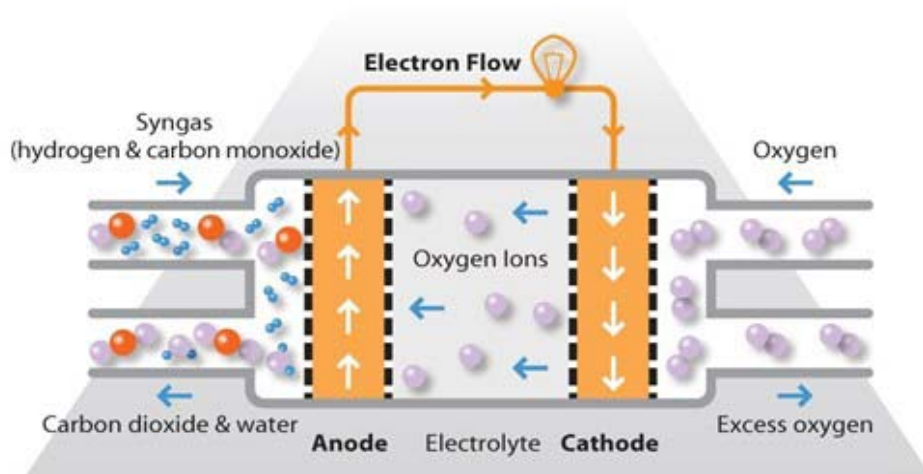




รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว

6. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells: SOFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้เซรามิกส์เป็นอิเล็กโทรไลต์และทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งการทำงานที่อุณหภูมิสูงจึงไม่จำเป็นต้องตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงเพื่อเร่งการแตกตัวของไฮโดรเจน และการปรับปรุงเชื้อเพลิงสามารถทำได้ภายในเซลล์จึงทำให้สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงได้หลากหลาย แต่การใช้เซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิในการทำงานสูงจำเป็นต้องมีฉนวนกันความร้อนเพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อนและอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้การทำงานที่อุณหภูมิยังทำให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนเป็นออกซิเจนไอออนเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปรวมกับไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดได้เป็นน้ำและอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนจะเคลื่อนไปยังวงจรไฟฟ้าและกลับไปขั้วแคโทดรวมกับออกซิเจนเพื่อผลิตออกซิเจนไอออนเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถได้ตามสมการดังนี้



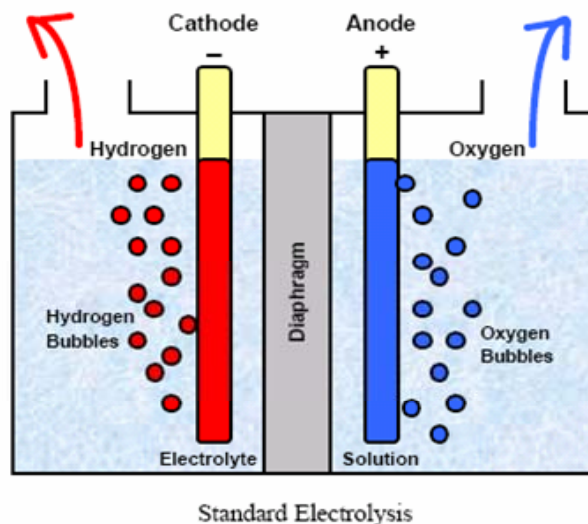


รูปที่ 2.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

2.2 การผลิตไฮโดรเจน

ก๊าซไฮโดรเจนสามารถพบได้ทั่วไปในรูปสารประกอบ เช่น น้ำ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ แต่การที่จะนำก๊าซไฮโดรเจนไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ซึ่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น ซึ่งกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนแต่ละกระบวนการมีรายละเอียดดังนี้

1. Electrolysis process เป็นกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำเพื่อแยกน้ำออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน โดยกระแสไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการแยกน้ำสามารถใช้จากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนหรือพลังงานนิวเคลียร์

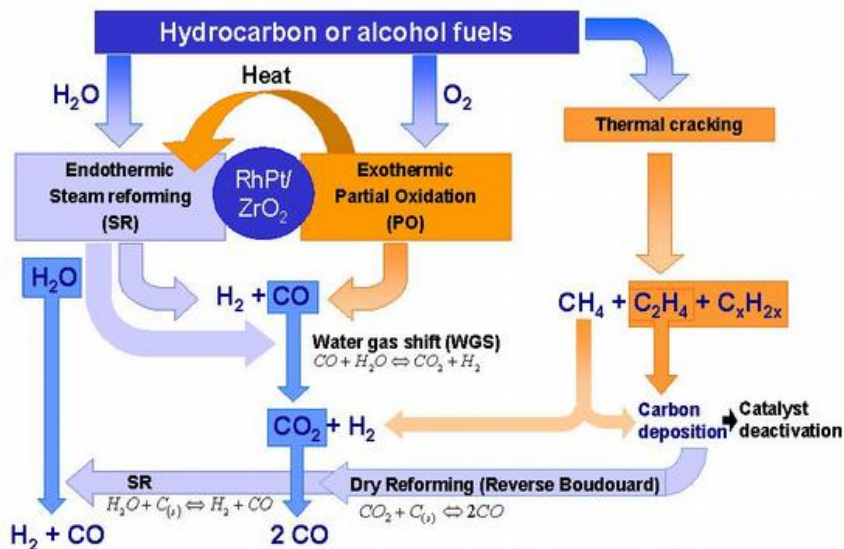
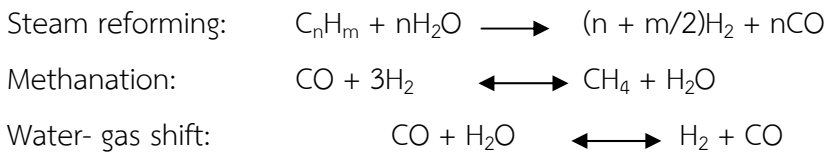


รูปที่ 2.7 หลักการทำงานของ Electrolysis process

2. Photolytic process กระบวนการนี้เป็นการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้พลังงานแสงอาทิตย์เพื่อแยกน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน มีการใช้แสงแดดและกระบวนการทางชีวภาพของสาหร่ายเซลล์เดียวและแบคทีเรียในการแยกน้ำให้ เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน นอกจากนี้ยังมีกระบวนการ Photoelectrochemical process เป็นกระบวนการไฟฟ้าเคมีที่เหนี่ยวนำด้วยแสง โดยใช้แสงอาทิตย์แยกน้ำออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน

3. Thermo-chemical process เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้ความร้อนทางเคมี โดยวัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการนี้คือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล เป็นต้น ซึ่งการผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการทางความร้อนเคมี ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นต้น ในปัจจุบันนี้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากก๊าซธรรมชาติ เป็นกระบวนการที่ใช้อย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ถูกที่สุด และให้ก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก

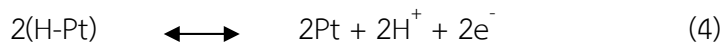
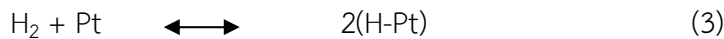
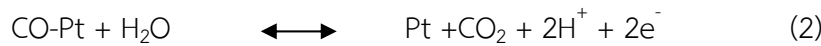
หลักการของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งคือการป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้จะแตกต่างกันไปตามชนิดของสารตั้งต้น โดยทั่วไปหลักการของกระบวนการนี้สามารถอธิบายได้ตามสมการดังนี้



รูปที่ 2.8 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

2.3 ปฏิกริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง

การใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน จะทำให้ผลิตไฟฟ้าได้ที่อุณหภูมิต่ำ ไม่มีการเผาไหม้เกิดขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ถือเป็นพลังงานสะอาด แต่การที่ก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนในปริมาณเพียงเล็กน้อยส่งผลกระทบต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นอย่างมาก โดยตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้จะเป็นแพลทินัมที่ให้อัตราการแตกตัวก๊าซไฮโดรเจนสูงมากนำไปสู่ปริมาณกระแสที่ผลิตได้เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะอื่น แต่มีข้อเสียคือราคาแพง ส่งผลให้ราคาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สูง ซึ่งกลไกการเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังสมการต่อไปนี้ [2]



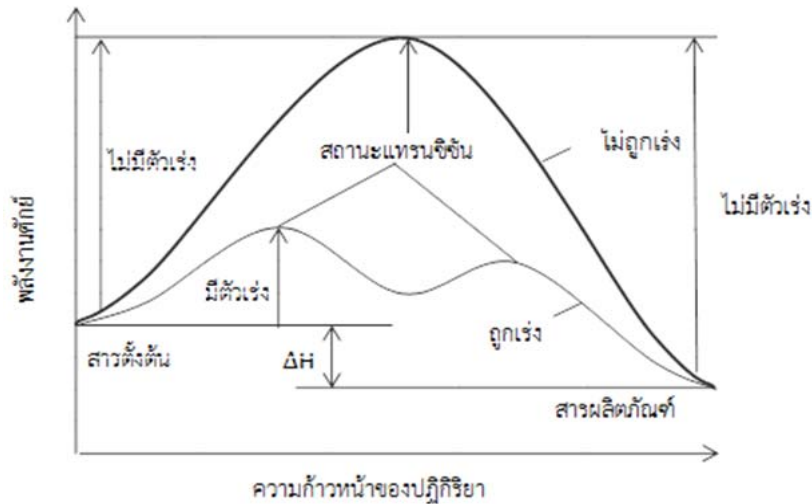
เมื่อมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณหนึ่งปะปนมากับก๊าซไฮโดรเจน จะทำให้เกิดความเป็นพิษกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปจับอย่างแข็งแรงบนผิวของแพลทินัมดังสมการที่ (1) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับขั้วแอโนด ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นก๊าซเชื้อเพลิงไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกริยาออกซิเดชันบนผิวของแพลทินัมดังสมการที่ (3) และ (4) ได้ เนื่องจากพันธะของ CO-Pt มีความแข็งแรงมากกว่าพันธะของ H-Pt ทำให้ปฏิกริยาในสมการที่ (2) เกิดได้ยากมาก ดังนั้นเมื่อเกิดพันธะ CO-Pt ขึ้นจะทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ของแพลทินัมบนขั้วแอโนดที่สามารถทำปฏิกริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันนั้นลดลง จึงเป็นสาเหตุให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนมีประสิทธิภาพลดลงอย่างมาก

ดังนั้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการลดขนาดและปริมาณของแพลทินัม การใช้แพลทินัมร่วมกับสารอื่น รวมไปถึงวิธีการขึ้นรูปแพลทินัมบนขั้วแอโนด เป็นการพัฒนาเพื่อเพิ่มความต้านทานของแพลทินัมต่อการเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณต่ำนั้นว่าเป็นการยืดอายุการใช้งาน และเป็นการลดต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ เพื่อเป็นแนวทางการเลือกใช้พลังงานทดแทนที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ลดปัญหาโลกร้อน และการลดปริมาณใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม

2.4 ตัวเร่งปฏิกริยา (Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกริยา (Catalysts) คือ สารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกริยา ทำให้ปฏิกริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปจนหมดในการทำปฏิกริยา ตัวเร่งแต่ละชนิดมีวิธีการทำงานเฉพาะเจาะจง แต่โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกริยาจะทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ลดลง ซึ่งมีผลทำให้ค่าคงที่อัตราและอัตรา

การเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังรูป 2.9 จะพบว่า ตัวเร่งทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้า (Forward rate) และปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reverse rate) เกิดได้เร็วขึ้น ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น แต่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้สารผลิตภัณฑ์เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง โดยทำให้ปฏิกิริยามีกลไกใหม่ที่ใช้พลังงานน้อยลง



รูปที่ 2.9 แสดงแผนภาพพลังงานของปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการที่ถูกเร่งและไม่ถูกเร่ง

2.5 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคที่ต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็งและสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือเป็นของเหลว ซึ่งจะสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สามารถใช้ได้ในสถานะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ มีอายุการใช้งานที่ยาวนานและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

2.6 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักจะเป็นวัสดุที่มีพื้นผิวสูงเพื่อที่จะง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่า โพรโมเตอร์ (Promoter) เป็นสารที่ใส่ลงไปเพื่อเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมี หรือทางกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ

ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. สารว่องไว

สามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลักได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1.1) โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลตทินัม ทองแดง และเงิน แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลตทินัมเท่านั้นที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลตทินัมเป็นตัวที่ดีที่สุด

1.2) โลหะออกไซด์ แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้

1.3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดขึ้นไป เชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น สารประกอบของซิลิกา-อลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

1.4) โลหะและกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างทำหน้าที่ในการเร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน เช่น แพลตทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรด ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และแพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zeolite) เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

2. ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับ ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ได้แก่ ซิลิกา หรืออลูมินา, ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolites) ไทเทเนียม (Titanium) สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

1) ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยา

2) มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)

3) มีเสถียรภาพ หรือทนต่อสภาวะต่างๆได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

4) มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน ปริมาณของโลหะตัวเร่งและค่าพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาณของรูพรุน ขึ้นกับกระบวนการที่ใช้ในการเตรียม

5) มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา

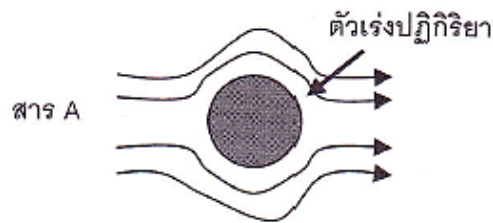
3. ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter)

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยทำให้การเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่า โปรโมเตอร์ ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่เติมลงไปเป็นปริมาณที่น้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ อาจจะเป็นเพิ่มความว่องไวในสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.7 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

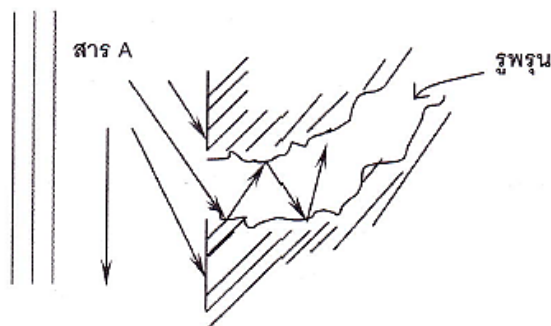
กลไกของการถ่ายเทมวลสาร ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่

1) การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ดังรูปที่ 2.10 โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี



รูปที่ 2.10 แสดงการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

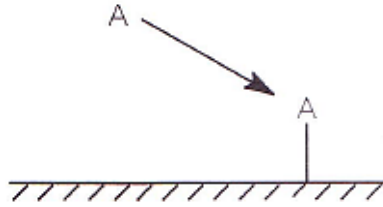
2) การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่แบบนี้จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนของโมเลกุลกับผนังของรูพรุน ดังรูปที่ 2.11 โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี



รูปที่ 2.11 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

3) การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโมเลกุลของสารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปกระตุ้นภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ดังรูปที่ 2.12 ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับ จะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical adsorption) คือ

เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent)



รูปที่ 2.12 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

4) ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

5) การคายซับ (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายซับถือเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ

6) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นกระบวนการย้อนกลับของการแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน เพียงแต่สารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

7) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นกระบวนการย้อนกลับของการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น เพียงแต่สารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์และอาจมีสารตั้งต้นบางส่วนแพร่ออกมาด้วย

2.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวริพันธ์

1) สมบัติของโลหะและการเร่งปฏิกิริยา

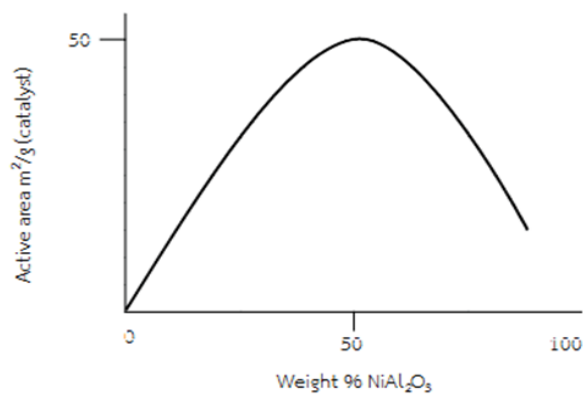
โลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ในออร์บิทัล d มักจะเป็นรูปเป็นไอออนบวกได้ง่ายส่วนใหญ่จะใช้เป็นตัวโปรโมเตอร์ สำหรับอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ในออร์บิทัล f เตรียมได้ยากและไวต่อปฏิกิริยามากไป ออกไซด์ของโลหะเหล่านี้จะใช้เป็นตัวโปรโมเตอร์หรือตัวรองรับ

สมบัติที่สำคัญของโลหะคือ นำไฟฟ้าได้ดีแต่การนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับโลหะนั้นการซ้อนทับกันของแถบที่เป็นพลังงานของอิเล็กตรอน (Electronic energy band) จะเป็นตัวเสริมให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนกับโมเลกุลที่ดูดซับในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมักจะมีระนาบของผลึกหลายระนาบ แต่ละระนาบมักจะมีกัมมันตภาพต่างกัน

2) สมบัติของตัวรองรับหรือตัวพา

คุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือการที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อการกระจายตัวที่ดีของสารกัมมันต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่มีสารกัมมันต์จับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง เช่น ซิลิกาหรืออลูมินา ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดี ถ้าผลึกที่ได้มีพื้นที่ผิวสูง การกระจายตัวจะดีถ้าผลึกมีขนาดเล็ก

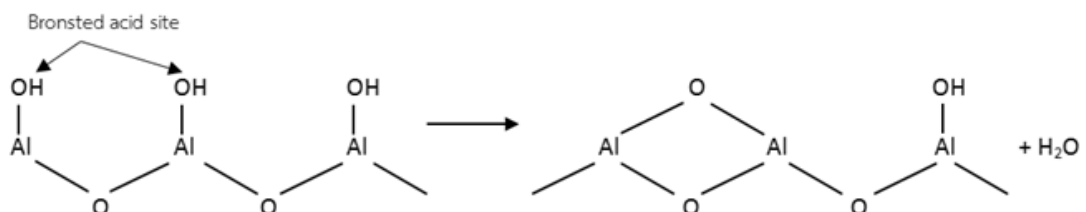
ตัวรองรับที่ดีควรมีพื้นที่ผิวที่เสถียรสำหรับสารกัมมันต์ นั่นหมายถึงความเสถียรทางความร้อนและทางกล จะต้องทนต่อความร้อนได้หรือทนต่อจุดหลอมเหลวที่สูงได้ ซึ่งอย่างน้อยต้องสูงกว่าสารกัมมันต์ ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ (Metal loading) ก็มีความสามารถส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เนื่องจากปริมาณโลหะมีผลต่อการเกิดซินเทอริง ดังรูปที่ 2.13 เป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา NiAl_2O_3 ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวกัมมันต์



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวกัมมันต์

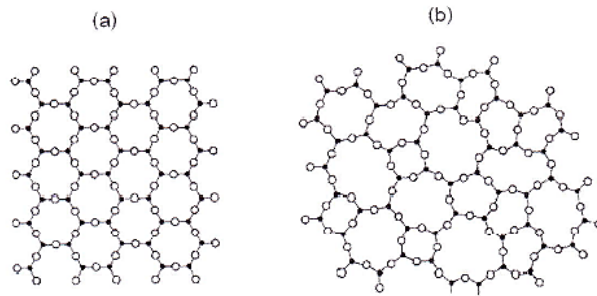
การกระจายของโลหะบนตัวรองรับที่ต่างชนิดจะมีความแตกต่างกัน เนื่องจากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับ (Metal-support interaction) ต่างกัน และรูปร่างของผลึกที่ต่างกันจะจับบนตัวรองรับในลักษณะที่ต่างกันด้วย

อลูมินา (Alumina) เป็นตัวรองรับที่นิยมใช้มากที่สุดตัวหนึ่ง เนื่องจากราคาไม่แพง สามารถเตรียมให้มีขนาดอนุภาคเล็กได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถกำหนดพื้นที่ผิวและการกระจายของรูพรุนได้ตามต้องการ อลูมินามีหลายเฟสแต่เฟสที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับ คือแกมมาอลูมินา (γ -Alumina) มีความพรุนทำให้พื้นที่ผิวสูง การนำอลูมินาไปสัมผัสกับความชื้น จะเกิดการดูดซับทำให้ผิวหน้าถูกคลุมไปด้วยโมเลกุลของน้ำ และเมื่อนำไปอบที่ 100-150 องศาเซลเซียส จะเกิดการคายโมเลกุลของน้ำแต่ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ ทำให้อลูมินามีความเป็นกรดแบบอ่อน



รูปที่ 2.14 แสดงการหลุดออกของน้ำจากผิวหน้าของอลูมินา (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

ซิลิกา (Silica) เป็นสารที่เฉื่อย ไม่มีพิษ ใช้เป็นตัวดูดความชื้น และตัวดูดซับ ซิลิกามีหลายรูป แต่โครงสร้างที่มีความพรุนมาก ได้แก่ ซิลิกาเจล ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate) ซิลิกาในรูปแบบอื่นๆ เช่น ซิลิกาในรูปแบบคอลลอยด์ (Colloidal silica), คีเซลเกอร์ (Kieselguhr) จากเปลือกของไดอะตอม (Diatoms) และฟุ้งซิลิกา (Fumed silica) เป็นซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงไม่มีรูพรุน



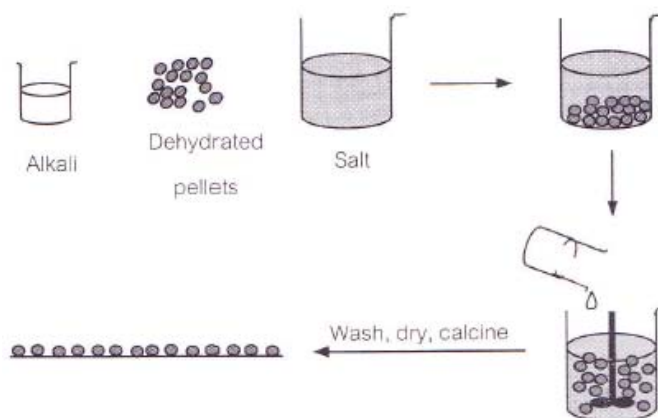
รูปที่ 2.15 โครงสร้างผลึกของซิลิกา (นุรักษ์ กฤษตานุรักษ์, 2547)

2.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวางองค์ประกอบกัมมันต์บนตัวรองรับ สามารถทำได้ 4 วิธีคือ

1) การตกตะกอน คือการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพองอนุภาคของตัวรองรับ กับเกลือของสารละลายซึ่งอาจจะเป็นออกซาลेट ไนเตรตซัลเฟต หรือคลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นต่าง ทำให้ได้ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำ สารเหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน

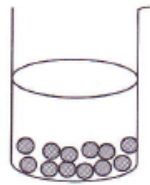
กระบวนการที่เกิดขึ้นในกระบวนการจับตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคือการตกตะกอนของโซลบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของตัวรองรับ



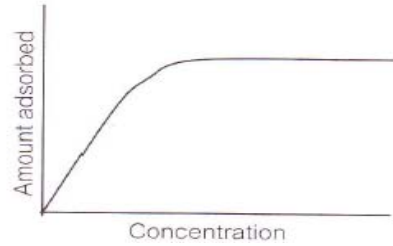
รูปที่ 2.16 ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน (นุรักษ์ กฤษตานุรักษ์, 2547)

ในการตกตะกอนนี้ สิ่งที่ต้องหลีกเลี่ยงคือการเกิดนิวคลีเอชัน และการเพิ่มขนาดของตะกอนอย่างรวดเร็ว เนื่องจากจะทำให้เกิดโซลขนาดใหญ่ซึ่งไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนได้ง่าย และอาจจะจับอยู่เพียงที่ผิวนอกเท่านั้น

2) การดูดซับ คือการนำเอาวัสดุที่เป็นตัวรองรับมาแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมกับการดูดซับ และการดูดซับจะให้ไอโซเทิร์มการดูดซับเป็นวิธีการที่เหมาะสมเมื่อต้องการปริมาณองค์ประกอบกัมมันต์ต่ำ ผงหรืออนุภาคจะถูกนำมากำจัดน้ำและทำให้ชุ่มในสารละลายที่เหมาะสมในเวลาที่เหมาะสม การจับแบบนี้จะสม่ำเสมอและองค์ประกอบกัมมันต์ จะเข้าไปจับรูพรุนอย่างทั่วถึงระหว่างการทำให้ชุ่ม



(ก)



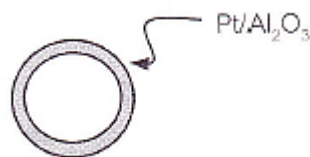
(ข)

รูปที่ 2.17 ก) การเตรียมโดยวิธีดูดซับ, ข) ไอโซเทิร์มของการดูดซับของไอออนที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

การดูดซับจากสารละลายอาจเป็นทั้งการดูดซับไอออนบวกหรือไอออนลบ ขึ้นอยู่กับสมบัติของผิวหน้า ข้อเสียของเทคนิคการดูดซับคือปริมาณที่ทำให้เกิดการอิ่มตัวมีค่าต่ำ เช่น ในสารละลายนิกเกิล และอลูมินา สามารถเตรียมให้มีปริมาณโลหะ ได้เพียง 2-3% เท่านั้น การดูดซับหลายครั้งจะทำให้ได้ปริมาณโลหะที่สูงขึ้น แต่ต้องใช้เวลามาก ซึ่งการใช้วิธีอื่นอาจมีความเหมาะสมมากกว่า

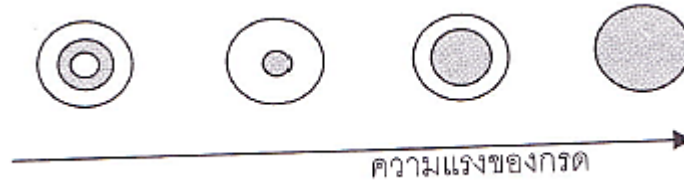
สำหรับแพลตตินัมหรือโลหะที่มีค่าอื่นๆ ที่ถูกใช้เป็นตัวรองรับกัมมันต์ปกติจะใช้ในสัดส่วนที่น้อยกว่า 1% การเตรียมจะทำให้โดยการทำตัวรองรับให้ชุ่มด้วยสารละลายกรดคลอโรแพลตตินิก เพื่อให้มีการดูดซับของ $(PtCl_4^{2-})$ วิธีการเตรียมแบบนี้จะไม่ล้างของผสมที่ได้เนื่องจากอาจลดการดูดซับแต่จะทำให้แห้งและแคลไซน์โดยปกติ กรดคลอโรแพลตตินิกจะสลายตัวไปเป็นแพลตตินัมออกไซด์หรือโลหะแพลตตินัม

อนุภาคที่เล็กๆทำให้สามารถเคลื่อนย้ายมวล (Transport effect) ของกรดคลอโรแพลตตินิกเข้าไปบนตัวรองรับได้เร็วขึ้น และหากการจับตัวของแพลตตินัมบนตัวรองรับแข็งแรงมาก อาจทำให้เกิดการครอบคลุมบริเวณด้านนอกของตัวรองรับมากเกินไป ดังรูป 2.10 ซึ่งนำไปสู่การขัดขวางการแพร่ของสารประกอบแพลตตินัมที่จะเข้าไปอยู่ด้านในของตัวรองรับ



รูปที่ 2.18 การดูดซับภายนอกของกรดคลอโรแพลตตินิก (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

การเร่งปฏิกิริยาในรูป 2.18 อาจสร้างปัญหาต่อเนื่องคือปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นเพียงภายนอกของอนุภาคเท่านั้น เราสามารถลดปัญหานี้ได้โดยเติมไอออนที่สามารถแข่งขันกับไอออนของแพลตตินัมได้ ในการดูดซับทำให้แพลตตินัมเข้าจับในตำแหน่งที่ลึกยิ่งขึ้นในรูพรุน เทคนิคนี้อาจจะใช้ได้กับกรดที่ดูดซับได้ดี โดยขึ้นกับความแรงของกรด



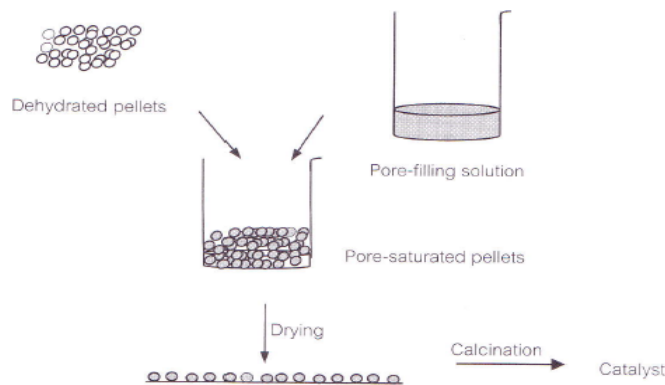
รูปที่ 2.19 เปรียบเทียบลักษณะการดูดซับบนตัวรองรับที่มีความพรุนและความแรงของกรด (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

3) การแลกเปลี่ยนไอออน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนจะเหมือนกับการดูดซับแบบไอออนิก ต่างกันเพียงแต่มีการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นนอกเหนือจากโปรตอน ไอออนที่มีประจุต่ำ การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อไอออนตัวใหม่ที่เข้ามาแทนที่จะสามารถจับกับตัวรองรับได้แข็งแรงกว่าไอออนเดิม ส่วนใหญ่เมื่อพูดถึงการแลกเปลี่ยนไอออน เรามักจะนึกถึงการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือของโลหะที่ต้องการแลกเปลี่ยน แล้วรอจนได้ปริมาณการแลกเปลี่ยนที่ต้องการ ข้อดีของการแลกเปลี่ยนไอออนคือจะได้การกระจายตัวของไอออนโลหะที่เป็นเนื้อเดียว แต่การแลกเปลี่ยนมีข้อจำกัดเนื่องจากต้องใช้เวลานาน และเมื่อการแลกเปลี่ยนอิ่มตัวแล้วจะไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้อีก

ปัจจุบันมีผู้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสถานะของแข็ง (Solid state ion exchange) โดยการบดตัวรองรับกับสารตั้งต้นซึ่งมักเป็นเกลือของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อบดให้เป็นเนื้อเดียวกันแล้วนำไปให้ความร้อนในสุญญากาศหรือภายใต้การไหลของแก๊สเฉื่อย เกลือของโลหะจะสลายตัวและไอออนบวกของโลหะจะเข้าไปแลกเปลี่ยนกับไอออนเดิม การแลกเปลี่ยนในสถานะของแข็งนี้มีประสิทธิภาพการแลกเปลี่ยนสูงและเป็นกระบวนการที่รวดเร็ว

4) การฝังเคลือบ (Impregnation) เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์คือต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมเป็นดังรูปที่ 2.12 เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณพอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรของรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะ ตามที่ต้องการ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนเกิดการตกตะกอน ทำให้ผลึกอยู่ที่ส่วนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้ามถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่พอเหมาะจะทำให้เกิดขนาดของผลึกที่เท่าๆกัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างของรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสม



รูปที่ 2.20 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังเกลือ (นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

2.10 การดูดซับและการคายซับ

การดูดซับมีลักษณะขึ้นกับผิวหน้าของวัสดุแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) กับการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

1). การดูดซับทางกายภาพ เป็นการดูดซับที่เกิดระหว่างแรงดึงดูดของอะตอมผิวหน้ากับตัวดูดซับ ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์และไม่มีการแตกของพันธะ จึงสามารถเกิดขึ้นได้รวดเร็ว ในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า

2). การดูดซับทางเคมี เป็นการดูดซับที่เกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ การดูดซับแบบนี้เป็นแบบเฉพาะเจาะจง การที่จะทำให้เข้าสู่สมดุลนั้นจะต้องเวลานาน ปริมาณไอของสารที่ดูดซับจะมีค่ามาก ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือด และปริมาณการดูดซับจะคงที่ในช่วงอุณหภูมิผิวหน้าอิ่มตัว

ไอโซเทิร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยของตัวถูกดูดซับกับปริมาณที่ดูดซับที่สมดุลเมื่ออุณหภูมิคงที่ ไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพมีความหลากหลาย ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ จำแนกได้ 6 ชนิด ดังรูปที่ 2.13 มีรายละเอียดดังนี้

ชนิดที่ 1 (Type I) เรียกว่าไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว ไอโซเทิร์มแบบนี้มักจะพบในวัสดุที่มีความพรุนแคบบริเวณผิวหน้า มีพื้นผิวภายนอกต่ำ ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นเร็วตอนต้นและเกิดการอิ่มตัวอย่างรวดเร็วทำให้ค่าการดูดซับคงที่

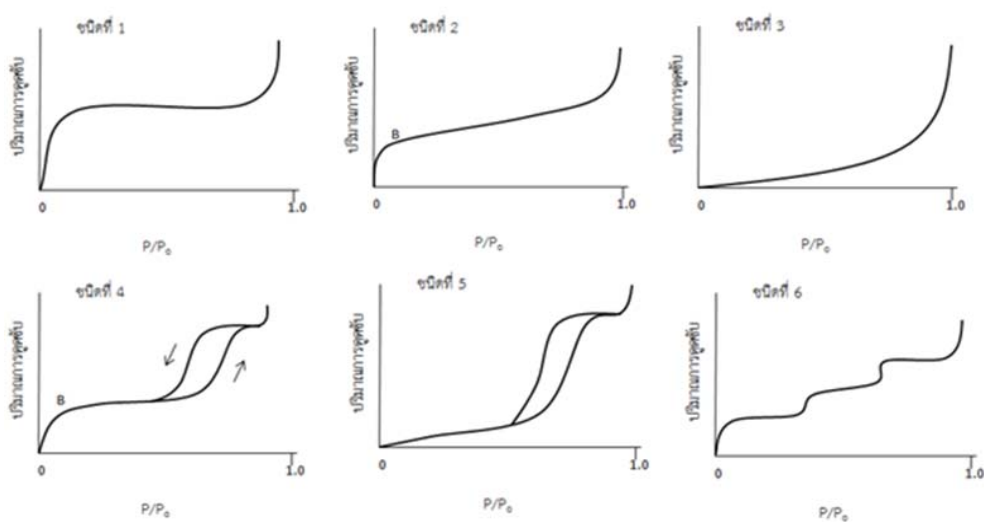
ชนิดที่ 2 (Type II) เรียกว่าไอโซเทิร์มรูปตัวเอส (S-Shaped isotherm) จะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous) ที่ตำแหน่ง B ซึ่งเป็นคล้ายหัวเข่า เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียว หลังจากนั้นจึงจะเริ่มการดูดซับแบบหลายชั้น

ชนิดที่ 3 (Type III) มีรูปร่างเหมือนกระจกแก้ว ไม่มีตำแหน่งที่เหมือนหัวเข่า ไอโซเทิร์มแบบนี้จะเกิดกับการดูดซับที่อ่อน เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับมีค่าต่ำ

ชนิดที่ 4 (Type IV) มักพบในวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesoporous) การดูดซับในช่วงแรกความดันย่อยของตัวถูกดูดซับมีค่าต่ำ จะเหมือนกับไอโซเทิร์มชนิดที่ 2 แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งเกิดจากการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบคาพิลลารี จะทำให้เกิดฮิสเทอรีซิส(ช่วงที่เส้นกราฟของการดูดซับและคายซับไม่ทับกัน)

ชนิดที่ 5 (Type V) เหมือนกับชนิดที่ 4 ต่างกันเพียงการควบแน่นในรูพรุน ซึ่งจะเกิดการควบแน่นที่มีค่าความดันย่อยของตัวถูกดูดซับสูงกว่า เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับมีค่าต่ำ ส่วนฮิสเทอรีซิสจากการดูดซับและการคายเกิดจากการเอาชนะแรงคาพิลลารี

ชนิดที่ 6 (Type VI) เรียกว่าเป็นไอโซเทิร์มแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) เกิดจากการดูดซับที่ละชั้นบนผิวหน้าที่มีหลายชั้นและมีความเป็นระเบียบสูง ความชันของเส้นกราฟจะขึ้นกับอุณหภูมิ



รูปที่ 2.21 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ 6 ชนิด

2.11 วิธีการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition Method, ED)

การพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition) เป็นกระบวนการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานโดยไม่ใช้ไฟฟ้า แต่จะอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์ (Reducing Agent) และโลหะไอออนในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนชิ้นผิวงาน ซึ่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นแบบต่อเนื่อง (Autocatalytic Reaction) ขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าของชิ้นงานต้องมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา วิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้ามีหลายวิธี เช่น

การพอกพูนแบบจุ่ม (Immersion Plating) เป็นเทคนิคการพอกพูนอย่างง่าย โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการพอกพูน สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม และสารตัวเติมต่างๆ ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันในภาชนะที่เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาในการบรรจุ หรือ เก็บสารละลาย เช่น พลาสติกที่มีความเสถียรและแข็งแรง ถ้าเป็นโลหะควรเป็นสแตนเลส หรือ ไททาเนียม เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของโลหะที่ผนังภาชนะ นำชิ้นงานจุ่มแช่ในสารละลายโดยอาจมีการใช้ความร้อนหรือกวนสารละลายโดยตลอดขึ้นกับชนิดของโลหะและสภาวะที่ต้องการ ส่วนความหนาขึ้นกับเวลาที่ใช้ ปริมาณสารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและอาจมีอุปกรณ์เพิ่มเติม คือ อุปกรณ์ควบคุมและรายงานผลสัดส่วนขององค์ประกอบในสารละลาย

การพอกพูนแบบสเปรย์ (Aerosol Spray Plating) เป็นเทคนิคที่ทำให้สารละลายโลหะและสารรีดิวซ์เป็นละอองขนาดเล็ก แล้วสเปรย์ไปบนผิวชิ้นงาน เกิดปฏิกิริยาพอกพูนขึ้น วิธีนี้นิยมใช้กับโลหะทองแดง (Au) และเงิน (Ag) บนพื้นผิวชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ และเรียบเสมอ

การพอกพูนแบบอิมมิดิวซ์ด้วยไอออน (Impregnation Reduced Deposition) ในการพอกพูนวิธีนี้จะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน เริ่มจากการแช่ชิ้นงาน หรือ ตัวรองรับในสารละลายโลหะ เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) ระหว่างสารละลายกับชิ้นงานหรือตัวรองรับ จากนั้นจึงนำเอาชิ้นงานหรือตัวรองรับซึ่งมีโลหะไอออนดูดซับบนผิวไปรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการพอกพูนขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนและลักษณะผิวชิ้นงานหรือตัวรองรับที่แตกต่างกัน

การพอกพูนแบบแพร่ผ่าน (Counter-Diffusion Deposition) เป็นวิธีในการพอกพูนโลหะบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นที่มีความสามารถในการเลือกผ่านของไอออน โดยวิธีนี้จะแยกสารละลายโลหะออกจากสารรีดิวซ์โดยใช้ชิ้นงานเป็นตัวกั้น ด้านหนึ่งของชิ้นงานจะสัมผัสกับสารละลายโลหะอีกด้านจะสัมผัสกับสารรีดิวซ์ชิ้นงาน ซึ่งเป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน จะยอมให้มีการแพร่ผ่านของไอออนและเกิดปฏิกิริยาได้เป็นโลหะพอกพูนบนผิวชิ้นงาน วิธีนี้ไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเติมใดๆเพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาหรือการเกิดตะกอน แต่ควรเพิ่มการกวนสารละลายหรือปั่นสารละลายโดยตลอด เพื่อกำจัดก๊าซที่เกิดขึ้นและเพิ่มประสิทธิภาพในการพอกพูน

เนื่องจากการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องศึกษาปัจจัยและตัวแปรทางเคมีที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของการพอกพูนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า มีดังนี้

1) องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าในสารละลายมีองค์ประกอบสำคัญคือ โลหะที่ต้องการพอกพูนและสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาพอกพูนควรมีความเสถียรละลายน้ำได้ดีและรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนหรือเกลือของโลหะ โดยโลหะที่นิยมนำมาใช้ในการพอกพูน เช่น ทองแดง (Cu), เงิน (Ag), ทอง (Au), นิกเกิล (Ni), แพลเลเดียม (Pd), และแพลทินัม (Pt) เป็นต้น และความเข้มข้นของสารละลายจะมีผลต่อขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวน้อมทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่

2) สารรีดิวซ์ (Reducing Agent) การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลายต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงและเหมาะสมกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยสารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าจะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติมีผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่รุนแรงและเหมาะสมประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลจากค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย

3) อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลกระทบต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ คือ ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะและสารรีดิวซ์เกิดขึ้นได้ช้า ส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้น จึงควรเลือกใช้ใช้อุณหภูมิที่สูงเพียงพอในการทำปฏิกิริยา เพราะจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก และไม่สิ้นเปลืองเวลา นอกจากนี้อุณหภูมิจะเป็นตัวแปรหนึ่งแล้วสิ่งที่ควบคู่ไปกับอุณหภูมิ คือ ระยะเวลา ถ้าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยทำให้ไม่มีเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อย แต่ถ้าระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ (เบญญาทิพย์ ชูนวน, 2557)

2.12 พื้นผิวที่ประจุเป็นศูนย์ (Point of zero charge; PZC)

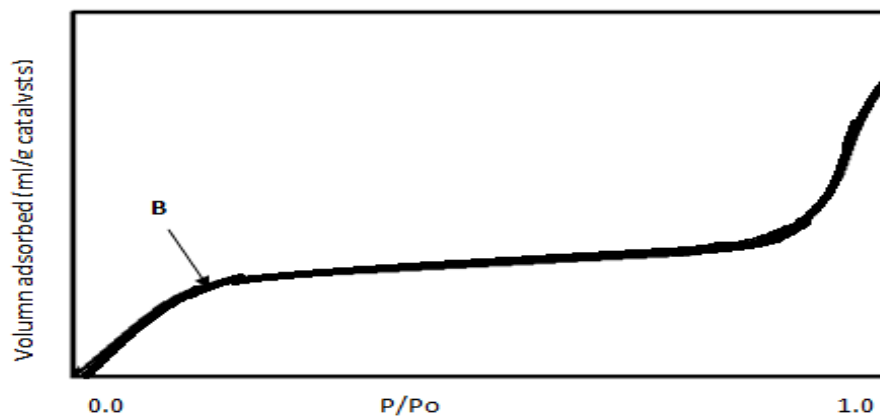
เป็นค่าที่มีผลรวมประจุบนพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่มีค่าเท่ากับศูนย์ ค่าพื้นผิวที่ประจุเป็นศูนย์เป็นคุณสมบัติที่มีความสัมพันธ์ระหว่างทางฟิสิกส์ และทางเคมี ของถ่านกัมมันต์ที่มีความสำคัญมาก ในการกำหนดประจุบวกหรือประจุลบบนพื้นที่ผิว ดังนั้น ในการหาค่าพื้นผิวที่ประจุเป็นศูนย์ มีวัตถุประสงค์เพื่อพิจารณาประจุบนพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ ว่าเป็นประจุบวกหรือประจุลบ โดยที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างของพื้นที่ผิวที่ประจุเป็นศูนย์ และค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลายเป็นตัวกำหนด ซึ่งถ้าค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมีค่าน้อยกว่าค่าความเป็นกรด-ด่างของพื้นที่ผิวที่ประจุเป็นศูนย์ จะทำให้ประจุบนพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์มีค่าเป็นประจุบวก และในทางกลับกันประจุบนพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์มีค่าเป็นประจุลบ

2.13 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานับว่าเป็นสิ่งสำคัญที่อธิบายถึงลักษณะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้จะแสดงรายละเอียดการวิเคราะห์พื้นที่ผิว วิเคราะห์โครงสร้างผลึก ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและองค์ประกอบของก๊าซผสม

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

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน เป็นตัวดูดซับ โดยการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของแข็งจะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มความดันจนกระทั่งถึงจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่ง B เส้นกราฟจะราบ แสดงถึงการดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาตรการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.22 การวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยหลักการดูดซับของก๊าซ

สมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่าง ๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว คือ สมการของบีอีที

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

เมื่อ P คือ ความดันย่อย

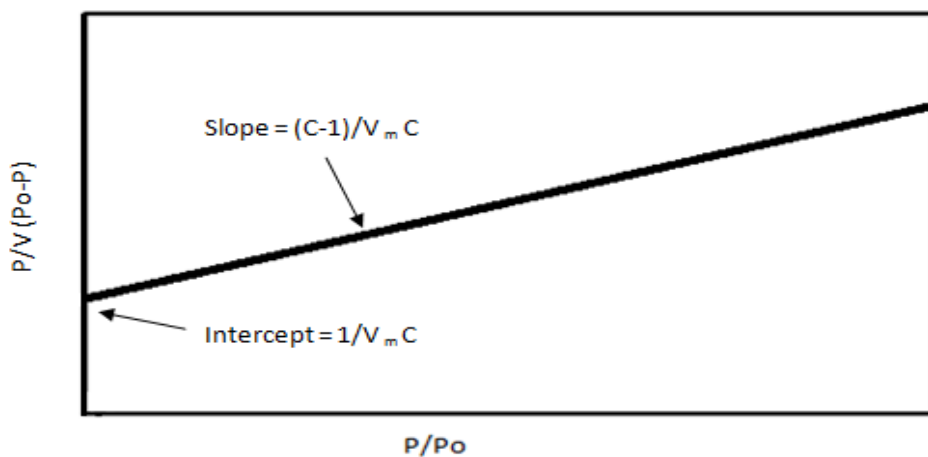
P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่มีความดัน P

V_m คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว
 C คือ ค่าคงที่ซึ่งเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์ของการควบแน่น การสั่นสะเทือนและค่าความร้อนของการดูดซับ
 ในชั้นที่ 1 (E_1) รวมถึงค่าความร้อนของการดูดซับตั้งแต่ชั้นที่ 2 (E_2) ขึ้นไป ซึ่งถูกนิยามไว้ดังนี้

$$c = c_0 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (7)$$

จากนั้นนำข้อมูลจากการทดลองที่ค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 มาพล็อตกราฟตามสมการที่ (6) โดยกำหนดให้ $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ อยู่ในแนวแกนตั้ง และ $\frac{P}{P_0}$ อยู่ในแนวแกนนอน จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (S) เท่ากับ $\frac{C-1}{V_m C}$ และจุดตัดแกนตั้งฉาก (I) ที่ $\frac{1}{V_m C}$ ดังภาพที่ 2-11



รูปที่ 2.23 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)

จากกราฟสามารถคำนวณค่า V_m ได้จากค่าจุดตัดแกนตั้งฉากหลังจากนั้นคำนวณหาค่า V_m ที่สภาวะ STP และเปลี่ยนปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับไปเป็นจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับโดยการหาร V_m ด้วย $V = 22,400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ และคูณด้วยค่า Avogadro's number (N_0) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project Area) ซึ่งเขียนแทนด้วย σ และมีหน่วยพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (S_g) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V} \right] \frac{\sigma}{W} \quad (8)$$

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

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

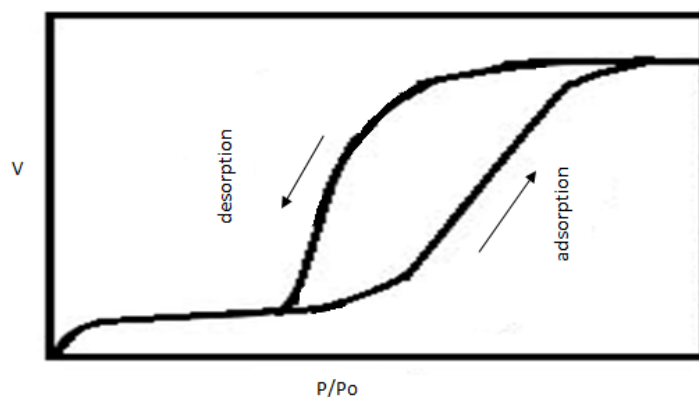
บรุนออเนอร์ เอมเมตต์และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า σ คือ พื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นผิวในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Close Two-Dimensional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลม และพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า σ ดังสมการ (8)

$$\sigma = 1.09 \left[\frac{M}{N_{op}} \right]^{2/3} \quad (\text{cm}^2/\text{molecules}) \quad (9)$$

เมื่อ M คือ น้ำหนักโมเลกุล (g/mol) และ ρ คือ ความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (g/cm^3) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เมื่อแทนค่า σ ลงในสมการ (9) จะได้

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

โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ซึ่งมีลักษณะไอโซเทอมแสดงดังภาพที่ 2-12



รูปที่ 2.24 ไอโซเทอรัมการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์รัส

2. การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมและโมเลกุล โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบบั้วตฤหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสี สะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบบ วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูงมาก เพราะสามารถบอกเฟส ตำแหน่ง และขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ดังสมการ

$$\bar{d}_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \quad (11)$$

เมื่อ	$\bar{d}_{B(hkl)}$	คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย มีหน่วยนาโนเมตร
	K	คือ Scherer constant มีค่าเท่ากับ 0.9
	λ	คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์
	B_d	คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน
	θ	คือ The Bragg angle หน่วยเป็นดีกรี

จากเทคนิคดังกล่าวสามารถนำมาใช้หาขนาดผลึกเฉลี่ยของวัสดุที่อยู่ในช่วง 3-50 นาโนเมตร

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ ลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอะตอมและสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในเชิงปริมาณได้ด้วย ภาพที่ได้จากเครื่องนี้เป็นภาพ 3 มิติ ซึ่งมีกำลังขยายถึง 10 นาโนเมตร หลักการทำงานของ SEM เริ่มจากอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) เคลื่อนผ่านเลนส์รวมแสง (Condenser lens) เป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้จะผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งลำอิเล็กตรอนจากราดลงบนพื้นผิวของชิ้นงานเกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งสัญญาณนี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณภาพบนจอร์รับภาพ

เครื่องมือมีส่วนประกอบอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยมีส่วนประกอบหลัก ดังนี้

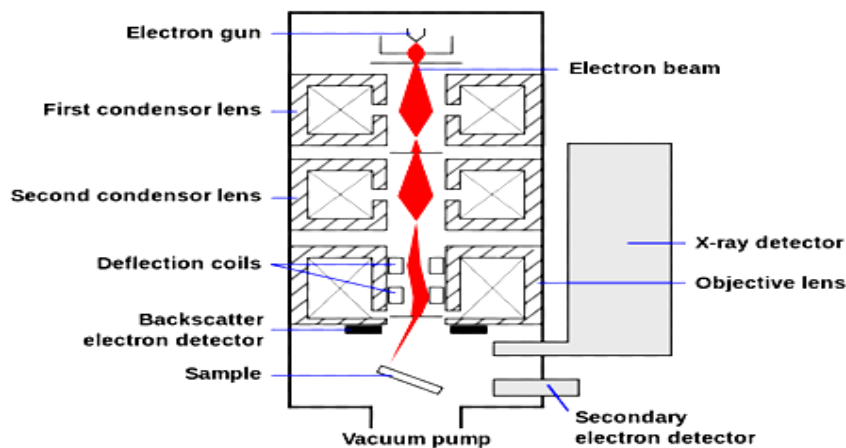
1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้เป็นขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้คืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron)

2. เลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง

3. ขดลวดสำหรับส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างที่เป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า

4. เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กปรับเปลี่ยนความคมชัดของภาพ

5. ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยจะเก็บสัญญาณภาพแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอ



รูปที่ 2.25 แผนผังองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

4. การวิเคราะห์หาปริมาณสารละลายโลหะ

การใช้เทคนิคยูวี-วิสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้มข้น (Intensity) ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่าน หรือการดูดกลืนแสงโดยตัวอย่าง ซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงประมาณ 190-800 นาโนเมตรส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ (Organic compound) สารอนินทรีย์ (Inorganic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (Complex) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสง แล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่าน หรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง จึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

1) แหล่งกำเนิดแสง ในเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะต้องใช้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่อง และคงที่ตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มข้นแสงที่มากพอ หลอดกำเนิดแสงมีหลายชนิดตามความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมา ซึ่งต้องเลือกให้เหมาะสมกับตัวอย่างที่นำมาวัดค่าการดูดกลืนแสง

2) ส่วนควบคุมแสง (Monochromator) ส่วนประกอบนี้จะเป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสง โดยจะให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นพอลิโครเมติกให้เป็นแสงโมนโครเมติก ที่มีแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว จะใช้กระจกลึ (Filter) ปริซึม (Prism) หรือเกรตติง (Grating)

3) เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (Cell sample) บางครั้งอาจเรียกว่า คิวเวทท์ (Cuvettes) รูปแบบที่ใช้กันทั่วไปได้แก่เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา จะใช้ได้เฉพาะช่วง วิสิเบิล เพราะเนื้อแก้วธรรมดาถูกดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา และควอartz (Quartz) ใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล

4) ดีเทคเตอร์ (Detector) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้าเครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูง คือแม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมกันอยู่ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier tube, PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (Silicon diode detector)

5. การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา

Energy dispersive x-ray spectrometer (EDS หรือ EDX) เป็นเครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ ซึ่งสามารถทดสอบตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือผงได้ ในระดับหน่วยการวัดเป็นเปอร์เซ็นต์ หรือมิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้หลักการยิงรังสีเอ็กซ์เรย์ไปยังตัวอย่าง และวัดระดับการกระจายของพลังงาน (Energy dispersive) ที่สะท้อนออกมาในรูปประจักษ์ฟลูออเรสเซนต์ จะทำให้ทราบว่ามีธาตุอะไรบ้าง ประกอบด้วยธาตุใดบ้าง ในปริมาณเท่าไร การวิเคราะห์นี้สามารถทำได้ทั้งบรรยากาศปกติ แบบสุญญากาศ และก๊าซเฉื่อยได้ เพื่อความหลากหลายในการประยุกต์ใช้งาน มีคุณสมบัติพิเศษคือ

1. สามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้อย่างรวดเร็ว สะดวก และมีความเที่ยงตรงสูง
2. ชิ้นงานทดสอบได้ทั้งเป็นของแข็ง ของเหลว และผง
3. สามารถวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ธาตุคาร์บอนถึงยูเรเนียมได้
4. เป็นการทดสอบแบบไม่ทำลายชิ้นงานและไม่ต้องเตรียมชิ้นงาน
5. ห้องวางชิ้นงานวิเคราะห์มีขนาดใหญ่ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 300 มิลลิเมตร
6. สามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้โดยไม่ต้องใช้ก้อนสแตนดาร์ด (FP method)
7. สามารถเลือกตำแหน่งการทดสอบด้วยกล้อง CCD

2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Regalbuto, J.R. และคณะ (2009) แพลตทินัม/คาร์บอนซีโรเจลถูกเตรียมโดยวิธีเอสอีเอด้วยการฝังเคลือบด้วยตัวรองรับ ทำการทดลองโดยมีเงื่อนไขให้มีร้อยละโดยมวลของโลหะสูงสุด ในขณะที่มีการกระจายตัวสูงสุด หลังจากทำการฝังเคลือบด้วยสารละลายกรดคลอโรแพลตทินิก พบว่าปริมาณร้อยละโดยมวลของแพลตทินัมจะเพิ่มขึ้นด้วยสามเงื่อนไขคือ การฝังเคลือบ การอบแห้ง และกระบวนการวัลจิ์กรัดกซ์ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการดูดซับที่มากขึ้นหลังจากทำการฝังเคลือบและรีดิวซ์อนุภาคของโลหะจะมีการกระจายตัวสูงขึ้น (อนุภาคขนาดประมาณ 2 นาโนเมตร) ในกระบวนการเติม

Lambert, S. และคณะ (2009) การกระจายตัวที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตทินัม/คาร์บอนซีโรเจล จะสามารถใช้ได้โดยวิธีเอสอีเอของกรดเฮกซะคลอโรแพลตทินิก (ที่มีพีซีซีเท่ากับ 9.4) และแพลตทินัมเตตระเอมีนคลอไรด์ที่เกิดจากการออกซิไดซ์ของคาร์บอนซีโรเจล (ที่มีพีซีซีเท่ากับ 2.4) หลังจากขั้นตอนการรีดักซ์ขั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตทินัม/คาร์บอนซีโรเจล ที่มีการกระจายตัวที่สูงของโลหะ และมีขนาดอนุภาคของแพลตทินัม 1.1-1.3 นาโนเมตร

Regalbuto, J.R., (2006) วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของการฝังเคลือบโลหะที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เพราะมีราคาถูกและเป็นวิธีง่าย โดยใช้ออกไซด์ที่มีพื้นผิวมากหรือตัวรองรับคาร์บอน ด้วยไอออนของโลหะละลายน้ำที่มีส่วนผสมของสารละลายที่เป็นของเหลวหรือสารประกอบเชิงซ้อน เช่น เฮกซะคลอโรแพลตทินิก (PtCl_6)⁻² หรือ เตตระเอมีนแพลตทินิก $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{+2}$ (PTA) การสังเคราะห์โลหะที่มีพื้นที่ผิวมากหรือเป็นผลึกโลหะขนาดเล็กที่ยึดติดอยู่บนตัวรองรับ คือ ประสิทธิภาพของโลหะที่นำไปใช้โดยทั่วไปเรามักจะเรียกว่าการกระจาย (Dispersion) แตกต่างจากโลหะออกไซด์ที่เป็นตัวรองรับ ซึ่งสามารถเตรียมโดยการเผาผสมของออกไซด์และตัวรองรับที่มีจำนวนมาก แสดงให้เห็นว่าโลหะที่มีการกระจายที่ดีผลิตได้จากโลหะปฐมภูมิ การเกิดปฏิกิริยารีดักซ์อ่อนๆ จะทำให้คงสภาพการกระจายที่สูงของอนุภาคโลหะ

กฤษณะ ลีลารุจี (2550) ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลตทินัม ที่ใช้ตัวรองรับเป็นผงคาร์บอน (Carbon Vulcan) โดยใช้กรดเฮกซะคลอโรแพลตทินิก และแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลตทินิก ซึ่งสารรีดิวซ์คือ เมทานอล สารตั้งต้นทั้งสองตัวนี้ให้ประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน เมื่อทำการศึกษาค่าความเป็นกรด-ต่างของสารละลายเริ่มต้น พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายกรดจะให้ลักษณะสัญญาณวิทยาที่เหมาะสมกว่าการเตรียมสารละลายในด่าง และมีปริมาณแพลตทินัมที่สูงกว่า

Schreier, M. และคณะ (2004) ได้ศึกษาค่าความเป็นกรด-ต่าง และความเข้มข้นของแพลตทินัมในสารละลายด้วยการดูดซับของเตตระเอมีนแพลตทินิก บนซิลิกาที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน 5 ตัวอย่าง โดยใช้ความสามารถของโปรโตเนต และดีโปรโตเนตในซิลิกา ที่เป็นฟังก์ชันกับค่าความเป็นกรด-ต่าง ก่อให้เกิดการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตของแพลตทินัมที่เป็นประจุบวกมีความเป็นด่างที่พื้นผิวซิลิกาซึ่งมีประจุเป็นลบเมื่อใช้ตัวอย่างเดิมในการทำการดูดซับแพลตทินัมคลอไรด์ที่เป็นประจุลบ ในอะลูมินาที่เป็นกรด ค่าสมมูลของโปรตอนในแบบจำลองส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ต่าง คล้ายกับเหล็กในสารละลาย และดูดซับ

แพลทินัมได้มากที่สุดและมากกว่าค่าที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออน โดยเชื่อว่าการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตมีความแม่นยำมากกว่ากลไกการดูดซับ

คันศนีย์ รักไทยเจริญชีพ (2557) ได้อธิบายเกี่ยวกับประโยชน์ของ เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน ในการทดสอบ วัตถุประสงค์และผลิตภัณฑ์ ว่าเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ การวิเคราะห์ด้วย XRD มีประโยชน์มากทั้งในการวิเคราะห์องค์ประกอบและการควบคุมคุณภาพของวัตถุประสงค์และผลิตภัณฑ์นอกจากประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้ว XRD ยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณนั้นคือใช้ในการวัดขนาดอนุภาคของวัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้อีกด้วย

เอกรัตน์ วงษ์แก้ว. (2548) ทำการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Pt/CeO₂/Al₂O₃ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำ ได้กล่าวไว้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Pt/Al₂O₃ จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า (สูงกว่า 160 องศาเซลเซียส) และมีความเสถียร ซึ่งหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แสดงถึงการสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา เมื่อมีการนำมาใช้เป็นระยะเวลาอันยาวนาน ดังนั้นการที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง (น้อยกว่า 150 องศาเซลเซียส)

An, N. และคณะ (2014) ทำการศึกษาการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ เพื่อให้สามารถใช้งานได้ อย่างมีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุณหภูมิต่ำ ซึ่งได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยใช้วิธีการพอกพูนแบบคอลลอยด์ ซึ่งสภาวะทางเคมีและโครงสร้างของแพลทินัมขึ้นอยู่กับการรักษาอุณหภูมิ ซึ่งสามารถพอกพูนแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์โดยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่การออกซิไดซ์แพลทินัมทำที่อุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวยึดและยับยั้งการเผาผลาญอนุภาคบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

Holton, O.T. & Stevenson, J.W. (2013) บทบาทของแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) โดยทั่วไปแพลทินัมถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง มีลักษณะที่สำคัญสี่ประการสำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง คือ 1.ค่ากัมมันตภาพ (Activity) ในการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์บนผิวหน้าโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องดูดซับตัวที่มีความแข็งแรงเพียงพอเพื่อที่จะทำลายพันธะเคมีแต่ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ พบว่าแพลทินัมมีค่ากัมมันตภาพสูงที่สุด ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน มีความรวดเร็วมากและใช้ปริมาณของแพลทินัมน้อยกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน 2.ค่าสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) การทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และลดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง พบว่าแพลทินัมเป็นโลหะที่มีค่าสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาใกล้เคียง 100 เปอร์เซ็นต์ที่สุดในปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน 3.ความเสถียร (Stability) พบว่าแพลทินัมค่อนข้างมีความเสถียรในสภาพแวดล้อมของเซลล์เชื้อเพลิง มีศักยภาพสูง ค่าความเป็นกรด-ด่างและ 4.ความต้านทานต่อความเป็นพิษ (Poisoning Resistance) แพลทินัมเป็นโลหะที่ไวต่อความเป็นพิษ มีสองวิธีในการป้องกันคือ เอาสิ่งที่เป็นพิษออกจากระบบ และการผสมแพลทินัมกับโลหะอื่นเพื่อลดความไวต่อการเป็นพิษ

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึง สารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือวิเคราะห์ที่มีความจำเป็นในการทำงานวิจัยรวมถึงวิธีการทดลองการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และแผนการทดลอง รายละเอียดของแต่ละหัวข้อ แสดงได้ตามลำดับดังนี้

3.1 สารเคมี

1. กรดคลอโรแพลตินิกไฮเดรต (Chloroplatinic Acid Hydrate)
สูตรเคมี: $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$
บริษัทผู้ผลิต: Aldrich
2. ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Cerium (III) Nitrate Hexahydrate)
สูตรเคมี: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
บริษัทผู้ผลิต: Aldrich
3. อลูมิเนียมไนเตรต (Aluminium Nitrate)
สูตรเคมี: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
บริษัทผู้ผลิต: Unilab
4. ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)
สูตรเคมี: C_3H_8O
บริษัทผู้ผลิต: QReC
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide)
สูตรเคมี: NaOH
บริษัทผู้ผลิต: QReC
6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide)
สูตรเคมี: H_2O_2
บริษัทผู้ผลิต: Unilab
7. ผงคาร์บอน (Carbon Black Vulcan XC-72)
8. น้ำดีไอออนไนซ์

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ขวดรูปชมพู่
3. แท่งคนสาร
4. ซ้อนตักสาร
5. ขวดใส่สาร
6. ขาตั้งและที่จับยึด
7. แท่งแม่เหล็ก
8. กระจกวัดค่าความเป็นกรด - ต่าง
9. แผ่นพาราฟิล์ม
10. ที่บดสาร
11. ถ้วยเซรามิกส์ทนไฟ
12. ตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช
13. เทอร์โมมิเตอร์
14. เต้าอบ
15. เต้าเผา
16. ชุดเครื่องกรอง
17. เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง
18. เครื่องกวนแบบแม่เหล็กและความร้อน (Magnetic Stirrer)
19. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic Cleaner)
20. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
21. เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)
22. เครื่อง X-ray Diffraction (XRD)
23. เครื่อง Autosorb-1C

3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า มีรายละเอียดดังนี้

1. เตรียมผงคาร์บอนใส่ในปีกเกอร์ปริมาณ 500 มิลลิกรัม เติมน้ำ และไอโซโพรพานอลปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร และทำการกวนด้วยเครื่องอัลตราโซนิก

2. เติมน้ำเชื่อม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และอลูมิเนียมไนเตรต เพื่อให้ได้อัตราส่วนที่ต้องการ ศึกษาลงในปิ๊งเกอร์ กวนผสมด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
3. ปรับค่า pH ให้ได้ประมาณ 8-9 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นที่ต้องการ ศึกษา (0.25, 0.5 และ 0.75 โมลต่อลิตร)
4. ทำการกวนผสมสารด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. กรอง และล้างผงตัวรองรับที่ได้ด้วยน้ำดีไอออนไนซ์
6. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
7. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
8. นำสารที่ได้มาบด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช
9. จากนั้นนำผงตัวรองรับที่เตรียมได้จากขั้นตอนข้างต้นใส่ในปิ๊งเกอร์ปริมาณ 500 มิลลิกรัม เติมน้ำ และไอโซโพรพานอล ปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร และทำการกวนด้วยเครื่อง อัลตราโซนิก
10. เติมนครคอลลอยด์แพลทินัมไฮเดรต เพื่อให้ได้สัดส่วนของแพลทินัมต่อตัวรองรับที่ศึกษาลงในปิ๊งเกอร์ กวนผสมด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
11. ปรับค่า pH ให้ได้ประมาณ 8-9 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร
12. เติมน้ำเชื่อม (III) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก ปริมาตรมากเกินไปลงในปิ๊งเกอร์ โดยใช้จำนวนครั้งในการเติมน้ำเชื่อม 4 ครั้ง ใน 1 ชั่วโมง
13. ทำการกวนผสมสารด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และให้ ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
14. กรอง และล้างผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ด้วยน้ำดีไอออนไนซ์
15. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
16. นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กระจายตัวของโลหะ ขนาดของอนุภาคโลหะ ลักษณะโครงสร้างของโลหะ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Autosorb-1C, X-ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) และ Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)

3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Characterization)

1. ขั้นตอนการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ย
การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน โดยใช้เครื่อง Autosorb-1C และสมการบีอีที (Brunauer, Emmett and Teller: BET) ในการประมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนสารตัวอย่างจะถูกทำการวัดจะต้องมีการทำความสะอาดพื้นผิวก่อน (Degassing) โดยการผ่าน

ด้วยก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในการทดลองนี้ใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับบนพื้นผิว และใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิในระหว่างการวิเคราะห์

2. ขั้นตอนการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดขนาดผลึก โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffraction, XRD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ โดยใช้คอปเปอร์ (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 นาโนเมตร ไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุม ต่าง ๆ กัน โดยมีตัว Detector เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบ และธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับ จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้อาจสามารถวิเคราะห์หาเฟส, หาปริมาณความเป็นผลึกสัมพัทธ์ และสามารถหาขนาดของผลึกในสารตัวอย่างได้ โดยในการวิเคราะห์ ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันนั้น ใช้ความเร็วในการตรวจวัด (Scan Speed) 2 องศาต่อ นาที ในช่วงมุมที่ทำการศึกษา (มุม 2 theta) ตั้งแต่ 20-80 องศา

3. ขั้นตอนการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุภายในของสาร

Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณธาตุได้ทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณ สามารถทดสอบชิ้นงานที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือ เป็นผงได้ ในระดับหน่วยการวัดเป็น ร้อยละ หรือ หนึ่งในล้านส่วน โดยใช้หลักการยิงรังสี X-Ray ไปยังชิ้นงานตัวอย่าง และวัดระดับการกระจายของพลังงาน (Energy Dispersive) ที่สะท้อนออกมาในรูป X-Ray Fluorescence จะทำให้ทราบว่า ในสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุอะไร ในปริมาณเท่าไร สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในบรรยากาศปกติ แบบสุญญากาศ หรือ ก๊าซฮีเลียมได้ เพื่อความหลากหลายในการประยุกต์การใช้งาน

4. ขั้นตอนการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร วิเคราะห์ที่ 15 kV และ การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของสารตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง Scanning Electron Microscope นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้น เครื่อง Scanning Electron Microscope จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐาน และรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น การถ่ายภาพเพื่อศึกษาโครงสร้าง, ความเป็นผลึก และลักษณะพื้นผิวด้านนอกของของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 แผนการทดลอง

แผนการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 แผนการทดลอง

ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	เงื่อนไข	ตัวแปรควบคุม
1. ผลกระทบของปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ (โดยน้ำหนักของตัวรองรับ)	- ร้อยละ 5	1. ปริมาณร้อยละของแพลทินัม 2. ความเข้มข้นของสารก่อตะกอนที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ
	- ร้อยละ 10	
	- ร้อยละ 15	
	- ร้อยละ 20	
	- ร้อยละ 25	
	- ร้อยละ 30	
2. ปริมาณร้อยละแพลทินัมที่เหมาะสม (โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา)	- ร้อยละ 10	1. ปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนบนตัวรองรับ 2. ความเข้มข้นของสารก่อตะกอนที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ
	- ร้อยละ 15	
	- ร้อยละ 20	
4. ผลกระทบของปริมาณร้อยละของอลูมินา (โดยน้ำหนักของตัวรองรับ)	- ร้อยละ 5	1. ปริมาณร้อยละของแพลทินัม 2. ปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์บนตัวรองรับ 3. ความเข้มข้นของสารก่อตะกอนที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ
	- ร้อยละ 10	
	- ร้อยละ 15	
	- ร้อยละ 20	
	- ร้อยละ 25	
	- ร้อยละ 30	

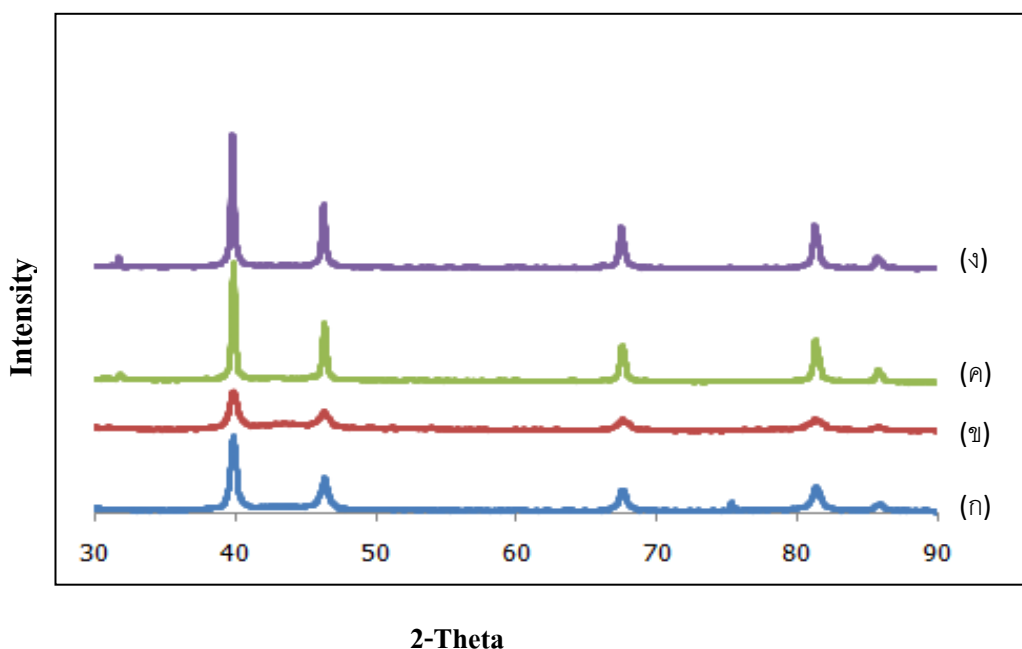
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึง ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition) โดยทำการศึกษาผลของสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ซึ่งตัวแปรสำคัญที่ศึกษาได้แก่ ระยะเวลาและปริมาณสารรีดิวซ์ ปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ ปริมาณร้อยละของแพลทินัม และปริมาณร้อยละของอลูมินา โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้านั้น อาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และโลหะไอออนในสารละลาย ในการทดลองใช้กรดคลอโรแพลทินิกไฮเดรต (Chloroplatinic Acid Hydrate) เป็นสารตั้งต้นของโลหะไอออน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารรีดิวซ์ โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการแตกตัวให้อิเล็กตรอนแก่แพลทินัมไอออนในสารละลายเกิดเป็นโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งรายละเอียดของผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองในแต่ละส่วนแสดงดังต่อไปนี้

4.1 ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในหัวข้อนี้ศึกษาเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เวลา 1, 2, 4 และ 6 ชั่วโมงตามลำดับ โดยใช้แพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 30 โดยปริมาตร และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารรีดิวซ์ 1 ครั้ง จำนวน 441 มิลลิลิตร เป็นที่ทราบกันดีว่าขนาดตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนั้นลักษณะโครงสร้างของผลึกแพลทินัมมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วย โดยขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กประมาณ 2.74 นาโนเมตร จะให้พื้นที่ผิวของโลหะในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 158.7 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเป็น 2.93 นาโนเมตร จะทำให้เหลือพื้นที่ผิวของโลหะในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 100.6 ตารางเมตรต่อกรัม (นพรัตน์, 2550) ดังนั้นจึงทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง X-ray Diffraction (XRD) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง

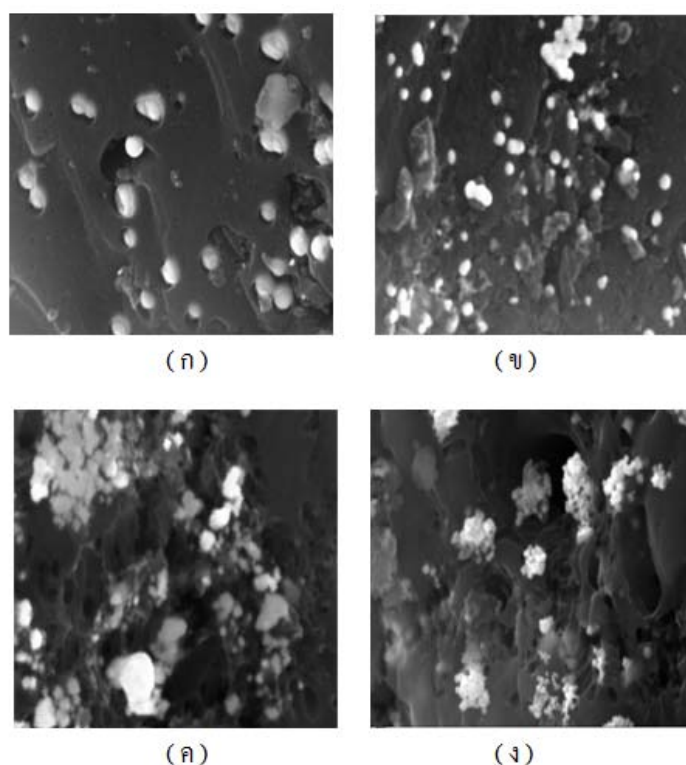
จากรูป 4.1 เป็นกราฟที่ได้จากสารตัวอย่างที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ต่างกันโดยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) ซึ่งแกนนอน คือค่า 2-Theta ที่ได้จากลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับราบของอนุภาค และแกนตั้ง คือค่า Intensity จากกราฟพบว่าสารตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกันจะมีค่า Intensity สูง ณ ตำแหน่ง 2-Theta เดียวกันแสดงว่าทั้งหมดเป็นสารชนิดเดียวกันเมื่อนำผลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานพบว่าสารตัวอย่างคือแพลทินัม โดยแพลทินัมที่ได้มีโครงสร้างแบบ Face Centered Cubic (FCC) และมีการจัดเรียงตัวของอะตอม 4 รูปแบบคือ Pt(111) , Pt(200) , Pt(220) และ Pt(311) โดยที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 39.77 จะมีโครงสร้างของ Pt(111) ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 46.24 จะมีโครงสร้างของ Pt(200) ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 67.46 จะมีโครงสร้างของ Pt(220) และที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 81.29 จะมีโครงสร้างของ Pt(311) ทั้งนี้มีโครงสร้าง Pt(111) ในปริมาณมากกว่าโครงสร้างแบบ Pt(200) , Pt(220) และ Pt(311)ตามลำดับ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมมีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา การจัดเรียงตัวแบบ Pt(111) อะตอมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่าการจัดเรียงตัวแบบ Pt(200) ดังนั้นการจัดเรียงแบบ Pt(111) จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการจัดเรียงตัวแบบ Pt(200) และความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัม สังเกตได้จากความกว้างของพีคแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ Pt(111) ถ้าความกว้างของพีคแคบแสดงว่าโลหะแพลทินัมมีความเป็นผลึกมากกว่าพีคที่กว้าง ซึ่งโลหะแพลทินัมที่มีความเป็นผลึกน้อยจะมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ ทำให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา (Tian J.H., 2003)

นำผลที่ได้จากเครื่อง X-ray Diffraction คำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยตามสมการของ Debye-Scherrer แสดงดังตารางที่ 4.1 และผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) แสดงดังรูป 4.2

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกันโดยคำนวณที่ Pt (111)

ระยะเวลาที่ใช้ในการพอกพูน (ชั่วโมง)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
1	17.8
2	13.6
4	28.2
6	30.1

ตารางที่ 4.1 พบว่าที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงจะให้ขนาดอนุภาคค่อนข้างใหญ่และมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาน้อย เนื่องจากในปฏิกิริยาที่ใช้ระยะเวลาในการพอกพูนน้อยเกินไปก็จะทำให้แพลทินัมไอออนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยากันไม่เพียงพอ (นพรัตน์, 2550) และเมื่อระยะเวลาในการพอกพูนหรือทำปฏิกิริยาระหว่างแพลทินัมและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มจาก 2 ชั่วโมงเป็น 4 ชั่วโมงทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวลดลง และเมื่อเวลาในการพอกพูนเป็น 6 ชั่วโมงยิ่งส่งผลให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นอย่างมาก เนื่องจากแพลทินัมและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากันนาน แพลทินัมจะเกิดการพอกพูนรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่ ซึ่งกลไกในการเกิดปฏิกิริยาคือ แพลทินัมไอออนจะเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorptions) ที่ผนังรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนก่อนจะถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (สารรีดิวซ์) (Zhenhua Z, 2004) เมื่อให้ระยะเวลาในการพอกพูนนานเกินไปจะทำให้แพลทินัมไอออนเข้าไปสะสมอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน และมีการพอกพูนทับกันจนทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM (รูปที่ 4.2) แสดงให้เห็นถึงขนาดอนุภาคแพลทินัมต่างๆตามเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา

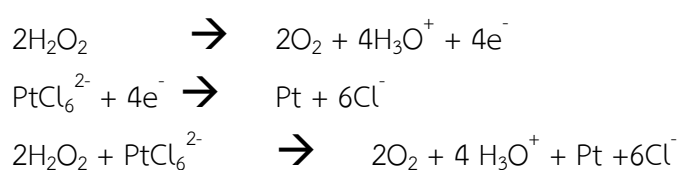


รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ระยะเวลาในการพอกพูนต่างกัน (ก) 1 ชั่วโมง, (ข) 2 ชั่วโมง, (ค) 4 ชั่วโมง และ (ง) 6 ชั่วโมง

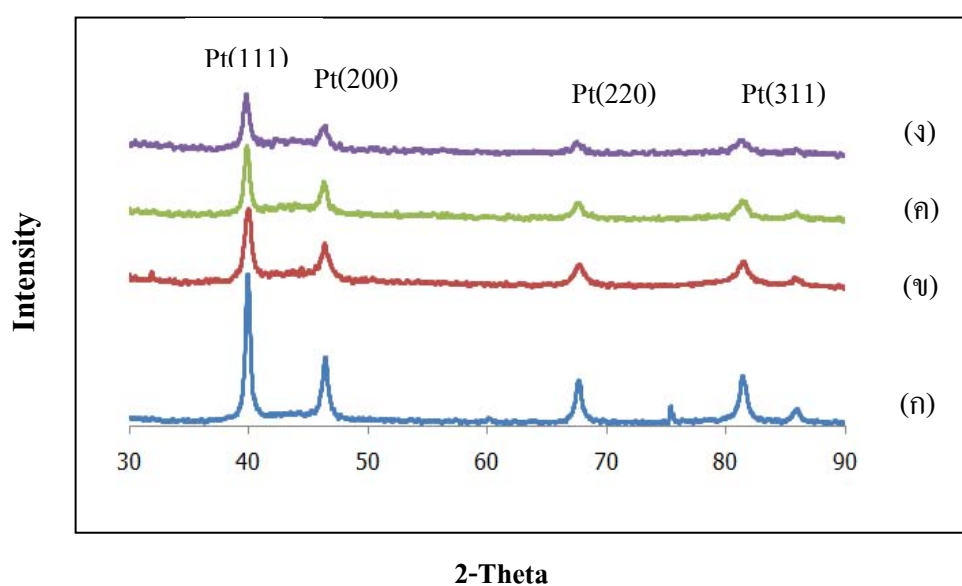
ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมได้จากเวลาที่ต่างกันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยอนุภาคสีขาวคือโลหะแพลทินัมและสีดำคือตัวรองรับคาร์บอน สังเกตได้ว่าที่เวลา 1 ชั่วโมงจะมีจำนวนผลึกของโลหะแพลทินัมในปริมาณที่น้อยและอยู่เป็นผลึกเดี่ยว แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นผลึกของโลหะแพลทินัมจะเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้การกระจายตัวของโลหะแพลทินัมลดลงและทำให้พื้นที่ผิวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาลดลง

4.2 ปริมาณสารรีดิวซ์

ปริมาณสารรีดิวซ์เป็นอีกตัวแปรหนึ่งซึ่งส่งผลกระทบต่อ การ deposit ของแพลทินัมลงบนตัวรองรับ โดยคำนวณปริมาณสารรีดิวซ์จากสมการปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาเป็นดังนี้



ซึ่งแบ่งจำนวนการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร จำนวน 441 มิลลิลิตรและแบ่งใส่เป็น 1, 4, 6 และ 8 ครั้งตามลำดับ โดยมีการใช้แพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนของแพลทินัมและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1 ชั่วโมง และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างที่เตรียมได้จำนวน 4 ตัวอย่างถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) เพื่อดูลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากจำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.3



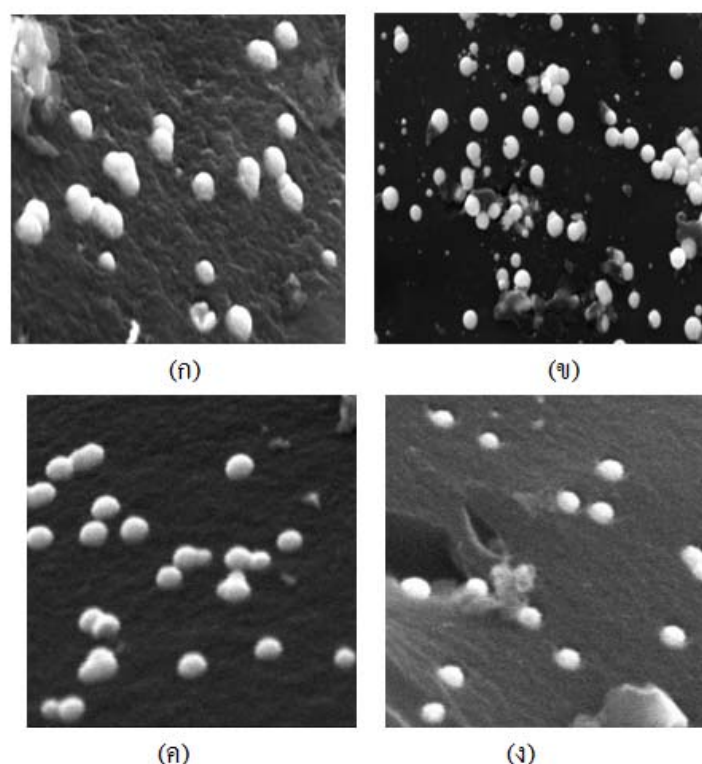
รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง, (ข) 4 ครั้ง, (ค) 6 ครั้ง และ (ง) 8 ครั้ง

จากรูปที่ 4.3 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่างกันด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งสี่มีการจัดเรียงตัวของแพลทินัมอะตอม 4 รูปแบบคือ Pt (111), Pt(200), Pt(220) และ Pt(311) ตามลำดับ พบว่าความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์เพิ่มขึ้น ซึ่งพิจารณาได้จากความกว้างของพีค Pt(111) นำผลที่ได้จากเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) คำนวณอนุภาคเฉลี่ยแสดงดังตารางที่ 4.2 และผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์ต่างกัน

จำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
1	17.8
4	10.2
6	11.1
8	11.4

จากตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งในการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปทำปฏิกิริยากับแพลทินัมทำให้ได้อนุภาคของแพลทินัมขนาดเล็กลงและการกระจายตัวดีขึ้น เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปจะค่อยทำปฏิกิริยากับแพลทินัมไอออนแล้วพอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอนจึงได้ขนาดอนุภาคแพลทินัมที่มีขนาดเล็ก ซึ่งต่างจากการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงครั้งเดียวอนุภาคของแพลทินัมจะเกิดการรวมตัวเกาะกลุ่มกันก่อน (Agglomeration) ที่จะพอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอนทำให้ขนาดอนุภาคแพลทินัมใหญ่และกระจายตัวไม่ดี พิจารณาได้จากภาพถ่ายจากเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) แสดงดังรูป 4.4 และในการทดลองนี้เราใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณมากเกินไป การเติม 6 ครั้งและ 8 ครั้งปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อาจจะทำปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว จึงทำให้ไม่เห็นความแตกต่างของขนาดอนุภาคของ 6 ครั้งและ 8 ครั้ง ดังนั้นจึงควรแบ่งการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์หลายๆครั้ง จากตารางที่ 4.4 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 4 ครั้งจะให้ขนาดอนุภาคเล็กที่สุด เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารรีดิวซ์ซึ่งโดยธรรมชาติของสารแล้วเป็นสารที่มีการสลายตัวได้รวดเร็ว ดังนั้นถ้าใช้จำนวนครั้งในการเติมมากเกินไปจะทำให้สารสลายตัวก่อนที่จะทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะแพลทินัม



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่จำนวนครั้งในการเติมสารรีดิวซ์ต่างกัน (ก) 1 ครั้ง, (ข) 4 ครั้ง, (ค) 6 ครั้ง และ (ง) 8 ครั้ง

4.3 ผลกระทบของปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์

ปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อคุณสมบัติ และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา ในหัวข้อนี้ศึกษาปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนโดยน้ำหนักของ ตัวรองรับ ที่อัตราส่วนร้อยละ 0 : 100, 5 : 95, 10 : 90, 15 : 85, 20 : 80, 25 : 75 และ 30 : 70 ตามลำดับ โดยให้ปริมาณของแพลทินัมคิงที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารก่อกอง (โซเดียมไฮดรอกไซด์) ที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ 0.5 โมลต่อลิตร

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคิงที่ร้อยละ 15 โดยมีปริมาณร้อยละของ ซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนที่ต่างกัน ที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ วิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Autosorb-1C, วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD), วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุภายในของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX) รายละเอียดแสดงดังนี้

1. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่อง Autosorb-1C ของสารตัวอย่างแต่ละตัว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว แสดงพฤติกรรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดรูพรุนในระดับเมโซ (2-50 นาโนเมตร) โดยมีรูปแบบไอโซเทอร์มแบบที่ 4 สำหรับลักษณะไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น แสดงไปในทิศทางเดียวกัน โดยจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนกระทั่งถึงค่าความดันสัมพัทธ์ (Relative Pressure) ประมาณ 0.75 ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งค่าความดันสัมพัทธ์เข้าสู่ 1 และจะค่อย ๆ คายซับโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนออกมาช้า ๆ จนกระทั่งค่าความดันสัมพัทธ์เข้าสู่ 0.05 จากผลการวิเคราะห์ พบว่า ปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา มีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เมื่อปริมาณการดูดซับเริ่มต้นมีค่ามาก (ในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.05-0.3) แสดงถึง พื้นที่ผิวจำเพาะที่มีมากขึ้นด้วย (Jung et al., 2004) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 มีปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนมากที่สุด ส่งผลให้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนน้อยที่สุด มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนที่แตกต่างกัน

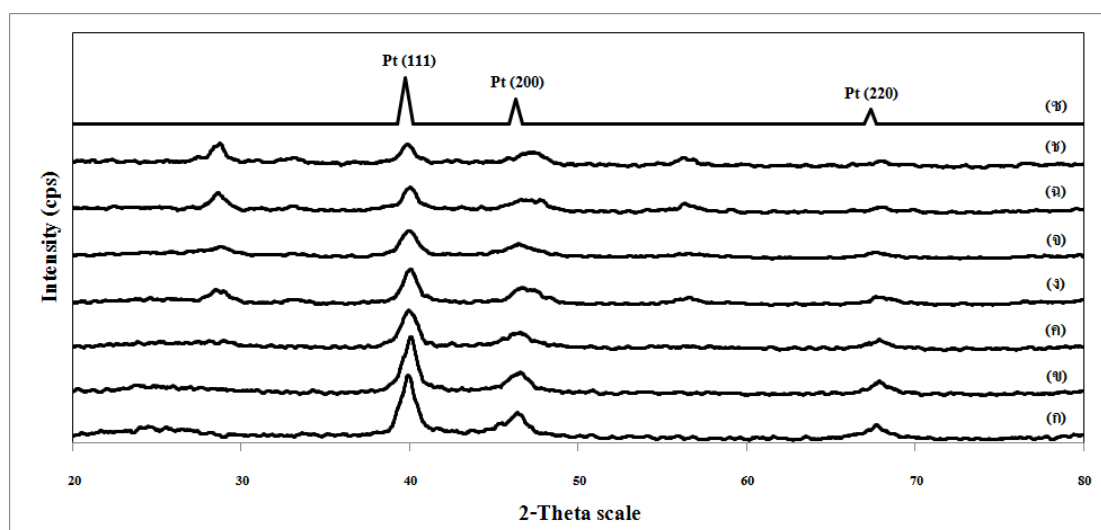
Pt	สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
	ตัวรองรับร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก			
	CeO ₂	C		
0	0	100	248.3	14.1
15	0	100	201.9	16.4
15	5	95	213.3	8.8
15	10	90	211.9	8.8
15	15	85	206.6	9.0
15	20	80	218.3	5.7
15	25	75	177.3	9.3
15	30	70	145.5	9.6

ตารางที่ 4.3 พบว่า ตัวรองรับคาร์บอน Valcan XC-72 ที่ไม่มีการเติมโลหะแพลทินัมมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 248.3 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 14.1 นาโนเมตร เมื่อมีการเติมแพลทินัมปริมาณร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเป็น 201.9 ตารางเมตรต่อกรัม แต่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ขึ้นเป็น 16.4 นาโนเมตร

ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะ เมื่อมีการเติมโลหะแพลทินัมลงไปนั้น อาจเกิดจากปริมาณของโลหะแพลทินัมที่เพิ่มเข้าไป ทำให้โมเลกุลของโลหะแพลทินัมที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยปกคลุมพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอน จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลง (Djinovic, Batista & Pintar, 2008) นอกจากนี้พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนโดยน้ำหนักของตัวรองรับที่ต่างกัน จะได้พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน เมื่อมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ส่งผลกระทบให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับคาร์บอน Valcan XC-72 ที่ไม่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ลงบนตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 201.9 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมออกไซด์ลงไปร้อยละ 5 ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 213.3 ตารางเมตรต่อกรัม 211.9 ตารางเมตรต่อกรัม และ 206.6 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ที่ปริมาณของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดคือ 218.3 ตารางเมตรต่อกรัม ที่ปริมาณของซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเป็น 177.3 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30 มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด คือ 145.5 ตารางเมตรต่อกรัม สาเหตุของการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย อาจเป็นเพราะมีซีเรียมออกไซด์ผสมอยู่ในปริมาณมาก ซึ่งการเติมซีเรียมออกไซด์ในปริมาณมากนั้น ส่งผลให้ซีเรียมออกไซด์เกิดการรวมตัวกันจึงทำให้ผนังของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แข็งแรงเกิดการพังทลายของผนังขณะทำการเผาออกนอกเหนือผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 5 ร้อยละ 10 ร้อยละ 15 และร้อยละ 20 แสดงการทนทานต่ออุณหภูมิได้มากกว่าอัตราส่วนอื่น ๆ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามาก โดยทั้ง 4 อัตราส่วนให้พื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน นอกจากวิเคราะห์ผลจากพื้นที่ผิวจำเพาะแล้ว การทดลองนี้ยังให้ค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วย ซึ่งจากตารางที่ 4-1 จะเห็นได้ว่า ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีความสัมพันธ์กับพื้นที่จำเพาะ สารตัวอย่างที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดเล็ก จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในทางตรงข้ามถ้าสารตัวอย่างมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย จากการทดลอง พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุด คือ 5.7 นาโนเมตร ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Scibioh et al. (2008) พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์มากขึ้น จะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของซีเรียมออกไซด์ที่เป็นตัวรองรับ ทำให้ขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น ทั้งนี้การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงพฤติกรรมในการทนทานต่อความเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ยังขึ้นอยู่กับขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์และแพลทินัม (Sean, Subramanian, Glenn & Rambabu, 2004) ดังนั้น ในขั้นตอนการวิเคราะห์ต่อไป เป็นการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึก

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

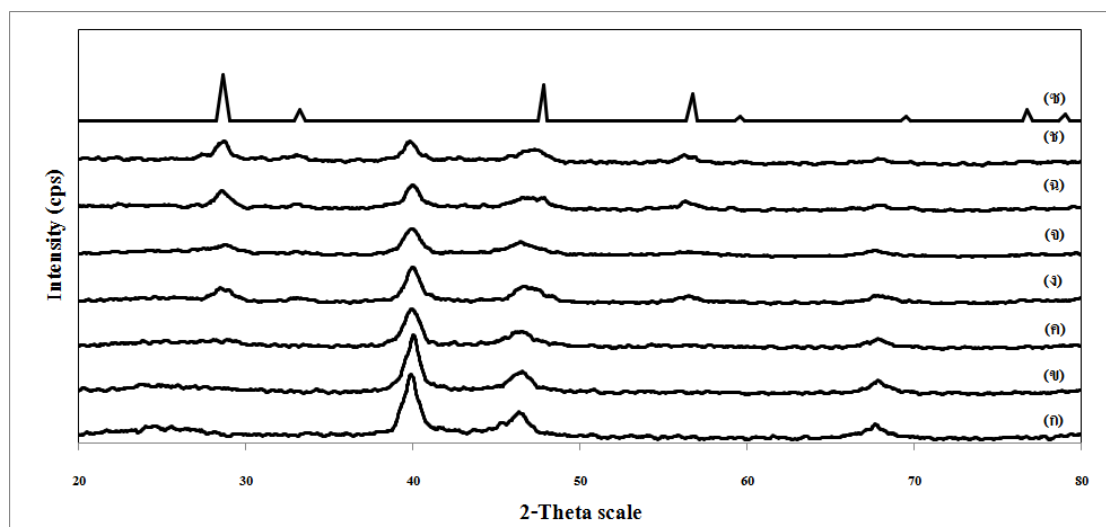
ผลกระทบของปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี แสดงดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 และมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอน ทั้ง 7 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของแพลทินัม (ก) 0 : 100 (ข) 5 : 95 (ค) 10 : 90 (ง) 15 : 85 (จ) 20 : 80 (ฉ) 25 : 75 (ช) 30 : 70 (ซ) Pt มาตรฐาน

รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 และมีปริมาณของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอน ทั้ง 7 สัดส่วน โดยแกน X แสดงมุม 2-Theta และแกน Y แสดงค่าความเข้มข้นของสัญญาณจาก XRD (Intensity) ที่ตำแหน่งยอดพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 39.7, 46.3 และ 67.3 ซึ่งเป็นพีคมาตรฐานของแพลทินัมที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Face Centered Cubic (FCC) ดังภาพที่ 4-2 (ข) และมีการจัดเรียงตัวของอะตอม 3 รูปแบบ คือ Pt (111), Pt (200) และ Pt (220) โดยที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 39.7 จะมีโครงสร้างของ Pt (111) ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 46.3 จะมีโครงสร้างของ Pt (200) และ ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 67.46 จะมีโครงสร้างของ Pt (220) ทั้งนี้มีโครงสร้าง Pt (111) ในปริมาณมากกว่าโครงสร้างแบบ Pt (200) และ Pt (220) ตามลำดับ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมมีผลต่อขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา การจัดเรียงตัวแบบ Pt (111) อะตอมจะใกล้ชิดกันระยะระหว่างแกนสั้นกว่าการจัดเรียงตัวแบบ Pt (200) ดังนั้น การจัดเรียงแบบ Pt (111) จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า และมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการจัดเรียงตัวแบบ Pt (200) และความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัม สังเกตได้จากความกว้างของพีคแพลทินัมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ Pt (111) ถ้าความกว้างของพีคแคบ แสดงว่า โลหะแพลทินัมมีความเป็นผลึกมากกว่าพีคที่กว้าง ซึ่งโลหะแพลทินัมที่มีความเป็นผลึกน้อย จะมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ ทำให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา (Tian et al., 2004) ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7 อัตราส่วน มีปริมาณ

ร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนที่ต่างกัน พบว่าตำแหน่งยอดพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพีคมาตรฐานของแพลทินัม และความชัดเจนของพีคจะลดลง เมื่อปริมาณของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4-6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 และมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอน ทั้ง 7 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (ก) 0 : 100 (ข) 5 : 95 (ค) 10 : 90 (ง) 15 : 85 (จ) 20 : 80 (ฉ) 25 : 75 (ช) 30 : 70 CeO₂ มาตรฐาน

รูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 และมีปริมาณของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอน ทั้ง 7 สัดส่วน โดยแกน X แสดงมุม 2-Theta และแกน Y แสดงค่าความเข้มของสัญญาณจาก XRD (Intensity) ที่ตำแหน่งยอดพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 28.7, 33.3, 48.8, 56.8, 59.6, 69.6, 76.8 และ 79.1 เป็นพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้าง Cubic ดังรูปที่ 4.6 (ข) ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Yuxia et al. (2007) ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CeO₂/C แล้วได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic เช่นเดียวกัน ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7 อัตราส่วน มีการเติมแพลทินัมในปริมาณที่เท่ากัน คือ ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก พบว่า ตำแหน่งของยอดพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Cubic ดังภาพที่ 4-3 (ก)-(ข) ซึ่งพีคจะเห็นได้ชัดขึ้น เมื่อปริมาณของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น

จากรูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมออกไซด์ความกว้างของพีคแพลทินัมจะกว้างขึ้น จึงสรุปได้ว่า ปริมาณของซีเรียมออกไซด์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากสมการของ Sherrer คือ $\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ เมื่อ $\langle L \rangle$ คือ การคำนวณขนาดของผลึกในหน่วยนาโนเมตร มีตัวแปรที่มีผลต่อขนาดผลึก คือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณ (β) เมื่อขนาดความกว้างของพีคแคบลง จะส่งผลให้ค่าความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุด

สัญญาณมีค่าน้อยลงไปด้วย และค่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจากกราฟ พบว่า ค่าความกว้างของพีค แพลทินัมกว้างขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของซีเรียมออกไซด์ เมื่อปริมาณของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ผลึกของแพลทินัมมีขนาดเล็กลง แสดงในตารางที่ 4-4

ตารางที่ 4-4 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยมีปริมาณ ร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนที่แตกต่างกัน

สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
Pt	ตัวรองรับร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก		Pt	CeO ₂
	CeO ₂	C		
15	0	100	7.7	-
15	5	95	8.8	-
15	10	90	8.7	-
15	15	85	7.6	5.4
15	20	80	6.2	4.8
15	25	75	8.9	7.7
15	30	70	9.3	8.9

ตารางที่ 4-4 พบว่า ขนาดผลึกของโลหะแพลทินัมร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับคาร์บอน Valcan XC-72 ที่ไม่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ลงบนตัวรองรับ คือ 7.7 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมออกไซด์ลงไปร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ขนาดผลึกของแพลทินัมเป็น 8.8 นาโนเมตร ที่ปริมาณของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ขนาดผลึกของแพลทินัม เป็น 8.7 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 15 และร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดผลึกของแพลทินัมลดลง เป็น 7.6 นาโนเมตร และ 6.2 นาโนเมตร ตามลำดับ และพบขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เป็น 5.4 นาโนเมตร และ 4.8 นาโนเมตร ตามลำดับ ที่ปริมาณของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดผลึกของแพลทินัมเพิ่มขึ้น เป็น 8.9 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 7.7 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดผลึกของแพลทินัม และขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ใหญ่ที่สุด คือ 9.3 นาโนเมตร และ 8.9 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า ปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นโดยน้ำหนักของตัวรองรับ ส่งผลให้ขนาดผลึกซีเรียมออกไซด์และขนาดผลึกของโลหะแพลทินัมมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งผลจากการวิเคราะห์สามารถใช้อธิบายประกอบกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างนี้ได้ โดยจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่า ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแพลทินัมคองที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอน ร้อยละ 30 : 70 โดยน้ำหนักของ ตัวรองรับ จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด ซึ่งผลจากเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันให้ขนาดผลึกทั้ง 2 ชนิดของสารตัวอย่างใหญ่ที่สุด ดังนั้น การที่พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าน้อย เนื่องจากขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ที่สุดนั่นเอง

นอกจากนั้นแล้ว ผลการวิเคราะห์กล่าวได้ว่า เมื่อปริมาณซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ คือ ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลง เป็นสาเหตุให้แพลทินัมกระจายตัวได้น้อยลง จึงทำให้ขนาดผลึกของแพลทินัมมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังเช่น สารตัวอย่างที่ สัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนที่ร้อยละ 25 : 75 และร้อยละ 30 : 70 มีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ใกล้เคียงกัน ดังนั้น สารตัวอย่างทั้ง 2 สัดส่วนนี้ จึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าสารตัวอย่างในสัดส่วนอื่น ส่งผลให้มีขนาดผลึกของแพลทินัมมีขนาดใหญ่กว่าสารตัวอย่างในสัดส่วนอื่น ๆ ด้วย

4.4 ผลกระทบของปริมาณร้อยละของแพลทินัม

ปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ปริมาณร้อยละของแพลทินัม ซึ่งในหัวข้อนี้ ศึกษาปริมาณร้อยละของแพลทินัม ที่ร้อยละ 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ โดยให้อัตราส่วนร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนคองที่ที่ร้อยละ 20 : 80 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ และความเข้มข้นของสารก่อตะกอน (โซเดียมไฮดรอกไซด์) ที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ 0.5 โมลต่อลิตร

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนบนตัวรองรับคองที่ที่ร้อยละ 20 : 80 และมีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่แตกต่างกัน ที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ซึ่งมีรายละเอียดแสดงดังนี้

1. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่อง Autosorb-1C ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงพฤติกรรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดรูพรุนในระดับเมโซ (2-50 นาโนเมตร) และมีรูปแบบไอโซเทอร์มแบบที่ 4 โดยปริมาตรการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่ต่างกัน จะมีค่าปริมาตรการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ต่างกัน ซึ่งส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 4.5

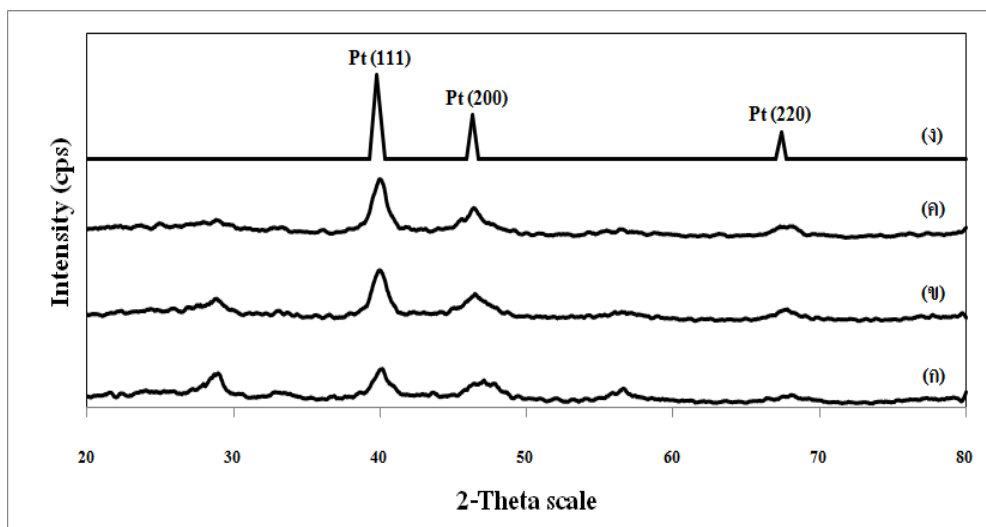
ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ และ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนบนตัวรองรับคงที่ที่ร้อยละ 20 : 80 และมีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่แตกต่างกัน

สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
Pt	CeO ₂	C		
10	18	72	219.2	6.8
15	17	68	218.3	5.7
20	16	64	187.9	7.6

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง โดยศึกษาปริมาณ ร้อยละของแพลทินัมที่แตกต่างกันโดยน้ำหนัก โดยให้อัตราส่วนของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนคงที่ที่ร้อยละ 20 : 80 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 10 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ 219.2 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 6.8 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณแพลทินัมร้อยละ 15 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ 218.3 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.7 นาโนเมตร ที่ปริมาณแพลทินัมร้อยละ 20 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ 187.9 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 7.6 นาโนเมตร จากผลการวิเคราะห์ พบว่า เมื่อปริมาณร้อยละของแพลทินัมเพิ่มขึ้น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณสัดส่วนระหว่างซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนจะลดลงตามปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ayastuy, Gurbani, Gonzalez-Marcos and Gutierrez-Ortiz (2010) พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณร้อยละของโลหะคอปเปอร์ลงบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากสัดส่วนของตัวรองรับลดลง ในขณะที่มีการเพิ่มโลหะคอปเปอร์ลงไปในนั้น ทำให้โมเลกุลของโลหะคอปเปอร์ ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยปกคลุมพื้นที่ผิวของตัวรองรับ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลง

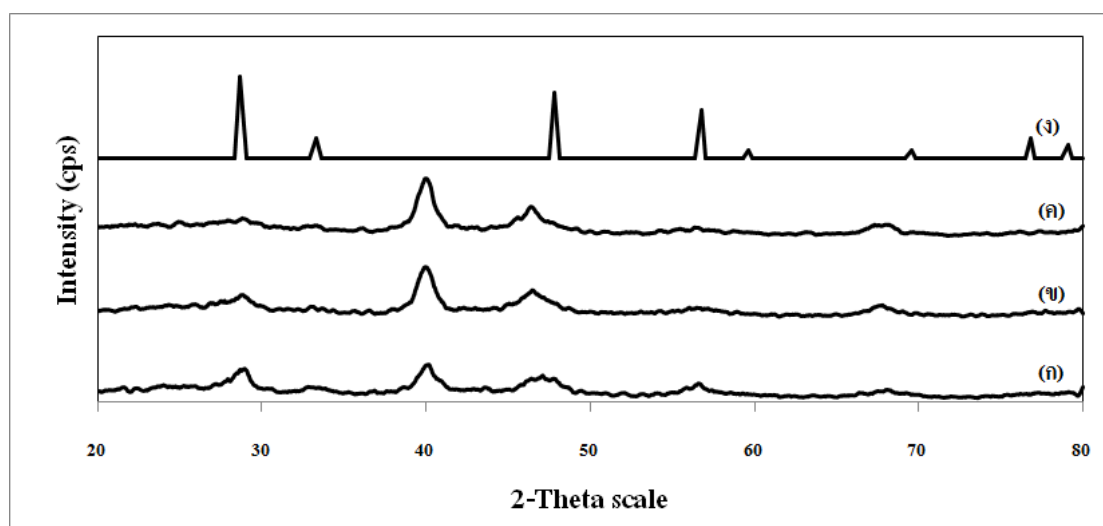
2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลกระทบของปริมาณร้อยละของแพลทินัมต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี แสดงดังรูปที่ 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ



รูปที่ 4-7 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่ต่างกันเทียบกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของแพลทินัม (ก) แพลทินัมร้อยละ 10 (ข) แพลทินัมร้อยละ 15 (ค) แพลทินัมร้อยละ 20 (ง) Pt มาตรฐาน

รูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนบนตัวรองรับคิงที่ร้อยละ 20 : 80 และมีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่ต่างกัน ทั้ง 3 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของแพลทินัม พบว่า มีการจัดเรียงตัวของอะตอมของแพลทินัม 3 รูปแบบ คือ Pt (111), Pt (200) และ Pt (220) เช่นเดียวกัน โดยมีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่ต่างกัน พบว่า ตำแหน่งยอดพิกที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพิกมาตรฐานของแพลทินัม (Pt) และความชัดเจนของพิกจะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของแพลทินัมเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4-8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่แตกต่างกันเทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (ก) แพลทินัมร้อยละ 10 (ข) แพลทินัมร้อยละ 15 (ค) แพลทินัมร้อยละ 20 (ง) CeO₂ มาตรฐาน

รูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนบนตัวรองรับคิงที่ร้อยละ 20 : 80 และมีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่แตกต่างกัน ทั้ง 3 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ พบว่า มีตำแหน่งของยอดพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ดังรูปที่ 4.8 โดยที่พีคของซีเรียมออกไซด์จะมีความชัดเจนน้อยลง เมื่อปริมาณของแพลทินัมเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากปริมาณของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนจะลดลงตามปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้ปริมาณ ร้อยละของซีเรียมออกไซด์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงตามไปด้วย ผลที่ได้จากเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันสามารถนำมาคำนวณการหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนบนตัวรองรับคิงที่ร้อยละ 20 : 80 และมีปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่แตกต่างกัน

สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
Pt	CeO ₂	C	Pt	CeO ₂
10	18	72	6.6	6.5
15	17	68	6.2	4.8
20	16	64	7.7	-

ตารางที่ 4.6 พบว่า ที่ปริมาณของแพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับ ซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนบนตัวรองรับคิงที่ร้อยละ 20 : 80 มีขนาดผลึกของแพลทินัมเป็น 6.6 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เป็น 6.5 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณของแพลทินัมเป็นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดผลึกของแพลทินัมลดลงเป็น 6.2 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ลดลงเป็น 4.8 นาโนเมตร ที่ปริมาณของแพลทินัมร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดผลึกของแพลทินัมเพิ่มขึ้นเป็น 7.7 นาโนเมตร แต่ไม่พบขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ จากการสังเกตผลการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณร้อยละของแพลทินัมเพิ่มขึ้น ทำให้ซีเรียมออกไซด์มีขนาดเล็กลง แต่ขนาดผลึกของแพลทินัมมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากสัดส่วนของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนจะลดลง ตามปริมาณร้อยละของแพลทินัมที่เพิ่มขึ้น จากการศึกษ พบว่า ขนาดผลึกของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างกันเมื่อปริมาณร้อยละของแพลทินัมต่างกัน โดยเมื่อปริมาณร้อยละของแพลทินัมเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดผลึกของแพลทินัมที่ได้มีขนาดเล็กลง และมีการกระจายตัวที่ดีขึ้น เนื่องจากการเกิด (Formation) และการเติบโต

(Growth) ของผลึกแพลทินัมที่ขึ้นอยู่กับความอิ่มตัวของสารละลาย (Supersaturated solution) ดังนั้น เมื่อมีปริมาณของแพลทินัมไอออน $[PtCl_6]^{2-}$ ในสารละลายอยู่มาก โอกาสที่จะเกิดเป็นนิวเคลียส (Nuclei) ของผลึกแพลทินัมจึงสามารถเกิดขึ้นได้ และไม่มีการรวมตัวกันของอนุภาค ทำให้ได้ขนาดผลึกของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กลง (นพรัตน์ ศรีหรั่ง, 2550) ซึ่งอย่างไรก็ตาม ที่ปริมาณแพลทินัมไอออนสูงมากเกินไป ก็อาจทำให้ผลึกของแพลทินัมเกิดการรวมตัวกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ที่จะพอกพูนลงบนตัวรองรับคาร์บอนได้ (Tian et al., 2004)

4.5 ผลกระทบของปริมาณร้อยละของอลูมินา

ปริมาณร้อยละของอลูมินา เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ในหัวข้อนี้ ศึกษาปริมาณร้อยละของอลูมินาโดยน้ำหนักของตัวรองรับ โดยให้ปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณซีเรียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ และความเข้มข้นของสารก่อตะกอน (โซเดียมไฮดรอกไซด์) ที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ 0.5 โมลต่อลิตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ซึ่งมีรายละเอียดแสดงดังนี้

1. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่อง Autosorb-1C ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว พบว่า มีรูปแบบไอโซเทอร์มแบบที่ 4 และมีปริมาตรการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของอลูมินาแตกต่างกัน จะมีค่าปริมาตรการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่แตกต่างกัน ซึ่งส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 4.7

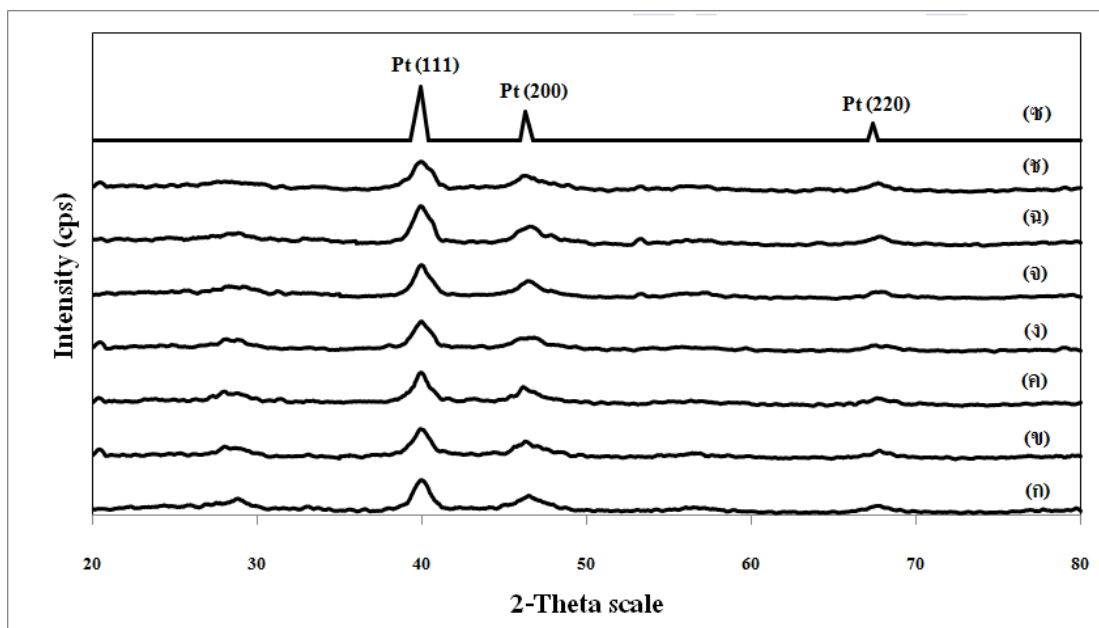
ตารางที่ 4.7 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนที่ต่างกัน

Pt	สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
	ตัวรองรับร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก				
	CeO ₂	Al ₂ O ₃	C		
15	20	0	80	218.3	5.7
15	20	5	75	208.7	8.6
15	20	10	70	198.4	9.0
15	20	15	65	214.9	7.7
15	20	20	60	221.8	7.5
15	20	25	55	222.6	7.7
15	20	30	50	249.3	5.9

ตารางที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง โดยศึกษาปริมาณ ร้อยละของ อลูมินาที่แตกต่างกันโดยน้ำหนักของตัวรองรับ โดยให้ปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณซีเรียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนโดยน้ำหนักของตัวรองรับที่ ต่างกัน จะได้พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน เมื่อมีปริมาณร้อยละของอลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ส่งผล กระทบให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก บน ตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอน ที่ไม่มีการเติมอลูมินาลงบนตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 218.3 ตาราง เมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.7 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณของอลูมินาลงไปร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเป็น 208.7 ตารางเมตรต่อกรัม และ 198.4 ตารางเมตร ต่อกรัม ตามลำดับ และ พบว่า มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ขึ้น 8.6 นาโนเมตร และ 9.0 นาโนเมตร เมื่อเพิ่ม ปริมาณของอลูมินาลงไปร้อยละ 15 ร้อยละ 20 และร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ เพิ่มขึ้นเป็น 214.9 ตารางเมตรต่อกรัม 221.8 ตารางเมตรต่อกรัม และ 222.6 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลงเป็น 7.7 นาโนเมตร 7.5 นาโนเมตร และ 7.7 นาโนเมตร ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ 249.9 ตารางเมตรต่อกรัม แต่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลงเป็น 5.9 นาโนเมตร ซึ่งจากตารางที่ 4.7 จะเห็นได้ว่า ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมี ความสัมพันธ์กับพื้นที่จำเพาะของสารตัวอย่าง ที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในทาง ตรงข้ามถ้าสารตัวอย่างมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่พื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nishida et al. (2008); Huang, Liaw, Jhag and Chen (2009) พบว่า การเพิ่มปริมาณอลูมินา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทนทานต่อการขีดข่วน และต้านทานการกัดกร่อนได้ดี ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร

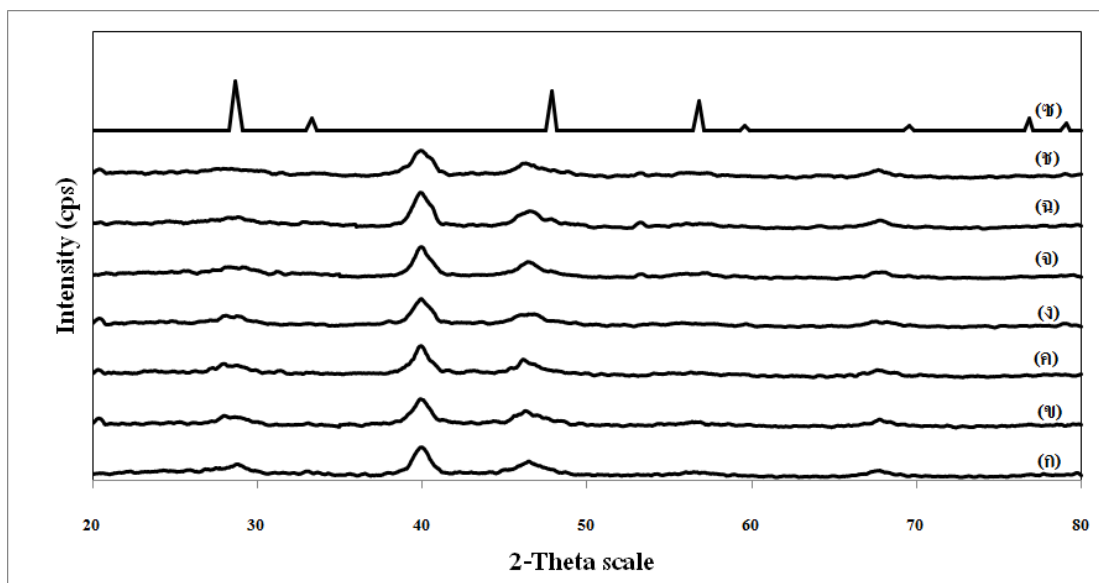
2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลกระทบของปริมาณร้อยละของอลูมินาที่ต่างกันต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี แสดงดังรูปที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 และมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนทั้ง 7 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของแพลทินัม (ก) 20 : 0 : 80 (ข) 20 : 5 : 75 (ค) 20 : 10 : 70 (ง) 20 : 15 : 65 (จ) 20 : 20 : 60 (ฉ) 20 : 25 : 55 (ช) 20 : 30 : 50 (ซ) Pt มาตรฐาน

รูปที่ 4.9 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ ร้อยละ 15 และมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนทั้ง 7 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของแพลทินัม พบว่า มีการจัดเรียงตัวของอะตอมของแพลทินัม 3 รูปแบบ คือ Pt (111), Pt (200) และ Pt (220) เช่นเดียวกัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7 สัดส่วน มีปริมาณร้อยละของอลูมินาที่ต่างกัน พบว่า ตำแหน่งยอดพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพีคมาตรฐานของแพลทินัม และความกว้างของพีคแพลทินัมจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณร้อยละของอลูมินา ซึ่งความกว้างของพีคแพลทินัมที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงค่าความเป็นผลึกของโลหะแพลทินัมที่น้อยลง โดยโลหะแพลทินัมที่มีความเป็นผลึกน้อย จะมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ ทำให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา (Tian et al., 2004)



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 และมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนทั้ง 7 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (ก) 20 : 0 : 80 (ข) 20 : 5 : 75 (ค) 20 : 10 : 70 (ง) 20 : 15 : 65 (จ) 20 : 20 : 60 (ฉ) 20 : 25 : 55 (ช) 20 : 30 : 50 (ซ) CeO_2 มาตรฐาน

รูปที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ ร้อยละ 15 และมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอน ทั้ง 7 สัดส่วนเทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ พบว่า มีตำแหน่งของยอดพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมอลูมินา จะมีความชัดเจนของพีคซีเรียมออกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมอลูมินา จากรูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10 นำผลที่ได้จากเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน คำนวณการหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนที่แตกต่างกัน

สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
Pt	ตัวรองรับร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก			Pt	CeO ₂
	CeO ₂	Al ₂ O ₃	C		
15	20	0	80	6.2	4.8
15	20	5	75	7.7	4.5
15	20	10	70	8.2	4.8
15	20	15	65	7.3	4.1
15	20	20	60	6.7	4.1
15	20	25	55	6.3	4.0
15	20	30	50	5.9	-

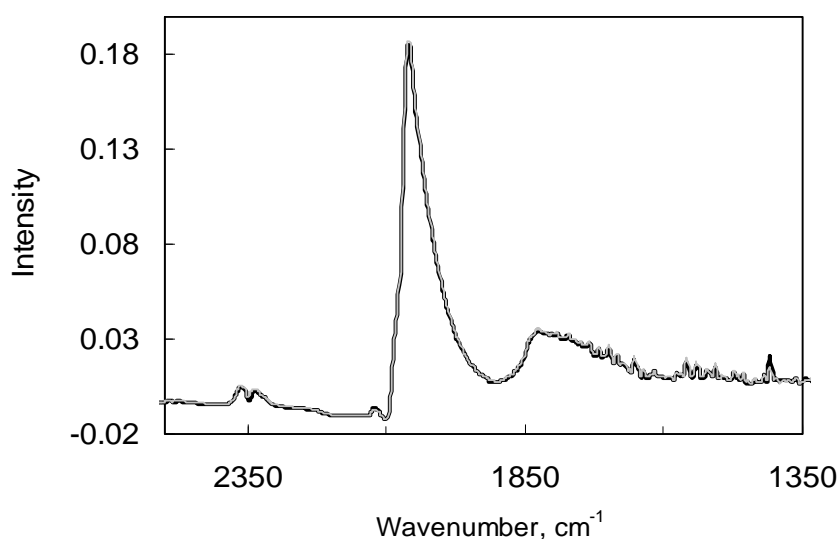
ตารางที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกของสารตัวอย่าง โดยศึกษาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของตัวรองรับที่มีซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนที่แตกต่างกัน โดยให้ปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณซีเรียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ พบว่า ขนาดผลึกของโลหะแพลทินัมร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่ไม่มีการเติมอลูมินาลงบนตัวรองรับคือ 6.2 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของ ซีเรียมออกไซด์ 4.8 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณของอลูมินาลงไปร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ขนาดผลึกของแพลทินัมเป็น 7.7 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ 4.5 นาโนเมตร ที่ปริมาณของอลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ขนาดผลึกของแพลทินัมเพิ่มขึ้นเป็น 8.2 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ 4.8 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณ ของอลูมินาร้อยละ 15 และร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดผลึกของแพลทินัมลดลงเป็น 7.3 นาโนเมตร และ 6.7 นาโนเมตร ตามลำดับ และพบขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ลดลงเป็น 4.1 นาโนเมตร ทั้งสองอัตราส่วน ที่ปริมาณของอลูมินาร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดผลึกของแพลทินัมลดลงเป็น 6.3 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ลดลงเป็น 4.0 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มปริมาณของอลูมินาร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดผลึกของแพลทินัมเล็กที่สุด คือ 5.9 นาโนเมตร และไม่พบขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นี้ ไม่สามารถมองเห็นขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของอลูมินาร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของตัวรองรับได้ เกิดจากขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์มีขนาดเล็กมาก กล่าวคือ มีขนาดเล็กกว่า 3 นาโนเมตร จึงไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึก

ได้ จากการศึกษา พบว่า ปริมาณร้อยละของอลูมินาที่เพิ่มขึ้นโดยน้ำหนักของตัวรองรับ ส่งผลให้ขนาดผลึกซีเรียมออกไซด์และขนาดผลึกของโลหะแพลทินัมมีขนาดเล็กลง จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณอลูมินาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ทำให้ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย ซึ่งผลจากการวิเคราะห์สามารถใช้อธิบายประกอบกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างนี้ได้ โดยจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 โดยมีปริมาณของซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอน ร้อยละ 20 : 10 : 70 จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด ซึ่งผลจากเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันให้ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่ใหญ่ที่สุด ดังนั้นการที่พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าน้อย สาเหตุเนื่องจากขนาดผลึกซีเรียมออกไซด์มีขนาดใหญ่ที่สุด ทำให้โลหะแพลทินัมกระจายตัวได้ไม่ดี ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงด้วย นอกจากนั้นแล้ว ผลการวิเคราะห์ กล่าวได้ว่า เมื่อปริมาณของอลูมินาเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดผลึกของแพลทินัมมีขนาดเล็กลง แสดงถึงการกระจายตัวที่ดีขึ้นของแพลทินัมในการเพิ่มปริมาณร้อยละของอลูมินา

จากการศึกษางานวิจัยของสุทธิพันธ์ เจียวใช้เอ็ง และหัตถยา เกตุมะยูร (2554) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 5 มีขนาดผลึกของแพลทินัมเล็กที่สุดเท่ากับ 9.3 นาโนเมตร เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับความสามารถทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีความทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างน้อย เนื่องจากความสามารถในการทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะแปรผันตรงกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแพลทินัม (Sean et al., 2004) ซึ่งจากการศึกษา พบว่า สามารถเพิ่มความสามารถในการทนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยการเปลี่ยนตัวรองรับจากคาร์บอนเป็นสารชนิดอื่นที่มีความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เช่น ซีเรียม (Ce) และอลูมิเนียม (Al) เป็นต้น โดยซีเรียมออกไซด์นั้นมีความคุณสมบัติในการเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ร่วมกับโลหะชนิดอื่น และยังช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะที่ทำหน้าที่เป็นบริเวณเร่งปฏิกิริยาให้ดียิ่งขึ้น (Florian et al., 2008) เราจึงได้ศึกษาผลกระทบของการเติมซีเรียมออกไซด์ต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกของแพลทินัม โดยให้ปริมาณแพลทินัมคงที่ที่ร้อยละ 15 พบว่า เมื่อเติมซีเรียมออกไซด์ลงไป ทำให้การกระจายตัวของแพลทินัมดีขึ้นจริง ซึ่งปริมาณซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 มีขนาดผลึกแพลทินัมเล็กที่สุดเท่ากับ 6.2 นาโนเมตร จากการศึกษาวิจัยของ Lin et al. (2012) ได้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนที่โปรโมทด้วยซีเรียมออกไซด์ที่ทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เพื่อนำไปใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CeO₂/C ที่มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 40 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีขนาดผลึกแพลทินัมเท่ากับ 3.9 นาโนเมตร ขั้วแอโนดสามารถทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี ณ สภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 5 ส่วนในล้านส่วน

จากแนวคิดนี้ถ้าหากต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดสามารถทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เราควรจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ

ซีเรียมออกไซด์อลูมินาคาร์บอน (Pt-CeO₂/Al₂O₃/C) เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ด้วย ดังนั้นเราจึงนำอลูมินามาใช้ ซึ่งจากผลวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์อลูมินาคาร์บอน พบว่า อลูมินาไม่เพียงแต่จะช่วยให้การกระจายตัวของโลหะแพลทินัมดีขึ้น แต่ยังมีโอกาสที่จะไปช่วยเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซั้วแอโนดอีกทางหนึ่งอีกด้วย และจากข้อมูลการทำ insitu surface reaction ด้วยเครื่อง FTIR ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 การดูดซับ CO บน 5%Pt/15%CeO₂/Al₂O₃ เมื่อก๊าซผสมประกอบด้วย 1%CO และ 99%He ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.11 เป็นผลการทดลองจากเครื่อง FTIR ศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/15%CeO₂/Al₂O₃ พบว่ามีพีคปรากฏที่ตำแหน่ง 2062 cm⁻¹ เป็นพีคที่ใหญ่ และชัดเจนมาก แสดงถึงการดูดซับของ CO บน Pt ส่วนพีคที่ 2390-2320 cm⁻¹ เป็นพีคของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ มีลักษณะเป็นเนินสองเนินชิดกัน และที่ wavenumber ประมาณ 1700 cm⁻¹ เป็นพีคแสดงการดูดซับ CO บน CeO₂ ผลการทดลองสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้ โดยก๊าซออกซิเจนมาจากซีเรียมออกไซด์ (ก๊าซผสมในสายป้อนไม่มีออกซิเจน) เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 5 นาที พบว่าพีค CO₂ จะค่อยๆหายไป เนื่องจากไม่มีออกซิเจนใน lattice ของ CeO₂ เหลืออยู่ จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการใช้ซีเรียมออกไซด์ทำให้กำจัด CO ได้

งานในปีที่ ๒ เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทดสอบค่าการดูดซับไฮโดรเจนที่สภาวะต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

1. เวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับสารรีดิวซ์ 2 ชั่วโมงจะให้ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมเล็กที่สุดมีขนาดเท่ากับ 13.6 นาโนเมตร
2. ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 441 มิลลิเมตรต่อครั้งจำนวน 4 ครั้ง เต็มภายในเวลา 1 ชั่วโมง จะให้ขนาดอนุภาคของแพลทินัมเล็กที่สุดโดยมีขนาดเท่ากับ 10.2 นาโนเมตร
3. ศึกษาปริมาณโลหะแพลทินัมร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จะให้ขนาดของโลหะแพลทินัมเท่ากับ 10.5 นาโนเมตรซึ่งเป็นขนาดที่เล็กที่สุด
4. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 80 องศาเซลเซียส ให้ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมเล็กที่สุดคือ 9.5 นาโนเมตร และเมื่อนำสภาวะที่ดีที่สุดของในแต่ละหัวข้อที่ทำการศึกษ จะทำให้ได้ขนาดอนุภาคของโลหะแพลทินัมเท่ากับ 9.3 นาโนเมตร
5. ปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ให้ขนาดผลึกของแพลทินัมเล็กที่สุด คือ 6.2 นาโนเมตร และให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ 218.3 ตารางเมตรต่อกรัม
6. ปริมาณร้อยละของซีเรียมออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น ทำให้ขนาดผลึกของแพลทินัมและซีเรียมออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งส่งผลกระทบต่อให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลง
7. เมื่อปริมาณร้อยละของแพลทินัมเพิ่มขึ้น ส่งผลกระทบต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าลดลง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีปริมาณของซีเรียมออกไซด์ต่อคาร์บอนร้อยละ 20 : 80 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ 219.2 ตารางเมตรต่อกรัม
8. ปริมาณร้อยละของอลูมินา ส่งผลกระทบต่อการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม ซึ่งพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของแพลทินัมร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีสัดส่วนของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ต่ออลูมินาต่อคาร์บอนร้อยละ 20 : 30 : 50 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ให้ขนาดผลึกของแพลทินัมเล็กที่สุด คือ 5.9 นาโนเมตร และให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ 249.3 ตารางเมตรต่อกรัม
9. การใช้ซีเรียลลูมินาบน conductive carbon เป็นตัวรองรับส่งผลให้แพลทินัมเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้นมาก และการใช้ซีเรียลเป็นตัวรองรับสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์

ออกซิเดชันได้ โดยใช้ ออกซิเจนจาก lattice ของซีเรีย และการ refill ออกซิเจนลงใน lattice ของซีเรีย สามารถเกิดขึ้นผ่าน hydroxyl group ที่เกิดจากความชื้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นจากคุณสมบัติกักเก็บออกซิเจนของซีเรียนั่นเอง

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
แบบรายงานโครงการวิจัย งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๘ (Research Project)

1) ชื่อโครงการวิจัย

การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์เพื่อใช้กับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Synthesis Pt over metal oxide supported on electrically-conductive carbon supports and activity for PEM fuel cells

2) รายชื่อคณะผู้วิจัยพร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัด หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และE-mail

นางเอกรัตน์ วงษ์แก้ว (หัวหน้าโครงการ)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา

บางแสน ชลบุรี 20131

โทร 038-102222 ต่อ 3358 กด 13

โทรสาร 038-102222 ต่อ 3350

3) ได้รับอนุมัติจัดสรรงบประมาณประจำปี ๒๕๕๘ จำนวนเงิน ๖๙๐,๐๐๐ บาท (หกแสนเก้าหมื่นบาทถ้วน)

4) เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ๑ ตุลาคม ๒๕๕๗ ถึง ๓๐ กันยายน ๒๕๕๘

บรรณานุกรม

- กฤษยาพร ทินกร. (2547). ผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อการขจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิทยาศาสตร์ (เคมีเทคนิค), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ซ์ชวัลย์ สุขมัน และชนาธิป สามารถ. (2550). กระบวนการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี), มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ.
- นพพล สัมมาประสิทธิ์. (2542). บทบาทของซีเรีย (ตัวสนับสนุน) ในปฏิกิริยารีดิวซ์ของก๊าซมีเทนโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al_2O_3 . วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี), มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- นพรัตน์ ศรีหรั่ง. (2550). การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุทธินันท์ เจียวไช่เอ็ง และหทัยยา เกตุมະຍູຣ. (2554). การศึกษาวิธีการเตรียมแพลทินัมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- Beard K.D., Schaal M.T., Van Zee J.W. and Monnier J.R. (2007). Preparation of highly dispersed PEM fuel cell catalysts using electroless deposition method. Applied Catalysis B: Environmental. Volume 72. Issues 3-4. Pages 262-271.
- Beard K.D., Van Zee J.W. and Monnier J.R. (2009). Preparation of carbon-supported Pt-Pd electrocatalysts with improved physical properties using electroless deposition methods. Applied Catalysis B: Environmental. Volume 88. Issues 1-2. Pages 185-193.
- Chu H.S., Wang C.P., Liao W.C., Yan W.M. (2006). Transient behavior of CO poisoning of the anode catalyst layer of a PEM fuel cell. Journal of Power Sources. Vol. 159, pp. 1071 - 1077.

- Florian, H., Venvik, H., Ronning, M., Walmsley, J. & Holmen, A. (2008). Preparation and characterization of nanocrystalline, high-surface area Cu Ce Zr mixed oxide catalysts from homogeneous coprecipitation. *Chemical Engineering Journal*, 137, 686-702.
- Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B. & Wagner, F.T. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 9-35.
- Ghenciu, A.F. (2002). Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 389-399.
- Gu, D.M., Chu, Y.Y., Wang, Z.B., Jiang, Z.Z., Yin, G.P. & Liu, Y. (2011). Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 9-18.
- Holmgren, A. & Andersson, B. (1998). Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 178, 14-25.
- Ioroi, T., Akita, T., Yamazaki, S.I., Siroma, Z., Fujiwara, N. & Yasuda, K. (2006). Comparative study of carbon-supported Pt/Mo-oxide and PtRu for use as CO-tolerant anode catalysts. *Electrochimica Acta*, 52, 491-498.
- Ioroi, T., Kitazawa, N., Yasuda, K., Yamamoto, Y. & Takenaka, H. (2000). Iridium oxide/platinum electrocatalysts for utilized regenerative polymer electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 2018-2022.
- Jung, C.R., Han, J., Nam, S.W., Lim, T.H., Hong, S.A. & Lee, H.I. (2004). Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature. *Catalysis Today*, 93-95, 183-190.
- Kugai, J., Moriya, T., Seino, S., Nakagawa, T., Ohkubo, Y., Nitani, H. & Yamamoto, T.A. (2013). Comparison of structure and catalytic performance of Pt-Co and Pt-Cu bimetallic catalysts supported on Al₂O₃ and CeO₂ synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation. *International journal of hydrogen energy*, 38, 4456-4465.

- Lin, R., Cao, C., Zhang, H., Huang, H. & Ma, J. (2012). Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4648-4656.
- Litster, S. & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130, 61-76.
- Maillard, F., Bonnefont, A., Chatenet, M., Guetaz, L., Doisneau, C.B. & Roussel, H. (2007). Effect of the structure of Pt-Ru/C particles on CO_{ad} monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics. *Electrochimica Acta*, 53, 811-822.
- Massong, H., Wang, H.S., Samjeske, G. & Baltruschat, H. (2000). The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO. *Electrochimica Acta*, 46, 701-707.
- Santos, A.C.S.F., Damyanova, S., Teixeira, G.N.R. & Mattos, L.V. (2005). The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, 290, 123-132.
- Schmidt, T.J., Jusys, Z., Gasteiger, H.A., Behm, R.J., Endruschat, U. & Boennemann, H. (2001). On the CO tolerance of novel colloidal PdAu/carbon electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 501(1-2), 132-140.
- Scibioh, M.A., Kim, S.-K., Cho, E.A., Lim, T.-H., Hong, S.-A. & Ha, H.Y. (2008). Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 773-782.
- Sean, C. H., Subramanian, V., Glenn, T. & Rambabu, B. (2004). Influence of metal-support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions. *Solid State Ionics*, 175, 809-813.
- Sedmak, G., Hocevar, S. & Levec, L. (2003). Kinetic of Selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} Catalyst. *Journal of Catalysis*, 213, 135-150.
- Seok, K. & Soo-Jin P. (2007). Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum nanoclusters. *Electrochimica Acta*, 52, 3013-3021.

- Shim, J., Lee, C.R., Lee, H.K., Lee, J.S. & Cairns, E.J. (2001). Electrochemical characteristics of Pt-WO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 102, 172-177.
- Tian, J.H., Wang, F.B., Shan, ZH.Q., Wang, R.J. & Zhang, J.Y. (2004). Effect of preparation conditions of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 461-467.
- Wang, W., Liu, P., Zhang, M., Hu, J. & Xing F. (2012). The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement. *Journal of Composite Materials*, 2, 104-112.
- Wee, J.H. & Lee, K.Y. (2006). Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 157, 128-135.
- Xu Y. & Lin X. (2007). Selectively attaching Pt-nano-clusters to the open ends and defect sites on carbon nanotubes for electrochemical catalyst. *Electrochimica Acta*, 52, 5140-5149.
- Yong-Hun, C., Hyun-Seo, P., Yoon-Hwan, C., Dae-Sik, J., Hee-Young, P. & Yung-Eun, S. (2007). Effect of platinum amount in carbon supports platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 172, 89-93.
- Yuxia, B., Wu, J., Qiu, X., Xi, J., Wang, J., Li, J., Zhu, W. & Chen, L. (2007). Electrochemical characterization of Pt-CeO₂/C and Pt-Ce_xZr_{1-x}O₂/C catalysts for ethanol electro-oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 144-149.
- Zamel, N. & Li, X. (2008). Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1335-1344.