

การสังเคราะห์แพลทินัมบนตัวรองรับออกไซด์ผสมซีเรียม-อลูมิเนียม ด้วยวิธีการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตแบบต่อเนื่อง

Synthesis of platinum over $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ by sequential-strong electrostatic adsorption method

เอกรัตน์ วงษ์แก้ว^{1*}, ณัฏชา ทองเทพ¹ และ รัชตะ มงคล¹

Akkarat Wongkaew^{1*}, Natcha Teptong¹ and Rachata Mongkol¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์แพลทินัมบนตัวรองรับออกไซด์ผสมซีเรียม-อลูมิเนียม ด้วยวิธีการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่อง กรดคลอโรแพลทินิกเมื่อละลายน้ำอยู่ในรูปคลอโรแพลทินิกแอนไฮดรอน (PtCl_6^{2-}) และเกิดการดูดซับในปริมาณสูงสุด 0.42 ไมโครโมลต่อตารางเมตร ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 2.57 และค่า surface loading ที่ 1,000 ตารางเมตรต่อลิตร ในงานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 รูปแบบ คือไม่รีดิวซ์แพลทินัมก่อนทำการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตต่อเนื่อง และรีดิวซ์แพลทินัมก่อนทำการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตต่อเนื่อง พบว่า ปริมาณแพลทินัมที่ถูกดูดซับทั้งสองรูปแบบมีค่าเพิ่มขึ้นตามจำนวนครั้งที่ทำการดูดซับ เมื่อทำการดูดซับต่อเนื่องจนครบจำนวน 4 ครั้ง ปริมาณการดูดซับของแพลทินัมด้วยวิธีการแบบที่ 1 มีค่าเท่ากับร้อยละ 7.1 โดยน้ำหนัก ในขณะที่แบบที่ 2 มีปริมาณการดูดซับของแพลทินัมร้อยละ 9.3 โดยน้ำหนัก สารตัวอย่างถูกวิเคราะห์โครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี และขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน พบว่าสำหรับการดูดซับแบบที่ 1 ครั้งที่ 1-3 และการดูดซับแบบที่ 2 ครั้งที่ 1-2 ไม่พบฟิสิกแพลทินัม แสดงว่าแพลทินัมมีการกระจายตัวอย่างดี ในสารตัวอย่างที่มีแพลทินัมร้อยละ 7.1 โดยน้ำหนัก พบว่าการดูดซับแบบที่ 1, แบบที่ 2 และวิธีอิมเพรเนชันแบบแห้งให้ขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 4.8, 4.7 และ 5.1 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ N_2 adsorption-desorption analysis ถูกใช้วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารที่เตรียมได้ พบว่าเมื่อปริมาณพอกพูนแพลทินัมเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ในสารตัวอย่างที่แพลทินัมร้อยละ 7.1 โดยน้ำหนัก พบว่า การดูดซับแบบที่ 1, แบบที่ 2 และวิธีอิมเพรเนชันแบบแห้ง มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 221.0, 227.0 และ 207.7 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ความแตกต่างของพื้นที่ผิวจำเพาะนี้สอดคล้องกับขนาดผลึกเฉลี่ยแพลทินัม ขนาดผลึกใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะน้อย

คำสำคัญ: การดูดซับทางไฟฟ้าสถิตแบบต่อเนื่อง ค่าพื้นที่ผิวประจุเป็นศูนย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ตัวรองรับออกไซด์ผสมซีเรียมอลูมิเนียม อิมเพรเนชัน

¹ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

¹ Faculty of Engineering, Burapha University

* Corresponding author. Email: akkarat@eng.buu.ac.th

Abstract

This research investigated the synthesis of platinum over mixed oxide of cerium-aluminum support using sequential-strong electrostatic adsorption (Seq-SEA). Platinum precursor is chloroplatinic acid (H_2PtCl_6). When it dissolves in water, it is in the form of PtCl_6^{2-} . The maximal uptake of platinum complex was $0.42 \mu\text{mol/m}^2$ with the control of an initial pH of PtCl_6^{2-} solution at 2.57 and surface loading of $1,000 \text{ m}^2/\text{L}$. There were two experimental sets: set 1: no reduction of Pt before Seq-SEA (Seq-SEA set 1), and set 2: reduction of platinum before Seq-SEA (Seq-SEA set 2). The result showed that both sets of experiments platinum loading increased, as the number of Seq-SEA increased. Maximum Pt loadings after seq-SEA 4 times were 7.1% wt for Seq-SEA set 1, and 9.3% wt for Seq-SEA set 2. The prepared catalysts were identified the crystalline phases present in a material, revealed chemical composition information and determined an average crystalline size by X-ray Diffraction technique. The results indicated that Pt in the samples prepared by Seq-SEA set 1 with 1-3 Seq-SEA and Seq-SEA set 2 with 1-2 Seq-SEA was well dispersed. In the samples with 7.1%Pt loading prepared by Seq-SEA set 1, Seq-SEA set 2 and dry impregnation, average Pt crystalline sizes of each sample were 4.8, 4.7 and 5.1 nm, respectively. N_2 adsorption-desorption technique was used for analyzing specific surface areas of all prepared samples. As Pt loadings increased, the specific surface areas decreased. Moreover, the results indicated that specific surface areas of the sample prepared by Seq-SEA set 1, Seq-SEA set 2 and dry impregnation with 7.1%Pt loading were different. There were 221.0, 227.0 and $207.7 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively, which were inversely correspond to an average Pt crystalline size.

Keywords: sequential-strong electrostatic adsorption, point of zero charge, platinum catalyst, CeO_2 - Al_2O_3 support, impregnation method

บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญในปฏิกิริยาเคมี ช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น โดยทำหน้าที่ลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยา องค์ประกอบที่เป็นสารว่องไว (active species) เป็นโลหะ เช่น แพลทินัม (Pt), ทอง (Au), และแพลเลเดียม (Pd) เป็นต้น ปฏิกิริยาจะเกิดบนพื้นผิวโลหะว่องไวเหล่านี้ (surface reaction) ดังนั้นสารโลหะว่องไวจะถูกนำไปกระจายบนตัวรองรับที่มีคุณสมบัติทนทานต่อการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิ (thermal stability) และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (high specific surface area) ปกติเป็นสารที่มีรูพรุน ขนาดเมโซ (2-50 นาโนเมตร) เช่น อลูมินา (Al_2O_3),

ซิลิกา (SiO_2) หรือคาร์บอน (C) เป็นต้น โดยมีจุดประสงค์คือให้มีพื้นที่ผิวของโลหะในปริมาณสูงสุด ในขณะที่ใช้สารว่องไวโลหะในปริมาณน้อยสุด (Schwarz, Contescu, & Contescu, 1995) โดยปกติแล้วขนาดผลึกของโลหะว่องไวที่เหมาะสมต่อการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-10 นาโนเมตร

การเตรียมหรือการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยควบคุมขนาดโลหะว่องไวให้อยู่ในระดับนาโนเมตรเป็นเรื่องท้าทายในกลุ่มงานวิจัยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังส่งผลถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (catalytic activity) การเลือกเร่งปฏิกิริยา (selectivity) และอายุ

การใช้งาน (Lee et al., 2020) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องมีการกระจายตัวของขนาดโลหะว่องไวแคบ (narrow size distribution) และมีการกระจายตัวสูง (high dispersion) เพื่อเป็นการเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ด้วยการใช้โลหะในปริมาณน้อย การพัฒนาวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ตามเกณฑ์ข้างต้นโดยคำนึงวิธีการและราคาในการดำเนินการจึงเป็นเรื่องท้าทาย โดยปกติโลหะว่องไวจะมีราคาแพงซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงถูกนำมาเพื่อจำกัดปริมาณสารโลหะว่องไวให้เหมาะสมที่สุด วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมเนื่องจากความง่าย คือวิธีอิมเพคเนชัน แต่วิธีการนี้ยากต่อการควบคุมขนาดผลึกของโลหะว่องไวให้มีขนาดเล็กและเสถียร (Munnik, Jongh, & Jong, 2015) ในปัจจุบันวิธีแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรง (strong electrostatic adsorption, SEA) ได้แสดงให้เห็นว่าเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้โลหะว่องไวเกิดการดูดซับลงบนตัวรองรับด้วยแรงดึงดูดต่างประจุระหว่างสารตั้งต้นโลหะและพื้นผิวตัวรองรับ จึงทำให้โลหะว่องไวเกิดการกระจายตัวที่ติดบนตัวรองรับ การดูดซับเกิดแบบ single-layer coverage (Lambert et al., 2009) ดังนั้นจึงมีความเสถียรมากกว่าวิธีการอิมเพคเนชันที่การพอกพูนของโลหะว่องไวเกิดจากแรงแคปิลลารี (capillary forces) ดังนั้น SEA จึงเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในแง่ของการกระจายตัวของโลหะว่องไว ในงานวิจัยบางประเภทเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ hydrogen oxidation reaction ที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือปฏิกิริยา oxygen reduction ที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง

แบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ต้องใช้พื้นผิวแพลทินัมในปริมาณสูงเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี Pt loading ประมาณร้อยละ 20-60 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ conductive carbon (Shapovalov et al., 2022) และแพลทินัมควรมีการกระจายตัวเป็นอย่างดีเพื่อเป็นการควบคุมปริมาณแพลทินัมที่มีราคาแพง ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ วิธีแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่องจึงเป็นแนวทางการเพิ่มปริมาณพอกพูนแพลทินัมโดยยังคงให้มีการกระจายตัวของแพลทินัมสูง

ดังนั้นงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ 20%CeO₂-Al₂O₃ ด้วยวิธีการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่องจำนวนสูงสุด 4 ครั้ง โดยสนใจผลกระทบของการรีดิวซ์แพลทินัมต่อปริมาณการพอกพูนแพลทินัมในการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตแบบต่อเนื่อง ทั้งนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 แบบคือ แบบที่ 1 ไม่รีดิวซ์สารตัวอย่างก่อนทำการดูดซับแบบต่อเนื่อง (sequential strong electrostatic adsorption set 1, Seq-SEA set 1) และ แบบที่ 2 รีดิวซ์สารตัวอย่างก่อนทำการดูดซับแบบต่อเนื่อง (sequential strong electrostatic adsorption set 2, Seq-SEA set 2) รวมถึงการเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลทินัมร้อยละ 7.1 โดยน้ำหนักที่เตรียมด้วย Seq-SEA set 1, Seq-SEA set 2 และวิธีอิมเพคเนชันแบบแห้ง ผลจากการทดลองสามารถใช้เป็นแนวทางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น และควบคุมปริมาณการพอกพูนโลหะได้ตามต้องการต่อไป

วิธีการศึกษา

1. การสังเคราะห์แพลทินัมบนโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม-อลูมิเนียม ด้วยวิธีแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่อง

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยได้แก่ ซีเรียมไนเตรต อลูมิเนียมไนเตรต โซเดียมคาร์บอเนต กรดคลอโร-แพลทินิก โซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดไฮโดรคลอริก จากบริษัท Sigma-Aldrich ในส่วนของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ทั้งหมด 4 ขั้นตอน ตามลำดับดังนี้ 1) การเตรียมตัวรองรับออกไซด์ผสมซีเรียม-อลูมิเนียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม 2) การหาค่าพื้นผิวประจุเป็นศูนย์ของตัวรองรับออกไซด์ผสม (point of zero charge) 3) การหาสภาวะที่เกิดการพอกพูนแพลทินัมสูงสุดด้วยวิธีการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรง (maximum uptake) และ 4) การดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตแบบต่อเนื่อง

ในการเตรียมตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม-อลูมิเนียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม กำหนดซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และอลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก ($20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) เริ่มจากการชั่งซีเรียมไนเตรต อลูมิเนียมไนเตรตตามปริมาณที่คำนวณ นำได้มาละลายในน้ำปราศจากไอออน เพื่อให้ได้ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อสารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกัน ค่อย ๆ เติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์อย่างช้า ๆ พร้อมกวนสารละลายตลอดเวลา เมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมีค่าเท่ากับ 9 จะสังเกตเห็นสารละลายขุ่น หยุดเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ยังคงกวนสารละลายต่อไป 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้หยุดกวน จะเห็นตะกอน

ของแข็งแยกตัวออกมา ล้างตะกอนให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน นำตะกอนที่สะอาดแล้วไปอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้จากการเผามาบดและร่อนผ่านตะแกรงร่อนขนาด 80-100 เมช จะได้ $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ เก็บไว้ในขวดแห้งเพื่อทำการทดลองต่อไป

การหาค่าพื้นผิวประจุเป็นศูนย์ของตัวรองรับออกไซด์ผสมใช้วิธี pH-drift โดยกำหนดค่า surface loading ประมาณ 20,000 ตารางเมตรต่อลิตร สำหรับวิธีการนี้จะเติมน้ำที่ปราศจากไอออนลงในหลอดเซนทิฟิว 13 หลอด หลอดละ 10 มิลลิลิตร ทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 1 ถึง 13 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อปรับค่าความเป็นกรด-ด่างได้แล้ว บันทึกเป็นค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น ($\text{pH}_{\text{initial}}$) เติม $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในหลอดเซนทิฟิว ทั้ง 13 หลอด ๆ ละ 1 กรัม จากนั้นนำหลอดเซนทิฟิว ทั้ง 13 หลอด ไปเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และตั้งทิ้งไว้ให้ตัวรองรับตกตะกอน ส่วนน้ำด้านบนของตะกอนในหลอดเซนทิฟิวแต่ละหลอด จะถูกวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง และบันทึกเป็นค่าความเป็นกรด-ด่างสุดท้าย (pH_{final})

การหาสภาวะที่เกิดการพอกพูนแพลทินัมสูงสุดด้วยวิธีการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงในการทดลองนี้ใช้สารละลายคลอโรแพลทินิกเป็นสารตั้งต้น โดยกำหนดความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายคลอโรแพลทินิกที่เท่ากับ 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่า surface loading เท่ากับ 1,000 ตารางเมตรต่อลิตร และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่ได้จาก

การวิเคราะห์ด้วยวิธี N_2 adsorption-desorption เท่ากับ 193 ตารางเมตรต่อกรัม สามารถกำหนด ปริมาตรสารละลายโลหะและปริมาณตัวรองรับได้ ตามสมการ (1) ดังนี้

$$S_L = \frac{A_{sp}m}{V} \quad (1)$$

เมื่อ S_L คือ surface loading (m^2/L), A_{sp} คือ specific surface area of support (m^2/g), m คือ mass of the support (g) และ V คือ volume of metal solution (L)

เตรียมสารละลายคลอโรแพลทินิคความเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร บรรจุในหลอดเซนต์ทิฟว ในปริมาตรที่คำนวณจากสมการ (1) จำนวน 5 หลอด หลอดละเท่า ๆ กัน ปรับความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของแต่ละหลอดเป็น 2.0, 2.2, 2.57, 2.70, 3.00 ตามลำดับ บันทึกค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น ($pH_{initial}$) เติมน้ำ 20% $CeO_2-Al_2O_3$ ตามปริมาณที่คำนวณได้ลงในหลอดเซนต์ทิฟวทั้ง 5 หลอด ที่มีการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างแล้ว ปิดฝาแล้วนำไปแช่เย็นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดค่าความเป็นกรด-ด่างสุดท้ายของสารละลายที่เหนือผิวสารละลายในหลอดเซนต์ทิฟว แต่ละหลอดบันทึกผลเป็นค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มสุดท้าย (pH_{final}) นำสารละลายด้านบนในหลอดเซนต์ทิฟวทั้ง 5 หลอดไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายคลอโรแพลทินิค ปริมาณแพลทินัมที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับสามารถคำนวณได้จากความเข้มข้นของสารละลายคลอโรแพลทินิคที่หายไปนั่นเอง ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลาย

คลอโรแพลทินิค ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer บริษัท Agilent technology รุ่น Cary 8454 และเครื่อง Atomic absorption spectroscopy บริษัท Shimadzu รุ่น AA6800 ดังนั้นจะใช้กราฟสอบเทียบ (calibration curve) จำนวน 2 รูป

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตแบบต่อเนื่อง แบบที่ 1 การไม่รีดิวซ์แพลทินัมก่อนทำการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต เริ่มต้นจากเตรียมสารละลายคลอโรแพลทินิคที่มีความเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามปริมาตรที่คำนวณได้ในขวดพลาสติกขนาด 1 ลิตร ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายคลอโรแพลทินิคให้มีค่าใกล้เคียง 2.57 ซึ่งเป็นตำแหน่งการดูดซับแพลทินัมในปริมาณสูงที่สุด เติมน้ำ 20% $CeO_2-Al_2O_3$ จำนวน 2 กรัม ลงในขวดดังกล่าว ปิดฝาขวดให้แน่น และนำไปแช่เย็นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นวางทิ้งไว้ให้ตกตะกอน กรองแยกตะกอน ส่วนของสารละลายจะถูกนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของคลอโรแพลทินิคแอนไอออนด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ เป็นความเข้มข้นที่เหลือนำไปลบออกจากความเข้มข้นเริ่มต้นจะทำให้ทราบปริมาณคลอโรแพลทินิคแอนไอออนที่หายไป สามารถคำนวณปริมาณพอกพูนแพลทินัมได้จากกราฟสอบเทียบจากเครื่อง AA ในส่วนของแ่งจะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง บดของแ่งที่ได้ แล้วนำไปร่อนผ่านตะแกรงขนาด 80 ถึง 100 เมช (อนุภาคขนาด 0.152 ถึง 0.177 มิลลิเมตร) แบ่งของแ่งเป็น 2 ส่วน คือ 0.5 กรัม และ 1.5 กรัม โดยส่วนที่ 1 คือ 0.5 กรัม นำไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งเก็บไว้ใน vial เป็น SEA ครั้งที่ 1 ของแ่งที่เหลือ

1.5 กรัม นำกลับไปที่ทำ SEA ต่อเนื่อง โดยทำการทดลองซ้ำตามวิธีการที่กล่าวไปข้างต้น จนครบ 4 ครั้ง สำหรับวิธีการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตแบบต่อเนื่องแบบที่ 2 มีการรีดิวซ์แพลทินัมก่อนทำการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตต่อเนื่อง จะทำการทดลองเหมือนแบบที่ 1 ส่วนที่แตกต่างคือของแข็งที่ได้จากการทำ SEA ทั้งหมดจะถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน แล้วจึงแบ่งเป็นสองส่วนคือ 0.5 กรัม และ 1.5 กรัม ส่วนแรกเก็บใส่ไว้ใน vial เพื่อรอทำการวิเคราะห์ต่อไป ส่วนที่ 2 นำไปทำ SEA ครั้งที่ 2-4 ต่อไป

2. การสังเคราะห์แพลทินัมบน $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีอิมเพรเกชันแบบแห้ง (dry impregnation)

เริ่มจากซึ่ง $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในปริมาณกำหนดไว้ และซึ่งสารตั้งต้นแพลทินัมที่คำนวณได้เพื่อให้ได้แพลทินัมร้อยละ 7.1 โดยน้ำหนัก นำสารตั้งต้นแพลทินัมไปละลายในน้ำปราศจากไอออน โดยปริมาณน้ำจะต้องทำให้ $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ เปียกพอดี นำสารละลายที่ได้ไปผสมกับ $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยจะต้องคนให้เข้ากันดี ของแข็งที่ได้จะต้องไม่มีส่วนที่แห้งหรือเปียกเกินไป จากนั้นนำของแข็งนี้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง บดของแข็งที่ได้ แล้วนำไปร่อนผ่านตะแกรงขนาด 80 ถึง 100 เมช นำของแข็งที่ได้จากการบดไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ $7.1\% \text{Pt}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ เก็บสารไว้ในขวดเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติแพลทินัมบน $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD) การวัดขนาดผลึกโดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ โดยใช้คอปเปอร์ (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์ที่มุม 2-theta ระหว่าง 20-80 องศา ความดันไฟ 40 กิโลโวลต์ กระแส 30 มิลลิแอมป์ เก็บข้อมูลความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีทุก ๆ 0.02 องศา ผลการวิเคราะห์สามารถนำคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยโดยเลือกจากตำแหน่งพีกที่มีความชัดเจนที่สุด และใช้สมการ Scherrer ในการประมาณค่าขนาดผลึกเฉลี่ย (Hargreaves, 2016)

การวิเคราะห์ด้วยพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยวิธีการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 -adsorption-desorption method) และใช้สมการบรูเนอร์ เอมเมตต์ เทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller, BET) ในการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง ใช้เครื่อง Autosorption 1C บริษัท Quantachrome ใช้สารตัวอย่างประมาณ 100 มิลลิกรัม ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P₀) และปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับลงบนวัสดุตัวอย่าง (V) ค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ ถูกนำไปใช้ประกอบในการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะตามสมการของบีอีที (Walton, & Snurr, 2007)

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

1. การหาค่าความเป็นกรด-ด่างที่ผลรวมของประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับเท่ากับศูนย์ (point of zero charge, PZC)

ผลการทดลองหาค่าความเป็นกรด-ด่างที่ผลรวมของประจุบนพื้นผิวของ 20%CeO₂-Al₂O₃ เท่ากับศูนย์ ด้วยวิธี pH drift แสดงดัง (Figure 1)

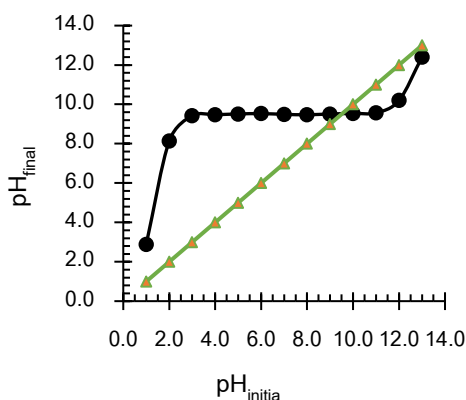


Figure 1 Point of zero charge of 20%CeO₂-Al₂O₃ by pH-drift method: ● represents data from pH drift, and ▲ represents zero charges on the support surface.

ในการหาค่าความเป็นกรด-ด่างที่ผลรวมของประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับเท่ากับศูนย์ด้วยวิธี pH drift ทำได้โดยพิจารณาจุดตัดระหว่างข้อมูลการทดลอง pH drift (เส้น ●) กับเส้นที่แสดงประจุบนพื้นผิวดำรงรับเป็นศูนย์คือเส้นที่ pH_{initial} เท่ากับ pH_{final} (เส้น ▲) ดังนั้น (Figure 1) แสดงให้เห็นว่าค่าความเป็นกรด-ด่างที่ผลรวมของประจุบนพื้นผิว

ของ 20%CeO₂-Al₂O₃ เท่ากับ 9.5 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Neves, Frantz, Schenque, & Mortola (2017) ที่พบว่าค่า PZC ของ CeO₂-Al₂O₃ ในช่วงประมาณ 7.0 ถึง 11.0 ตามสัดส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยที่ PZC ของ CeO₂ มีค่าเท่ากับ 8.1 (Faria, & Trasatti, 1994) และ PZC ของ Al₂O₃ เท่ากับ 10.2 (Zhang, Wang, Chen, Meng, & Liang, 2022)

2. การหาสภาวะที่แพลทินัมเกิดการดูดซับในปริมาณสูงสุด (survey of maximum Pt uptake condition)

ในการทดลองนี้สารตั้งต้นแพลทินัมเมื่อละลายน้ำจะอยู่ในรูปแอนไอออน PtCl₆²⁻ ดังนั้นบริเวณพื้นผิวของของ 20% CeO₂-Al₂O₃ อยู่ในสภาวะประจุบนพื้นผิวเป็นบวก ซึ่งเป็นประจุที่ตรงข้ามกับประจุของสารละลายเพื่อให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตขึ้น ทำได้โดยการเลือกสภาวะที่ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมีค่าน้อยกว่า PZC ของ 20%CeO₂-Al₂O₃ ในการทดลองนี้จะใช้ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของสารละลายแพลทินัมที่ 2.02, 2.23, 2.57, 2.70, และ 2.95 กำหนดค่า surface loading เท่ากับ 1,000 ตารางเมตรต่อลิตร โดยจุดประสงค์ของการทดลองนี้คือเพื่อหาสภาวะความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น ที่แอนไอออนของแพลทินัมเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแกร่งที่สุดกับตัวรองรับ 20%CeO₂-Al₂O₃ เพื่อการพอกพูนแพลทินัมในปริมาณสูงสุด (maximum Pt uptake) ผลการทดลองแสดงดัง (Figure 2)

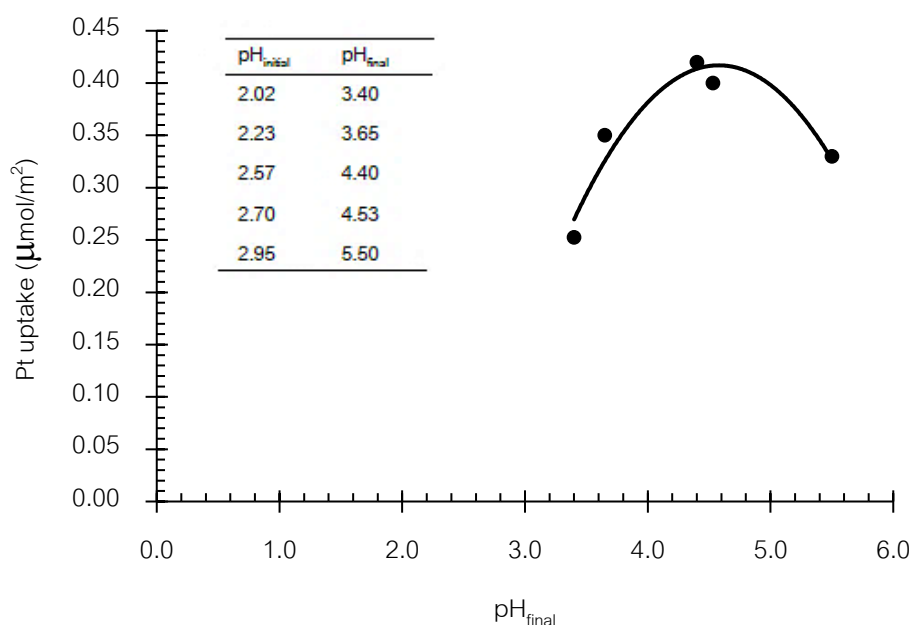


Figure 2 Survey for Pt uptakes as a function of pH_{final} and pH_{initial}.

จาก (Figure 2) แสดงให้เห็นว่าปริมาณดูดซับของแพลทินัมบน 20%CeO₂-Al₂O₃ เพิ่มขึ้นเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเพิ่มมากขึ้น โดยแพลทินัมเกิดการดูดซับบนตัวรองรับสูงสุดที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 2.57 และปริมาณดูดซับเท่ากับ 0.42 ไมโครโมลต่อตารางเมตร เมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายต่อไป พบว่าการดูดซับลดลง ปริมาณการดูดซับของแพลทินัมบนตัวรองรับด้วยวิธีการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น ชนิดตัวรองรับ การ pretreat ตัวรองรับ ลักษณะพื้นผิว และค่า surface loading โดยปกติควรใช้ surface loading อยู่ระหว่าง 500-2,000 ตารางเมตรต่อลิตร ให้ค่าดูดซับแพลทินัมบนตัวรองรับสูงสุดทางทฤษฎี

ที่ 0.1-1.5 ไมโครโมลต่อตารางเมตร (Regalbuto, 2006)

3. การพอกพูนแพลทินัมบนโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม-อลูมิเนียมด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่อง (Seq-SEA)

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์แพลทินัมบน 20%CeO₂-Al₂O₃ ด้วยวิธีการดูดซับทางไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่อง 4 ครั้ง โดยแบ่งการทดลองเป็น 2 แบบ คือ แบบที่ 1 ไม่รีดิวซ์แพลทินัมก่อนการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต และแบบที่ 2 การรีดิวซ์แพลทินัมก่อนที่จะทำการดูดซับทางไฟฟ้าสถิต ซึ่งผลการวิเคราะห์ปริมาณแพลทินัมที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ ณ ตำแหน่งที่การดูดซับแพลทินัมสูงสุดในแต่ละครั้ง แสดงดัง (Table 1)

Table 1 Pt uptake and Pt loading after deposition of Pt by sequential strong electrostatic adsorption (Seq-SEA).

samples	Pt uptake (mg/g)	Pt loading (%wt)
Seq-SEA set 1-1	25.40	2.50
Seq-SEA set 1-2	47.90	4.80
Seq-SEA set 1-3	61.60	6.20
Seq-SEA set 1-4	71.30	7.10
Seq-SEA set 2-1	25.40	2.50
Seq-SEA set 2-2	50.30	5.00
Seq-SEA set 2-3	71.00	7.10
Seq-SEA set 2-4	92.50	9.30

จาก (Table 1) แสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพสารตัวอย่างด้วยการรีดิวซ์ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงก่อนการทำ Seq-SEA ในครั้งต่อไป ส่งผลกระทบถึง

ปริมาณการดูดซับของสารละลายคลอโรแพลทินิค-แวนไดเอท โดยการใช้รีดิวซ์เป็นการเปลี่ยนสภาวะของแพลทินัมในรูปแบบที่มีลิแกนด์เกาะอยู่ให้เป็นโลหะแพลทินัมที่มีประจุเป็นศูนย์ ส่งผลให้มีพื้นที่ว่าง และไม่มีการขัดขวางของกิ่งก้านลิแกนด์ ส่งผลให้พอกพูนแพลทินัมได้ในปริมาณมากเมื่อมีการทำ Seq-SEA หลายครั้ง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งการไม่รีดิวซ์แพลทินัม ทำให้แพลทินัมที่อยู่บน 20%CeO₂-Al₂O₃ มีกลุ่มลิแกนด์เกาะอยู่ การดูดซับของแพลทินัม-แวนไดเอทลงบนตัวรองรับที่โลหะมีลิแกนด์ ทำให้แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตมีค่าลดลง ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับของแพลทินัมบนตัวรองรับลดลงนั่นเอง (Mehrabadi, Eskandan, Khan, White, & Regalbuto, 2017) (Figure 3) ลักษณะและสีของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ในทั้ง 2 รูปแบบ

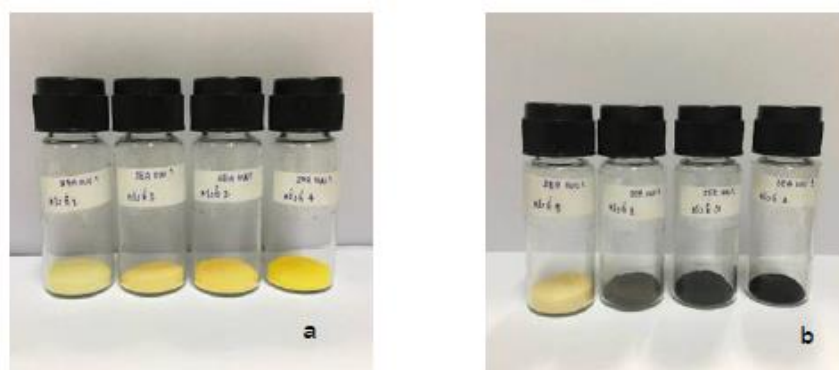


Figure 3 Pictures of all samples prepared by Seq-SEA; (a) Seq-SEA set 1 and (b) Seq-SEA set 2.

จาก (Figure 3) แสดงลักษณะตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมแพลทินัมบน 20%CeO₂-Al₂O₃ ด้วยวิธีแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่อง 4 ครั้ง ใน 2 รูปแบบ พบว่ารูปแบบที่ไม่มีการรีดิวซ์สาร

ตัวอย่างจะมีสีเหลือง โดยสีเหลืองมีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีการทำการต่อเนื่องในจำนวนครั้งที่มากขึ้น เนื่องจากปริมาณแพลทินัมในสารตัวอย่างเพิ่มมากขึ้น (สารละลายคลอโรแพลทินิคมีสีเหลือง) ในขณะที่

สารตัวอย่างที่เตรียมตามรูปแบบที่ 2 มีการรีดิวซ์สารตัวอย่างจะมีสีดำ เนื่องจากคลอโรแพลทินิค-แอนไฮดรอกไซด์รีดิวซ์ให้อยู่ในรูปแพลทินัมในสถานะศูนย์หรือโลหะแพลทินัมขนาดนาโนเมตร ซึ่งมีสีดำ (khday, & Ghanem, 2014)

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst characterizations)

การผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแสดงดัง (Figure 4-6)

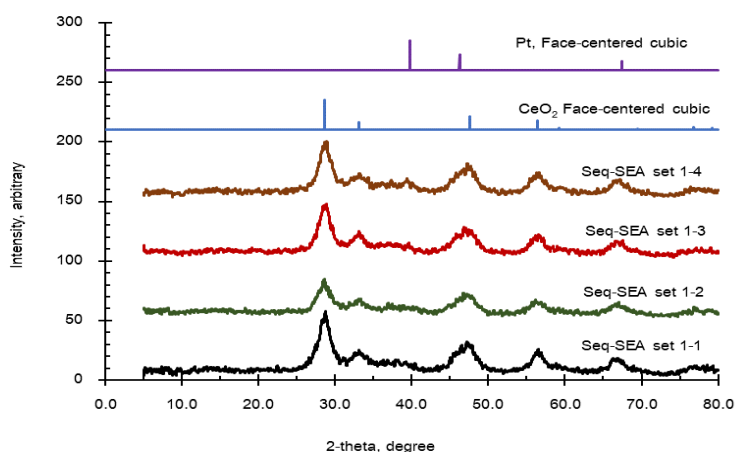


Figure 4 XRD patterns of samples prepared by Seq-SEA set 1.

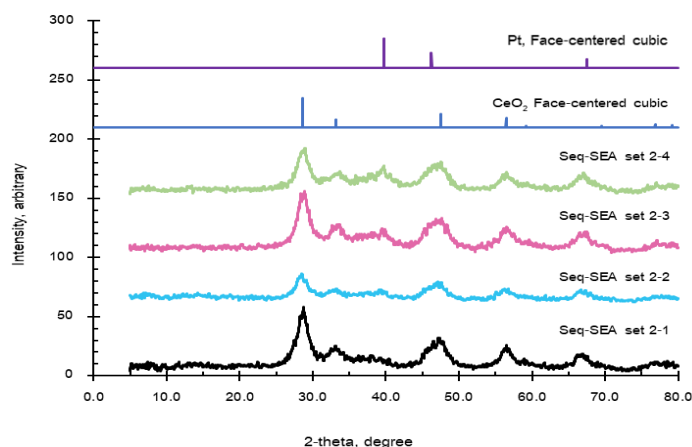


Figure 5 XRD patterns of samples prepared by Seq-SEA set 2.

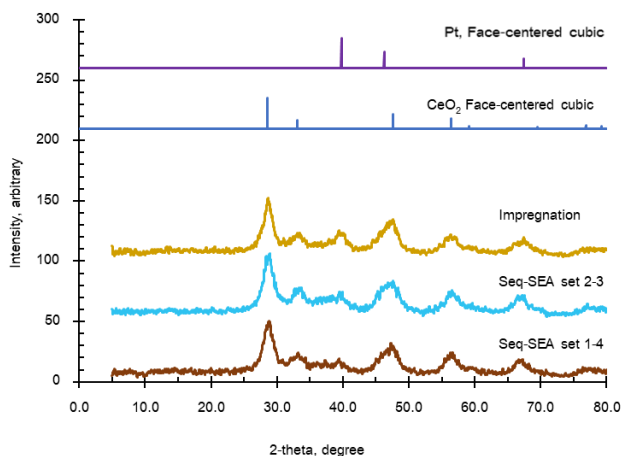


Figure 6 XRD patterns of the samples with 7.1%Pt loading prepared by different methods; Seq-SEA set 1, Seq-SEA set 2 and dry impregnation.

จาก (Figure 4-6) แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบน 20%CeO₂-Al₂O₃ แกนนอนแสดงค่ามุม 2-theta และแกนตั้งแสดงค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบสารตัวอย่าง โดยพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) ที่มีโครงสร้างแบบ face-centered cubic จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งมุม 2-theta ดังนี้ 28.6, 33.1, 47.6, 56.4, 59.1, 69.5, 76.8 และ 79.2 องศา และตำแหน่งพีคมาตรฐานของแพลทินัม (Pt) ที่มีโครงสร้างแบบ face-centered cubic จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งมุม 2-theta ดังนี้ 39.8, 46.2 และ 67.5 องศา เมื่อนำรูปแบบ XRD ของสารตัวอย่างทุกตัวที่เตรียมด้วย Seq-SEA แบบที่ 1 (Figure 4), Seq-SEA แบบที่ 2 (Figure 5) และ อิมเพรคเนชันแบบแห้ง (Figure 6) มาเปรียบเทียบกับพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) พบว่าตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ แสดงว่าในสารตัวอย่างทุกตัวจะมีซีเรียมออกไซด์ CeO₂

ที่มีโครงสร้างแบบ face-centered cubic สำหรับแพลทินัมมีสารตัวอย่าง 5 ตัว ได้แก่ Seq-SEA set 1-1, Seq-SEA set 1-2, Seq-SEA set 1-3, Seq-SEA set 2-1 และ Seq-SEA set 2-2 ที่ไม่พบตำแหน่งพีคที่ตรงกับพีคมาตรฐานแพลทินัม ซึ่งอาจสืบเนื่องมาจากแพลทินัมมีการกระจายตัวอย่างดี ส่งผลให้ผลึกมีขนาดเล็ก ซึ่งเป็นข้อจำกัดของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (Cho, & Regalbuto, 2015) ในขณะที่สารตัวอย่างอื่นที่เหลือพบพีคที่ 39.8, 46.2 และ 67.5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีแพลทินัมในรูปแบบ Pt โครงสร้าง face-centered cubic อยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งนี้ไม่พบพีคของ PtO แสดงว่าสถานะที่ใช้ในการรีดิวซ์ทำให้แพลทินัมอยู่ในสถานะศูนย์ (Pt) อย่างสมบูรณ์ สำหรับสารตัวอย่างที่พบพีคของแพลทินัม จะใช้สมการ Scherrer ในการประมาณขนาดผลึกเฉลี่ยจากพีคที่มีความเข้มสูงสุดที่ระนาบ (111) โดยแสดงค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาใน (Table 2)

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption เพื่อพิจารณาไอโซเทอร์มการดูดซับของตัวรองรับ $20\%CeO_2-Al_2O_3$ แสดงดัง (Figure 7)

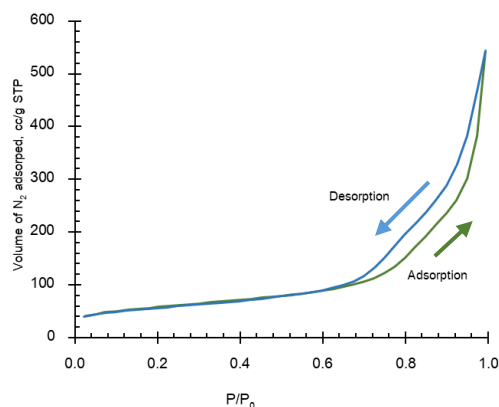


Figure 7 Adsorption-desorption isotherm of a $20\%CeO_2-Al_2O_3$.

รูปแบบไอโซเทอร์มใน (Figure 7) ตรงกับรูปแบบที่ IV สารตัวอย่างเป็นสารที่มีรูพรุนขนาดเมโซ (เส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 2-50 นาโนเมตร) มีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนแบบหลายชั้น (multiple layers) และมี capillary condensation เกิดขึ้นในรูพรุนจึงเกิด hysteresis loop แบบ H3 คือเป็นวัสดุที่มีลักษณะ non-rigid aggregates of plate-like particles (Donohue, & Arnovich, 1998; Thommes, 2010) ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างที่มีการพอกพูนแพลทินัม และขนาดผลึกเฉลี่ยแพลทินัมที่คำนวณจากรูปแบบ XRD ที่ระนาบ (111) ด้วยสมการ Scherrer แสดงดัง (Table 2)

Table 2 Details of Pt loading, specific surface area and Pt crystalline size of all samples.

set #	Pt loading (%wt)	specific surface area (m^2/g)	Pt crystalline size (nm)
Seq-SEA set 1-1	2.50	233	-
Seq-SEA set 1-2	4.80	224	-
Seq-SEA set 1-3	6.20	217	-
Seq-SEA set 1-4	7.10	210	5.20
Seq-SEA set 2-1	2.50	233	-
Seq-SEA set 2-2	5.00	227	-
Seq-SEA set 2-3	7.10	221	4.70
Seq-SEA set 2-4	9.30	216	5.60
impregnation	7.10	207	5.90

จาก (Table 2) แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดผลึกแพลทินัมเฉลี่ยของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมด ในการศึกษาปริมาณการพอกพูนแพลทินัมลงบนโลหะออกไซด์ซีเรียมออกไซด์ พบว่าทั้ง Seq-SEA แบบที่ 1 และ 2 เมื่อ

เพิ่มจำนวนครั้งของการทำการดูดซับแพลทินัมด้วยแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตที่แข็งแรงแบบต่อเนื่อง ปริมาณแพลทินัมที่ฝังลงบนตัวรองรับมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นตามจำนวนครั้งของการทดลอง ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้

เป็นเพราะการดูดซับที่เกิดจากแรงกระทำระหว่างประจุตรงข้าม จึงสามารถควบคุมการพอกพูนแพลทินัม นำไปสู่การกระจายตัวที่เป็นระเบียบ ส่งผลให้ขนาดผลึกเล็ก และการพอกพูนแพลทินัมแบบ Seq-SEA แบบที่ 2 มีปริมาณการพอกพูนแพลทินัมมากกว่าแบบ Seq-SEA แบบที่ 1 และให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าเป็นเพราะในรูปแบบที่ 2 แพลทินัมแอนไอออนที่เกาะบนพื้นผิวดัรรองรับ $20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ นั้นอยู่ในรูปแบบโลหะแพลทินัมที่ไม่มีลิแกนด์เกาะอยู่ จึงทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุตรงข้ามสูงสุด แพลทินัมจึงกระจายตัวได้ดีและไม่เกิดการพอกพูนแบบเป็นก้อนรวมขนาดใหญ่ ในขณะที่ Seq-SEA แบบที่ 1 แพลทินัมยังมีกลุ่มลิแกนด์เกาะอยู่ ทำให้เกิดการผลักกันระหว่างลิแกนด์ที่อยู่ติดกันเนื่องจากมีประจุเดียวกัน ส่งผลให้ลดแรงกระทำต่างประจุระหว่างแพลทินัมแอนไอออนกับดัรรองรับ ดังนั้นปริมาณการพอกพูนจึงน้อย และขนาดผลึกแพลทินัมใหญ่ ถึงแม้ว่าวิธีการ SEA จะเป็นวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้การกระจายตัวของโลหะที่ดี ก็ยังมีข้อเสียคือเมื่อแรงกระทำระหว่างประจุต่างขั้วเข้าสู่สมดุล การพอกพูนโลหะจะหยุดลง ดังนั้นในสารละลายจะยังคงมีแอนไอออนของโลหะหลงเหลืออยู่ (Mehrabadi, Eskandan, Khan, White, & Regalbutto, 2017)

เมื่อพิจารณาสารตัวอย่างที่มีแพลทินัมร้อยละ 7.1 โดยน้ำหนัก ที่เตรียมด้วย Seq-SEA 1-4, Seq-SEA 2-3 และ impregnation พบว่าวิธีอิมเพรเคชันแบบแห้งให้พื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดที่ 207 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดผลึกแพลทินัมเฉลี่ยใหญ่ที่สุดคือ 5.9 นาโนเมตร ที่เป็นเช่นนี้เป็นเพราะวิธีอิมเพรเคชัน

แบบแห้ง เป็นการใช้แรงทางกลในการผสมแพลทินัมแอนไอออนลงบนดัรรองรับ การพอกพูนอาศัยแรงคาพิลลารี (capillary force) ระหว่างตัวโลหะกับดัรรองรับและยึดเกาะกลายเป็นพันธะเคมี การกระจายตัวของแพลทินัมต่ำ เกิดการพอกพูนแบบเป็นกลุ่มก้อนทำให้เกิดการ block รูพรุน อย่างไรก็ตามวิธีอิมเพรเคชันมีข้อดีคือไม่มีการสูญเสียสารตั้งต้นแพลทินัมเลย (Munnik, Jongh, & Jong, 2015)

สรุป

ในการพอกพูนแพลทินัมในปริมาณมากบนดัรรองรับโลหะออกไซด์ด้วยวิธีแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้า ฟาสติดที่แข็งแรงแบบต่อเนื่อง เริ่มต้นจากการหาค่าความเป็นกรด-ด่างที่พื้นผิวประจุเป็นศูนย์ด้วยวิธี pH-drift พบว่ามีค่าพื้นที่ผิวที่ประจุเป็นศูนย์ของดัรรองรับในงานวิจัยนี้เท่ากับ 9.5 และสภาวะที่แพลทินัมเกิดการดูดซับในปริมาณสูงสุดคือที่ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 2.57 เมื่อ surface loading เท่ากับ 1,000 ตารางเมตรต่อลิตร จะได้ปริมาณเท่ากับ 0.42 ไมโครโมลต่อตารางเมตร หรือเทียบเท่ากับโลหะแพลทินัมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ปริมาณการดูดซับของแพลทินัมบนดัรรองรับ ขึ้นอยู่กับสภาพพื้นผิวดัรรองรับ (surface morphology) ชนิดดัรรองรับ และการปรับสภาพดัรรองรับ การพอกพูนแพลทินัมในปริมาณมากเพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดี ขนาดผลึกเล็กสามารถทำได้โดยการทำ Seq-SEA แบบต่อเนื่องหลาย ๆ ครั้ง ทั้งนี้การที่รีดิวซ์แพลทินัมที่เกาะบนดัรรองรับให้อยู่ในรูปแพลทินัมจะทำให้ได้แพลทินัมที่มีการกระจายตัวดี ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และขนาดผลึกเล็ก ที่เป็นเช่นนี้เป็นเพราะเกิดแรง

ดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างประจุต่างขั้วสูงสุดนั่นเอง ในการวิจัยต่อไปควรศึกษาผลของ surface morphology และการ pretreat 20%CeO₂/Al₂O₃ เพื่อลดหรือเพิ่มการพอกพูนแพลทินัมตามงานประยุกต์ที่เลือกใช้ รวมถึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาตามงานประยุกต์ที่เหมาะสม โดยเปรียบเทียบกับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารูปอื่น เพื่อศึกษาผลของการกระจายตัวของแพลทินัมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- Cho, H. R., & Regalbuto, J. R. (2015). The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. *Catalysis Today*, 246, 143-153.
- Donohue, M. D., & Arnovich, G. L. (1998). Adsorption hysteresis in porous solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(1), 121-130.
- Faria, L. A., & Trassatti, S. (1994). The point of zero charge of CeO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 167(2), 352-357.
- Hargreaves, J. S. J. (2016). Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2, 33-37.
- Khdary, N. H., & Ghanem, M. A. (2014). Highly dispersed platinum nanoparticles supported on silica as catalyst for hydrogen production. *RSC Advances*, 4, 50114-50122.
- Lambert, S., Job, N., Souza, L., Pereira, M. F. R., Pirard, R., Heinrichs, B., Figueiredo, J. L., Pirard, J.-P., & Regalbuto, J. R. (2009). Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. *Journal of Catalysis*, 261(1), 23-33.
- Lee, Y. -L., Mnayan, A., Na, H. -S., Kim, K.-J., Shim, J. -O., Lee, K., & Roh, H. -S. (2020). Comparison of the effects of the catalyst preparation and CeO₂ morphology on the catalytic activity of Pt/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Catalysis Science & Technology*, 10, 6299-6308.
- Mehrabadi, B. A. T., Eskandan, S., Khan, U., White, R. D., & Regalbuto, J. R. (2017). Chapter one - A review of preparation methods for supported metal catalysts. In C. Song (Ed.), *Advances in Catalysis, Volume 61* (pp. 1-35). Burlington: Academic press.
- Munnik, P., Jongh, P. E., & Jong, K. P. (2015). Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical Reviews*, 115(14), 6687-6718.
- Neves, T. M., Frantz, T. S., Schenque, E. C. C., Geleske, M. A., & Mortola, V. B. (2017). An investigation into an alternative photocatalyst based on CeO₂/Al₂O₃ in dye degradation. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 349-359.
- Regalbuto, J. R. (2006). *Catalyst preparation: Science and Engineering*. Boca Raton: CRC press.
- Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A. (1995). Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, 95(3), 477-510.
- Shapovalov, S. S., Mayorova, N. A., Modestov, A. D., Shiryayev, A. A., Egorov, A. V., & Grinberg, V. A. (2022). Pt-Mo/C, Pt-Fe/C and Pt-Mo-Sn/C nanocatalysts derived from cluster compounds for proton exchange membrane fuel cells. *Catalysts*, 12(255), 1-14.
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7), 1059-1071.

- Walton, K. S., & Snurr, R. Q. (2007). Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. *Journal of American Chemical Society*, 129(27), 8552-8556.
- Zhang, X., Wang, D., Chen, X., Meng, L., & Liang, C. (2022). Selective hydrogenation of anthracene to symmetrical octahydroanthracene over Al_2O_3 -supported Pt and Rh catalysts prepared by strong electrostatic adsorption. *Energy Fuels*, 36(5), 2775-2786.