บทคัดย่อ

อิทธิพลจากวัสดุรองรับตลอดจนขนาดและรูปร่างของอนุภาคโลหะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะแทรนซิชั่นต่างๆ วัสดุรองรับที่เหมาะสมเพื่อที่สามารถทำให้โลหะต่างๆเหล่านี้มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพจำเป็นต้องมีคุณสมบัติเหล่านี้อาทิเช่นพื้นที่ผิวสูง สามารถจำกับโลหะต่างๆเหล่านี้ได้แข็งแรง ตลอดจนทำให้เกิดบริเวณที่เหมาะสมและจำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยาที่สนใจ หนึ่งในวัสดุที่ถือว่าเป็นวัสดุแห่งอนาคตที่ถูกพิจารณามาใช้ในงานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาคือ กราฟีน จากผลการทดลองในโครงการนี้แสดงให้เห็นว่า เมื่อนำโลหะมาฝังลงบนผิวของกราฟีนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับโลหะที่ปราศจากวัสดุรองรับ สิ่งที่ทำให้กราฟีนสามารถเพิ่มความสามารถการเร่งปฏิกิริยาของโลหะต่างๆเหล่านี้มีสาเหตุมาจาก (i) ช่วยเพิ่มการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างสารตั้งต้นกับโลหะที่เป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา (ii) ทำให้เกิดจะที่จำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากสารเติมแต่งหรือตำแหน่งบกพร่องต่างๆที่อยู่บนผิวกราฟีน (iii) อันเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับกราฟีนผ่าน d- π interaction ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและสมบัติทางไฟฟ้าของโลหะนั้นๆ เปลี่ยนไป (iv) การแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างกราฟีนกับโลหะในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆบนโลหะนั้นๆ

ในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้กราฟีนเป็นวัสดุรองรับโลหะชนิดต่างๆเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่สนใจในโครงการนี้ได้แก่การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของมีเทนไปเป็นเมธานอลด้วยก๊าซไนตรัสออกไซด์ การเร่งปฏิกิริยารีดักชั่นของก๊าซคาร์บอนไดแกไซด์ไปเป็นกรดฟอร์มิก รวมทั้งการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เอทิลีนออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชั่นของเอทิลีนโดยมีก๊าซออกซิเจนเป็นสารออกซิแดนซ์ จากผลการทดลองพบว่าปราศจากกราฟีนโลหะต่างๆเหล่านี้เฉื่อยต่อการเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนชนิดของโลหะยังเป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยในการปรับเปลี่ยนตลอดจนเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมและจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญสำหรับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่มีพื้นฐานมาจากกราฟีนเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆต่อไป

Abstract

The catalytic activity of metal atoms (or metal nanoparticles) is strongly dependent on it size the nature of the support. The necessary requirements of supports include a large surface area, strong metal-support interaction and the presence of active sites that specifically participate in the reaction mechanism. Among materials, graphene has provided new opportunities for the development of supported metals as catalysts. From results of this project, it was found that when the metal is doped into the graphene, the catalytic activity of the supported metals can be drastically enhanced as compared with the unsupported metal. Graphene may cooperate with the catalytic cycle involving metals in at least four distinctive ways: (i) by strong adsorption of the substrates and reagents near the metal active centers, (II) by making specific catalytic sites available on the graphene nanosheet due to defects, or the presence of dopants, (iii) via d–**π** metal support interaction, which influences the electron density of the metal, (iv) promoting substrate reactivity by giving or withdrawing the electron density from the graphene.

Nanocluster Au_4 supported on three atomic-TM-decorated graphenes (TM= Au, Pd, and Pt atom) is chosen as a model catalyst, and the chemical reaction of partial oxidation of methane by N_2O as an oxidant is used to probe the catalytic activity of Au_4 nanocluster. Without support, the Au_4 nanocluster is catalytically inactive. When the Au_4 nanocluster is deposited on the substrate, the catalytic activity of the supported Au_4 nanocluster is greatly changed and strongly depended on the type of metal on the graphene surface. Furthermore, the mechanism for formic acid synthesis by hydrogenation of CO_2 on a single-atom Cu1/graphene catalyst and the mechanism for ethylene oxide synthesis by epoxidation of ethylene with O_2 as an oxidant a single-atom Ti1/graphene catalyst were investigated by density-functional theory calculations. Compared with the energy barrier of these rate-determining steps, the active performance of the supported metals is superior to the isolated corresponding metal atoms because of the graphene support. These studies suggest a new class of graphene-based catalysts and pave the way for future applications of graphene in solid-state catalysis.