# บทที่ 1

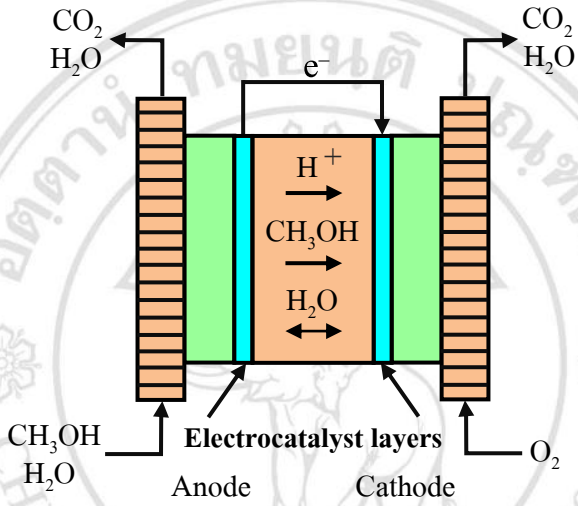
# บทนำ

อนุภาคนาโนโลหะได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นอย่างมาก เนื่องจากอนุภาคนาโนโลหะมีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างจากโลหะชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า จึงมีการนำอนุภาคนาโนโลหะมาใช้กับงานที่หลากหลาย ตัวอย่างเช่น การส่งมอบยา (drug delivery) การตรวจจับ (sensing) การถ่ายภาพทางการแพทย์ (medical imaging) และการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นต้น [1-7] การประยุกต์ใช้งานต่างๆ ของอนุภาคนาโนโลหะนั้นขึ้นอยู่กับสมบัติของอนุภาคที่ได้ โดยสมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับสัณฐาน (morphology) และองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) ส่งผลให้การออกแบบสัณฐานและองค์ประกอบมีความสำคัญเป็นอย่างมาก [8-11] วิธีการเตรียมจึงเป็นสิ่งที่สำคัญมากที่จะทำให้ประสบความสำเร็จในการออกแบบสัณฐาน และองค์ประกอบของอนุภาคนาโนโลหะตามที่ต้องการ ซึ่งมีผลต่อสมบัติต่างๆ ของอนุภาคที่เตรียมได้ เช่น สมบัติทางแสง และสมบัติการเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น จากวิธีการต่างๆ ที่ถูกนำมาใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะ เช่น วิธีโซล-เจล วิธีโซโนเคมีคอล วิธีเรดิโอไลซิส วิธีอิเล็กโทรเคมีคอล และวิธีรีดักชัน เป็นต้น [5, 12-15] โดยที่วิธีรีดักชันเป็นที่นิยมสำหรับการเตรียมโครงสร้างนาโนโลหะเพราะไม่มีเครื่องมือที่เฉพาะหรือเครื่องมือที่มีราคาแพง ใช้เพียงเครื่องมือพื้นฐานที่สามารถหาได้ง่ายในห้องปฏิบัติการทั่วไป นอกจากนี้ การออกแบบ รูปร่าง ขนาด องค์ประกอบ และโครงสร้างของอนุภาคนาโนสามารถปรับเปลี่ยนได้ง่ายด้วยวิธีการนี้ [16-18]

การนำอนุภาคนาโนโลหะมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเป็นหนึ่งในการประยุกต์ใช้งานที่น่าสนใจ ซึ่งในปัจจุบันพบว่าโลหะมีตระกูล (noble metals) เช่น เงิน ทองคำ และแพลทินัม ยังคงเป็นที่สนใจต่อการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (direct methanol fuel cell: DMFC) (แสดงดังภาพที่ 1.1) ซึ่งเป็นอุปกรณ์แปลงพลังงานสำหรับการประยุกต์ใช้ในรถยนต์และเครื่องใช้ไฟฟ้า [19-21] จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมที่มีการใช้แพลทินัมเป็นฐานพบว่ามีข้อดีกว่าการใช้แพลทินัมเพียงอย่างเดียว เช่น มีการเร่งปฏิกิริยาที่สูง ราคาต้นทุนของตัวเร่งที่ต่ำกว่า และลดปัญหาความเป็นพิษของคาร์บอนมอน-

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

นอกไซด์ (CO) [22, 23] หนึ่งในความน่าสนใจของโครงสร้างโลหะผสมคือ โครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ (core-shell) ที่โครงสร้างประกอบด้วยโลหะที่มีราคาถูกเป็นส่วนคอร์ และแพลทินัมซึ่งเป็นโลหะที่มีราคาเป็นส่วนเชลล์ เช่น การใช้อนุภาคนาโนทองคำ หรืออนุภาคนาโนเงินเป็นส่วนคอร์ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น และลดปัญหาความเป็นพิษของคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เกิดขึ้น [21, 24] ดังนั้น การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงิน ทองคำ และแพลทินัม ที่มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ




ภาพที่ 1.1 การประยุกต์ใช้งานของอนุภาคนาโนโลหะผสมในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [25]

### 1.1 อนุภาคนาโนโลหะผสม (Multi-component metal nanoparticles)

อนุภาคนาโนโลหะผสม คือ อนุภาคนาโนโลหะที่ประกอบด้วยธาตุโลหะมากกว่าหนึ่งชนิด ซึ่งโดยทั่วไปจะพบว่าอนุภาคเหล่านี้จะมีสมบัติใหม่หรือสมบัติที่ดีขึ้น [26] สำหรับสมบัติใหม่ เช่น จากเดิมที่สมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนทองคำแสดงพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 530 นาโนเมตร เมื่อเตรียมเป็นอนุภาคนาโนผสมของทองคำและพาลาเดียม (Au/Pd) จะแสดงสมบัติใหม่คือ จะมีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า (blue-shifted) พีคการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนทองคำ และในที่สุดพีคการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนทองคำจะหายไป เมื่อมีจำนวนของพาลาเดียมที่เพิ่มขึ้น [27] นอกจากนี้ จากสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนผสมของพาลาเดียมและเงิน (Pd/Ag) พบว่า จะมีสมบัติใหม่ คือ มีพีคการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่สูงกว่าของอนุภาคนาโนเงิน (ซึ่งมีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 440 นาโนเมตร) โดยที่การดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนผสมของพาลาเดียมและเงินจะเปลี่ยนไปทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้น (red-shifted)

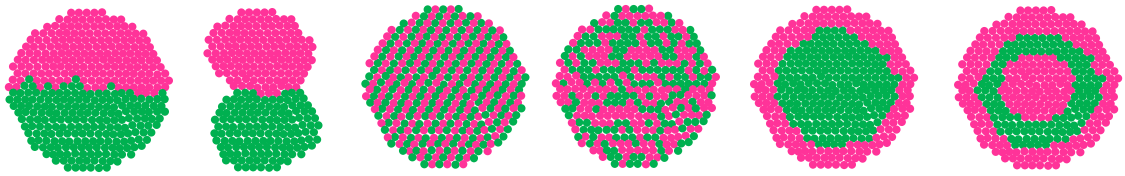
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เมื่อมีปริมาณของพาลาเดียมที่เพิ่มขึ้น [28] ส่วนสมบัติที่ดีขึ้น เช่น สมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำ (Ag/Au) ซึ่งสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนทองคำมีการใช้อย่างกว้างขวางสำหรับเป็นตัวตรวจจับทางชีวภาพ (biosensor) ในการวิเคราะห์ยีนและแอนติบอดี หรือการตรวจสอบแอนติเจน แต่จากสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนทองคำในการเป็นตัวตรวจจับยังมีประสิทธิภาพที่ต่ำอยู่ ดังนั้นจึงมีการนำอนุภาคนาโนเงินมาผสมกับอนุภาคนาโนทองคำ เพื่อให้สามารถเป็นตัวตรวจจับที่มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าที่ได้จากอนุภาคนาโนทองคำเพียงอย่างเดียว [29]

โดยปกติแล้วแพลทินัมเป็นโลหะที่นิยมใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานาโนในเซลล์เชื้อเพลิง แต่ประสิทธิในการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมมักจะลดลง เนื่องจากความเป็นพิษของสารคาร์บอนมอน-นอกไซด์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา ทำให้เกิดการนำเอาอนุภาคนาโนทองคำมาผสมกับอนุภาคนาโนแพลทินัม (Au/Pt) ส่งผลให้มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้นกว่าการใช้อนุภาคนาโนแพลทินัมเพียงอย่างเดียว [30] ซึ่งนอกจากการนำอนุภาคนาโนทองคำมาผสมกับอนุภาคนาโนแพลทินัมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว โลหะตัวอื่นเช่น เงิน ซึ่งมีราคาถูกกว่าทองคำก็ถูกนำมาใช้งานร่วมกับแพลทินัมได้ โดยอนุภาคนาโนผสมของแพลทินัมและเงิน (Pt/Ag) มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการใช้อนุภาคนาโนแพลทินัมเพียงอย่างเดียว [31] อนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงิน (Au/Pt/Ag) ซึ่งเริ่มจากทองคำที่ได้รับความสนใจมากขึ้นในด้านของการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส ถึงแม้ประสิทธิภาพการทำงานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนทองคำมักจะต่ำ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอนุภาคนาโนทองคำยังมีข้อดีที่สำคัญคือ เตรียมได้ง่าย มีความเสถียรสูง สามารถพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น จากการนำอนุภาคนาโนทองคำผสมกับอนุภาคนาโนแพลทินัมและเงิน พบว่า มีการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าอนุภาคนาโนทองคำ แสดงให้เห็นว่าการใช้อนุภาคนาโนทองคำเป็นหลักร่วมกับโลหะอื่น ทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสที่ดีขึ้น [32] และอนุภาคนาโนผสมของทองคำ พาลาเดียม และแพลทินัม (Au/Pd/Pt) ซึ่งจากเดิมนั้นมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลของอนุภาคนาโนผสมของทองคำกับแพลทินัม และอนุภาคนาโนผสมของพาลาเดียมและแพลทินัม พบว่า มีการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม [33, 34] ดังนั้น จึงทำให้เกิดการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นอีก โดยการผสมกันของอนุภาคนาโนทองคำ พาลาเดียม และแพลทินัม ซึ่งจากการศึกษาในเบื้องต้นสำหรับการเร่งปฏิกิริยา พบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำ พาลาเดียม และแพลทินัมมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัม [35] อนุภาคนาโนโลหะผสมแบ่งตามโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ 4 แบบ [5] คือ อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบซับคลัสเตอร์ (subcluster) อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบผสม (mixed) อนุภาคนาโนโลหะผสม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

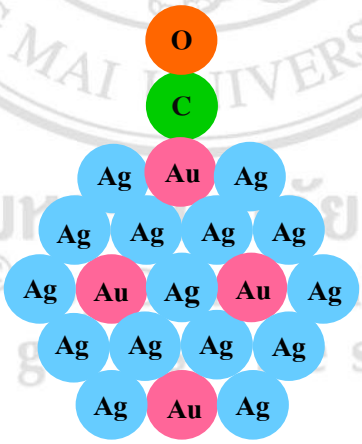
แบบคอร์-เชลล์ (core-shell) และอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบเปลือกหลายชั้น (multishell) แสดงดังภาพที่ 1.2



(ก) (ข) (ค) (ง)

ภาพที่ 1.2 อนุภาคนาโนโลหะผสมแบ่งตามโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ (ก) อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบซับคลัสเตอร์ (ข) อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบผสม (ค) อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ และ (ง) อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบเปลือกหลายชั้น ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [5]

อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบซับคลัสเตอร์ (แสดงดังภาพที่ 1.2 (ก)) คือ อนุภาคนาโนโลหะผสมที่อะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่หนึ่งกับอะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่สองมีการยึดติดกันหรือสร้างพันธะกัน โดยอาจจะมีบริเวณที่ใช้ยึดติดกันหรือสร้างพันธะกันมาก (ซ้าย) หรืออาจจะมีแค่บางส่วนที่ยึดติดกันหรือสร้างพันธะกัน (ขวา) ซึ่งรูปแบบของการผสมนี้เป็นไปตามหลักการที่น่าจะเป็นไปได้ แต่ไม่พบตัวอย่างที่เฉพาะเจาะจงใด ๆ ในกรณีของการผสมกันของอนุภาคนาโนโลหะ [5]



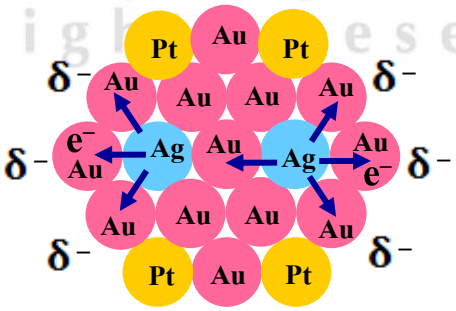

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ภาพที่ 1.3 แบบจำลองโครงสร้างของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและเงินที่มีคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ดูดซับอยู่ที่ผิว ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [36]

อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบผสมหรืออนุภาคนาโนโลหะแบบสุ่ม (แสดงดังภาพที่ 1.2 (ข)) คือ การผสมกันของอะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่หนึ่งและอะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่สอง ที่มีการผสมกันในลักษณะที่เป็นระเบียบ (ซ้าย) หรืออาจจะมีการผสมในลักษณะที่ไม่เป็น

ระเบียบ (ขวา) ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนผสมของทองคำและเงิน (Au/Ag) ซึ่งจากการใช้อนุภาคนาโนทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ พบว่า ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนทองคำยังคงต่ำอยู่ วิธีการหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนทองคำได้คือ การนำอนุภาคนาโนทองคำไปผสมกันอนุภาคนาโนของโลหะอื่น เช่น เงิน และจากการศึกษาพบว่า อนุภาคนาโนเงินจะมีส่วนช่วยสนับสนุนการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนทองคำที่สูงขึ้นสำหรับการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ซึ่งจากภาพที่ 1.3 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและเงินที่มีคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ดูดซับอยู่บนผิว [36] อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบผสมนั้นอาจมีอะตอมของอนุภาคนาโนโลหะมากกว่าสองชนิด เช่น อนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงิน (Au/Pt/Ag) ซึ่งจากการศึกษาพบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงิน สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสได้ โดยที่อนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงินมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า ทองคำ แพลทินัม และเงินที่เป็นอนุภาคนาโนโลหะชนิดเดียว [32] ซึ่งจากตัวอย่างการรายงานของ Zhang และ คณะ [37] ที่พบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงินมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสที่สูงกว่า ทองคำ แพลทินัม และเงินที่เป็นอนุภาคนาโนโลหะชนิดเดียวนั้น สันนิษฐานว่าเกิดจากประจุลบของทองคำที่ได้รับการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากโลหะใกล้เคียงคือ เงิน และแพลทินัม (ดังภาพที่ 1.4) ซึ่งอาจจะไปมีบทบาทสำคัญสำหรับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส ดังนั้น จากตัวอย่างดังกล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบผสมมีประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้งานได้ดีกว่าอนุภาคนาโนโลหะที่เกิดจากธาตุชนิดเดียว แต่อัตราส่วนของอนุภาคนาโนโลหะผสมก็ยังมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วย เช่น อนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำ แพลทินัม และเงินที่มีอัตราส่วนของทองคำต่อแพลทินัมต่อเงินเป็น 70:20:10 มีการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสได้ดีกว่าที่อัตราส่วน 80:10:10 [37]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



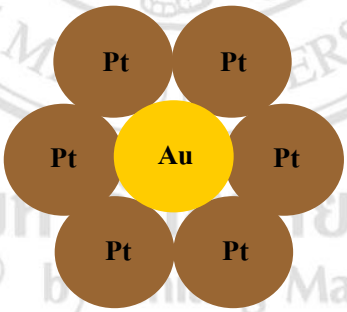

ภาพที่ 1.4 แบบจำลองการถ่ายเทอิเล็กตรอนในอนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงินที่มีอัตราส่วนของทองคำต่อแพลทินัมต่อเงินเป็น 70:20:10 ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [37]

อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ (แสดงดังภาพที่ 1.2 (ค)) คือ อนุภาคนาโนโลหะผสมที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ 2 ส่วนที่สำคัญคือ อะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่หนึ่งซึ่งเป็นส่วนที่เป็นแกนหรือ คอร์ จะถูกเกาะหรือล้อมรอบด้วยอะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่สองซึ่งเป็นส่วนที่เป็นเปลือกหรือ เชลล์ ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของเงินและทองคำ (Ag/Au) ซึ่งโดยทั่วไปเงินและทองคำเป็นที่รู้จักกันดีในการเป็นตัวตรวจจับทางชีวภาพที่มีความสำคัญในการตรวจสอบโมเลกุล เช่น ดีเอ็นเอ อาร์เอ็นเอ โปรตีน และกรดอะมิโน เป็นต้น จากสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนเงินที่สามารถนำมาใช้ในการตรวจวินิจฉัยทางชีวภาพและการตรวจจับ และทองคำเป็นที่ต้องการอย่างมากสำหรับเป็นตัวตรวจวัดระดับนาโนเนื่องจากความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของซัลเฟอร์ในสารชีวโมเลกุล ดังนั้น เพื่อที่จะใช้ประโยชน์จากสมบัติที่ได้จากเงินและทองคำในการเป็นตัวตรวจจับทางชีวภาพจึงมีการเตรียมเป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของเงินและทองคำ โดยอาศัยสมบัติทางแสงจากเงินที่เป็นส่วนคอร์ และความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์จากทองคำที่เป็นส่วนเชลล์ [9] อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของทองคำและแพลทินัม (Au/Pt) ซึ่งอนุภาคนาโนทองคำนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกับคาร์บอนมอนนอกไซด์ ส่วนอนุภาคนาโนแพลทินัมนั้นมีความสำคัญอย่างมากสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เนื่องจากมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล โดยประโยชน์ที่ได้จากทองคำและแพลทินัมเมื่อเตรียมเป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของทองคำและแพลทินัมคือ ช่วยลดการใช้แพลทินัมที่มีราคาแพงโดยใช้ทองคำเป็นส่วนคอร์ และแพลทินัมเป็นส่วนเชลล์เพื่อสัมผัสกับโมเลกุลของสารตั้งต้น เช่น เมทานอล ที่จะทำปฏิกิริยาได้โดยตรง นอกจากนี้ ส่วนคอร์ซึ่งเป็นอนุภาคนาโนทองคำจะช่วยสนับสนุนส่วนเชลล์ที่เป็นแพลทินัมให้มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น โดยการที่อนุภาคนาโนทองคำจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนนอกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ได้ดีกว่าอนุภาคนาโนโลหะที่ประกอบด้วยแพลทินัมเพียงอย่างเดียว [33] และอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของเงินและแพลทินัม (Ag/Pt) ซึ่งสำหรับการใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลนั้นอนุภาคนาโนเงินก็สามารถทำหน้าที่ได้คล้ายกับอนุภาคนาโนทองคำ โดยอนุภาคนาโนเงินที่เป็นส่วนคอร์จะช่วยกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เป็นพิษต่อตัวเร่งแพลทินัมที่เป็นส่วนเชลล์ จึงทำให้ตัวเร่งที่เป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของเงินและแพลทินัมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม [21] ดังนั้น โครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ซึ่งมีโลหะสองชนิดเป็นองค์ประกอบนี้จึงมีความต่างจากอนุภาคนาโนโลหะชนิดเดียวคือ ส่วนคอร์และส่วนเชลล์ที่เป็นโลหะคนละชนิดกันจะมีสมบัติที่สนับสนุนซึ่งกันและกันทำให้เกิดประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ได้ดีกว่าอนุภาคนาโนที่มีองค์ประกอบธาตุชนิดเดียว ซึ่งจากตัวอย่างสำหรับการนำไปใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวนั้น หากเราต้องการลดตัวเร่ง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ปฏิกิริยาที่มีราคาแพงอย่างแพลทินัม จะพบว่า เมื่อใช้ส่วนคอร์เป็นอนุภาคนาโนโลหะที่มีราคาไม่แพง เมื่อเทียบกับชั้นของเชลล์ที่อยู่ด้านนอก เช่น การใช้ส่วนของคอร์เป็นโลหะเงิน หรือทองคำ ซึ่งจะเป็นส่วนที่ช่วยสนับสนุนให้การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลดีขึ้น โดยการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนนอกไซด์ และใช้ส่วนเชลล์เป็นโลหะที่มีราคาที่แพงกว่าคือ แพลทินัม ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลโดยตรง แบบจำลองโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมแสดงดังภาพที่ 1.5 พบว่า มีการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่สูงกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม [20]

แต่อย่างไรก็ตาม การเลือกใช้อนุภาคโครงสร้างแบบนี้นั้นจำเป็นต้องเลือกอัตราส่วนของโลหะส่วนที่เป็นคอร์และเชลล์ที่เหมาะสม เพื่อให้มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด โดยจากการศึกษาอัตราส่วนอะตอมหรือความหนาที่เพิ่มขึ้นของเชลล์ต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลของอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของทองคำและแพลทินัม (Au/Pt) พบว่า ที่อัตราส่วนอะตอมของทองคำต่อแพลทินัมเป็น 1:4 มีการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าที่อัตราส่วน 1:2 ซึ่งสันนิษฐานว่าเกิดจากความหนาของส่วนเชลล์ที่เป็นแพลทินัมทำให้อนุภาคนาโนทองคำที่เป็นส่วนคอร์ไม่สามารถช่วยสนับสนุนให้การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลดีขึ้นโดยการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ [20] ดังนั้น หากต้องการให้อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องเตรียมด้วยอัตราส่วนอะตอมหรือความหนาของเชลล์ที่เหมาะสมด้วย

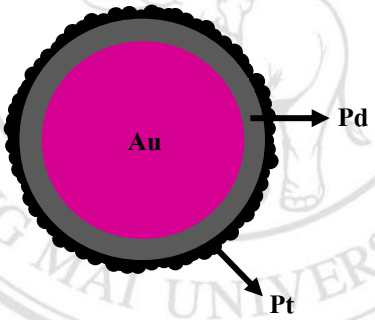



ภาพที่ 1.5 แบบจำลองโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัม ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [37]

อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบเปลือกหลายชั้น (แสดงดังภาพที่ 1.2 (ง)) คือ อนุภาคนาโนโลหะผสมที่อะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่หนึ่งและอะตอมของอนุภาคนาโนโลหะชนิดที่สองมีการจัดเรียงเป็นชั้นสลับกันไป หรืออาจจะเป็นการจัดเรียงเป็นชั้นของอะตอมโลหะมากกว่าสองชนิดก็ได้ ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนผสมของทองคำ พาลาเดียม และแพลทินัม (Au/Pd/Pt) ดังภาพที่ 1.6 ที่มีอนุภาคนาโนทองคำเป็นส่วนคอร์ อนุภาคนาโนพาลาเดียมเป็นส่วนเชลล์หรือเปลือกชั้นที่หนึ่ง และ

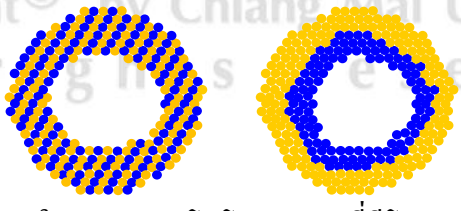
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

อนุภาคนาโนแพลทินัมเป็นเปลือกชั้นถัดมา [38] ซึ่งจากตัวอย่างของการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของเมทานอล พบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำ พาลาเดียม และแพลทินัม มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับออกซิเดชันของเมทานอล โดยที่ทองคำและพาลาเดียมสามารถเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ดีกว่าแพลทินัม ทองคำและพาลาเดียมจึงทำหน้าที่ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนนอกไซด์ ซึ่งเป็นการช่วยกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เป็นสารที่เป็นพิษต่อการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมและส่งผลให้แพลทินัมทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีขึ้น [35] ดังนั้น จากตัวอย่างของอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบเปลือกหลายชั้น จะเห็นได้ว่าเมื่อมีธาตุโลหะสามชนิดเป็นองค์ประกอบจะมีสมบัติที่สนับสนุนซึ่งกันและกันส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาหนึ่งที่อาจจะเกิดกับอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบเปลือกหลายชั้น คือ ส่วนที่เป็นเปลือกไม่มีความเป็นรูพรุน ซึ่งจะเป็นเรื่องยากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่จะสามารถเข้าถึงอนุภาคนาโนโลหะที่เป็นส่วนแกนที่อยู่ด้านใน ทำให้ส่วนแกนไม่มีส่วนช่วยสนับสนุนส่วนที่เป็นเปลือกและส่งผลให้การนำไปใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของเมทานอลมีประสิทธิภาพที่ต่ำ [35]




ภาพที่ 1.6 แบบจำลองโครงสร้างแบบเปลือกหลายชั้นของอนุภาคนาโนผสมของทองคำ พาลาเดียม และแพลทินัม ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [38]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 1.7 การเกิดลักษณะที่กลวงในอนุภาคนาโนโลหะผสม ที่มีโครงสร้างแบบผสม (ซ้าย) และที่มีโครงแบบคอร์-เชลล์ (ขวา) ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [3]

นอกจากโครงสร้างแบบต่างๆ ที่น่าจะเป็นไปได้ของอนุภาคนาโนโลหะผสมที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น จากการศึกษายังพบว่า อนุภาคนาโนโลหะผสมสามารถเกิดลักษณะที่เรียกว่า กลวง (hollow)

ได้ โดยการเกิดขึ้นของลักษณะที่กลวงนี้จะอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเกิดจากศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่ต่างกันของโลหะ โลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสูงกว่าจะส่งผลให้โลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานต่ำกว่าถูกออกซิไดซ์กลายเป็นไอออนของโลหะ [39] ตัวอย่างเช่น การเกิดลักษณะที่กลวงขึ้นในอนุภาคนาโนโลหะผสม ที่มีโครงสร้างแบบผสม และที่มีโครงแบบคอร์-เชลล์ ดังภาพที่ 1.7

การเกิดลักษณะที่กลวงในอนุภาคนาโนทองคำ สามารถเกิดผ่านจากกระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนโคบอลต์ซึ่งเป็นส่วนคอร์และอนุภาคนาโนทองคำที่เป็นส่วนเชลล์ เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโคบอลต์ ($Co^{2+}/Co$: $E^0 = -0.37$ V) ต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของทองคำ ($AuCl_4^-/Au$: $E^0 = 0.93$ V) ดังนั้น อนุภาคนาโนโคบอลต์จะถูกออกซิไดซ์เป็น $Co^{2+}$ เกิดเป็นอนุภาคนาโนทองคำที่กลวง และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ $3Co^0 + 2Au^{3+} \rightarrow 3Co^{2+} + 2Au^o$ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าอนุภาคนาโนทองคำที่มีลักษณะกลวง แสดงสมบัติการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นในช่วงใกล้อินฟราเรด สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการทำลายเซลล์มะเร็งได้ [1]

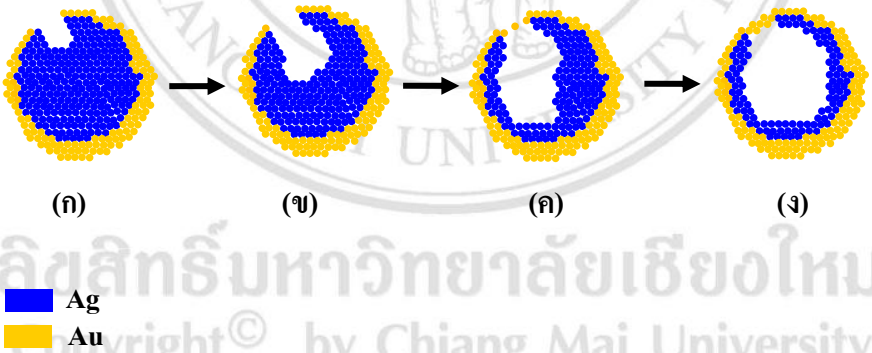
สำหรับการเตรียมอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีลักษณะกลวง สามารถเตรียมผ่านการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคนาโนโคบอลต์และสารละลายกรดคลอโรแพลทินิค ($H_2PtCl_6$) จากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของแพลทินัม ($PtCl_6^{2-}/Pt$: $E^0 = 0.73$ V vs. SHE) ที่มีค่าสูงกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโคบอลต์ ($Co^{2+}/Co$: $E^0 = -0.27$ V vs. SHE) ดังนั้น อนุภาคนาโนโคบอลต์จะถูกออกซิไดซ์กลายเป็น $Co^{2+}$ ทันทีเมื่อเติมสารละลาย $H_2PtCl_6$ ลงในสารละลายอนุภาคนาโนโคบอลต์ ในขณะที่อะตอมของแพลทินัมมีการรวมตัวกันและเกิดอนุภาคขนาดเล็กซึ่งเป็นส่วนเชลล์บางรอบอนุภาคนาโนโคบอลต์ จนกระทั่งเกิดเป็นอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีลักษณะกลวง และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ $2Co + PtCl_6^{2-} \rightarrow Pt + 2Co^{2+} + 6Cl^-$ ซึ่งการเตรียมอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีลักษณะกลวงนี้ช่วยลดการใช้แพลทินัมที่มีราคาแพง และจากการศึกษายังพบว่า อนุภาคนาโนแพลทินัมที่กลวงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ [40]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ลักษณะที่กลวงสามารถเกิดขึ้นกับอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและแพลทินัมที่มีโครงแบบคอร์-เชลล์ได้ เมื่อเริ่มจากการเตรียมอนุภาคนาโนเงินที่เป็นส่วนคอร์ขึ้นมาก่อน แล้วอนุภาคนาโนแพลทินัมเป็นส่วนเชลล์ โดยค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของเงิน ($Ag^+/Ag$: $E^0 = 0.80$ V vs. SCE) ต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของแพลทินัม ($PtCl_6^{2-}/Pt$: $E^0 = 1.44$ V vs. SCE) [21] ดังนั้น อนุภาคนาโนเงินบางส่วนจะถูกกำจัดโดยการถูกออกซิไดซ์เป็น $Ag^+$ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ $PtCl_{6\,(aq)}^{2-} + 4Ag_{(s)} \rightarrow Pt_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} + 6Cl^-_{(aq)}$ ซึ่งจากการศึกษาพบว่า อนุภาคนาโนคอร์-เชลล์ของเงิน

และแพลทินัมที่มีลักษณะที่กลวงนี้แสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงที่อยู่ในช่วงยูวีและวิสิเบิล ซึ่งมีแนวโน้มที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในทางการแพทย์สำหรับการทำลายเซลล์มะเร็งได้ [41]

การเกิดขึ้นของลักษณะที่กลวงของอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและเงิน ที่มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ แสดงดังภาพที่ 1.8 [3] เมื่อเติมสารละลายเกลือของทองคำและตัวรีดิวซ์ลงในอนุภาคนาโนเงิน $Au^{3+}$ จะถูกรีดิวซ์เป็น $Au^0$ เกาะบนผิวของอนุภาคนาโนเงินที่เป็นเชลล์ที่ไม่สมบูรณ์ ในขณะเดียวกันอนุภาคนาโนเงิน ($Ag^0$) บางส่วนจะถูกออกซิไดซ์เป็น $Ag^+$ ทำให้เกิดลักษณะเป็นรูพรุน (pinhole) เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของเงิน ($Ag^+/Ag$: $E^0 = 0.80$ V vs. SHE) มีค่าที่ต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของทองคำ ($AuCl_4^-/Au$: $E^0 = 0.99$ V vs. SHE) [29] (ดังภาพที่ 1.8 (ก)) $Au^{3+}$ ถูกรีดิวซ์ไปเกาะบนผิวของอนุภาคนาโนเงินอย่างต่อเนื่องจนเกิดเป็นลักษณะเชลล์ที่สมบูรณ์ ในขณะเดียวกันอนุภาคนาโนเงินถูกออกซิไดซ์จนเกิดเป็นอนุภาคนาโนคอร์-เชลล์ทองคำและเงินที่มีลักษณะกลวง (ดังภาพที่ 1.8 (ข)-(ง)) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้แสดงดังสมการที่ 1.1 [29] จากการศึกษาของ Vongsavat และ คณะ [3] พบว่า อนุภาคนาโนคอร์-เชลล์ของทองคำและเงินที่มีลักษณะที่กลวงนี้สามารถแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นในช่วงวิสิเบิลไปจนถึงใกล้อินฟราเรด ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งาน เช่น การใช้ทางการแพทย์ในการตรวจรักษาโรค หรือการถ่ายภาพวินิจฉัยโรค




ภาพที่ 1.8 กระบวนการเกิดขึ้นของลักษณะที่กลวงของอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและเงินที่มีโครงแบบคอร์-เชลล์ ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง [3]

$$3Ag\,(s) + AuCl_4^-\,(aq) \rightarrow Au\,(s) + 3Ag^+(aq) + 4Cl^-(aq) \qquad (1.1)$$

## 1.2 วิธีการเตรียม (Preparation method)

เนื่องจากสมบัติของอนุภาคโนโลหะผสม เช่น สมบัติทางแสง และสมบัติการเร่งปฏิกิริยาสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงสัณฐาน และองค์ประกอบของโลหะที่ใช้ เช่น สมบัติทาง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

แสงของอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและทองคำ สามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคนาโนเงินที่เป็นส่วนคอร์ และความหนาของเชลล์ซึ่งมีทองคำเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสมบัติทางแสงเหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนโลหะผสมที่มีความสำคัญมากสำหรับการนำไปใช้งานในทางการแพทย์ เช่น การรักษาและการถ่ายภาพทางการแพทย์ [9] และจากการรายงาน [30-32, 35] แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนโลหะผสมมักจะมีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้นกว่าอนุภาคนาโนที่ประกอบด้วยโลหะชนิดเดียว เช่น การเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำ แพลทินัม และเงินสูงกว่าของอนุภาคนาโนทองคำ โดยที่ขนาดของอนุภาคนั้นใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่ได้ พบว่า มีความว่องไวกับขนาดของอนุภาคและลักษณะของวิธีการเตรียม [32] ดังนั้น หลายงานวิจัย [5, 12-15] จึงได้มุ่งเน้นไปที่การพัฒนาการเตรียมเพื่อควบคุมสัณฐานและองค์ประกอบของอนุภาคนาโนโลหะ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติทางแสงและสมบัติการเร่งปฏิกิริยา อนุภาคนาโนโลหะผสมสามารถเตรียมขึ้นได้จากหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีจะมีข้อดีและข้อจำกัดที่แตกต่างกันไป สำหรับตัวอย่างของวิธีการเตรียม เช่น

กระบวนการเตรียมโดยวิธีโซล-เจล (sol-gel method) เป็นกระบวนการเตรียมที่มีประโยชน์โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปวิธีโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสารละลายตั้งต้นไปเป็นคอลลอยด์ที่เรียกว่า “sol” ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน แล้วเปลี่ยนเป็น “gel” ในท้ายสุด อนุภาคที่ได้นั้นมีความเสถียรมาก แต่มีข้อจำกัดคือ เป็นวิธีการเตรียมที่มีความซับซ้อน เนื่องจากต้องเตรียมส่วนที่เป็นโซลก่อน จากนั้นจึงนำไปผ่านกระบวนการความร้อนทำให้ของเหลวระเหยออกไปบางส่วนเพื่อเกิดเป็นเจล โดยที่ในกระบวนการโซล-เจลนั้นเมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น ผงละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และวัสดุก้อน เป็นต้น ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาสลายตัวของน้ำ (hydrolysis) ปฏิกิริยาควบแน่นของน้ำ (water condensation) และปฏิกิริยาควบแน่นของแอลกอฮอลล์ (alcohol condensation) โดยมีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เช่น pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ เป็นต้น ดังนั้น การควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซล-เจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน [12, 42]

hydrolysis: $M\text{-}O\text{-}R + H_2O \rightarrow M\text{-}OH + R\text{-}OH$

water condensation: $M\text{-}OH + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O$

alcohol condensation: $M\text{-}O\text{-}R + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + R\text{-}OH$

เมื่อ M แทนด้วยโลหะ และ OR แทนหมู่อัลคอกซิล (alkoxyl group)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Devarajan และ คณะ [12] ได้ใช้วิธีโซล-เจลในการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและเงิน โดยเริ่มจากการนำ N,N' -[3-(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine (TPDT) ใส่ลงในเมทานอล แล้วตามด้วยการเติมน้ำและไฮโดรคลอริก ต่อจากนั้น เติมสารละลายกรดคลอโรออริก ($AuCl_3$) และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) ที่ผสมอยู่กับซิลิกา แล้วทำการผสมสารทั้งหมดให้เข้ากัน หลังจากนั้น จึงตามด้วยการเติมโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ของทองคำและเงิน ทำให้เกิดเป็นโซลของโลหะผสมของทองคำและเงินขึ้น เมื่อทำให้ของเหลวระเหยออกไปบางส่วนจะเกิดเป็นส่วนของเจล อนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและเงินที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบผสม และมีขนาดอยู่ในช่วง 1-6 นาโนเมตร วิธีการเดียวกันนี้ถูกนำมาใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของแพลทินัมและพาลาเดียม ซึ่งขั้นตอนการเตรียมโดยทั่วไปสำหรับอนุภาคนาโนโลหะผสมของแพลทินัมและพาลาเดียม ที่เป็นอนุภาคนาโนคอลลอยด์ในของเหลว (ส่วนที่เป็นโซล) คือ เริ่มจากการเติมซิลิกาลงใน TPDT ที่ผสมอยู่กับเมทานอล น้ำ และไฮโดรคลอริก แล้วจึงเติมสารละลายของ $H_2PtCl_6$ และสารละลายพาลาเดียมคลอไรด์ ($PdCl_2$) เมื่อทำการผสมสารให้เข้ากันแล้วจึงเติม $NaBH_4$ เพื่อรีดิวซ์เกลือของโลหะให้เกิดเป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมของแพลทินัมและพาลาเดียม หลังจากนั้น จึงทำให้เป็นเจลโดยการระเหยของเหลวออกไปบางส่วน อนุภาคนาโนโลหะผสมของแพลทินัมและพาลาเดียมที่เตรียมได้นี้มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ โดยที่พาลาเดียมเป็นคอร์ และแพลทินัมเป็นเชลล์ ซึ่งอนุภาคมีรูปร่างเกือบเป็นทรงกลม และมีขนาดอยู่ในช่วง 1-3 นาโนเมตร [43]

วิธีโซโนเคมีคอล (sonochemical method) เป็นวิธีการทางเคมีที่อาศัยหลักการ คือ เมื่อให้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกความถี่สูงในสารละลายเกลือโลหะ จะทำให้ไอออนของโลหะที่กระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายเกิดเป็นอนุภาคนาโนของโลหะขึ้น ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีนี้มีข้อดี คือ กระบวนการเตรียมไม่ซับซ้อน และใช้เวลาในการเตรียมน้อย แต่ข้อจำกัดคือ ต้องใช้เครื่องอัลตราโซนิกที่สามารถควบคุมคลื่นเสียงได้ คลื่นเสียงที่เกิดขึ้นก็จะช่วยเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาและการกระจายตัวของอนุภาคด้วย เช่น การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและพาลาเดียมด้วยวิธีโซโนเคมีคอล ด้วยการทำให้เกิดเป็นอนุภาคโดยการใช้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกความถี่สูง (ที่ความถี่ประมาณ 200 กิโลเฮิรตซ์) ในสารละลายผสมของโซเดียมเตระคลอโรออเรตไดรไฮเดรต ($NaAuCl_4.2H_2O$) และสารละลาย $PdCl_2$ อนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและพาลาเดียมที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบคอร์-เชลล์ โดยทองคำเป็นส่วนของคอร์ และพาลาเดียมเป็นส่วนของเชลล์ อนุภาคเป็นทรงกลมและผิวเรียบ ขนาดโดยเฉลี่ยของอนุภาคประมาณ 8 นาโนเมตร [13] จากรายงานโดย Anandan และ คณะ [44] ได้ใช้วิธีการโซโนเคมีคอลในการเตรียมอนุภาคนาโนผสมของทองคำและเงิน โดยอาศัยหลักการเกิดรีดักชันจากสารละลายไอออนของโลหะกลายเป็นอนุภาคนาโนโลหะ ผ่านการให้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกความถี่สูงไปยังสารละลายเกลือผสมของ $HAuCl_4$ และ $AgNO_3$ อนุภาคนาโนโลหะผสมของ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ทองคำและเงินที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบคอร์-เชลล์ โดยที่มีทองคำเป็นคอร์และเงินเป็นเชลล์ และอนุภาคมีขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร

วิธีเรดิโอไลซิส (radiolysis method) เป็นวิธีการเตรียมอนุภาคที่มีข้อดี คือ ใช้เวลาในการเตรียมน้อย แต่มียังข้อจำกัดคือ จะต้องใช้การฉายรังสีแกมมา ซึ่งโดยทั่วไปแหล่งกำเนิดของรังสีแกมมาที่นิยมใช้กัน คือ $^{60}Co$ การเตรียมด้วยวิธีนี้จะอาศัยหลักการ คือ เมื่อฉายรังสีแกมมาจากแหล่งกำเนิดไปยังเกลือของโลหะที่อยู่ในตัวทำละลาย เช่น น้ำ ไอออนของโลหะจะเกิดการรีดักชันจากที่มีเลขออกซิเดชันเป็นบวกเปลี่ยนไปเป็นอะตอมของโลหะ แล้วเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคนาโนโลหะ เช่น การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและแพลทินัมด้วยวิธีเรดิโอไลซิส โดยการฉายรังสีแกมมาจากแหล่งกำเนิด $^{60}Co$ ไปยังสารละลายซิลเวอร์ซัลเฟต ($Ag_2SO_4$) และสารละลายโพแทสเซียม-เตตระคลอโรแพลทิเนต ($K_2PtCl_4$) ที่ผสมอยู่กับโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ซึ่งเป็นสารที่ทำให้อนุภาคเสถียร อนุภาคนาโนผสมของเงินและแพลทินัมที่เตรียมได้มีขนาดอยู่ในช่วง 1-10 นาโนเมตร [14] Treguer และ คณะ [45] ได้ใช้วิธีเรดิโอไลซิเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและเงิน โดยการฉายรังสีแกมมาไปยังสารละลายเกลือผสมของ $Ag_2SO_4$ และโพแทสเซียมเตระคลอโรออเรต ($KAuCl_4$) โดยขนาดของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและเงินที่เตรียมได้จะอยู่ในช่วง 1.5-12 นาโน-เมตร

วิธีอิเล็กโทรเคมีคอล (electrochemical method) มีข้อดีคือ ใช้เวลาน้อย สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้ด้วยการควบคุมกระแสไฟฟ้า และอนุภาคที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้งานได้เลย แต่มีข้อจำกัดคือ จะต้องใช้กระแสไฟฟ้าในการเตรียมอนุภาคนาโน สำหรับวิธีการเตรียมจะอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการถ่ายเทอิเล็กตรอนของสารเคมีที่เรียกว่า ปฏิกิริยารี-ดอกซ์ (redox reaction) โดยสารที่รับอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา เรียกว่า ตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) และสารที่ให้อิเล็กตรอนในปฏิกิริยา เรียกว่า ตัวรีดิวซ์ การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสารตั้งต้นจะเป็นสารละลายที่ยอมให้ไอออนเคลื่อนที่ผ่าน เรียกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น สารละลายไอออนของเงิน ($Ag^+$) ในน้ำ ซึ่งตัวอย่างของการเกิดปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาระหว่างโลหะทองแดงกับสารละลาย $Ag^+$ ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อนำแผ่นทองแดงจุ่มลงในสารละลาย $AgNO_3$ เมื่อ $Ag^+$ จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนจากโลหะทองแดง เปลี่ยนไปเป็นอะตอมของโลหะเงิน และอะตอมของโลหะทองแดงจะให้อิเล็กตรอนแก่ $Ag^+$ เปลี่ยนไปเป็น $Cu^{2+}$ แผ่นทองแดงจะผุกร่อนลงเรื่อยๆ [46] Kolb และ คณะ [15] ทำการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของพาลาเดียมและแพลทินัมด้วยวิธีอิเล็กโทรเคมีคอล โดยเริ่มต้นจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะพาลาเดียมกับสารละลายแพลทินัมคลอไรด์ ($PtCl_4$) ในเตตระบิวทิลแอมโม-เนียมโบรไมด์ ($Bu_4NBr$) ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เตรียมอนุภาค คือ 5 มิลลิแอมแปร์ ในขณะที่ให้กระแสไฟฟ้าไปอย่างต่อเนื่องนั้นอนุภาคนาโนโลหะผสมของพาลาเดียมและแพลทินัมจะตกตะกอน อนุภาคนาโนโลหะผสมของพาลาเดียมและแพลทินัมที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ โดยส่วนคอร์ คือ แพลทินัม และส่วนเชลล์ คือ พาลาเดียม และอนุภาคนามีขนาดประมาณ 3.5 นาโนเมตร

วิธีรีดักชัน (reduction method) เป็นวิธีการทางเคมีที่มีหลักการคือ ไอออนของโลหะซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็นบวกหรือเป็นสารประกอบโลหะที่สามารถละลายในตัวกลางที่เป็นของเหลวและไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาค เมื่อไอออนของโลหะได้รับอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวซ์จะเปลี่ยนเป็นอะตอมของโลหะที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ จากนั้นเกิดการควบแน่นเป็นอนุภาคของโลหะ วิธีนี้มีข้อดีคือ เป็นวิธีการเตรียมที่ง่าย ควบคุมอัตราการเกิดและขนาดของอนุภาคได้ การควบคุมขนาดสามารถทำได้โดยการควบคุมด้วยอัตราส่วนโดยโมลระหว่างตัวรีดิวซ์กับสารประกอบโลหะ ชนิดของตัวรีดิวซ์ และชนิดของสารที่จะทำให้อนุภาคเสถียร เป็นต้น สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง ใช้เวลาน้อย ราคาถูกและไม่ต้องใช้เครื่องมือเฉพาะที่มีราคาแพง แต่มีข้อจำกัดคือ ความเป็นพิษและความไวไฟของสารเคมี กระบวนการเตรียมด้วยวิธีนี้เริ่มจากการละลายเกลือของโลหะลงในตัวทำละลายที่เหมาะสม เช่น น้ำ ทำให้เกิดเป็นไอออนของโลหะที่สามารถกระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายได้ ซึ่งเมื่อสารละลายเกลือของโลหะที่อยู่ในรูปของเหลวถูกผสมเข้ากับตัวรีดิวซ์ ไอออนของโลหะถูกรีดิวซ์เกิดเป็นอนุภาคนาโนโลหะขึ้น [5] ซึ่งวิธีรีดักชันสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ การรีดักชันแบบพร้อมกัน (simultaneous reduction) เป็นวิธีที่ง่าย สามารถทำได้ภายในขั้นตอนเดียว โดยที่สารละลายเกลือของโลหะสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดที่ต้องการเตรียมจะถูกนำมาผสมกันแล้วเติมตัวรีดิวซ์ลงไป เพื่อทำให้เกิดเป็นอนุภาคนาโน โลหะที่มีค่าศักย์ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสูงกว่าจะเกิดปฏิกิริยาและกลายเป็นอนุภาคนาโนก่อน ส่วนโลหะที่มีค่าศักย์ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่ำกว่าจะเกิดปฏิกิริยาทีหลัง กรณีที่มีการรีดิวซ์ไอออนของโลหะผสมตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปที่มีค่าศักย์ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันใกล้เคียงกัน โครงสร้างของอนุภาคนาโนโลหะผสมที่ได้อาจจะเป็นแบบผสม เช่น การใช้วิธีรีดักชันแบบพร้อมกันในการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำ แพลทินัม และเงิน โดยใช้ $NaBH_4$ เป็นตัวรีดิวซ์ของสารละลายผสมของ $HAuCl_4$ $H_2PtCl_6$ และซิลเวอร์เปอร์คลอเรต ($AgClO_4$) อนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำ แพลทินัม และเงินที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบผสมและอนุภาคมีขนาดประมาณ 1.5 นาโนเมตร (เมื่อใช้อัตราส่วนของทองคำต่อแพลทินัมต่อเงินเป็น 70:20:10) [32] นอกจากนี้ จากการใช้วิธีการรีดักชันแบบพร้อมกันในการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและพาลาเดียม โดยการเติมสารละลายเอทานอลลงในสารละลายเกลือผสมของ $HAuCl_4$ และ $PdCl_2$ อนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและพาลาเดียมที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบคอร์-เชลล์ ซึ่งทองคำเป็นส่วนคอร์ ในขณะที่พาลาเดียมเป็นส่วนของเชลล์ โดยที่อัตราส่วน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

อะตอมของทองคำต่อแพลทินัมเป็น 1:4 อนุภาคจะมีขนาดประมาณ 1.6 นาโนเมตร [47] สำหรับการรีดักชันแบบลำดับขั้น (successive reduction) อะตอมของโลหะชนิดหนึ่งสามารถยึดเกาะลงบนผิวอะตอมของธาตุโลหะอีกชนิดหนึ่งได้ด้วยกระบวนการที่แบ่งออกเป็นสองขั้นตอน คือ เริ่มจากการรีดิวซ์ไอออนของโลหะตัวแรกให้เป็นอนุภาคนาโนขึ้นมาก่อน แล้วตามด้วยการรีดิวซ์ไอออนของโลหะตัวถัดมา เช่น การใช้วิธีรีดักชันแบบลำดับขั้นในการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและแพลทินัมที่มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ โดยเริ่มจากการใช้สารละลายโซเดียมซิเตรทและสารละลาย $NaBH_4$ ในการรีดิวซ์สารละลาย $AgNO_3$ ให้เกิดเป็นอนุภาคนาโนเงินขึ้นมาก่อน และจากนั้นให้อนุภาคแพลทินัมไปเกาะบนอนุภาคนาโนเงินด้วยการใช้สารละลายโซเดียมซิเตรตเป็นตัวรีดิวซ์ของสารละลาย $K_2PtCl_4$ อนุภาคนาโนเงินมีขนาดประมาณ 9.6 นาโนเมตร ส่วนอนุภาคนาโนผสมของเงินและแพลทินัมที่มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ อนุภาคมีรูปร่างเกือบเป็นทรงกลม โดยที่มีอัตราส่วนอะตอมของเงินต่อแพลทินัมเป็น 3:1 และ 1:3 อนุภาคมีขนาดประมาณ 6.6 และ 9.1 นาโนเมตร ตามลำดับ [16] Feng และ คณะ [20] ทำการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัมที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอร์-เชลล์ ที่ส่วนคอร์คือทองคำ และส่วนเชลล์คือแพลทินัม ด้วยการใช้วิธีการรีดักชันแบบลำดับขั้นเช่นเดียวกัน โดยการใช้สารละลายโซเดียมซิเตรตในการรีดิวซ์สารละลาย $HAuCl_4$ ให้เกิดเป็นอนุภาคนาโนทองคำ จากนั้นจึงทำการรีดิวซ์สารละลาย $H_2PtCl_6$ ด้วยสารละลายกรดแอสคอร์บิค ($C_6H_8O_6$) เพื่อให้เกิดเป็นอนุภาคนาโนแพลทินัมและไปเกาะบนอนุภาค นาโนทองคำ อนุภาคนาโนทองคำที่เตรียมได้มีขนาดประมาณ 13.8 นาโนเมตร ส่วนอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัมซึ่งมีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์นั้น อนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดของอนุภาคขึ้นอยู่กับอัตราส่วนอะตอมของทองคำต่อแพลทินัมที่ใช้ เช่น ที่อัตราส่วนอะตอมของทองคำต่อแพลทินัมเป็น 1:1 และ 1:2 ขนาดของอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 18.5 และ 26.5 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ จาก Song และ คณะ [39] ใช้วิธีรีดักชันแบบลำดับขั้นในการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและพาลาเดียมที่มีลักษณะกลวง โดยอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับอนุภาคนาโนเงิน ซึ่งเริ่มจากการเตรียมอนุภาคนาโนเงินขึ้นมาก่อน ต่อจากนั้น ให้อนุภาคนาโนทองคำไปเกาะบนอนุภาคนาโนเงินด้วยการใช้สารละลายซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นตัวรีดิวซ์ของสารละลาย $HAuCl_4$ เนื่องจากว่า ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของเงิน ($Ag^+/Ag$: $E^0 = 0.80$ V vs. SHE) มีค่าที่ต่ำกว่าของทองคำ ($AuCl_4^-/Au$: $E^0 = 0.99$ V vs. SHE) [29] ดังนั้น อนุภาคนาโนเงินจะถูกกำจัดออกไปโดยการถูกออกซิไดซ์เป็น $Ag^+$ ทำให้เกิดเป็นอนุภาคนาโนทองคำที่กลวง หลังจากนั้น จึงให้อนุภาคนาโนแพลทินัมไปเกาะบนอนุภาคนาโนทองคำที่กลวงนี้ด้วยการใช้สารละลาย $C_6H_8O_6$ เป็นตัวรีดิวซ์ของสารละลายเกลือของ $PtCI_4$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 1.1 ข้อดีและข้อจำกัดของวิธีการต่างๆ สำหรับเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสม

| วิธีการเตรียม | ข้อดี | ข้อจำกัด |
|---|---|---|
| โซล-เจล [12, 43] | อนุภาคมีความเสถียร | กระบวนการเตรียมซับซ้อน |
| โซโนเคมีคอล [13, 44] | กระบวนการเตรียมไม่ซับซ้อน และใช้เวลาน้อย | ต้องใช้เครื่องอัลตราโซนิก |
| เรดิโอไลซิส [14, 45] | ใช้เวลาน้อย | ต้องใช้การฉายรังสีแกมมา |
| อิเล็กโทรเคมีคอล [15] | ควบคุมขนาดของอนุภาคได้ และใช้เวลาน้อย | ต้องใช้กระแสไฟฟ้าสูง |
| รีดักชัน [5, 16, 32, 39, 47] | เป็นวิธีที่ง่าย ควบคุมอัตราการเกิดและขนาดของอนุภาคได้ ใช้เวลาน้อย และไม่ต้องใช้เครื่องมือที่มีความจำเพาะหรือที่มีราคาแพง | ความเป็นพิษหรือความไวไฟของสารเคมี |

### 1.3 สมบัติทางแสง (Optical property)

สิ่งหนึ่งที่น่าสนใจของอนุภาคนาโนโลหะ คือ สมบัติทางแสง ซึ่งจะขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค รูปร่าง และชนิดของโลหะ เช่น ทองคำที่เป็นก้อนจะมองเห็นเป็นสีเหลือง แต่ทองคำที่เป็นฟิล์มบางจะมองเห็นเป็นสีฟ้า ลักษณะของสีฟ้านี้จะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องไปเป็นสีส้ม สีม่วง และสีแดง ตามการลดลงของขนาดอนุภาค ผลที่เกิดขึ้นเหล่านี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงที่เรียกว่า เซอร์เฟจ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (surface plasmon resonance: SPR) ความถี่ที่อิเล็กตรอนสั่นในการตอบสนองต่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม โลหะทองคำ เงิน ทองแดง และโลหะอัลคาไลด์ จะมีพลาสมอน เรโซแนนซ์ ในสเปกตรัมช่วงวิสิเบิล ซึ่งจะทำให้เกิดสีดังกล่าว [48]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Mie's theory [8] ได้กล่าวถึง ขนาดของอนุภาคที่เล็กลงซึ่งนำไปสู่สมบัติทางแสงที่แตกต่างกัน การลดลงของขนาดของอนุภาคนาโนมีผลกับระยะห่างของระดับพลังงานที่มากขึ้น คล้ายกับอนุภาคในกล่อง (particle in a box) ที่มีการแยกระหว่างระดับพลังงานที่อยู่ใกล้เคียงกันเพิ่มขึ้นพร้อมกับขนาดที่ลดลง และ Mie's theory อธิบายว่า เซอร์เฟจ พลาสมอน เรโซแนนซ์ คือ การสั่นอย่างพร้อมเพรียงกันของอิเล็กตรอนอิสระในแถบการนำ ซึ่งอนุภาคนาโนโลหะที่มีขนาดเล็ก (มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสง) เซอร์เฟจ พลาสมอน เรโซแนนซ์ จะทำให้เกิดการดูดกลืนแสงที่ช่วงวิสิเบิล สำหรับสมบัติทางแสงที่ขึ้นอยู่กับขนาด เช่น จากการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนทองคำที่มีขนาดต่างกัน คือที่ 9 22 48 และ 99 นาโนเมตร พบว่า มีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 517 521 533

และ 575 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า การดูดกลืนแสงมีการเปลี่ยนแปลงไปทางความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (red shifts) กับขนาดของอนุภาคนาโนทองคำที่เพิ่มขึ้น [49]

หลักการประมาณทางไฟฟ้าสถิต (electrostatics approximation) ถูกนำมาอธิบายสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนโลหะดังสมการ 1.2-1.7 [50]

$$P = 4\pi\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} E_O \tag{1.2}$$

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \tag{1.3}$$

โดยที่ $P$ คือ ไดโพลโมเมนต์เหนี่ยวนำ (induced dipole moment)

$\alpha$ คือ polarizability

$a$ คือ รัศมีของอนุภาค

$\mathcal{E}_1$ คือ ไดอิเล็กทริกฟังก์ชันของโลหะ

$\mathcal{E}_m$ คือ ไดอิเล็กทริกฟังก์ชันของตัวกลาง

$E_0$ คือ สนามแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอก

จากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนในแถบการนำบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนกับแสงที่มาตกกระทบจะทำให้เกิดการสูญเสีย (extinction) การดูดกลืน (absorption) และการกระเจิง (scattering) ของอนุภาคเกิดขึ้น ซึ่งตามหลักการประมาณทางไฟฟ้าสถิตจะสามารถเขียนเป็นสมการสัมประสิทธิ์ได้ดังสมการที่ 1.4-1.7 [50]

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca} \tag{1.4}$$

$$Q_{ext} = 4x\, Im\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}\right) \tag{1.5}$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left|\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}\right|^2 \tag{1.6}$$

โดยที่ $x = \frac{2\pi a\,(\varepsilon_m)^{1/2}}{\lambda}$

$Q_{ext}$ คือ สัมประสิทธิ์ของการสูญเสีย (extinction efficiency)

$Q_{sca}$ คือ สัมประสิทธิ์ของการกระเจิง (scattering efficiency)

$Q_{abs}$ คือ สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืน (absorption efficiency)

ใน Mie's theory [50] อนุภาคที่มีขนาดเล็กส่งผลทำให้สัมประสิทธิ์ของการกระเจิงมีค่าน้อยกว่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียมากๆ ดังนั้น จะได้ว่า $Q_{sca} << Q_{ext}$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ทำให้สมการที่ 1.4 ลดรูปลงกลายเป็นสมการที่ 1.7

$$Q_{abs} = Q_{ext} \tag{1.7}$$

ซึ่งจากสมการที่ 1.7 สามารถนำมาเขียนให้อยู่ในรูปของการประมาณการสูญเสีย (extinction cross-section; $C_{ext}$) และการประมาณการดูดกลืน (absorption cross-section; $C_{abs}$) ได้ดังสมการที่ 1.8

$$C_{abs} = C_{ext} \tag{1.8}$$

โดยที่ $Q = C / \pi a^2$

สำหรับสมบัติทางแสงที่ขึ้นอยู่กับรูปร่าง เช่น จากการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนทองคำที่มีรูปร่างที่แตกต่างกัน คือ ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมและที่มีรูปร่างเป็นแท่ง พบว่า มีสมบัติทางแสงต่างกัน โดยที่อนุภาคนาโนทองคำที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมจะมีพีคการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นเพียงตำแหน่งเดียว แต่อนุภาคนาโนทองคำที่มีรูปร่างเป็นแท่งจะมีพีคการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นสองตำแหน่ง [51] เนื่องจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของการสั่นของพลาสมอนแยกออกเป็นสองสเปกตรัมตามขนาดของอนุภาคที่ยืดออกตามแนวขนาน โดยอัตราส่วน คือ ค่าของแกนยาว (ความยาว) หารด้วยแกนสั้น (กว้าง) ของอนุภาค ในขณะที่อัตราส่วนเพิ่มขึ้น การแยกออกของสองสเปกตรัมก็จะกว้างขึ้น โดยสเปกตรัมที่มีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 520 นาโนเมตร สอดคล้องกับการสั่นของอิเล็กตรอนที่ตั้งฉากกับแกนยาวของอนุภาค ส่วนสเปกตรัมที่มีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงกว่า 520 นาโนเมตร สอดคล้องกับการสั่นของอิเล็กตรอนตามแกนยาวของอนุภาค สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนทองคำที่มีรูปร่างเป็นแท่งกับอัตราส่วน R สามารถจำลองโดยใช้ Mie's theory ในการประมาณการสูญเสีย สำหรับอนุภาคนาโนที่มีรูปร่างเป็นแท่ง ดังสมการต่อไปนี้ [8]

$$C_{ext} = \frac{\omega}{3c}\varepsilon_m^{3/2} V \sum_i \frac{(1/P_i^2)\,\varepsilon_2}{\{\varepsilon_1 + [(1-P_i)/P_i]\varepsilon_m\}^2 + \varepsilon_2^2} \tag{1.9}$$

ที่ $P_i$ คือ เฟกเตอร์ depolarization ตามแนวแกนทั้งสาม *A B* และ *C* ของอนุภาคนาโนที่มีรูปร่างเป็นแท่ง เมื่อ $A > B = C$ กำหนดให้เป็น

$$P_A = \frac{1-e^2}{e^2}\left[\frac{1}{2e} ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 1\right] \tag{1.10}$$

และอัตราส่วน R จะรวมอยู่ใน e ดังต่อไปนี้

$$\mathrm{e} = \left[1 - \left(\frac{B}{A}\right)^2\right]^{1/2} = \left(1 - \frac{1}{R^2}\right)^{1/2} \tag{1.11}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สำหรับสมบัติทางแสงที่ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ เช่น อนุภาคนาโนของเงินที่มีขนาดประมาณ 9.8 นาโนเมตร มีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร [16] ในขณะที่อนุภาคนาโนทองคำที่มีขนาดใกล้เคียงกัน จะมีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 520 นาโนเมตร [52] สมบัติทางแสงยังขึ้นกับอัตราส่วนของโลหะที่เป็นองค์ประกอบ ยกตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำมีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 422 และ 600 นาโนเมตร เมื่อมีอัตราส่วนอะตอมของทองคำเป็น 15% และ 25% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า อนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและทองคำที่มีอัตราส่วนอะตอมของทองคำที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นมากขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงถึงจำนวนที่เพิ่มขึ้นของทองคำที่มีการเกาะบนผิวของอนุภาคนาโนเงิน [53] นอกจากนี้แล้ว สมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนโลหะยังขึ้นกับโครงสร้างอีกด้วย เช่น Jin และ คณะ [54] ได้ทำการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำที่มีลักษณะกลวง พบว่าเมื่อเกิดลักษณะกลวงกับอนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำ จะทำให้มีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงกว่าอนุภาคนาโนเงิน (ซึ่งมีพีคการดูกกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 440 นาโนเมตร) โดยที่อนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำที่มีลักษณะกลวงมีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 800 นาโนเมตร ในช่วงวิสิเบิลไปจนถึงในช่วงใกล้อินฟราเรด (> 750 นาโนเมตร)

### 1.4 สมบัติการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic property)

การเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่สารดังกล่าวไม่ถูกใช้ไปหรือหมดไปในปฏิกิริยา และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ การเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalytic) และการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalytic) [55, 56]

การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เป็นการเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ มีสถานะเป็นของเหลวหรือแก๊ส ทำให้ศึกษาได้ง่าย สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดี ให้ประสิทธิภาพในการเร่งสูง มีความเฉพาะเจาะจงของสารที่เข้าเร่ง สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย แต่มักจะเกิดการสลายตัวหรือการเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่จึงทำได้ยาก อายุการใช้งานสั้น

การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็น

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

แก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม เนื่องจาก มีความเสถียรสูง ทนต่ออุณหภูมิและความดันสูง สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากผลิตภัณฑ์หรือสารตั้งต้นได้ง่าย อายุการใช้งานยาวนาน สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ประกอบด้วย 7 ขั้นตอน [56] ดังนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (internal pore diffusion)
3. การดูดซับ (adsorption)
4. ปฏิกิริยาพื้นผิว (surface reaction)
5. การคาย (desorption)
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเกิดขึ้นสมบูรณ์บนตัวเร่งที่มีรูพรุน

อนุภาคนาโนโลหะที่ได้จะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (surface-to-volume ratio) สูง ยกตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนทองคำที่มีขนาด 2 นาโนเมตร จะมีพื้นที่ผิวสูงถึง 150 ตารางเมตรต่อกรัม ด้วยเหตุนี้จึงทำให้อนุภาคนาโนโลหะมีจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้าเพิ่มขึ้น ยกตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนที่มีขนาด 3 นาโนเมตร จะมีจำนวนอะตอมอยู่บริเวณผิวหน้าประมาณร้อยละ 45 ของอะตอมทั้งหมด แต่เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงเหลือ 1 นาโนเมตร จะมีจำนวนอะตอมผิวหน้าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 76 ของอะตอมทั้งหมด ซึ่งจากการที่อนุภาคนาโนโลหะมีอะตอมที่บริเวณผิวหน้าจำนวนมาก ส่งผลให้มีผิวสัมผัสกับสารตั้งต้นได้มากขึ้น [57, 58] เอื้อต่อการนำไปใช้ประโยชน์ในการเป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาระหว่างเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตและไทโอซัลเฟตโดยมีอนุภาคนาโนแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้อนุภาคนาโนผสมของทองแดงและแพลทินัม (Cu/Pt) ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ อนุภาคนาโนผสมของนิกเกิลและแพลทินัม (Ni/Pt) ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ($CO_2$) อนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงินสำหรับเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส อนุภาคนาโนผสมของทองคำและเงินที่ใช้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ และปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่มีการใช้อนุภาคนาโนผสมของแพลทินัมและทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น [5, 18, 37, 59-61] โดยที่ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบของอนุภาคนาโนโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แท่งทองคำที่ปกติจะเฉื่อยชาต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่เมื่อเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรแล้ว กลับมีสมบัติเปลี่ยนไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ดีได้ [58] นอกจากนี้ จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนแพลทินัม ที่มีขนาดประมาณ 2.9 4.2 และ 5.4 นาโนเมตร ตามลำดับ พบว่า อนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีขนาดประมาณ 5.4 นาโนเมตร มีการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีขนาดประมาณ 2.9 และ 4.2 นาโนเมตร เนื่องจาก อนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีขนาดเล็กจำเป็นต้องใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีขนาดใหญ่ สำหรับการเกิดออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ดูดซับบนผิว ดังนั้น ขนาดของอนุภาคจึงมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา [62] สำหรับตัวอย่างของรูปร่างที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา เช่น การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีรูปร่างที่แตกต่างกัน คือ รูปร่างแบบเตตระฮีดรอน รูปร่างแบบทรงกลม และรูปร่างแบบคิวบิก พบว่า อนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีรูปร่างแบบเตตระฮีดรอนมีการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีรูปร่างแบบทรงกลมและแบบคิวบิก เนื่องจาก อะตอมที่ผิวหรือที่ตรงมุม (corners) หรือขอบ (edges) ของอนุภาคเป็นบริเวณที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด เมื่อคิดเปอร์เซ็นต์ของบริเวณผิวที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาจะได้ว่า อนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีรูปร่างแบบเตตระฮีดรอนมีเปอร์เซ็นต์ของบริเวณผิวที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 35% ซึ่งมากกว่าของอนุภาคนาโนแพลทินัมที่มีรูปร่างแบบทรงกลม (13%) และแบบคิวบิก (4%) ตามลำดับ [18] ซึ่งนอกจากขนาดและรูปร่างที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยังส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วย จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัม พบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม ดังนั้นองค์ประกอบของอนุภาคนาโนโลหะที่ใช้ก็มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วย [63] การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะมากกว่าหนึ่งชนิดมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะเพียงชนิดเดียวนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยสองลักษณะที่เรียกว่า synergistic effect และ electronic effect [5, 64, 65]

synergistic effect คือ ผลของสารสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดที่เมื่อมารวมกันแล้วส่งเสริมกันให้มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น การไปเพิ่มหรือเสริมกันของการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วการเสริมฤทธิ์นี้มีบทบาทสำคัญในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะมากกว่าหนึ่งชนิด ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการเสริมฤทธิ์จะเกี่ยวข้องกับโมเลกุลหรืออะตอมของโลหะต่างชนิดที่มาอยู่ด้วยกันซึ่งจะทำหน้าที่ต่างกัน แต่ช่วยเสริมกันหรือมีข้อดีที่สนับสนุนกันแล้วทำให้เกิดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับโมเลกุลหรืออะตอมของโลหะเพียงชนิดเดียว [64] ตัวอย่างเช่น จากปกติที่มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยอนุภาคนาโนของโลหะเพียงชนิดเดียวคือ แพลทินัม มักจะเจอปัญหาการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) บนผิวของแพลทินัม ซึ่งจะลดพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัมลง ทำให้แพลทินัมสูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัม ในขณะที่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

แพลทินัมทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนทองคำดีกว่าแพลทินัม จึงเป็นการเสริมกันทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น [66]

electronic effect คือ ผลของหมู่แทนที่ ที่จะทำให้ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยามีอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น ซึ่งเกี่ยวข้องกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออะตอมของโลหะต่างชนิดกันมาอยู่ด้วยกันจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอน โดยจะมีการให้อิเล็กตรอนไปยังตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาจะมีประจุลบ (ที่เกิดจากการรับอิเล็กตรอน) [65] ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น เช่น การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำสำหรับออกซิเดชันของกลูโคส พบว่า จาก electronic effect ระหว่างเงินและทองคำ โดยเงินจะให้อิเล็กตรอนกับทองคำ เมื่อทองคำรับอิเล็กตรอนจะมีประจุลบ ส่งผลให้อนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำมีการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสสูงกว่าอนุภาคนาโนทองคำ [67] นอกจากนี้ จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสของอนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงิน ยังพบว่า จาก electronic effect ระหว่าง อะตอมของทองคำ แพลทินัม และเงิน โดยอะตอมของทองคำจะมีประจุลบที่เกิดจากการรับอิเล็กตรอนโดยส่วนใหญ่จากอะตอมของเงิน และอะตอมของแพลทินัมที่อาจจะมีส่วนร่วมในการให้อิเล็กตรอนกับทองคำด้วยเล็กน้อย ส่งผลให้อนุภาคนาโนผสมของทองคำ แพลทินัม และเงิน มีการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสสูงกว่าอนุภาคนาโนทองคำ [32]

### 1.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล (Methanol oxidation)

จากปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่เพิ่มขึ้นและการลดลงของน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ จึงทำให้เกิดการค้นคว้าและการพัฒนาเทคโนโลยีในการผลิตพลังงานทางเลือกใหม่ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและช่วยแก้ปัญหาการขาดแคลนพลังงาน โดยพลังงานทางเลือกหนึ่งที่ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย คือ เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยมีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าไปอย่างสม่ำเสมอจึงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง และในกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ต้องผ่านการเผาไหม้ ดังนั้นจึงไม่ก่อมลภาวะทางอากาศ [68]

หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวสวิสเซอร์แลนด์ชื่อ Christian Friedrich Schönbein ในปี 1838 [69] และเดือนมกราคมปีถัดมาได้ถูกนำลงตีพิมพ์ในวารสาร Philosophical จากการค้นพบหลักการในครั้งนั้น ได้นำมาซึ่งการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงต้นแบบขึ้น โดยเซลล์เชื้อเพลิงต้นแบบตัวแรกของโลกถูกสร้างขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเวลล์ชื่อ Sir William

Robert Grove [70] โดย Grove ได้ทำการพัฒนารูปแบบที่ง่ายของเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (hydrogen fuel cell) ในปี 1839 เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้ว (ขั้วลบหรือแอโนด และขั้วบวกหรือแคโทด) ซึ่งทำจากแพลทินัมแยกออกจากกันด้วยหลอดทดลองซึ่งบรรจุก๊าซเอาไว้ (ที่ขั้วแอโนดเป็นไฮโดรเจนและที่ขั้วแคโทดเป็นออกซิเจน) ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (กรดซัลฟิวริกเจือจาง) เชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าและน้ำ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 1.12-1.14 และเซลล์เชื้อเพลิงต้นแบบของ Grove ได้ตีพิมพ์ในปี 1843 แต่ยังไม่สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าออกมามากพอที่จะใช้งานได้ [70]

แอโนด: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (1.12)

แคโทด: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (1.13)

ปฏิกิริยารวม: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (1.14)

จนกระทั่งในปี 1959 วิศวกรชาวอังกฤษชื่อ Francis Bacon ได้ทำการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (alkaline fuel cell: AFC) และสามารถสร้างเซลล์เชื้อเพลิงขนาด 5 กิโลวัตต์ได้สำเร็จ จากนั้น Bacon และทีมงานได้สร้างเครื่องผลิตไฟฟ้าขนาด 5 กิโลวัตต์ ที่สามารถใช้งานได้จริงกับเครื่องเชื่อม ซึ่งนำไปสู่การการจดสิทธิบัตรของ Bacon ในปี ค.ศ. 1960 [71] ในปีเดียวกันนี้เองกลุ่มที่นำโดย Harry Karl Ihrig ได้ผลิตแทรกเตอร์ขนาด 15 กิโลวัตต์ให้กับ Allis-Chalmers ซึ่งจากหลักการเดียวกันของเซลล์เชื้อเพลิงก็ทำให้มีการนำเอาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell: PEMFC) [71] ไปประยุกต์ใช้ในโครงการอวกาศของประเทศสหรัฐอเมริกาในการผลิตไฟฟ้าและน้ำดื่มสำหรับมนุษย์อวกาศ และเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนในปี ค.ศ. 1990 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลโดยตรง (direct methanol fuel cell: DMFC) [71] ถูกค้นพบและพัฒนาโดยนักวิจัยจากหลายๆ สถาบันในสหรัฐอเมริกา รวมถึงองค์กร NASA และ Jet Propulsion ซึ่งมีแนวโน้มที่จะสามารถพัฒนาให้ใช้กับอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กหรือในรถยนต์ได้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอลได้โดยตรง และยังมีข้อดีคือ มีความหนาแน่นของพลังงานสูง การขนส่งทำได้ง่าย สะดวกในการจัดการเชื้อเพลิงเพราะเป็นของเหลว และมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลโดยตรง ปฏิกิริยาที่จะก่อให้เกิดพลังงานไฟฟ้าก็คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล (methanol oxidation) แสดงดังสมการที่ 1.15 [68] ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด

$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ (1.15)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

องค์ประกอบที่สำคัญส่วนหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลโดยตรง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยทั่วไปตัวเร่งที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล คือ แพลทินัม ซึ่งเป็นโลหะที่หายากและมีราคาแพง นอกจากนี้ จากการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลและแพลทินัม ดังสมการที่ 1.16-1.20 พบว่าเกิดสารตัวกลางขึ้น คือ คาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ซึ่งดูดซับบนผิวของแพลทินัม ลดพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัมลง แล้วทำให้แพลทินัมสูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไป [72]

$$Pt + CH_3OH \rightarrow Pt\text{-}(CH_3OH)_{ads} \quad (1.16)$$

$$Pt\text{-}(CH_3OH)_{ads} \rightarrow Pt\text{-}(CH_3O)_{ads} + H^+ + e^- \quad (1.17)$$

$$Pt\text{-}(CH_3O)_{ads} \rightarrow Pt\text{-}(CH_2O)_{ads} + H^+ + e^- \quad (1.18)$$

$$Pt\text{-}(CH_2O)_{ads} \rightarrow Pt\text{-}(CHO)_{ads} + H^+ + e^- \quad (1.19)$$

$$Pt\text{-}(CHO)_{ads} \rightarrow Pt\text{-}(CO)_{ads} + H^+ + e^- \quad (1.20)$$

ดังนั้น จึงทำให้เกิดการศึกษาการใช้แพลทินัมร่วมกับโลหะตัวอื่นๆ เพื่อลดปัญหาที่เกิดขึ้นจากการใช้แพลทินัม เช่น

อนุภาคนาโนผสมของแพลทินัมและรูทีเนียม (Pt/Ru) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล โดยอนุภาคนาโนผสมของแพลทินัมและรูทีเนียมนั้นมีความต้านทานที่ดีสำหรับการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์ จากการรายงานของ Gasteiger และ คณะ [73] พบว่า อนุภาคนาโนผสมของแพลทินัมและรูทีเนียมที่มีอัตราส่วนอะตอมของแพลทินัมต่อรูทีเนียมเป็น 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ นอกจากนี้ ตามการรายงานของ Kabbabi และ คณะ [74] ยังพบว่า สำหรับอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดของอนุภาคนาโนผสมของแพลทินัมและรูทีเนียมในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล คือ อนุภาคนาโนผสมของแพลทินัมและรูทีเนียมที่มีอัตราส่วนอะตอมของรูทีเนียมประมาณ 20%

การใช้พาลาเดียมในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นสิ่งที่น่าสนใจมาก เพราะพาลาเดียมมีราคาถูกว่าแพลทินัม เมื่อใช้พาลาเดียมในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแพลทินัมจะช่วยลดค่าใช้จ่ายลง นอกจากนี้ พาลาเดียมยังมีความเสถียรมากในสภาพแวดล้อมของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความเป็นกรด และพาลาเดียมยังแสดงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าที่น่าสนใจสำหรับการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ซึ่งสมบัติเหล่านี้ของพาลาเดียมนำไปสู่การใช้พาลาเดียมเป็นตัวเร่งใน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ปฏิกิริยาที่เกิดคาร์บอนมอนนอกไซด์ซึ่งเป็นสารตัวกลางที่เป็นพิษที่เกิดขึ้น เช่น ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ซึ่งจาก Alcaide และ คณะ [34] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลของอนุภาคนาโนผสมของพาลาเดียมและแพลทินัม พบว่า อนุภาคนาโนผสมของพาลาเดียมและแพลทินัมที่อัตราส่วนอะตอมของพาลาเดียมต่อแพลทินัมเป็น 25:75 มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับออกซิเดชันของเมทานอล

เงินเป็นโลหะอีกตัวหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ร่วมกับแพลทินัม สำหรับการลดต้นทุนของการผลิตตัวเร่งแพลทินัมที่มีราคาแพง และการเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาโดยเงินจะต้านทานต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เป็นสารที่เป็นพิษในปฏิกิริยา ซึ่งจาก Li และ คณะ [21] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลของอนุภาคนาโนผสมของเงินและแพลทินัมที่มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ เมื่อมีการเติมสารละลายเกลือของแพลทินัมที่ปริมาตรต่างกันคือ 100 250 500 และ 800 ไมโครลิตร พบว่า อนุภาคนาโนผสมของเงินและแพลทินัมมีการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีเมื่อมีการเติมสารละลายเกลือของแพลทินัมที่ปริมาตรที่เหมาะสม คือ 250 ไมโครลิตร

ทองคำถูกนำมาใช้ร่วมกับแพลทินัม เพื่อเป็นการลดใช้แพลทินัมโดยการเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ ให้อะตอมของแพลทินัมเป็นส่วนเชลล์ ซึ่งเป็นส่วนที่บริเวณพื้นผิวของแพลทินัมจะถูกใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรง และส่วนคอร์เป็นอะตอมของทองคำ ซึ่งเป็นโลหะที่มีราคาถูกกว่าแพลทินัม ซึ่งอนุภาคนาโนทองคำมีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ทองคำกับแพลทินัมจึงมีบทบาทร่วมกันในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ซึ่งจาก Feng และ คณะ [20] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมที่มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ พบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีกว่าอนุภาคนาโนทองคำ และอนุภาคนาโนแพลทินัมที่เป็นโลหะชนิดเดียว นอกจากนี้ จากการศึกษาของ Luo และ คณะ [63] พบว่า เมื่อใช้แพลทินัมร่วมกับทองคำ จากสมการที่ 1.22 จะเห็นได้ว่าคาร์บอนมอนนอกไซด์ดูดซับบนอนุภาคนาโนทองคำ ซึ่งเป็นการช่วยลดสารตัวกลางที่เป็นพิษที่จะเกิดกับอนุภาคนาโนแพลทินัม และสารตัวกลางอื่นที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา เช่น OH ยังมีการดูดซับบนอนุภาคนาโนทองคำได้ด้วย ดังสมการที่ 1.23-1.25

$$MeOH + Pt \rightarrow Pt\text{-}CO_{ad} + CO_3^- \quad (1.21)$$

$$Pt\text{-}CO_{ad} + Au \rightarrow Au\text{-}CO_{ad} + Pt \quad (1.22)$$

$$Au + OH^- \rightarrow Au\text{-}OH_{ad} + e^- \quad (1.23)$$

$$Pt\text{-}CO_{ad} + Au + OH_{ad} \rightarrow CO_3^- + Pt + Au + e^- \quad (1.24)$$

$$Au\text{-}CO_{ad} + Au + OH_{ad} \rightarrow CO_3^- + Au + e^- \quad (1.25)$$

อนุภาคนาโนโลหะทรงกลมที่มีลักษณะกลวงมีข้อดีในเรื่องของความหนาแน่นต่ำช่วยประหยัดวัสดุและการลดลงของค่าใช้จ่าย จาก Liang และ คณะ [40] ที่เตรียมอนุภาคนาโนแพลทินัมทรงกลมที่มีลักษณะกลวง และอนุภาคมีรูพรุน ผ่านการใช้อนุภาคนาโนโคบอลต์ เมื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล พบว่า อนุภาคนาโนแพลทินัมทรงกลมที่มีลักษณะกลวง สามารถแสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลสูงกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวแพลทินัมจากภายในของอนุภาคที่กลวง และนอกจากนี้ จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลของอนุภาคนาโนโลหะทรงกลมที่มีลักษณะกลวงตามงานการรายงานของ Guo และ คณะ [75] พบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมที่มีลักษณะกลวงแสดงการเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของเมทานอลที่สูงกว่าแพลทินัม

### 1.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

จากการศึกษาวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะ [5, 12-15] พบว่า วิธีการเตรียมที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป คือ วิธีรีดักชัน เนื่องจากเป็นวิธีการเตรียมที่ง่าย สามารถควบคุมอัตราการเกิดและขนาดของอนุภาคได้ โดยการควบคุมปัจจัยต่างๆ เช่น การควบคุมด้วยอัตราส่วนระหว่างตัวรีดิวซ์กับสารประกอบของโลหะ ชนิดของตัวรีดิวซ์ที่ใช้ และชนิดของสารที่จะทำให้อนุภาคเสถียร นอกจากนี้การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะด้วยวิธีการรีดักชันยังใช้เวลาน้อย ราคาถูกและไม่ต้องใช้เครื่องมือเฉพาะหรือเครื่องมือที่มีราคาแพงเมื่อเปรียบเทียบเทียบกับวิธีอื่นๆ เช่น จากงานวิจัยของ Chen และ คณะ [16] ทำการเตรียมอนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีการรีดักชันซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย สารตั้งต้นที่ใช้คือ $AgNO_3$ โดยมีสารละลายโซเดียมซิเตรทและสารละลาย $NaBH_4$ เป็นตัวรีดิวซ์และเป็นสารที่ทำให้อนุภาคเสถียรไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน กระจายตัวอยู่ในสารละลาย สีของสารละลายที่ได้เป็นสีเหลืองซึ่งแสดงการเกิดขึ้นของอนุภาคนาโนเงิน หลังจากนำอนุภาคนาโนเงินที่เตรียมได้ไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่า มีพีคของการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นเซอร์เฟจพลาสมอน เรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนเงิน ส่วนขนาดของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า อนุภาคนาโนเงินที่เตรียมได้มีขนาดประมาณ 9.6 นาโนเมตร จากงานวิจัยของ Frens และ คณะ [17] ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทองคำด้วยวิธีการ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รีดักชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมซิเตรทเป็นตัวรีดิวซ์ของสารละลาย $HAuCl_4$ สีของสารละลายที่ได้เป็นสีแดงซึ่งแสดงการเกิดขึ้นของอนุภาคนาโนทองคำ และเมื่อนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า อนุภาคนาโนทองคำที่เตรียมได้มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน คือ มีขนาดประมาณ 41 นาโนเมตร และยังพบว่า ขนาดของอนุภาคนาโนทองคำสามารถปรับเปลี่ยนได้จากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารละลายโซเดียมซิเตรทที่ใช้ เช่น เมื่อใช้สารละลายโซเดียมซิเตรท (ความเข้มข้น 1% โดยน้ำหนัก) ปริมาตร 0.30 และ 1.00 มิลลิลิตร อนุภาคนาโนทองคำที่เตรียมได้จะมีขนาดประมาณ 71.5 และ 16 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมด้วยวิธีการรีดักชันแบบลำดับขั้น [16, 20, 39] พบว่า โครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ของอนุภาคนาโนโลหะผสม เช่น โครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ และแบบที่มีลักษณะกลวง ตัวอย่างเช่น การเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัมด้วยวิธีการรีดักชันแบบลำดับขั้น ซึ่งเริ่มต้นจากการเตรียมอนุภาคนาโนทองคำ หลังจากนั้น นำสารละลายอนุภาคนาโนทองคำที่ได้ไปเตรียมเป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัม โดยการเติมสารละลาย $H_2PtCl_6$ และใช้สารละลาย $C_6H_8O_6$ เป็นตัวรีดิวซ์ สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำตาลเข้มซึ่งแสดงถึงการเกิดเป็นอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมโดยที่อัตราส่วนอะตอมทองคำต่อแพลทินัมสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารละลาย $H_2PtCl_6$ และสารละลายอนุภาคนาโนทองคำที่ใช้ เมื่อตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่า อนุภาคนาโนทองคำแสดงพีคของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 518 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนอะตอมของทองคำต่อแพลทินัมเป็น 2:1 จะมีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 505 นาโนเมตร ซึ่งมีความยาวคลื่นต่ำกว่าของอนุภาคนาโนทองคำ และเมื่ออัตราส่วนอะตอมของทองคำต่อแพลทินัมเป็น 1: 4 จะไม่ปรากฏพีคของการดูดกลืนแสงที่ชัดเจนในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลซึ่งคล้ายกับกรณีอนุภาคนาโนแพลทินัม ลักษณะของสเปกตรัมที่เกิดขึ้นดังกล่าวนั้นแสดงถึงการเกิดเป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัม ส่วนสัณฐานและโครงสร้างของอนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า อนุภาคนาโนมีรูปร่างเป็นทรงกลม โดยที่ขนาดของอนุภาคขึ้นกับอัตราส่วนอะตอมของทองคำและแพลทินัม เช่น ที่อัตราส่วนอะตอมของทองคำและแพลทินัมเป็น 2:1 และ 1:4 อนุภาคจะมีขนาดประมาณ 15.6 และ 34.3 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัมมีขนาดที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนทองคำ (ขนาดประมาณ 13.8 นาโนเมตร) เนื่องจากอนุภาคนาโนแพลทินัม (เชลล์) ไปเกาะบนอนุภาคนาโนทองคำ (คอร์) [20] จากงานวิจัยของ Cui และคณะ [29] เตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและทองคำด้วยวิธีการรีดักชันแบบลำดับขั้น ซึ่งทำการเตรียมอนุภาคนาโนเงินขึ้นมาก่อน จากนั้น นำสารละลายอนุภาคนาเงินที่ได้ไปเตรียมเป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและทองคำ โดยการเติมสารละลาย $HAuCl_4$ และใช้สารละลายไฮดรอกซิลา-

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

มีนไฮโดรคลอไรด์ ($NH_2OH.HCl$) เป็นตัวรีวซ์ อนุภาคนาโนที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า ที่บริเวณตรงกลางของอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและทองคำเกิดลักษณะที่เป็นรูกลวง ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างอนุภาคนาโนเงินกับ $AuCl_4^-$ เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของทองคำ ($AuCl_4^-$/Au: $E^0 = 0.99$ V vs. SHE) มีค่าสูงกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของเงิน ($Ag^+$/Ag: $E^0 = 0.80$ V vs. SHE) ดังนั้น อนุภาคนาโนเงินบางส่วนจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็น $Ag^+$ ในขณะที่ $Au^{3+}$ จะถูกรีดิวซ์เป็น $Au^0$ เกาะบนผิวของอนุภาคนาโนเงิน และเนื่องจาก อนุภาคนาโนทองคำ (ส่วนเชลล์) ไปเกาะบนอนุภาคนาโนของเงิน (ส่วนคอร์) อนุภาคนาโนโลหะผสมของเงินและทองคำจึงมีขนาดที่ใหญ่กว่าอนุภาคนาโนเงิน (ที่มีขนาดประมาณ $60 \pm 10$ นาโนเมตร)

จากการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล [24, 40, 76] พบว่า แพลทินัมยังคงมีความสำคัญต่อการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี แต่มีข้อจำกัดคือ แพลทินัมมีราคาแพง ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลมักจะเกิดสารตัวกลาง เช่น คาร์บอนมอนนอกไซด์ ซึ่งถูกดูดซับบนผิวของแพลทินัมแล้วส่งผลให้แพลทินัมมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อใช้แพลทินัมร่วมกับโลหะมีตระกูลตัวอื่น ๆ ที่มีราคาถูก หรือที่มีความเสถียรสูง เป็นต้น ซึ่งจะช่วยลดการใช้แพลทินัมให้น้อยลงได้ และในขณะเดียวกันนั้นสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมสำหรับออกซิเดชันของเมทานอลได้อีกด้วย ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัม ซึ่งอนุภาคนาโนทองคำนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกับคาร์บอนมอนนอกไซด์ จึงมีส่วนช่วยสนับสนุนให้แพลทินัมเกิดการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัมดีกว่าอนุภาคนาโนโลหะแพลทินัมเพียงอย่างเดียว [30] อนุภาคนาโนโลหะผสมของแพลทินัมและเงิน โดยอนุภาคนาโนเงินจะช่วยกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เป็นพิษต่อตัวเร่งแพลทินัม จึงทำให้ตัวเร่งที่เป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมของแพลทินัมและเงินมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่สูงกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม [31] ดังนั้น การมีโลหะมากกว่าหนึ่งชนิดเป็นองค์ประกอบจึงมีความน่าสนใจ คือ โลหะต่างชนิดกันจะมีสมบัติที่สนับสนุนซึ่งกันและกันทำให้เกิดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ดีกว่าอนุภาคนาโนโลหะของธาตุชนิดเดียว และยังสามารถลดปัจจัยในเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงด้วย โดยที่โครงสร้างของอนุภาคนาโนโลหะผสมมีผลต่อการนำไปใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ซึ่งจากการศึกษาพบว่า การมีสมบัติที่ดีที่สนับสนุนซึ่งกันและกันของส่วนที่เป็นคอร์และส่วนที่เป็นเชลล์จะทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าอนุภาคนาโนโลหะชนิดเดียว เช่น อนุภาคนาโนทองคำนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกับคาร์บอนมอนนอก-

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ไซด์ ส่วนอนุภาคนาโนแพลทินัมเป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เมื่อนำมาเตรียมเป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของทองคำและแพลทินัม ส่วนคอร์ซึ่งเป็นอนุภาคนาโนทองคำจะช่วยสนับสนุนส่วนเชลล์ที่เป็นแพลทินัมให้มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น โดยการที่อนุภาคนาโนทองคำจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนนอกไซด์ ทำให้อนุภาคนาโนโลหะผสมของทองคำและแพลทินัมมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม และยังช่วยลดการใช้แพลทินัมที่มีราคาแพงโดยใช้ทองคำเป็นส่วนคอร์ และแพลทินัมเป็นส่วนเชลล์เพื่อสัมผัสโดยตรงกับโมเลกุลของเมทานอลที่จะทำปฏิกิริยา [33] อนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของเงินและแพลทินัม ซึ่งอนุภาคนาโนเงินที่เป็นส่วนคอร์จะช่วยกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เป็นพิษต่อตัวเร่งแพลทินัมที่เป็นส่วนเชลล์ จึงทำให้ตัวเร่งที่เป็นอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์ของเงินและแพลทินัมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าอนุภาคนาโนแพลทินัม [21] ดังนั้น โครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ซึ่งมีโลหะมากกว่าหนึ่งชนิดเป็นองค์ประกอบนี้จึงมีความต่างจากอนุภาคนาโนโลหะชนิดเดียว คือ ส่วนคอร์และส่วนเชลล์ที่เป็นโลหะคนละชนิดกันจะมีสมบัติที่สนับสนุนซึ่งกันและกันทำให้เกิดประสิทธิภาพในการนำไปเร่งปฏิกิริยาดีกว่าอนุภาคนาโนของธาตุชนิดเดียว ซึ่งจากตัวอย่างดังกล่าวสำหรับการนำไปใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลนั้น หากต้องการลดปัจจัยในเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงอย่างแพลทินัม จะพบว่าการเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมแบบคอร์-เชลล์นี้ก็มีความน่าสนใจเช่นกัน เมื่อใช้ส่วนคอร์เป็นอนุภาคนาโนโลหะที่มีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับชั้นของเชลล์ที่อยู่ด้านนอก นอกจากนี้ จากงานวิจัยของ Liu และ คณะ [60] พบว่าการมีอนุภาคนาโนเงินจำนวนเล็กน้อยอยู่กับอนุภาคนาโนทองคำ อนุภาคนาโนเงินจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนทองคำสำหรับการออกซิเดชันของคาร์บอนมอน-นอกไซด์ ซึ่งคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นสารตัวกลางที่เป็นปัญหาต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง นอกจากนี้ จากงานวิจัยของ Guo และคณะ [75] ที่ใช้อนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมที่กลวงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของเมทานอล พบว่า อนุภาคนาโนผสมของทองคำและแพลทินัมที่มีลักษณะกลวงให้การเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าแพลทินัม ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีการรายงานเกี่ยวกับการใช้อนุภาคนาโนผสมของเงิน ทองคำ และแพลทินัมที่มีลักษณะกลวงสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้เตรียมอนุภาคนาโนผสมของเงิน ทองคำ และแพลทินัมที่มีลักษณะกลวง ด้วยวิธีรีดักชันแบบลำดับขั้น โดยที่อนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำ ที่มีลักษณะกลวงจะถูกเตรียมขึ้นมาก่อน โดยให้อนุภาคนาโนเงินไปเกาะบนผิวอนุภาคนาโนทองคำ และต่อมาจะเป็นการทำให้อนุภาคนาโนแพลทินัมเกาะกับอนุภาคนาโนผสมของเงินและทองคำที่มีลักษณะกลวง ซึ่งอนุภาคนาโนผสมที่เตรียมได้จะถูกนำไปตรวจสอบสมบัติทางแสงสัณฐาน และองค์ประกอบทางเคมี ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy; UV-vis) เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

microscopy; TEM) และเทคนิคตรวจวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry; CV) ในการตรวจสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของเมทานอล อีกด้วย

### 1.7 วัตถุประสงค์ของการวิจัย (Research objectives)

1) เพื่อเตรียมอนุภาคนาโนโลหะผสมของเงิน ทองคำ และแพลทินัม (Ag/Au/Pt) ด้วยวิธีการรีดักชันแบบลำดับขั้น

2) เพื่อศึกษาสมบัติทางแสง สัณฐาน องค์ประกอบทางเคมี ของอนุภาคนาโนโลหะผสมที่เตรียมได้

3) เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลของอนุภาคนาโนโลหะผสมและอนุภาคนาโนโลหะชนิดเดียว

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved