บทที่ 3 วิธีการทดลอง

การดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและ การทดสอบความว่องไวและความเสถียรทางไฟฟ้า โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แบ่งปริมาณทองต่อนิกเกิลตามตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็นสองแบบ แบบแรกคือแบบปริมาณโลหะรวม 20% (AuNi/C) และแบบที่สอง แบบปริมาณทองคงที่ 20% (AuNi/C-20%Au) เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้วจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพ และการทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา อิเล็กโทรออกซิเดชันของกลูโคสในด่างด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี [28], [29]

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Au/C และ Ni/C

1. ขั้นตอนการเตรียมสารที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 100 มิลลิกรัม ที่มีปริมาณทองเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 เตรียมโซลของทอง (Au Sol) 20 มิลลิกรัมจากการละลายสารเริ่มต้นของทอง ($HAuCl_4.3H_2O$, 99.9% Aldrich) 40 มิลลิกรัม ลงในน้ำที่ปราศจากประจุ 181.19 มิลลิลิตร (ความเข้มข้นของทองเท่ากับ 5.58×10^{-4} โมลาร์)

1.2 เตรียมตัวรองรับคาร์บอนโดยเติมคาร์บอน 80 มิลลิกรัม ลงในเอทานอล 2 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนผสม 30 นาที

1.3 เตรียมสารละลาย PVA (Fluka, MW~22,000) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Au:PVA เท่ากับ 1:0.9 โดยชั่ง PVA 50 มิลลิกรัมในน้ำที่ปราศจากประจุปริมาณ 5 มิลลิลิตร

1.4 เตรียมสารละลาย $NaBH_4$ (APS, 97 %) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Au:$NaBH_4$ เท่ากับ 1: 4 โดยชั่ง $NaBH_4$ ปริมาณ 18.89 มิลลิกรัมละลายในน้ำที่ปราศจากประจุ 5 มิลลิลิตร

2. การเตรียมอนุภาคโลหะของทองในสภาพ Au Sol และนำไปเกาะบนตัวรองรับคาร์บอน

2.1 นำโซลของทอง (Au Sol) ที่เตรียมได้ในขั้นตอนที่ 1.1 มาเติม PVA 0.4 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนผสมแล้วทิ้งไว้ 5 นาที

2.2 เติม $NaBH_4$ ลงใน Au Sol 4.06 มิลลิลิตร โดยค่อยๆหยดทีละหยดภายใต้การกวนอย่างแรงสีของ Au Sol จะเปลี่ยนจากสีทองเป็นสีทับทิมแดง

2.3 เติมคาร์บอนและกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.4 นำสารที่ได้ในขั้นตอนที่ 2.3 มากรองและล้างด้วยน้ำที่ปราศจากประจุและ เอทานอลตามลำดับ

2.5 นำของแข็งที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/C ได้ใช้ขั้นตอนเดียวกันกับการเตรียม Au/C แต่ใช้ Ni ปริมาณ 20 มิลลิกรัมจากสารเริ่มต้นของนิกเกิล $NiCl_2 3H_2O$ (99% Ajax Finechem) ปริมาณ 81 มิลลิกรัม แทน โดยสีที่เปลี่ยนไปของสารละลายในขั้นตอนที่ 2.2 จะเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีดำ

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Au_xNi_y/C แบบควบคุมปริมาณโลหะรวมคงที่ 20%

1. ขั้นตอนการเตรียมสารที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 100 มิลลิกรัม ที่มีปริมาณทองเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 เตรียมโซลของทอง (Au Sol) และโซลของนิกเกิล (Ni Sol) โดยควบคุมความเข้มข้นของทองไว้ที่ 5.58×10^{-4} โมลาร์ และความเข้มข้นของนิกเกิลที่ 1.87×10^{-3} โมลาร์ ซึ่งแสดงปริมาณของโลหะทั้งสองดังตารางที่ 3.1 โดยการผสมของโซลของโลหะทั้งสองนี้เป็นการผสมพร้อมกัน

ตารางที่ 3.1 ปริมาณทองและนิกเกิลแบบควบคุมปริมาณโลหะรวมคงที่ 20%

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%Au โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา	%Ni โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา	(%) ปริมาณโลหะรวม
Au_4Ni_1/C (Au:Ni = 80:20)	18.60	1.40	20
Au_3Ni_1/C (Au:Ni = 75:25)	18.20	1.80	20
Au_2Ni_1/C (Au:Ni = 67:33)	17.44	2.56	20
Au_1Ni_1/C (Au:Ni = 50:50)	15.41	4.59	20

1.2 เตรียมตัวรองรับคาร์บอนโดยเติมคาร์บอน 40 มิลลิกรัม ลงในเอทานอล 2 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนผสม 30 นาที

1.3 เตรียมสารละลาย PVA (Fluka, MW~22,000) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Au:PVA เท่ากับ 1:0.9 โดยชั่ง PVA 50 มิลลิกรัมในน้ำที่ปราศจากประจุปริมาณ 5 มิลลิลิตร

1.4 เตรียมสารละลาย $NaBH_4$ (APS, 97 %) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Au:$NaBH_4$ เท่ากับ 1: 4 โดยชั่ง $NaBH_4$ ปริมาณ 18.89 มิลลิกรัมละลายในน้ำที่ปราศจากประจุ 5 มิลลิลิตร

2. การเตรียมอนุภาคโลหะของทองกับนิกเกิลในสภาพ Au-Ni Sol และนำไปเกาะบนตัวรองรับคาร์บอน

2.1 นำโซลของทองกับนิกเกิล (Au-Ni Sol) ที่เตรียมได้ในขั้นตอนที่ 1.1 มาเติม PVA 0.4 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนผสมแล้วทิ้งไว้ 5 นาที

2.2 เติม $NaBH_4$ ลงใน Au-Ni Sol ตามอัตราส่วนโดยโมลของแต่ละอัตราส่วน โดยค่อยๆหยดทีละหยดภายใต้การกวนอย่างแรงสีของ Au Sol จะเปลี่ยนจากสีทองเป็นสีทับทิมแดง

2.3 เติมคาร์บอนและกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.4 นำสารที่ได้ในขั้นตอนที่ 2.3 มากรองและล้างด้วยน้ำที่ปราศจากประจุและ เอทานอล ตามลำดับ

2.5 นำของแข็งที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Au_xNi_y/C-20%Au แบบควบคุมปริมาณทองคงที่ 20%

1. ขั้นตอนการเตรียมสารที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 100 มิลลิกรัม ปริมาณโลหะรวม 20% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 เตรียมโซลของทอง (Au Sol) และโซลของนิกเกิล (Ni Sol) โดยควบคุมความเข้มข้นของทองไว้ที่ 5.58×10^{-4} โมลาร์ และความเข้มข้นของนิกเกิลที่ 1.87×10^{-3} โมลาร์ ซึ่งแสดงปริมาณของโลหะทั้งสองดังตารางที่ 4.1 โดยการผสมของโซลของโลหะทั้งสองนี้เป็นการผสมพร้อมกัน

ตารางที่ 3.1 ปริมาณทองและนิกเกิลแบบควบคุมปริมาณทองคงที่ 20%

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%Au โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา	%Ni โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา	(%)ปริมาณโลหะรวม
Au_4Ni_1/C (Au:Ni = 80:20)	20	1.48	21.48
Au_3Ni_1/C (Au:Ni = 75:25)	20	1.98	21.98
Au_2Ni_1/C (Au:Ni = 67:33)	20	2.98	22.98
Au_1Ni_1/C (Au:Ni = 50:50)	20	5.96	25.96

1.2 เตรียมตัวรองรับคาร์บอนซึ่งคำนวณจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการเตรียม (100 มิลลิกรัม) ลบด้วยปริมาณโลหะรวมของแต่ละอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ปริมาณ

คาร์บอน หลังจากนั้นนำคาร์บอนที่ได้จากการคำนวณมาละลายในเอทานอล 2 มิลลิลิตรภายใต้การกวนผสม 30 นาที

1.3 เตรียมสารละลาย PVA (Fluka, MW~22,000) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Au:PVA เท่ากับ 1:0.9 โดยชั่ง PVA 50 มิลลิกรัมในน้ำที่ปราศจากประจุปริมาณ 5 มิลลิลิตร

1.4 เตรียมสารละลาย $NaBH_4$ (APS, 97 %) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Au:$NaBH_4$ เท่ากับ 1: 4 โดยชั่ง $NaBH_4$ ปริมาณ 18.89 มิลลิกรัมละลายในน้ำที่ปราศจากประจุ 5 มิลลิลิตร

2. การเตรียมอนุภาคโลหะของทองกับนิกเกิลในสภาพ Au-Ni Sol และนำไปเกาะบนตัวรองรับคาร์บอน

2.1 นำโซลของทองกับนิกเกิล (Au-Ni Sol) ที่เตรียมได้ในขั้นตอนที่ 1.1 มาเติม PVA 0.4 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนผสมแล้วทิ้งไว้ 5 นาที

2.2 เติม $NaBH_4$ ลงใน Au-Ni Sol ตามอัตราส่วนโดยโมลของแต่ละอัตราส่วน โดยค่อยๆ หยดทีละหยดภายใต้การกวนอย่างแรงสีของ Au Sol จะเปลี่ยนจากสีทองเป็นสีทับทิมแดง

2.3 เติมคาร์บอนและกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.4 นำสารที่ได้ในขั้นตอนที่ 2.3 มากรองและล้างด้วยน้ำที่ปราศจากประจุและ เอทานอล ตามลำดับ

2.5 นำของแข็งที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรสโคปี (Atomic Absortion Spectroscopy; AAS)

AAS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุซึ่งสามารถทำได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ และเป็นเทคนิคที่ให้ความเที่ยง ความแม่น โดยอะตอมมิกแอบซอร์ชันเป็นกระบวนการที่เกิดจากอะตอมเสรีของธาตุถูกดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นอันหนึ่งโดยเฉพาะ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานแตกต่างกันจึงมีการดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน [30]

ปริมาณโลหะ (Au, Ni) ที่เกาะอยู่บนตัวรองรับสามารถคำนวณตามสมการดังนี้

ปริมาณโลหะที่ถูกดูดซับบนคาร์บอน = ปริมาณโลหะเริ่มต้น – ปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ใน-สารละลาย (3.1)

โดย ปริมาณโลหะเริ่มต้น คือ ปริมาณโลหะที่ใช้ตอนเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณของโลหะที่เหลืออยู่ในรูป sol ในสารละลายจะตรวจวัดได้จากเทคนิค AAS โดยได้รับการวิเคราะห์จากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ผลที่ได้จากการตรวจวัดด้วย AAS ให้ผลวิเคราะห์ออกมาในรูปของความเข้มข้นของโลหะที่มีหน่วย ppm ซึ่งถูกนำมาใช้คำนวณหาปริมาณของโลหะที่เหลือในสารละลายหลังการกรอง

ปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ในสารละลาย = (ผลจาการตรวจวัดด้วย AAS) x (ปริมาตร-สารละลายหลังการกรอง) (3.2)

จากการคำนวณจะทราบปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ในสารละลาย เมื่อนำค่านี้ไปแทนในสมการ (3.1) จะหาค่าปริมาณโลหะที่ถูกดูดซับบนคาร์บอนได้

3.2.3 เทคนิคภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM)

TEM ใช้ศึกษาตัวอย่างบางชนิด ซึ่งเตรียมด้วยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนทะลุผ่านได้ การสร้างภาพทำโดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านผ่านตัวอย่างเหมาะสำหรับการศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง [31]

ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM (JEOL JEM-2010) ที่ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอน 200 keV โดยขนาดของอนุภาคเฉลี่ยคำนวณจาก 400 อนุภาค โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ย (d_m) คำนวณตามสมการดังนี้

$$dm= \sum n_i d_i / \sum n_i \quad (3.3)$$

เมื่อ n_i คือจำนวณอนุภาค d_i เส้นผ่านศูนย์กลางของขนาดอนุภาค

3.2.4 การวิเคราะห์ระนาบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Electron diffraction

การเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (Eleectron diffraction) เป็นเทคนิคที่ใช้หาระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) โดยที่การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบระนาบหนึ่งๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบน เป็นมุมเท่าๆกันเป็นไปตามสมการของแบรกก์ [33]

3.2.5 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายตัวอย่างนิยมอย่างแพร่หลายในงานด้านเคมีและเคมีชีวภาพโดยใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างโมเลกุลของสารต่างๆ โดยมีหลักการ คือ รังสีเอกซ์จะเลี้ยวเบนโดยระนาบต่างๆซึ่งประกอบด้วยอะตอมในโครงสร้างผลึกและถูกบันทึกค่า แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกนั้น [31]

3.3 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) เป็นการวิเคราะห์ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้าของกลูโคสอิเล็กโทรออกซิเดชันและโครโนแอมเปอโรเมทรี (chronoamperometry) เป็นการวิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนทดลองโดยไซคลิกโวลแทมเมทรีและโครโนแอมเปอโรเมทรี ต้องเตรียมตัวเร่งให้อยู่ในรูปของเหลว (catalyst link) สำหรับขั้วอิเล็กโทรด โดยเริ่มจากนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ก่อนหน้านี้ 5 มิลลิกรัม เติมแนฟฟีออน 82.82 ไมโครลิตร (5% Nafion solution, 33% wt dry catalyst) หลังจากนั้นเติม ไอโซโพรพานอล 1 มิลลิลิตรจากนั้นกวนผสมด้วยเครื่องอัลตร้าโซนิค 30 นาที จากนั้นหยด catalyst link ที่ขั้วอิเล็กโทรด 11.37 ไมโครลิตรที่ขั้วทำงาน

เตรียมอิเล็กโตรไลต์ โดยนำโพแทสเซียม 0.6 โมลาร์ไล่อากาศด้วยแก๊สอาร์กอน (Argon) 30 นาที โดยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode) ขั้วไฟฟ้าร่วม คือลวดที่มีลักษณะคล้ายผ้ากอซระยะห่างระหว่างช่อง 0.102 นาโนเมตรพับเป็นสี่เหลี่ยมมีพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร

3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

ศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง -1.0 และ 0.8 โวลต์ อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า 20 มิลลิโวลต์/วินาที ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวัดในเทอมความหนาแน่นกระแส

3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครโนแอมเปอโรเมทรี (chronoamperometry)

เป็นเทคนิคที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์ ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะหาค่าอัตราการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา (δ) เลือกที่ความต่างศักย์ -0.4 และ 0.3 โวลต์เมื่อเกิดความหนาแน่นกระแสได้ 60 นาที ควบคุมอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส

$$\delta = -\left(\frac{100}{I_0}\right) \times \left(\frac{dI}{dt}\right) \qquad (3.4)$$

ที่ δ คืออัตราการเสื่อมระยะยาว ($\%s^{-1}$) I_0 คือกระแสที่เริ่มต้นของโพลาไรเซชันจากการเสื่อมกระแสเชิงเส้น และ $(\frac{dI}{dt})_{t>600}$ คือค่าเฉลี่ยของความชันจาก 600 วินาที ถึง 3,600 วินาที [34]

3.3.3 โครโนโพเทนซิโอสแตท (chronoamperometry; CP)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครโนโพเทนซิโอสแตท จะทดสอบที่ ค่าความหนาแน่นกระแสเท่า 4 มิลลิแอมป์/ตารางเซนติเมตร