



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยโลหะหลายชนิด-ท่อนาโนคาร์บอน  
สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง

โดย ดร.ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา

มีนาคม 2556

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยโลหะหลายชนิด-ท่อนาโนคาร์บอน  
สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง

ดร.ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ที่ทำให้โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ ว่าจะ เป็น ศาสตราจารย์ ดร.อรวรรณ ชัยลภากุล อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งเป็นนักวิจัยที่ปรึกษาของโครงการนี้ นางสาวรัตนา จิระประดิษฐ์ และนิสิตประจำห้องปฏิบัติการของผู้วิจัย "Vanalabhpataana Research Group" คณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รวมถึงเจ้าหน้าที่ของ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) โดยเฉพาะคุณแสงเพชร อิศระพานิชกิจ ที่ให้ความร่วมมือและอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ และที่สำคัญที่สุดคือ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และ สกว. ที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินแก่โครงการวิจัยนี้

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5280164

ชื่อโครงการ : การพัฒนาขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยโลหะหลายชนิด-ท่อนาโนคาร์บอนสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง

ชื่อนักวิจัย : ดร.ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : parichatr.v@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2552 – 2556

อนุภาคระดับนาโนเมตรฐานแพลทินัมร่วมกับโลหะอีก 1-2 ชนิด ที่ยึดเกาะบนท่อนาโนคาร์บอน (CNT) ซึ่งเตรียมขึ้นด้วยกระบวนการพอลิออล ได้รับการพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับออกซิเดชันของเมทานอล ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดในขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง ได้ยืนยันข้อมูลโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และปริมาณของอนุภาคนาโนของโลหะบนท่อนาโนคาร์บอน โดยการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน จุลทรรศนศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเอกเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน ตามลำดับ ทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลทินัมนี้ด้วยวิธีของไซคลิกโวลแทมเมทรี และโครโนแอมเพอโรเมทรี ผลการทดลองจากไซคลิกโวลแทมเมทรีแสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วย PtRu/CNT ให้กระแสแอโนดิกสำหรับการออกซิเดชันเมทานอลที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้า Pt/CNT นอกจากนี้ การเติมโมลิบดีนัมเป็นโลหะตัวที่ 3 ในตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT สามารถเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพเพื่อการออกซิเดชันเมทานอลในกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ อย่างชัดเจน

คำหลัก : ออกซิเดชันของเมทานอล, ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า, แพลทินัม, ท่อนาโนคาร์บอน

## Abstract

---

**Project Code : MRG5280164**

**Project Title : Development of Multimetal-Carbon Nanotube Modified Electrodes for Direct Methanol Fuel Cell Application**

**Investigator : Dr. Parichatr Vanalabhapatana, Department of Chemistry,  
Faculty of Science, Chulalongkorn University**

**E-mail Address : parichatr.v@chula.ac.th**

**Project Period : 2009 – 2013**

Synthesized by polyol process, platinum (Pt)-based di- and tri-metallic nanoparticles supported on carbon nanotubes (CNTs) were developed as electrocatalysts for the oxidation of methanol. This reaction is the main reaction occurring in direct methanol fuel cell (DMFC) anode. Structural, morphological, and quantitative information of the metal nanoparticles on CNTs was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis, transmission electron microscopy (TEM), and energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF), respectively. Electrocatalytic properties of the Pt-based electrocatalysts were investigated by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry. Cyclic voltammetric results revealed that the PtRu/CNT modified electrodes give higher anodic currents for methanol oxidation than the Pt/CNT electrode. Furthermore, the addition of molybdenum (Mo), the third metal, on the dimetallic PtRu/CNT electrocatalyst can significantly improve the catalytic activity and the stability for methanol oxidation in 0.5 M sulfuric acid.

**Keywords : Methanol Oxidation, Electrocatalyst, Platinum, Carbon Nanotubes**

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อ	iii
Abstract	iv
สารบัญ	v
สารบัญรูป	vii
สารบัญตาราง	ix
เนื้อหางานวิจัย	1
บทนำ	1
วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
วิธีการทดลอง	6
วัสดุและสารเคมี	6
การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT	6
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT	6
การเตรียมขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT	7
การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT	7
ผลการทดลองและบทวิจารณ์	10
การวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD	10
การวิเคราะห์โดยเทคนิค TEM	12
การวิเคราะห์โดยเทคนิค EDXRF	12
การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วย CNT โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	14
การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา PVCNT และ PtRu/CNT โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	15
ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PVCNT และ PtRu/CNT ต่อการออกซิเดชันของเมทานอลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	19

## สารบัญ (ต่อ)

	<u>หน้า</u>
ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมร่วมกับโลหะอีก 1 ชนิดที่ยึดเกาะบน CNT (PIM/CNT) ต่อการออกซิเดชัน ของเมทานอลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	20
ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRuMo/CNT ต่อการออกซิ- เดชันของเมทานอลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	21
เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการออกซิเดชันของเมทานอล โดยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรี	21
บทสรุป	23
ข้อเสนอแนะ	23
หนังสืออ้างอิง	24
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว. ภาคผนวก	28 30

## สารบัญรูป

		<u>หน้า</u>
รูปที่ 1	DMFC	1
รูปที่ 2	สัญญาณศักย์ไฟฟ้ากระตุ้นในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	8
รูปที่ 3	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันแบบผันกลับได้	8
รูปที่ 4	สัญญาณศักย์ไฟฟ้ากระตุ้นในเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรี	9
รูปที่ 5	รูปแบบ XRD (XRD pattern) ของ (a) CNT เริ่มต้น และ (b) CNT ที่ผ่านกรดแล้ว	10
รูปที่ 6	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT	11
รูปที่ 7	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pt/CNT และ PtRu/CNT ที่อัตราส่วน Pt:Ru (b) 2:1 (c) 2:1.25 (d) 2:1.5 (e) 2:2 และ (f) 2:4	11
รูปที่ 8	ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายของ 50,000 เท่า ของ (a) CNT เริ่มต้น (b) CNT ที่ผ่านกรดแล้ว (c) Pt/CNT และ (d) PtRu/CNT ที่อัตราส่วน Pt:Ru 2:1	13
รูปที่ 9	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ที่บันทึกโดยหัวไฟฟ้าตัดแปรด้วย CNT ในภาวะที่มี 0 โมลาร์ (เส้นทึบ) และ 1.0 โมลาร์ (เส้นประ) เมทานอล	15
รูปที่ 10	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ที่บันทึกโดยหัวไฟฟ้าตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT	16
รูปที่ 11	การดูดซับของอนุภาคบนพื้นผิวของแข็งในแบบ (a) การดูดซับทางกายภาพและ (b) การดูดซับทางเคมี	16
รูปที่ 12	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับสารละลายกรดที่บันทึกโดยหัวไฟฟ้าแพลทินัม	17
รูปที่ 13	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับสารละลายเมทานอล 1.0 โมลาร์ ในกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ที่บันทึกโดยหัวไฟฟ้าตัดแปรด้วย Pt/CNT และ PtRu/CNT (Pt:Ru = 2:1.25)	18
รูปที่ 14	กระแสแอโนดิกจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับการออกซิเดชัน 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกที่บันทึกโดยหัวไฟฟ้าตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา PtM/CNT (Pt:M = 2:1.5)	20

## สารบัญรูป (ต่อ)

	<u>หน้า</u>
รูปที่ 15	22
กระแสนอนดิคต่อเวลาสำหรับการออกซิเดชัน 1.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกที่บันทึกโดย ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT และ PtRuMo/CNT โดยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี	

## สารบัญตาราง

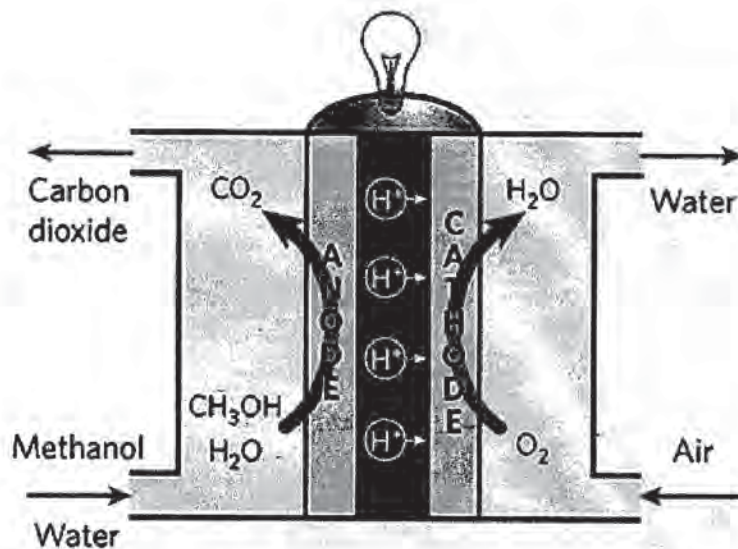
	<u>หน้า</u>	
ตารางที่ 1	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา PVCNT และ PtRu/CNT ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค EDXRF	14
ตารางที่ 2	ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วย PVCNT และ PtRu/CNT ต่อการออกซิเดชันของ 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	19
ตารางที่ 3	ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วย PtRu/CNT และ PtRuMo/CNT ต่อการออกซิเดชันของ 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	21

## เนื้อหางานวิจัย

### บทนำ

ปัจจุบันงานวิจัยด้านพลังงานทดแทน เช่น เซลล์เชื้อเพลิง (fuel Cell) ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากวิกฤตการณ์น้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่มีปริมาณลดลงและราคาสูง อีกทั้งการปลดปล่อยเขม่าและก๊าซพิษจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นต้น ยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้คุณภาพเฉลี่ยของโลกสูงขึ้น ส่งผลให้ระบบชีวนิเวศของโลกเสียสมดุลอีกด้วย

เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง (direct methanol fuel cell หรือ DMFC) เป็นหนึ่งในรูปแบบเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจ เพราะเป็นแหล่งผลิตพลังงานที่สะอาด สามารถผลิตไฟฟ้ากระแสตรงจากปฏิกิริยาเคมีที่ลดการสร้างสารมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้ง DMFC สามารถใช้งานและควบคุมได้ง่ายกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen fuel cell) เนื่องจากว่า DMFC ใช้เมทานอลเป็นสารเชื้อเพลิง ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลว ณ อุณหภูมิห้อง จึงเตรียมและจัดเก็บง่าย เหมาะสำหรับเป็นแหล่งพลังงานขนาดพกพา ทั้งยังมีราคาไม่สูงนักอีกด้วย



รูปที่ 1 DMFC [1]

อย่างไรก็ตาม DMFC ซึ่งมีส่วนประกอบหลัก 3 ส่วนคือ ขั้วแอโนด สารอิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทด ดังแสดงในรูปที่ 1 จะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม สำหรับการออกซิเดชันของเมทานอลที่ขั้วแอโนด ในปัจจุบัน DMFC จะใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ซึ่งพบว่า โลหะแพลทินัมจะดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ ทำให้ไม่สามารถกลับมาอยู่ในรูปอิสระที่เร่งปฏิกิริยาได้ การเติมโลหะบางชนิด เช่น โลหะรูทีเนียม ไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม ร่วมกับการเลือกใช้วัสดุยึดเกาะที่เหมาะสม

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาและมีสมบัติในการนำไฟฟ้า จะสามารถลดปัญหาดังกล่าวได้ โดยท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube หรือ CNT) เป็นสารที่มีพื้นที่ในการยึดเกาะสูงและนำไฟฟ้าได้ดี ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าตัดแปรที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม CNT-โลหะแพลทินัมผสมกับโลหะอื่น 1-2 ชนิด สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลอย่างมีประสิทธิภาพ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นองค์ประกอบสำหรับขั้วแอโนดของ DMFC ต่อไป

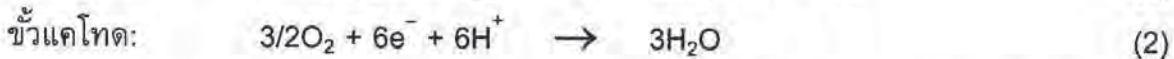
### วัตถุประสงค์ของโครงการ

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยนี้ แบ่งเป็น 2 ข้อ ได้แก่

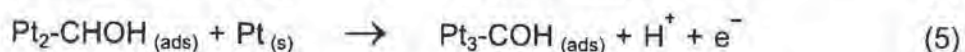
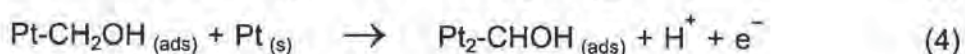
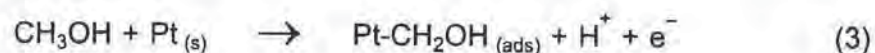
1. พัฒนาขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมผสมกับโลหะอื่นๆ อีก 1-2 ชนิด ที่ยึดเกาะอยู่บน CNT สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล
2. พัฒนารูปร่างเคมีไฟฟ้าสำหรับการตรวจวัดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม-CNT ที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล

### ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

DMFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในภาวะที่มีน้ำ ณ ขั้วแอโนด เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และโปรตอน ดังสมการที่ 1 และโปรตอนจากขั้วแอโนดจะวิ่งผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ขั้วแคโทด เกิดเป็นน้ำขึ้น เรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซออกซิเจน ดังสมการที่ 2 [2]

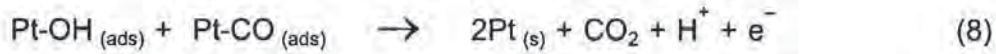
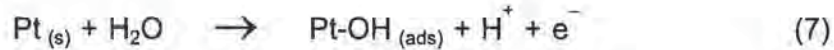


ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ขั้วแอโนดนั้นจะใช้โลหะแพลทินัมหรือโลหะชนิดอื่นๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแท่งโลหะหรือโลหะที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ สามารถนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง DMFC ได้ โดยโลหะแพลทินัมมักถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เนื่องจากโลหะแพลทินัมจะช่วยเร่งการแตกพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนของโมเลกุลเมทานอลได้ดีเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่มากพอ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลแสดงดังสมการที่ 3-6 [3] ได้โลหะแพลทินัมอิสระ และแพลทินัมที่ดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{Pt-CO}_{(\text{ads})}$ )

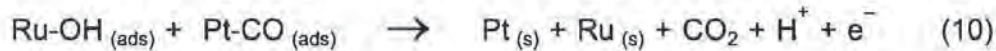
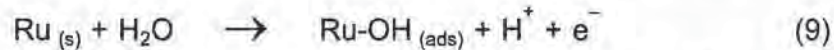


เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าจนถึงค่าหนึ่ง โลหะแพลทินัมสามารถเปลี่ยนเป็นแพลทินัมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Pt-OH}_{(\text{ads})}$ ) ได้ ซึ่ง  $\text{Pt-OH}_{(\text{ads})}$  ช่วยในการแตกตัวของ  $\text{Pt-CO}_{(\text{ads})}$  เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

ได้ตั้งสมการที่ 7-8 [3] แต่เมื่อใช้งานเป็นเวลานานขึ้น Pt-CO<sub>(ads)</sub> จะไม่สามารถกลับมาอยู่ในรูปอิสระที่สามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้อีกดังเช่นสมการที่ 8 ปฏิกิริยานี้จะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมนั้นลดลง



มีการนำโลหะชนิดอื่นๆ เช่น โลหะรูทีเนียม โลหะนิกเกิล และโลหะโรเดียม เป็นต้น มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโลหะแพลทินัมสำหรับการออกซิเดชันของเมทานอลแล้วพบว่า โลหะต่างๆ เหล่านี้ ซึ่งเกิดเป็นโลหะออกไซด์ได้ดี สามารถช่วยเร่งการแตกตัวของพันธะคาร์บอน-แพลทินัมได้ เช่น การใช้โลหะรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแพลทินัม ดังสมการที่ 9-10 [4]



การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เลือกเตรียมบนขั้วไฟฟ้าและวัสดุที่ใช้เป็นตัวยึดเกาะหลายชนิด ไม่ว่าจะเป็นขั้วไฟฟ้าทอง ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางของเพชรที่โดปด้วยโบรอน [5-9] และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดต่างๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์ [10,11] CNT เป็นต้น ซึ่ง CNT เป็นโครงร่างตาข่ายของคาร์บอนม้วนเชื่อมติดกันเป็นรูปทรงกระบอกที่นำไฟฟ้าได้ และมีเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร มีสมบัติที่แข็งแรงและเหนียวกว่าเหล็กกล้า จึงเป็นทางเลือกใหม่สำหรับวัสดุยึดเกาะของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล

ในปี ค.ศ. 2004 He และคณะ [4] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและรูทีเนียมบน CNT เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่เรียกว่าวิธีโพเทนชิโอสแตติก (potentiostatic method) ภายใต้ภาวะศักย์ไฟฟ้าคงที่ เมื่อนำขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์ที่เคลือบด้วย CNT ที่มีแพลทินัมและรูทีเนียมยึดเกาะอยู่ไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวสูง และสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์ที่มีเพียงแพลทินัมเกาะอยู่บน CNT เท่านั้น

ในปี ค.ศ. 2005 Guo และคณะ [12] ได้ทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (multi-walled carbon nanotube หรือ MWCNT) ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้ขั้วไฟฟ้า MWCNT ที่อัดเป็นแท่งแล้วนำไปกระตุ้นด้วยไฟฟ้าเพื่อให้อนุภาคนาโนของโลหะเงินมายึดเกาะบนผิวหน้าของขั้ว แล้วจึงนำไปเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในภาวะเบส พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้สามารถให้เกิดกระแสสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลประมาณ 48 ไมโครแอมแปร์

ในปี ค.ศ. 2006 Guo และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลด้วยขั้วไฟฟ้า CNT ที่มีโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยบรรจุ CNT ลงไปในท่อเทฟลอนก่อน แล้วจึงให้ศักย์ไฟฟ้าในสารละลายไอออนของแพลทินัมเพื่อทำให้โลหะแพลทินัมมีขนาดระดับนาโนเมตร

มายึดเกาะบนขั้วไฟฟ้า CNT พบว่าขั้วไฟฟ้า CNT ที่มีโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้เป็นอย่างดี

ในปี ค.ศ. 2006 Prabhuram และคณะ [14] ได้ทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) ที่เคลือบด้วย CNT และ คาร์บอนชนิด Vulcan XC-72 ที่มีแพลทินัมและรูทีเนียมเกาะอยู่ โดยใช้กระบวนการพอลิโอล (polyol process) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วย CNT ให้กระแสของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วย Vulcan XC-72 คาร์บอน

ในปีเดียวกัน Prabhuram และคณะ [15] ยังได้สังเคราะห์ CNT ที่มีโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมยึดเกาะอยู่ โดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) เป็นตัวรีดิวซ์ และเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่าง CNT ที่มีโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมยึดเกาะอยู่กับ CNT ที่มีเตทราออกทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (tetroctylammonium bromide หรือ TOAB) เป็นสเตบิไลเซอร์ (stabilizer) ร่วมด้วย การสังเคราะห์นี้ทำให้ได้ CNT ที่มีแพลทินัมและรูทีเนียมขนาด 2-3 นาโนเมตร และเมื่อนำ CNT ที่มีแพลทินัมและรูทีเนียมที่สังเคราะห์ได้มาเคลือบบนขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด DMFC พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วย CNT ที่มีแพลทินัมและรูทีเนียม สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วย CNT ที่มีการเติม TOAB

ในปี ค.ศ. 2006 Xu และคณะ [16] ได้ศึกษาทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและเหล็กให้ยึดเกาะบน CNT ด้วยวิธีรีดักชันด้วย  $\text{NaBH}_4$  เพื่อเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ยึดเกาะบน CNT พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและเหล็กที่ยึดเกาะบน CNT สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบน CNT

ในปี ค.ศ. 2006 เช่นกันที่ Chen และคณะ [17] ได้พัฒนาการสร้างหมู่ฟังก์ชันของ CNT โดยใช้วิธีย่อยสลายด้วยไมโครเวฟ (microwave digestion) เพื่อนำไปศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล โดยใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) พบว่า ขั้วไฟฟ้า CNT ที่เตรียมโดยวิธีย่อยสลายด้วยไมโครเวฟ และมีโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่ากระแสของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้สูงถึง 76 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าขั้วที่เตรียมจาก CNT ที่สร้างหมู่ฟังก์ชันโดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น 14 โมลาร์

ในปี ค.ศ. 2006 Liao และคณะ [18] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัม รูทีเนียม และอิริเดียมบน CNT (PtRuIr/CNT) ด้วย polyol process เพื่อนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น PtRu/CNT และ PtRuIr/C เป็นต้น โดยพบว่า เรียงลำดับความสามารถให้การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลจากมากไปน้อยได้ดังนี้ PtRuIr/CNT PtRu/CNT PtRuIr/C และ PtRu/C ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2007 Wu และคณะ [19] ได้เปรียบเทียบประสิทธิภาพของ MWCNT และท่อ นาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (single-walled carbon nanotube หรือ SWCNT) ที่มีตัวเร่ง ปฏิกริยายึดเกาะอยู่เพื่อใช้เร่งปฏิกริยาออกซิเดชันของเมทานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกริยาแพลทินัมบน SWCNT สามารถเร่งปฏิกริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกริยาแพลทินัมบน MWCNT เนื่องจาก SWCNT มีความบริสุทธิ์สูง สามารถถ่ายเทประจุระหว่างสารละลายในการ วิเคราะห์และขั้วไฟฟ้าได้ดีกว่า แต่มีราคาสูงกว่า MWCNT มาก

ในปี ค.ศ. 2007 Ye และคณะ [20] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยาแพลทินัม รูทีเนียม และ นิกเกิลบน CNT ด้วยปฏิกริยารีดักชันโดย  $\text{NaBH}_4$  พบว่าการเพิ่มนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกริยาช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพในการออกซิเดชันเมทานอล

นอกจากนี้ ผู้วิจัยและคณะ [9] พบว่า ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกริยาโลหะบนขั้วไฟฟ้าฟิล์ม บางของเพชรที่โดปด้วยโบรอนนั้น การเติมโลหะตัวที่ 3 ลงไปในตัวเร่งปฏิกริยาร่วมโลหะแพลทินัม กับรูทีเนียม ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาออกซิเดชันของเมทานอลได้ อีกทั้งงานวิจัย อื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการตัวเร่งปฏิกริยาโลหะบนขั้วคาร์บอนชนิดต่างๆ สำหรับปฏิกริยาออกซิเดชัน ของเมทานอล [21-23] ก็แสดงแนวโน้มแบบเดียวกันด้วย

ดังนั้น โครงการวิจัยนี้ จะมุ่งเน้นพัฒนาตัวเร่งปฏิกริยาร่วมของ CNT กับโลหะผสมแพลทินัม กับโลหะอื่นๆ 1-2 ชนิด จาก CNT ประเภท MWCNT ซึ่งมีราคาไม่สูงนักด้วยวิธีต่างๆ ที่ไม่ซับซ้อน และภาวะในการสังเคราะห์สามารถควบคุมได้ง่าย เช่น polyol process [24,25] และปฏิกริยารีดักชัน ด้วย  $\text{NaBH}_4$  [26,27] เป็นต้น เพื่อนำไปใช้ศึกษาการเร่งปฏิกริยาออกซิเดชันของเมทานอล ให้ได้ ตัวเร่งปฏิกริยาโลหะผสมหลายชนิด-CNT ตัวใหม่ที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ในขั้วแอโนดของ DMFC อย่างมีประสิทธิภาพ

## วิธีการทดลอง

### วัสดุและสารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นสารเคมีเกรดงานวิเคราะห์ (analytical grade หรือ AR grade) ทั้งหมด สารละลายต่างๆ เตรียมโดยใช้น้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูงที่ผลิตโดยระบบทำน้ำบริสุทธิ์มิลลิคิว (Milli-Q water purification system) ส่วน CNT ผลิตจากห้องปฏิบัติการในมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT ชนิดต่างๆ โดยใช้ polyol process [24,25] ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้สารกลุ่มไกลคอล (glycols) เช่น เอทาลีน ไกลคอล (ethylene glycol) เป็นทั้งตัวทำละลายและตัวรีดิวซ์ไอออนของโลหะให้เป็นอนุภาคโลหะ มีขั้นตอนดังนี้

1. นำผงสีดำของ CNT ไปผ่านกระบวนการทำความสะอาดและออกซิเดชันด้วยกรดเข้มข้นก่อน เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนและทำให้ CNT มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมต่อการยึดเกาะของอนุภาคโลหะ
2. ผสมสารตั้งต้นของไอออนโลหะ (metal-ion precursor) เช่น กรดไฮโดรเจน เฮกซะคลอโรแพลตินิก (IV) ไฮเดรต (hydrogen hexachloroplatinic acid (IV) hydrate หรือ  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของไอออนแพลทินัม และรูทีเนียมคลอไรด์ (ruthenium chloride หรือ  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของไอออนรูทีเนียม เป็นต้น ในสารกลุ่มไกลคอล จากนั้นเติม CNT ในข้อ 1 ลงไป ทั้งนี้ปริมาณของสารตั้งต้นและ CNT ที่ใช้เป็นไปตามหลักปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry)
3. นำของผสมไอออนของโลหะ CNT ในไกลคอล จากข้อ 2 ไปโซนิเคต (sonicate) ในอ่างล้างความถี่สูง (ultrasonic bath) แล้วรีฟลักซ์ (reflux) ที่อุณหภูมิไม่เกิน 175 องศาเซลเซียส
4. เมื่อของผสมเย็นตัวลง ก็ปรับพีเอช (pH) ด้วยสารละลายกรด จากนั้นนำไปรีฟลักซ์อีกครั้ง เพื่อให้อนุภาคของโลหะเกาะตัวบน CNT อย่างสมบูรณ์
5. กรอง ล้าง และอบให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีดำ

### การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

1. เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction หรือ XRD) ใช้สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา
2. จุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy หรือ TEM) ใช้ในการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. เอกเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy หรือ EDXRF) ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา

และยังได้นำ CNT มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อการเปรียบเทียบอีกด้วย

### การเตรียมขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT

ในการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT ต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาดัดแปรบนขั้วไฟฟ้า แล้วนำขั้วไฟฟ้าดัดแปรที่ได้ไปทดสอบการออกซิเดชันของเมทานอลด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งการเตรียมขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามีขั้นตอนดังนี้

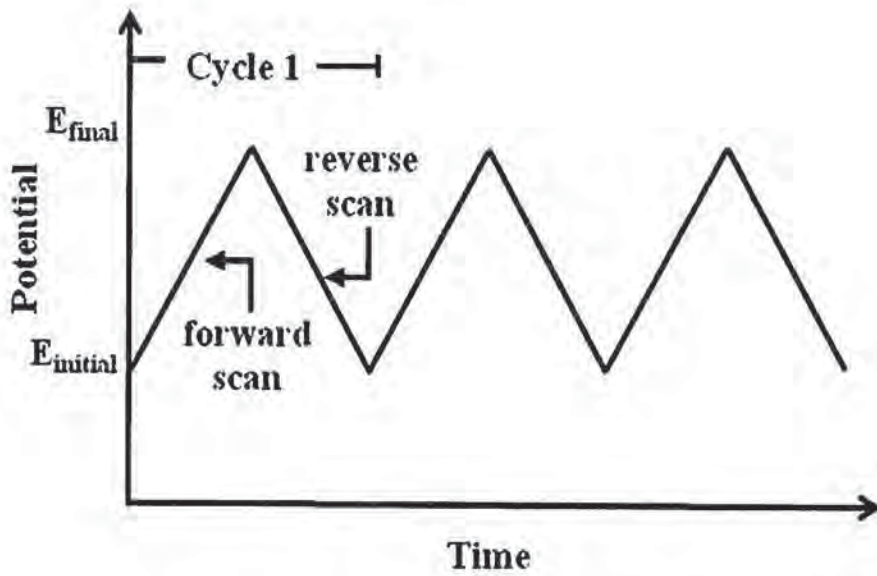
1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับมิลลิกรัม แล้วนำไปโซนิเคตในเอทานอลหรือตัวทำละลายอื่นๆ ที่เหมาะสมจนกระทั่งเกิดเป็นสารเนื้อผสมที่เรียกว่า สเลอรรี่ (slurry)
2. หยดสเลอรรี่ปริมาณระดับไมโครกรัมลงบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอน แล้วทิ้งให้ตัวทำละลายระเหยที่อุณหภูมิห้อง จะได้เป็นขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอนดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้ ยังเตรียมขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย CNT ขึ้นในลักษณะเดียวกันเพื่อการศึกษาเปรียบเทียบด้วย

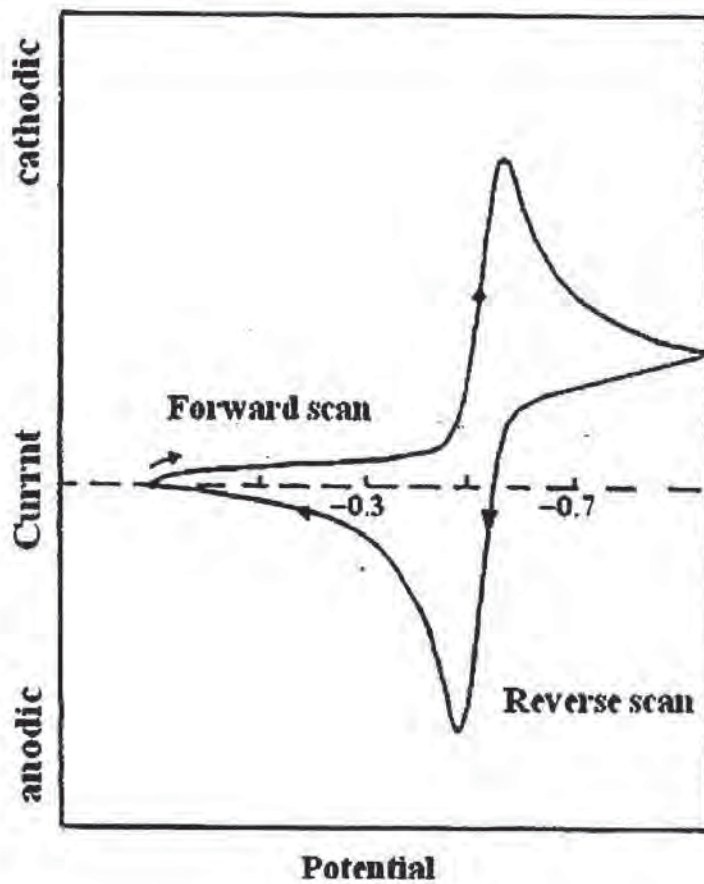
### การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT

ทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT ในเซลล์ 3 ขั้ว (three-electrode cell) ขั้วทั้งสามชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์ คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) โดยวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายกรดซัลฟูริก (sulfuric acid) เข้มข้น 0.5 โมลาร์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย (supporting electrolyte)

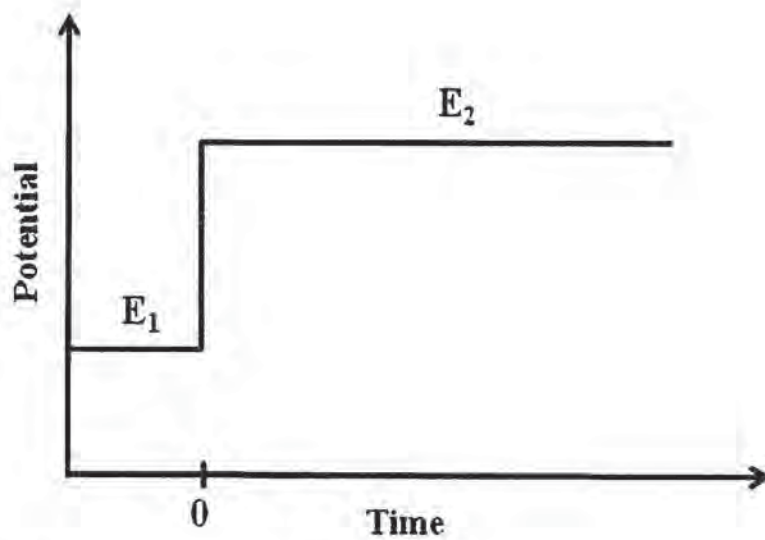
เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ ได้แก่ ไชคลิกโวลแทมเมทรี และโครโนแอมเพอโรเมทรี (chronoamperometry) [28] ไชคลิกโวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นคลื่นสามเหลี่ยม (triangular waveform) 1 รอบ หรือหลายรอบแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ดังรูปที่ 2 แล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเดชัน หรือแม้แต่ปรากฏการณ์อื่นๆ ของสาร เช่น การดูดซับ (adsorption) ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน รูปที่ 3 แสดงตัวอย่างไชคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram) ซึ่งเป็นการแสดงผลการทดลองของเทคนิคนี้ ที่เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าที่ใส่ไปให้ขั้วไฟฟ้าทำงาน ในขณะที่โครโนแอมเพอโรเมทรี เป็นเทคนิคที่วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับเวลา เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เป็นขั้นบันไดแก่ขั้ว ดังแสดงสัญญาณศักย์ไฟฟ้าในรูปที่ 4



รูปที่ 2 สัญญาณศักย์ไฟฟ้ากระตุ้นในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี



รูปที่ 3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันแบบผันกลับได้



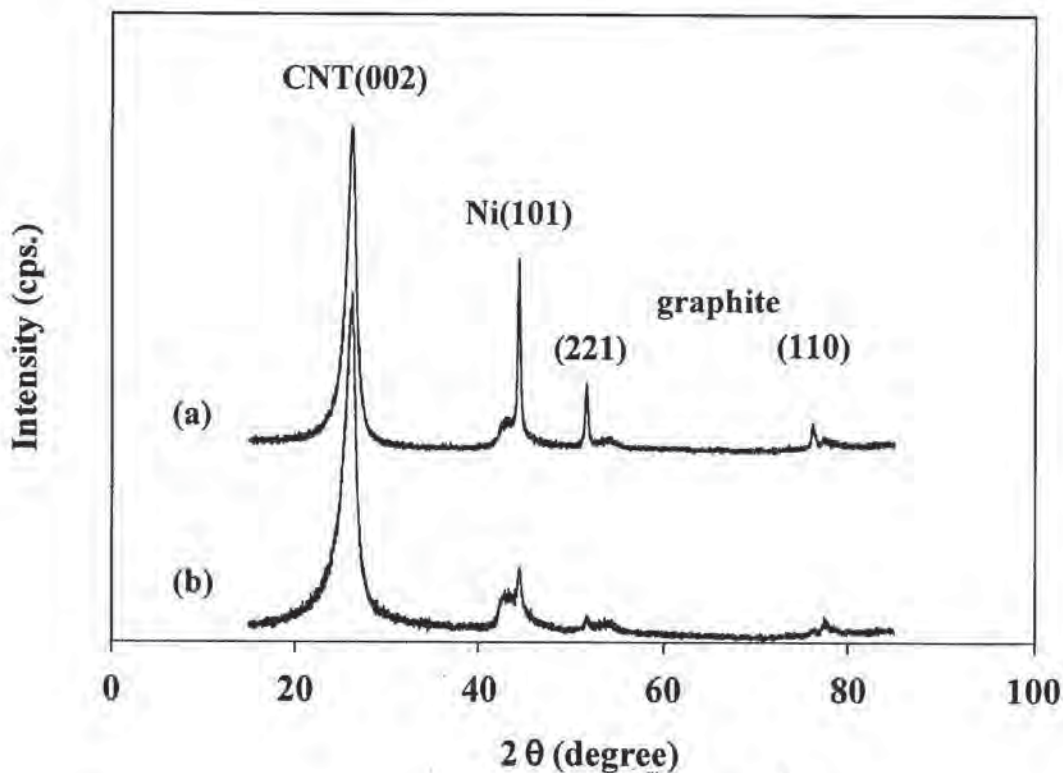
รูปที่ 4 สัญญาณศักย์ไฟฟ้ากระตุ้นในเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT และตรวจสอบประสิทธิภาพการออกซิเดชันเมทานอลในสารละลายกรดซัลฟูริกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยจะทดสอบด้วยอัตราการสแกน (scan rate) 50-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ส่วนเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรีใช้สำหรับทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการออกซิเดชันเมทานอลเมื่อเวลาผ่านไป ทั้งนี้ได้เตรียมและทดสอบขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน และขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนดัดแปรด้วย CNT ในการออกซิเดชันเมทานอล เพื่อใช้ในการอ้างอิงเปรียบเทียบกับอีกด้วย

## ผลการทดลองและบทวิจารณ์

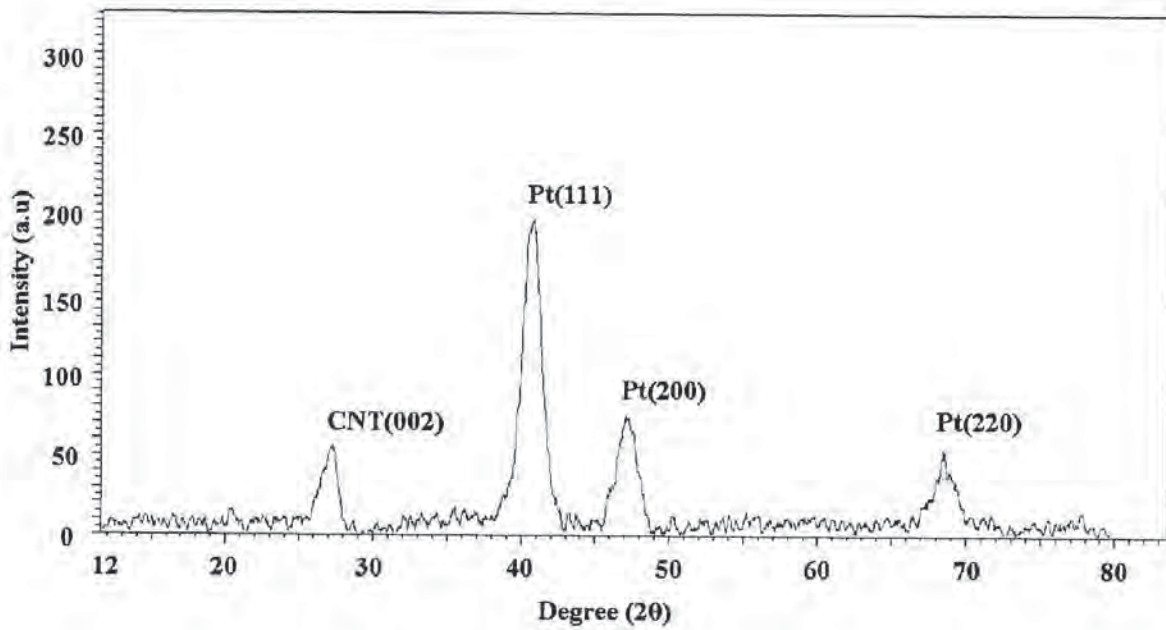
### การวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD

รูปที่ 5 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD ของ CNT ที่ผ่านและไม่ผ่านกรดเข้มข้นมาก่อน จะเห็นได้ว่า CNT ทั้งสองแบบจะมีพีคของ CNT ระนาบ (002) ที่ 25.9 องศา พีคของนิกเกิล ระนาบ (101) ที่ 44.0 องศา และพีคของแกรไฟต์ ระนาบ (221) และ (110) ที่ 52.4 และ 77.5 ตามลำดับ [29] ซึ่ง CNT ที่ผ่านกรดเข้มข้นมาแล้วจะให้สัญญาณของนิกเกิลและแกรไฟต์ที่ต่ำกว่า CNT เริ่มต้นมาก แสดงให้เห็นว่าขั้นตอนการผ่านกรดสามารถกำจัดสิ่งเจือปนออกจาก CNT ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นิกเกิลนั้นใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ CNT

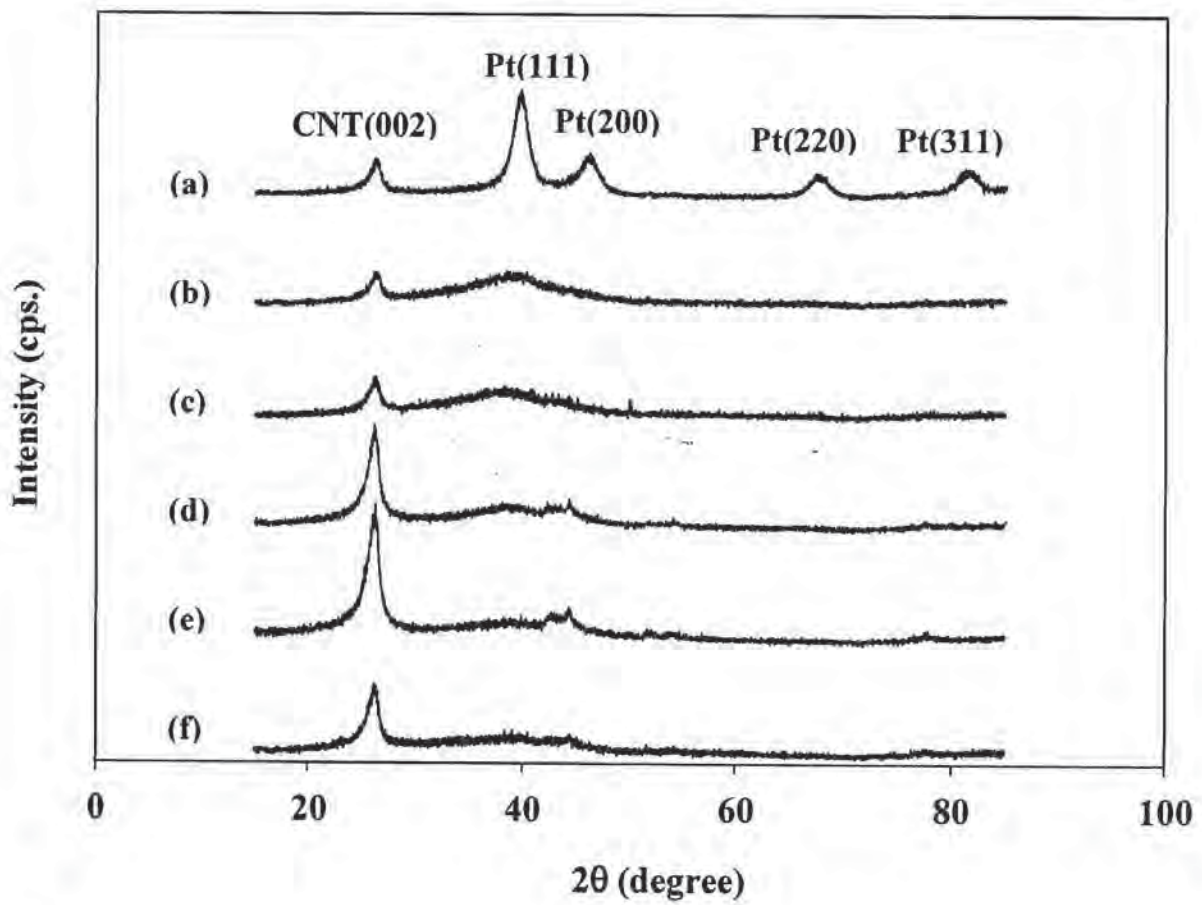


รูปที่ 5 รูปแบบ XRD (XRD pattern) ของ (a) CNT เริ่มต้น และ (b) CNT ที่ผ่านกรดแล้ว

นอกจากใช้ XRD วิเคราะห์ CNT แล้ว ยังใช้ตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ยึดเกาะบน CNT ชนิดต่างๆ ที่สังเคราะห์โดย polyol process ด้วย รูปที่ 6 [30] แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมที่ยึดเกาะบน CNT หรือ PV/CNT พบว่าปรากฏพีคของ CNT (002) ที่ 25.9 องศา และพีคของแพลทินัม (111) (200) และ (220) ที่ 41.0 47.0 และ 68.5 องศา ตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบของลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face-centered cubic หรือ fcc) ของแพลทินัม [27] แสดงให้เห็นว่า งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/CNT ได้



รูปที่ 6 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT [30]



รูปที่ 7 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pt/CNT และ PtRu/CNT ที่อัตราส่วน Pt:Ru (b) 2:1 (c) 2:1.25 (d) 2:1.5 (e) 2:2 และ (f) 2:4

รูปที่ 7 เป็น XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมโลหะแพลทินัมและรูทีเนียมบน CNT หรือ PtRu/CNT ที่อัตราส่วนโมลของแพลทินัมและรูทีเนียมต่างๆ กัน ซึ่งอัตราส่วนดังกล่าวคำนวณจากปริมาณสารตั้งต้นของโลหะทั้งสองที่ใช้ในการสังเคราะห์ พบว่า XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT จะปรากฏพีคของ CNT (002) และพีคต่างๆ ของโครงสร้าง fcc ของแพลทินัม คือ ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคของโลหะแพลทินัมเกาะอยู่บนพื้นผิวของ CNT อย่างไรก็ตาม ไม่ปรากฏพีคของรูทีเนียมใน XRD pattern ดังกล่าว โดยผลการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมา [27,31] ก็พบ XRD pattern ในลักษณะเดียวกัน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมร่วมกับโลหะอื่น 1-2 ชนิด ตัวอื่นๆ ที่เตรียมขึ้น ก็แสดงแต่พีคของ CNT และแพลทินัมเท่านั้น ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าอนุภาคโลหะอื่นมีปริมาณน้อยหรือมีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิค XRD [29]

### การวิเคราะห์โดยเทคนิค TEM

เทคนิค TEM ใช้ในการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทำให้เห็นการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบน CNT รูปที่ 8 เป็นตัวอย่างภาพถ่ายจาก TEM ของ CNT P/CNT และ PtRu/CNT ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า เมื่อเปรียบเทียบภาพ (a) และ (b) ซึ่งเป็นภาพของ CNT เริ่มต้น และ CNT ที่ผ่านกรดเข้มข้น ตามลำดับ จะพบว่า มีสิ่งเจือปนอยู่ที่ผิวท่อของ CNT เริ่มต้นมากกว่า ซึ่งสิ่งเจือปนนี้อาจเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่หลงเหลือ และคาร์บอนในรูปอื่นๆ ที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากกระบวนการสังเคราะห์ CNT อย่างไรก็ตาม CNT ที่ผ่านกรดแล้ว (ภาพ (b)) ยังมีสิ่งเจือปนตกค้างอยู่บ้าง ซึ่งอาจเป็นผลจากการที่กรดไม่สามารถเข้าไปได้ทั่วถึง โดยเฉพาะบริเวณกึ่งกลางด้านในของ CNT

ภาพ (c) เป็นภาพของ P/CNT และภาพ (d) เป็นของ PtRu/CNT ที่อัตราส่วนของ Pt:Ru เท่ากับ 2:1 ซึ่งจุดที่ขนาดเล็กมากมายเป็นอนุภาคของโลหะที่กระจายตัวอยู่บน CNT โดยไม่สามารถแยกได้ว่าอนุภาคใดเป็นแพลทินัมหรือรูทีเนียม ทั้งนี้เมื่อพิจารณาภาพถ่ายที่มีกำลังขยายสูงมากขึ้น พบว่า ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2-3 นาโนเมตร

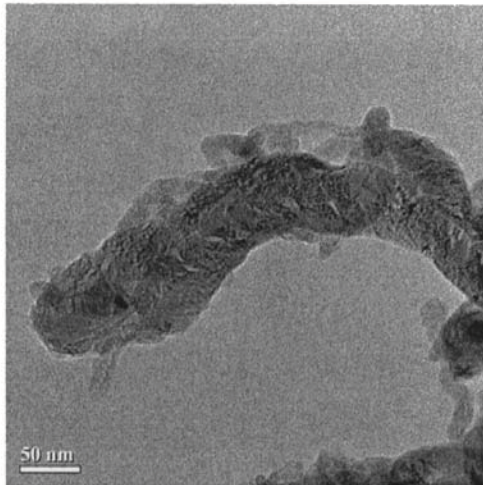
### การวิเคราะห์โดยเทคนิค EDXRF

งานวิจัยนี้ เลือกใช้ EDXRF ในการหาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น และยังสามารถยืนยันการมีอยู่ของอนุภาคโลหะชนิดต่างๆ บน CNT ได้ ไม่ว่าจะเป็นแพลทินัม รูทีเนียม และโลหะร่วมชนิดอื่น

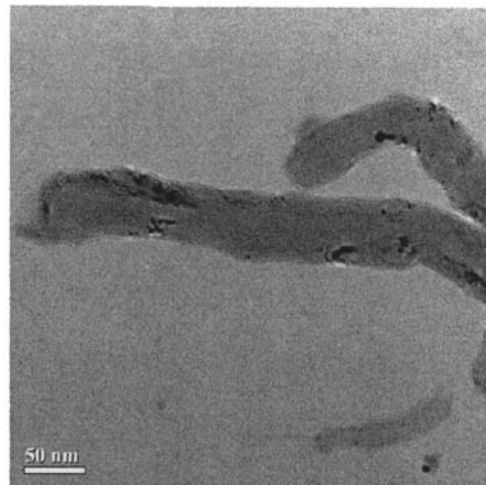
ตารางที่ 1 แสดงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา P/CNT และ PtRu/CNT ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT ที่อัตราส่วนโมลของสารตั้งต้นของโลหะทั้งสองที่ใช้ในการสังเคราะห์ จะพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นรูทีเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT ปริมาณจริงของแพลทินัมที่เกาะอยู่บน CNT จะลดลง ข้อมูลนี้สะท้อนให้เห็นว่ารูทีเนียมอาจเข้าไปแย่งแพลทินัมจับกับบริเวณที่ยึดเกาะ (binding site) ของ CNT อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบ

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT กับ PtRu/CNT (Pt:Ru = 2:1) มีข้อสังเกตว่าปริมาณแพลทินัมใน Pt/CNT กลับน้อยกว่า PtRu/CNT (Pt:Ru = 2:1) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการหลุดออกของแพลทินัมใน Pt/CNT ง่ายกว่าใน PtRu/CNT แสดงว่าอนุภาครูที่เนี่ยมอาจมีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดเกาะของอนุภาคแพลทินัมบน CNT

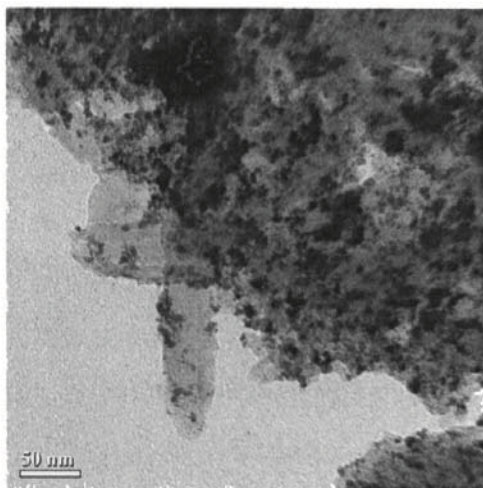
นอกจากนี้ยังได้วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับโลหะอื่น 2 ชนิดที่เกาะบน CNT เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัม รูที่เนี่ยม และโมลิบดีนัมบน CNT หรือ PtRuMo/CNT เป็นต้น อีกด้วย



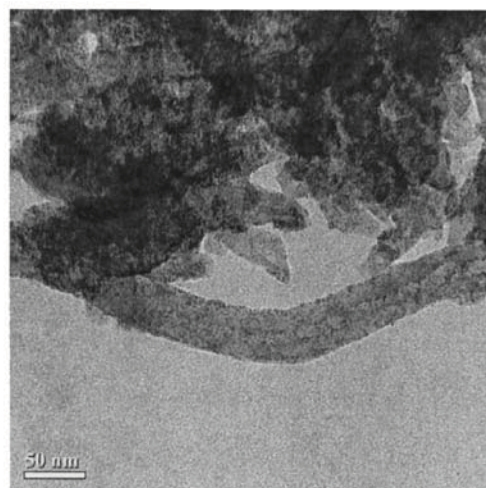
(a)



(b)



(c)



(d)

**รูปที่ 8** ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายของ 50,000 เท่า ของ (a) CNT เริ่มต้น (b) CNT ที่ผ่านกรดแล้ว (c) Pt/CNT และ (d) PtRu/CNT ที่อัตราส่วน Pt:Ru 2:1

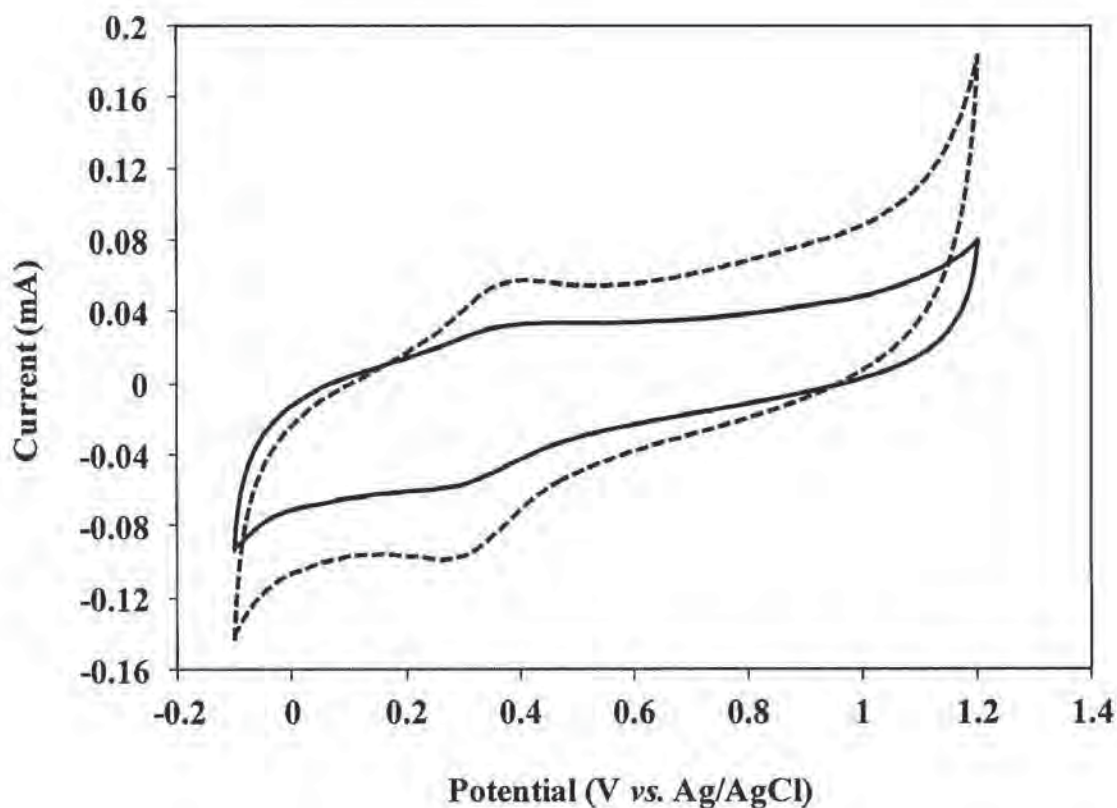
ตารางที่ 1 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT และ PtRu/CNT ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค EDXRF

อัตราส่วนโมล Pt:Ru ใน PtRu/CNT	%Pt โดยน้ำหนัก	%Ru โดยน้ำหนัก	%CNT โดยน้ำหนัก
2:0	23.09	–	76.91
2:1	35.19	6.95	57.86
2:1.25	19.33	4.54	76.13
2:1.5	16.67	2.78	80.55
2:2	10.50	3.90	85.60
2:4	9.58	8.13	82.29

การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย CNT โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

เมื่อนำขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนและขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนดัดแปรด้วย CNT ที่ผ่านกรดมาแล้วมาทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ เพื่อหากระแสพื้นหลัง (background current) ของขั้วทั้งสองโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีสแกนในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.10 ถึง +1.20 โวลต์ พบว่า ไม่ปรากฏพีคใดๆ ในช่วงศักย์ไฟฟ้างกล่าว โดยดูตัวอย่างไซคลิกโวลแทมโแกรมของขั้วไฟฟ้าดัดแปร CNT ได้ในรูปที่ 9 เช่นกัน ซึ่งขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนดัดแปรด้วย CNT จะให้กระแสพื้นหลังที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน อันเป็นผลมาจากสมบัติการนำไฟฟ้าที่ต่างกันของกลาสซีคาร์บอนและ CNT

เมื่อลองนำขั้วทั้งสองไปทดสอบในสารละลาย 1.0 โมลาร์ เมทานอลในกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ พบว่าไม่เกิดพีคใดๆ ที่แสดงถึงการออกซิเดชันของเมทานอล สรุปได้ว่าขั้วกลาสซีคาร์บอนและขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนดัดแปรด้วย CNT ไม่มีประสิทธิภาพในเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในสารละลายกรด ดังนั้น CNT จึงทำหน้าที่เป็นเพียงตัวยึดเกาะให้กับอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลโดยตรง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาเส้นประของรูปที่ 9 ซึ่งแสดงไซคลิกโวลแทมโแกรมของขั้วไฟฟ้าดัดแปร CNT ในสารละลายเมทานอล พบว่ามีพีคกว้างของคูรีดอกซ์ (redox couple peak) ที่ +0.30 ถึง +0.38 โวลต์ ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับหมู่คาร์บอกซิลและคาร์บอนิล (carboxylic and carbonyl group) ที่พื้นผิวของ CNT [32]

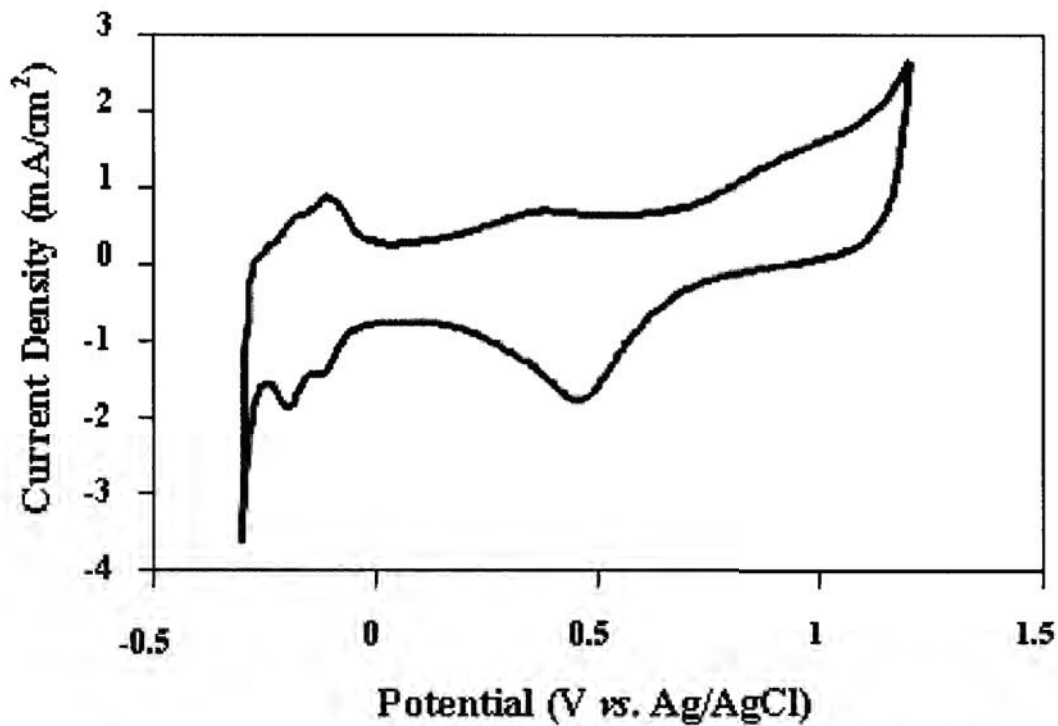


รูปที่ 9 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ที่บันทึกโดยขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย CNT ในภาวะที่มี 0 โมลาร์ (เส้นทึบ) และ 1.0 โมลาร์ (เส้นประ) เมทานอล

การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT และ PtRu/CNT โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

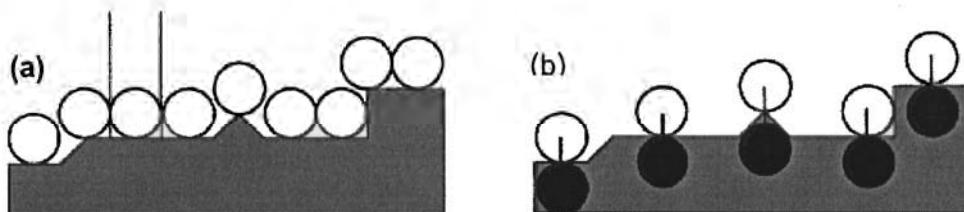
การวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี นอกจากจะทำการขึ้นเพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพการออกซิเดชันเมทานอลในสารละลายกรดซัลฟูริกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นแล้ว ยังใช้สำหรับศึกษาลักษณะเฉพาะทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบน CNT ที่ดัดแปรบนขั้วไฟฟ้ากาสซิคาร์บอนอีกด้วย

รูปที่ 10 คือ ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดซัลฟูริกที่บันทึกผลโดยขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย PtRu/CNT [30] ซึ่งแสดงลักษณะเฉพาะทางเคมีไฟฟ้าของโลหะแพลทินัม จึงใช้ในการยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบ ลักษณะเฉพาะทางเคมีไฟฟ้างกล่าวได้แก่ การออกซิเดชันของแพลทินัมเป็นแพลทินัมออกไซด์ (Pt-O) เมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าในทิศบวก (ลบไปบวก) ซึ่งให้เพียงกระแสแอโนดิก (anodic current) ค่าต่ำๆ ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.60 โวลต์เป็นต้นไป การรีดักชันของ Pt-O ที่ให้พีคแคโทดิก (cathodic peak) ในช่วงศักย์ไฟฟ้า +0.46 โวลต์ เมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าในทิศลบ (บวกไปลบ) และกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการดูดซับและการคายสารดูดซับของไฮโดรเจน (hydrogen adsorption-desorption) บริเวณศักย์ไฟฟ้า -0.05 ถึง -0.30 โวลต์ [33]



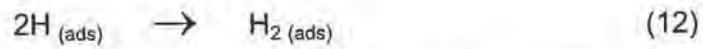
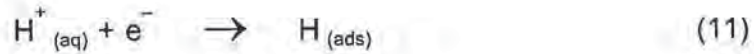
รูปที่ 10 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ที่บันทึกโดยหัวไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา PVCNT [30]

นอกจากนี้ ไชคลิกโวลแทมโมแกรมดังกล่าวยังใช้ในการคำนวณพื้นที่ผิวที่แท้จริง (real surface area) ของโลหะแพลทินัมที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลอีกด้วย [34] ซึ่งการทราบพื้นที่ผิวที่แท้จริงของโลหะแพลทินัมจะทำให้สามารถคำนวณประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างถูกต้อง แนวคิดที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิวที่แท้จริงคือ การที่โมเลกุลของก๊าซดูดซับบนผิวหน้าของโลหะของแข็งได้ โมเลกุลของก๊าซจะดูดซับบนพื้นผิวของแข็งได้โดยการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ดังรูปที่ 11 ปริมาณของก๊าซที่ดูดซับจะสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของโลหะทั้งหมดในกรณีของการดูดซับทางกายภาพ และจะสัมพันธ์กับบริเวณที่เกิดการดูดซับ (adsorption site) ด้วยกระบวนการทางเคมีเท่านั้นในกรณีของการดูดซับทางเคมี



รูปที่ 11 การดูดซับของอนุภาคบนพื้นผิวของแข็งในแบบ (a) การดูดซับทางกายภาพ และ (b) การดูดซับทางเคมี

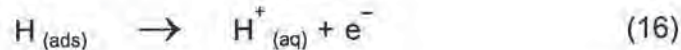
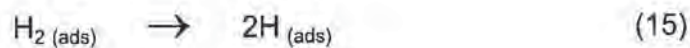
ในกรณีของการหาพื้นที่ผิวที่แท้จริงของโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้า นิยมใช้การดูดซับแบบมอโนเลเยอร์ (monolayer adsorption) ของไฮโดรเจน ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วมีค่าเป็นลบเพิ่มขึ้น ตามสมการ



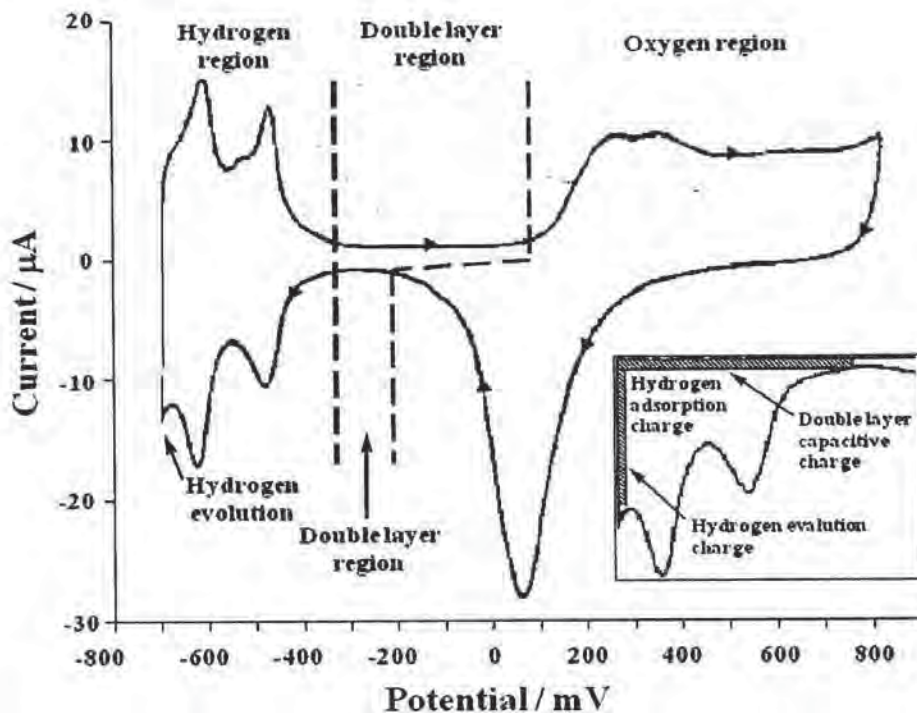
เมื่อโมเลกุลของไฮโดรเจนที่ดูดซับอยู่มีปริมาณมากขึ้น ก็จะหลุดออกจากผิวหน้าแพลทินัมกลายเป็นฟองก๊าซตามสมการ 13



เมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวก ปฏิกริยาในทิศย้อนกลับจะเกิดขึ้น ดังสมการที่ 14-16



การวัดประจุ (charge) บริเวณที่ไฮโดรเจนดูดซับหรือคายการดูดซับสามารถใช้บอกปริมาณพื้นที่ผิวที่แท้จริงของแพลทินัมโดยอ้อมได้ รูปที่ 12 แสดงการวัดบริเวณดังกล่าวจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าแพลทินัมในสารละลายกรด จะเห็นว่าประจุที่วัดได้ ณ บริเวณไฮโดรเจน (hydrogen region) ต้องหักล้างด้วยประจุบริเวณดับเบิลเลเยอร์ (double layer region) ซึ่งเป็นประจุพื้นหลัง



รูปที่ 12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับสารละลายกรดที่บันทึกโดยขั้วไฟฟ้าแพลทินัม

เมื่อทราบประจุการดูดซับหรือการคายการดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิวแพลทินัมแล้ว ก็จะนำค่าดังกล่าวไปแทนค่าในสูตรการคำนวณพื้นที่ผิวที่ใช้งานทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical active surface area หรือ EAS) ของโลหะแพลทินัมบนขั้วไฟฟ้าได้

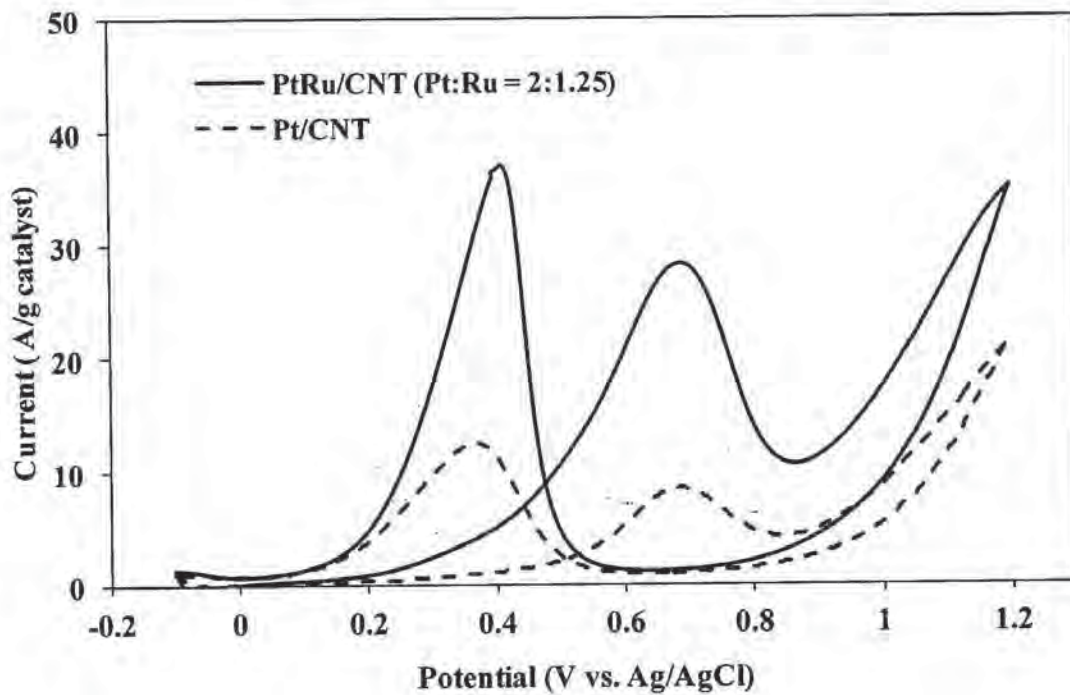
$$EAS (m^2 \cdot g^{-1}) = Q_H / (Q_{Ho} \times g_{cat})$$

เมื่อ  $Q_H$  คือ ประจุการดูดซับหรือการคายการดูดซับของไฮโดรเจน

$Q_{Ho}$  คือ ประจุต่อพื้นที่ผิวของแพลทินัม เป็นค่าคงที่เท่ากับ  $210 \mu C \cdot cm^{-2}$

$g_{cat}$  คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลทินัมที่ติดแปรบนขั้วไฟฟ้า

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลทินัมที่เตรียมขึ้นไปทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ เพื่อศึกษาลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา และทราบกระแสพื้นหลังซึ่งสามารถใช้ในการคำนวณ EAS ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปรบนขั้วได้แล้ว ก็จะนำขั้วไฟฟ้ามาทดสอบในสารละลายกรดซัลฟูริกที่มีเมทานอลละลายอยู่ เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพการออกซิเดชันเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น



รูปที่ 13 โวลแทมโกรมสำหรับสารละลายเมทานอล 1.0 โมลาร์ ในกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ที่บันทึกโดยขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย Pt/CNT และ PtRu/CNT (Pt:Ru = 2:1.25) [30]

รูปที่ 13 แสดงโวลแทมโกรมของขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT และ PtRu/CNT (Pt:Ru = 2:1.25) ในสารละลายเมทานอล 1.0 โมลาร์ ในกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ [30] ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดแสดงพฤติกรรมในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่

คล้ายคลึงกัน คือ ให้พิกัดแอโนดิกของการออกซิเดชันของเมทานอลที่ +0.68 โวลต์ ในการสแกนไปทางบวก และให้พิกัดแอโนดิกของการออกซิเดชันของสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่ +0.40 โวลต์ ในทิศตรงข้าม โดยเมื่อเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าของการออกซิเดชันต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปรบนขั้วไฟฟ้า พบว่ากระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT สูงกว่าของ Pt/CNT แสดงให้เห็นว่าโลหะรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (co-catalyst) ที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของโลหะแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ซึ่งผลดังกล่าวนี้ก็สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [4,15,31,33]

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT และ PtRu/CNT ต่อการออกซิเดชันของเมทานอลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT และ PtRu/CNT ต่อการออกซิเดชันเมทานอลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีนั้น จะวัดกระแสแอโนดิก ณ ตำแหน่งพิกัดของการออกซิเดชันของเมทานอลที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ +0.70 โวลต์ ในการสแกนไปทางบวก (พิจารณารูปที่ 13 เป็นตัวอย่าง)

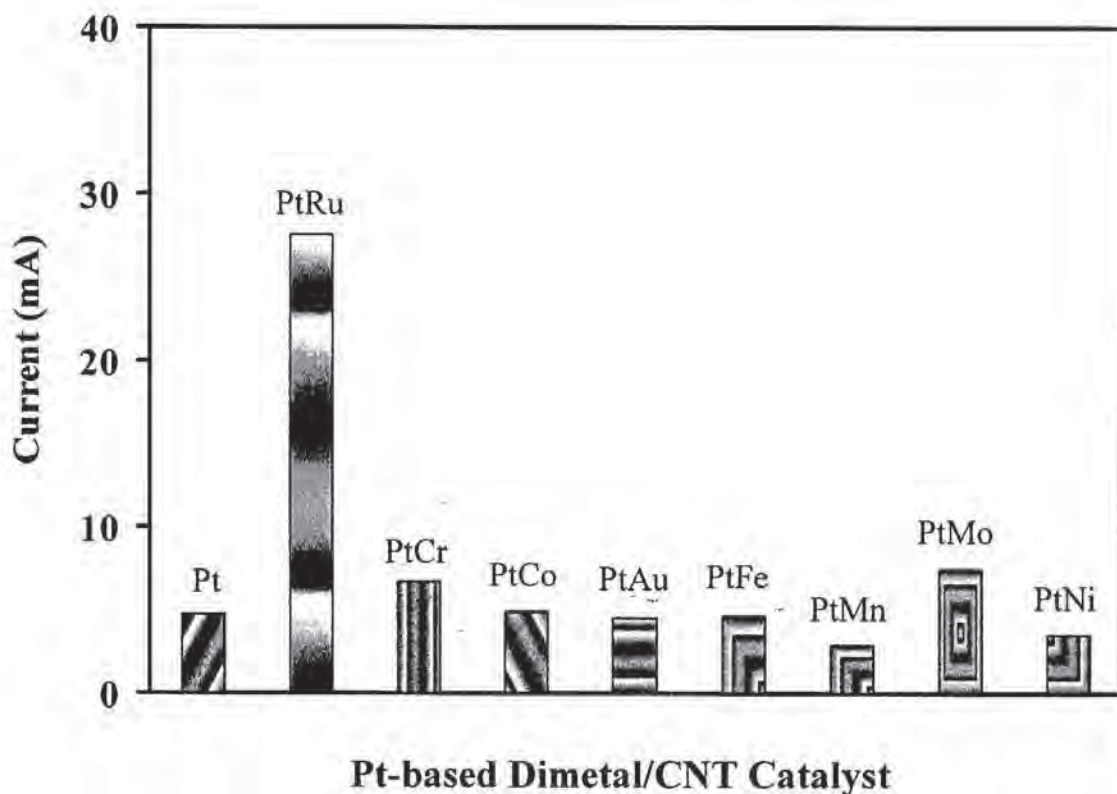
ตารางที่ 2 [30] แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT และ PtRu/CNT ที่อัตราส่วนโมลของแพลทินัมและรูทีเนียมต่างๆ ต่อการออกซิเดชันของ 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริก จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT (Pt:Ru = 2:1.5) ให้ค่ากระแสไฟฟ้าในการออกซิเดชันเมทานอลสูงที่สุด คือ 93.2 แอมแปร์ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา และ 5.4 แอมแปร์ต่อตารางเมตรของแพลทินัม ซึ่งค่าทั้งสองนี้สูงกว่าค่ากระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT ถึงประมาณเกือบ 6 และ 2 เท่า ตามลำดับ

ตารางที่ 2 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย Pt/CNT และ PtRu/CNT ต่อการออกซิเดชันของ 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี [30]

อัตราส่วนโมล Pt:Ru ใน PtRu/CNT	กระแสแอโนดิกของการออกซิเดชันของเมทานอล	
	(แอมแปร์ ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา)	(แอมแปร์ ต่อตารางเมตรของแพลทินัม)
2:0	16.0	2.7
2:1	28.3	3.7
2:1.25	46.0	5.1
2:1.5	93.2	5.4
2:2	23.7	3.6
2:4	10.9	3.0

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมร่วมกับโลหะอีก 1 ชนิดที่ยึดเกาะบน CNT (PtM/CNT) ต่อการออกซิเดชันของเมทานอลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

รูปที่ 14 [30] เป็นกราฟแท่งเปรียบเทียบกระแสแอโนดิกจากขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลทินัมที่มีโลหะร่วมอีก 1 ชนิด ที่ยึดเกาะบน CNT หรือ PtM/CNT สำหรับการออกซิเดชันของ 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการเลือกอัตราส่วนโมลของแพลทินัมต่อโลหะอื่น (Pt:M) เป็น 2:1.5 ซึ่งเป็นอัตราส่วนโมลที่ดีที่สุดสำหรับ PtRu/CNT และควบคุมตัวแปรอื่นๆ เช่น น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ให้คงที่เท่ากันหมด พบว่า PtRu/CNT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ตามมาด้วย PtMo/CNT และ PtCr/CNT ซึ่งก็ให้ค่ากระแสแอโนดิกที่สูงกว่า Pt/CNT เพียงเล็กน้อย ส่วน PtM/CNT ชนิดอื่นๆ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ใกล้เคียงหรือต่ำกว่า Pt/CNT



**Pt-based Dimetal/CNT Catalyst**

รูปที่ 14 กระแสแอโนดิกจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับการออกซิเดชัน 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกที่บันทึกโดยขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา PtM/CNT (Pt:M = 2:1.5) [30]

## ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRuMo/CNT ต่อการออกซิเดชันของเมทานอลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

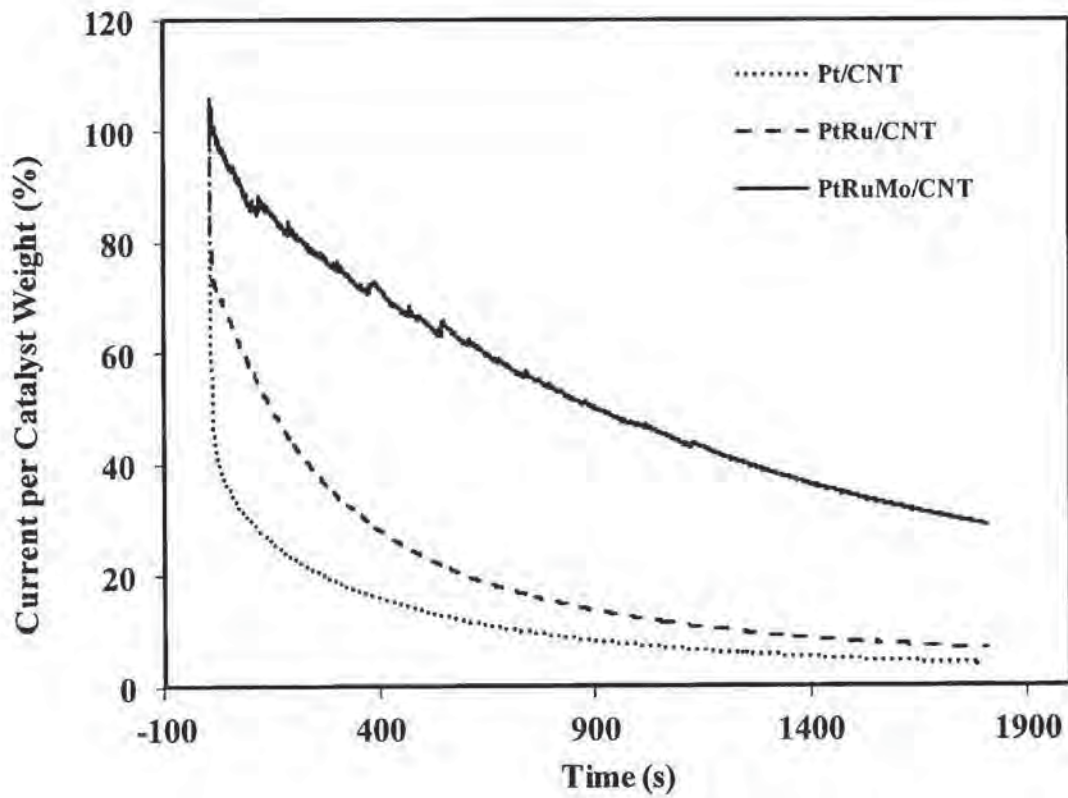
จากข้อมูลในรูปที่ 14 ผู้วิจัยจึงเลือกพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมร่วมกับโลหะอีก 2 ชนิดที่ยึดเกาะบน CNT โดยเลือกจากการเติมโมลิบดีนัมลงไป ใน PtRu/CNT เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา PtRuMo/CNT ที่อัตราส่วนต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิเดชันของเมทานอล ตารางที่ 3 [30] แสดงผลของการเพิ่มโมลิบดีนัมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/CNT พบว่า โมลิบดีนัมในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเมทานอลของโลหะแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับรูทีเนียม

**ตารางที่ 3** ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย PtRu/CNT และ PtRuMo/CNT ต่อการออกซิเดชันของ 2.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [30]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	กระแสแอโนดิกของการออกซิเดชันของเมทานอล	
	(แอมแปร์ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา)	(แอมแปร์ต่อตารางเมตรของแพลทินัม)
PtRu/CNT (Pt:Ru = 2:1.5)	93.2	5.4
PtRuMo/CNT (Pt:Ru:Mo = 2:1.5-x:x)	138.3	13.8

## เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการออกซิเดชันของเมทานอลโดยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรี

ศึกษาและเปรียบเทียบเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรี ซึ่งทำการวัดกระแสแอโนดิกของการออกซิเดชันของ 1.0 โมลาร์ เมทานอล ในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกเป็นเวลา 1,800 วินาที รูปที่ 15 แสดงการเปรียบเทียบโครโนแอมเพอโรแกรมของขั้วไฟฟ้าดัดแปร Pt/CNT PtRu/CNT และ PtRuMo/CNT โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์กระแสแอโนดิกของการออกซิเดชันเมทานอลที่ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป จะเห็นได้ชัดว่าขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย PtRuMo/CNT จะให้กระแสแอโนดิกสำหรับออกซิเดชันของเมทานอลที่ลดลงน้อยที่สุด โดยที่เวลา 1,800 วินาที ให้กระแสแอโนดิกคิดเป็น 29% ของกระแสเริ่มต้น ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าดัดแปร Pt/CNT และ PtRu/CNT ให้กระแสเป็นเพียง 4 และ 7% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PtRuMo/CNT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันของเมทานอลสูงที่สุด ซึ่งการลดลงของกระแสแอโนดิกอาจเป็นผลมาจากการเกิดสารมัธยันตร์ไปเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ [15]



รูปที่ 15 กระแสแอโนดิกต่อเวลาสำหรับการออกซิเดชัน 1.0 โมลาร์ เมทานอลในสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดซัลฟูริกที่บันทึกโดยขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT PtRu/CNT และ PtRuMo/CNT โดยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี

## บทสรุป

งานวิจัยนี้ ประสบความสำเร็จในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลทินัมที่ยึดเกาะบน CNT ด้วย polyol process ซึ่งยืนยันโดยเทคนิค XRD TEM และ EDXRF ผลจากการทดสอบโดยเทคนิค ไซคลิกโวลแทมเมทรีแสดงให้เห็นว่า การเติมรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNT ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเมทานอลในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ โดย Pt:Ru = 2:1.5 เป็นอัตราส่วนโมลที่ดีที่สุดของ PtRu/CNT และเมื่อเพิ่มโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมตัวที่ 2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมและโครโนแอมเพอโรแกรมแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRuMo/CNT ที่ได้มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันสูงที่สุด

## ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา PtRuMo/CNT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาฐานแพลทินัมบน CNT ชนิดที่ดีที่สุด งานที่จะดำเนินการต่อไปคือการหาอัตราส่วนโมลของแพลทินัม รูทีเนียม และ โมลิบดีนัมที่เหมาะสม เพื่อที่จะได้นำไปทดสอบการใช้งานจริงในเซลล์เดี่ยว (single cell) ต่อไป นอกจากนี้ การลองค้นหาตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมตัวที่ 2 แทนโมลิบดีนัม การพัฒนาการเตรียมและรูปแบบอื่นๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ ก็เป็นแนวทางวิจัยที่น่าสนใจด้วย

## หนังสืออ้างอิง

- [1] Machine-History Home Page. <http://www.machine-history.com/Direct%20Methanol%20Fuel%20Cell> (accessed March 2013).
- [2] Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M. Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC). *J. Power Sources* **2002**, *105*, 283–296.
- [3] Samant, P.V.; Rangel, C.M.; Romero, M.H.; Fernandes, J.B.; Figueiredo, J.L. Carbon Supports for Methanol Oxidation Catalyst. *J. Power Sources* **2005**, *151*, 79–84.
- [4] He, Z.; Chen, J.; Liu, D.; Zhou, H.; Kuang, Y. Electrodeposition of Pt–Ru Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Their Electrocatalytic Properties for Methanol Electrooxidation. *Diam. Rel. Mat.* **2004**, *13*, 1764–1770.
- [5] Montilla, F.; Morallón, E.; Duo, I.; Comninellis, Ch.; Vázquez, J.L. Platinum Particles Deposited on Synthetic Boron-Doped Diamond Surfaces. Application to Methanol Oxidation. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3891–3897.
- [6] Bennett, J.A.; Show, Y.; Wang, S.; Swain, G.M. Pulsed Galvanostatic Deposition of Pt Particles on Microcrystalline and Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E184–E192.
- [7] Gonzalez-Gonzalez, I.; Tryk, D.A.; Cabrera, C.R. Polycrystalline Boron-Doped Diamond Films as Supports for Methanol Oxidation Electrocatalysts. *Diam. Rel. Mat.* **2006**, *15*, 275–278.
- [8] Suffredini, H.B.; Tricoli, V.; Vatistas, N.; Avaca, L.A. Electro-oxidation of Methanol and Ethanol Using a Pt–RuO<sub>2</sub>/C Composite Prepared by the Sol–Gel Technique and Supported on Boron-Doped Diamond. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 124–128.
- [9] Thayavivat, W. Electrocatalysis for Methanol Oxidation by Metal Nanoparticles Deposited on Boron-Doped Diamond Thin Film Electrode. M.S. Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok 2007.
- [10] Cherstiouk, O.V.; Simonov, P.A.; Savinova, E.R. Model Approach to Evaluate Particle Size Effects in Electrocatalysis: Preparation and Properties of Pt Nanoparticles Supported on GC and HOPG. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3851–3860.

- [11] Rodriguez-Nieto, F.J.; Morante-Catacora, T.Y.; Cabrera, C.R. Sequential and Simultaneous Electrodeposition of Pt–Ru Electrocatalysts on a HOPG Substrate and the Electro-oxidation of Methanol in Aqueous Sulfuric Acid. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 15–26.
- [12] Guo, D.J.; Li, H.L. Highly Dispersed Ag Nanoparticles on Functional MWNT Surfaces for Methanol Oxidation in Alkaline Solution. *Carbon* **2005**, *43*, 1259–1264.
- [13] Guo, D.J.; Li, H.L. Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Pt Modified Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 44–49.
- [14] Prabhuram, J.; Zhao, T.S.; Tang, Z.K.; Chen, R.; Liang, Z.X. Multiwalled Carbon Nanotube Supported PtRu for the Anode of Direct Methanol Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 5245–5252.
- [15] Prabhuram, J.; Zhao, T.S.; Liang, Z.X.; Chen, R. A Simple Method for the Synthesis of PtRu Nanoparticles on the Multi-walled Carbon Nanotube for the Anode of a DMFC. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2649–2656.
- [16] Xu, J.; Hua, K.; Sun, G.; Wang, C.; Lv, X.; Wang, Y. Electrooxidation of Methanol on Carbon Nanotubes Supported Pt–Fe Alloy Electrode. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 982–986.
- [17] Chen, C.-C.; Chen, C.-F.; Chen, C.-M.; Chuang, F.-T. Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes by Microwave Digestion Method as Electrocatalyst Supports for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Electrochem. Commun.* **2006**, *9*, 159–163.
- [18] Liao, S.; Holmes, K.-A.; Tsapraillis, H.; Birss, V.-I. High Performance PtRu/C Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for the Anodic Oxidation of Methanol. *J. Am. Chem.* **2006**, *128*, 3504–3505.
- [19] Wu, G.; Xu, B.-Q. Carbon Nanotube Supported Pt Electrodes for Methanol Oxidation: a Comparison between Multi- and Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 148–158.
- [20] Ye, F.; Chen, S.; Dong, X.; Lin, W. Carbon Nanotubes Supported Pt–Ru–Ni as Methanol Electro-oxidation Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Natural Gas Chem.*, **2007**, *16*, 162–166.
- [21] Jeon, M.K.; Won, J.Y.; Lee, K.R.; Woo, S.I. Highly Active PtRuFe/C Catalyst for Methanol Electro-oxidation. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2163–2166.

- [22] Bauer, A.; Gyenge, E.L.; Oloman, C.W. Direct Methanol Fuel Cell with Extended Reaction Zone Anode: PtRu and PtRuMo Supported on Graphite Felt. *J. Power Sources* **2007**, *167*, 281–287.
- [23] Jeon, M.K.; Lee, K.R.; Daimon, H.; Nakahara, A.; Woo, S.I. Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>M<sub>10</sub>/C (M = Fe, Co, and Ni) Catalysts for Methanol Electro-oxidation. *Catal. Today* **2008**, *132*, 123–126.
- [24] Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165–168.
- [25] Liu, C.; Wu, X.; Klemmer, T.; Shukla, N.; Yang, X.; Weller, D.; Roy, A.G.; Tanase, M.; Laughlin, D. Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 6121–6123.
- [26] Yao, Y.-L.; Ding, Y.; Ye, L.-S.; Xia, X.-H. Two-Step Pyrolysis Process to Synthesize Highly Dispersed Pt–Ru/Carbon Nanotube Catalysts for Methanol Electrooxidation. *Carbon* **2006**, *44*, 61–66.
- [27] Gu, Y.-J.; Wong, W.-T. Nanostructure PtRu/MWNTs as Anode Catalysts Prepared in a Vacuum for Direct Methanol Oxidation. *Langmuir* **2006**, *22*, 11447–11452.
- [28] Wang, J. *Analytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, 2000.
- [29] Yuan, P.S.; Wu, H.Q.; Xu, H.Y.; Xu, D.M.; Cao, Y.J.; Wei, X.W. Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Properties of FeCo Alloy Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *105*, 391–394.
- [30] Cheerapradit, R.; Chailapakul, O.; Vanalabhpātana, P. Electro-oxidation of Methanol by Multi-metal Catalysts Supported on Carbon Nanotubes. *ECS Trans.* **2009**, *19* (27), 71–78.
- [31] Yan, S.; Sun, G.; Tian, J.; Jiang, L.; Qi, J.; Xin, Q. Polyol Synthesis of Highly Active PtRu/C Catalyst with High Metal Loading. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1692–1696.
- [32] Chen, J.; Wang, M.; Liu, B.; Fan, Z.; Cui, K.; Kuang, Y. Platinum Catalysts Prepared with Functional Carbon Nanotube Defects and Its Improved Catalytic Performance for Methanol Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11775–11779.
- [33] Tsai, M.C.; Yeh, T.K.; Juang, Z.Y.; Tsai, C.H. Physical and Electrochemical Characterization of Platinum and Platinum-Ruthenium Treated Carbon Nanotubes Directly Grown on Carbon Cloth. *Carbon* **2007**, *45*, 383–389.

- [34] Rodríguez, J.M.D.; Melián, J.A.H.; Peña, J.P. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1195–1197.

## Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า)
  - 1.1 Cheerapradit, R.; Chailapakul, O.; Vanalabhapatana, P. Electro-oxidation of Methanol by Multi-metal Catalysts Supported on Carbon Nanotubes. *ECS Transactions* **2009**, *19* (27), 71–78.
  - 1.2 Cheerapradit, R.; Chailapakul, O.; Vanalabhapatana, P. Methanol Oxidation by Multi-metal Electrocatalysts Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.*, in prep.
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์  
กระบวนการและผลงานวิจัยที่ได้มีการนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงวิชาการ ดังต่อไปนี้
  - 2.1 ประยุกต์ใช้ผลงานวิจัยดังกล่าวในการเรียนการสอนรายวิชา Selected Topic Analytical IV ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
  - 2.2 สร้างนักวิจัยใหม่ที่มีความรู้ความเชี่ยวชาญทางด้านเคมีไฟฟ้าและเซลล์เชื้อเพลิง
  - 2.3 พัฒนาเป็นงานวิจัยต่อเนื่องภายใต้สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงไฟฟ้าของ แอลกอฮอล์ ซึ่งประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ และตัวตรวจวัดแอลกอฮอล์
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
  - 3.1 การเสนอผลงาน (Invited Speaker) ในที่ประชุมวิชาการ Regional Electrochemistry of South-East Asia (REMSEA 2008) เมื่อวันที่ 5-7 สิงหาคม 2551 ณ ประเทศสิงคโปร์ ภายใต้หัวข้อเรื่อง "Electro-oxidation of Methanol by Multi-metal Nanoparticle Modified Electrodes"
  - 3.2 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ 215<sup>th</sup> Electrochemical Society (ECS) Meeting เมื่อวันที่ 24-29 พฤษภาคม 2552 ณ เมือง San Francisco ประเทศสหรัฐอเมริกา ภายใต้หัวข้อเรื่อง "Electro-oxidation of Methanol by Multi-metal Catalysts Supported on Carbon Nanotubes"
  - 3.3 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ "นักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว." ครั้งที่ 10 ระหว่างวันที่ 14-16 ตุลาคม 2553 ภายใต้หัวข้อเรื่อง "Development of Platinum-based Catalysts Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes for the Electro-oxidation of Methanol"

- 3.4 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ "นักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว." ครั้งที่ 11 ระหว่างวันที่ 19-21 ตุลาคม 2554 ภายใต้หัวข้อเรื่อง "Electro-oxidation of Methanol by Platinum-based Electrocatalysts Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes"

## ภาคผนวก

Cheerapradit, R.; Chailapakul, O.; Vanalabhapatana, P. Electro-oxidation of Methanol by Multi-metal Catalysts Supported on Carbon Nanotubes. *ECS Transactions* **2009**, *19* (27), 71–78.

## Electro-oxidation of Methanol by Multi-metal Catalysts Supported on Carbon Nanotubes

R Cheerapradit<sup>a</sup>, O. Chailapakul<sup>b</sup>, and P. Vanalabhpatana<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Program in Petrochemistry and Polymer Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Synthesized by polyol process, platinum (Pt)-based di- and tri-metallic nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were developed as electrocatalysts for the oxidation of methanol. Structural information of the metal nanoparticles supported on MWCNTs was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis whereas the electrocatalytic properties of the Pt/MWCNT, Pt-based dimetal/MWCNT, and PtRuMo/MWCNT catalysts were investigated by means of cyclic voltammetry. Our results illustrated that the PtRu/MWCNT modified electrodes exhibited higher anodic currents for methanol oxidation than the Pt/MWCNT electrode. Among all of the PtRu/MWCNTs with various Pt-to-Ru molar ratios, the Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5</sub>/MWCNT was the best electrocatalyst. Furthermore, the addition of Mo, the third metal, on dimetallic PtRu/MWCNT catalyst significantly promoted the catalytic activity. Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5-x</sub>Mo<sub>x</sub>/MWCNT showed the best electrocatalytic performance with the anodic current of 138.3 A/g catalyst for 2.0 M methanol containing 0.5 M sulfuric acid.

### Introduction

Direct methanol fuel cell (DMFC) has been considered as a promising alternative energy source for portable electronic devices due to its high energy conversion efficiency, low pollutant emission, mild operating condition, and easy handling of liquid fuel (1). Since platinum (Pt), one of the suitable electrocatalysts for methanol oxidation at DMFC anode (2), suffers from self carbon monoxide (CO) poisoning phenomena (3), Pt-based dimetal electrocatalysts have been introduced to enhance the tolerance ability of Pt towards CO-like species via a bifunctional mechanism and/or an electronic effect (4). For instance, Yan *et al.* successfully prepared dimetallic Pt–ruthenium supported on carbon (PtRu/C) catalysts and found that 40%Pt20%Ru/C catalyst displayed highest electroactivity for the oxidation of methanol (5). Kadirgan *et al.* synthesized Pt–palladium (PtPd) alloy nanoparticles on Vulcan XC72 carbon for the oxidation of alcohols (6). In comparison with Pt supported on Vulcan XC72, the PtPd alloy electrocatalysts exhibited superior activity for the oxidation of methanol and ethanol owing to their high active surface areas and the Pt–Pd synergistic effect. These results have revealed that any dimetallic electrocatalyst with small and well-dispersed particles tends to have good catalytic activity.

In addition to the issues of the selection criteria for metal catalysts as well as the concern about catalyst particle sizes and distribution, the significance of the catalyst supporting materials has extensively been considered. Carbon nanotube (CNT), a

cylindrical nanostructure of graphitic carbon with high surface area as well as unique mechanical and electrical properties, has recently been proved to be a good supporting material for Pt-based electrocatalysts (7,8). Several techniques, including electro-deposition (7,9), sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) reduction (10), and polyol process (11,12), have been utilized to prepare a variety of metal catalysts supported on either single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) or multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for numerous applications, especially the use as DMFC anodic materials. Polyol process, one of the simple syntheses, employs poly alcohol (*e.g.*, ethylene glycol or glycerol) as a solvent and a reducing agent to produce metal nanoparticles deposited on CNTs (metal/CNTs) from the metallic cation precursor–CNT mixture. Since this process requires mild synthetic conditions, *i.e.*, relatively low refluxing temperature and comparatively non-toxic reagent, it has become preferable approach for obtaining metals deposited on CNTs. Therefore, in this research, we have focused on developing di- and trimetallic Pt-based nanoparticles supported on MWCNTs by polyol process and testing their performances as electrocatalysts for the oxidation of methanol by means of electrochemical technique.

## Experimental

### Synthesis of Metal/MWCNT Catalysts

Metal nanoparticles supported on MWCNTs (metal/MWCNTs) were prepared via polyol process. Prior to use in the synthesis, MWCNTs were cleaned and oxidized by refluxing in concentrated acid. Depending upon the type of desired di- or trimetallic Pt-based catalyst, proper metallic cation precursors such as chloroplatinic acid hexahydrate ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ruthenium chloride ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), and molybdenum pentachloride ( $\text{MoCl}_5$ ) were chosen. For example,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  were selected for the synthesis of PtRu/MWCNT electrocatalyst. Stoichiometrically calculated, metallic cation precursors were added into ethylene glycol solution to generate a brownish solution in which the appropriate amount of MWCNTs was subsequently introduced. Then, the metallic cation precursor–MWCNT mixture was sonicated and heated below  $175^\circ\text{C}$  for several hours. When the mixture was cooled down, its pH was adjusted by using an acidic solution. After that, the mixture was refluxed to settle the metal/MWCNT suspension which was consequently filtered, washed, and dried to yield metal/MWCNT black powder. Additionally, all prepared metal/MWCNT catalysts were characterized by means of X-ray diffraction (XRD) techniques (Bruker D8 ADVANCE, Germany).

### Preparation of Metal/MWCNT Modified Glassy Carbon Electrodes

To investigate the electrocatalytic activities of metal/MWCNT catalysts, the catalyst powder was modified onto a glassy carbon electrode with the disk diameter of 3 mm by the following protocol. Desired amount of metal/MWCNT, *e.g.*, Pt/MWCNT, PtRu/MWCNT, or PtRuMo/MWCNT, was sonicated in ethanol solution until the slurry was obtained. Then, 10-50  $\mu\text{A}$  of the slurry was cast onto the surface of glassy carbon electrode and allowed to dry at room temperature.

### Electrochemical Studies of Metal/MWCNT Modified Glassy Carbon Electrodes

Electrochemical experiments were performed in a conventional three-electrode cell using potentiostat/galvanostat instrument (Autolab PGSTAT30, Eco Chemie, The Netherlands) at room temperature. Metal/MWCNT modified glassy carbon electrode was a working electrode. Pt wire and silver/silver chloride (Ag/AgCl) served as counter and reference electrodes, respectively. All potentials are quoted respect to Ag/AgCl reference electrode. In addition, electrochemical tests were obtained in the presence of 0.5 M sulfuric acid as a supporting electrolyte.

Once any metal/MWCNT had been coated on glassy carbon electrode, it was electrochemically probed in 0.5 M sulfuric acid by means of cyclic voltammetry. This voltammetric experiment was used to examine the characteristic features of each metal/MWCNT electrocatalyst.

Cyclic voltammograms of the metal/MWCNT modified electrodes in the presence of methanol/0.5 M sulfuric acid solution were performed to study and compare the electrocatalytic activities of all di- and trimetallic catalysts for the oxidation of methanol. Pt/MWCNT modified electrode was prepared and electrochemically investigated for comparison.

## Results and Discussion

### Characterization of Pt/MWCNT Electrocatalyst

As displayed in Figure 1, the prepared Pt/MWCNT electrocatalyst was characterized by XRD method. Typical peak of (002) plane of MWCNT was observed. The XRD peaks at 39.7, 46.2, and 67.4 degrees correspond to Pt (111), Pt (200), and Pt (220) crystalline planes of the face-centered cubic (fcc) structure of Pt (13), confirming the successful deposition of Pt on MWCNT.

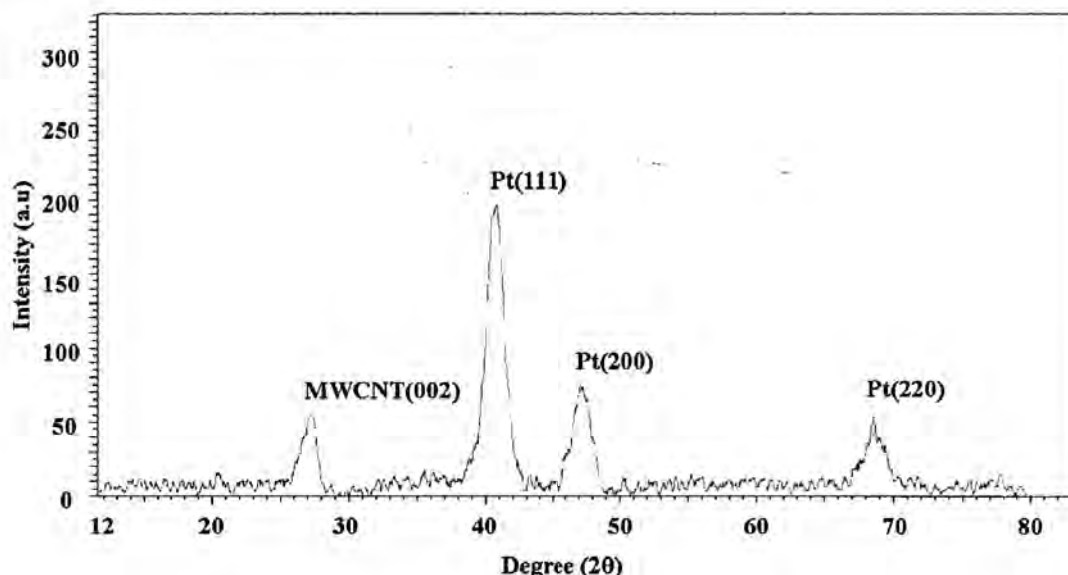


Figure 1. XRD pattern of Pt/MWCNT electrocatalyst.

In addition to the morphological information obtained by XRD technique, electrochemical characterization of the Pt/MWCNT catalyst was studied by using cyclic voltammetric method. Figure 2 displays cyclic voltammogram for a solution of 0.5 M sulfuric acid recorded with the glassy carbon electrode modified with Pt/MWCNT catalyst at the scan rate of 50 mV/s. This voltammogram exhibits Pt characteristic features which are the cathodic peak of Pt oxide (Pt–O) reduction at the potential of +0.46 V and the hydrogen adsorption–desorption peaks between –0.05 V and –0.3 V (14).

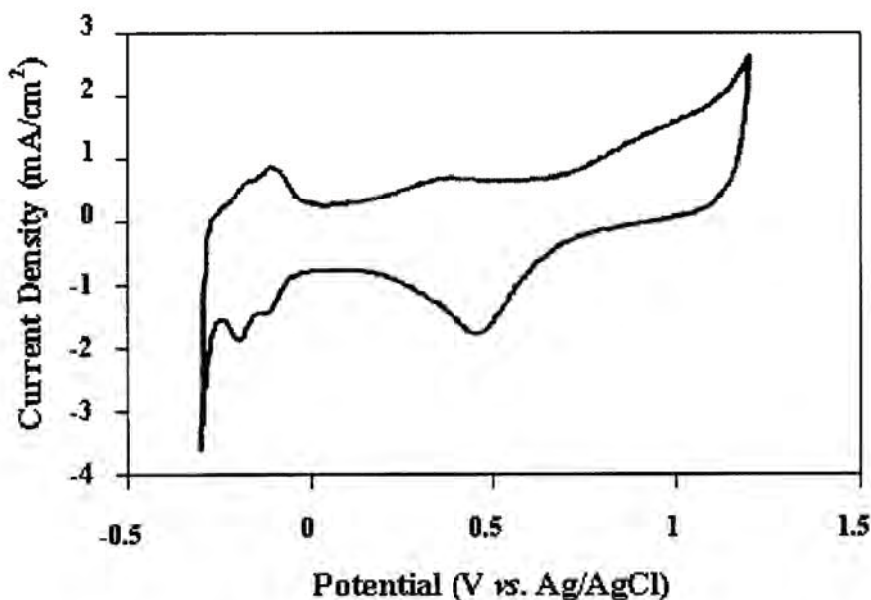


Figure 2. Cyclic voltammogram of 0.5 M sulfuric acid recorded with the Pt/MWCNT modified glassy carbon electrode at the scan rate of 50 mV/s.

#### Electrocatalytic Activities of Pt/MWCNT and PtRu/MWCNT Electrocatalysts towards Methanol Oxidation

To provide more information about methanol electro-oxidation by dimetallic Pt-based catalysts, PtRu/MWCNTs with various Pt-to-Ru ratios were synthesized and prepared as the modified electrodes so that their catalytic performances could be probed in comparison with the Pt/MWCNT. As shown in Figure 3, compared by using the anodic peak current for 1.0 M methanol at the potential of +0.68 V, the PtRu/MWCNT with 2:1.25 Pt-to-Ru ratio ( $\text{Pt}_2\text{Ru}_{1.25}/\text{MWCNT}$ ) displayed higher mass activity (*i.e.*, current per g of catalyst) than the Pt/MWCNT. For 1.0 M methanol, the mass activity of the  $\text{Pt}_2\text{Ru}_{1.25}/\text{MWCNT}$  modified electrode rises to 28.0 A/g catalyst, indicating that Ru significantly improves the activity of Pt for the oxidation of methanol. Note that similar results about PtRu systems have also been observed elsewhere (5,7,10,11,14). Interestingly, the anodic peak at +0.68 V in the forward scan is attributed to the electro-oxidation of methanol while the anodic peak at +0.40 V in the reverse scan arises via the reactivation of PtO to yield free Pt.

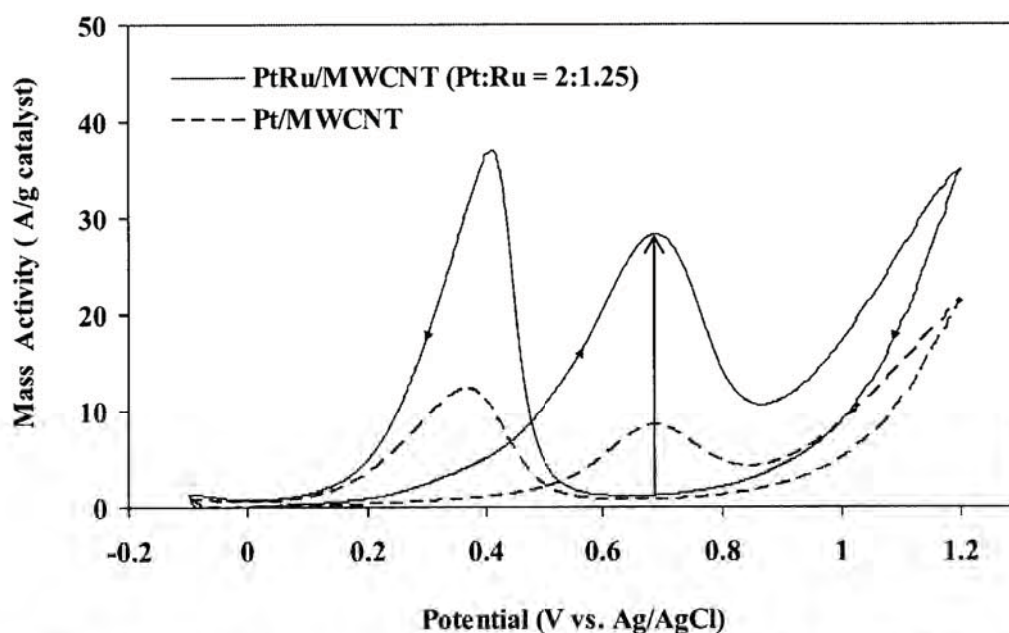


Figure 3. Cyclic voltammograms of 1.0 M methanol in 0.5 M sulfuric acid solution recorded with the Pt/MWCNT and Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.25</sub>/MWCNT modified glassy carbon electrodes at the scan rate of 50 mV/s.

Evaluated from the cyclic voltammetric data at the scan rate of 50 mV/s, Table I lists electrocatalytic performances of all PtRu/MWCNTs for methanol oxidation, demonstrating that the optimal Pt-to-Ru molar ratio is 2:1.5. For 2.0 M methanol in 0.5 M sulfuric acid solution, the Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5</sub>/MWCNT gave the anodic mass activity of 93.2 A/g catalyst and the current density of 5.4 A/m<sup>2</sup> Pt. These two values are 5.82 and 2.0 times higher than the mass activity and the current density of the Pt/MWCNT, respectively.

**Table I.** Electrocatalytic Performances of PtRu/MWCNT Modified Glassy Carbon Electrodes for Methanol Oxidation Evaluated from Cyclic Voltammograms of 2.0 M Methanol/0.5 M Sulfuric Acid Solution Recorded at the Scan Rate of 50 mV/s.

Electrocatalyst	Mass Activity (A/g catalyst)	Current Density (A/m <sup>2</sup> Pt)
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>0</sub> (Pt)/MWCNT	16.0	2.7
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> /MWCNT	28.3	3.7
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>1.25</sub> /MWCNT	46.0	5.1
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>1.5</sub> /MWCNT	93.2	5.4
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> /MWCNT	23.7	3.6
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>4</sub> /MWCNT	10.9	3.0

### Comparison of Pt-based Dimetal/MWCNT Electrocatalysts

PtRu/MWCNT catalytic systems (Figure 2 and Table I) have strongly implied that the addition of proper metal co-catalyst to Pt might promote the catalytic activity of Pt for methanol electro-oxidation; therefore, Pt-based dimetal/MWCNTs with other co-metals were consequently synthesized and electrochemically inspected to find the optimal dimetallic Pt-based electrocatalyst.

Figure 4 presents anodic currents derived from cyclic voltammetric experiments for the oxidation of 2.0 M methanol recorded by the glassy carbon electrodes modified with Pt/MWCNT, PtRu/MWCNT, PtCr/MWCNT, PtCo/MWCNT, PtAu/MWCNT, PtFe/MWCNT, PtMn/MWCNT, PtMo/MWCNT, and PtNi/MWCNT electrodes. All of the catalysts contain 2:1.5 Pt-to-co-catalyst ratio. Unfortunately, compared to Ru, none of the other seven co-catalysts had higher catalytic ability to enhance the electro-oxidation of methanol. Thus, it can be seen from Figure 4 that Ru seems to be the most appropriate co-catalyst in dimetallic system. However, compared to Pt/MWCNT, PtCr/MWCNT and PtMo/MWCNT exhibited higher activities towards methanol oxidation.

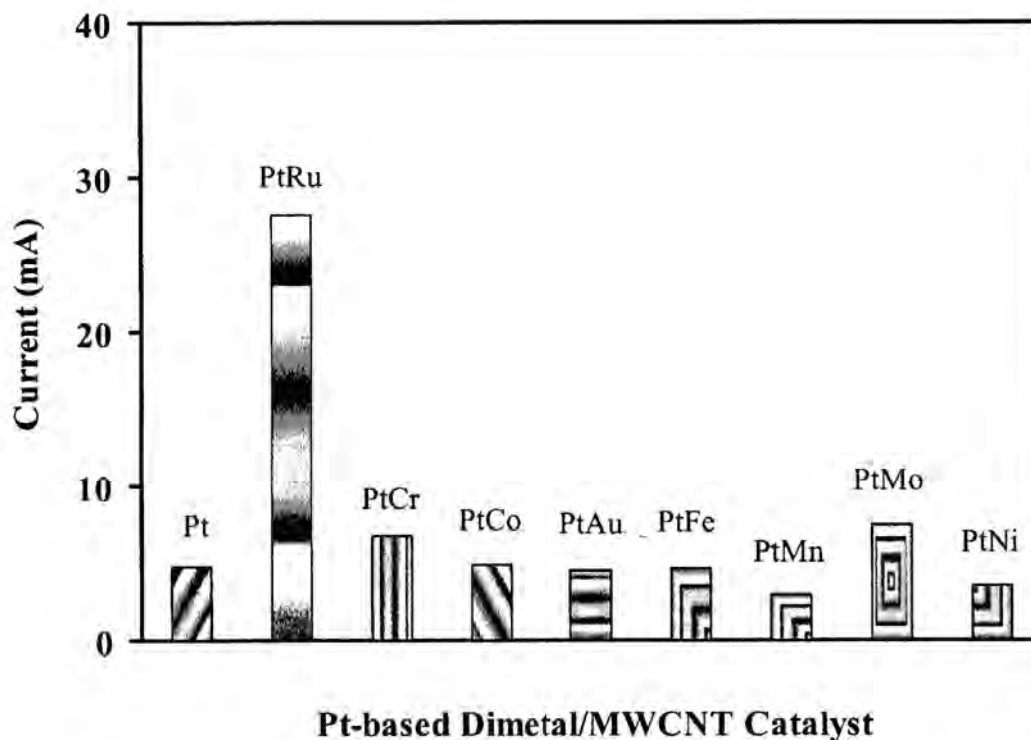


Figure 4. Voltammetric current for 2.0 M methanol/0.5 M sulfuric acid solution recorded by Pt-based dimetal/MWCNT electrodes with 2:1.5 Pt-to-co-catalyst molar ratio at the scan rate of 50 mV/s.

### Preliminary Studies of Pt-based Trimetal/MWCNT Electrocatalysts

In order to improve the efficiency of dimetallic Pt-based electrocatalysts towards the oxidation of methanol, the addition of the third metal to the electrocatalysts has been concerned. PtRu/MWCNTs were selected as models of dimetallic electrocatalysts due to their great catalytic performances. In preliminary studies, Mo was introduced as the

second co-catalyst since the PtMo/MWCNT modified electrode gave comparatively high anodic current for methanol oxidation (Figure 4). Table II lists the mass activities and current densities of the Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5</sub>/MWCNT and Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5-x</sub>Mo<sub>x</sub>/MWCNT modified electrodes for the oxidation of 2.0 M methanol in 0.5 M sulfuric acid solution by means of cyclic voltammetry at the scan rate of 50 mV/s. For the oxidation of 2.0 M methanol, the Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5-x</sub>Mo<sub>x</sub>/MWCNT electrode gave 138.3 A/g catalyst and 13.8 A/m<sup>2</sup> Pt whereas the Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5</sub>/MWCNT electrode yielded 93.2 A/g catalyst and 5.4 A/m<sup>2</sup> Pt. Considering both catalytic activity parameters, the Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5-x</sub>Mo<sub>x</sub>/MWCNT modified electrode exhibited much better performance for the oxidation of methanol.

**Table II.** Electrocatalytic Activity of Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5</sub>/MWCNT and Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5-x</sub>Mo<sub>x</sub>/MWCNT Electrodes for Methanol Oxidation Evaluated from Cyclic Voltammograms of 2.0 M Methanol/0.5 M Sulfuric Acid Recorded at the Scan Rate of 50 mV/s.

Electrocatalyst	Mass Activity (A/g catalyst)	Current Density (A/m <sup>2</sup> Pt)
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>1.5</sub> /MWCNT	93.2	5.4
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>1.5-x</sub> Mo <sub>x</sub> /MWCNT	138.3	13.8

### Conclusions

In summary, using polyol process, we have efficiently prepared Pt-based di- and trimetallic electrocatalysts supported on MWCNTs for the oxidation of methanol. Catalytic activities of the synthesized electrocatalysts for methanol oxidation in 0.5 M sulfuric acid were investigated by means of cyclic voltammetry. Our results reveal that the presence of other metals especially Ru significantly improve the electrocatalytic activity of Pt for the oxidation and Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1.5</sub>/MWCNT has been the optimal dimetallic catalyst. Since the addition of Mo to PtRu/MWCNT catalyst could improve the electroactivity towards methanol oxidation, the effects of the third metals on PtRu/MWCNT systems will be continuously examined. Furthermore, transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) will be employed to investigate the electrocatalysts morphologically.

### Acknowledgments

Travel funding from Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials (CE-PPAM), Chulalongkorn University is gratefully acknowledged. Furthermore, appreciation is expressed to Energy Conservation Promotion Fund, Thailand for scholarship awarded to R. C.

### References

1. A. S. Aricò, S. Srinivasan, and V. Antonucci, *Fuel Cells*, **1**, 133 (2001).
2. M. Watanabe, S. Saegusa, and P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 213 (1989).
3. M. P. Hogarth and T. R. Ralph, *Platinum Met. Rev.*, **46**, 146 (2002).

4. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, *J. Power Sources*, **155**, 95 (2006).
5. S. Yan, G. Sun, J. Tian, L. Jiang, J. Qi, and Q. Xin, *Electrochim. Acta*, **52**, 1692 (2006).
6. F. Kadirgan, S. Beyhan, and T. Atilan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 4312 (2009).
7. Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, and Y. Kuang, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 1764 (2004).
8. J. Xu, K. Hua, G. Sun, C. Wang, X. Lv, and Y. Wang, *Electrochem. Commun.*, **8**, 982 (2006).
9. D. J. Guo and H. L. Li, *J. Power Sources*, **160**, 44 (2006).
10. J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. X. Liang, and R. Chen, *Electrochim. Acta*, **52**, 2649 (2007).
11. Z. Liu, X. Y. Ling, B. Guo, L. Hong, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **167**, 272 (2007).
12. W. Chen, J. Zhao, J. Y. Lee, and Z. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 124 (2005).
13. Y. J. Gu and W. T. Wong, *Langmuir*, **22**, 11447 (2006).
14. M. C. Tsai, T. K. Yeh, Z. Y. Juang, and C. H. Tsai, *Carbon*, **45**, 383 (2007).