

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การจำลองแบบอนุภาคขนาดนาโนของพอลิเลียมบนผิวท่อคาร์บอน
ขนาดนาโนสำหรับการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ

โดย

ผศ.ดร.ชาญ อินทร์แท้

กันยายน 2561

สัญญาเลขที่ MRG5480175

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การจำลองแบบอนุภาคขนาดนาโนของแพลเลเดียมบนผิวท่อ
คาร์บอนขนาดนาโนสำหรับการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ

ผู้วิจัย

ผศ.ดร.ชาญ อินทร์แท้ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และ
มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. สกอ. และมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ MRG5480175
ชื่อโครงการ การจำลองแบบอนุภาคขนาดนาโนของแพลเลเดียมบนผิวท่อคาร์บอน
ขนาดนาโนสำหรับการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ
ชื่อนักวิจัย ผศ.ดร.ชาญ อินทร์แท้ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
E-mail Address inntam@gmail.com
ระยะเวลาโครงการ 15 มิถุนายน 2554 – 14 มิถุนายน 2556

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการดูดซับโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ขนาด 2-5 อะตอม (Pd_n , $n=2-5$) บนผิวท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว (SWNTs) ด้วยระเบียบวิธีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G (d) โดยใช้แบบจำลองทางควอนตัมขนาด $C_{99}H_{20}$ แทนท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว จากผลการศึกษาพบว่ารูปร่างโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์เมื่อเกาะติดบนผิวของท่อคาร์บอนจะมีรูปร่างเหมือนเดิมไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง แสดงให้เห็นว่าแรงยึดเหนี่ยวภายในโลหะคลัสเตอร์ระหว่างอะตอมแพลเลเดียมมีความแข็งแรงมากกว่าแรงระหว่างอะตอมแพลเลเดียมกับอะตอมคาร์บอนของท่อนาโน นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการดูดซับโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ขนาด 2-5 อะตอมและบนสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ พบว่าโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกดูดซับบนสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ ได้ดีกว่าบนโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ (Pd_4) แสดงให้เห็นว่าท่อคาร์บอนขนาดนาโนจะช่วยให้ดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดียิ่งขึ้นกว่าเดิม ในตอนสุดท้ายเป็นการศึกษากัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ จากการศึกษาทำให้ทราบว่าตัวเร่ง $Pd_4-C_{99}H_{20}$ นี้สามารถลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้ได้ 7 kcal/mol เมื่อเทียบกับตัวเร่งโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ (Pd_4) และปฏิกิริยานี้เป็นกระบวนการคายพลังงาน ได้ 25.9 kcal/mol

คำหลัก: แพลเลเดียมคลัสเตอร์ ท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

Abstract

Project Code MRG5480175
Project Title Design of Palladium Nanoparticles Deposited on Carbon Nanotubes for catalysis and Adsorption Applications
Investigator Asst.Prof. Chan Inntam Ubon Ratchathani University
E-mail Address inntam@gmail.com
Project Period 15 June 2011 – 14 June 2013

We have studied the adsorption of Pd_n ($n=2-5$) clusters on the single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by means of the B3LYP/6-31G (d) hybrid density functional method. The quantum cluster model of $\text{C}_{99}\text{H}_{20}$ has been employed for representing the single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with atomic vacancy. Our results showed that the Pd_n clusters remain the same geometry as found in gas phase. These results imply that the interaction between metal-metal of the Pd_n clusters is stronger than the interaction of the metal-SWNTs. Also, the adsorption of CO molecule on Pd_n ($n = 2-5$) has been investigated as well as on $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex. We found that the interaction of CO on $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex is stronger than that of on the Pd_4 cluster by about 10 kcal/mol. This indicates that the carbon nanotubes facilitate the adsorption of CO molecule. Finally, the reactivity of the $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex has been evaluated by studying the CO oxidation. The $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex decreases the activation energy of this oxidation reaction by 7 kcal/mol compared with the Pd_4 cluster. The reaction was found to be an exothermic process with 25.9 kcal/mol.

Keywords: Pd cluster, Single-walled carbon nanotubes, Density functional theory, CO oxidation

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้บริหารของหน่วยงานดังกล่าวที่ได้ให้โอกาสในการทำงานวิจัยและเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ช่วยอำนวยความสะดวกด้านต่างๆในการทำวิจัยในครั้งนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ศ.ดร.จรัส ลิ้มตระกูล สถาบันวิทยสิริเมธี นักวิจัยที่ปรึกษาโครงการที่เป็นแบบอย่างในการทำงานวิจัยและให้คำปรึกษาและกำลังใจในการทำงาน

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณผู้บริหารและบุคลากรคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่สนับสนุนและอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยด้วยดีตลอดโครงการ

ชาญ อินทร์แท้

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

2561

สารบัญ

1. ข้อเสนอโครงการ	1
2. บทนำ	3
3. ผลการวิจัย	9
4. สรุปผลการวิจัย	17
5. เอกสารอ้างอิง	18
6. ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ	20

ข้อสรุปโครงการ (Executive Summary)

สัญญาเลขที่ MRG5480175

ชื่อโครงการ การจำลองแบบอนุภาคขนาดนาโนของแพลเลเดียมบนผิวท่อคาร์บอนขนาดนาโน
สำหรับการใช้ในการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ

หัวหน้าโครงการวิจัย : ผศ.ดร.ชาญ อินทร์แถม

หน่วยงาน : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

นักวิจัยที่ปรึกษา : ศ.ดร.จรัส ลิ้มตระกูล สถาบันวิทยสิริเมธี

ระยะเวลาดำเนินการ : 2 ปี (2 ปี 15 มิถุนายน 2554 ถึง 14 มิถุนายน 2556)

งบประมาณ : 412,000 บาท

ท่อคาร์บอนขนาดนาโนถูกค้นพบครั้งแรกโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียในปี 1952 และเป็นที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางเมื่อ S.Iijima นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นเผยแพร่ผลงานในปี 1991 โดยท่อคาร์บอนขนาดนาโนถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆมากมาย ซึ่งรวมถึงการประยุกต์ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา นาโนอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุยา การนำส่งยา ตัวตรวจวัดในร่างกาย หน่วยเก็บข้อมูล เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นและเป็นเอกลักษณ์ เช่น มีพื้นที่ผิวมาก มีความแข็งแรงและความเสถียรสูง มีสมบัติเป็นได้ทั้งโลหะ และสารกึ่งตัวนำ ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เป็นต้น ดังนั้นนักวิจัยจึงทำการศึกษาค้นคว้าและสังเคราะห์ท่อคาร์บอนขนาดนาโนด้วยวิธีการและเทคโนโลยีใหม่อย่างต่อเนื่องเพื่อพัฒนาสมบัติของท่อคาร์บอนขนาดนาโนให้เป็นที่ต้องการและมีประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งการประยุกต์ใช้ท่อคาร์บอนขนาดนาโนให้มีประสิทธิภาพสูงสุดดังกล่าวนั้นจะต้องมีการปรับปรุงเพิ่มเติมหรือสร้างหมู่ฟังก์ชันที่มีความเฉพาะบนโครงสร้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนให้เหมาะสมก่อนที่จะนำไปใช้งาน เช่น การใช้ท่อคาร์บอนขนาดนาโนเพื่อเป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรงสูงจะต้องมีการเชื่อมต่อหรือผสมกันระหว่างโครงสร้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนกับพอลิเมอร์เข้าด้วยกันหรือการใช้ท่อคาร์บอนขนาดนาโนเป็นตัวตรวจวัดทางชีวภาพ ต้องเตรียมเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสให้เกาะอยู่บนผิวของท่อนาโน

ในปัจจุบันมีการนำอนุภาคของโลหะทรานซิชันมาเกาะติดบนผิวของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเพื่อทำให้เกิดอันตรกิริยาได้ดีขึ้น เพราะอนุภาคขนาดนาโนของโลหะจะมีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาสูงและเป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาต่างๆ โดยเฉพาะอนุภาคแพลเลเดียมขนาดนาโนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายตัวของเมทานอลหรือกรดฟอร์มิก ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์หรือใช้ในการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคแพลเลเดียมนี้จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อนำมาเกาะติดบนผิวข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคของกับท่อคาร์บอน

ขนาดนาโนได้ดี เนื่องจากสมบัติการเป็นตัวเร่งของอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมบนผิวท่อคาร์บอนนั้นขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค ซึ่งเมื่อจำนวนอะตอมหรือขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นสมบัติของตัวเร่งก็จะเปลี่ยนไปด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนากระบวนการในการเตรียมอนุภาคโลหะแพลเลเดียมบนผิวท่อคาร์บอน ด้วยวิธีการต่างๆ

ดังนั้นเพื่อเป็นการสร้างองค์ความรู้และเพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับการการเกิดและอิทธิพลของขนาดของอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมที่มีต่อสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องมีการศึกษากระบวนการทางเคมีดังกล่าวในระดับอะตอมคือศึกษาการสะสมโลหะแพลเลเดียมจำนวน 2-5 อะตอม โดยต้องอาศัยระเบียบวิธีคำนวณทางเคมีควอนตัมซึ่งเป็นวิธีที่เป็นที่ยอมรับและช่วยลดเวลารวมถึงค่าใช้จ่ายในการศึกษา ซึ่งจะสามารถนำผลวิจัยที่ได้ไปใช้ประโยชน์หรือเป็นพื้นฐานในการวิจัยด้านต่างๆต่อไป โดยโครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสะสมของอนุภาคนาโนของโลหะแพลเลเดียมบนผิวของท่อคาร์บอนขนาดนาโน ซึ่งจะช่วยให้เข้าใจถึงขั้นตอนกระบวนการและตำแหน่งที่เหมาะสมที่โลหะแพลเลเดียมสะสมบนผิวท่อคาร์บอนขนาดนาโน และเพื่อศึกษาอันตรกิริยาของท่อคาร์บอนขนาดนาโนกับอนุภาคนาโนของโลหะแพลเลเดียม รวมถึงศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคของโลหะแพลเลเดียมจำนวน 2-5 อะตอม ที่เกาะอยู่บนท่อคาร์บอนขนาดนาโน

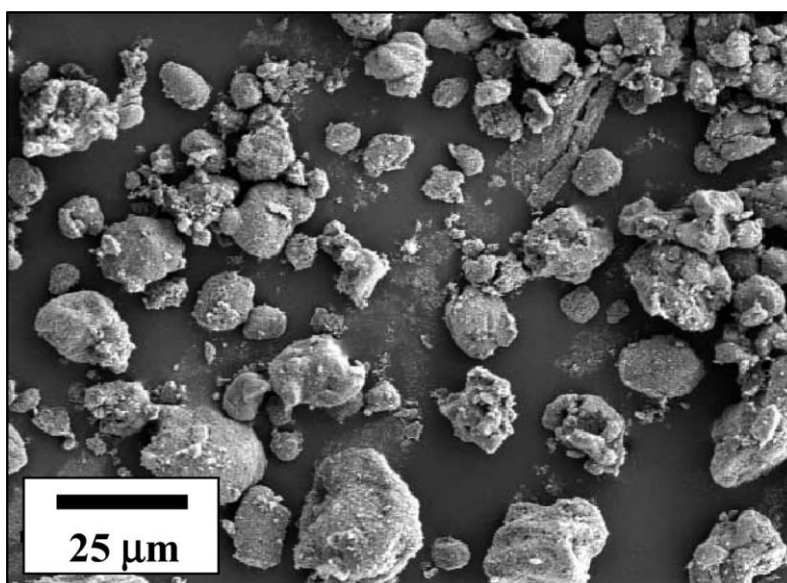
โดยจากการศึกษาการดูดซับโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์บนผิวท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยวด้วยระเบียบวิธีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G (d) โดยใช้แบบจำลองทางควอนตัมขนาด $C_{99}H_{20}$ แทนท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว พบว่ารูปทรงโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์จะมีรูปร่างเหมือนเดิมเมื่อเกาะติดบนผิวของท่อคาร์บอนเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวภายในโลหะคลัสเตอร์ระหว่างอะตอมแพลเลเดียมมีความแข็งแรงมากกว่าแรงระหว่างอะตอมแพลเลเดียมกับอะตอมคาร์บอนของท่อนาโน และจากการศึกษาการดูดซับโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ขนาด 2-5 อะตอมและบนสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ พบว่าโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกดูดซับบนสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ ได้ดีกว่าบนโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ (Pd_4) แสดงให้เห็นว่าท่อคาร์บอนขนาดนาโนจะช่วยทำให้ดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดียิ่งขึ้นกว่าเดิม รวมถึงการศึกษากัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่าตัวเร่ง $Pd_4-C_{99}H_{20}$ นี้สามารถลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้ได้ 7 kcal/mol เมื่อเทียบกับตัวเร่งโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ (Pd_4) และปฏิกิริยานี้เป็นกระบวนการคายพลังงาน ได้ 25.9 kcal/mol จากผลการศึกษาที่ได้ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการพัฒนาตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพนั้นสามารถทำได้โดยเตรียมโลหะแพลเลเดียมให้เกาะติดบนผิวข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนซึ่งจะช่วยในการดูดซับโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์และช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดเป็นโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้นกว่าเดิม

บทนำ

1. ที่มาและความสำคัญ

ท่อนคาร์บอนขนาดนาโนถูกค้นพบครั้งแรกโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียในปี 1952 และเป็นที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางเมื่อ S.Iijima นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นเผยแพร่ผลงานในปี 1991 โดยท่อนคาร์บอนขนาดนาโนถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย ซึ่งรวมถึงการประยุกต์ใช้ในทางการเร่งปฏิกิริยา (catalysis) นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (nanoelectronics) วัสดุนาโน (nano material) การนำส่งยา (drug delivery) ตัวตรวจวัดในร่างกาย (nano sensor) โฟโตนิกส์ (photonics) หน่วยเก็บข้อมูล (informative storage) เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นและเป็นเอกลักษณ์ เช่น มีพื้นที่ผิวมาก มีความแข็งแรงและความเสถียรสูง มีสมบัติเป็นได้ทั้งโลหะ (metallic) และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เป็นต้น ดังนั้นนักวิจัยจึงทำการศึกษาค้นคว้าและสังเคราะห์ท่อนคาร์บอนขนาดนาโนด้วยวิธีการและเทคนิคใหม่อย่างต่อเนื่องเพื่อพัฒนาสมบัติของท่อนคาร์บอนขนาดนาโนให้เป็นไปตามที่ต้องการและมีประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งการประยุกต์ใช้ท่อนคาร์บอนขนาดนาโนให้มีประสิทธิภาพสูงสุดดังกล่าวนั้นจะต้องมีการปรับปรุงเพิ่มเติมหรือสร้างหมู่ฟังก์ชันที่มีความเฉพาะบนโครงสร้างของท่อนคาร์บอนขนาดนาโนให้เหมาะสมก่อนที่จะนำไปใช้งาน ตัวอย่างเช่น การใช้ท่อนคาร์บอนขนาดนาโนเพื่อเป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรงสูงจะต้องมีการเชื่อมต่อหรือผสมกันระหว่างโครงสร้างของท่อนคาร์บอนขนาดนาโนกับพอลิเมอร์เข้าด้วยกันหรือการใช้ท่อนคาร์บอนขนาดนาโนเป็นตัวตรวจวัดทางชีวภาพ เช่น น้ำตาลกลูโคส ต้องเตรียมเอนไซม์กลูโคส ออกซิเดส ให้เกาะอยู่บนผิวของท่อนนาโนก่อนนำไปใช้งาน

ในปัจจุบันมีการนำท่อนคาร์บอนขนาดนาโนไปใช้เป็นตัวตรวจวัดสารเคมีชนิดต่างๆ อย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะเป็นตัวตรวจวัดแก๊สอันตราย เช่น CO NO_2 NH_3 อย่างไรก็ตามการใช้งานท่อนคาร์บอนขนาดนาโนในการเป็นตัวตรวจวัดนั้นยังมีข้อจำกัดอยู่โดยจะใช้ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยเฉพาะที่อุณหภูมิห้องจะไม่สามารถตรวจวัดแก๊สดังกล่าวได้ เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สเกิดอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับท่อนนาโน โมเลกุลจึงหลุดจากผิวท่อเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จึงมีความพยายามนำอนุภาคของโลหะแทรนซิชันมาเกาะติดบนผิวของท่อนคาร์บอนขนาดนาโนเพื่อทำให้เกิดอันตรกิริยาได้ดีขึ้นและสามารถตรวจวัดที่อุณหภูมิห้องได้ เพราะอนุภาคนาโนของโลหะจะมีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาสูงและเป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาต่างๆ โดยเฉพาะอนุภาคแพลเลเดียมขนาดนาโนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายตัวของเมทานอลหรือกรดฟอร์มิก ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์หรือใช้ในการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคแพลเลเดียมนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อนำมาเกาะติดบนผิวข้างของท่อนคาร์บอนขนาดนาโนเนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคของกับท่อนคาร์บอนขนาดนาโนได้ดี



รูปที่ 1 ภาพ SEM แสดงอนุภาคโลหะแพลเลเดียมที่เกาะบนบนผิวข้างของท่อคาร์บอน
ขนาดนาโน (จาก: *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8172–8176)

เนื่องจากสมบัติการเป็นตัวเร่งของอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมบนผิวท่อคาร์บอนนั้นขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค ซึ่งเมื่อจำนวนอะตอมหรือขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นสมบัติของตัวเร่งก็จะเปลี่ยนไปด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนากระบวนการในการเตรียมอนุภาคโลหะแพลเลเดียมบนผิวท่อคาร์บอน เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน thermal evaporation chemical vapor deposition (CVD) หรือ electrochemical deposition อย่างไรก็ตามการองค์ความรู้เกี่ยวกับขั้นตอนและกระบวนการการสะสมอนุภาคนาโนของโลหะแพลเลเดียมบนผิวข้างของท่อคาร์บอนในระดับอะตอมซึ่งเป็นกระบวนการเริ่มต้นที่สำคัญในการเกิดอนุภาคนาโนยังคลุมเครือไม่ชัดเจนซึ่งรวมถึงอิทธิพลของสมบัติทางโครงสร้างและทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อคาร์บอนขนาดนาโน เช่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความสมบูรณ์ของท่อนาโน สภาพนำไฟฟ้า ที่มีผลต่อการสะสมของอนุภาคโลหะและสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคดังกล่าวด้วย ดังนั้นเพื่อเป็นการสร้างองค์ความรู้และเพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับการการเกิดและอิทธิพลของขนาดของอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมที่มีต่อสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องมีการศึกษากระบวนการทางเคมีดังกล่าวในระดับอะตอมคือศึกษาการสะสมโลหะแพลเลเดียมจำนวน 2-10 อะตอม โดยต้องอาศัยระเบียบวิธีคำนวณทางเคมีควอนตัมซึ่งเป็นวิธีที่เป็นที่ยอมรับและช่วยลดเวลารวมถึงค่าใช้จ่ายในการศึกษา ซึ่งจะสามารถนำผลวิจัยที่ได้ไปใช้ประโยชน์หรือเป็นพื้นฐานในการวิจัยด้านต่างๆต่อไป

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1) เพื่อศึกษากลไก ขั้นตอนและกระบวนการการสะสมของอนุภาคนาโนของโลหะแพลเลเดียมบนผิวของท่อคาร์บอนขนาดนาโน ซึ่งจะทำให้ทราบและเข้าใจถึงขั้นตอน กระบวนการและตำแหน่งที่เหมาะสมที่โลหะแพลเลเดียมสะสมบนผิวท่อคาร์บอนขนาดนาโน
- 2) เพื่อศึกษาอันตรกิริยาของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดต่างๆกับอนุภาคนาโนของโลหะแพลเลเดียม
- 3) เพื่อศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคของโลหะแพลเลเดียมจำนวน 2-10 อะตอม ที่เกาะอยู่บนท่อคาร์บอนขนาดนาโน

3. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

หลังจากท่อคาร์บอนขนาดนาโนถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1952 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย [1] ต่อมาได้ถูกตีพิมพ์เผยแพร่จนเป็นที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางโดย S.Iijima [2] นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นในปี 1991 นับจากนั้นเป็นต้นมาท่อคาร์บอนขนาดนาโนก็กลายเป็นสารประกอบคาร์บอนอีกอีกรูปหนึ่งที่มีความสนใจอย่างสูง ถูกนำมาใช้งานในด้านต่างๆและมีการศึกษาวิจัย ปรับปรุงและพัฒนาสมบัติต่างๆอย่างแพร่หลายจากนักวิทยาศาสตร์อย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะการเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานของท่อคาร์บอนด้วยการสร้างหมู่ฟังก์ชันที่จำเพาะบนผนังด้านข้างของท่อคาร์บอนจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและขยายขอบเขตการใช้งานให้มากขึ้น การสร้างอนุภาคโลหะขนาดนาโน เช่น ทอง ทองแดง เงิน หรือแพลเลเดียมบนผนังด้านข้างก็เป็นหนึ่งในหมู่ฟังก์ชันที่ได้รับความสนใจในการศึกษาทั้งในห้องปฏิบัติการและการศึกษาทางทฤษฎีด้วยแบบจำลองทางควอนตัม [3–14] ซึ่งมีรายงานการศึกษาสมบัติของตัวเร่งแบบอนุภาคของโลหะแพลเลเดียมบนผนังท่อคาร์บอนขนาดนาโนในการเป็นตัวตรวจวัดโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน [3] ซึ่งนักวิจัยพบว่าวิธีดังกล่าวทำให้ตัวเร่งมีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นและสามารถยืดระยะเวลาในการใช้งานของตัวตรวจวัดออกไปอีก นอกจากนี้ยังพบว่าความว่องไวในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของโลหะแพลเลเดียมบนท่อคาร์บอนขนาดนาโนนี้มีค่าสูงถึง 100-150% ซึ่งจะตอบสนองภายในเวลา 15 วินาทีสำหรับโมเลกุลไฮโดรเจนเข้มข้น 1% และตัวเร่งสามารถคืนสภาพการเป็นตัวเร่งและสามารถใช้งานได้ในเวลา 5 นาทีในบรรยากาศปกติ ตัวเร่งนี้ยังสามารถตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ปริมาณน้อยๆได้ต่ำถึง 100 ppm ดังนั้นตัวเร่งแบบอนุภาคโลหะแพลเลเดียมบนผนังท่อคาร์บอนขนาดนาโนนี้จะมีน้ำหนักเบา ยืดหยุ่นได้ดีและมีความว่องไวสูง จึงมีสมบัติเป็นตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนได้อย่างดีเยี่ยม นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลเลเดียมขนาดไมโครบนผนังท่อคาร์บอนขนาดนาโน [5] เพื่อใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา Suzuki coupling ซึ่งตัวเร่งดังกล่าวเตรียมได้โดยการรีดิวซ์สาร Na_2PdCl_4 ด้วยเอทิลีนไกลคอล ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งโลหะแพลเลเดียมขนาดไมโครบนผนังท่อคาร์บอนขนาดนาโนที่เตรียมขึ้นนี้ มีความสามารถที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวและมีความจำเพาะสูงเนื่องจากตัวเร่งมีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวมาก นอกจากนี้ยังมีข้อดีอีกคือสามารถแยกตัวเร่งออกจากระบบได้ง่ายโดยการกรอง

นักวิจัยยังได้ศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งของอนุภาคนาโนของโลหะชนิดต่างๆ เช่น แพลเลเดียม [15–20] ทองแดง [21] เงิน [22] ทอง [23–25] โรเดียม [26] เป็นต้น พบว่าอนุภาคของแพลเลเดียมขนาด 3-4 นาโนเมตรสามารถใช้เป็นตัวเร่งที่มีความจำเพาะในการแลกเปลี่ยน H และ D ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไพรีดีนได้ [15] และจากการศึกษาด้วยวิธี XPS และ UPS [19] พบว่าออกซิเจนพลาสมาจะทำให้เกิดตำหนิบนผนังของท่อคาร์บอนขนาดนาโนและส่งผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังหลายชั้น ซึ่งมีผลต่ออันตรกิริยาระหว่างแพลเลเดียมกับออกซิเจนหรือคาร์บอนของท่อนาโนโดยอะตอมของแพลเลเดียมจะเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนบริเวณจุดตำหนิ (defect site) บนผนังของท่อคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากออกซิเจนพลาสมา และพลาสมานี้เหนี่ยวนำให้เกิดการกระจายตัวของกลุ่มก้อนแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้อนุภาคของโลหะเงินบนท่อคาร์บอนขนาดนาโน [22] ยังสามารถใช้เป็นตัวกลางที่นำไฟฟ้าในเรซินซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในพอลิเมอร์คอมโพสิตแบบนำไฟฟ้าได้

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการสะสมของโลหะไอออนชนิดต่างๆ คือ Cu, Pd, Pt บนผนังด้านข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโน [6,7,14,27,28] เพื่ออธิบายอิทธิพลของตัวรองรับ (substrate) ที่มีต่อประสิทธิภาพในการสะสมของโลหะไอออนของโลหะชนิดดังกล่าว โดยศึกษาด้วยกระบวนการ Substrate-enhanced electroless deposition (SEED) [6] ซึ่งคณะวิจัยดังกล่าวพบว่าตัวรองรับจะมีผลต่อการสะสมของไอออนของโลหะ Cu, Pd, Pt โดยจะช่วยให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับไอออนของโลหะซึ่งอยู่ในสภาวะที่ขาดอิเล็กตรอนจึงทำให้ไอออนรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคของโลหะขนาดนาโนได้

นอกจากการศึกษาในห้องปฏิบัติการแล้ว การศึกษาสมบัติต่างๆ ของท่อคาร์บอนขนาดนาโนและระบบที่เกี่ยวข้องด้วยแบบจำลองและระเบียบวิธีทางควอนตัมก็ถูกนำมาใช้เพื่อสร้างองค์ความรู้ในระดับอะตอมหรือโมเลกุลซึ่งจะทำให้เข้าใจและอธิบายสมบัติของระบบได้ดียิ่งขึ้น [29–31] โดยกลุ่มวิจัยของ ศ.ดร.จรัส ลิ้มตระกูล ได้ศึกษาอันตรกิริยาของทองกับท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว (SWNT) และบริเวณคาร์บอนนาโนฮอว์น (SWNH) [29] พบว่าอะตอมของทองจะจับกับคาร์บอนนาโนฮอว์นแบบ di-coordinated ด้วยพลังงานการดูดซับ -10.75 กิโลแคลอรีต่อโมล ในขณะที่ทองจะจับกับท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบ mono-coordinated ด้วยพลังงาน -16.17 กิโลแคลอรีต่อโมล นอกจากนี้โมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์จะจับกับ Au/SWNH และ Au/SWNT ด้วยพลังงาน -22.34 และ -18.29 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ โดยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องมาจาก π -donation และ π -back bonding ระหว่างท่อคาร์บอนและอะตอมของทอง นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเชิงทฤษฎีของปฏิกิริยา Diels-Alder cycloaddition บนผนังด้านข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโน [30] ด้วยระเบียบวิธี ONIOM และ B3LYP/6-31G*:AM1 พบว่าความว่องไวของปฏิกิริยานี้สัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างเมทิลีนคาร์บอนและจะเกิดได้ดีขึ้นเมื่อมีไอออนของโลหะอยู่ด้วย พลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้ของปฏิกิริยา Diels-Alder จะลดลงสัมพันธ์กับจำนวนอิเล็กตรอนในพันธะคู่และความเสถียรของระดับพลังงานของ LUMO และ HOMO กลุ่มวิจัยดังกล่าวยังทำการศึกษาการสลายของ Nitrous oxide (NO_2) [31] บนผนังด้านข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโน ที่เกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกการสลายตัวที่

เป็นไปได้ 2 กลไกผ่านของสารดังกล่าวผ่านกลไกแบบ stepwise จะเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าเพราะมีพลังงานกระตุ้น 34-37 kcal/mol ซึ่งต่ำกว่าการเกิดผ่านกลไกแบบ concerted ที่มีพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 40-48 kcal/mol และยังพบว่าสารบางชนิดที่อยู่ภายในท่อคาร์บอนขนาดนาโนจะมีผลต่อการสลายตัวของ NO_2 เช่น คลอไรด์ไอออน จะช่วยให้การสลายตัว เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าเดิมเพราะจะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่โมเลกุลของ NO_2

Q. Zhang และคณะ [32,33] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยา [2+1] cycloaddition ของ dichlorocarbene, silylene, germylene, และ oxycarbonylnitrene บนผนังด้านข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบ armchair ด้วยวิธี ONIOM (MO:MO) แบบ 2 ชั้น คณะผู้วิจัยพบว่าปฏิกิริยาแบบ cycloaddition นี้จะมีความจำเพาะต่อตำแหน่งของการเกิดโดยปฏิกิริยาจะเกิดผ่านขั้นตอนที่สัมพันธ์กับวงสามเหลี่ยม สำหรับสมบัติทางพลังงานนั้นปฏิกิริยาระหว่าง dichlorocarbene กับ oxycarbonylnitrene จะมีพลังงานกระตุ้นเล็กน้อย ขณะที่ปฏิกิริยาของ silylene และ germylene นั้นไม่มีพลังงานกระตุ้นเลย จึงสรุปได้ว่าปฏิกิริยาแบบ [2+1] cycloaddition นี้เป็นวิธีหนึ่งในการสร้างหมู่ฟังก์ชันชนิดใหม่ๆ ให้เกาะติดกับโครงสร้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆต่อไป

การเพิ่มประสิทธิภาพในการการตรวจวัดสาร โมเลกุลขนาดเล็กต่างๆ [34-36] เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเจน ไนโตรเจนไดออกไซด์ ด้วยท่อคาร์บอนขนาดนาโนนั้นเป็นที่น่าสนใจ จากการวิจัยพบว่าสามารถทำได้โดยการเติมโลหะโรเดียม [26] หรือเจือด้วยโลหะแพลทินัม [37] ซึ่งจะทำให้โครงสร้างที่ได้ดังกล่าวสามารถตรวจวัดโมเลกุลได้ดียิ่งขึ้นที่อุณหภูมิห้อง โดยจะเกิดอันตรกิริยากับโลหะโรเดียมนอกจากนี้โลหะจะเหนี่ยวนำให้อะตอมคาร์บอนของท่อนาโนเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อีกด้วยจึงทำให้สามารถดูดซับโมเลกุลดังกล่าวบนผิวท่อได้มากกว่าเดิม ขณะที่อะตอมของแพลทินัมที่เจือบนผิวของท่อนาโนสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับโมเลกุลของแก๊สต่างๆ รวมถึงแก๊สไนโตรเจนและแอมโมเนีย

4. ระเบียบการวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการสะสมของอะตอมโลหะแพลเลเดียมจำนวน 2-10 อะตอมบนผิวข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนโดยอาศัยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมซึ่งอยู่ในรูปของสมการทางคณิตศาสตร์และถูกจัดการให้อยู่ในรูปของโปรแกรมทางเคมีคำนวณเพื่อความสะดวกในการศึกษา โดยระเบียบวิธีที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้คือ Density Functional Theory (DFT) ซึ่งทำการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันแบบ B3LYP และอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่บรรจุด้วยในออร์บิทัลต่างๆด้วย เซตมูลฐาน (basis set) แบบ 6-31G(d) โดยขนาดของท่อคาร์บอนขนาดนาโนที่ใช้ศึกษานั้นจะมีจำนวนคาร์บอนประมาณ 80-100 อะตอม เพื่อให้โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ดังนั้นวิธีดำเนินการวิจัยในโครงการนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

- 1) ในขั้นตอนแรกเป็นการศึกษาหาขนาดแบบจำลองของท่อคาร์บอนขนาดนาโนที่เหมาะสมการใช้เพื่อศึกษาการดูดซับอะตอมแพลเลเดียมบนผิวของท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว
- 2) ศึกษาการดูดซับอะตอมแพลเลเดียมจำนวน 2-5 อะตอมบนแบบจำลองทางควอนตัมของท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่มีตำหนิบนผิวข้าง โดยศึกษาที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G(d)
- 3) ศึกษาการดูดซับอะตอมแพลเลเดียมจำนวน 2-5 อะตอมบนแบบจำลองทางควอนตัมของท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยวที่มีตำหนิบนผิวข้างแบบ Vacancy โดยศึกษาที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G(d)
- 4) ศึกษาสมบัติการตรวจจับ โมเลกุลไฮโดรเจนและการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอลของอนุภาคของโลหะแพลเลเดียมจำนวน 2-5 อะตอมที่เกาะอยู่บนท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบต่างๆจากขั้นตอน 1 และ 2 โดยในการศึกษาจะคำนวณสมบัติต่างๆที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) โดยผลการศึกษาที่ได้จะอยู่ในรูปของ พลังงานในการดูดซับ (Adsorption Energy) รวมถึงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของระบบด้วย
- 5) รวบรวมและวิเคราะห์ผลที่ได้จากการศึกษาทั้งหมดและสรุปผล โดยเฉพาะการเปรียบเทียบพลังงานการดูดซับที่ได้จากขั้นตอนที่ 2, 3 และ 4 เพื่อหาอิทธิพลของขนาดอนุภาคของโลหะและท่อคาร์บอนขนาดนาโนที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

5. อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

- 1) PC Computer Cluster with Linux OS จำนวน 4 nodes

เนื่องจากระบบที่ทำการศึกษาในโครงการวิจัยนี้มีขนาดใหญ่ จึงจำเป็นต้องทำการศึกษาด้วยเครื่องประมวลผลที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อลดเวลาในการวิจัยให้สำเร็จตามระยะเวลาที่กำหนด ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องจัดหาเครื่องประมวลผลที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อใช้ในการวิจัยนี้ จำนวน 2 เครื่อง โดยเครื่องทั้ง 2 เครื่องนี้ จะนำมาต่อเป็นระบบคลัสเตอร์ขนาดเล็กเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการคำนวณของเครื่องประมวลผลให้มากยิ่งขึ้น

- 2) Quantum chemical calculation suite

โปรแกรมทางด้านเคมีคำนวณ เช่น GAUSSIAN03, TURBOMOL, VASP ที่ใช้ในการศึกษานี้เป็นโปรแกรมที่มีราคาสูง ผู้ทำการวิจัยจะขอความอนุเคราะห์การใช้โปรแกรมเหล่านี้จากห้องปฏิบัติการทางเคมีประยุกต์และเคมีคำนวณ ของ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลการวิจัย

1. การดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ด้วยแพลเลเดียมคลัสเตอร์ ขนาด 3-5 อะตอม

โครงการวิจัยเรื่องการจำลองแบบอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมบนผิวท่อคาร์บอนขนาดนาโนสำหรับการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับนี้มีวัตถุประสงค์ประสงค์ประยุกต์ใช้การคำนวณทางควอนตัมเพื่อสร้างองค์ความรู้และศึกษากลไกขั้นตอนและกระบวนการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็กของโลหะแพลเลเดียมที่เกิดขึ้นบริเวณผนังด้านข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนรวมถึงศึกษาแรงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างท่อคาร์บอนและอนุภาคนาโนของโลหะแพลเลเดียม ซึ่งวัสดุที่เกิดขึ้นนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมที่มีความจำเพาะสูงมาก เป็นต้น โดยในการศึกษานี้จะจำลองแบบการรวมตัวของอะตอมโลหะแพลเลเดียมจำนวน 2-6 อะตอมที่อยู่บนผิวข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนโดยอาศัยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมคือคำนวณด้วยทฤษฎี Density Functional Theory (DFT) ที่ใช้ฟังก์ชันนอลชนิด B3LYP และอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่บรรจุอยู่ภายในออร์บิทัลต่างๆด้วย เซตมูลฐาน (basis set) แบบ 6-31G(d,p) และใช้ฟังก์ชันเสริมของ Hay-Wadt สำหรับอะตอมแพลเลเดียม โดยขนาดของท่อคาร์บอนขนาดนาโนที่ใช้ศึกษานั้นจะมีจำนวนคาร์บอนประมาณ 80-100 อะตอม เพื่อให้สามารถอธิบายกระบวนการที่เกิดขึ้นบนผนังท่อคาร์บอนได้อย่างถูกต้อง

จากการศึกษาซึ่งในเราสามารถหาขนาดแบบจำลองของท่อคาร์บอนขนาดนาโนที่เหมาะสมเพื่อใช้ศึกษาการดูดซับอะตอมแพลเลเดียมบนผิวของท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว ซึ่งขนาดของท่อคาร์บอนนี้ต้องมีพื้นที่เพียงพอที่จะเกิดอันตรกิริยากับโลหะแพลเลเดียมแต่ก็ไม่ควรจะใหญ่เกินไปเพราะจะทำให้ใช้เวลาในการคำนวณนานเกินไป โดยขนาดของท่อคาร์บอนที่เหมาะสมในการศึกษานี้ควรมีจำนวนคาร์บอนอะตอมอยู่ประมาณ 100 -120 อะตอม นอกจากในส่วนของกลุ่มก้อนหรือคลัสเตอร์ของโลหะแพลเลเดียมที่มีจำนวน 2-6 อะตอมนั้นได้ศึกษาโครงสร้างเสถียรที่สุดจากโครงสร้างที่เป็นไปได้ด้วยทั้งนี้เพื่อช่วยอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติของโลหะคลัสเตอร์เมื่อเกิดอันตรกิริยากับท่อคาร์บอนซึ่งจะอาจส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของโลหะนี้ได้ อย่างไรก็ตามจากผลการศึกษาที่ได้พบว่าแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดจากท่อคาร์บอนไม่สามารถทำให้รูปร่างของคลัสเตอร์ของโลหะเปลี่ยนไปจากเดิมมากนักเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะกับท่อคาร์บอนที่เกิดขึ้นนั้นไม่แข็งแรงเท่ากับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างแต่ละอะตอมของโลหะเอง นอกจากนี้ยังพบว่ากลุ่มก้อนของโลหะมีแนวโน้มที่จะจัดเรียงตัวเป็นรูปร่างแบบ 3 มิติเมื่อจำนวนอะตอมโลหะเพิ่มขึ้นและมีอย่างน้อย 5 อะตอม นอกจากนี้ลักษณะของท่อคาร์บอนก็มีผลต่ออันตรกิริยากับคลัสเตอร์ของโลหะด้วย คลัสเตอร์ของโลหะแพลเลเดียมจะเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับท่อคาร์บอนขนาดนาโนที่มีตำหนิบนผิวข้างคือ แบบ Stone-Wales และ Vacancy ได้ดีกว่าท่อคาร์บอนที่ไม่มีตำหนิซึ่งเห็นได้จากพลังงานและความถี่ที่คำนวณได้

จากผลการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโลหะแพลเลเดียมจำนวน 3-5 อะตอมกับ โมเลกุลของ คาร์บอนมอนอกไซด์ได้ผลดังตารางที่ 1-3 สำหรับระบบของ Pd₃ พบว่ากับโมเลกุล CO จะเกิดแรงกระทำกับ โลหะแพลเลเดียมได้ 2 แบบที่เสถียรคือโครงสร้างแบบ A และ B โดยแบบแรกนั้นอะตอมของคาร์บอนจะ เกิดอันตรกิริยากับแพลเลเดียมทั้ง 3 อะตอมดังรูปที่ 1.1 ทำให้มีพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy, BE) ที่ เสถียรคือ -41.0 kcal/mol atom ซึ่งส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะระหว่างโมเลกุลของ CO ลดลงโดยจะ เห็นได้จากความยาวพันธะที่ยาวขึ้นเป็น 1.188 Å เมื่อเทียบกับความยาวพันธะในสถานะแก๊สคือ 1.138 Å ในขณะที่การดูดซับแบบ B (รูปที่ 1.2) พลังงานยึดเหนี่ยวจะน้อยกว่าแบบแรกคือ -31.5 kcal/mol atom เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างแพลเลเดียมกับโมเลกุล CO แค่อะตอมเดียวเท่านั้น โดยพลังงานต่างๆ คำนวณได้ ดังสมการต่อไปนี้

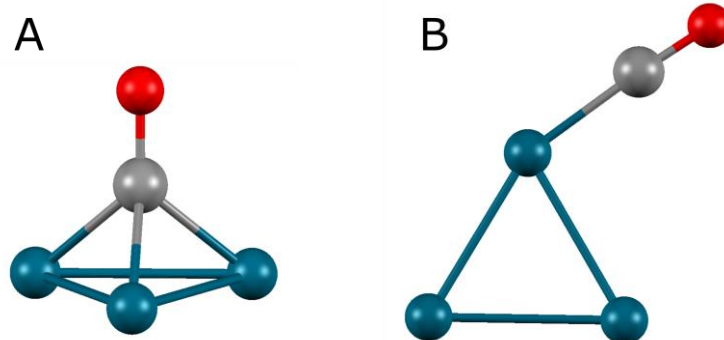
$$\text{พลังงานยึดเหนี่ยว (BE)} = \text{พลังงานของสารประกอบ} - (\text{พลังงานของ CO} + n \times \text{พลังงานของ Pd})$$

$$\text{พลังงานการดูดซับ (E}_{\text{ad}}) = \text{พลังงานของสารประกอบ} - (\text{พลังงานของ CO} + \text{พลังงานของ Pd}_n)$$

เมื่อ n คือจำนวนอะตอมของแพลเลเดียม

ตาราง 1. สมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานของสารประกอบโลหะ Pd₃ กับโมเลกุลของ CO

	r(C-O), Å	r(C-Pd), Å	r(Pd-Pd), Å	พลังงานยึดเหนี่ยว (BE) kcal/mol (per atom)
โครงสร้าง A	1.188	2.023	2.023, 2.026, 2.023	-123.0 (-41.0)
โครงสร้าง B	1.150	1.865	2.611, 2.638, 2.648	-94.57 (-31.5)



รูปที่ 1. โครงสร้างแบบต่างๆของโลหะแพลเลเดียม 3 อะตอม (Pd₃) กับโมเลกุล CO

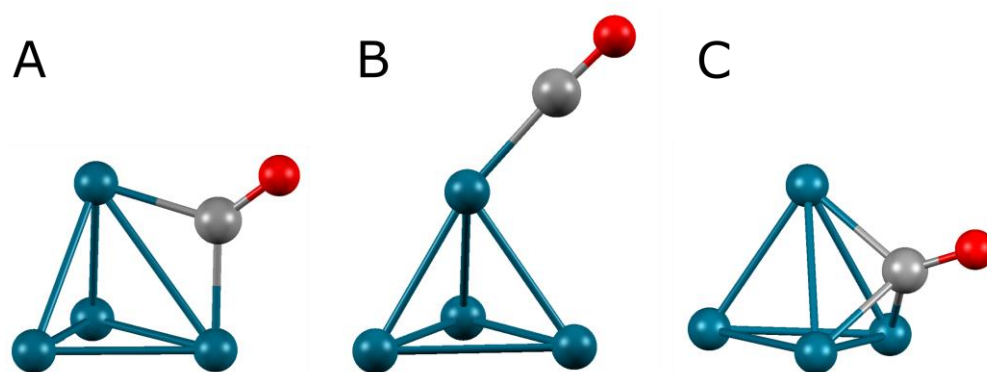
ในกรณีของ Pd₄ พบว่ากับโมเลกุล CO จะเกิดแรงกระทำกับโลหะแพลเลเดียมได้ 3 แบบที่เสถียรดัง รูปที่ 2 คือโครงสร้างแบบ A B และ C โดยจะแตกต่างกันที่จำนวนอะตอมแพลเลเดียมและอะตอมคาร์บอน ที่เกิดอันตรกิริยาต่อกันคือมีจำนวน 2 1 และ 3 อะตอมตามลำดับ โดยพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy,

BE) ของโครงสร้างแบบ C จะเสถียรกว่าแบบ A และ B ซึ่งมีค่าเท่ากับ -40.0 -37.2 และ -33.5 kcal/mol atom ตามลำดับ เนื่องจากเกิดพันธะใหม่มากกว่าโครงสร้าง A และ B นั้นเอง โดยผลที่ได้จะสอดคล้องกับการยึดออกของพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนของโมเลกุล CO

นอกจากนี้การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง CO กับ Pd_5 ก็ได้ผลที่สอดคล้องกันโดยโครงสร้างที่เสถียรนั้นจะสัมพันธ์กับโครงสร้างของ Pd_5 ซึ่งก็คือโครงสร้างแบบพีระมิดฐานสามเหลี่ยม ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยว -38.7 kcal/mol atom เมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (-37.0 kcal/mol atom) ที่โครงสร้างของ Pd_5 มีความเสถียรน้อยกว่าดังตารางที่ 3 และรูปที่ 3.1 และ 3.2

ตาราง 2. สมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานของสารประกอบโลหะ Pd_4 กับโมเลกุลของ CO

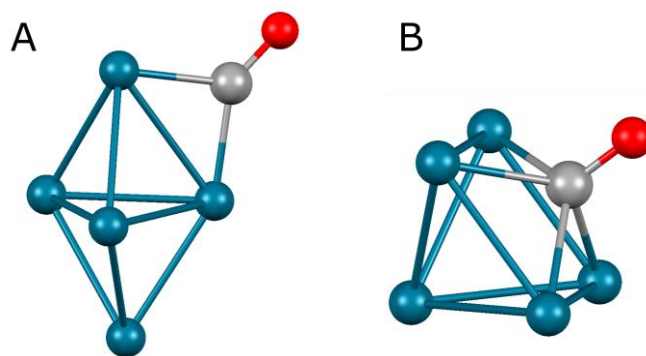
	$r(C-O)$, Å	$r(C-Pd)$, Å	$r(Pd-Pd)$, Å	พลังงานยึดเหนี่ยว kcal/mol (per atom)	พลังงานการดูดซับ kcal/mol
โครงสร้าง A	1.181	1.923, 1.924	2.722x4	-148.8 (-37.2)	-48.5
โครงสร้าง B	1.149	1.895	2.610, 2.678, 2.854	-133.9 (-33.5)	-33.6
โครงสร้าง C	1.197	2.026, 2.003, 2.005	2.735x3, 2.843x3	-160.1 (-40.0)	-59.8



รูปที่ 2. โครงสร้างแบบต่างๆของโลหะแพลเลเดียม 4 อะตอม (Pd_4) กับโมเลกุล CO

ตาราง 3. สมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานของสารประกอบโลหะ Pd_5 กับโมเลกุลของ CO

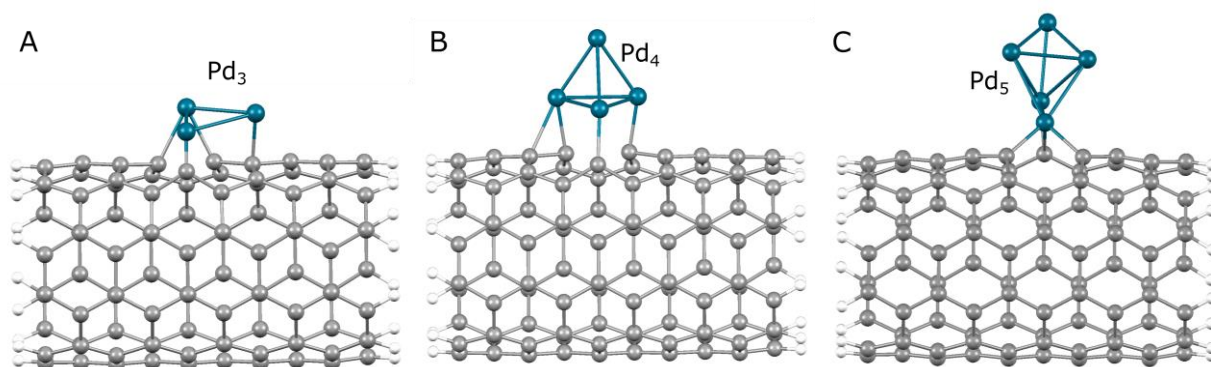
	$r(C-O)$, Å	$r(C-Pd)$, Å	$r(Pd-Pd)$, Å	พลังงานยึดเหนี่ยว kcal/mol (per atom)
โครงสร้าง A	1.197	1.994, 1.994, 2.026	2.820, 2.728x2, 2.840x2	-193.7 (-38.7)
โครงสร้าง B	1.204	2.137, 2.138, 2.140, 2.143	2.803x4	-185.0 (-37.0)



รูปที่ 3. โครงสร้างแบบต่างๆของโลหะแพลเลเดียม 5 อะตอม (Pd_5) กับโมเลกุล CO

2. การดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ด้วยแพลเลเดียมคลัสเตอร์บนท่อคาร์บอนขนาดนาโน ($\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$)

ในการศึกษาอิทธิพลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนต่อการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์ ท่อคาร์บอนนาโนแบบ (5,5) ที่มีตำหนิแบบมีที่ว่างบนผนังท่อ (vacancy) จากอะตอมคาร์บอนที่หายไปและมีแพลเลเดียมคลัสเตอร์ขนาด 4 อะตอมเกาะอยู่ (รูปที่ 4B) ถูกนำมาใช้เป็นแบบจำลองของตัวเร่งโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์บนผนังท่อคาร์บอนขนาดนาโน เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นแบบ 3 มิติที่เล็กที่สุดโดยมีสมบัติที่ใกล้เคียงกับระบบที่มีขนาดใหญ่แต่ใช้เวลานานกว่า โดยจะศึกษาที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G(d) ส่วนโลหะแพลเลเดียมจะฟังก์ชัน Hay-Wadt ในการอธิบาย ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 โครงสร้างของตัวเร่ง $\text{Pd}_3\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ (A), $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ (B), $\text{Pd}_5\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ (C)

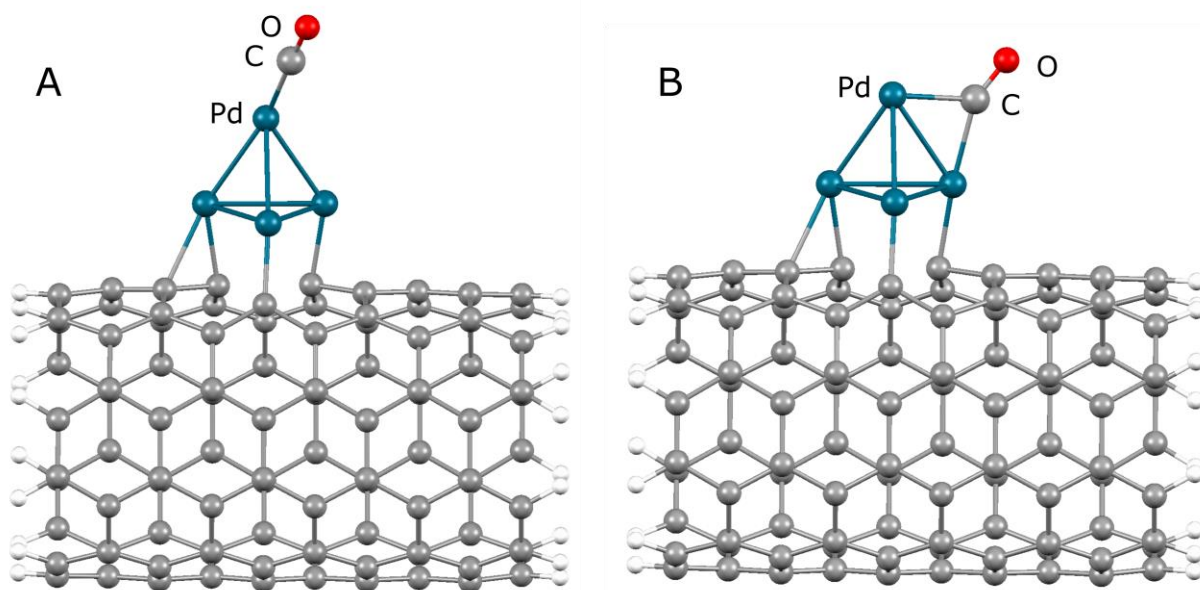
จากการศึกษาการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์บน $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ นั้นได้ศึกษาตำแหน่งที่คาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกดูดซับอยู่ 2 ตำแหน่งคือ ที่ตำแหน่งอะตอมแพลเลเดียมบนสุด (ontop, รูปที่ 5A) และที่ตำแหน่งระหว่างแพลเลเดียม 2 อะตอมบริเวณด้านข้างของโลหะคลัสเตอร์ (bridge, รูปที่ 5B) จากผลการคำนวณพบว่าโมเลกุล CO เกิดการดูดซับที่ตำแหน่งอะตอมแพลเลเดียมสูงสุดได้ดีกว่าบริเวณด้านข้างของโลหะคลัสเตอร์ซึ่งมีพลังงานการดูดซับเท่ากับ -43.8 และ -36.7 kcal/mol ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อ

เปรียบอันตรกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์กับแพลเลเดียมคลัสเตอร์ที่ไม่มีท่อคาร์บอน (รูปที่ 2) และมีท่อคาร์บอนเป็นตัวรองรับ (รูปที่ 5) พบว่าที่ตำแหน่งการดูดซับบนสุดแพลเลเดียมคลัสเตอร์ โมเลกุลของ CO เกิดอันตรกิริยากับโลหะแพลเลเดียมได้ดีขึ้นเมื่อมีท่อคาร์บอนขนาดนาโนเป็นตัวรองรับ โดยมีพลังงานการดูดซับเท่ากับ -43.8 kcal/mol ซึ่งเพิ่มขึ้นจาก -33.6 kcal/mol เมื่อเกิดอันตรกิริยากับโลหะคลัสเตอร์ Pd₄ ที่ไม่มีท่อคาร์บอนเป็นตัวรองรับ ดังแสดงในตาราง 2 และรูปที่ 2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าท่อคาร์บอนขนาดนาโนช่วยให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะแพลเลเดียมกับ CO เกิดได้ดีขึ้นเนื่องจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากท่อคาร์บอนไปยังแพลเลเดียมเพิ่มขึ้น ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับแพลเลเดียมที่สั้นลงเป็น 1.893 Å จาก 1.895 Å และส่งผลให้ความยาวพันธะของโมเลกุล CO ยาวขึ้นเป็น 1.151 Å จากเดิม 1.149 Å ดังแสดงในตาราง 4

อย่างไรก็ตามพบว่าที่ตำแหน่งการดูดซับบริเวณด้านข้างของโลหะคลัสเตอร์ (รูปที่ 5B) ผลการศึกษาที่ได้จะตรงกันข้ามกับผลที่ตำแหน่งบนสุดคืออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล CO และโลหะแพลเลเดียมจะลดความแข็งแรงลงเมื่อมีท่อคาร์บอนขนาดนาโนเป็นตัวรองรับ ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากอะตอมแพลเลเดียมที่ตำแหน่งนี้เกิดอันตรกิริยากับผิวท่อคาร์บอนที่มีตำหนิอย่างแข็งแรง จึงทำให้อะตอมแพลเลเดียมเกิดแรงอันตรกิริยากับ CO ได้น้อยลงกว่าเดิม โดยพลังงานการดูดซับลดลงเหลือ -36.7 kcal/mol จาก -48.5 kcal/mol เมื่อมีท่อคาร์บอนขนาดนาโนและเมื่อไม่มีท่อคาร์บอนขนาดนาโนตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับความยาวระหว่างอะตอมคาร์บอนกับแพลเลเดียมที่เพิ่มขึ้น (2.040 และ 2.071 Å) และความยาวโมเลกุล CO ที่สั้นลง (1.165 Å) ดังแสดงในตารางที่ 4

ตาราง 4. สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของการดูดซับโมเลกุล CO บนตัวเร่ง Pd₄-C₉₉H₂₀ และในวงเล็บแสดงสมบัติที่สอดคล้องกับการดูดซับโมเลกุล CO บนตัวเร่ง Pd₄ (รูปที่ 2)

	CO-Pd ₄ -C ₉₉ H ₂₀ (รูป 5A)	CO-Pd ₄ -C ₉₉ H ₂₀ (รูป 5B)
r(C-O), Å	1.151 (1.149)	1.165 (1.181)
r(C-Pd), Å	1.893 (1.895)	2.040, 2.071 (1.923, 1.924)
E _{ad} , kcal/mol	-43.8 (-33.6)	-36.7 (-48.5)



รูปที่ 5. โครงสร้างสารประกอบที่เกิดจากการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ตำแหน่งบนสุด (A) และด้านข้าง (B) ของโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์

ดังนั้นในการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์นั้น จะศึกษาโดยใช้แบบจำลองดังรูปที่ 5A สารประกอบการดูดซับที่เกี่ยวข้องในการศึกษาในตอนต่อไป

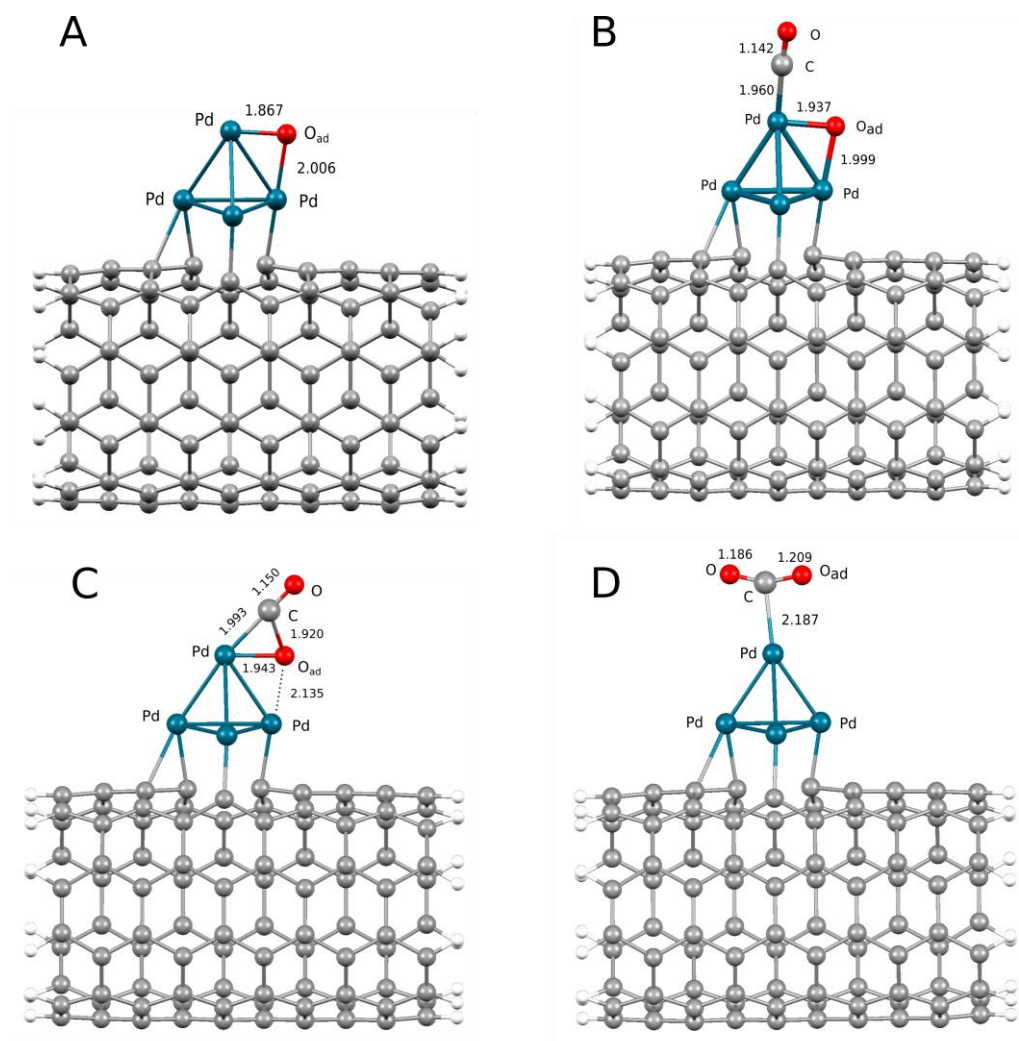
3. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งแพลเลเดียมคลัสเตอร์บนที่คาร์บอนขนาดนาโน

ในการศึกษาสมบัติของตัวเร่งแพลเลเดียมคลัสเตอร์ที่เกาะติดบนผิวที่คาร์บอนขนาดนาโน ($\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$) จะเป็นการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นแก๊สพิษเพื่อเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เป็นพิษน้อยกว่า โดยจะศึกษาที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G(d) ส่วนโลหะแพลเลเดียมจะฟังก์ชัน Hay-Wadt ในการอธิบาย ซึ่งจะศึกษาถึงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของสารประกอบเชิงซ้อนการดูดซับที่เกิดขึ้นในขั้นตอนต่าง

โดยในขั้นตอนแรกจะศึกษาการดูดซับโมเลกุลของ CO บนตัวเร่ง $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ ที่มีการดูดซับอะตอมออกซิเจนไว้ ดังรูปที่ 6A ($\text{O-Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$) เนื่องจาก อะตอมออกซิเจนมีขนาดเล็กเกิดการดูดซับได้ดีบนโลหะคลัสเตอร์ โดยออกซิเจนจะสร้างพันธะกับอะตอมแพลเลเดียม 2 อะตอมด้วยระยะห่าง 1.867 และ 2.006 อังสตรอม โดยเมื่อโมเลกุลของ CO แพร่เข้ามาจะเกิดการดูดซับบนอะตอมแพลเลเดียมที่อยู่บนสุดซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกันกับที่คำนวณไว้ในรูปที่ 5A โดยมีพลังงานการดูดซับเท่ากับ -19.0 kcal/mol ซึ่งจะเห็นว่าพลังงานการดูดซับนี้จะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเกิดการดูดซับบน $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ คลัสเตอร์ (-43.8 kcal/mol) เนื่องจากเกิดแรงผลักกันระหว่าง CO และ O ที่เกาะบนผิวโลหะคลัสเตอร์ ทำให้ระยะทางระหว่างอะตอม C กับ Pd ยาวกว่าคือ 1.960 เทียบกับ 1.893 อังสตรอม และความยาวพันธะของ CO สั้นลงเป็น 1.142

อังสตรอม และเมื่อโมเลกุล CO ถูกดูดซับพันธะระหว่าง อะตอม O และ Pd ในรูป 6A ก็จะยาวขึ้น 1.937 เทียบกับ 1.867 อังสตรอม ดังแสดงในรูป 6B

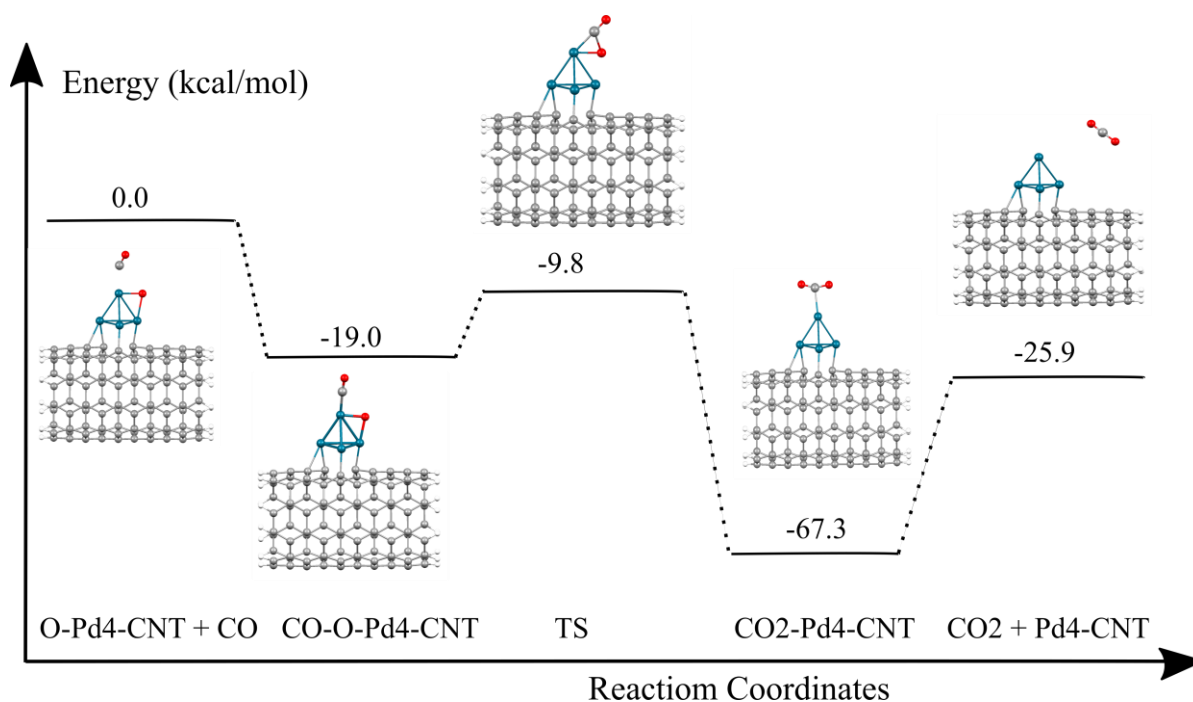
เมื่อโมเลกุล CO เกิดการดูดซับไว้บนตัวเร่งโลหะคลัสเตอร์แล้ว ก็จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดไปเป็นโมเลกุลของ CO_2 ที่ถูกดูดซับไว้โดยผ่านสภาวะทรานซิชัน (Transition stat, TS) โดยมีสมบัติทางโครงสร้างดังรูปที่ 6C และตาราง 5 ซึ่งอะตอมออกซิเจนบนโลหะคลัสเตอร์จะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนของ CO ซึ่งจะต้องใช้พลังงานกระตุ้นเท่ากับ 9.2 kcal/mol โดยโครงสร้างนี้มีความยาวพันธะ C- O_{ad} เป็น 1.920 อังสตรอมและพันธะระหว่าง O_{ad} -Pd จะยืดออกเป็น 1.943 และ 2.135 อังสตรอม ตามลำดับแล้วในท้ายที่สุดก็จะเกิดเป็นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่ถูกดูดซับอยู่บน $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ คลัสเตอร์ ดังแสดงในรูป 6D โดยมีระยะห่างระหว่าง Pd กับ CO_2 เท่ากับ 2.187 อังสตรอม และคำนวณพลังงานการดูดซับของโมเลกุล CO_2 บน $\text{Pd}_4\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ ได้เป็น -41.4 kcal/mol หรือเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นจะเป็น -67.3 kcal/mol ดังแสดงในรูปที่ 7 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของพลังงานในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO กับขั้นตอนย่อยต่างๆที่เกี่ยวข้อง



รูปที่ 6. โครงสร้างของสารประกอบของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตาราง 5. สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO บนตัวเร่ง Pd₄-C₉₉H₂₀ เปรียบเทียบกับตัวเร่ง Pd₄ คลัสเตอร์ (แสดงผลในวงเล็บ)

	O-Pd ₄ -C ₉₉ H ₂₀ + CO รูปที่ 6A	CO-O-Pd ₄ -C ₉₉ H ₂₀ รูปที่ 6B	TS รูปที่ 6C	CO ₂ -Pd ₄ -C ₉₉ H ₂₀ รูปที่ 6D
r(C-O), Å	1.138	1.142 (1.144)	1.150 (1.154)	1.186
r(C-Pd), Å	-	1.196 (1.956)	1.993 (1.954)	2.187
r(C-O _{ad}), Å	-	2.960 (3.040)	1.920 (1.844)	1.209
r(O _{ad} -Pd), Å	1.867, 2.006 (1.889 × 2)	1.937, 1.999 (1.896, 1.947)	1.943, 2.135 (1.980, 2.022)	-
a(Pd-C-O), Å	-	176 (176)	178 (172)	90
E _{ad} , kcal/mol	-	-19.0 (-20.0)	-9.8 (-3.8)	-67.3



รูปที่ 7. แสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO บนตัวเร่ง Pd₄-C₉₉H₂₀

ดังนั้นจากการคำนวณจะเห็นว่าตัวเร่ง Pd₄-C₉₉H₂₀ สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO ไปเป็น CO₂ ได้ดีโดยมีโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ช่วยในการเกิดเป็นสารมัธยันต์และเปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล CO₂ ได้ง่ายและเป็นกระบวนการคายพลังงานจำนวน 25.9 kcal/mol

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการดูดซับโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ขนาด 2-5 อะตอม (Pd_n , $n=2-5$) บนผิวท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว (SWNTs) ด้วยระเบียบวิธีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G (d) โดยใช้แบบจำลองทางควอนตัมขนาด $C_{99}H_{20}$ แทนท่อคาร์บอนขนาดนาโนแบบผนังเดี่ยว พบว่ารูปทรงโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ เมื่อเกาะติดบนผิวของท่อคาร์บอนจะมีรูปร่างเหมือนเดิมไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวภายในโลหะคลัสเตอร์ระหว่างอะตอมแพลเลเดียมมีความแข็งแรงมากกว่าแรงระหว่างอะตอมแพลเลเดียมกับอะตอมคาร์บอนของท่อนาโน และจากการศึกษาการดูดซับโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ขนาด 2-5 อะตอมและบนสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ พบว่าโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกดูดซับบนสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ ได้ดีกว่าบนโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ (Pd_n) แสดงให้เห็นว่าท่อคาร์บอนขนาดนาโนจะช่วยทำให้ดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดียิ่งขึ้นกว่าเดิม รวมถึงการศึกษากัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบ $Pd_4-C_{99}H_{20}$ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่าตัวเร่ง $Pd_4-C_{99}H_{20}$ นี้สามารถลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้ได้ 7 kcal/mol เมื่อเทียบกับตัวเร่งโลหะแพลเลเดียมคลัสเตอร์ (Pd_n) และปฏิกิริยานี้เป็นกระบวนการคายพลังงาน ได้ 25.9 kcal/mol จากผลการศึกษาที่ได้ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการพัฒนาตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพนั้นสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์โลหะแพลเลเดียมขนาดนาโนให้เกาะติดบนผิวข้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนซึ่งจะช่วยในการดูดซับโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เกิดได้ดีขึ้นและจะช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดเป็นโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ง่ายขึ้นกว่าเดิม

เอกสารอ้างอิง (References)

1. M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, *Carbon* **2006**, *44*, 1621-1624;
<http://www.cemes.fr/fichpdf/GuestEditorial.pdf>
2. S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
3. Z.R. Tang, *Physica B* **2010**, *405*, 770-773.
4. Y. Sun, H. Wang, and M. Xia . *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1250-1259.
5. X. Chen, Y. Hou, H. Wang, Y. Cao, and J. He. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8172–8176.
6. L. Qu and L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10806-10807.
7. L. Qu, L. Dai, and E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5523-5532.
8. T.M. Day, P.R. Unwin and J.V. Macpherson, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 51-57.
9. D.R. Kauffman and A. Star, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1863-1868.
10. B. Yoon, H.-B. Pan, C.M. Wai, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1520-1525.
11. B.Xue, X. Shao, W. Cai, *J. Chem. Theo. Comput.* **2009**, *5*, 1554-1559.
12. W. An, C.H. Turner, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7069-7078.
13. M.G. Willinger, G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, E. Rauwel, T. Herntrich, N. Pinna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3615-3622.
14. P. Tolmascov, A. Gazsi, F. Solymosi, *Appl. Catal. A* **2009**, *362*, 58-61.
15. Y. Taketsugu, T. Noro, T. Taketsugu, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 139-143.
16. M. Wasniowska, P.A. Ignatiev, V.S. Stepanyuk, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 165411(1-5).
17. N. Park, D. Sung, S. Lim, S. Moon, S. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 073105-073107.
18. J.A. Sullivan, K.A. Flanagan, H. Hain, *Catal. Today* **2008**, *139*, 154-160.
19. A. Felten, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, W. Drube, R.L. Johnson, D. Liang, M. Hecq, G. Van Tendeloo, C. Bittencourt, *Micron* **2009**, *40*, 74-79.
20. F. Hua, G. Cui, Z. Wei, P. K. Shen, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1303–1306.
21. A.M. Ruiz, G. A. Nuñez, *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1492–1496.
22. P. C. Ma, B. Z. Tang, J.-K. Kim, *Carbon* **2008**, *46*, 1497-1505.
23. J.M. Pingarrón, P. Y.-Sedeño, A. G.-Cortés, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5848–5866.
24. R.B. Rakhi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3190-3194.
25. M.M. Rabbani, C.H. Ko, J.S. Bae, J.H. Yeum, I.S. Kim, W. Oh, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng.* **2009**, *336*, 183-186.

26. J.X. Zhao, Y.H. Ding, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *110*, 411–416.
27. Q. Dong, X.M. Li, W. Q. Tian, X.R. Huang, C.C. Sun, *J. Mol. Struc.: THEOCHEM* **2010**, *948* 83-92.
28. Y. Feng, P. Lv, X. Zhang, Y. Li, W. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 083101(1-3).
29. P. Khongpracha, M. Probst and J. Limtrakul, *Eur. Phys. J. D* **2008**, *48*, 211-219.
30. C. Warakulwit, S. Bamrungsap, P. Luksirikul; P. Khongpracha, J. Limtrakul, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 823-828.
31. S. Namuangruk, P. Khongpracha, Y. Tantirungrotechai, J. Limtrakul, *J. Mol. Graph. Model.* **2007**, *26*, 179-186.
32. X. Lu, F. Tian, and Q. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8388-8391.
33. X. Lu, L. Zhang, X. Xu, N. Wang, and Q. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2136-2139.
34. N. Peng, Q. Zhang, C.L. Chow, O.K. Tan, N. Marzari, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1626-1632.
35. N.W. Maxakato, K.I. Ozoemena, C.J. Arendsed, *Electroanalysis* **2010**, *22*, 519-529.
- 36 A. Goldoni¹, L. Petaccia¹, S. Lizzit¹, R. Larciprete, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 013001(1-8).
37. C.S. Yeung, L.V. Liu, Y.A. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 7401-7411.

OUTPUT ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. นำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ 1 เรื่อง
 - เรื่อง Theoretical Study of the Deposition of Pd_n ($n=2-5$) Clusters on the Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs)
 - งานการประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่พบเมธีวิจัย สกว. ระหว่างวันที่ 10 - 12 ตุลาคม 2555 ณ โรงแรม สอติเคย์อินน์ รีสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี
2. อยู่ในขั้นตอนการเตรียม manuscript เพื่อตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ จำนวน 1 เรื่อง
 - Title: Study of CO Oxidation on Pd_4 Deposited on the Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs): A Density Functional Study
 - คาดว่าจะตีพิมพ์ใน Journal of Physical Chemistry C ในปี พ.ศ. 2562

ภาคผนวก

Theoretical Study of Pd_n (n=2-5) Clusters Deposited on the Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs)

Inntam, C.^{1*}, Limtrakul, J.²

¹Chemistry Department, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, Thailand

²Chemistry Department and Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, and Center for Advanced Studies in Nanotechnology and Its Applications in Chemical, Food and Agricultural Industries, Kasetsart University, Bangkok, Thailand

*E-mail: inntam@gmail.com



ABSTRACT

We have studied the adsorption of Pd_n (n=2-5) clusters on the single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by means of the B3LYP/6-31G (d,p) hybrid density functional method. The quantum cluster model of C₁₀₀H₂₀ has been employed for representing the single-walled carbon nanotubes (SWNTs). Our results showed that the Pd_n clusters remain the same geometry as found in gas phase. These results imply that the interaction between metal-metal of the Pd_n clusters is stronger than the interaction of the metal-SWNTs. This also leads to the reduction of the adsorption energies per atom of palladium clusters on the sidewall of SWNTs with increasing the size of clusters. Finally, the reactivity of the Pd_n-SWNTs has been investigated by exploring the interaction of their complexes and CO molecule.

INTRODUCTION

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have attracted a great deal of interest due to their unique structural, electrical and mechanical properties. They have been the focus of many recent studies on sensor materials, optics, catalysts and nano-electronic devices. The electronic properties of the SWNTs depend on the structure and chirality of the nanotubes, resulting in a semiconducting or metallic nature. However, these properties can be modified by metal-doping or functionalization of the nanotubes. Recently, various transition metal atoms have been doped and decorated on the sidewall of SWNTs to investigate the reactivity and the characteristic of such complexes as well as to developing novel techniques for the decoration of SWNTs with metal nanoparticles. These are of particular interest as the metal atom and metal nanoparticles-decorated SWNTs exhibit high sensitivity, being able to detect the presence of gases at concentrations below the order of parts per million, and high reactivity materials. For example, Rh-decorated SWNTs were found to bind strongly with NO₂ molecule at low temperature (200K). After some modifications, this material can be considered as CNT-based sensor for detecting NO₂ at room temperature.

METHOD OF CALCULATIONS

All calculations were performed based on the density functional theory (DFT), employing the Becke's three-parameter hybrid exchange functional combined with the Lee, Yang and Parr correlation functional (B3LYP) method implemented in a Gaussian 03 program. The basis sets used in the calculation were 6-31G(d,p) for C, capped H and Cu atoms. A quantum cluster model consisting of 100 carbon atoms of the nanotubes with H atoms capped at the ends of the fragment were applied to represent the SWNTs structure, resulting in a C₁₀₀H₂₀ cluster model.

REFERENCES

1. N.W. Maxakato, K.I. Ozoemena, C.J. Arendsed, *Electroanalysis* **2010**, 22, 519-529.
2. A. Goldoni¹, L. Petaccia¹, S. Lizzit¹, R. Laricprete, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 013001(1-8).
3. C.S. Yeung, L.V. Liu, Y.A. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 7401-7411.
4. N. Peng, Q. Zhang, C.L. Chow, O.K. Tan, N. Marzari, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1626-1632.

RESULTS

The adsorption of CO molecule on the Pd_n cluster have been investigated. The calculated adsorption energies per Pd atom (E_{ad}) are shown in Table 1-3. We found that the adsorption energies of metal atom decrease as increasing of cluster size. This is due to the strong interaction between metal-metal of the cluster. This interaction strongly depends on the metal-CO distance as well as the number of metal atoms involving the bonding.

Table 1. The structural and energetic properties of CO-Pd₃ complexes.

	E_{ad} (kcal/mol)	$r(C-O)$, Å	$r(C-Pd)$, Å	$r(Pd-Pd)$, Å
Mode A	-41.01	1.188	2.023	2.023, 2.026, 2.023
Mode B	-31.52	1.150	1.865	2.611, 2.638, 2.648

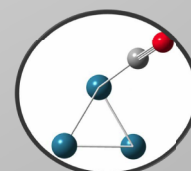
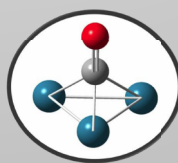


Table 2. The structural and energetic properties of CO-Pd₄ complexes.

	E_{ad} (kcal/mol)	$r(C-O)$, Å	$r(C-Pd)$, Å	$r(Pd-Pd)$, Å
Mode A	-37.21	1.181	1.923, 1.924	2.722x4
Mode B	-33.48	1.149	1.895	2.610, 2.678, 2.854
Mode C	-40.02	1.197	2.026, 2.003, 2.005	2.735x3, 2.843x3

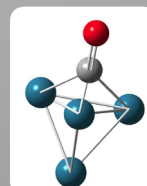
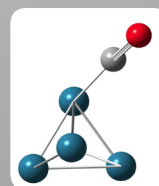
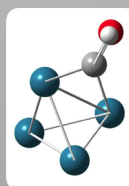
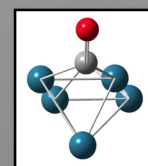
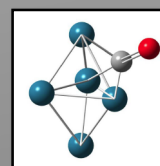


Table 3. The structural and energetic properties of CO-Pd₅ complexes.

	E_{ad} (kcal/mol)	$r(C-O)$, Å	$r(C-Pd)$, Å	$r(Pd-Pd)$, Å
Mode A	-38.74	1.197	1.994, 1.994, 2.026	2.820, 2.728x2, 2.840x2
Mode B	-37.00	1.204	2.137, 2.138, 2.140, 2.143	2.803x4



ACKNOWLEDGEMENTS

- ✓ Thailand Research Fund
- ✓ The Commission on Higher Education
- ✓ Ubon Ratchathani University