

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีของอนุภาคโลหะนาโนที่รองรับด้วยท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลในเซลล์เชื้อเพลิง
ผู้เขียน	นายสุวพิชญ์ เต็มศิริมงคล
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.สุรินทร์ สายปัญญา

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของการศึกษาในงานวิจัยนี้คือ การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิงโดยการเพิ่มพื้นที่ผิวและเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยา วัสดุรองรับท่อนาโนคาร์บอนจะถูกปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันด้วยสารละลายกรดชนิดต่างๆ และทำการพอกพูนทางไฟฟ้าด้วยอนุภาคนาโนโลหะแพลทินัม เพื่อใช้สำหรับศึกษาผลจากการปรับเปลี่ยนพื้นที่ผิวของวัสดุรองรับต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่าพื้นที่ผิวของท่อนาโนคาร์บอนภายหลังจากการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันด้วยสารละลายกรด มีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมากยิ่งขึ้น เทคนิคทางไซ-คลิกโวลแทมเมตรี และโครโนแอมเพอโรเมตรี ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ซึ่งพบว่าการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของท่อนาโนคาร์บอนมีผลต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการทำงานร่วมกันระหว่างอนุภาคโลหะนาโนแพลทินัมและหมู่ฟังก์ชันที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันอย่างมีนัยสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันในเอทานอล นอกจากนี้ สารละลายกรดไนตริกเป็นกรดที่มีแนวโน้มที่ดีที่สุดในการเกิดออกซิเดชันสำหรับการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของท่อนาโนคาร์บอน

สำหรับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันจะถูกดัดแปรด้วยแมงกานีสออกไซด์ก่อนที่จะเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (เช่น แพลทินัม และ แพลเลเดียม) ลง

ไป การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะเตรียมด้วยวิธีการปรับปรุงโพลีออล ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะแพลทินัมบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันและแมงกานีสออกไซด์ โลหะแพลเลเดียมบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันและแมงกานีสออกไซด์, โลหะผสมแพลทินัมแพลเลเดียมบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันและแมงกานีสออกไซด์ ที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนัก ๑:๑, ๑:๓ และ ๓:๑ การศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เตรียมได้ในด้านสัญญาณวิทยา องค์ประกอบ และผลึกวิทยา โดยใช้เทคนิคทางด้านฟูริเยร์ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโคปี การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และสเปกโทรสโกปีการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์

จากการศึกษาพบว่าอนุภาคแมงกานีสออกไซด์มีกระจายตัวและเคลือบบนผิวของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันได้เป็นอย่างดี รวมทั้ง ๑๐ เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคโลหะผสมนาโนแพลทินัมพาราเดียมที่มีสัดส่วนมวลอะตอมต่างๆ กัน ก็กระจายตัวได้ดีบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคโลหะแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งขนาดอนุภาคของโลหะนาโนมีขนาด ๑ ถึง ๔ นาโนเมตร ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคโลหะผสมนาโนแพลทินัมและแพลเลเดียมอัตราส่วน ๑ ต่อ ๓ บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันและแมงกานีสออกไซด์สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยา และมีเสถียรภาพของการเกิดปฏิกิริยาได้สูงกว่าอนุภาคโลหะผสมนาโนแพลทินัมและแพลเลเดียมอัตราส่วนอื่นๆ บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันและแมงกานีส และรวมทั้งอนุภาคโลหะนาโนของแพลทินัมรูเทียมบนตัวรองรับวัลแคน เอ็กซ์ซี-เจ็ดสองที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน การเพิ่มโลหะออกไซด์ และโลหะมีตระกูล สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษานี้บ่งบอกได้ว่าการเตรียมอนุภาคโลหะนาโนที่มีมวลอะตอมต่างๆ กันของโลหะผสมนาโนแพลทินัมและแพลเลเดียมบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันและแมงกานีสออกไซด์ สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง

Thesis Title	Electrocatalysis of Metal Nanoparticles Supported Functionalized Carbon Nanotubes for Ethanol Oxidation in Fuel Cells
Author	Mr. Suwaphid Themsirimongkon
Degree	Master of Science (Chemistry)
Advisor	Dr. Surin Saipanya

ABSTRACT

Aim of this work is to improve fuel cell catalysts to amplify surface area and enhance efficiency of catalytic reaction. The carbon nanotubes (CNT) supports were functionalized by various acid solutions, and then further electrodeposited the Pt metal nanoparticles for studying the effects of support surface modification on catalyst activity. The results were found that the CNT support surfaces had richer oxygen-containing functional groups after acid treatment. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) measurements were performed to investigate the prepared catalyst performance. It was found that the significant improvement of catalyst surfaces is a consequence of the collaboration between the Pt metal nanoparticles and oxygenated groups on the functionalized CNT supports. Additionally, those attributes significantly enhanced the ethanol electrooxidation performance. Moreover, the HNO_3 solution was found the best promising oxidative acid for CNT functionalization.

The functionalized CNT was also modified by Mn_3O_4 ; name as Mn_3O_4 -CNT before deposition of metal catalysts (e.g. Pt and Pd) on Mn_3O_4 -CNT for catalyst preparation. Those catalysts were prepared by improved polyol method and labeled as Pt/ Mn_3O_4 -CNT, Pd/ Mn_3O_4 -CNT, PtPd/ Mn_3O_4 , PtPd₃/ Mn_3O_4 -CNT and Pt₃Pd/ Mn_3O_4 -CNT. Morphology, composition and crystallinity of the synthesized electrocatalysts were characterized by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and selected-area electron diffraction

(SAED), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS).

It was shown that Mn_3O_4 nanoparticles are dispersed and covered the surface of the functionalized CNT. The various atomic weight ratios of 10 wt% Pt_xPd_y nanoparticles are also uniformly dispersed on Mn_3O_4 -CNT with the particle size of 1-4 nm. Their electrocatalytic performances in ethanol oxidation were investigated. The $\text{PtPd}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ -CNT catalyst exhibits higher catalytic activity and stability than the others and also commercial PtRu/Vulcan XC-72 catalyst. It is proposed that the modified CNT surface and addition of metal oxides and noble metal can develop active sites for ethanol oxidation, which catalytic performances were improved. These results imply that the prepared various atomic ratios $\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{Mn}_3\text{O}_4$ -CNT nanocomposites could be promising electrocatalysts for enhanced performance of DEFCs applications.