

**การปรับประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนโลหะคู่
แพลเลเดียมเปลือกหุ้มโลหะเงินแกนกลาง (Ag@Pd) สำหรับการสลายตัวของกรดฟอร์มิก**
**Tunable Catalytic Activity of Ag-core and Pd-shell Bimetallic Nanoparticles (Ag@Pd)
for Formic Acid Decomposition**

มานิตย์ แก้วพิมพา, ชาลาธาร แสงเรืองฤทธิ์ และ การะเกด เทศศรี*

Manit Kaewpimpa, Chalathan Saengruengrit and Karaked Tedsree*

ห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อออกแบบและควบคุมการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะคู่ที่มีโลหะแพลเลเดียมเป็นเปลือกหุ้มและอนุภาคโลหะเงินรูปแผ่นเป็นแกนกลาง เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพสูงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องจากปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิก การสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเป็นการควบคุมการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะเงินรูปแผ่นโดยใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวรีดิวซ์และพอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นสารช่วยเสถียร ขั้นต่อมาเป็นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแพลเลเดียมไฮดรอกไซด์และการควบคุมการเกาะของแพลเลเดียมอะตอมบนพื้นผิวของโลหะเงิน ตรวจสอบคุณสมบัติของอนุภาคนาโนที่เตรียมได้โดยการวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างโดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวจากเซอร์เฟจพลาสมอน เรโซแนนซ์ สเปกตรัมโดยเทคนิคคิววี-วีลเบิล สเปกโทรสโกปี และศึกษาการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวโดยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี ผลการศึกษาสามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโนที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นชนิดเปลือกหุ้มแกนกลาง (โลหะเงิน@แพลเลเดียม) และผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีประสิทธิภาพสูงต่อปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิก สามารถผลิตแก๊สรวม (ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์) ที่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) เท่ากับ 6.25 ลิตร ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่เวลา 1 ชั่วโมง โดยสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแพลเลเดียมถึง 2.5 เท่า เนื่องจากผลการทำงานร่วมกันของโลหะสองชนิด ซึ่งสามารถอธิบายโดยสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติเชิงโครงสร้าง

คำสำคัญ : อนุภาคนาโนโลหะคู่ / การสลายตัวของกรดฟอร์มิก / ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนเปลือกหุ้มแกนกลาง

Abstract

The aim of this work is to design and control synthesis of silver-core and palladium-shell bimetallic nanoplates as high performance catalysts for hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature. The preparation method was divided into 2 steps. The first step was shape-controlled synthesis of silver nanoplates using dimethylformamide as reducing agent and polyvinylpyrrolidone as stabilizer. Subsequently palladium ions were reduced to atoms and deposited on the surface of silver nanoplates. Particle size and shape of the obtained particles were characterized by Transmission Electron Microscopy. UV-Visible Spectroscopy of surface plasmon resonance and FT-IR Spectroscopy of CO adsorption were used to investigate surface structure of the prepared bimetallic particles. The results from combination of techniques can be used to confirm the core-shell structure. The prepared core-shell catalyst (Ag@Pd) showed high catalytic activity for formic acid decomposition. The total gas volume (H_2 and CO_2) produced at $30^\circ C$ was 6.25 L/g_{cat}/h which 2.5 times higher than monometallic palladium catalyst. The catalytic performance of the core-shell catalysts may results from synergistic effect of two metals which can be explained in terms of electronic and geometric property.

Keywords : Bimetallic nanoparticles / Formic acid decomposition / core-shell nanocatalysts

*Corresponding author. E-mail : karaked@buu.ac.th

วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ฉบับพิเศษ การประชุมวิชาการระดับชาติ วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 6 วันที่ 20 – 21 มีนาคม พ.ศ. 2557

1. บทนำ

อนุภาคนาโนโลหะคู่ (Bimetallic nanoparticles) กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างสูง เนื่องจากมีสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางเคมีที่แตกต่างจากโลหะเดี่ยว ซึ่งเป็นผลเนื่องจากขนาด (size effect) และการทำงานร่วมกันของโลหะสองชนิด (synergistic effect) สมบัติของอนุภาคนาโนโลหะคู่สามารถปรับเปลี่ยนโดยการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบและโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอม ทำให้เกิดอนุภาคนาโนโลหะคู่ชนิดต่างๆ เช่น โลหะผสม (alloy) และเปลือกหุ้มแกนกลาง (core-shell) การควบคุมโครงสร้างสามารถทำได้โดยการเลือกวัสดุที่ใช้เป็นสารตั้งต้น สารช่วยเสถียร และวิธีที่ใช้ในการเตรียมอย่างเหมาะสม โดยทั่วไปอนุภาคนาโนโลหะคู่สามารถเตรียมได้ 2 วิธี คือ การรีดักชันแบบต่อเนื่อง (simultaneous หรือ co-reduction) และการรีดักชันทีละขั้นตอน (successive หรือ two-stepped reduction) (Toshima *et al.* 1998)

สมบัติที่โดดเด่นของอนุภาคนาโนคือ มีอัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูง จึงมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี การเร่งปฏิกิริยาบริเวณพื้นผิววนนอกจากจะขึ้นอยู่กับปริมาณอะตอมที่พื้นผิว ชนิดของพื้นผิวก็มีส่วนสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Semagina และ Kiwi-Misker, 2009) เนื่องจากอนุภาคนาโนมีสมบัติขึ้นกับขนาดและรูปร่าง การออกแบบรูปร่างและโครงสร้างที่ต่างกันไป เช่น ทรงกลม (nanosphere) ลูกบาศก์ (nanocube) แท่ง (nanorod) หรือแผ่น (nanoplate) ซึ่งมีการจัดเรียงอะตอมที่ผิวหน้าต่างกัน เช่น รูปทรงกลมประกอบด้วยระนาบ (111) และ (100) รูปแผ่นและรูปลูกบาศก์ประกอบด้วยระนาบหลักชนิด (111) และ (100) ตามลำดับ จึงทำให้มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันไป

อนุภาคนาโนโลหะ (metal nanoparticles) สามารถเตรียมได้โดยวิธีต่างๆ ทั้งทางกายภาพและทางเคมี การรีดักชันทางเคมีเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับว่าสามารถควบคุมขนาด รูปร่าง และสมบัติเชิงแสงของอนุภาคนาโนโลหะได้ดี การสังเคราะห์โดยทั่วไปใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เอทิลีนไกลคอล เป็นตัวทำละลายและตัวรีดิวซ์ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสามารถปรับเปลี่ยนได้ช่วงกว้างขึ้นอยู่กับจุดเดือดของตัวทำละลาย (Kim *et al.*, 2006) การควบคุมรูปร่างสามารถทำได้โดยการควบคุมทางจลนศาสตร์หรือโดยการเติมสารช่วยเสถียร ซึ่งนอกจากจะทำหน้าที่เป็นสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคยังทำหน้าที่กำหนดรูปร่างของอนุภาคนาโนโดยการเลือกดูดซับที่ด้านใดด้านหนึ่ง ทำให้การเติบโตของผลึกด้านนั้นถูกจำกัด (Washio *et al.*, 2006)

โลหะแพลเลเดียม ได้รับการยอมรับว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิก (formic acid decomposition) (Ha *et al.*, 2006) โดยช่วยลดผลกระทบจากความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับคาร์บอนออกไซด์ (CO poison) บนพื้นผิว เมื่อเทียบกับการใช้โลหะแพลทินัม (Liu *et al.*, 2006) อย่างไรก็ตามการปรับปรุงประสิทธิภาพของแพลเลเดียมให้ดียิ่งขึ้น สามารถทำได้โดยการออกแบบให้อยู่ในรูปโลหะเปลือกหุ้มแกนกลาง Tedsree *et al.*, (2010) รายงานการเตรียมอนุภาคนาโนเปลือกหุ้มแกนกลาง ที่มีอนุภาคนาโนโลหะเงินรูปทรงกลมเป็นแกนกลางและโลหะแพลเลเดียมเป็นเปลือกหุ้ม (Ag@Pd) พบว่าโลหะเงินที่บริเวณรอยต่อส่งผลต่อสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางเคมีของโลหะแพลเลเดียมในชั้นเปลือก การปรับเปลี่ยนอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างโลหะเงินต่อแพลเลเดียม ทำให้ได้ชั้นบางๆของแพลเลเดียมปกคลุมบนพื้นผิว ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงต่อปฏิกิริยาการย่อยสลายกรดฟอร์มิกที่อุณหภูมิห้อง

งานวิจัยนี้สนใจสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะคู่รูปแผ่น ที่มีอนุภาคนาโนโลหะเงินเป็นแกนกลาง และโลหะแพลเลเดียมเป็นเปลือกหุ้ม และทดสอบประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิกที่อุณหภูมิห้อง ศึกษาองค์ประกอบพื้นผิวโดยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี และศึกษาอัตราส่วนแพลเลเดียมต่อซิลเวอร์ที่ส่งผลให้เกิดประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์รูปทรงกลม

ตามรายงานของ (Silvert *et al.*, 1996) โดยมีการปรับเปลี่ยนบางส่วน ซึ่ง AgNO_3 0.0340 กรัม และพอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) 0.24 กรัม ใส่ขวดกั้นกลมสามคอ ขนาด 150 มิลลิลิตร ละลายในเอทิลีนไกลคอล ปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ได้สารแขวนลอยสีเหลือง

2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์รูปแผ่น

ซึ่ง AgNO_3 0.2560 กรัม และ PVP 0.45 กรัม ใส่ขวดกั้นกลมสามคอขนาด 150 มิลลิลิตร ละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ปริมาตร 20.0 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้สารแขวนลอยสีแดง

2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะแพลเลเดียม

ตามรายงาน (Tedsree *et al.*, 2010) โดยมีการปรับเปลี่ยนบางส่วน ซึ่ง $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0.0560 กรัม และ PVP 0.12 กรัม ละลายในเอทิลีนไกลคอล ปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตกตะกอนอนุภาคนาโนคอลลอยด์ที่เตรียมได้โดยการเติมอะซิโตน และการหมุนเหวี่ยง

2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียม ($\text{Ag}@\text{Pd}$ nanoparticles)

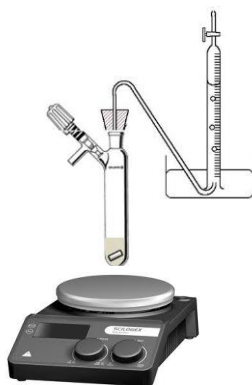
สังเคราะห์ตามรายงาน (Tedsree *et al.*, 2010) โดยมีการปรับเปลี่ยนบางส่วน ซึ่ง $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0.0250 กรัม และ PVP 0.12 กรัม ละลายในเอทิลีนไกลคอล 30.0 มิลลิลิตร คนให้เป็นเนื้อเดียวกัน และนำไปผสมกับสารละลายคอลลอยด์โลหะเงินรูปทรงกลมและรูปแผ่นที่เตรียมได้ในข้อ 2.1 และ 2.2 ตามอัตราส่วนจำนวนโมลของโลหะเงินต่อแพลเลเดียมที่ต้องการ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตกตะกอนอนุภาคนาโนคอลลอยด์ที่เตรียมได้โดยการเติมอะซิโตนและการหมุนเหวี่ยงศึกษาอัตราส่วนจำนวนโมลของโลหะเงินต่อแพลเลเดียมที่อัตราส่วน : 1:1, 1:2 และ 2:1

2.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์

วิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาคนาโนโลหะคู่ที่เตรียมได้โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน บริษัท Philips รุ่น TECNAI 20 วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคนาโนโลหะคู่ที่เตรียมได้จากสเปกตรัมพลาสมอน เรโซแนนซ์ โดยใช้ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี บริษัท Agilent รุ่น 8453 และเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยใช้เครื่อง Nicolet 6700 FT-IR spectrometer

2.6 การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิก

จัดอุปกรณ์การทดสอบดังรูปที่ 1 โดยเตรียมขวดแก้วรูปทรงกระบอกขนาด 50 มิลลิลิตร ทำให้อยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ปิดด้วยจุกยาง เติมสารแขวนลอยของตัวเร่งปฏิกิริยา (จำนวนโมลตามที่ต้องการศึกษา) ในน้ำปริมาตร 5.0 มิลลิลิตรโดยใช้เข็มฉีดยา คนให้กระจายตัว ใช้เข็มฉีดยาและสายยางขนาดเล็กต่อเชื่อมไปยังบิวเรตที่คว่ำในบีกเกอร์บรรจุน้ำ และดูค่าน้ำขึ้นไปยังขีดวัดปริมาตรที่ต้องการเติมกรดฟอร์มิกเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร ลงในขวดปฏิกิริยาโดยใช้เข็มฉีดยา อ่านค่าปริมาตรแก๊สที่เกิดขึ้นจากการแทนที่น้ำในเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 1 แบบจำลองการวัดปริมาตรแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิกโดยวิธีการแทนที่น้ำ

3. ผลการทดลองและอภิปราย

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียม (Ag@Pd nanoparticles)

อนุภาคนาโนโลหะเงินรูปทรงกลมและรูปแผ่นได้ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีการรีดิวซ์ทางเคมี โดยใช้เกลือซิลเวอร์ไนเตรทเป็นสารตั้งต้นของโลหะเงิน ใช้เอทิลีนไกลคอลและไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวรีดิวซ์และตัวทำละลายสำหรับการเตรียมอนุภาคนาโนซิลเวอร์รูปทรงกลมและรูปแผ่นตามลำดับ และใช้พอลิเมอร์ PVP เป็นสารป้องกันการรวมตัวและช่วยในการควบคุมรูปร่างของอนุภาค สารแขวนลอยอนุภาคนาโนโลหะเงินรูปทรงกลมมีสีเหลือง ในขณะที่รูปแผ่นมีสีแดง

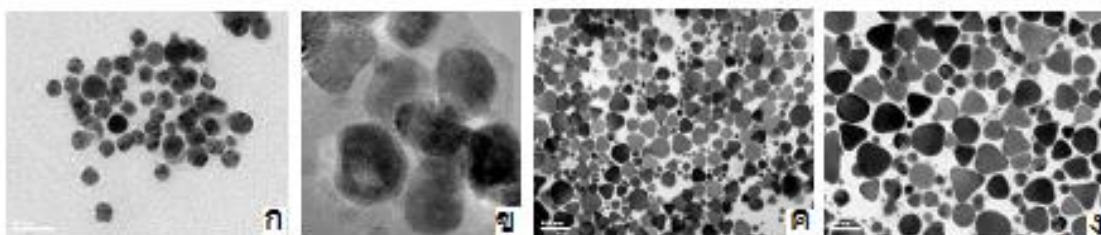
อนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียม ได้เตรียมผ่าน 2 ขั้นตอน โดยการผสมสารแขวนลอยของอนุภาคนาโนโลหะเงินที่เตรียมได้กับสารละลายแพลเลเดียมไนเตรทในเอทิลีนไกลคอล เมื่อแพลเลเดียมไอออนถูกรีดิวซ์เป็นอะตอมของโลหะแพลเลเดียมจะเกิดแรงกระทำกับพื้นผิวของอนุภาคนาโนโลหะเงินทำให้ได้ชั้นเปลือกหุ้ม อย่างไรก็ตามการเกิดแรงกระทำที่พื้นผิวขึ้นอยู่กับความแตกต่างค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์รีดักชันของไอออนทั้งสอง ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์รีดักชันของไอออนของเงินและแพลเลเดียมซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 1 และ 2



เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์รีดักชันของไอออนทั้งสองไม่แตกต่างกันมาก การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะเงินแกนกลางก่อน เอทิลีนไกลคอลสามารถรีดิวซ์แพลเลเดียมไอออนโดยไม่ทำให้ซิลเวอร์อะตอมที่แกนกลางเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและหลุดออกจากพื้นผิว เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวรีดิวซ์ พบสารละลายสีเหลืองหลังการแยกโดยการหมุนเหวี่ยง แสดงว่าระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแพลเลเดียมไอออนในขณะเดียวกันก็ทำให้อะตอมของเงินถูกออกซิไดซ์เป็นไอออน และไอออนนี้ถูกรีดิวซ์ต่อเป็นอนุภาคนาโนซิลเวอร์รูปทรงกลม (สีเหลือง) เหตุผลอาจเนื่องมาจากความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ของตัวรีดิวซ์ทั้งสอง ไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงกว่าสามารถส่งผลให้แพลเลเดียมไอออนเกิดรีดักชันได้ดี ในขณะที่เดียวกันก็ทำให้ซิลเวอร์อะตอมถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า นอกจากนี้การใช้ขุ่นหมึกในการรีดักชันสูงทำให้มีโอกาสเกิดเป็นอนุภาคนาโนแพลเลเดียมอิสระสูงขึ้น จากการศึกษาพบว่าขุ่นหมึกที่เหมาะสมคือระหว่าง 80-90 องศาเซลเซียส

3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์

ผลการวิเคราะห์ ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาคนาโนที่เตรียมได้ โดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ภาพถ่าย TEM ก) อนุภาคนาโนโลหะเงินรูปทรงกลม (ขนาดอนุภาค 25.4 ± 2.3 นาโนเมตร) ข) อนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมรูปทรงกลม อัตราส่วน 1:1 (ขนาดอนุภาค 27.3 ± 2.1 นาโนเมตร) ค) อนุภาคนาโนโลหะเงินรูปแผ่น (ขนาดอนุภาค 38.6 ± 7.2 นาโนเมตร) ง) อนุภาคนาโนโลหะเงิน @แพลเลเดียมรูปแผ่นอัตราส่วน 1:1 (ขนาดอนุภาค 41.2 ± 8.3 นาโนเมตร)

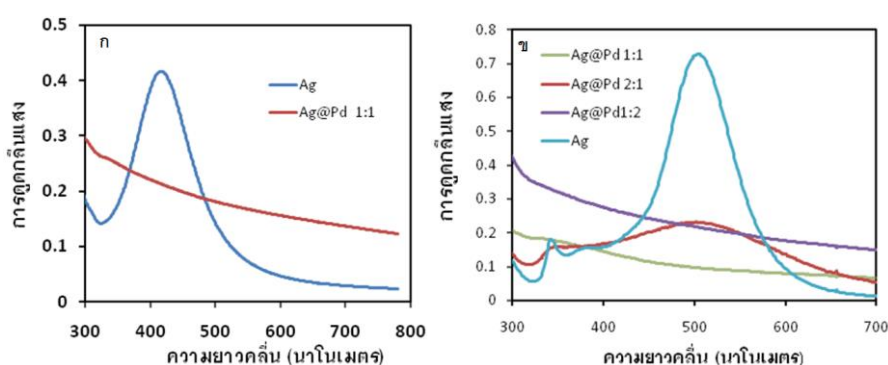
จากรูปที่ 2 (รูป ก และ ข) จะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนโลหะเงินรูปทรงกลมและอนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมที่เตรียมได้มีการกระจายตัวของอนุภาคสูง และมีกระจายตัวของขนาดที่แคบ ในขณะที่ รูป ค และ ง อนุภาคนาโนที่เตรียมได้มีการกระจายตัวที่ดี

ประกอบด้วยรูปแบบต่างๆผสมกัน เช่น สามเหลี่ยม (triangle plate) หกเหลี่ยม (hexagonal plate) และแผ่นกลม (disc) นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนโลหะคู่ที่เตรียมได้มีลักษณะพื้นฐานคล้ายกับอนุภาคนาโนโลหะเงินที่เป็นแกนกลาง โดยพบอนุภาคขนาดเล็กของโลหะแพลเลเดียมอิสระปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย แสดงว่าอะตอมแพลเลเดียมส่วนมากมาเกิดแรงกระทำที่พื้นผิวอนุภาคนาโนโลหะเงินแกนกลาง และเกิดเป็นอนุภาคนาโนโลหะคู่เงิน@แพลเลเดียมมากกว่าการเกิดเป็นอนุภาคนาโนแพลเลเดียมอิสระ อย่างไรก็ตามเนื่องจากเลขอะตอมของโลหะเงินและแพลเลเดียมใกล้เคียงกันมาก จึงทำให้ภาพถ่ายไม่สามารถแสดงความแตกต่างเชิงแสงระหว่างสองโลหะได้

3.3 สมบัติเชิงแสงและการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิว

3.3.1 เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี

ข้อมูลสำคัญที่ใช้อธิบายโครงสร้างของอนุภาคนาโนโลหะคู่คือการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งและความเข้มของพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Wang *et al.*, 2007) การทดลองนี้ศึกษาพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนโลหะเงิน และอนุภาคนาโนโลหะคู่เงิน@แพลเลเดียมที่เตรียมได้ ที่อัตราส่วนเงินต่อแพลเลเดียมต่างๆ พลาสมอนเรโซแนนซ์สเปกตรัมแสดงในรูปที่ 3

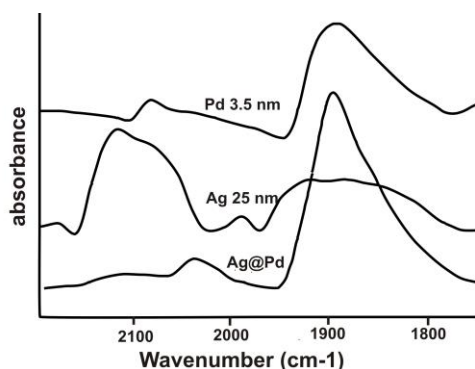


รูปที่ 3 พลาสมอนเรโซแนนซ์สเปกตรัม ก) อนุภาคนาโนโลหะเงินรูปทรงกลม และอนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมรูปทรงกลม อัตราส่วน 1:1 ข) อนุภาคนาโนโลหะรูปแผ่น และอนุภาคนาโนโลหะคู่เงิน@แพลเลเดียมรูปแผ่น ที่อัตราส่วนจำนวนโมลเงินต่อแพลเลเดียมต่างๆ กัน

จากกราฟในรูปที่ 3ก และ 3ข พลาสมอนเรโซแนนซ์สเปกตรัมของอนุภาคนาโนโลหะเงินรูปทรงกลมพบที่ความยาวคลื่นประมาณ 420 นาโนเมตร ในขณะที่รูปแผ่นพบที่ความยาวคลื่นประมาณ 500 นาโนเมตร ในขณะที่อนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมรูปทรงกลมและรูปแผ่น ไม่พบพลาสมอนเรโซแนนซ์เมื่ออัตราส่วนซิลเวอร์ต่อแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนดังกล่าวมีปริมาณแพลเลเดียมอะตอมเพียงพอที่จะปกคลุมพื้นผิวของดลหะเงินแกนกลางได้ทั้งหมด อย่างไรก็ตามข้อมูลจากพลาสมอนเรโซแนนซ์ไม่สามารถระบุอนุภาคนาโนโลหะคู่ที่ได้เป็นชนิดโลหะผสมหรือเปลือกหุ้มแกนกลาง เนื่องจากกรณีโลหะผสมที่มีอะตอมของโลหะเงินกระจายเป็นอะตอมเดี่ยวทั่วไปบนพื้นผิว ไม่แสดงพลาสมอนเรโซแนนซ์สเปกตรัมเช่นกัน อย่างไรก็ตามการระบุลักษณะพื้นผิวอย่างละเอียดสามารถใช้เทคนิคการดูดซับของแก๊ส CO บนพื้นผิวมาประกอบการอธิบาย

3.3.2 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สามารถศึกษาพื้นผิวของอนุภาคนาโน โดยพิจารณาจากการดูดซับของโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) บนพื้นผิว เนื่องจาก CO ดูดซับบนพื้นผิวของโลหะได้ง่ายและมีความถี่การสั่นของแต่ละชนิดของการดูดซับจำเพาะ เช่น แบบเส้นตรง (linear) และแบบสะพาน (bridging) อยู่ในช่วง $2000-2100\text{ cm}^{-1}$ และ $1800-1950\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ ค่าความถี่การสั่นสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามชนิดของโลหะและขนาดอนุภาค (Bradley *et al.*, 1991) จึงสามารถนำสเปกตรัมการสั่นมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบของอะตอมที่พื้นผิวได้ สเปกตรัมการสั่นของ CO ที่ดูดซับบนอนุภาคนาโนโลหะเงิน แพลเลเดียม และอนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมที่เตรียมได้แสดง ดังรูปที่ 4

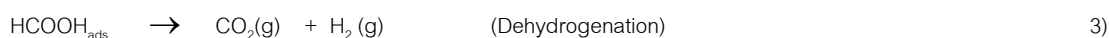


รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ CO ดูดซับบนอนุภาคนาโนโลหะ แพลเลเดียม และโลหะเงิน@แพลลาเดียม อัตราส่วนโดยโมล 1:1

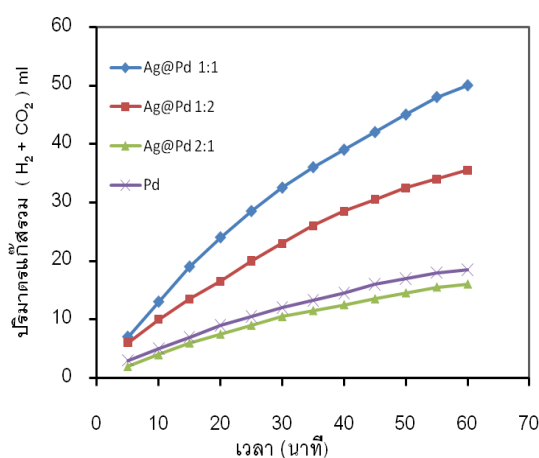
จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าโมเลกุล CO ส่วนมากดูดซับบนพื้นผิวอนุภาคนาโนโลหะแพลลาเดียมในรูปแบบการสั่นแบบสะพาน ซึ่งมีความถี่การสั่นในช่วง $1800-1950\text{ cm}^{-1}$ ในขณะที่อนุภาคนาโนโลหะเงินพบส่วนมากพบการดูดซับที่มีความถี่ของการสั่นแบบเส้นตรง ในช่วง $2050-2150\text{ cm}^{-1}$ จากสเปกตรัมการดูดซับ CO บนตัวอย่างอนุภาคนาโนโลหะเงิน/แพลลาเดียมที่เตรียมได้ จะเห็นได้ว่าเฉพาะสเปกตรัมการดูดซับของ CO บนพื้นผิวของโลหะแพลเลเดียมที่ถูกตรวจวัด แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของโลหะเงินได้ถูกปกคลุมด้วยชั้นของแพลเลเดียมอะตอมจนเต็ม โดยเกิดเป็นอนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมเปลือกหุ้มโลหะเงินแกนกลาง (โลหะเงิน@แพลลาเดียม)

3.4 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิก

ปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิกบนพื้นผิว เกิดผ่าน 2 วิธีทาง คือการขจัดไฮโดรเจน (dehydrogenation) และการขจัดน้ำ (dehydration) ซึ่งสามารถสรุปได้ตามสมการที่ 3 และ 4 (Choi, *et al.*, 2006)



จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาการขจัดน้ำตามสมการที่ 4 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งสามารถดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงควรออกแบบควบคุมโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาการสลายตัวเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนตามสมการที่ 3 ดังนั้นอนุภาคนาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมรูปแบบนี้ได้ถูกเตรียมขึ้นโดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนจำนวนโมลโลหะเงินต่อแพลลาเดียมต่างๆ เพื่อทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิกที่อุณหภูมิห้องและวัดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นโดยวิธีการแทนที่ด้วยน้ำ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ปริมาตรแก๊สรวม (H_2 และ CO_2) จากปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิคที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนโลหะเงิน@แพลเลเดียมรูปแผ่น (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 0.008 กรัม)

ปฏิกิริยาการย่อยสลายกรดฟอร์มิคที่อุณหภูมิห้อง หากเกิดผ่านกระบวนการขจัดน้ำจะเกิด CO และดูดซับที่พื้นผิว ทำให้ปฏิกิริยาหยุดลง แต่จากผลการทดลองดังกราฟในรูปที่ 5 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยายังคงมีแนวโน้มเกิดอย่างต่อเนื่อง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน อาจเนื่องมาจากกรดฟอร์มิคมีแนวโน้มเกิดการดูดซับที่พื้นผิวของโลหะแพลเลเดียมแบบสะพาน ซึ่งการดูดซับแบบสะพานทำให้การสลายตัวเกิดผ่านปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน ในขณะที่การดูดซับแบบเส้นตรงการสลายตัวบนพื้นผิวมีแนวโน้มเกิดผ่านปฏิกิริยาการขจัดน้ำ นอกจากนี้จากกราฟในรูปที่ 5 ปริมาตรแก๊สรวม (ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์) ที่เกิดจากปฏิกิริยาการย่อยสลายกรดฟอร์มิคมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนจำนวนโมลโลหะเงินต่อแพลเลเดียมเท่ากับ 1:1 ซึ่งที่อัตราส่วนนี้ผลการวิเคราะห์พื้นผิวพบว่ามีแพลเลเดียมปกคลุมเต็มชั้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของปริมาณแพลเลเดียมสูงขึ้น อาจส่งผลให้ความหนาของชั้นเปลือกมากขึ้น (อัตราส่วน 1:2) จึงทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของแพลเลเดียมอะตอมลดลง โดยอาจเนื่องมาจากแรงกระทำบริเวณรอยต่อระหว่างอะตอมทั้งสองชนิดไม่สามารถส่งผลมายังอะตอมของแพลเลเดียมที่พื้นผิวได้ ในขณะที่เมื่ออัตราส่วนจำนวนโมลของโลหะเงินต่อแพลเลเดียมเท่ากับ 2:1 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ ซึ่งอาจเนื่องมาจากปริมาณแพลเลเดียมอะตอมไม่เพียงพอที่จะปกคลุมพื้นผิวอนุภาคโลหะเงินแกนกลางได้ทั่ว ทำให้มีอะตอมของโลหะเงินบางส่วนบนพื้นผิว และโลหะเงินไม่มีผลในการเร่งปฏิกิริยา ประสิทธิภาพจึงต่ำ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าความสามารถในการย่อยสลายกรดฟอร์มิคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเปลือกหุ้มแกนกลาง สัมพันธ์กับโครงสร้างและความหนาของชั้นเปลือก ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยมวล (mass activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเปลือกหุ้มแกนกลางต่างๆ ต่อการสลายตัวของกรดฟอร์มิคที่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาตรแก๊ส ($CO+H_2$) จากปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิค ($L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)
Ag	0
Pd (3.5±0.3 nm)	2.31
Ag triangle plate @ Pd	
1:1	6.25
1:2	4.43
2:1	2.00
Ag sphere @ Pd (1:1)	5.56

นอกจากความหนาของชั้นแพลเลเดียมเปลือกหุ้มมีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาแล้ว รูปร่างของโลหะเงินแกนกลาง พบว่ามีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลเลเดียมเช่นกัน (Widoniak et al., 2005) จากผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนโลหะคู่ที่มีโลหะเงินแกนกลางรูปแผ่นมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดฟอร์มิคสูงกว่ารูปทรงกลม และสูงกว่าโลหะแพลเลเดียมเดี่ยวๆ โดยสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์รวม 6.25 ลิตร ในเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของโลหะคู่เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะเดี่ยว พบว่าขึ้นอยู่กับสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (electronic properties) โดยเกิดจากอะตอมของโลหะเงินที่บริเวณรอยต่อถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับแพลเลเดียมซึ่งมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีสูงกว่า (Grob et al., 2006) ทำให้เกิดพื้นผิวที่มีพลังงานเหมาะสมต่อการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยา ส่วนกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน@แพลเลเดียมรูปแผ่นมีประสิทธิภาพสูงกว่ารูปทรงกลมนั้น อาจเนื่องจากรูปแผ่นมีปริมาณอัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูงกว่ารูปทรงกลม ทำให้มีบริเวณเร่งปฏิกิริยามากกว่า นอกจากนี้ยังเป็นผลเนื่องจากสมบัติเชิงโครงสร้าง (geometric properties) โดยชนิดของระนาบผลึกพื้นผิวของอนุภาคแกนกลางแตกต่างกัน อาจส่งผลกระทบต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของอะตอมแพลเลเดียมที่พื้นผิว เนื่องจากขนาดอะตอมที่ต่างกันบริเวณรอยต่อระหว่างสองโลหะ (strain effect) มีผลต่อค่าพลังงานพื้นผิว ความสามารถในการดูดซับ และอัตราเกิดปฏิกิริยา (Grob et al., 2006) อย่างไรก็ตามในเชิงปฏิบัติเป็นการยากที่จะพิสูจน์ว่าปัจจัยใดบ้างที่เกี่ยวข้อง การคำนวณทางเคมีจะสามารถช่วยอธิบายได้ นอกจากนี้ความสามารถในการ

เกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขนาดของโลหะแกนกลาง Tedsree *et al.* (2010) รายงานการใช้อนุภาคนาโนโลหะเงิน @แพลเลเดียม รูปทรงกลมขนาด 8.5 ± 0.5 นาโนเมตร พบว่าได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน 3.65 ลิตร สูงกว่าที่ได้การทดลองนี้ซึ่งใช้อนุภาคแกนกลางโลหะเงินขนาด 25.4 ± 2.3 นาโนเมตร

4. บทสรุป

การปรับปรุงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลเลเดียมโดยการออกแบบให้อยู่ในรูปเปลือกหุ้มแกนกลาง ทำให้สามารถคงอะตอมของแพลเลเดียมที่มีประสิทธิภาพที่พื้นผิว และช่วยลดปริมาณการใช้โลหะมีค่า นอกจากนี้โลหะเงินแกนกลางสามารถส่งผลในเชิงอิเล็กทรอนิกส์ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแพลเลเดียม ดังนั้นขนาด รูปร่าง และโครงสร้างพื้นผิวที่เหมาะสมเป็นวิธีหนึ่ง ที่ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาให้ดียิ่งขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับทุนสนับสนุนการทำโครงการเคมีนิสิตระดับปริญญาตรี ประจำปีการศึกษา 2555

6. เอกสารอ้างอิง

- Bradley, J. S.; Millar, J. M.; Hill, E. W.; Behal, S.; Chaudret, B.; Duteil, A. (1991), Surface chemistry on colloidal metals: spectroscopic study of adsorption of small molecules. *Faraday Discussions*, 92, 255-268.
- Choi, J. H., Jeong K-J., Dongb Y., Hanb J., Limb, T-H., Lee J-S., Sung, Y-E. (2006). Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 163, 71-75
- Grob A., (2006). Reactivity of bimetallic systems studied from first principles, *Topics in Catalysis*, 37, 29-38.
- Ha, S., Dunbar, Z, Masel, R.I. (2006). Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell. *Journal of Power Sources*. 158, 129-136.
- Kim, D., Jeong, S. Moon, J., (2006). Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. *Nanotechnology*, 17, 4019-4024.
- Liu, Z., Hong, L.,Tham, M. P., Lim, T. H., Jiang, H., (2006). Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells *J. Power Sources* 161, 831-835
- Semagina, N., Kiwi-Minsker, L. (2009). Recent advances in the liquid-phase synthesis of metal nanostructures with controlled shape and size for catalysis. *Catalysis Reviews*, 51:2, 147-217.
- Silvert, P., Herrera-Urbina, R. Duvacuchelle, N. Vijayakrishnan, V. Elhsissen, K. T. (1996). Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1-Synthesis and characterization. *J. Mater. Chem.*, 6(4), 573-577.
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C.W.C., Yu, K.M.K., Bagot, P.A.J. et.al. (2011). Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nature technology*, 6, 2010.
- Toshima, A., Yonezawa, T. (1998). Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, 1179-1201.
- Wang, W., CaO, G., (2007). Synthesis and structural investigation of Pd/Ag bimetallic nanoparticles prepared by the solvothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 1153-1161.
- Washio, I. Xiong, Y., Yin, Y., Xia, Y. (2006). Reduction by the End Groups of Poly(vinyl pyrrolidone): A New and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates. *Adv. Mater.* 18, 1745-149.
- Widoniak, J., Eiden-Assmann, S., Maret G. (2005) Silver particles tailoring of shapes and sizes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 270-271, 340-344.

