https://doi.org/10.64989/rmutsbj.2026.268995

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt–Fe ขนาดนาโนที่มีโครงสร้างแบบแกนกลาง-เปลือกหุ้มบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีเอิบชุบแบบแห้งร่วมกับการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

Synthesis of Pt–Fe core–shell nanocatalysts supported on TiO_2 via sequential dry impregnation and electroless deposition

เอกรัตน์ วงษ์แก้ว*, ชุติกาญจน์ โมราขาว และ พลอยไพลิน แสนวิบูลย์

Akkarat Wongkaew*, Chutigan Morakhao and Ploypailin Sanviboon

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โดยเหล็กเป็นแกนกลาง และแพลทินัมเป็นเปลือกหุ้มบนตัวรองรับไทเทเนียม-ไดออกไซด์ ใช้วิธีเอิบชุบแบบแห้งในการเตรียมเหล็กลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ กำหนดให้ปริมาณเหล็กคงที่ที่ร้อยละ 1.50 โดยน้ำหนัก และเติมแพลทินัมลงบนเหล็กด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ในวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าสารตั้งต้นแพลทินัม คือ กรดคลอโรแพลทินิค (H_2PtCl_6) ใช้ไดเมทิลอะมิโนเบนซาลดีไฮด์ (DMAB) เป็นสารรีดิวซ์ในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 20 และใช้เอทิลีนไดอะมีน (ethylene diamine) เป็นสารปรับให้สารตั้งต้นแพลทินัมเสถียร (stabilizer) ในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 4 ควบคุมค่าความเป็นกรด ด่างของสารละลายประมาณ 11.0-11.5 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ทำการทดลองที่ปริมาณปกคลุมของแพลทินัมบนเหล็กเป็น 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00 และ 3.00 โมโนเลเยอร์ ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นแพลทินัม และค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาทีแรก และเข้าสู่สภาวะคงที่เมื่อเวลา 30 นาที ปริมาณแพลทินัมที่ปกคลุมบนเหล็กในแต่ละสัดส่วนคิดเป็นร้อยละ 0.36, 0.57, 0.75, 0.92, 1.40 และ 3.50 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ด้วย N_2 adsorption-desorption แสดงว่าการเติมแพลทินัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนไทเทเนียม-ไดออกไซด์ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในรูปอนาเทส และพบพีคของ Pt โดยไม่พบพีคของ Fe TEM-EDS จึงถูกใช้เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และ mapping พบว่ามีแพลทินัมและเหล็กอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถยืนยันการจัดเรียงของแพลทินัมและเหล็กในรูปแบบแกนกลาง-เปลือกหุ้มบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่, ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-เหล็กบนไทเทเนียมไดออกไซด์, การพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า, โครงสร้างแบบแกนกลาง-เปลือกหุ้ม

Abstract

This study investigates the preparation of bimetallic core–shell catalysts, in which Fe serves as the core and Pt forms the shell on a titanium dioxide (TiO_2) support. Fe was deposited onto TiO_2 via the dry impregnation method with a fixed loading of 1.50wt%. Pt was subsequently deposited onto the iron surface using electroless deposition (ED). In the ED process, chloroplatinic acid (H_2PtCl_6) was employed as the Pt precursor, dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) was used as the reducing agent at a molar ratio of 1:20, and ethylenediamine was added as a stabilizer at a molar ratio of 1:4. The deposition was carried out at pH 11.0-11.5 and 50°C. The experiments were designed to achieve Pt coverages of 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, and 3.00monolayers.

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา อำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี 20131

Faculty of Engineering, Burapha University, Mueang District, Chonburi 20131, Thailand

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

Received: August 20, 2025; Revised: September 18, 2025; Accepted: November 27, 2025

Results showed that both the concentration of the Pt precursor and the pH of the solution decreased rapidly within the first 10minutes and stabilized after 30minutes. The corresponding Pt loadings obtained were 0.36, 0.57, 0.75, 0.92, 1.40, and 3.50wt%, respectively. N_2 adsorption-desorption analysis indicated that Pt deposition did not significantly affect the specific surface area of the Fe/TiO_2 catalysts. X-ray diffraction (XRD) revealed the presence of the anatase phase of TiO_2, with Pt peaks detected, while Fe peaks were absent. To further confirm elemental distribution, TEM–EDS mapping was employed, verifying the presence of both Pt and Fe, and confirming the core–shell arrangement of Pt and Fe supported on TiO_2.

Keywords: bimetallic catalysts, Pt-Fe/TiO_2 catalyst, electroless deposition, core-shell structure

บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเคมีที่มีบทบาทสำคัญในการลดพลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของปฏิกิริยา ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีเปลี่ยนแปลงปริมาณหรือสมบัติของตัวเองในตอนท้ายของปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 รูปแบบ คือ แบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสถานะต่างกันกับสารตั้งต้น โดย heterogeneous catalyst ถูกใช้อย่างแพร่หลายในภาคอุตสาหกรรม และในส่วนของเทคโนโลยีพลังงาน เช่น ปฏิกิริยา hydrogenation เป็นการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลสารอินทรีย์โดยเฉพาะสารที่โมเลกุลไม่อิ่มตัวคือที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม ผลิตภัณฑ์ที่ได้แตกต่างกันไปตามชนิดสารตั้งต้น ในปฏิกิริยานี้จะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (ของแข็ง) เช่น นิเกิล (Ni), พลาเลเดียม (Pd), แพลทินัม (Pt) เป็นต้น (Besora & Maseras, 2021) ปฏิกิริยานี้ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมปิโตรเคมี หรือในส่วนของการผลิตไฟฟ้าเช่น เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิง แก๊สไฮโดรเจนจะแตกตัวเป็นไฮโดรเจนไอออนและอิเลคตรอน จึงต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม (Pt) มาช่วยในปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Sapkota et al., 2023) หรือปฏิกิริยา steam reforming ที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (syn-gas) ต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน และยังมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานสิ่งแวดล้อม เช่น การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และปัญหาสุขภาพ ให้เปลี่ยนเป็นสารที่มีมูลค่า เช่น เมธานอล ผ่านปฏิกิริยา CO_2 hydrogenation ($CO_2+3H_2 \rightarrow CH_3OH+H_2O$) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็น Pt, Pd, Cu, Ru เป็นต้น (Li et al., 2018) จากงานประยุกต์ดังกล่าวจะเห็นได้ว่าโลหะมีตระกูล (nobel metal) โดยเฉพาะ Pt ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายใช้ในหลากหลายปฏิกิริยา Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี catalytic active และ stability ระหว่างการใช้งานสูง แต่มีราคาแพง ดังนั้นการนำมาใช้งานใน industry scale จึงมีข้อจำกัด แนวทางในการวิจัยจึงมุ่งเน้นไปที่การออกแบบโครงสร้าง Pt บนตัวรองรับเพื่อให้มีการลดปริมาณ Pt ให้น้อยลงขณะที่คงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาให้ได้มากที่สุด (Chen & Holt-Hindle, 2010)

วิธีการที่ใช้ในการใช้ Pt ให้คุ้มค่าที่สุดคือการสังเคราะห์ Pt ในรูปแบบแกนกลางเปลือกหุ้ม (core shell structure) โดยใช้ Pt เป็นเปลือกหุ้ม ด้วยวิธีการนี้ Pt จะพอกพูนลงบนโลหะแกนกลางเป็นแบบชั้นบาง ๆ (monolayer or thin shell) สามารถเลือกโลหะแกนกลางเป็นโลหะที่มีราคาถูก เช่น เหล็ก (Fe), โคบอลต์ (Co), นิเกิล (Ni) เป็นต้น การออกแบบโครงสร้างแกนกลางเปลือกหุ้มนอกจากจะช่วยจำกัดปริมาณ Pt ให้น้อยลงแล้ว ยังช่วยเรื่อง electronic และ geometric interaction ระหว่างโลหะแกนกลาง และโลหะเปลือกหุ้ม ช่วยส่งเสริมคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น และป้องกันการ sintering ของโลหะแกนกลาง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรต่อสภาวะดำเนินการ (Li et al., 2022) Fe เป็นโลหะที่นิยมนำมาใช้เป็นโลหะแกนกลางเนื่องจากราคาถูก มีปริมาณมาก และ Fe มีคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากโลหะแกนกลางแล้ว ตัวรองรับก็มีเป็นส่วนสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน ในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

(TiO_2) ซึ่งมีคุณสมบัติทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และ metal-support interaction ช่วยส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น การนำ Pt, Fe และ TiO_2 มาใช้ร่วมกันจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับหลากหลายปฏิกิริยา เช่น CO_2 hydrogenation สำหรับผลิตเมธานอล, oxygen reduction reaction, ethanol oxidation (Venkatesan & Dharmalingam, 2016; Hu et al., 2025) แต่มีงานวิจัยน้อยมากที่เน้นไปเรื่องการออกแบบ Pt-Fe/TiO_2 ให้มีโครงสร้างแบบแกนกลาง เปลือกหุ้ม

ในการควบคุมให้ Pt พอกพูนบน Fe เป็นเรื่องท้าทายเนื่องจากเป็นการยากที่จะกำหนดให้ Pt ไปพอกพูนบนเหล็กเท่านั้น และการพอกพูนต้องมีความ uniform ซึ่งการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electroless deposition) สามารถนำมาใช้ในการควบคุมการพอกพูนของ Pt บน Fe ได้ โดยไม่ต้องมีการใช้ไฟฟ้าในการพอกพูน ทั้งนี้ต้องดำเนินการภายใต้สภาวะที่ต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด ด่างของสารละลายโลหะอย่างดีเพื่อป้องกันไม่ให้ Pt ไปเกาะบน TiO_2 (Beard et al., 2007; Rebelli et al., 2010)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Fe/TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบแกนกลาง เปลือกหุ้มขนาดนาโน โดย Fe เป็นแกนกลาง เตรียมด้วยวิธีเอิบชุบแบบแห้ง และกำหนดปริมาณ Fe คงที่ที่ร้อยละ 1.50 โดยน้ำหนัก Pt ถูกพอกพูนบน Fe ด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ด้วยสัดส่วนปกคลุม 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00 และ 3.00 โมโนเลเยอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน โครงสร้างและองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption, XRD, TEM และ EDS เพื่อยืนยันโครงสร้างแบบแกนกลาง เปลือกหุ้ม

วิธีการศึกษา

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst preparation)

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ กรดคลอโรแพลทินิค (chloroplatinic acid hydrate) และ ไดเมทิลอะมิโนเบนซาลดีไฮด์ (DMAB) จากบริษัท Sigma Aldrich, ไทเทเนียมไดออกไซด์ เฟสอนาเทส (TiO_2) และเฟอริกไนเตรต ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) จากบริษัท Ajax Finechem, เอทิลีนไดอะมีน (ethylene diamine) จากบริษัท LOBALOChemie และน้ำปราศจากไอออน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มด้วยการเติมเหล็กซึ่งเป็นโลหะแกนกลางลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเอิบชุบแบบแห้ง (dry impregnation) กำหนดให้ปริมาณเหล็กคงที่ที่ร้อยละ 1.50 โดยน้ำหนัก ชั่งตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 1 กรัม หาปริมาณน้ำที่ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เปียกพอดี จากนั้นชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์ตามปริมาณที่ศึกษาและเฟอริกไนเตรตตามน้ำหนักที่คำนวณได้ นำเฟอริกไนเตรตละลายน้ำในปริมาณที่ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เปียกพอดี แล้วเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายเฟอริกไนเตรต ผสมสารละลายและของแข็งให้เป็นเนื้อเดียวกัน นำของแข็งที่ได้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นเป็นเวลา 10 ชั่วโมง บดของแข็งที่ผ่านการอบให้ละเอียดและร่อนด้วยตะแกรงขนาด 80-100 เมช จะได้เป็น Fe_2O_3/TiO_2 รีดิวซ์ Fe_2O_3 ให้อยู่ในรูป Fe ด้วยแก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 30 โดยปริมาตร และ แก๊สฮีเลียมร้อยละ 70 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (Boudjemaa et al., 2011) ได้เป็น Fe/TiO_2 เก็บของแข็งที่ได้ในขวดบรรจุสาร

ขั้นตอนต่อไปเป็นการเติมแพลทินัมลงบน 1.50%Fe/TiO_2 ด้วยวิธีการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electroless deposition: ED) ในขั้นตอนนี้จะต้องควบคุมให้แพลทินัมเกาะลงบนเหล็กเท่านั้นเพื่อจะได้โครงสร้างแบบแกนกลาง เปลือกหุ้ม โดยจะพอกพูนแพลทินัมลงบนเหล็กดังนี้ 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00 และ 3.00 โมโนเลเยอร์ วิธีการคำนวณโมโนเลเยอร์คิดตามการปกคลุมของแพลทินัมบนพื้นผิวเหล็ก (Fe surface) ที่ค่าน้อยกว่า 1.00 หมายถึงแพลทินัม

ปกคลุมบนพื้นผิวเหล็กเพียงบางส่วน (partial coverage) ที่ค่าเท่ากับ 1.00 หมายถึงแพลทินัมปกคลุมบนพื้นผิวเหล็กทั้งหมด (full coverage) ที่ค่ามากกว่า 1.00 หมายถึงแพลทินัมปกคลุมบนพื้นผิวเหล็กและมีการพอกพูนแพลทินัมลงบนแพลทินัม (multiple layers) สัดส่วนปกคลุมที่ต่างกันส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน (Riyapan et al., 2016) โดยกำหนดให้อนุภาคเหล็กมีลักษณะทรงกลม เมื่อทราบค่า Fe dispersion (H_2 chemisorption technique) และจำนวนอะตอม Fe ทั้งหมด (total Fe atoms) จะทำให้สามารถคำนวณ ความเข้มข้นพื้นผิวเหล็ก (Fe surface concentration) ซึ่งก็คือ number of Fe surface sites/g นำตัวเลขนี้คูณกับจำนวนโมโนเลเยอร์ จะทำให้ทราบจำนวนอะตอมของแพลทินัมที่ต้องการใช้ในแต่ละโมโนเลเยอร์ โดยมีสมมุติฐานว่าแพลทินัม 1 อะตอมพอกพูนบนเหล็ก 1 อะตอม ดังนั้นก่อนทำการพอกพูนแพลทินัมลงบนเหล็ก จะต้องดำเนินการ 2 ขั้นตอน ได้แก่ การทดสอบความเสถียรของสารละลายโลหะแพลทินัมในสารรีดิวซ์ (DMAB) โดยที่สารรีดิวซ์ ไม่ควรรีดิวซ์คลอโรแพลทินิคแอนไอออนให้เป็นโลหะแพลทินัม จึงจะถือว่าสารละลายโลหะมีความเสถียรต่อสารรีดิวซ์ และอีกขั้นตอนคือการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง (strong electrostatic adsorption) ระหว่างสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคกับตัวรองรับ TiO_2 โดยสารละลายต้องไม่ดูดซับลงบน TiO_2 เมื่อผ่านสองขั้นตอนนี้จึงสามารถเริ่มการทดลองพอกพูนแพลทินัมลงบนเหล็กต่อไป

การทดสอบความเสถียรของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคในสารรีดิวซ์ เริ่มจากเตรียมสารละลายโลหะแพลทินัมตามความเข้มข้นที่คำนวณไว้ นำสารละลายที่ได้ปริมาตร 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมเอทิลีนไดอะมีนในอัตราส่วนโดยโมลของสารละลายโลหะแพลทินัมต่อเอทิลีนไดอะมีนเป็น 1 ต่อ 4 กวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน ปรับค่าความเป็นกรด ด่างของสารละลายที่ได้ ให้มีค่าประมาณ 11.0-11.50 ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมสารรีดิวซ์ในอัตราส่วนโดยโมลของสารละลายโลหะแพลทินัมต่อสารรีดิวซ์เป็น 1 ต่อ 20 กวนสารละลายอย่างต่อเนื่อง พร้อมเก็บตัวอย่างสารละลายในเวลา 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45 และ 60 นาที เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะในสารละลาย ในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง UV spectrophotometer (บริษัท Shimadzu รุ่น UV 1280) และ Atomic absorption spectrophotometer (บริษัท Shimadzu รุ่น AA 3600) ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายแพลทินัม

การทดสอบการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง เริ่มจากนำสารละลายคลอโรแพลทินิคที่ทราบความเข้มข้นปริมาตร 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมเอทิลีนไดอะมีนในอัตราส่วนโดยโมลของสารละลายโลหะแพลทินัมต่อเอทิลีนไดอะมีนเป็น 1 ต่อ 4 กวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน ปรับค่าความเป็นกรด ด่างของสารละลายที่ได้ ให้มีค่าประมาณ 11.00-11.50 ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัม กวนสารละลายตลอดเวลา เก็บตัวอย่างสารละลายในเวลา 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45 และ 60 นาที เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะในสารละลาย สารตัวอย่างที่เก็บได้ ต้องนำมากรองผ่านตัวกรองขนาด 0.45 ไมครอนทันที ก่อนที่จะนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ความเข้มข้น การพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเริ่มจากนำสารละลายคลอโรแพลทินิคที่ทราบความเข้มข้นปริมาตร 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมเอทิลีนไดอะมีนในอัตราส่วนโดยโมลของสารละลายโลหะแพลทินัมต่อเอทิลีนไดอะมีนเป็น 1 ต่อ 4 กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องเพื่อให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน ปรับค่าความเป็นกรด ด่างของสารละลายที่ได้ ให้มีค่าประมาณ 11.00-11.50 ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัม ตามด้วยสารรีดิวซ์ในอัตราส่วนโดยโมลของสารละลายโลหะแพลทินัมต่อสารรีดิวซ์เป็น 1 ต่อ 20 เก็บตัวอย่างสารละลายในเวลา 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45 และ 60 นาที เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะในสารละลาย เมื่อครบ 60 นาที หยุดกวนสาร กรองสารละลายออกจากของแข็ง นำของแข็งที่ได้ไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้ไปรีดิวซ์ด้วยแก๊ส

ผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 30 โดยปริมาตร และแก๊สฮีเลียมร้อยละ 70 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (Roebuck et al., 2025) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ Pt-Fe/TiO_2

2. การวิเคราะห์ความเข้มข้นแพลทินัมในสารละลาย (determination of Pt concentration)

กรดคลอโรแพลทินิคเมื่อละลายน้ำจะได้คลอโรแพลทินิคแอนไอออน ($PtCl_6^{2-}$) โดยที่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นได้ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 290-295 นาโนเมตร (Wongkaew et al., 2016) เริ่มจากการทำกราฟสอบเทียบ โดยเตรียมสารละลายกรดคลอโรแพทินิคมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0, 10, 20, 30, 50 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร แบ่งสารละลายที่ได้เป็น 2 ส่วน ส่วนแรกนำไปวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer นำข้อมูลที่ได้ไปพล็อตกราฟ กำหนดให้ความเข้มข้นของคลอโรแพลทินิคแอนไอออน เป็นแกนนอน (X-axis) และ absorption intensity เป็นแกนตั้ง (Y-axis) สารละลายในส่วนที่สองจะนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของแพลทินัมด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer นำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟ กำหนดให้ความเข้มข้นของคลอโรแพลทินิคแอนไอออน เป็นแกนนอน และ ความเข้มข้นของโลหะแพลทินัม เป็นแกนตั้ง ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นแพลทินัมในสารละลายใช้กราฟสอบเทียบทั้งสองควบคู่กัน

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst characterization)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption โดยใช้เครื่อง Autosorption 1-C บริษัท Quantachrome วิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction เครื่อง X-ray diffraction (XRD) รุ่น D2 PHASER บริษัท BRUKER และใช้เครื่อง TEM และ EDS (บริษัท JEOL รุ่น JEM-2100 Plus) วิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เหล็กขนาดนาโนบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยแพลทินัมและเหล็กจะจัดเรียงโครงสร้างในรูปแบบเหล็กเป็นแกนกลางและแพลทินัมเป็นเปลือกหุ้ม กำหนดให้ปริมาณเหล็กคงที่ที่ร้อยละ 1.50 โดยน้ำหนัก เหล็กแกนกลางบนไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมด้วยวิธีเอิบชุบแบบแห้ง ในส่วนแพลทินัมที่เป็นเปลือกหุ้มถูกเตรียมด้วยวิธีพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งผลการทดลองและการอภิปรายผลแสดงตามลำดับ ดังนี้

1. การทดสอบความเสถียรของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคในสารรีดิวซ์

การทดสอบความเสถียรของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคในสารรีดิวซ์ ใช้สารละลายกรดคลอโรแพลทินิคที่ความเข้มข้น 80 มิลลิกรัมต่อลิตร (คิดเป็นความเข้มข้นแพลทินัมเท่ากับ 38 มิลลิกรัมต่อลิตร) ใช้ไดเมทิลอะมิโนเบนซาลดีไฮด์ (C_2H_7BN, DMAB) เป็นตัวรีดิวซ์ สภาวะในการทดลองควรมีค่าความเป็นกรด ด่างสูงเพื่อให้เหมาะสมกับการทำงานของ DMAB (Plana & Dryfe, 2011) ดังนั้นจึงกำหนดให้ค่าความเป็นกรด ด่างของสารละลายมีค่าประมาณ 11.00-11.50 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคต่อ DMAB เป็น 1 ต่อ 20 ผลการทดลองดัง (Figure 1)

จาก (Figure 1) แสดงผลการทดสอบความเสถียรของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคใน DMAB แกนตั้งแสดงค่าความเข้มข้นของแพลทินัมอยู่ใน ED bath เป็นฟังก์ชันกับเวลา (แกนนอน) พบว่าในสภาวะที่ไม่มีการเติมสาร stabilizer (สัญลักษณ์ ●) ความเข้มข้นของแพลทินัมลดลงอย่างรวดเร็ว และสังเกตเห็นตะกอนสีดำของ Pt แสดงให้เห็นว่าสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคไม่มีความเสถียรต่อ DMAB ดังนั้นจำได้มีการใช้ stabilizer คือ เอทิลีนไดอะมีน โดยอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคต่อเอทิลีนไดอะมีน คือ 1 ต่อ 4 ผลการทดสอบแสดงเส้นกราฟสัญลักษณ์ ▲ เอทิลีน-

ไดอะมีนเป็น cheating agent หรือสารที่ไปจับตัวกับโลหะทำให้โลหะเกิดความเสถียร โดยความเข้มข้นของแพลทินัมใน ED bath ไม่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา แสดงว่า $PtCl_6^{2-}$ ไม่ถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็น Pt หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือสารละลายคลอโรแพลทินิคมีความเสถียรต่อ DMAB เมื่อมี chelating agent ในสารละลายนั่นเอง

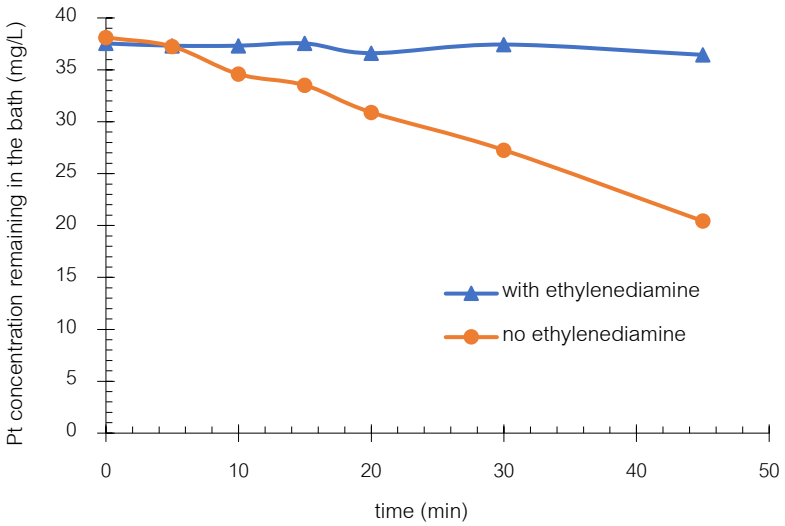


Figure 1 Stability of chloroplatinic solution in DMAB.

2. การทดสอบค่าประจุไฟฟ้าบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (point of zero charge: PZC) ของไทเทเนียมไดออกไซด์

ก่อนที่จะทำการทดสอบการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง จะต้องทราบค่าประจุไฟฟ้าบนพื้นผิวเป็นศูนย์ของ TiO_2 โดยเลือกใช้วิธี pH drift ในการวิเคราะห์ ผลการทดลองดัง (Figure 2)

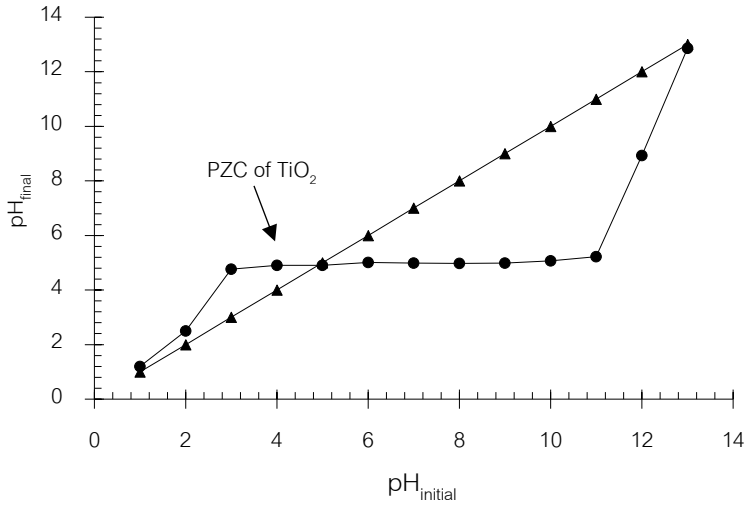


Figure 2 Point of zero charge of TiO_2 determined by pH drift method (Wongkaew et al., 2025).

จาก (Figure 2) แสดงผลการวิเคราะห์ค่าพื้นผิวประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี pH drift พบว่า PZC ของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าประมาณ 4.4 โดยค่า PZC ของไทเทเนียมไดออกไซด์ส่งผลต่อการเลือกสภาวะในการทดลอง

การพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ถ้าสารละลายโลหะที่ใช้มีค่าความเป็นกรด ด่างต่ำกว่า PZC จะส่งผลให้พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีประจุบวก ในทางตรงข้าม ถ้าสารละลายโลหะที่ใช้มีค่าความเป็นกรด ด่าง สูงกว่า PZC จะส่งผลให้พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีประจุลบ (Loosli et al., 2015)

3. การทดสอบการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง (strong electrostatic adsorption) ระหว่างสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคกับตัวรองรับ TiO_2

ในการทดลองนี้ใช้สารละลายกรดคลอโรแพลทินิคความเข้มข้น 80 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารเอทิลีนไดอะมีนในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคต่อเอทิลีนไดอะมีน คือ 1 ต่อ 4 ปรับค่าความเป็นกรด ด่างที่ประมาณ 11.00-11.50 อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัม ผลการทดลองดัง (Figure 3)

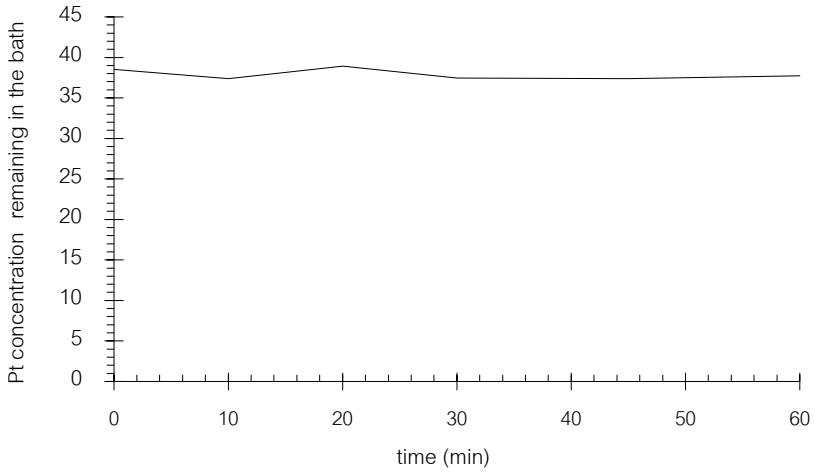


Figure 3 Concentration of chloroplatinic solution adsorbed on TiO_2 as a function of time.

จาก (Figure 3) แสดงผลการทดสอบการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรงระหว่างสารละลายกรดคลอโรแพลทินิคและไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าความเข้มข้นของแพลทินัมมีค่าคงที่ตลอดเวลาแสดงว่าไม่มีการดูดซับของ $PtCl_6^{2-}$ บนไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือไม่มีการดูดซับเชิงไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรงเกิดขึ้น ซึ่งเป็นเพราะสภาวะที่ทดลองมีความเป็นเบสสูงและค่า PZC ของไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 4.4 ที่สภาวะนี้พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีประจุลบซึ่งเป็นประจุเดียวกับ $PtCl_6^{2-}$ ดังนั้น $PtCl_6^{2-}$ จึงไม่ดูดซับบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์

จากการทดสอบทั้งสองขั้นตอนนี้ทำให้ได้สภาวะที่จะทำการพอกพูนแพลทินัมบนเหล็กโดยไม่ใช้ไฟฟ้า คือ สารละลายกรดคลอโรแพลทินิคความเข้มข้น 80 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราส่วนโดยโมลระหว่างคลอโรแพลทินิคต่อเอทิลีนไดอะมีนต่อ DMAB เท่ากับ 1 ต่อ 4 ต่อ 20 ค่าความเป็นกรด ด่างอยู่ในช่วง 11.00-11.50 และอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

4. การพอกพูนแพลทินัมลงบนเหล็กโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

ในการทดลองนี้ดำเนินการภายใต้สภาวะที่กล่าวมาข้างต้น และทำการทดลองที่สัดส่วนปกคลุมแพลทินัมบนเหล็กเป็น 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00 และ 3.00 โมโนเลเยอร์ (ML) ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงดัง (Figure 4)

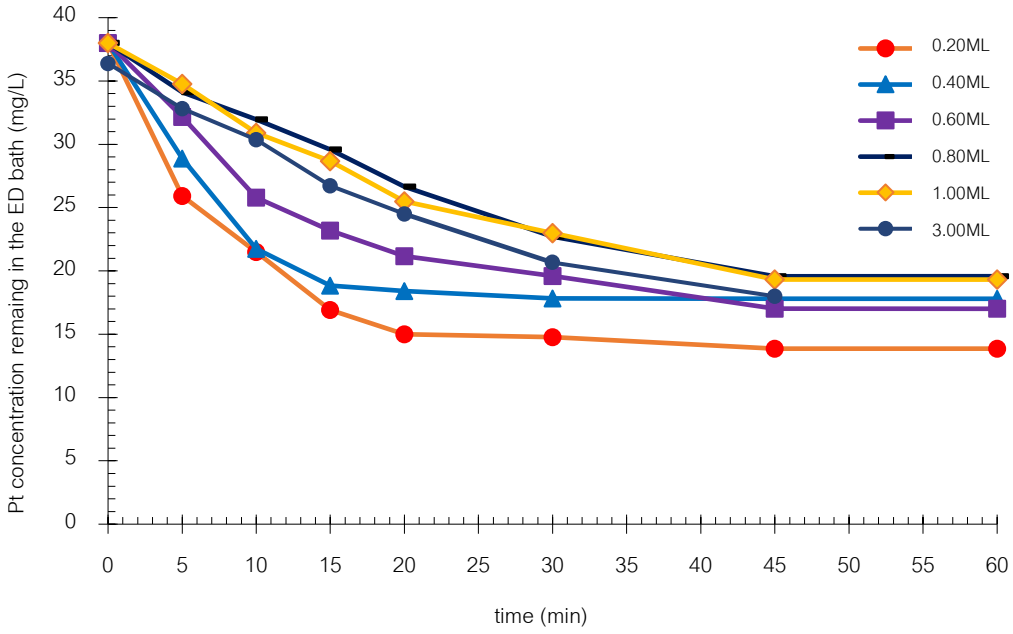


Figure 4 Pt concentration remaining in the ED bath as a function of time.

จาก (Figure 4) แสดงความเข้มข้นของโลหะแพลทินัมใน EB bath ที่สัดส่วนปกคลุมแพลทินัมต่าง ๆ กัน พบว่าความเข้มข้นของโลหะแพลทินัมลดลงอย่างรวดเร็วในเวลา 15 นาทีแรก หลังจากนั้นจะลดลงอย่างช้า ๆ และคงที่ในที่สุด แสดงว่า DMAB ไปทำปฏิกิริยากับ Fe ทำให้คลอโรแพลทินิคไอออนเกิดการรีดิวซ์บนพื้นผิวเหล็กกลายเป็น Pt โดยที่สัดส่วนปกคลุมเป็น 0.20ML อัตราการพอกพูนจะเกิดเร็วที่สุด และที่สัดส่วนปกคลุมเป็น 0.80 และ 1.00ML เกิดการพอกพูนช้าที่สุด สาเหตุเกิดจากอัตราเร็วการพอกพูนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย พื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์และอุณหภูมิ (Lahiri et al., 2019) ในการทดลองนี้ควบคุมความเข้มข้นของสารละลายกรดคลอโรแพลทินิค อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ให้คงที่ มีเพียงปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ลดลงตามสัดส่วนปกคลุมที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อสัดส่วนปกคลุมเพิ่มขึ้นอัตราการพอกพูนจึงช้าลง ผลการทดลองดัง (Table 1)

Table 1 Amounts of Pt deposited on Fe.

theoretical Pt coverage (ML)	actual Pt coverage (ML)	Pt loading (%wt)
0.20	0.17	0.36
0.40	0.22	0.52
0.60	0.29	0.75
0.80	0.38	0.98
1.00	0.55	1.40
3.00	0.58	3.50

จาก (Table 1) แสดงให้เห็นว่า theoretical Pt coverage และ actual Pt coverage ไม่เท่ากันโดย actual Pt coverage จะมีค่าน้อยกว่าเสมอ ทั้งนี้เป็นเพราะเกิด autocatalytic deposition ของ Pt บน Pt ซึ่งเกิดได้เร็วกว่า catalytic deposition ของ Pt บน Fe (Riyapan et al., 2016)

5. การวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ 1.50%Fe/TiO_2 ถูกนำมาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption ไอโซเทอร์มการดูดซับ ดัง (Figure 5)

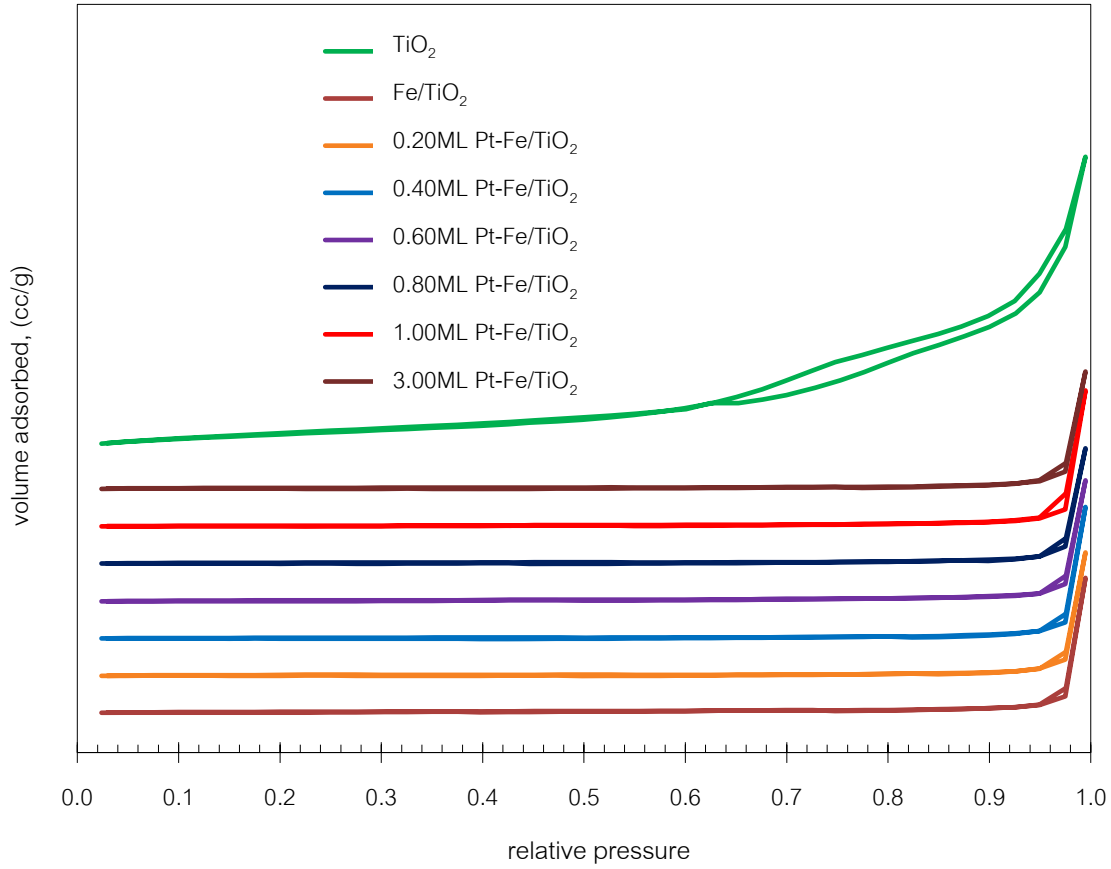


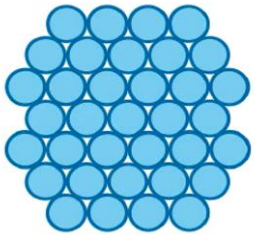
Figure 5 Adsorption isotherms of all catalysts.

จาก (Figure 5) แสดงรูปแบบไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ไอโซเทอร์มของ TiO_2 (เส้นสีเขียว) อยู่ในรูปแบบ type IV แสดงว่าเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเมโซ (2-50 นาโนเมตร) hysteresis loop เป็นแบบ H3 slit-shaped pores (Toncón-Leal et al., 2021) เมื่อมีการเติมเหล็กลงบน TiO_2 ไอโซเทอร์มมีการเปลี่ยนแปลง (เส้นสีน้ำตาล) โดยที่ hysteresis loop เกิดขึ้นที่ relative pressure สูงขึ้น และมีการดูดซับ N_2 ที่พื้นผิวลดลง แสดงให้เห็นว่ารูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งอาจจะเป็นเพราะขั้นตอนการเตรียม 1.50%Fe/TiO_2 ใช้อุณหภูมิสูง (410 องศาเซลเซียส) ส่งผลต่อการสูญเสียรูพรุนเนื่องจากความร้อน (pore collapse) หรืออาจเกิดจากเหล็กบล็อครูพรุนของไททาเนียมออกไซด์ (Zhou et al., 2006) เมื่อมีการพอกพูนแพลทินัมลงบนเหล็กด้วยสัดส่วนปกคลุมต่าง ๆ พบว่ารูปแบบไอโซเทอร์มไม่เปลี่ยนแปลงและปริมาตรแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวใกล้เคียงกัน ผลไอโซเทอร์มนี้สามารถนำมาคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสมการ BET (Brunauer, Emmett and Teller) และวิเคราะห์ขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยวิธี BJH (Barrett, Joyner and Halenda method) ดัง (Table 2)

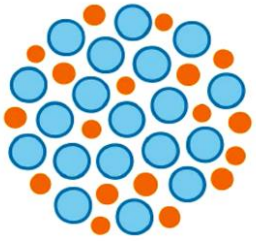
Table 2 Summary of prepared catalysts characterized by N_2 adsorption-desorption.

samples	specific surface area, m^2/g	average pore diameter, nm
TiO_2	6.2	6.8
1.50%Fe/TiO_2	8.5	7.5
0.20ML Pt-Fe/TiO_2	7.6	9.1
0.40ML Pt-Fe/TiO_2	7.5	8.7
0.60ML Pt-Fe/TiO_2	6.8	9.1
0.80ML Pt-Fe/TiO_2	6.5	7.6
1.00ML Pt-Fe/TiO_2	6.4	7.4
3.00ML Pt-Fe/TiO_2	6.5	7.5

จาก (Table 2) แสดงให้เห็นว่า TiO_2 มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 6.20 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย 6.80 นาโนเมตร เมื่อมีการเติมเหล็กร้อยละ 1.50 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น 8.50 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเป็น 7.50 นาโนเมตร การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยอาจเกิดขึ้นจาก Fe^{3+} ที่ถูกเติมไปใน TiO_2 เข้าแทรกระหว่างโครงสร้างของ TiO_2 ส่งผลให้เกิด lattice strain และ defects ดัง (Figure 6)



(a) Pure TiO_2: Dense packing, low specific surface area.



(b) Fe/TiO_2: Defect-rich, porous structure, higher specific surface area.

Figure 6 Schematic diagram illustrating the influence of Fe doping on TiO_2 morphology, surface area, and porosity; (a) Pure TiO_2 and (b) Fe/TiO_2.

จาก (Figure 6) แสดงภาพใช้อธิบายประกอบผลกระทบของการเติมเหล็กในปริมาณน้อยบน TiO_2 ส่งผลต่อโครงสร้างและยับยั้ง crystalline growth ของ TiO_2 ทำให้ขนาดรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น เกิดขึ้นเมื่อมีการเติมโลหะในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงบน TiO_2 (Almquist & Biswas, 2002; Moradi et al., 2016)

ในการพอกพูนแพลทินัมปริมาณต่าง ๆ ลงบนเหล็กด้วยวิธีพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า พบว่าเมื่อปริมาณแพลทินัมเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเล็กน้อยอาจจะสืบเนื่องจากแพลทินัมไปพอกพูนบนเหล็กทำให้เกิดการบล็อครูพรุน ส่งผลให้สูญเสียพื้นที่ อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับการเตรียมแพลทินัมบนเหล็กด้วยวิธีอื่น การลดลงของพื้นที่นี้ถือว่าน้อยมาก (Byun et al., 2022)

ตัวเร่งปฏิกิริยา 3.00ML Pt-Fe/TiO_2 ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันผลการวิเคราะห์ดัง (Figure 7)

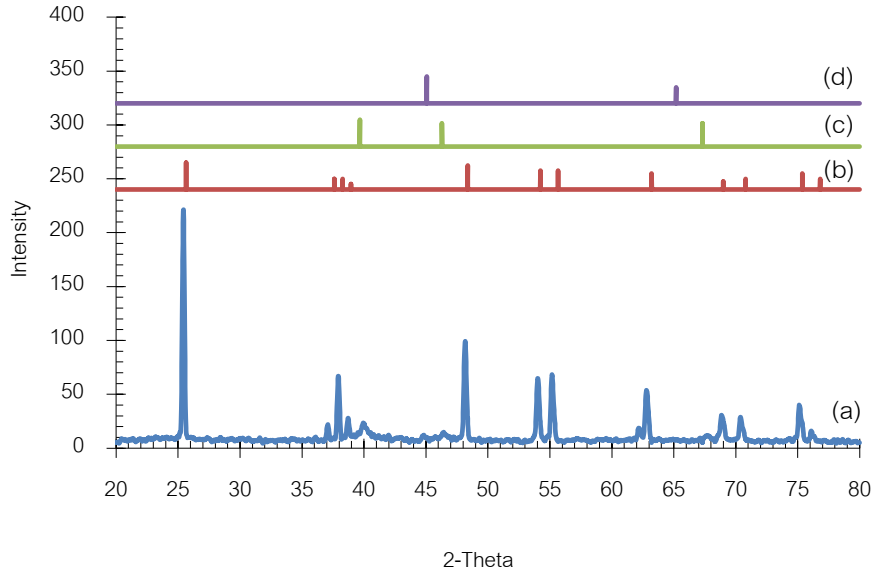


Figure 7 XRD patterns: (a) 3.00ML Pt-Fe/TiO_2, (b) standard peaks of TiO_2 (JCPDS no. 00-002-0406) (c) standard peaks of Pt (JCPDS no. 00-001-1190) and (d) standard peaks of Fe (JCPDS no. 00-001-1267).

จาก (Figure 7a) แสดงรูปแบบ XRD ของ 3.0ML Pt-Fe/TiO_2 เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD มาตรฐานของ TiO_2, Pt และ Fe พบว่ามีพีคปรากฏในตำแหน่งเดียวกับ TiO_2 เฟสอนาเทสที่มุม 25.65, 37.60, 38.27, 38.96, 48.38, 54.23, 55.66, 63.20, 68.99, 70.78, 75.37 และ 76.81 องศา และ Pt ที่มุม 45.07 และ 65.19 องศา แต่ไม่พบพีคที่ตรงกับ Fe ซึ่งแสดงว่า Fe อาจจะมีขนาดผลึกเล็กกว่า 2 นาโนเมตร จึงไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้ และใช้สมการ Scherrer คำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยของ TiO_2 และ Pt ได้ 40.50 นาโนเมตร และ 12.20 นาโนเมตร ตามลำดับ ในส่วนของ TEM และ EDS ถูกใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้าง ผลการทดลองดัง (Figure 8)

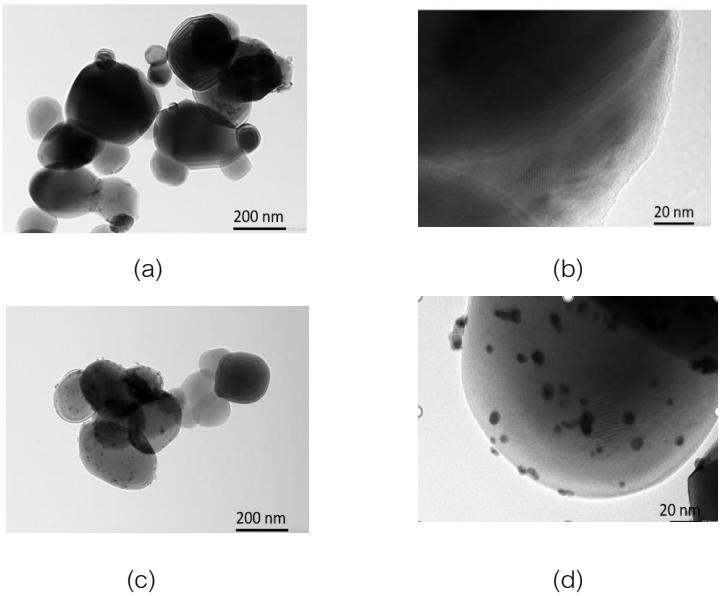


Figure 8 TEM images: (a) and (b) Fe/TiO_2, (c) and (d) 3.00ML Pt-Fe/TiO_2.

จาก (Figure 8) แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Bright field ของกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่าน สำหรับเทคนิคนี้สามารถใช้อธิบายภาพโลหะต่างชนิดโดยใช้หลักการที่โลหะแต่ละชนิดจะดูดกลืนอิเล็กตรอนที่ยิงเข้าไปในอัตราที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดภาพที่มีความสว่าง (contrast) ต่างกัน โดยองค์ประกอบที่มีน้ำหนักอะตอมมากจะดูดกลืนอิเลคตรอนได้มากจึงแสดงสีทึบ (มืด/เข้ม) และโลหะน้ำนักอะตอมน้อยดูดกลืนอิเลคตรอนน้อยภาพจะสว่าง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วย Pt, Fe, Ti และ O ซึ่งน้ำหนักอะตอมเป็น 195.08, 55.845, 47.867 และ 15.99amu ตามลำดับ (Figures 8a and c) กำลังขยาย 50,000 เท่า (อัตราส่วนที่ใช้ 1 ต่อ 200 นาโนเมตร) ส่วน (Figures 8b and d) กำลังขยาย 800,000 เท่า (อัตราส่วนที่ใช้ 1 ต่อ 10 นาโนเมตร) เมื่อพิจารณา (Figures 8a and b) เป็น TEM images ของ Fe/TiO_2 จะเห็น contrast ระหว่าง Fe และ Ti โดย Fe จะทึบกว่า Ti ส่วน (Figures 8c and d) เป็น TEM images ของ $Pt\text{-}Fe/TiO_2$ จะเห็นเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดเล็กสีดำทึบเกาะอยู่บริเวณพื้นผิวสีดำจาง เมื่อพิจารณาตามน้ำหนักอะตอม แสดงให้เห็นว่าเป็น Pt เกาะบน Fe

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ถูกนำมาใช้ในการ mapping องค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ดัง (Figure 9)

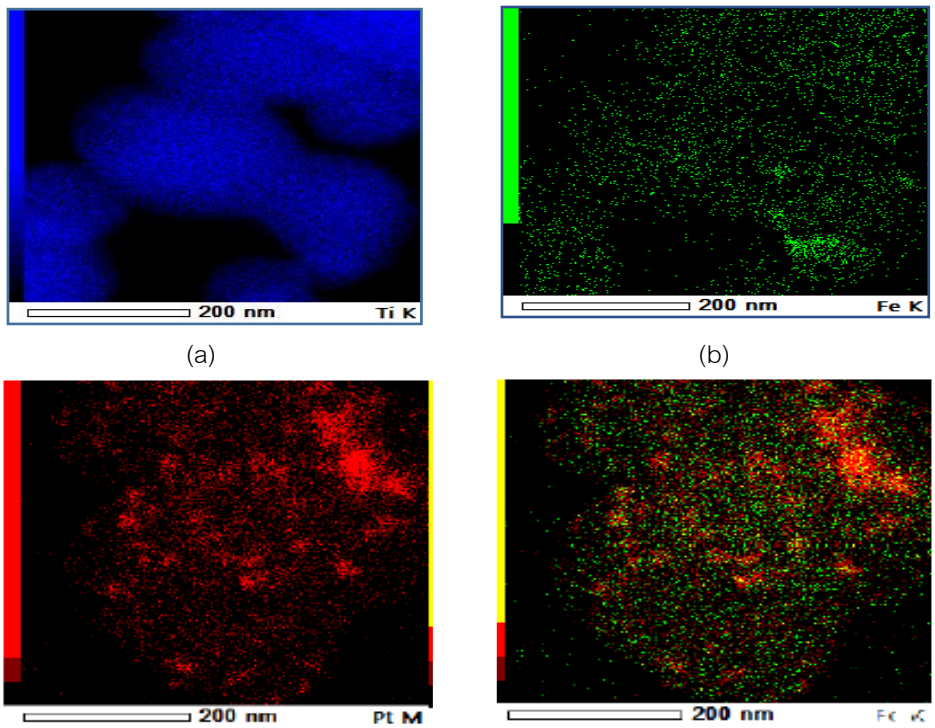


Figure 9 EDS elemental mapping images of the $Pt\text{–}Fe/TiO_2$ catalyst: (a) Ti, (b) Fe, (c) Pt, and (d) overlay of Fe and Pt signals.

จาก (Figure 9) แสดงผลการกระจายตัวขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt\text{–}Fe/TiO_2$ โดย (Figure 9a) เป็นภาพสัญญาณของ Ti พบว่ามีการกระจายตัวสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นที่ ซึ่งสอดคล้องกับการมีอยู่ของตัวรองรับ TiO_2 ขณะที่ (Figure 9b) Fe มีการกระจายอยู่บนพื้นผิว TiO_2 แสดงถึงการกระจายของโลหะ Fe บนตัวรองรับอย่างชัดเจน (Figure 9c) เป็นภาพของ Pt พบสัญญาณจากเส้น M-line โดยมีการกระจายที่ทับซ้อนกับตำแหน่งของ Fe อย่างมีนัยยะสำคัญ เมื่อทำการซ้อนภาพสัญญาณของ Fe และ Pt ดัง (Figure 9d) พบว่า Pt มีแนวโน้มที่จะสะสมอยู่บนบริเวณที่มี Fe มากกว่าที่จะ

กระจายโดยตรงบน TiO_2 (จุดที่ Pt และ Fe overlayer จะมีสีเหลืองอมส้ม) การสังเกตดังกล่าวบ่งชี้ถึงความเป็นไปได้ในการเกิดการสะสมแบบลำดับชั้น (sequential deposition or preferential deposition) ของ Pt บน Fe ซึ่งสอดคล้องกับกลไกการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตั้งสมมติฐาน ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าโครงสร้างของ Pt และ Fe อยู่ในรูปแบบ Fe เป็นแกนกลางและ Pt เป็นเปลือกหุ้ม

สรุป

โครงสร้างแกนกลาง-เปลือกหุ้มของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ส่งผลต่อการกระจายตัวของโลหะ และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานนี้ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt–Fe/TiO_2 โดยใช้วิธีเอิบชุบแบบแห้งสำหรับ Fe และวิธีพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับ Pt ภายใต้สภาวะด่าง (pH 11.00-11.50) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มี DMAB เป็นตัวรีดิวซ์และ ethylenediamine เป็นสารปรับเสถียร ผลการวิเคราะห์ TEM และ EDS ยืนยันการก่อตัวของโครงสร้างแกนกลาง-เปลือกหุ้มอย่างชัดเจน ขณะที่การเติม Pt ในปริมาณต่าง ๆ ไม่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีโครงสร้างและความเสถียรระดับนาโน สามารถนำไปใช้กับการเร่งปฏิกิริยา oxidation reduction reaction ในเซลล์เชื้อเพลิง หรือ hydrogenation reaction ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

Almquist, C. B., & Biswas, P. (2002). Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO_2 on its photoactivity. *Journal of Catalysis, 212*(2), 145-156. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3783

Beard, K. D., Schaal, M. T., Zee J. W. V., & Monnier, J. R. (2007). Preparation of highly dispersed PEM fuel cell catalysts using electroless deposition methods. *Applied Catalysis B: Environmental, 7*(3-4), 262-271. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.006

Besora, M., & Maseras, F. (2021). Metal-catalyzed asymmetric hydrogenation: Evolution and prospect. *Advances in Catalysis: Computational Insights into Catalytic Transformations, 68*, 385-426. https://doi.org/10.1016/bs.acat.2021.08.006

Boudjemaa, A., Daniel, C., Mirodatos, C., Trari, M., Auroux, A., & Bouarab, R. (2011). *In situ* DRIFTS studies of high-temperature water-gas shift reaction on chromium-free iron oxide catalysts. *Comptes Rendus Chimie, 14*(6), 534-538. https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.11.007

Byun, M. Y., Kim, Y. E., Baek, J. H., Jae, J., & Lee, M. S. (2022). Effect of surface properties of TiO_2 on the performance of Pt/TiO_2 catalysts for furfural hydrogenation. *RSC Advances, 12*, 860-868. https://doi.org/10.1039/D1RA07220J

Chen, A., & Holt-Hindle, P. (2010). Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Chemical Reviews, 110*, 3767-3804. https://doi.org/10.1021/cr9003902

Hu, X., Xu, D., & Jiang, J. (2025). Strong metal-support interaction between Pt and TiO_2 over high-temperature CO_2 hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition, 64*(7), e202419103. https://doi.org/10.1002/anie.202419103

Lahiri, A., Pulletikurthi, G., & Endres, F. (2019). A review on the electroless deposition of functional materials in ionic liquids for batteries and catalysis. *Frontiers in Chemistry, 7*, 85. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00085

Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C. (2018). A short review of recent advances in CO_2 hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Advances, 8*, 7651-7669. https://doi.org/10.1039/c7ra13546g

Li, X., Zhang, C., Qing, M., Chen, D., Wang, X. H., Li, R., Li, B. L., Luo, H. Q., Li, N. B., & Liu, W. (2022). Efficient electrocatalysts with strong core-shell interaction for water splitting: The modulation of selectivity and activity. *Journal of Alloys and Compounds, 929*, 167247. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167247

Loosli, F., Coustumer, P. L., & Stoll, S. (2015). Impact of alginate concentration on the stability of agglomerates made of TiO_2 engineered nanoparticles: Water hardness and pH effects. *Journal of Nanoparticle Research, 17*, 44. https://doi.org/10.1007/s11051-015-2863-2

Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S. R., & Ghani, K. (2016). Fabrication of Fe-doped TiO_2 nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry, 32*, 314-319. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.025

Plana, P., & Dryfe, R. A. W. (2011). The electro-oxidation of dimethylamine borane: Part 1, polycrystalline substrates. *Electrochim Acta, 56*(11), 3835-3844. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.041

Rebelli, J., Detwiler, M., Ma, S., Williams, C. T., & Monnier, J. R. (2010). Synthesis and characterization of Au–Pd/SiO_2 bimetallic catalysts prepared by electroless deposition. *Journal of Catalysis, 270*(2), 224-233. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.024

Riyapan, S., Zhang, Y., Wongkaew, A., Pongthawornsakun, B., Monnier, J. R., & Panpranot, J. (2016). Preparation of improved Ag–Pd/TiO_2 catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. *Catalysis Science & Technology, 6*, 5608-5617. https://doi.org/10.1039/C6CY00121A

Roebuck, L., Hu, M., Daly, H., Warsahartana, H., Natrajan, L. S., Garforth, A., D'Agostino, C., Falkowska, M., & Hardacre, C. (2025). H_2 production from photocatalytic reforming of PET over Pt/TiO_2: The role of terephthalic acid. *Catalysis Today, 452*, 115242. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115242

Sapkota, P., Lim, S., & Aguey-Zinsou, K. F. (2023). Platinum–tin as a superior catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *RSC Sustainability, 1*, 368-377. https://doi.org/10.1039/D2SU00129B

Toncón-Leal, C. F., Villarroel-Rocha, J., Silva, M. T. P., Braga, T. P., & Sapag, K. (2021). Characterization of mesoporous region by the scanning of the hysteresis loop in adsorption–desorption isotherms. *Adsorption, 27*, 1109-1122. https://doi.org/10.1007/s10450-021-00342-8

Venkatesan, P. N., & Dharmalingam, S. (2016). Synthesis and characterization of Pt, Pt–Fe/TiO_2 cathode catalysts and its evaluation in microbial fuel cell. *Materials for Renewable and Sustainable Energy, 5*, 11. https://doi.org/10.1007/s40243-016-0074-0

Wongkaew, A., Kaewwongkruea, N., & Sopradit, P. (2025). Photocatalytic degradation of Patent Blue V dye on iron (Fe) supported titanium dioxide. *RMUTSB Academic Journal, 13*(1), 1-12. https://li01.tci-thaijo.org/index.php/rmutsb-sci/article/view/264509 (in thai)

Wongkaew, A., Zhang, Y, Tengco, J. M. M., Blomb, D. A., Sivasubramanian P., Fanson P. T., Regalbuto, J. R., & Monnier, J. R. (2016). Characterization and evaluation of Pt-Pd electrocatalysts prepared by electroless deposition. *Applied Catalysis B: Environmental, 188*, 367-375. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.022

Zhou, M., Yu, J., & Cheng, B. (2006). Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 powders prepared by an ultrasonic method. *Journal of Hazardous Materials, 137*(3), 1838-1847. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.028