# การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม บนตัวรองรับท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นโดยวิธีการตกผลึกควบคู่กับการยึดเกาะ เพื่อเตรียมเป็นขั้วแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ

# Preparation of Platinum Catalysts on Multi-Walled Carbon Nanotubes by Deposition-Precipitation Method for Cathode in Microbial Fuel Cells

ศศิประภา วิลาวัลย์ วรพจน์ พูลศรี ฐานันท์ นิภารัตน์ ศศินา สมแสง และ ณิชนันทน์ เทพสุภรังษิกุล *

Sasiprapa Wilawan, Worapoj Poonsri, Thanun Niparat, Sasina Somsaeng and Nichanan Thepsuparungsikul *

Received: 11 August 2019, Revised: 7 January 2020, Accepted: 15 January 2020

## บทคัดย่อ

เซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ (Microbial Fuel Cell; MFC) เป็นเทคโนโลยีที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้า และบำบัดน้ำเสียได้ในเวลาเดียวกัน โดยแบคทีเรียในน้ำเสียเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และพลังงาน ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นคาร์บอกซิล (MWCNTs-COOH) ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการตกผลึกควบคู่กับการยึดเกาะ (Deposition-precipitation; DP) โดยศึกษาผลของ pH ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์ และผลของเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ จากนั้นประเมินลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการมีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชันร่วมกับเครื่องเอกซ์เรย์แบบพลังงานกระจาย รวมทั้งประเมินประสิทธิภาพการกระจายตัว และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม Pt/MWCNTs-COOH ด้วยวิธี DP ได้แก่ สภาวะที่สารแขวนลอยมี pH เท่ากับ 7 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์เท่ากับ 70 °C และเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์เท่ากับ 120 นาที โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบน MWCNTs-COOH และมีขนาดเล็กในระดับนาโนอยู่ในช่วง 2-3 nm โดยคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เตรียมขึ้นจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้มากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อไปในการเพิ่มประสิทธิภาพในด้านการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ

**คำสำคัญ:** ขั้วแคโทด, เซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ, ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม, ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

---

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร อำเภอเมือง จังหวัดนครปฐม 73000

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Muang, Nakhon Pathom 73000, Thailand.

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (Corresponding author, e-mail): tepsuparungsiku_n@su.ac.th Tel: 0 3425 5797

## ABSTRACT

Microbial fuel cell (MFC) is a technology for simultaneous electricity production and wastewater treatment. Bacteria in wastewater are able to convert organic matter into carbon dioxide, water and energy. In this study, Pt catalysts on multi-walled carbon nanotubes with carboxyl group (Pt/MWCNTs-COOH) were prepared by deposition-precipitation (DP) method with varies pH, refluxing temperature and refluxing time. The morphology and dispersion of Pt were characterized by field emission scanning electron microscope coupled with energy dispersive x-ray (FESEM-EDX) and transmission electron microscope (TEM). The results showed that the optimal conditions for DP were at pH 7, refluxing temperature 70 $^{o}$C and refluxing time 120 min. As a result, Pt catalysts prepared on MWCNTs-COOH by DP method exhibited small size (2-3 nm) and highly uniform. It is expected that the Pt/MWCNTs-COOH will increase oxidation reduction reaction and further improve electricity production in MFC.


**Key words:** cathode, microbial fuel cell, platinum catalyst, multi-walled carbon nanotubes

## บทนำ

การใช้พลังงานเป็นตัวแปรสำคัญในการประเมินระดับการพัฒนาประเทศ ซึ่งในประเทศกำลังพัฒนานั้นการใช้พลังงานมีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามการเติบโตทางเศรษฐกิจ (Berktay *et al*., 2004) ปริมาณของพลังงานที่มีการรายงานการนำมาใช้ทั่วโลกตามสถิติของสำนักงานพลังงานสากล ปี พ.ศ. 2560 (International Energy Agency; IEA, 2017) มีดังนี้ น้ำมัน 31.7% ถ่านหิน 28.1% แก๊สธรรมชาติ 21.6% เชื้อเพลิงชีวภาพและของเสีย 9.7% พลังงานนิวเคลียร์ 4.9% พลังงานน้ำ 2.5% และพลังงานอื่นๆ 1.5% โดยจัดเป็นพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) และพลังงานสิ้นเปลือง (Non-renewable energy) ซึ่งแหล่งของพลังงานสิ้นเปลืองกำลังหมดลงในอนาคตอันใกล้ อีกทั้งการนำไปใช้งานยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการปล่อยแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gases) (Nadimi and Tokimatsu, 2017) ในปัจจุบันพลังงานอีกรูปแบบหนึ่งที่ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีแหล่งพลังงานจำนวนมาก และมีจำนวนเพิ่มขึ้นตามอัตราการเพิ่มขึ้นของประชากร นั่นคือ ของเสีย (Waste) ซึ่งของเสียที่ส่วนใหญ่มาจากภาคอุตสาหกรรม และจากครัวเรือน คือ น้ำเสีย (Wastewater) ซึ่งเป็นของเสียที่จำเป็นต้องมีการบำบัดให้ได้คุณภาพตรงตามมาตรฐานที่กรมควบคุมมลพิษกำหนดก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำ โดยพิจารณาจากคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำ ได้แก่ ความขุ่น กลิ่น และสี เป็นต้น และคุณสมบัติทางเคมีของน้ำ ได้แก่ ค่า pH ค่าปริมาณออกซิเจนที่จุลชีพใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ (Biochemical Oxygen Demand; BOD) และค่าปริมาณออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ (Chemical Oxygen Demand; COD) เป็นต้น (Pollution Control Department, 1994)

เซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ (Microbial Fuel Cell; MFC) เป็นเทคโนโลยีที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าโดยเปลี่ยนน้ำเสียให้เป็นพลังงาน โดยมีหลักการทั่วไปคือ แบคทีเรียที่พบในน้ำเสียจะไปเกาะที่ขั้วแอโนด (Anode) ในลักษณะไบโอฟิล์ม (Biofilm)

(ภาพที่ 1) ซึ่งแบคทีเรียทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์ ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอิเล็กตรอน ($e^-$) โปรตอน ($H^+$) และคาร์บอนไดออกไซด์ ($CO_2$) โดยโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านโปรตอน (Proton Exchange Membrane; PEM) และอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดที่เป็นขั้วลบผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอก (External electrical circuit) ไปยังขั้วแคโทดที่เป็นขั้วบวก และมีตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) มารับอิเล็กตรอนและโปรตอนเกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้ตัวรับอิเล็กตรอนเป็นออกซิเจน ($O_2$) นอกจากนี้ยังมีตัวรับอิเล็กตรอนอื่นๆ เช่น Hexacyanoferrate (Sharma *et al.*, 2008) Sulfate (He and Angenent, 2006) และ Ferricyanide (Zou *et al.*, 2008) เป็นต้น โดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้า (Logan *et al.*, 2006; Logan *et al.*, 2007; Logan, 2008; Rinaldi *et al.*, 2008)

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด โดยมี Acetate เป็น Substrate แสดงดังสมการ

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด:

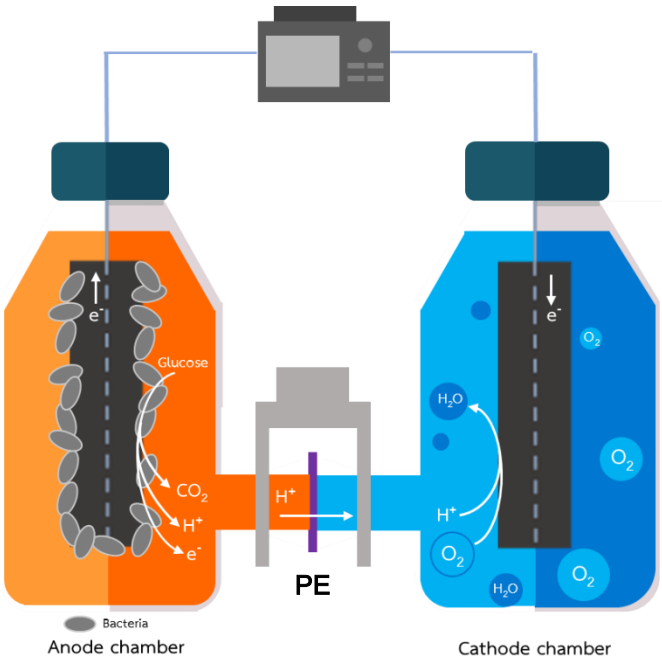
$$CH_3COO^- + 4H_2O \xrightarrow{Bacteria} 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^- \quad (NADH, E^{o'} = -0.32\ V) \qquad (สมการ\ 1)$$

ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด:

$$2O_2 + 8e^- + 8H^+ \xrightarrow{Catalyst} 4H_2O \quad (E^{o'} = 0.82\ V) \qquad (สมการ\ 2)$$

ปฏิกิริยารวม:

$$CH_3COO^- + 2O_2 \longrightarrow 2HCO_3^- + H^+ \qquad (สมการ\ 3)$$




**ภาพที่ 1** แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพแบบช่องคู่

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพนั้นขึ้นอยู่กับหลายตัวแปร เช่น แหล่งเชื้อเพลิงตั้งต้น (Substrate) [เช่น กลูโคส (Zou *et al.*, 2008) อะซิเตท (Tsai *et al.*, 2009) และน้ำเสียสังเคราะห์ (Aldrovandi

*et al.*, 2009)] ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) [เช่น Carbon felt (Kim *et al.*, 2002), Carbon cloth (Ishii *et al.*, 2008) และ Carbon paper (Kakarla and Min, 2014)] ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [เช่น Platinum (Choi *et al.*, 2011) และ Platinum-Palladium alloy (Quan *et al.*, 2015)] เยื่อเลือกผ่าน (Membrane) [เช่น Nafion (Fangzhou *et al.*, 2011) และ Polytetrafluoroethylene (Pusomjit *et al.*, 2018)] รูปแบบของรีแอคเตอร์ (Reactor design) [เช่น Dual-chamber MFC (Thepsuparungsikul *et al.*, 2012) และ Single-chamber MFC (Cheng *et al.*, 2006)] ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (Electrode spacing) [เช่น 2 cm (Cheng *et al.*, 2006) และ 20 cm (Ghangrekar and Shinde, 2006)] และสารสื่อกลาง (Mediator) [เช่น Cu(II) (Li and Zhou, 2019), Hexacyanoferrate (Sharma *et al.*, 2008) และ Ferricyanide (Zou *et al.*, 2008)]

ปฏิกิริยาของขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพเป็นปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen Reduction Reaction; ORR) ซึ่งนิยมใช้ออกซิเจนเป็นตัวรับอิเล็กตรอนตัวสุดท้าย (Final electron acceptor) อย่างไรก็ตามออกซิเจนสามารถรับอิเล็กตรอนได้ช้า เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยา ORR ต่ำ ทำให้ต้องใช้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ในการทำลายพันธะของออกซิเจนมาก (Wang *et al.*, 2014) ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ แพลทินัม (Pt) เนื่องจาก Pt มีค่า Catalytic activity สูง แต่มีข้อจำกัดคือ Pt มีราคาสูง ซึ่งคิดเป็น 50% ของค่าใช้จ่ายทั้งหมดของเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ (Quan *et al.*, 2015)

ในปัจจุบันท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) นิยมนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าและวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Supporting material) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์คือ มีพื้นที่ผิวมาก (High surface area) นำไฟฟ้าได้ดี (Excellent electrical conductivity) ความเป็นรูพรุนสูง (High porosity) และสามารถสร้างหมู่ฟังก์ชันเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยายึดเกาะได้ (Samad *et al.*, 2019) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนท่อนาโนคาร์บอนสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น Chemical reduction (Ma *et al.*, 2014) Chemical deposition (Xue *et al.*, 2007) Hydrothermal method (Tan *et al.*, 2016) และ Deposition-precipitation (Pusomjit *et al.*, 2016) เป็นต้น โดยเทคนิค Deposition-precipitation นั้นมีข้อดีคือ ทำได้ง่าย ราคาถูก ใช้เวลาน้อย และให้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก (Sandoval *et al.*, 2011) ในปัจจุบันมีเพียงกลุ่มวิจัยเดียวที่รายงานการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (Single-walled carbon nanotubes; SWCNTs) ด้วยวิธี Deposition-precipitation (Pusomjit *et al.*, 2016) อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีรายงานการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes; MWCNTs) ด้วยวิธีนี้

งานวิจัยนี้ศึกษาการนำ MWCNTs ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นคาร์บอกซิล (MWCNTs-COOH) ซึ่งมีคุณสมบัติในการเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมาใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt เพื่อลดต้นทุนการผลิตขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพแทน SWCNTs โดยขั้ว Pt/MWCNTs-COOH สามารถเตรียมขึ้นจากวิธี Deposition-precipitation (DP) พร้อมทั้งศึกษาคุณสมบัติด้านโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) และศึกษาคุณสมบัติด้านลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชันร่วมกับเครื่องเอกซ์เรย์แบบพลังงานกระจาย (Field Emission Scanning

Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscope; FESEM-EDX) โดยศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพขั้วแคโทดทั้ง 3 ชนิดที่จะนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ ได้แก่ ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth; CC) ผ้าคาร์บอนที่เคลือบด้วย MWCNTs-COOH (MWCNTs-COOH/CC) และผ้าคาร์บอนที่เคลือบด้วย Pt/MWCNTs-COOH (Pt/MWCNTs-COOH/CC)

## วิธีดำเนินการวิจัย

**1. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม Pt/MWCNTs-COOH โดยใช้วิธี DP**

นำ MWCNTs-COOH (Chengdu Organic Chemical Co. Ltd, สาธารณรัฐประชาชนจีน) มากระจายในสารละลาย 1%(v/v) Triton X-100 (LOBA Chemie, อินเดีย) ด้วยอ่างส่งคลื่นเสียงความถี่สูง (Sonicator) (GT SONIC, สาธารณรัฐประชาชนจีน) เป็นเวลา 90 นาที โดยนำสารแขวนลอยที่ได้มาเติมสารละลาย Chloroplatinic acid hexahydrate ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) (Sigma-Aldrich Pte. Ltd., สหรัฐอเมริกา) ความเข้มข้น 1.5 mM ปริมาตร 25.00 mL จากนั้นปรับ pH ให้เหมาะสม (ศึกษาที่ pH 6, 7, 8 และ 9) ด้วยสารละลาย Sodium hydroxide (NaOH) นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสม (ศึกษาที่ 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C และ 100 °C) พร้อมกวนตลอดเวลาด้วยเวลาที่เหมาะสม (ศึกษาที่ 30 นาที, 90 นาที และ 120 นาที) จะได้สารแขวนลอย Pt/MWCNTs-COOH และเตรียมสารแขวนลอย MWCNTs-COOH โดยเตรียมด้วยวิธีเดียวกันกับการเตรียม Pt/MWCNTs-COOH นั่นคือนำ MWCNTs-COOH มากระจายในสารละลาย 1%(v/v) Triton X-100 ด้วยอ่างส่งคลื่นเสียงความถี่สูง สุดท้ายนำสารแขวนลอย Pt/MWCNTs-COOH และสารแขวนลอย MWCNTs-COOH เคลือบลงบนผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) (Type B, non-wet proofed, BASF Fuel Cell Inc., สหรัฐอเมริกา) ด้วยแปรงพ่นสีที่ต่อกับปั๊มลม (Royalmax airbrush รุ่น AB-133, สาธารณรัฐประชาชนจีน)

**2. การศึกษาคุณสมบัติด้านโครงสร้างโดยเครื่อง TEM**

ศึกษาคุณสมบัติด้านโครงสร้างของ Pt/MWCNTs-COOH ที่เตรียมขึ้น โดยนำสารแขวนลอย Pt/MWCNTs-COOH มาทำให้กระจายตัวด้วยอ่างส่งคลื่นเสียงความถี่สูง 60 นาที ก่อนทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM (JEOL รุ่น JEM-2100, ญี่ปุ่น) โดยศึกษาการกระจายตัว รวมทั้งขนาดอนุภาคของ Pt บน MWCNTs-COOH

**3. การศึกษาคุณสมบัติด้านลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการมีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt โดยเครื่อง FESEM-EDX**

ศึกษาคุณสมบัติด้านลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ Pt/MWCNTs-COOH ที่เตรียมขึ้นด้วยเครื่อง FESEM-EDX (JEOL รุ่น JSM 7610F, ญี่ปุ่น) โดยศึกษาการมีอยู่ของ Pt และการกระจายตัวของ Pt บน MWCNTs-COOH

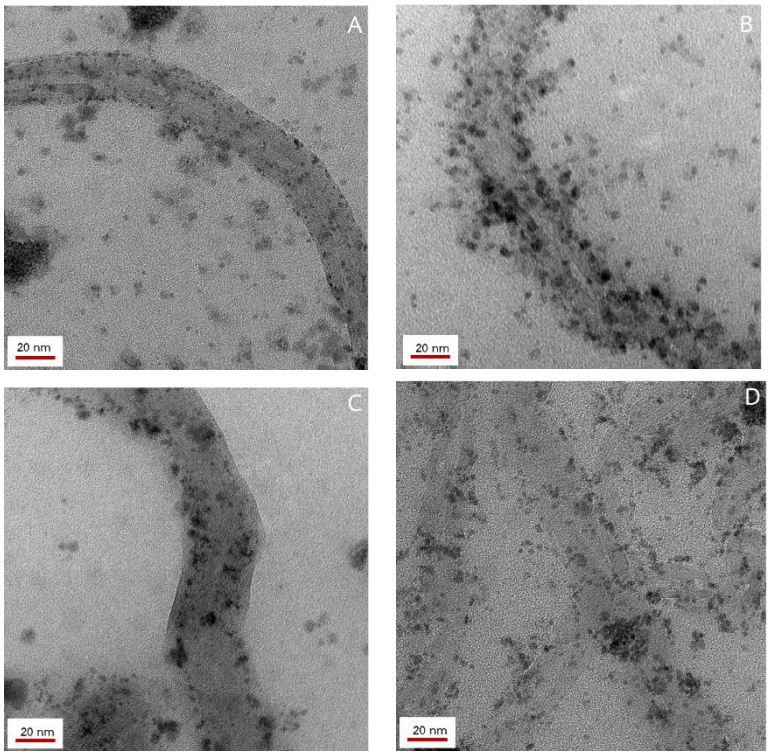
## ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

**1. คุณสมบัติด้านโครงสร้างของ Pt/MWCNTs-COOH**

**1.1 ผลของ pH ต่อการเตรียม Pt/MWCNTs-COOH ด้วยวิธี DP**

ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของค่า pH เมื่อมีการเติม NaOH ลงในสารแขวนลอยที่มี $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ อยู่นั้น ลิแกนด์ $OH^-$ จะไปแทนที่ลิแกนด์ $Cl^-$ ใน $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ จากนั้นจะทำให้เกิดนิวเคลียสผลึก (Nulcleation) ขึ้น และเมื่อสารแขวนลอยเป็นกรดมากๆ ลิแกนด์ $OH^-$ จะไปแทนที่ลิแกนด์ $Cl^-$ ใน $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ได้น้อย ทำให้สาร

แขวนลอยเกิดนิวเคลียสผลึกน้อย ส่งผลให้ Pt เกาะอยู่บน MWCNTs-COOH น้อย และหากในสารแขวนลอยมีความเป็นเบสมาก ลิแกนด์ $OH^-$ จะไปแทนที่ลิแกนด์ $Cl^-$ ใน $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ มาก ทำให้เกิดนิวเคลียสผลึกที่มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้สารแขวนลอยเกิดการตกตะกอน (Song *et al.*, 2012) ดังนั้นในการทดลองนี้จึงสนใจที่จะศึกษาสภาวะ pH ที่ 6, 7, 8 และ 9 จากรูป TEM (ภาพที่ 2) ของ Pt/MWCNTs-COOH ที่สภาวะ pH แตกต่างกัน (pH 6, 7, 8 และ 9) พบว่าที่ pH 6 (ภาพที่ 2A) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เกาะอยู่บน MWCNTs-COOH มีจำนวนมาก ขณะที่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีการรวมตัวเกาะกันเป็นก้อนขนาดใหญ่อยู่บริเวณด้านนอกของท่อ MWCNTs-COOH โดยขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 1.02-3.27 nm ที่ pH 7 (ภาพที่ 2B) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกาะอยู่บน MWCNTs-COOH มีจำนวนมากโดยมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 1.72-4.55 nm ที่ pH 8 (ภาพที่ 2C) ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt มีขนาดที่แตกต่างกัน และมีการเกาะกันเป็นก้อน โดยขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 1.68-5.24 nm และที่ pH 9 (ภาพที่ 2D) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เกาะอยู่บน MWCNTs-COOH มีจำนวนมาก มีขนาดที่แตกต่างกัน และมีการรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ โดยขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 1.06-6.23 nm จากผลการทดลองพบว่า pH เท่ากับ 7 เป็นสภาวะที่เหมาะสมของวิธี DP ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs-COOH โดยมีการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา Pt สูงที่สุดในช่วง 3.0-4.0 nm เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Li and Hsing (2006) ซึ่งได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน CNTs ด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation method) ที่ pH 8.5 พบว่าได้อนุภาค Pt ขนาดค่อนข้างใหญ่ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 4.8 ± 1.9 nm และมีจำนวนอนุภาค Pt เกาะอยู่บน CNTs น้อย

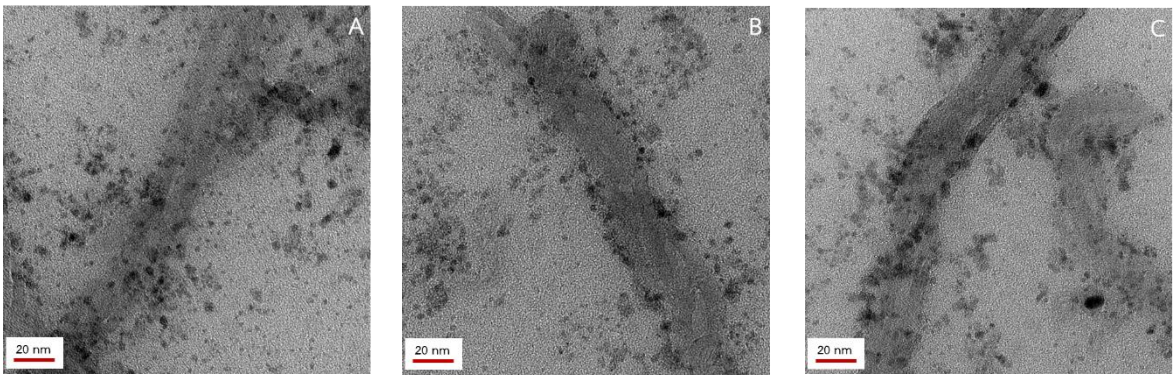



**ภาพที่ 2** TEM images (กำลังขยาย 100,000 เท่า) ของ Pt/MWCNTs-COOH โดยใช้ความเข้มข้น $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 1.5 mM, อุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์ 80 °C, เวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์เท่ากับ 120 นาที และ pH แตกต่างกัน: (A) 6, (B) 7, (C) 8 และ (D) 9

**1.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์ต่อการเตรียม Pt/MWCNTs-COOH ด้วยวิธี DP**

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์ เมื่อใช้อุณหภูมิต่ำจะเกิดนิวเคลียสผลึกได้น้อย ขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิสูงจะเกิดนิวเคลียสผลึกได้มาก เนื่องจากการให้ความร้อนเป็นการเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้สารแขวนลอยเกิดการตกตะกอน ดังนั้นในการทดลองนี้จึงสนใจที่จะศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์ที่ 60 °C, 70 °C และ 80 °C จากรูป TEM (ภาพที่ 3) ของ Pt/MWCNTs-COOH ที่เตรียมขึ้นโดยใช้อุณหภูมิในการรีฟลักซ์ที่แตกต่างกัน (60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C และ 100 °C) พบว่าที่อุณหภูมิ 60 °C (ภาพที่ 3A) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายตัวบน MWCNTs-COOH มีปริมาณน้อย และอนุภาคบางส่วนเกาะกันเป็นก้อน ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt อยู่ในช่วง 1.71-4.87 nm ที่อุณหภูมิ 70 °C (ภาพที่ 3B) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt มีการกระจายตัวบน MWCNTs-COOH อย่างสม่ำเสมอ และมีจำนวนมาก ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 1.08-5.09 nm และที่อุณหภูมิ 80 °C (ภาพที่ 3C) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt มีขนาดใหญ่ และมีการกระจายตัวบน MWCNTs-COOH ที่ไม่สม่ำเสมอ ขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 1.15-6.84 nm ส่วนที่อุณหภูมิในการรีฟลักซ์ 90 °C และ 100 °C ในระหว่างการเตรียม Pt/MWCNTs-COOH ด้วยวิธี DP จะเกิดการตกตะกอนในขั้นตอนการเติมสารละลาย NaOH เพื่อปรับ pH จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิในการรีฟลักซ์ที่ 70 °C เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs-COOH โดยมีการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา Pt สูงที่สุด

ในช่วง 2.0-3.0 nm โดยเปรียบเทียบในงานวิจัยของ ปัณณพร และคณะ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับ SWCNTs-COOH ด้วยวิธี DP โดยใช้อุณหภูมิในการรีฟลักซ์เท่ากับ 80 °C ได้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 1.0-3.2 nm (Pusomjit *et al*., 2016) และในงานวิจัยของ Sheng *et al.* (2011) ได้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs โดยวิธี Immobilization โดยมีการให้ความร้อนจากเตาเผาที่อุณหภูมิ 300 °C, 400 °C, 500 °C และ 600 °C ได้ขนาดของอนุภาค Pt บน MWCNTs ประมาณ 2 nm แต่มีการใช้อุณหภูมิค่อนข้างสูงในการเตรียมเมื่อเทียบกับงานวิจัยนี้

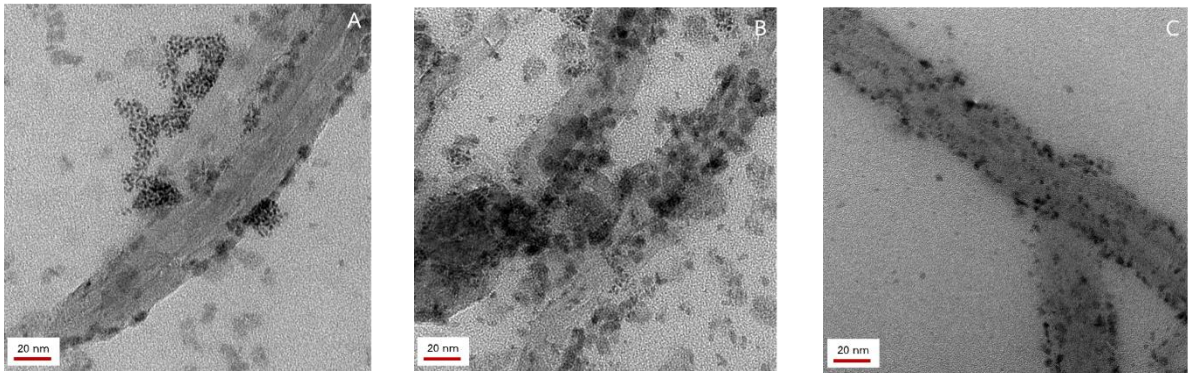



**ภาพที่ 3** TEM images (กำลังขยาย 100,000 เท่า) ของ Pt/MWCNTs-COOH โดยใช้ความเข้มข้น $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 1.5 mM, pH เท่ากับ 7, เวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ 120 นาที และอุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์แตกต่างกัน: (A) 60 $^{o}$C, (B) 70 $^{o}$C และ (C) 80 $^{o}$C

**1.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ต่อการเตรียม Pt/MWCNTs-COOH ด้วยวิธี DP**

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์เมื่อใช้เวลาน้อยเกิดนิวเคลียสผลึกได้น้อย และไม่เกาะอยู่บน MWCNTs-COOH และเมื่อใช้เวลามากจะเกิดนิวเคลียสผลึกได้มาก และจะค่อยๆ เกาะอยู่บน MWCNTs-COOH ดังนั้นในการทดลองนี้จึงสนใจที่จะศึกษาเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ที่ 30 นาที, 60 นาที และ 120 นาที จากรูป TEM (ภาพที่ 4) ของ Pt/MWCNTs-COOH ที่เตรียมขึ้นโดยใช้เวลาในการรีฟลักซ์ที่แตกต่างกัน (30 นาที, 90 นาที และ 120 นาที) พบว่าที่เวลา 30 นาที (ภาพที่ 4A) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs-COOH เกาะกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ และส่วนใหญ่เกาะอยู่บริเวณขอบด้านนอกของท่อ MWCNTs-COOH โดยขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2.11-15.78 nm ที่เวลา 90 นาที (ภาพที่ 4B) ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt เกาะอยู่บน MWCNTs-COOH จำนวนมาก โดยเกาะเป็นกลุ่มขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ โดยขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 2.07-8.62 nm และที่เวลา 120 นาที (ภาพที่ 4C) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs-COOH มีจำนวนมาก และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 0.49-9.62 nm จากผลการทดลองเวลาในการรีฟลักซ์ที่ 120 นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมของวิธี DP ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs-COOH โดยมีการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่สูงที่สุดในช่วง 2.0-3.0 nm ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบงานวิจัยของ Xing (2004) ซึ่งได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับ MWCNTs ด้วยวิธีการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 140 $^{o}$C

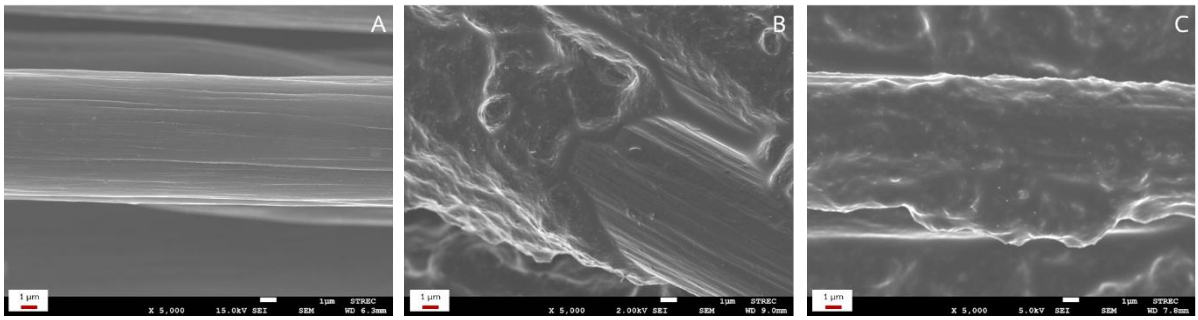
เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ขนาดของอนุภาค Pt ขนาดใหญ่เฉลี่ยประมาณ 5.74 nm



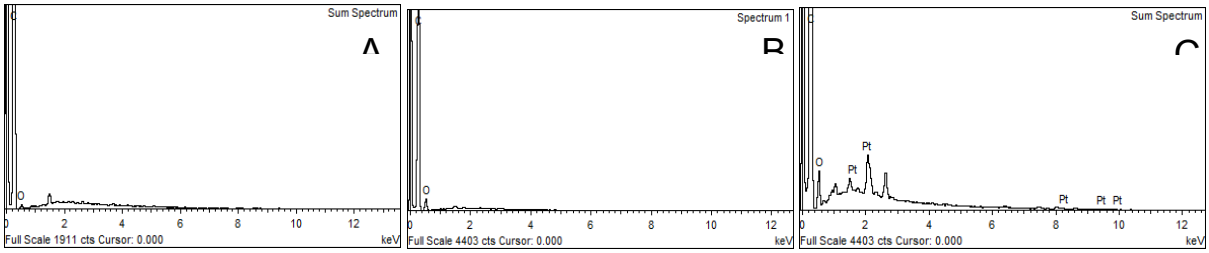

**ภาพที่ 4** TEM images (กำลังขยาย 100,000 เท่า) ของ Pt/MWCNT-COOH โดยใช้ความเข้มข้น $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 1.5 mM, pH เท่ากับ 7, อุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์ 80 °C และเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์แตกต่างกัน: (A) 30 นาที, (B) 90 นาที และ (C) 120 นาที

**2. คุณสมบัติด้านลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ Pt/MWCNTs-COOH และการมีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt**

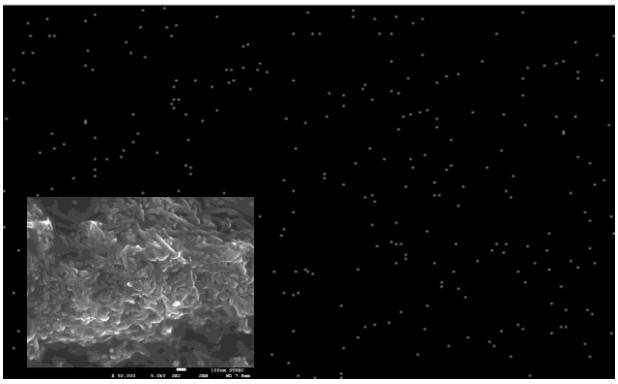
เมื่อประเมินภาพถ่าย FESEM (กำลังขยาย 5,000 เท่า) (ภาพที่ 5) ของผ้าคาร์บอน, MWCNTs-COOH/CC และ Pt/MWCNTs-COOH/CC พบว่าพื้นผิวของผ้าคาร์บอน (ภาพที่ 5.1A) มีลักษณะผิวเรียบ ส่วนภาพของ MWCNTs-COOH/CC (ภาพที่ 5.1B) และ Pt/MWCNTs-COOH/CC (ภาพที่ 5.1C) แสดงลักษณะก้อนที่หนาของ MWCNTs-COOH และ Pt/MWCNTs-COOH เคลือบบนเส้นใยของผ้าคาร์บอน เมื่อเปรียบเทียบกับผ้าคาร์บอนพบว่า MWCNTs-COOH และ Pt/MWCNTs-COOH ที่เคลือบอยู่บนผ้าคาร์บอน ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่มากขึ้น และจะทำให้การผลิตกระแสไฟฟ้าโดยเทคนิค MFC ที่เพิ่มมากขึ้น (Slate *et al*., 2019) และจาก EDX spectra (ภาพที่ 6) จะเห็นว่า EDX spectra ของ ผ้าคาร์บอน และ MWCNTs-COOH/CC (ภาพที่ 6A และ 6B) ปรากฏพีคของธาตุ O และ C โดยพีคของธาตุ C มาจาก ผ้าคาร์บอนและ MWCNTs-COOH ที่เคลือบอยู่บนผ้า ส่วนธาตุ O มาจาก O ในหมู่ฟังก์ชัน -COOH บน MWCNTs ส่วน EDX spectrum ของ Pt/MWCNTs-COOH/CC จะปรากฏพีคของธาตุ C, O และ Pt ซึ่งยืนยันความสำเร็จในการ deposit อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs-COOH จากวิธี DP ยิ่งไปกว่านั้นผลจาก EDX element mapping (ภาพที่ 7) แสดงถึงการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของ Pt บน MWCNTs-COOH ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Jiang *et al*. (2018) ที่มีการเตรียม Pt^Ni-P บน CNT โดยวิธี galvanic displacement reaction




**ภาพที่ 5** FESEM images (กำลังขยาย 5,000 เท่า) ของ: (A) ผ้าคาร์บอน, (B) MWCNTs-COOH/CC และ (C) Pt/MWCNTs-COOH/CC




**ภาพที่ 6** EDX spectra ของ: (A) ผ้าคาร์บอน, (B) MWCNTs-COOH/CC และ (C) Pt/MWCNTs-COOH/CC



**ภาพที่ 7** EDX element mapping ของ Pt จากขั้วแคโทด Pt/MWCNTs-COOH/CC

## สรุป

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน MWCNTs-COOH โดยใช้เทคนิค DP เพื่อใช้เตรียมเป็นขั้วแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพ ซึ่งวิธี DP เป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ราคาถูก ใช้เวลาน้อย และให้อนุภาคขนาดเล็ก โดยสภาวะที่เหมาะสมของวิธี DPได้แก่ pH เท่ากับ 7 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์เท่ากับ 70 $^{\circ}$C และเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์เท่ากับ 120 นาที โดยพบว่าวิธี Pt มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนเส้นใย MWCNTs-COOH และมีขนาดอนุภาคระดับนาโน (2-3 nm) โดยคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เตรียมขึ้นจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนได้มากขึ้น ซึ่งส่งผลไปยังประสิทธิภาพในด้านการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจุลชีพได้ดียิ่งขึ้น

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร และทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ตามสัญญาเลขที่ TRG5880108 ที่สนับสนุนงานวิจัยนี้

## เอกสารอ้างอิง

Aldrovandi, A., Marsili, E., Stante, L., Paganin, P., Tabacchioni, S. and Giordano, A. 2009. Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell. **Bioresource Technology** 100: 3252-3260.

Berktay, A., Demirbas, A., Kocak, S. and Nas, B. 2004. Electrical energy prices and losses respect to Turkish social-economic situations. **Energy Exploration & Exploitation** 22: 195-206.

Cheng, S., Liu, H. and Logan, B.E. 2006. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. **Environmental Science & Technology** 40: 2426-2432.

Choi, J., Chamg, H.N. and Han, J.I. 2011. Performance of microbial fuel cell with volatile fatty acids from food wastes. **Biotechnology Letters** 33: 705-714.

Fangzhou, D., Zhenglong, L., Shaoqiang, Y., Beizhen, X. and Hong, L. 2011. Electricity generation directly using human feces wastewater for life support system. **Acta Astronautica** 68: 1537-1547.

Ghangrekar, M.M. and Shinde, V.B. 2006. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. **Bioresource Technology** 98: 2879-2885.

He, Z. and Angenent, L. 2006. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. **Electroanalysis** 18: 2009-2015.

International Energy Agency. 2017. **World Energy Outlook.** Available Source: https://www.iea.org/weo2017, April 5, 2019.

Ishii, S., Watanabe, K., Yabuki, S., Logan, B.E. and Sekiguchi, Y. 2008. Comparison of electrode reduction activities of *Geobacter sulfurreducens* and an enriched consortium in an air-cathode microbial fuel cell. **Applied and Environmental Microbiology** 74: 7348-7355.

Jiang, Y., Liu, Z., Song, J., Chang, I. and Zeng, J. 2018. Preparation and characterization of bimetallic Pt^Ni-P/CNT catalysts via galvanic displacement reaction on electrolessly-plated Ni-P/CNT. **International Journal of Green Energy** 3: 360-367.

Kakarla, R. and Min, B. 2014. Photoautotrophic microalgae *Scenedesmus obliquus* attached on a cathode as oxygen producers for microbial fuel cell (MFC) operation. **International Journal of Hydrogen Energy** 39: 10275-10283.

Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M. and Kim, B.H. 2002. A mediator-less microbial fuel cell using a

metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. **Enzyme and Microbial Technology** 30: 145-152.

Li, X. and Hsing, I. 2006. The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes. **Electrochimica Acta** 51: 5250-5258.

Li, M. and Zhou, S. 2019. Efficacy of Cu (II) as an electron-shuttle mediator for improved bioelectricity generation and Cr (VI) reduction in microbial fuel cells. **Bioresource Technology** 273: 122-129.

Logan, B.E. 2008. **Microbial Fuel Cells.** John Wiley & Sons, New York.

Logan, B.E., Cheng, S., Watson, V. and Estadt, G. 2007. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. **Environmental Science & Technology** 41: 3341-3346.

Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. and Rabaey K. 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. **Environmental Science & Technology** 40: 5181-5192.

Ma, Y., Li, H., Wang, H., Ji, S., Linkov, V. and Wang, R. 2014. Ultrafine amorphous PtNiP nanoparticles supported on carbon as efficiency electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources** 259: 87-91.

Nadimi, R. and Tokimatsu, K. 2017. Analyzing of renewable and non-renewable energy consumption via bayesian inference. **Energy Procedia** 142: 2773-2778.

Pollution Control Department. 1994. **Wastewater Standard.** Available from: http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04. html, 5 April, 2019.

Pusomjit, P., Chailapakul, O., Ng, H.Y. and Thepsuparungsikul, N. 2018. Development of platinum supported on single-walled carbon nanotubes by deposition-precipitation for microbial fuel cell. **Water Science and Technology** 2017(3): 887-895.

Pusomjit, P., Sangkum, N., Junwaowam, P. and Thepsuparungsikul, N. 2016. Preparation of carbon nanotubes supported platinum catalyst as a cathode for microbial fuel cells. **Veridian E-Journal, Science and Technology Silpakorn University** 3(5): 249-259.

Quan, X., Mei, Y., Xu, H., Sun, B. and Zhang, X. 2015. Optimization of Pt-Pd alloy catalyst and supporting materials for oxygen reduction in air-cathode microbial fuel cells. **Electrochimica Acta** 165: 72-77.

Rinaldi, A., Mecheri, B., Garavaglia, V., Licoccia, S., Nardo, P.D. and Traversa, E. 2008. Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: a critical review. **Energy & Environmental Science** 1: 417-429.

Samad, S., Loh, S.K., Wong, Y.W., Lee, K.L., Sunarso, J., Chong, T.S. and Daud, W.R.W. 2019. Carbon and non-carbon support materials for platinum-based

catalysts in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy** 43: 7823-7854.

Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A. and Zanella, R. 2011. Bimetallic Au-Ag/$TiO_2$ catalyst prepared by deposition-precipitation: high activity and stability in CO oxidation. **Journal of Catalysis** 281: 40-49.

Sharma, T., Reddy, A.L.M., Chandraa, T.S. and Ramaprabhu, S. 2008. Development of carbon nanotubes and nanofluids based microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy** 33: 6749-6754.

Sheng, W., Lee, S., Crumlin, E.J., Chen, S. and Shao-Horn Y. 2011. Synthesis, activity and durability of Pt nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for oxygen reduction. **Journal of the Electrochemical Society** 158: B1398-B1404.

Slate, A.J., Whitehead, K.A., Brownsona, D.A.C. and Banks, C.E. 2019. Microbial fuel cells: an overview of current technology. **Renewable & Sustainable Energy Reviews** 101: 60-81.

Song, S., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H. and Wu, Z. 2012. Influences of pH value in deposition-precipitation synthesis process on Pt-doped $TiO_2$ catalysts for photocatalytic oxidation of NO. **Journal of Environmental Sciences** 24(8): 1519-1524.

Tan, L., Liu, Z., Li, N., Zhang, J., Zhang, L. and Chen, S. 2016. CuSe decorated carbon nanotubes as a high performance cathode catalyst for microbial fuel cells. **Electrochimica Acta** 213: 283-290.

Thepsuparungsikul, N., Phonthamachai, N. and Ng, H.Y. 2012. Multi-walled carbon nanotubes as electrode material for microbial fuel cells. **Water Science and Technology** 65(7): 1208-1214.

Tsai, H., Wu, C., Lee, C. and Shih, E. 2009. Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes. **Journal of Power Sources** 194: 199-205.

Wang, Z., Cao, C., Zheng, Y., Chen, S. and Zhao, F. 2014. Abiotic oxygen reduction reaction catalysts used in microbial fuel cells. **ChemPubSoc Europe** 11: 1813-1821.

Xing, Y. 2004. Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry** 108: 19255-19259.

Xue, X., Gea, J., Tian, T., Liu, C., Xing, W. and Lu, T. 2007. Enhancement of the electrooxidation of ethanol on Pt-Sn-P/C catalysts prepared by chemical deposition process. **Journal of Power Sources** 172: 560-569.

Zou, Y., Xiang, C., Yang, L., Sun, L.X., Xu, F. and Cao, Z. 2008. A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon

nanotubes composite as anode material. **International Journal of Hydrogen Energy** 33: 4856-4862.