

อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่รองรับบนวัสดุคาร์บอน

Palladium Nanoparticles Supported on Carbon Materials

สกุลสุข อุ๋นอรุณทัย* และ ศุภชัย ศรีสันติธรรม

Sakulsuk Unarunotai* and Suppachai Srisantitham

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University

Received : 15 February 2018

Accepted : 24 April 2018

Published online : 1 May 2018

บทคัดย่อ

ปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์อย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากปฏิกิริยา ทำให้สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ นอกจากนี้ยังเป็นทางเลือกการปล่อยของเสียที่เป็นโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อม ปฏิกิริยาที่มีแพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและอุตสาหกรรม บทความนี้นำเสนอวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนวัสดุคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ กราฟีนออกไซด์ กราฟีนออกไซด์ที่เติมหมู่ฟังก์ชัน คาร์บอนกัมมันต์ และนาโนไดมอนด์ โดยมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา การเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ และความสามารถในการใช้ซ้ำ นอกจากนี้ ยังอธิบายบทบาทสำคัญของโครงสร้างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีต่อการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์

คำสำคัญ : อนุภาคนาโนแพลเลเดียม, วัสดุคาร์บอน, กราฟีน, นาโนไดมอนด์, การเร่งปฏิกิริยา

Abstract

Nowadays, heterogeneous catalysts are widely used as they can be conveniently separated from reaction mixtures, making such catalysts reusable. Also, using heterogeneous catalysts help decrease the amount of heavy metals released into the environment. Palladium-catalyzed reactions have proved to be of high importance in both laboratory and industry. Strategies on preparing palladium nanoparticles on various carbon materials, including reduced graphene oxide, graphene oxide, functionalized graphene oxide, activated carbon and nanodiamond, with aims to improve catalytic activity, selectivity and reusability, are introduced in this article. Moreover, an important role of the structure of reduced graphene oxide itself towards product selectivity is discussed.

Keywords : palladium nanoparticles, carbon materials, graphene, nanodiamond, catalysis

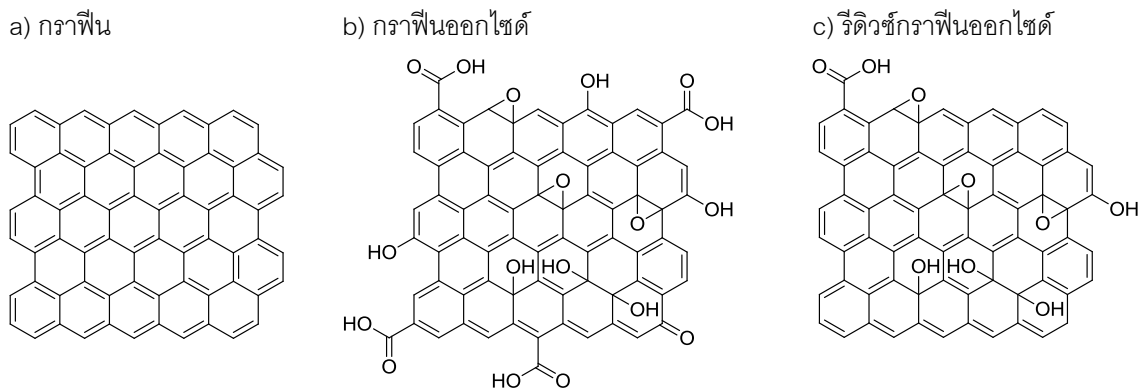
*Corresponding author. E-mail : sakulsuk.u@chula.ac.th

บทนำ

แพลเลเดียม (palladium, Pd) คือ โลหะมีตระกูลชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาเป็นเวลาหลายทศวรรษ โดยแพลเลเดียมสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลายชนิดทั้งในกระบวนการอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการวิจัย เช่น ใช้ในการสังเคราะห์ยานาพรอกเซน (naproxen) ซึ่งเป็นยาแก้ปวดชนิดหนึ่ง และบอสคาลิด (boscalid) ซึ่งเป็นสารกำจัดเชื้อรา แพลเลเดียมอยู่ใกล้ตัวทุกคนโดยเป็นส่วนประกอบหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic converter) ในรถยนต์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ที่เป็นมลพิษให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจน ตามลำดับ นอกจากนี้ แพลเลเดียมยังเป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาลินด์ลาร์ (Lindlar catalyst) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เพื่อเปลี่ยนสารประกอบแอลคีนให้เป็นแอลคีน (Lindlar, 1952) แพลเลเดียมยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคู่ควบแบบไขว้ (cross coupling reaction) ชนิดต่าง ๆ ซึ่งมีความสำคัญมากแก่นักเคมีและเภสัชกร ได้แก่ ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ (Suzuki-Miyaura reaction) ปฏิกิริยามิซอโรกิ-เฮก (Mizoroki-Heck reaction) และปฏิกิริยามิกิตะ-โคซูกิ-สตีลลี (Miyatake-Kosugi-Stille reaction) เป็นต้น (Seechurn *et al.*, 2012) ด้วยเหตุนี้ จึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งพัฒนาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของแพลเลเดียม รวมถึงการพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขั้นตอนที่ง่ายและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปแล้ว การใช้แพลเลเดียมในการเร่งปฏิกิริยาจะไม่ใช้แพลเลเดียมในรูปก้อนโลหะ หากแต่ใช้ในรูปของสารเชิงซ้อนกับลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ และในรูปของอนุภาคนาโนขนาดเล็กที่ดูดซับอยู่บนผิวของวัสดุรองรับชนิดต่าง ๆ สำหรับการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysis) และการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysis) ตามลำดับ เนื่องจากแพลเลเดียมเป็นโลหะที่มีราคาสูงมากโดยมีราคากว่า 1000 ดอลลาร์สหรัฐต่อออนซ์ (Financial Times, 2017) และการทำให้แพลเลเดียมอยู่ในรูปของอนุภาคนาโนขนาดเล็กเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารตั้งต้นทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น อย่างไรก็ตาม แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ (selectivity) ที่เหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ แต่ก็มีประเด็นที่จะต้องพิจารณาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทดังกล่าว คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ โดยเฉพาะการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีประสิทธิภาพดีพอ ทำให้มีการปนเปื้อนของโลหะในยา (Welch *et al.*, 2005) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ซึ่งสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าและยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ได้รับความนิยมเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ โดยในช่วงเริ่มต้นได้มีการพัฒนาแพลเลเดียมบนคาร์บอน (palladium on carbon, Pd/C) ซึ่งมีลักษณะเป็นผงเพื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเคมี ในเวลาต่อมาได้มีการลดขนาดของอนุภาคแพลเลเดียมให้อยู่ในระดับนาโนเมตรเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและมีการใช้วัสดุรองรับที่หลากหลายขึ้น อาทิ ออกไซด์ของโลหะ (Okitsu *et al.*, 2000), ซิลิกอนไดออกไซด์ (Dominguez-Quintero *et al.*, 2003), วัสดุชีวภาพ (Li *et al.*, 2017) ฯลฯ แต่ในบทความนี้จะมุ่งเน้นไปที่วัสดุคาร์บอนประเภทต่าง ๆ ซึ่งมีการนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับอย่างกว้างขวางเนื่องจากคาร์บอนเป็นธาตุที่สามารถสร้างพันธะกับคาร์บอนและธาตุอื่น ๆ ได้อย่างหลากหลาย ทำให้สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติของวัสดุได้ตามต้องการ เช่น ความสามารถในการกระจายตัวในน้ำ พื้นที่ผิว ความสามารถในการนำไฟฟ้า ความแข็งแรงเชิงกล และอันตรกิริยากับอนุภาคนาโนแพลเลเดียม เป็นต้น

กราฟีน

กราฟีน (graphene) คือ อัลตรูป (allotrope) หนึ่งของธาตุคาร์บอนโดยที่แต่ละอะตอมคาร์บอนซึ่งมีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 จัดเรียงตัวแบบหกเหลี่ยม (hexagonal) โดยอาจพิจารณาว่ากราฟีน คือแต่ละชั้นของกราฟไฟต์ (graphite) กราฟีนได้รับความสนใจจากนักวิจัยอย่างกว้างขวางเนื่องจากกราฟีนมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ (Geim & Novoselov, 2007) นอกจากนี้ การที่กราฟีนมีลักษณะเป็นแผ่นที่มีความหนาเพียง 1 ชั้นอะตอมทำให้กราฟีนเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวมาก จึงเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับ อย่างไรก็ตาม แม้ว่าการผลิตกราฟีนด้วยวิธีการลอกออกโดยใช้เทปกาวย (mechanical exfoliation หรือ Scotch tape method) จะให้แผ่นกราฟีนที่มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์แบบ (Novoselov *et al.*, 2004) แต่วิธีดังกล่าวไม่สามารถใช้ในการผลิตแผ่นกราฟีนปริมาณมาก จึงไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้จริง ดังนั้นในงานวิจัยด้านการเร่งปฏิกิริยาจึงนิยมใช้อนุพันธ์ของกราฟีน ได้แก่ กราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO) และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide, rGO) มากกว่า โดยภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างกราฟีน, กราฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Dreyer *et al.*, 2010)



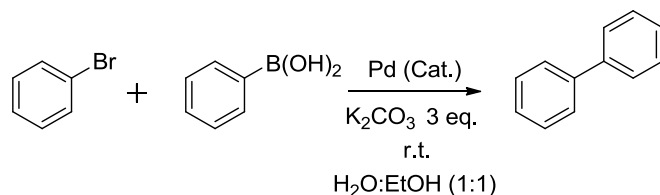
ภาพที่ 1 โครงสร้างของ (a) กราฟีน (b) กราฟีนออกไซด์ และ (c) รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Dreyer *et al.*, 2010)

กราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

กราฟีนออกไซด์เป็นวัสดุที่สามารถเตรียมได้โดยการนำผงกราฟไฟต์ไปทำปฏิกิริยากับกรดเข้มข้น เช่น กรดซัลฟิวริก และตัวออกซิไดซ์ที่แรง เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ทำให้มีการเติมหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ ไฮดรอกซิล อีพอกไซด์ และคาร์บอกซิล บนแผ่นกราฟีน ทำให้กราฟีนออกไซด์สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี และเมื่อนำกราฟีนออกไซด์ไปทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ เช่น ไฮดราซีนไฮเดรต หรือ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ จะได้วัสดุที่เรียกว่า รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ โดยการออกซิไดซ์และรีดิวซ์ผงกราฟไฟต์นี้เป็นวิธีที่สามารถผลิตกราฟีนได้ในปริมาณมาก อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการรีดิวซ์แผ่นกราฟีนออกไซด์เกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ดังนั้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จึงมีสมบัติที่แตกต่างจากกราฟีนที่เตรียมด้วยวิธีการลอกออกโดยใช้เทปกาวย (Dreyer *et al.*, 2010)

ในปี ค.ศ. 2011 Siamaki และคณะได้แสดงการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่รองรับบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Pd/rGO) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาควบแบบไขว้ (Siamaki *et al.*, 2011) โดยผสมสารละลาย GO เข้ากับสารละลาย $Pd(NO_3)_2$ จากนั้นเติมไฮดราซีนไฮเดรตซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์และให้ความร้อนด้วยเตาไมโครเวฟ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่รองรับบนกราฟีนออกไซด์ (Pd/GO) โดยใช้วิธีการเช่นเดียวกันกับข้างต้นแต่ไม่ใช้ตัวรีดิวซ์ ผลจาก

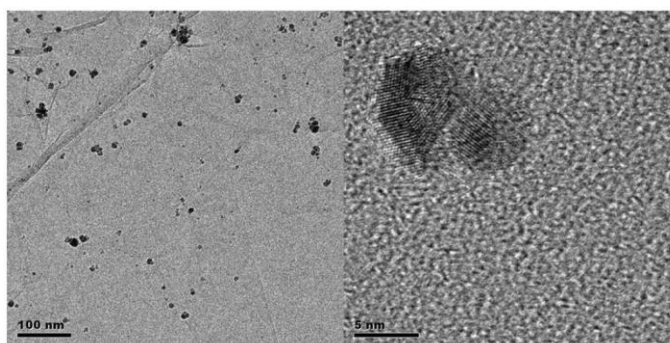
การวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินดักทีฟพลาสมา-ออปติคัลอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ (ICP-OES) พบว่า Pd/rGO และ Pd/GO มีปริมาณแพลเลเดียมเท่ากับ 7.9 และ 6.4% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบิวรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีขนาดโดยเฉลี่ยเล็กกว่าอนุภาคบนกราฟีนออกไซด์ ได้แก่ 8 และ 14 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าบนกราฟีนออกไซด์เป็นผลจากการรวมตัวกันของแพลเลเดียมอันเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างไอออน Pd^{2+} และออกซิเจนอะตอมในหมู่ฟังก์ชันบน GO ประกอบกับการที่ระบบไม่มีตัวรีดิวซ์ ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะสามารถเร่งปฏิกิริยาซุกุจิ-มียาคุระได้ (**แผนภาพที่ 1**) แต่ Pd/rGO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า Pd/GO เล็กน้อย และสูงกว่า Pd/C ที่มีขายในท้องตลาดมาก เนื่องจากการให้ความร้อนด้วยเตาไมโครเวฟสามารถเพิ่มอุณหภูมิได้อย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดกระบวนการเกิดนิวเคลียส (nucleation process) อย่างรวดเร็ว ดังนั้นจึงได้อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเล็กและมีขนาดใกล้เคียงกันบนแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO สามารถใช้ซ้ำได้ถึง 8 ครั้ง ในขณะที่ Pd/GO ใช้ซ้ำได้ 5 ครั้ง ก่อนที่ประสิทธิภาพของตัวเร่งทั้งสองชนิดจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม การรวมตัวกันนี้สามารถอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์ออสวอลด์รีเพนนิ่ง (Ostwald ripening) เนื่องจากอนุภาคขนาดใหญ่เสถียรกว่าอนุภาคขนาดเล็กในทางอุณหพลศาสตร์ (Narayanan & El-Sayed, 2003)



แผนภาพที่ 1 ปฏิกิริยาซุกุจิ-มียาคุระที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO และ Pd/GO

(Siamaki *et al.*, 2011)

นอกจากนี้ ยังมีรายงานการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่รองรับบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Pd/rGO) โดยใช้วิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกันออกไป โดยในงานนี้ใช้ H_2PdCl_4 เป็นแหล่งให้แพลเลเดียม ใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ และใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นสารเติมแต่งเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของแพลเลเดียม (Biying *et al.*, 2014) ทำให้ได้อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเฉลี่ย 4.9 นาโนเมตร ดังแสดงใน**ภาพที่ 2** และมีปริมาณแพลเลเดียมเท่ากับ 4.6% โดยน้ำหนัก และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาควบแบบไซวซึ่งมีการค้นด้วยหมู่คาร์บอนิล (carbonylative cross-coupling reaction)

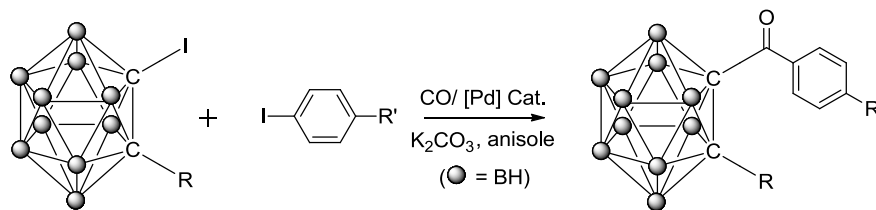


ภาพที่ 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO ที่เตรียมได้

(Biying *et al.*, 2014) (รูปภาพนี้ได้รับอนุญาตจากสำนักพิมพ์ Royal Society of Chemistry

แล้วผ่านระบบ RightsLink®)

ระหว่างคาร์โบรานิไลไอโอไดด์ (carboranyl iodide) และกรดเอซิลโบโรนิก (arylborononic acid) ดังแสดงใน**แผนภาพที่ 2** พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพดีกว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่รองรับบนซิลิกาและอลูมินา และ Pd/rGO สามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้ง

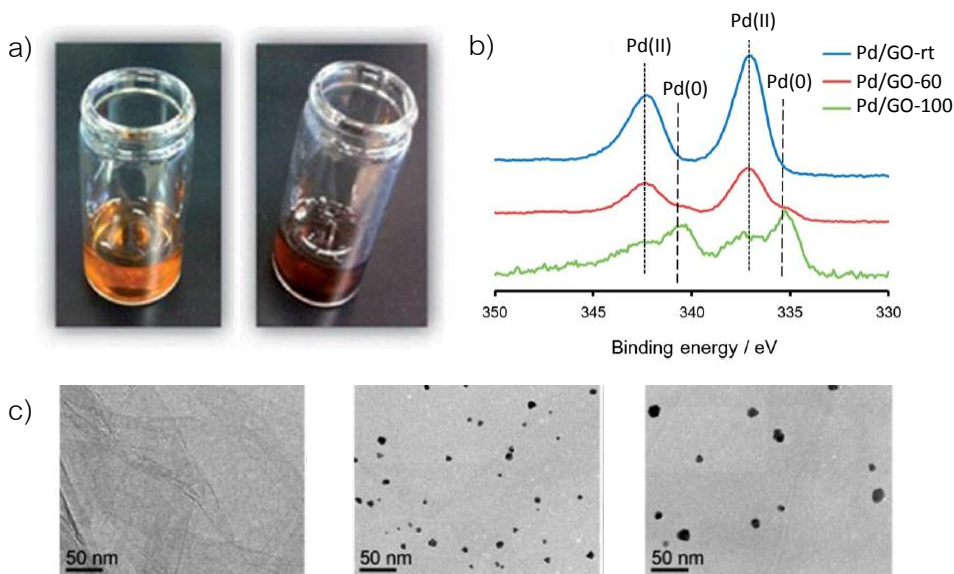


แผนภาพที่ 2 ปฏิกิริยาควบแบบไขว้ซึ่งมีการค้นด้วยหมู่คาร์บอนิลที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO โดย R = H, Me, Ph และ R' = H, OMe, F (Biyang *et al.*, 2014)

อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่ได้รับความสะดวกเป็นอย่างมากซึ่งใช้ Pd/rGO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้าของแอลกอฮอล์ (electrocatalytic oxidation of alcohol) โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้ของเหลวโดยตรง (direct liquid fuel cell, DLFC) ซึ่งนิยมใช้เมทานอลหรือเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยในปี ค.ศ. 2011 Singh และ Awasthi ทำการตรึง Pd/rGO ลงบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (glassy carbon electrode) และนำไปศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลและเอทานอลในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Singh & Awasthi, 2011) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และศึกษาเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้ท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) เป็นวัสดุรองรับอนุภาคนาโนแพลเลเดียม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วย Pd/rGO มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วย Pd/MWCNT ที่ภาวะการทดลองเดียวกัน เนื่องจาก Pd/rGO มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวเชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical active surface area, EASA) สูงกว่า Pd/MWCNT ถึง 14%

การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับจำเป็นต้องใช้ปฏิกิริยารีดักชันเพื่อเปลี่ยน Pd(II) ให้เป็น Pd(0) ซึ่งมีศักยภาพและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย ด้วยเหตุนี้ จะเห็นได้ว่างานวิจัยส่วนมากมีรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เป็นวัสดุรองรับ ซึ่งวัสดุรองรับชนิดนี้มีข้อเสีย คือ กระจายตัวในน้ำได้ไม่ดีเนื่องจากการสูญเสียหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจำนวนมากจากการรีดักชัน อย่างไรก็ตาม มีรายงานการใช้เอทานอล (EtOH) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนแอกว่า (Yamamoto *et al.*, 2014) โดยผู้วิจัยสามารถรีดิวซ์ Pd(OAc)₂ ได้ในขณะที่กราฟีนออกไซด์ยังคงสมบัติการกระจายตัวในน้ำดังแสดงใน**ภาพที่ 3a** ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) พิสูจน์ให้ทราบว่าอนุภาคนาโนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อสถานะออกซิเดชันของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม โดยที่อนุภาคนาโน (Pd/GO-rt) ไม่เกิดกระบวนการรีดักชันเนื่องจากพบสัญญาณ Pd 3d_{5/2} และ Pd 3d_{3/2} ที่ 337 และ 342.3 eV ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับ Pd(II) เท่านั้น ในขณะที่อนุภาคนาโน 60 °C (Pd/GO-60) เกิดกระบวนการรีดักชันเล็กน้อย และที่อนุภาคนาโน 100 °C (Pd/GO-100) เกิดกระบวนการรีดักชันประมาณ 50% เนื่องจากเห็นสัญญาณ Pd 3d_{5/2} และ Pd 3d_{3/2} ใหม่ที่ 335.3 และ 340.5 eV ซึ่งสอดคล้องกับ Pd(0) ดังแสดงใน**ภาพที่ 3b** นอกจากนี้ ภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นว่าที่อนุภาคนาโนไม่มีอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเกิดขึ้น ในขณะที่ที่อนุภาคนาโน 60 และ 100 °C เกิดอนุภาคนาโนที่มีขนาด 7.7±2.8 และ 13.5±2.8 นาโนเมตร ตามลำดับ (**ภาพที่ 3c**) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไปใช้เร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอุระ

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 60 °C ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยพบว่าเมื่อแพลเลเดียมถูกชะละลายออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา (Pd leaching) เพียง 0.10 ppm หลังจากที่ใช้เร่งปฏิกิริยา ผู้วิจัยให้เหตุผลว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 100 °C ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณ Pd(0) มากกว่าการเตรียมที่ 60 °C แต่ก็ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าเกือบเท่าตัว ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาลดลง

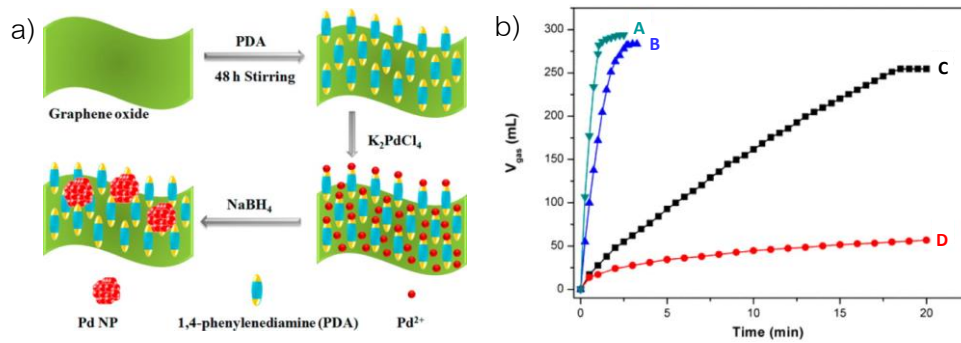


ภาพที่ 3 (a) ภาพถ่ายของสารละลาย GO (ซ้าย) และสารละลาย Pd/GO-60 ในน้ำ (ขวา) (b) XPS สเปกตรัมซึ่งแสดงสัญญาณของ Pd 3d_{5/2} และ Pd 3d_{3/2} และ (c) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของ Pd/GO-rt (ซ้าย), Pd/GO-60 (กลาง) และ Pd/GO-100 (ขวา) (Yamamoto *et al.*, 2014) (รูปภาพนี้ได้รับอนุญาตจากสำนักพิมพ์ Royal Society of Chemistry แล้วผ่านระบบ RightsLink[®])

กราฟีนออกไซด์ที่เติมหมู่ฟังก์ชัน

ถึงแม้ว่างานวิจัยข้างต้นจะแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมสามารถเกาะพื้นผิวของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และกราฟีนออกไซด์ได้ดี แต่ก็มียานวิจัยอีกหลายงานที่ทำการปรับหมู่ฟังก์ชันของกราฟีนออกไซด์เพื่อทำให้อันตรกิริยาระหว่างแพลเลเดียม และแผ่นกราฟีนออกไซด์แข็งแรงยิ่งขึ้น เช่น การปรับหมู่ฟังก์ชันของกราฟีนออกไซด์ด้วย 1,4-ฟีนีลีนไดเอมีน (1,4-phenylenediamine, PDA) ซึ่งผู้วิจัยเรียกสารที่ได้ว่า PDA-GO จากนั้นจึงตรึงไอออน Pd²⁺ ด้วยการเติมสารละลาย K₂PdCl₄ ลงไปในสารละลาย PDA-GO ตามด้วยการเติมโซเดียมโบโรไฮไดรด์เพื่อทำปฏิกิริยารีดักชันได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/PDA-rGO ดังแสดงในภาพที่ 4a (Song *et al.*, 2015) ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของกรดฟอร์มิก (formic acid, FA) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากสามารถใช้กรดฟอร์มิกเป็นแหล่งเก็บไฮโดรเจน (hydrogen storage) สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ผู้วิจัยพิสูจน์ยืนยันโครงสร้างของ PDA-GO และ Pd/PDA-rGO ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) XPS และ TEM โดยภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมกระจายตัวบนแผ่น PDA-rGO อย่างสม่ำเสมอและมีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเท่ากับ 1.5 นาโนเมตร ในขณะที่อนุภาคนาโนแพลเลเดียมบน rGO ที่ไม่ได้ปรับหมู่ฟังก์ชันมีขนาดเฉลี่ยสูงถึง 10 นาโนเมตร ผู้วิจัยให้เหตุผลว่าการดัดแปรผิว GO ด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่น เช่น หมู่อะมิโน (หรือหมู่ไดเอมีน) มีส่วนช่วยในการ

ยึดเกาะและกระจายตัวของไอออน Pd^{2+} บนพื้นผิวผ่านพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ทำให้สามารถควบคุมขนาดอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่สังเคราะห์ให้มีขนาดเล็กกว่าปกติ

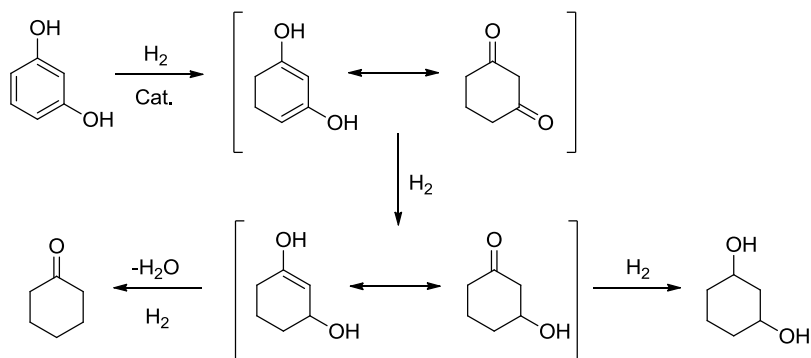


ภาพที่ 4 (a) แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/PDA-rGO และ (b) กราฟแสดงปริมาตรรวมของแก๊สที่เกิดขึ้น (CO_2 และ H_2) เทียบกับเวลา สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ FA/SF (1:1) ที่อุณหภูมิ 323 K (เส้น A) และของ FA บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 323 และ 298 K (เส้น B และ C ตามลำดับ) โดยทั้งสามเส้นใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/PDA-rGO และสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ FA/SF (1:1) ที่อุณหภูมิ 323 K ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO (เส้น D) (Song *et al.*, 2015) (รูปภาพนี้ได้รับอนุญาตจากสำนักพิมพ์ American Chemical Society แล้วผ่านระบบ RightsLink[®])

เมื่อนำ Pd/PDA-rGO ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ FA พบว่าเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์อย่างรวดเร็ว โดยไม่พบแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีกราฟ (GC) แสดงว่าปฏิกิริยามีการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์สูง กราฟในภาพที่ 4b แสดงปริมาตรของแก๊สผสมที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลา สำหรับปฏิกิริยาที่ภาวะต่าง ๆ กัน ในกรณีของระบบสารตั้งต้นกรดฟอร์มิก/ไซเตียมฟอร์มเมต (FA/SF) อัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิ 323 K พบว่าเกิดแก๊สผสมปริมาตร 282 มิลลิลิตร ภายในเวลา 1.05 นาที (เส้น A) โดยเมื่อนำข้อมูลไปคำนวณความถี่ในการหมุนเวียน (turnover frequency, TOF) ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/PDA-rGO มีค่า TOF ที่สูงมาก ($3810 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$) โดยมีค่าเทียบเท่ากับค่า TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ชนิดที่มีประสิทธิภาพสูงมาก (Boddien *et al.*, 2008) ในทางกลับกันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO แทนภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันพบว่าเกิดแก๊สเพียง 52 มิลลิลิตร ในเวลา 20 นาที (เส้น D) แสดงว่า Pd/rGO มีประสิทธิภาพในการเร่งต่ำกว่า Pd/PDA-rGO มาก โดยสามารถอธิบายได้จากการที่อนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่น rGO มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่น Pd/PDA-rGO และในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/PDA-rGO แม้จะใช้ระบบสารตั้งต้นที่มีเพียง FA บริสุทธิ์ การสลายตัวของ FA ยังคงเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ภายในเวลา 2.67 และ 18.5 นาที ที่อุณหภูมิ 323 และ 298 K ตามลำดับ (เส้น B และ C ตามลำดับ) นอกจากนี้ ผู้วิจัยทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/PDA-rGO ด้วยการเติม FA เพิ่มลงไปในการดำเนินการปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วอีก 4 ครั้ง พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของ Pd/PDA-rGO ยังคงเท่าเดิม และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาแล้ว 5 ครั้งไปถ่ายภาพด้วยกล้อง TEM พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งระหว่างอนุภาคนาโนแพลเลเดียมและ GO ที่เติมหมู่อะมิโน

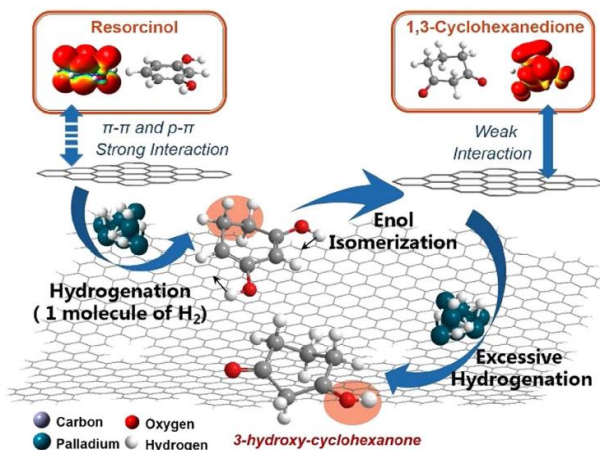
บทบาทที่สำคัญของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยหลายชิ้น ผู้วิจัยมองว่ารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ทำหน้าที่เป็นเพียงตัวรองรับให้กับอนุภาคนาโนแพลเลเดียม โดยไม่มีส่วนร่วมในการเร่งปฏิกิริยา (Siamaki *et al.*, 2011; Biying *et al.*, 2014; Yamamoto *et al.*, 2014) อย่างไรก็ตาม มีการพิสูจน์ว่าในบางกรณีรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์อาจมีบทบาทที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ในการสังเคราะห์ 1,3-ไซโคลเฮกเซนไดโอน (1,3-CHD) ซึ่งเป็นสารมัธยันตรสำคัญที่ใช้ในการสังเคราะห์ยาและยาฆ่าแมลงด้วยการนำ รีซอร์ซินอล (resorcinol) มาทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนพบว่าได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้หลายชนิด ดังแสดงในแผนภาพที่ 3 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Pd/C, Pd/SiO₂ และ Pd/MWCNT (Wei *et al.*, 2015) และได้การเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ 1,3-CHD ที่ต่ำกว่า 55% แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO ที่เตรียมด้วยวิธีรีดักชันร่วม (co-reduction method) พบว่าได้ 1,3-CHD เป็นผลิตภัณฑ์หลักโดยมีการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์สูงถึง 94% และนอกจากนี้ยังสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO ซ้ำได้อย่างน้อย 5 ครั้งโดยที่ผลผลิตร้อยละและการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ไม่ลดลง



แผนภาพที่ 3 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของรีซอร์ซินอลได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,3-ไซโคลเฮกเซนไดโอน, 3-ไฮดรอกซีไซโคลเฮกซาโนน, 1,3-ไซโคลเฮกเซนไดออล และไซโคลเฮกซาโนน (Wei *et al.*, 2015)

ในทางทฤษฎี ความหนาแน่นอิเล็กตรอนของพันธะ C=C ในวงอะโรมาติกมีค่าต่ำกว่าในโอเลฟินเนื่องจากการอยู่ไม่ประจำที่ (delocalization) ของอิเล็กตรอนในพันธะ π ดังนั้น โดยทั่วไป การทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของวงอะโรมาติกจะเกิดได้ยากกว่าการทำปฏิกิริยาของโอเลฟิน (Bratlie *et al.*, 2007) ด้วยเหตุนี้ หลังจากที่เติมโมเลกุล H₂ โมเลกุลแรกเข้าไปเพื่อทำลายวงอะโรมาติก การเติมโมเลกุล H₂ ในลำดับถัดไปให้กับพันธะ C=C อีกสองพันธะที่เหลือจะเกิดขึ้นง่ายกว่ามาก เพราะฉะนั้น การที่จะหยุดกระบวนการไฮโดรจีเนชันที่พันธะ C=C หนึ่งหรือสองพันธะโดยให้มีการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์สูงจึงเป็นเรื่องยาก ดังนั้น การที่ Pd/rGO มีการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ 1,3-CHD ที่สูงมีที่มาจากอันตรกิริยาระหว่าง π - π ระหว่างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และรีซอร์ซินอลดังอธิบายในแผนภาพที่ 4 (Wei *et al.*, 2015) จากการทดลองวัดการดูดซับของโมเลกุลรีซอร์ซินอล (รูปร่างแบนราบ) และ 1,3-CHD (รูปร่างไม่แบนราบ) บนวัสดุรองรับชนิดต่าง ๆ พบว่าทั้งคาร์บอนและ SiO₂ สามารถดูดซับโมเลกุลทั้งสองได้ดีพอ ๆ กัน ในขณะที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สามารถดูดซับโมเลกุลรีซอร์ซินอลได้ดีกว่า 1,3-CHD ถึงสองเท่า ดังนั้นหลังจากที่รีซอร์ซินอลเปลี่ยนเป็น 1,3-CHD แล้ว โมเลกุลจะหลุดออกจากผิวรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ โมเลกุล 1,3-CHD ส่วนมากจึงไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อ

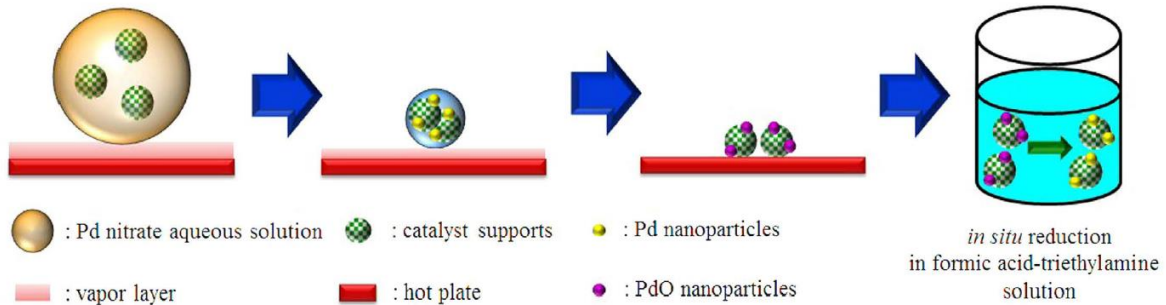


แผนภาพที่ 4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีนเนชันแบบเลือกเกิดของรีซอร์ซินอลได้เป็น 1,3-ไซโคลเฮกเซนไดโอนโดยใช้ Pd/rGO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Wei *et al.*, 2015) (รูปภาพนี้สามารถใช้ได้เลย ตามข้อตกลงในสัญญาอนุญาตครีเอทีฟคอมมอนส์ CC BY)

การเตรียม Pd/C ด้วยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

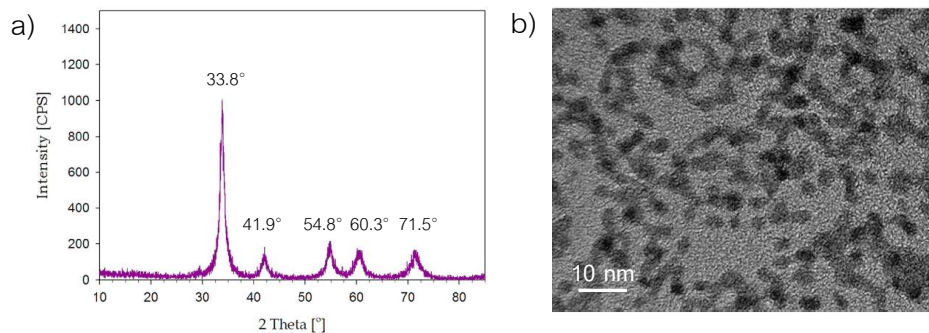
นอกจากการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับโดยการใช้ตัวรีดิวซ์แล้ว ยังมีวิธีอื่น ๆ ได้แก่ วิธีการรีดิวซ์ด้วยเคมีไฟฟ้า (Bartlett *et al.*, 2000) และวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูง (Khan *et al.*, 2007) เป็นต้น แต่วิธีเหล่านี้จำเป็นต้องมีเครื่องมือหรืออุปกรณ์พิเศษ ทำให้ไม่เป็นที่นิยม อย่างไรก็ตาม ตัวรีดิวซ์ที่แรงซึ่งใช้กันในวงกว้างมีความเป็นพิษหรือมีฤทธิ์กัดกร่อนสูง ดังนั้นจึงมีการคิดค้นวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมวิธีใหม่ ๆ ซึ่งมีขั้นตอนไม่ยุ่งยากและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเมื่อไม่นานมานี้กลุ่มวิจัยจากประเทศเกาหลีใต้ได้นำเสนอวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมโดยอาศัยปรากฏการณ์ไลเดนฟรอสต์ (Leidenfrost effect) (Lee *et al.*, 2016)

ปรากฏการณ์ไลเดนฟรอสต์ คือ ปรากฏการณ์ที่หยดของเหลวลอยอยู่บนพื้นผิวที่มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของของเหลวนั้นมาก หยดของเหลวสามารถลอยได้เนื่องจากมีชั้นของไอของเหลวที่อยู่ระหว่างพื้นผิวร้อนและหยดของเหลวนั้นคอยพยุงเอาไว้ และหยดของเหลวจะลอยต่อไปเรื่อย ๆ จนกว่าจะเหือดแห้งไป ในขณะที่หยดของเหลวลอยอยู่นั้น เกรเดียนท์อุณหภูมิ (temperature gradient) ที่เกิดขึ้นทำให้โมเลกุลน้ำเกิดการแตกตัวด้วยตัวเอง (self-ionization) ได้เป็นไฮดรอนไฮโดรเนียม (H_3O^+) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) จากนั้นไฮดรอนไฮโดรเนียมจะย้ายไปอยู่ในชั้นไอทำให้หยดของเหลวเป็นเบส ซึ่งถ้าในหยดของเหลวมีไอออน Pd^{2+} อยู่ก็จะถูกรีดิวซ์กลายเป็นอนุภาคนาโนแพลเลเดียมได้ที่ภาวะนี้ (Abdelaziz *et al.*, 2013) ดังนั้น หากมีการใส่วัสดุรองรับเข้าไปในหยดของเหลวที่มีไอออน Pd^{2+} อยู่ เมื่อเกิดกระบวนการรีดักชันอนุภาคนาโนแพลเลเดียมจึงสามารถเกาะบนวัสดุรองรับได้ ดังแสดงในแผนภาพที่ 5



แผนภาพที่ 5 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่รองรับบนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน (ในที่นี้ใช้คาร์บอนกัมมันต์) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ Pd/C โดยอาศัยปรากฏการณ์ไลดินฟรอสต์ (Lee *et al.*, 2016) (รูปภาพนี้สามารถใช้ได้โดยตามข้อตกลงในสัญญาอนุญาตครีเอทีฟคอมมอนส์ CC BY)

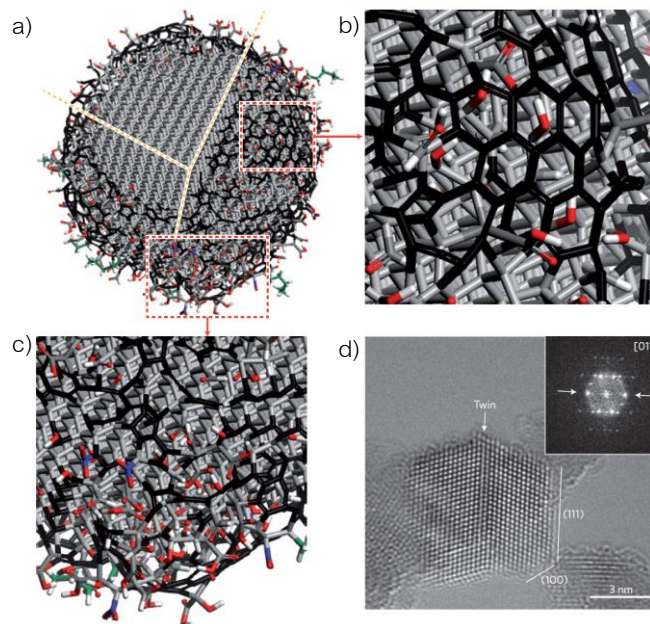
ในขณะที่หยดของเหลวยังระเหยไม่หมดแพลเลเดียมจะยังคงอยู่ในรูป Pd(0) แต่เมื่อของเหลวระเหยหมดสิ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C จะหล่นลงบนเตาไฟฟ้า (hot plate) ซึ่งตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 270 °C ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศกลายเป็นอนุภาคนาโน PdO โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2–5 นาโนเมตร ซึ่งพิสูจน์ทราบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ตามลำดับ ดังแสดงใน**ภาพที่ 5** ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา PdO/C จะใช้งานได้ก็ต่อเมื่อนำไปเร่งปฏิกิริยาที่เกิดในสภาวะรีดิวซ์ (reduced environment) เช่น ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของกรดฟอร์มิกซึ่งมีการเติมไตรเอทิลเอมีนเป็นตัวรีดิวซ์ ดังนั้น PdO/C จะถูกรีดิวซ์กลับมาเป็น Pd/C และถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในระบบต่อทันที โดยผู้วิจัยพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่เตรียมด้วยวิธีนี้มี TOF สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันที่เตรียมด้วยวิธีปกติถึง 17.7% ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า อย่างไรก็ตาม ข้อด้อยของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยปรากฏการณ์ไลดินฟรอสต์คือยังไม่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ได้กับปฏิกิริยาที่เกิดในสภาวะรีดิวซ์เท่านั้น



ภาพที่ 5 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และ (b) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโน PdO ที่สังเคราะห์ได้ด้วยปรากฏการณ์ไลดินฟรอสต์โดยไม่มีการผสมวัสดุรองรับลงไป ในหยดของเหลว (Lee *et al.*, 2016) (รูปภาพนี้สามารถใช้ได้โดยตามข้อตกลงในสัญญาอนุญาตครีเอทีฟคอมมอนส์ CC BY)

นาโนไดมอนด์

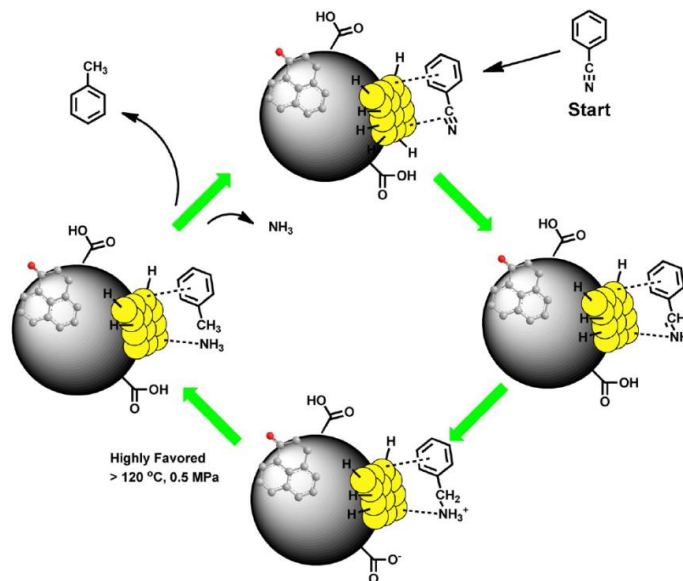
วัสดุคาร์บอนอีกชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเหมาะสมในการใช้เป็นวัสดุรองรับอนุภาคนาโนแพลเลเดียม คือ นาโนไดมอนด์ (nanodiamond, ND) ซึ่งเป็นอนุภาคนาโนที่ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนซึ่งมีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 จัดเรียงตัวโดยมีโครงสร้างแบบเพชรเป็นเนื้อในอนุภาค ในขณะที่ผิวภายนอกปกคลุมด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบและบริเวณซึ่งมีโดเมนแบบ sp^2 ดังแสดงในภาพที่ 6 (Mochalin *et al.*, 2012) แม้ว่านาโนไดมอนด์จะถูกผลิตขึ้นเป็นครั้งแรกในช่วงคริสต์ทศวรรษ 1960 ที่สหภาพโซเวียต แต่ก็ไม่ได้ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ส่วนมากจนถึงปลายคริสต์ทศวรรษ 1980 (Greiner *et al.*, 1988) หลังจากนั้นมา มีการใช้นาโนไดมอนด์ในงานวิจัยหลากหลายสาขา เช่น การถ่ายภาพเชิงชีวเวช (biomedical imaging) การตรวจจับแม่เหล็ก (magnetic sensing) และการนำส่งยา (drug delivery) เป็นต้น เนื่องจากนาโนไดมอนด์เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูง มีความเป็นพิษต่ำมาก และสามารถเติมหมู่ฟังก์ชันได้ง่าย โดยเมื่อเร็ว ๆ นี้ Gupta และคณะ รายงานผลการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่รองรับบนนาโนไดมอนด์เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนตติ้งดีเอมิเนชัน (hydrogenating deamination) ของสารประกอบไนโตรล อีมีน และเอมีน (Gupta *et al.*, 2016) โดยมีแนวคิดในการใช้สมบัติการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนโลหะภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนของนาโนไดมอนด์ที่ดีกว่าคาร์บอนกัมมันต์ถึงสิบเท่า ทำให้สามารถรักษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งได้ดียิ่งขึ้น



ภาพที่ 6 (a) แบบจำลองแสดงโครงสร้างของนาโนไดมอนด์ซึ่งมีขนาด ~5 นาโนเมตร โดยแสดงให้เห็นแกนเพชรด้านในซึ่งถูกปกคลุมด้วยชั้นของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้บางบริเวณของผิวยังมีการเปลี่ยนไฮบริดเซชันของอะตอมคาร์บอนจาก sp^3 เป็น sp^2 เพื่อให้มีความเสถียรสูงขึ้น ส่วนหนึ่งของอนุภาคถูกตัดออกตามแนวเส้นประสีเหลืองเพื่อแสดงให้เห็นโครงสร้างเพชรภายในอนุภาค (b) และ (c) ภาพระยะใกล้ที่ผิวของนาโนไดมอนด์แสดงบริเวณส่วนน้อยที่มีโดเมนแบบ sp^2 และบริเวณส่วนมากที่ปกคลุมด้วยหมู่ฟังก์ชัน ตามลำดับ และ (d) ภาพถ่าย TEM ของนาโนไดมอนด์ โดยภาพที่แทรกอยู่แสดงการแปลงฟูรีเยอย่างรวดเร็วของภาพ (d) ซึ่งยืนยันว่านาโนไดมอนด์มีโครงสร้างผลึกแบบเพชรที่แกนกลาง (Mochalin *et al.*, 2012; Shenderova *et al.*, 2011) (รูปภาพนี้ได้รับอนุญาตจากสำนักพิมพ์ Springer Nature และสำนักพิมพ์ American Chemical Society แล้วผ่านระบบ RightsLink®)

ในการพิสูจน์แนวคิดข้างต้น ผู้วิจัยได้เตรียม Pd/ND ด้วยการเติม Pd(NO₃)₂ ในสารละลายนาโนไดมอนด์ที่ในกรดไนตริกเจือจาง จากนั้นทำให้สารละลายแห้ง ในขั้นถัดมา นำสารที่ได้ไปให้ความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิ 150 °C และ 300 °C ตามลำดับ (ขั้นตอนละ 2 ชั่วโมง) และได้ทำการเตรียม Pd/C ด้วยวิธีการเดียวกันเพื่อเป็นการเปรียบเทียบ การศึกษาพื้นฐานวิทยาของพื้นผิว Pd/ND ด้วยกล้อง scanning transmission electron microscope (STEM) พบว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่บนผิวนาโนไดมอนด์อย่างสม่ำเสมอ และการศึกษาการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจนแสดงให้เห็นว่า Pd/ND และ ND มีพื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน คือ 309 และ 313 m² g⁻¹ ตามลำดับ แสดงว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนผิวของนาโนไดมอนด์สามารถสัมผัสกับสารตั้งต้นได้ทั้งหมด ในขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะของ Pd/C มีค่าลดลง 25% เมื่อเทียบกับคาร์บอนกัมมันต์ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมไปอุดรูขนาดเล็กของคาร์บอนกัมมันต์ส่งผลให้พื้นที่ที่สารตั้งต้นเข้าถึงได้มีค่าลดลง

การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพบว่า Pd/ND เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนตติ้งดีเอมีเนชัน (hydrogenating deamination) ของเบนโซไนโตรลได้เบนซิลเอมีนเป็นผลิตภัณฑ์หลักซึ่งมีการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์สูงถึง 85% ในขณะที่เมื่อใช้ Pd/C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ผสมของเบนซิลเอมีนและไดเบนซิลเอมีน นอกจากนี้ เมื่อทำการปรับสภาวะการเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสม ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/ND สามารถเปลี่ยนสารประกอบไนโตรล อีมีน และเอมีนให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้โดยตรงดังแสดงในแผนภาพที่ 6 (Gupta *et al.*, 2016) ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์มากในการเปลี่ยนชีวมวลเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนซึ่งมีมูลค่าสูงเช่น การนำวานิลลิน (แบบจำลองของสารประกอบชีวมวล) มาเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบอิมินด้วยการทำปฏิกิริยากับเบนซิลเอมีน จากนั้นทำการเติม Pd/ND และแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในระบบทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น 2-เมทอกซี-4-เมทิลฟินอล ซึ่งจะเห็นได้ว่าจำนวนอะตอมคาร์บอนมีค่าเท่าเดิม แสดงว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีประสิทธิภาพการใช้อะตอม (atom efficiency) ที่ดี



แผนภาพที่ 6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนตติ้งดีเอมีเนชันที่เป็นไปได้โดยมี Pd/ND เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Gupta *et al.*, 2016) ทรงกลมสีเหลืองแทนอะตอมแพลเลเดียม ทรงกลมสีดำแทนนาโนไดมอนด์ (รูปภาพนี้ได้รับอนุญาตจากสำนักพิมพ์ John Wiley and Sons แล้วผ่านระบบ RightsLink®)

สรุปและมุมมองสำหรับการพัฒนา

อนุภาคนาโนแพลเลเดียมสามารถรองรับบนวัสดุคาร์บอนได้หลายชนิดโดยที่วัสดุคาร์บอนแต่ละชนิดมีสมบัติที่แตกต่างกันจึงเหมาะต่อการใช้เร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน เช่น Pd/GO สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีซึ่งเหมาะกับการนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เช่น เร่งปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ เป็นต้น ในขณะที่ Pd/rGO มีความสามารถกระจายตัวในน้ำต่ำ แต่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้า เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ ที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้ของเหลวโดยตรง ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่สะอาด นอกจากนี้ ยังพบว่า Pd/rGO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า Pd/GO โดยมีข้อสังเกตที่สำคัญมาก คือ อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเล็กมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดใหญ่ ทำให้มีการศึกษาพัฒนาวิธีในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเล็กลง ได้แก่ การใช้ไมโครเวฟในการเพิ่มอัตราการเกิดนิวเคลียสของอนุภาคและการเติมหมู่ฟังก์ชันให้กับ GO เพื่อให้สร้างอันตรกิริยากับแพลเลเดียมได้แข็งแรงขึ้น เป็นต้น นอกจากนี้ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเล็กมีปัญหาเกิดขึ้น ได้แก่ การรวมตัวกันของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมทำให้มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นหลังจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำหลายครั้ง ดังนั้น การศึกษาวิธีป้องกันไม่ให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน และการศึกษาวิธีป้องกันไม่ให้เกิดการชะละลายของอะตอมโลหะออกจากวัสดุรองรับจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยวิธีป้องกันปัญหาดังกล่าวทำได้โดยการเติมหมู่ฟังก์ชันของ GO การใช้สารเติมแต่ง รวมไปถึงการใช้วัสดุที่มีสมบัติในการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนโลหะภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ได้แก่ นาโนไดมอนด์ นอกจากนี้ การพัฒนาวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมยังได้รับความสนใจมากในปัจจุบัน โดยตัวอย่างของวิธีดังกล่าว ได้แก่ การเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมโดยอาศัยปรากฏการณ์ไลเดนฟรอสต์ซึ่งสามารถเตรียม Pd/C ได้ง่าย ไม่ต้องใช้ตัวรีดิวซ์ที่มีความเป็นพิษหรือมีฤทธิ์กัดกร่อนสูง อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ยังไม่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากและใช้ได้ดีกับปฏิกิริยาที่สภาวะรีดิวซ์เท่านั้น ดังนั้นวิธีการเตรียมที่น่าสนใจนี้ยังต้องได้รับการพัฒนาต่อไป ผู้เขียนบทความนี้มีความเห็นว่าหากผู้วิจัยทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศเฉื่อย เช่น เตรียมในกล่องถุงมือ (glove box) อาจจะทำให้ได้ Pd/C โดยตรง เนื่องจากการเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวเกิดขึ้นในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน แพลเลเดียมจึงยังคงอยู่ในรูป Pd(0) นอกจากนี้ ยังมีวัสดุคาร์บอนชนิดใหม่อื่น ๆ ที่น่าสนใจ เช่น โฟมกราฟีน (graphene foam, GF) (Jiang *et al.*, 2016) ซึ่งสามารถสังเคราะห์ด้วยการตกเคลือบด้วยไอเคมี (chemical vapor deposition, CVD) บนโฟม निकิล (nickel foam) โดย GF มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่เหนือกว่า rGO มากและเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นแผ่นกราฟีนที่เชื่อมต่อเป็นโครงข่ายสามมิติที่มีรูพรุนทำให้มีพื้นที่ผิวมหาศาลและสามารถประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ในโรงงานอุตสาหกรรมได้ทันที รวมถึงการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์โดยไม่จำเป็นต้องตรึงลงบนขั้วไฟฟ้ากลางสักก่อน

เอกสารอ้างอิง

- Abdelaziz, R., Disci-Zayed, D., Hedayati, M.K., Pöhls, J.-H., Zillohu, A.U., Erkartal, B., Chakravadhanula, V.S.K., Duppel, V., Kienle, L., & Elbahri, M. (2013). Green chemistry and nanofabrication in a levitated Leidenfrost drop. *Nature Communications*, 4, 2400.

- Bartlett, P.N., Birkin, P.R., & Ghanem, M.A. (2000). Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates. *Chemical Communications*, 0(17), 1671–1672.
- Biying, A.O., Vangala, V.R., Chen, C.S., Stubs, L.P., Hosmane, N.S., & Yinghuai, Z. (2014). Cross-coupling reaction between arylboronic acids and carboranyl iodides catalyzed by graphene oxide (GO)-supported Pd(0) recyclable nanoparticles for the synthesis of carboranylaryl ketones. *Dalton Transactions*, 43, 5014–5020.
- Boddien, A., Loges, B., Junge, H., & Beller, M. (2008). Hydrogen generation at ambient conditions: Application in fuel cells. *ChemSusChem*, 1(8–9), 751–758.
- Bratlie, K.M., Lee, H., Komvopoulos, K., Yang, P., & Somorjai, G.A. (2007). Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity. *Nano Letters*, 7, 3097–3101.
- Domínguez-Quintero, O., Martínez, S., Henríquez, Y., D'Ornelas, L., Krentzien, H., & Osuna, J. (2003). Silica-supported palladium nanoparticles show remarkable hydrogenation catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 197(1–2), 185–191.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., & Ruoff, R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228–240.
- Financial Times. (2017). *Palladium enjoys hot streak and leaves platinum for dust*. Retrieved February 12, 2018, from <https://www.ft.com/content/3f604f4a-501a-11e7-bfb8-997009366969>
- Geim, A.K. & Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183–191.
- Greiner, N.R., Phillips, D.S., Johnson, J.D., & Volk, F. (1988). Diamonds in detonation soot. *Nature*, 333, 440–442.
- Gupta, N., Ding, Y., Feng, Z., & Su, D. (2016). Palladium supported on nanodiamonds as an efficient catalyst for the hydrogenating deamination of benzonitrile and related compounds. *ChemCatChem*, 8(5), 922–928.
- Jiang, Y., Chen, J., Zhang, J., Li, A., Zeng, Y., Zhou, F., Wang, G., & Wang, R. (2016). Ultralow loading palladium nanocatalysts prepared by atomic layer deposition on three-dimensional graphite-coated nickel foam to enhance the ethanol electro-oxidation reaction. *RSC Advances*, 6, 13207–13216.
- Khan, F., Eswaramoorthy, M., & Rao, C.N.R. (2007). Macroporous silver monoliths using a simple surfactant. *Solid State Sciences*, 9(1), 27–31.
- Lee, D.-W., Jin, M.-H., Lee, Y.-J., Park, J.-H., Lee, C.-B., & Park, J.-S. (2016). Reducing-agent-free instant synthesis of carbon-supported Pd catalysts in a green Leidenfrost droplet reactor and catalytic activity in formic acid dehydrogenation. *Scientific Reports*, 6, 26474.
- Li, Y., Xu, L., Xu, B., Mao, Z., Xu, H., Zhong, Y., Zhang, L., Wang, B., & Sui, X. (2017). Cellulose sponge supported palladium nanoparticles as recyclable cross-coupling catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(20), 17155–17162.

- Lindlar, H. (1952). Ein neuer katalysator für selektive hydrierungen. *Helvetica Chimica Acta*, 35(2), 446–450.
- Mochalin, V.N., Shenderova, O., Ho, D., & Gogotsi, Y. (2012). The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 7, 11–23.
- Narayanan, R. & El-Sayed, M.A. (2003). Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(27), 8340–8347.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., & Firsov, A.A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669.
- Okitsu, K., Yue, A., Tanabe, S., & Matsumoto, H. (2000). Sonochemical preparation and catalytic behavior of highly dispersed palladium nanoparticles on alumina. *Chemistry of Materials*, 12(10), 3006–3011.
- Seechurn, C.C.C.J., Kitching, M.O., Colacot, T.J., & Snieckus, V. (2012). Palladium-catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(21), 5062–5085.
- Shenderova, O., Koscheev, A., Zaripov, N., Petrov, I., Skryabin, Y., Detkov, P., Turner, S., & Tendeloo, G.V. (2011). Surface chemistry and properties of ozone-purified detonation nanodiamonds. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(20), 9827–9837.
- Siamaki, A.R., Khder, A.E.R.S., Abdelsayed, V., El-Shall, M.S., & Gupton, B.F. (2011). Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions. *Journal of Catalysis*, 279(1), 1–11.
- Singh, R.N. & Awasthi, R. (2011). Graphene support for enhanced electrocatalytic activity of Pd for alcohol oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 1, 778–783.
- Song, F.-Z., Zhu, Q.-L., Tsumori, N., & Xu, Q. (2015). Diamine-alkalized reduced graphene oxide: Immobilization of sub-2 nm palladium nanoparticles and optimization of catalytic activity for dehydrogenation of formic acid. *ACS Catalysis*, 5(9), 5141–5144.
- Wei, Z., Pan, R., Hou, Y., Yang, Y., & Liu, Y. (2015). Graphene-supported Pd catalyst for highly selective hydrogenation of resorcinol to 1, 3-cyclohexanedione through giant π -conjugate interactions. *Scientific Reports*, 5, 15664.
- Welch, C.J., Albaneze-Walker, J., Leonard, W.R., Biba, M., DaSilva, J., Henderson, D., Laing, B., Mathre, D.J., Spencer, S., Bu, X., & Wang, T. (2005). Adsorbent screening for metal impurity removal in pharmaceutical process research. *Organic Process Research & Development*, 9(2), 198–205.
- Yamamoto, S., Kinoshita, H., Hashimoto, H., & Nishina, Y. (2014). Facile preparation of Pd nanoparticles supported on single-layer graphene oxide and application for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Nanoscale*, 6, 6501–6505.