



Research Article

Hydrogel poly(2-acrylmido-2-methylpropanesulfonic acid-co-acrylic acid) supported copper nanoparticles and their use as catalyst for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride

Phattaranan Thongtaow¹, Nuchanaporn Pijarn², Siriwat Radabutra², Sanoe Chairam^{2,*}

¹Program of Master of Science (Chemistry), Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

*E-mail: sanoe.c@ubu.ac.th

Received < 29 February 2024>; Revised <19 April 2024>; Accepted <20 April 2024 >

Abstract

In this work, the hydrogel copolymers from 2-acrylmido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and acrylic acid (AA) or Hp(AMPS-co-AA) at different ratios were successfully synthesized by the free radical polymerization for the use in the adsorption of Cu^{2+} ions through functional groups within the hydrogel network. The bound Cu^{2+} ions within the hydrogel structure were subsequently reduced to the copper nanoparticles (CuNPs) by the reduction reaction using sodium borohydride (NaBH_4) as the reducing agent. The swelling of hydrogel was investigated, and the Hp(AMPS-co-AA) supported CuNPs were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). After that, the catalytic activity of Hp(AMPS-co-AA) supported CuNPs was investigated in the hydrolysis of NaBH_4 for the hydrogen production. The reaction parameters were calculated by Arrhenius and Eyring equations. It was found that the activation energy (E_a) was found to be $18.20 \text{ kJ mol}^{-1}$; whereas the activation enthalpy ($\Delta H^\ddagger$) and activation entropy ($\Delta S^\ddagger$) was $20.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-197.54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively. Furthermore, Hp(AMPS-co-AA) supported CuNPs can be reused up to five times without a significant loss of the catalytic activity. This work indicated that Hp(AMPS-co-AA) supported CuNPs were very useful in the hydrolysis of NaBH_4 for hydrogen production and even in catalysis of other reactions of interest.

Keywords: Hydrogen production, Hydrolysis, Copper nanoparticles, Hydrogel polymer, Sodium borohydride

บทความวิจัย

ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสม (2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิค แอซิด-อะคริลิก แอซิด) รองรับอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนและการใช้ประโยชน์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์

ภทรนันท์ ทองเถาว์¹ นุชนาพร พิจารณ์² ศิริวัฒน์ ระดาบุตร² และ เสนอ ชัยรัมย์^{2,*}

¹หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาเคมี) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี วารินชำราบ อุบลราชธานี 34190

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี วารินชำราบ อุบลราชธานี 34190

*E-mail: sanoe.c@ubu.ac.th

รับบทความ: 29 กุมภาพันธ์ 2567 แก้ไขบทความ: 19 เมษายน 2567 ยอมรับตีพิมพ์: 20 เมษายน 2567

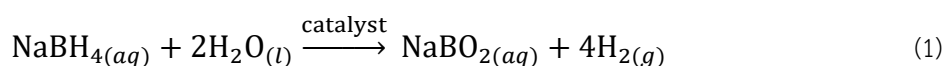
บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมที่มาจาก 2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิค แอซิด กับ อะคริลิก แอซิด ด้วยอัตราส่วนต่าง ๆ สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้โดยอาศัยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระเพื่อใช้ในการดูดซับไอออนคอปเปอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ภายในโครงร่างตาข่ายไฮโดรเจล หลังจากนั้น ไอออนคอปเปอร์ที่ถูกตรึงภายในโครงร่าง ไฮโดรเจลถูกเปลี่ยนให้เป็นอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันจากการใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ศึกษาการบวมตัวของไฮโดรเจล ตลอดจนวิเคราะห์ห้อนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนในไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสม โดยอาศัยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน หลังจากนั้น ศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมที่รองรับอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนในการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน คำนวณพารามิเตอร์จำเพาะของปฏิกิริยาจากสมการอาร์เรเนียส และสมการอายริงก์ ผลการคำนวณพบว่า พลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) มีค่าเท่ากับ $18.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ในขณะที่เอนทัลปีพลังงานกระตุ้นและเอนโทรปีพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ $20.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ และ $-197.54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมที่รองรับอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้มากกว่า 5 ครั้ง โดยยังคงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมที่รองรับอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนมีประโยชน์อย่างมากในการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน รวมทั้งในการเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่น่าสนใจ

คำสำคัญ: การผลิตแก๊สไฮโดรเจน การย่อยสลายน้ำ อนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ โซเดียมโบโรไฮไดรด์

บทนำ

ในปัจจุบัน ทรัพยากรเชื้อเพลิงฟอสซิลมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็วซึ่งตรงข้ามกับความต้องการพลังงานที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง การใช้ประโยชน์เชื้อเพลิงฟอสซิลผ่านกิจกรรมต่าง ๆ ก่อให้เกิดมลภาวะที่ส่งผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมทั้งทางตรงและทางอ้อม ดังนั้น ความต้องการพลังงานสะอาดจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับระบบการผลิตและจัดเก็บพลังงานในอนาคต พลังงานไฮโดรเจนเป็นที่รู้จักกันดีในช่วงหลายปีที่ผ่านมา และเป็นทางเลือกพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมีข้อดีหลายข้อที่แตกต่างจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Ayub *et al.*, 2018) เทคโนโลยีสำหรับเก็บไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับประเภทของรูปร่างสารเคมี วัสดุเก็บ เช่น การเก็บในรูปโลหะไฮไดรด์ วัสดุคาร์บอน และไฮไดรด์ของเหลว (Kojima, 2019) เป็นต้น การเก็บไฮโดรเจนในรูปโบโรไฮไดรด์ได้รับความสนใจอย่างมาก เพราะนอกจากจะสามารถกักเก็บไฮโดรเจนในปริมาณที่สูงแล้ว ยังสามารถนำมาผลิตไฮโดรเจนเพื่อเป็นวัตถุดิบของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ซึ่งอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานที่ได้จากกระบวนการทางเคมีจากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยไม่อาศัยกระบวนการเผาไหม้และได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ (Le *et al.*, 2021) โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) จัดเป็นสารเคมีรูปหนึ่งของโลหะไฮไดรด์ที่มีการศึกษามากที่สุดเมื่อเทียบกับสารกักเก็บชนิดอื่น ซึ่งมีร้อยละโดยมวล (wt.%) ของการกักเก็บไฮโดรเจนอยู่ที่ 10.8 wt.% เมื่อเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำ (hydrolysis) ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) จะให้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ (1)



การสลายตัวของน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนของโลหะมีตระกูล อาทิ โรเดียม (Rh) รูทีเนียม (Ru) แพลเลเดียม (Pd) และ แพลทินัม (Pt) เนื่องจากโลหะเหล่านี้มีราคาค่อนข้างแพง นักวิจัยจำนวนมากจึงเริ่มหันไปใช้โลหะทรานซิชันอื่นที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์มากขึ้น เช่น โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) และ คอปเปอร์ (Cu) เป็นต้น (Liu, Qin and Zheng, 2021) อนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน (copper nanoparticles, CuNPs) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่กำลังได้รับความสนใจ เนื่องจากมีราคาถูกและมีประสิทธิภาพเทียบเท่าโลหะมีตระกูล อย่างไรก็ตาม อนุภาคโลหะระดับนาโนมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ จึงส่งผลให้สูญเสียประสิทธิภาพภายใต้เงื่อนไขของการเร่งปฏิกิริยา (Sun *et al.*, 2019) ดังนั้น วัสดุรองรับ (supporter) จึงมีความจำเป็นเพื่อทำให้อนุภาคระดับนาโนมีประสิทธิภาพและช่วยเพิ่มเสถียรภาพของการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างที่ถูกใช้งานมากขึ้น

เป็นที่ทราบกันดีว่า วัสดุหลายชนิดถูกนำมาใช้งานเป็นตัวรองรับกันอย่างแพร่หลายในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนของโลหะต่าง ๆ เมื่อพิจารณาเฉพาะวัสดุจำพวกพอลิเมอร์ ไฮโดรเจล (hydrogel) เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยสายโซ่ของมอนอเมอร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันและมีสารเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ (cross-linking agent) ที่ทำหน้าที่เชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์เป็นโครงร่างตาข่ายสามมิติ ไฮโดรเจลจัดเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำแต่ชอบดูดซับน้ำไว้ภายในโครงสร้างด้วยหมู่ฟังก์ชันทางเคมี (hydrophilic groups) ชนิดต่าง ๆ มากมาย ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl, -OH) หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl, -COOH) หมู่อะมิโน (amino, -NH₂) และหมู่ซัลโฟนิล (sulfonyl, -SO₂-) เป็นต้น (Güven *et al.*, 2022) ดังนั้น ไฮโดรเจลจึงเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจอย่างมากและมีการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ เช่น ในด้านการแพทย์ ใช้เป็นวัสดุบรรจุและควบคุมการปลดปล่อยยาสู่ร่างกายมนุษย์อย่างมีประสิทธิภาพ ในด้านการเกษตร ใช้เป็นวัสดุผสมดินเพื่อเพิ่มการเก็บกักน้ำ ให้ความชุ่มชื้นแก่ดิน และเอื้ออำนวยต่อการเจริญเติบโตของพืช เป็นต้น (Cao *et al.*, 2021) จากการทบทวนวรรณกรรม ถึงแม้ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่น ๆ ที่หลากหลายดังที่กล่าวไปแล้ว แต่การนำมาใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนของโลหะเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยา (catalysis) ในงานวิจัยทางเคมียังมีอยู่น้อย

2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิค แอซิด (2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, AMPS) เป็นสารมอนอเมอร์หนึ่งที่ชอบน้ำหรือมีสมบัติไฮโดรฟิลิก (hydrophilic monomer) ที่ดี และสามารถนำไปสังเคราะห์ร่วมกับมอนอเมอร์อื่นเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ (copolymer) ได้มากมาย ดังนั้น งานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์ไฮโดรเจลชนิดโคพอลิเมอร์จาก AMPS กับ อะคริลิก แอซิด (AA) ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น การวิเคราะห์สเปกตรัมอินฟราเรดและอินฟราเรดด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) และการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (thermogravimetric analysis, TGA) ตลอดจนการใช้ไฮโดรเจลพอลิเมอร์นี้เป็นตัวรองรับในการเตรียมอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน (copper nanoparticles, CuNPs) โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันจากการรีดิวซ์ไอออนคอปเปอร์ (Cu^{2+}) ที่ถูกดูดซับด้วยหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่มีอยู่ภายใน

โครงสร้างไฮโดรเจล ให้กลายเป็นอนุภาคโลหะคอปเปอร์ที่มีประจุศูนย์หรืออนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน โดยมีไฮโดรเจลพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ เพื่อใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์

วัตถุประสงค์การวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ด้วยวิธีการโคพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้มอนอเมอร์ AMPS กับ AA ตลอดจนศึกษาการใช้ประโยชน์ไฮโดรเจลชนิดโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นี้ในการเป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนเพื่อใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) รวมทั้งปัจจัยที่ส่งผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์

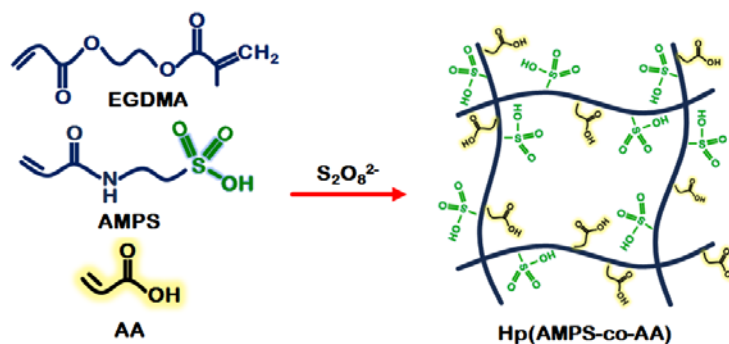
วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

สารเคมีที่ในงานนี้เป็นเกรดวิเคราะห์ (analytical grade) ที่ใช้โดยไม่จำเป็นต้องทำให้บริสุทธิ์เพิ่มเติม 2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิค แอซิด (2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, 99% Acros Organics) อะคริลิก แอซิด (acrylic acid, 99% Sigma-Aldrich) เอทิลีน ไกลคอล ไดเมทาคริเลต (ethylene glycol dimethacrylate, 98% Carlo Erba) โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$, 99% Carlo Erba) โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$, 99% Fisher Scientific) คอปเปอร์(II) ไนเตรต ไตรไฮเดรต ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Carlo Erba) น้ำปราศจากไอออน (deionized water, $R \geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, nanopore ultrapure water system)

การสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์

การสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ทำโดยอาศัยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) และการเชื่อมขวาง (cross-linking) ในสภาวะที่ให้ความร้อนเพื่อทำให้ตัวริเริ่ม (initiator) มีการแตกตัวและให้อนุมูลอิสระออกมา การทดลองทำโดยเตรียมมอนอเมอร์ผสมระหว่าง 2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิค แอซิด (2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, AMPS) จำนวน 10 mmol กับ อะคริลิก แอซิด (acrylic acid, AA) ที่อัตราส่วนโมลต่าง ๆ (1, 5, 10 และ 15 mol% ของ AMPS) ละลายในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 2 mL แล้วเติมเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA) 0.1 mol% ของ AMPS จำนวน 20 μL และ 0.01 M $K_2S_2O_8$ จำนวน 1 mL จากนั้นกวนสารละลายผสมที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ สารเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ และตัวริเริ่มให้เข้ากัน แล้วบรรจุสารละลายผสมใส่ในหลอดพลาสติก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร) โดยใช้กระบอกฉีดยา (syringe) หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ชนิดโคพอลิเมอร์ (Hp(AMPS-co-AA)) ที่มีลักษณะเป็นเจลใส ไม่มีสี นำไฮโดรเจลพอลิเมอร์มาตัดให้มีขนาดยาว $\approx 1 \text{ cm}$ จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยเปลี่ยนน้ำล้างทุก 1 ชั่วโมง เป็นจำนวน 3 ครั้ง อบไล่ความชื้นด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ตามลำดับ สุดท้ายเก็บไฮโดรเจลพอลิเมอร์ในตู้ดูดความชื้น (desiccator) เพื่อรอการวิเคราะห์และใช้งานต่อไป การสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์และโครงสร้างทั่วไปของ Hp(AMPS-co-AA) แสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 การสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์และโครงสร้างทั่วไปของ Hp(AMPS-co-AA)

ศึกษาการบวมตัว (swelling) ของไฮโดรเจลพอลิเมอร์

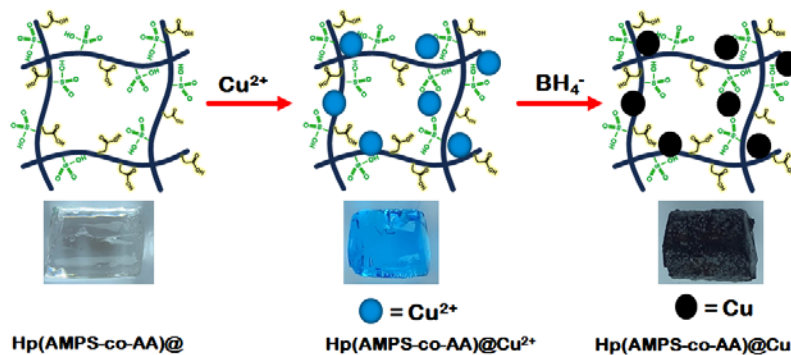
การบวมตัว (swelling) ของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ศึกษาโดยการชั่ง Hp(AMPS-co-AA) ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นในน้ำหนักที่แน่นอน (≈ 0.1 g) แล้วแช่ในน้ำปราศจากไอออน จากนั้น บันทึกน้ำหนักไฮโดรเจลที่บวมตัวจากการดูดซับน้ำเข้าไป เทียบกับเวลาการบวมตัวของไฮโดรเจลจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย งานวิจัยนี้เลือกสนใจที่จะศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการบวมตัวของไฮโดรเจล ได้แก่ สัดส่วนของมอนอเมอร์ AA ที่มีต่อไฮโดรเจลพอลิเมอร์ Hp(AMPS-co-AA) และอุณหภูมิของการทดสอบการบวมตัว ทั้งนี้ เปอร์เซ็นต์การบวมตัว (%swelling, %S_w) ของไฮโดรเจลพอลิเมอร์สามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

$$\%S_w = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ W_t และ W_i คือ น้ำหนักของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่เวลาใด ๆ ที่ดูดซับน้ำและน้ำหนักของไฮโดรเจลพอลิเมอร์แห้งที่เวลาเริ่มต้น ตามลำดับ

การเตรียมอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนที่รองรับด้วยไฮโดรเจลพอลิเมอร์

การเตรียมอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) จากการรีดิวซ์ไอออนคอปเปอร์ให้กลายเป็นอนุภาคโลหะคอปเปอร์ที่มีประจุศูนย์หรืออนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน โดยมีไฮโดรเจลพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ และป้องกันการสูญเสียคุณสมบัติในระดับนาโนจากการรวมตัวเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น การทดลองทำได้โดยชั่งไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นด้วยน้ำหนักที่แน่นอน (≈ 0.5 g) เติมน้ำใน 50 mL ของสารละลาย 1.0 M Cu(NO₃)₂ หลังจากแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ไฮโดรเจลพอลิเมอร์จากเดิมที่ใสและไม่มีสี จะมีสีฟ้า ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์(II) ถูกดูดซับเข้าไปในโครงร่างตาข่ายไฮโดรเจลพอลิเมอร์ (Hp(AMPS-co-AA)@Cu²⁺) และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกไป จากนั้นนำ Hp(AMPS-co-AA)@Cu²⁺ ไปแช่ใน 50 mL ของสารละลาย 1.0 M NaBH₄ ไฮโดรเจลพอลิเมอร์จะเปลี่ยนจากสีฟ้าเป็นสีดำ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า คอปเปอร์(II) ที่อยู่ภายในไฮโดรเจลพอลิเมอร์ถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน (Hp(AMPS-co-AA)@Cu) จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อน อบไล่ความชื้นด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ตามลำดับ แล้วนำ Hp(AMPS-co-AA)@Cu ไปเก็บในตู้ดูดความชื้นเพื่อรอการวิเคราะห์และใช้สำหรับงานต่อไป การเตรียมอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนที่รองรับด้วยไฮโดรเจลพอลิเมอร์ แสดงในภาพที่ 2



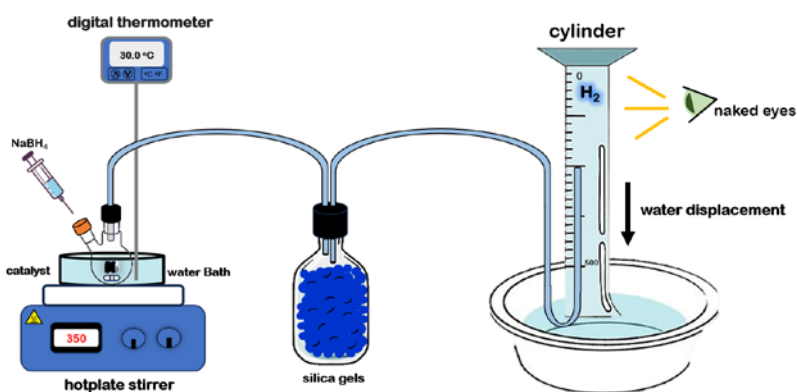
ภาพที่ 2 การเตรียมอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนที่รองรับด้วยไฮโดรเจลพอลิเมอร์

การวิเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนในไฮโดรเจลพอลิเมอร์

การวิเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนที่มีอยู่ในไฮโดรเจลพอลิเมอร์ทำได้โดยอาศัยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ ด้วยเครื่อง Perkin Elmer 200-FTIR spectrophotometer โดยวิเคราะห์การสั่นของพันธะและหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลจากการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 4,000 – 400 cm⁻¹ ตลอดจนการวิเคราะห์ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (thermogravimetric analysis, TGA) ด้วยเครื่อง TG8120 RIGAKU thermogravimetric analyzer โดยชั่งตัวอย่าง 5–10 mg ใส่ในถ้วยอะลูมินา (Al₂O₃) โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างที่เวลาใด ๆ เมื่อได้รับความร้อนจากอุณหภูมิ ≈ 28 °C ถึง 700 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C min⁻¹ ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน (N₂) ที่ 20 cm³ min⁻¹

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนทำในระบบปิด โดยการซัง Hp(AMPS-co-AA)@Cu ในปริมาณที่แน่นอนใส่ในขวดก้นกลมชนิดสองคอ (two-neck round-bottom flask) ที่ปิดด้วยจุกยางอย่างหนาแน่น โดยที่ขวดปฏิกิริยาจะถูกวางในอ่างน้ำ (water bath) ภายใต้เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (hotplate stirrer) จากนั้น ฉีดสารละลาย NaBH_4 ผ่านจุกยาง (rubber septum) เข้าไปในขวดปฏิกิริยาผ่านกระบอกฉีด แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปตามระบบเส้นท่อนำแก๊ส (gas outlet) ผ่านขวดที่บรรจุซิลิกาเพื่อดักจับความชื้น (ไอน้ำ) ที่ปะปนมาและส่งต่อไปยังกระบอกตวงด้วยคุณสมบัติของแก๊สไฮโดรเจนติดไฟได้ วิธีการทดสอบทำได้โดยใช้ก้านรูปที่มีเปลวไฟ จ่อที่ปากหลอดทดลองที่บรรจุอยู่ ซึ่งจะมีเสียงดังเกิดขึ้น จากนั้นบันทึกปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนจากการอ่านค่าส่วนโค้งเว้าของผิวน้ำภายในกระบอกตวงที่เกิดขึ้นที่เวลาใด ๆ โดยอาศัยวิธีการแทนที่น้ำ (water displacement) ในกระบอกตวง ขนาด 500 mL ตัวแปรที่ส่งผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ประกอบด้วย น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ความเข้มข้นเริ่มต้นของ NaBH_4 อุณหภูมิที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ตลอดจนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำกลับมาใช้ใหม่ (reused catalyst) ชุดการทดลองที่แสดงการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่เร่งปฏิกิริยาโดย Hp(AMPS-co-AA)@Cu แสดงในภาพที่ 3

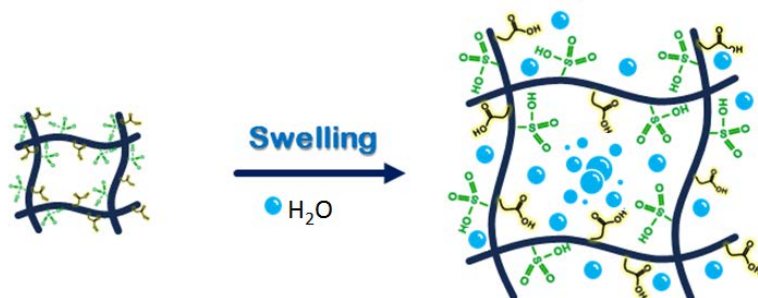


ภาพที่ 3 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

การบวมตัว (swelling) ของไฮโดรเจลพอลิเมอร์

การบวมตัว (swelling) เป็นวิธีการเบื้องต้นอย่างหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุจำพวกพอลิเมอร์ การบวมตัวของไฮโดรเจลที่ได้จากการสังเคราะห์จะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์มีการดูดซับน้ำเข้าไปในโครงร่างตาข่าย โดยอาศัยหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่มีอยู่ในโมเลกุลโดยที่ไม่มีการละลายน้ำของพอลิเมอร์ แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อเกิดการบวมตัวจากการที่โมเลกุลน้ำแพร่ผ่านเข้าไปภายในโครงสร้างของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ ดังแสดงในภาพที่ 4 จากนั้น บันทึกน้ำหนักไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่บวมตัว (swollen) จากการดูดซับน้ำเข้าไปเทียบกับเวลา

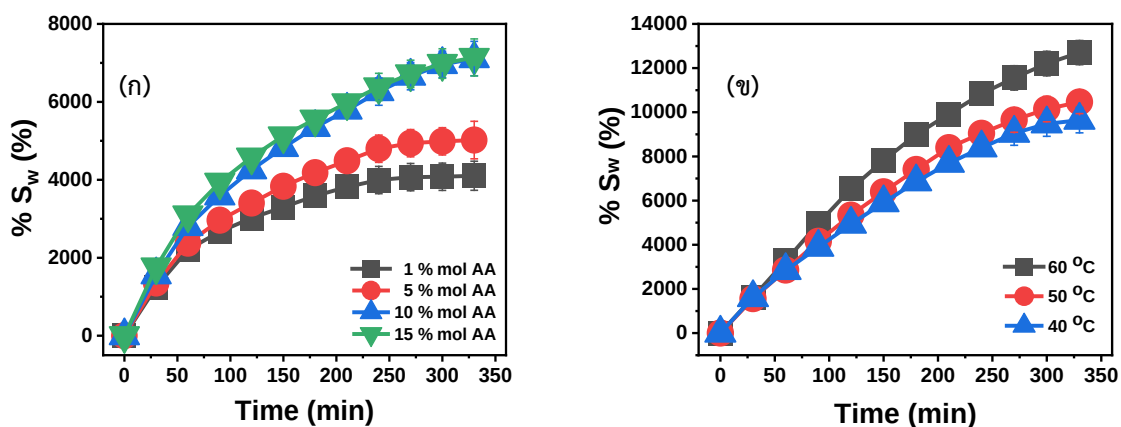


ภาพที่ 4 การเปลี่ยนแปลงของสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อเกิดการบวมตัวจากการที่โมเลกุลน้ำแพร่ผ่านเข้าไปภายในโครงสร้างของไฮโดรเจลพอลิเมอร์

ตัวแปรที่ส่งผลต่อการบวมตัวของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยอัตราส่วนของมอนอเมอร์ AA ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ Hp(AMPS-co-AA) และอุณหภูมิ ดังแสดงในภาพที่ 5 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อ

เพิ่มความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA ที่ 1, 5, 10 และ 15 %mol ตามลำดับ เพอร์เซ็นต์การบวมตัว (%swelling, % S_w) ณ อุณหภูมิห้อง ($\approx 28 \pm 1$ °C) ของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ด้วยความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA ที่ 1, 5 และ 10 %mol เมื่อดูดซับน้ำเป็นเวลานานมากขึ้นสอดคล้องกับผลไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่บวมตัวเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นที่รู้จักกันว่าหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล (carboxyl, -COOH) ที่มีอยู่ในมอนอเมอร์ AA เป็นหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่ชอบน้ำหรือมีความเป็นไฮโดรฟิลิกที่ดี ดังนั้น เมื่อจำนวนหมู่ฟังก์ชันหมู่คาร์บอกซิลในโมเลกุลพอลิเมอร์มีจำนวนเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ย่อมมีแนวโน้มที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA เป็น 15 %mol ผลการทดลองที่ได้พบว่า เพอร์เซ็นต์การบวมตัวมีค่าสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยสาเหตุของการบวมตัวไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากผ่านไปช่วงเวลาหนึ่งเป็นการอึดตัวของไฮโดรเจลพอลิเมอร์โดยน้ำเข้าไปแทนที่บริเวณช่องว่างภายในโครงสร้างจนหมดและไม่มี ความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญซึ่งมีการทดลองซ้ำ 3 ซ้ำ โดยมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, SD) ของความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA ที่ 15 % mol เมื่อเทียบกับความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA ที่ 10 %mol (ดังแสดงในภาพที่ 5ก) มีค่าเท่ากับ 7140 ± 247 และ 7110 ± 206 % ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA ที่ 10 %mol ในการสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ Hp(AMPS-co-AA)

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิของการทดสอบการบวมตัวที่ส่งผลต่อการบวมตัวของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ Hp(AMPS-co-AA) ของความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA ที่ 10 %mol ผลการทดลองที่ได้พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาจาก 40 เป็น 50 และ 60 °C ซึ่งมีการทดลองซ้ำ 3 ซ้ำ ไฮโดรเจลพอลิเมอร์มีแนวโน้มของการดูดซับน้ำเข้าสู่ภายในโครงสร้างของโครงร่างตาข่ายที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ ทั้งนี้เป็นที่รู้จักกันว่า อุณหภูมิขณะศึกษาการบวมตัวไฮโดรเจลพอลิเมอร์เป็นตัวแปรสำคัญที่ทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล จนทำให้เกิดการสั่นไหวหรือการขยายตัวของพอลิเมอร์ ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นย่อมทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ถูกทำลายมากขึ้น เพอร์เซ็นต์การบวมตัวที่เวลาใด ๆ จึงมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิ (Saeed, 2013) (ดังแสดงในภาพที่ 5ข) การบวมตัวจะทำให้พื้นที่ผิวของไฮโดรเจลพอลิเมอร์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลดีต่อการใช้ไฮโดรเจลพอลิเมอร์เป็นตัวรองรับเพื่อป้องกันการสูญเสียคุณสมบัติในระดับนาโน จากการรวมตัวเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น สำหรับการประยุกต์ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี

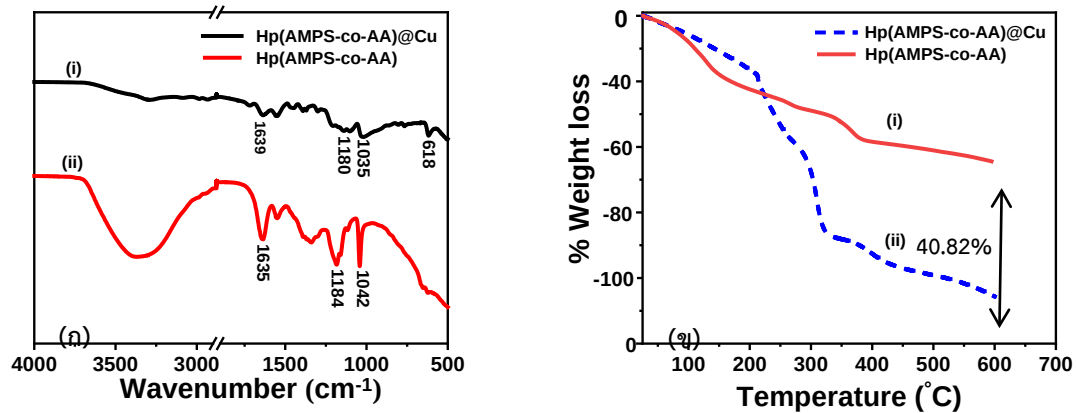


ภาพที่ 5 (ก) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ AA ที่ส่งผลต่อการบวมตัวของ Hp(AMPS-co-AA), (ข) อุณหภูมิที่ส่งผลต่อการบวมตัวของ Hp(AMPS-co-AA) เมื่อใช้ความเข้มข้นมอนอเมอร์ AA ที่ 10%mol

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

อนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนที่มีอยู่ในไฮโดรเจลพอลิเมอร์สามารถตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สเปกตรัมอินฟราเรดอินทรีย์และอนินทรีย์ด้านสเปกโทรสโกปีเพื่ออาศัยการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของการสั่น (stretching) หรือการหมุน (bending) ของพันธะเคมีในโมเลกุลของสารตัวอย่างระหว่าง Hp(AMPS-co-AA) กับ Hp(AMPS-co-AA)@Cu ดังแสดงในภาพที่ 6ก จากผลการทดลองที่ได้พบว่า อินฟราเรดสเปกตรัม Hp(AMPS-co-AA) แสดงสัญญาณการสั่นของพันธะที่สำคัญดังนี้ การสั่นแบบยืด (stretching) ในช่วง $3,300-2,500$ cm^{-1} เป็นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ซึ่งมีลักษณะสัญญาณค่อนข้างกว้างของหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen-bonded hydroxyl) (Khan, Ali and Asiri, 2020) การสั่นแบบยืด (stretching) ในช่วง $1,710-1,680$ cm^{-1} เป็นของหมู่คาร์บอนิล (C=O) การสั่นในช่วง $1,500 - 500$ cm^{-1} เป็นช่วงของย่านลายพิมพ์นิ้วมือ (finger print region) ซึ่งยากต่อการจำแนกว่าเป็นการสั่นจากหมู่ฟังก์ชันใดของโมเลกุลสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตาม การสั่นของหมู่ฟังก์ชันบางตัวยังสามารถจำแนกได้ ตัวอย่างเช่น การสั่นแบบยืด (stretching) ในช่วง $1,210-1,160$ cm^{-1} เป็นของพันธะ C-O การสั่นแบบยืด (stretching) ที่ในช่วง $1,070-1,030$ cm^{-1} เป็นของหมู่ซัลโฟนิล (S=O) ที่มาจาก

มอนอเมอร์ AMPS สำหรับอินฟราเรดสเปกตรัม Hp(AMPS-co-AA)@Cu นั้น สัญญาณการสั่นของพันธะจะมีลักษณะที่ค่อนข้างเหมือนกับอินฟราเรดสเปกตรัมของ Hp(AMPS-co-AA) แต่ความเข้มของสัญญาณจะลดลงและมีการเลื่อน (shift) ของตำแหน่งการสั่น ทั้งนี้เป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลพอลิเมอร์กับอนุภาคโลหะคอปเปอร์ การสั่นแบบยืด (stretching) ที่ตำแหน่ง 618 cm^{-1} สามารถใช้ยืนยันการมีอยู่ของอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนในไฮโดรเจลพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นอันตรกิริยา $\text{O}^{\delta-}-\text{Cu}^{\delta+}$ ของออกซิเจนที่มาจากหมู่ฟังก์ชันเชิงลบ (negative function groups) กับอะตอมโลหะคอปเปอร์เชิงบวกที่ผิวของอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโน (Ullah, Ullah and Rasheed, 2020)



ภาพที่ 6 (ก) อินฟราเรดสเปกตรัม, (ข) เทอร์โมแกรมของ (i) Hp(AMPS-co-AA), (ii) Hp(AMPS-co-AA)@Cu

คุณสมบัติทางความร้อนโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร

คุณสมบัติทางความร้อนโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร (thermogravimetric analysis, TGA) เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของวัสดุที่มีอยู่ในไฮโดรเจลพอลิเมอร์โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างที่เวลาใด ๆ เมื่อได้รับความร้อนจากเทอร์โมแกรม (thermogram) ของสารตัวอย่างระหว่าง Hp(AMPS-co-AA) กับ Hp(AMPS-co-AA)@Cu ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน (ดังแสดงในภาพที่ 6ข) ผลการทดลองที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับวัสดุอื่นที่มีสารพอลิเมอร์อินทรีย์และโลหะอินทรีย์เป็นองค์ประกอบ (Bao, Ma and Li, 2011) โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างระหว่าง Hp(AMPS-co-AA) กับ Hp(AMPS-co-AA)@Cu ดังนี้ ช่วงแรกตั้งแต่อุณหภูมิห้องช่วงที่ 30 ถึง 250°C เป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของของสารตัวอย่าง ที่เกิดจากการระเหยไปของน้ำที่อยู่บนผิวของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ (การดูดซับทางกายภาพ) และของน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ในโครงสร้างของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ (การดูดซับทางเคมี) โดย Hp(AMPS-co-AA)@Cu จะมีอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักมากกว่า Hp(AMPS-co-AA) ซึ่งน่าจะเกิดจากไฮโดรเจลพอลิเมอร์มีการดูดซับโลหะคอปเปอร์แทนที่ของน้ำ (Wan *et al.*, 2020) ช่วงที่สองตั้งแต่ 250 ถึง 400°C เป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เกิดจากการเริ่มสลายตัวของสารอินทรีย์ที่มาจากโครงสร้างไฮโดรเจลพอลิเมอร์ ช่วงสุดท้ายตั้งแต่อุณหภูมิ 400 ถึง 600°C เป็นการสลายตัวของตัวอย่างเหลือแต่เพียงองค์ประกอบของสารอนินทรีย์ ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาโลหะคอปเปอร์ที่มีอยู่ใน Hp(AMPS-co-AA)@Cu โดยเทียบกับ Hp(AMPS-co-AA) ได้เท่ากับ 40.82% โลหะคอปเปอร์ที่มีปริมาณอยู่ค่อนข้างสูงนี้จะเป็นผลดีต่อการนำ Hp(AMPS-co-AA)@Cu ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาร่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์งานวิจัยนี้ได้มีการวิเคราะห์ธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ดังแสดงภาพที่ 3S

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาร่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญต่อเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) และสามารถทำได้หลายวิธี งานวิจัยนี้สนใจการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาร่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ โดยมี Hp(AMPS-co-AA)@Cu ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) ทั้งนี้ ตัวแปรที่ส่งผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาร่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นโซเดียมโบโรไฮไดรด์ อุณหภูมิที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ซ้ำ ดังนี้

ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงไปจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นเพราะช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสมบัติเหมือนเดิมเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง การศึกษาผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยเปลี่ยนน้ำหนักของ Hp(AMPS-co-AA)@Cu (5, 15, 25 และ 50 mg) ในปฏิกิริยาร่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ โดยใช้ 62.5 mM NaBH_4 ปริมาตร 20 mL ที่อุณหภูมิห้อง ($\approx 28 \pm 1^{\circ}\text{C}$) ภายใต้สภาวะการกวนสารอย่าง

ต่อเนื่องที่ความเร็ว ≈ 350 rpm ผลการทดลองที่ได้พบว่า เมื่อเพิ่มน้ำหนักของ Hp(AMPS-co-AA)@Cu มากขึ้น ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นและการดำเนินไปของปฏิกิริยาใช้เวลาเฉลี่ยน้อยลงดังแสดงในภาพที่ 7ก ทั้งนี้อธิบายได้ว่า เมื่อระบบเดียวกันมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณมากขึ้นก็จะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย (Yildiz, Nahit and Sahiner, 2014) เมื่อพิจารณาอัตราเร็วในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในงานวิจัยนี้โดยศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu 5 และ 15 mg มีอัตราเร็วในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ค่อนข้างช้าจนเกินไปซึ่งใช้เวลาผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้ได้ปริมาตร 500 mL เป็นเวลามากกว่า 10 นาที ส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu 50 mg มีอัตราเร็วในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ค่อนข้างเร็วเกินไปใช้เวลาในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนปริมาตร 500 mL เพียง 1 นาที เมื่อเทียบกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu 25 mg เป็นปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับเวลาในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนปริมาตร 500 mL ที่ 5 นาที เพราะเป็นเวลาที่สามารถบันทึกปริมาตรแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดได้ทันทั่วทั้งที่ นอกจากนี้ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ก็ไม่มากจนเกินไป ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ที่ 25 mg จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมในการนำไปศึกษาตัวแปรอื่น ๆ ที่มีผลต่อแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น

ผลของความเข้มข้นโซเดียมโบโรไฮไดรด์

เมื่อกำหนดตัวแปรอื่นคงที่ อัตราการเกิดของปฏิกิริยามีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา การศึกษาผลของความเข้มข้นโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ปริมาณ 25 mg เป็นน้ำหนักควบคุม ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง ($\approx 28 \pm 1$ °C) ภายใต้สภาวะการกวนสารอย่างต่อเนื่องที่ความเร็ว ≈ 350 rpm โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้น NaBH_4 เป็น 15, 30 และ 45 mM ปริมาตร 20 mL เพื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้น 62.5 mM ผลการทดลองที่ได้พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้น NaBH_4 มากขึ้น ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นและการดำเนินไปของปฏิกิริยาใช้เวลาเฉลี่ยน้อยลง (Liao and Huang, 2020) ดังแสดงในภาพที่ 7ข ดังนั้นการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาร้อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ขึ้นกับความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ซึ่งเป็นไปตามจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction) ดังสมการ (3)

$$-4 \left(\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} \right) = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} \quad (3)$$

k_{obs} คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลอง (observed reaction rate constant of the reaction)

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา

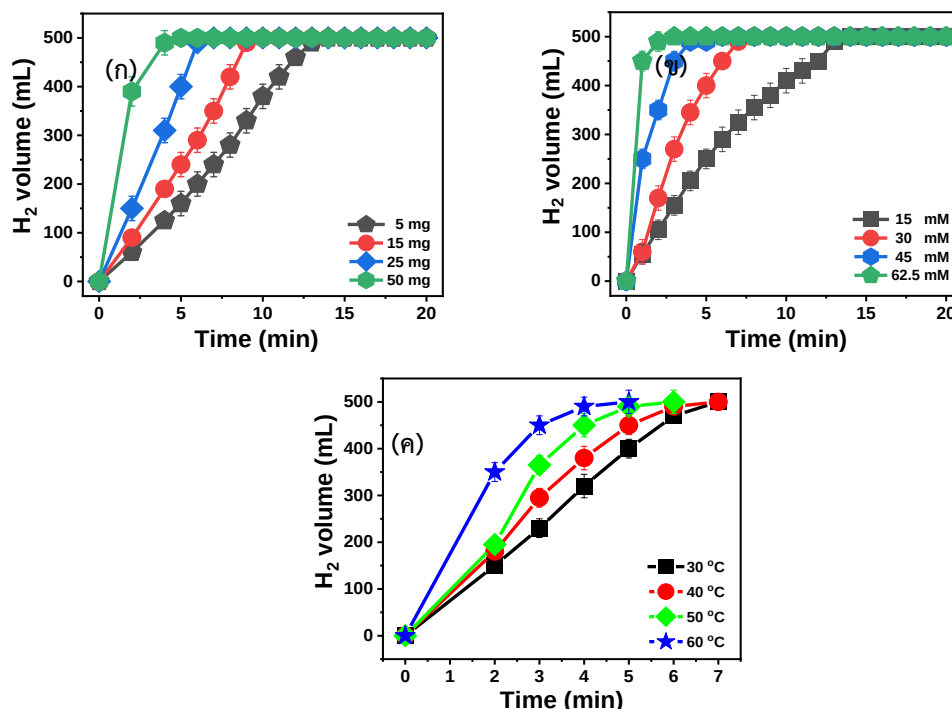
โดยทั่วไป เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้น เพราะโมเลกุลของสารตั้งต้นมีพลังงานสูงขึ้นและเพียงพอที่จะเข้าทำปฏิกิริยามากขึ้น การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาทำการทดลองโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ปริมาตร 25 mg ใช้สารตั้งต้น NaBH_4 ความเข้มข้น 62.5 mM ปริมาตร 20 mL โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาจากอุณหภูมิห้องเป็น 30, 40, 50 และ 60 (± 1) °C ภายใต้สภาวะการกวนสารอย่างต่อเนื่องที่ความเร็ว ≈ 350 rpm ผลการทดลองที่ได้พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น การดำเนินไปของปฏิกิริยาใช้เวลาเฉลี่ยน้อยลง ดังแสดงในภาพที่ 7ค การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อการคำนวณพารามิเตอร์จำเพาะของปฏิกิริยา อาทิเช่น พลังงานการกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) และการคำนวณพลังงานปฏิกิริยา ได้แก่ เอนทัลปีพลังงานกระตุ้น (activation enthalpy, $\Delta H^\ddagger$) และ เอนโทรปีพลังงานกระตุ้น (activation entropy, $\Delta S^\ddagger$) ของปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนผ่านจากสารตั้งต้นไปยังผลิตภัณฑ์กับอุณหภูมิสัมพันธ์จากสมการเอयरริง (Eyring equation) ดังสมการ (4) และ (5) ตามลำดับ

$$\ln(k_{\text{obs}}) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

$$\ln \left(\frac{k_{\text{obs}}}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{RT} \right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

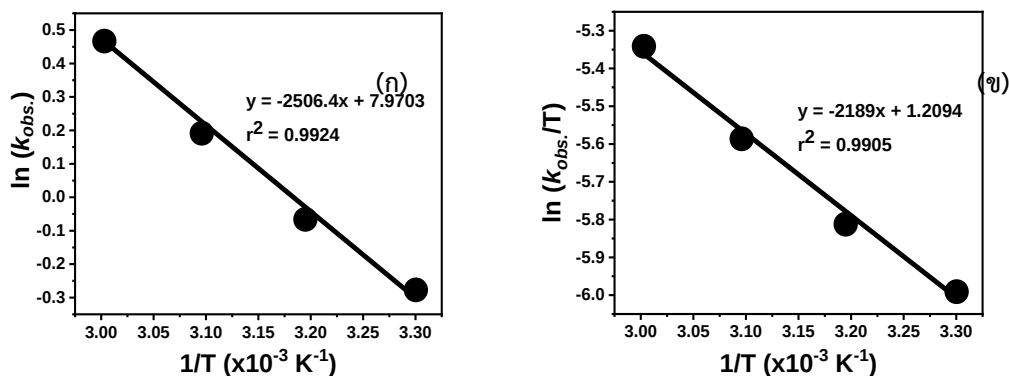
เมื่อ A คือ ค่าคงที่ของ Arrhenius, k_{obs} คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลอง, T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K), k_B คือ ค่าคงที่ Boltzmann (1.381×10^{-23} J K⁻¹), h คือ ค่าคงที่ของ Planck (6.626×10^{-34} J s), E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์, R

คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), $\Delta H^\ddagger$ คือ เอนทัลปีพลังงานกระตุ้น (activation enthalpy), $\Delta S^\ddagger$ คือ เอนโทรปีพลังงานกระตุ้น (activation entropy)



ภาพที่ 7 (ก) ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา, (ข) ผลของความเข้มข้นโซเดียมโบโรไฮไดรด์, (ค) ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา

สมการอาร์เรเนียสและสมการอายริงก์มีความสำคัญต่อการคำนวณหาพารามิเตอร์จำเพาะของปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพที่ 8 แสดงกราฟที่ได้เมื่อพล็อตระหว่าง $\ln(k_{\text{obs}})$ และ $1/T$ ตามสมการอาร์เรเนียส และ $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ และ $1/T$ ตามสมการอายริงก์ ความชันที่ได้จากกราฟสามารถใช้คำนวณหาพารามิเตอร์จำเพาะของปฏิกิริยา ผลการคำนวณที่พบว่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ โดยมี Hp(AMPS-co-AA)@Cu ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) เอนทัลปีพลังงานกระตุ้น ($\Delta H^\ddagger$) และเอนโทรปีพลังงานกระตุ้น ($\Delta S^\ddagger$) เท่ากับ $18.20 \text{ kJ mol}^{-1}$, $20.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ และ $-197.54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบพารามิเตอร์จำเพาะของปฏิกิริยาจากงานวิจัยนี้มีข้อดีโดยตัวเร่งปฏิกิริยามีการใช้ตัวรองรับโลหะคอปเปอร์ที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์ผสมที่มีคุณสมบัติเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ และใช้สารเคมีในการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นต่ำซึ่งเป็นข้อดีและข้อแตกต่างกับงานวิจัยอื่น (ดังแสดงในตารางที่ 1) พบว่า ค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Hp(AMPS-co-AA)@Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ได้เป็นอย่างดี



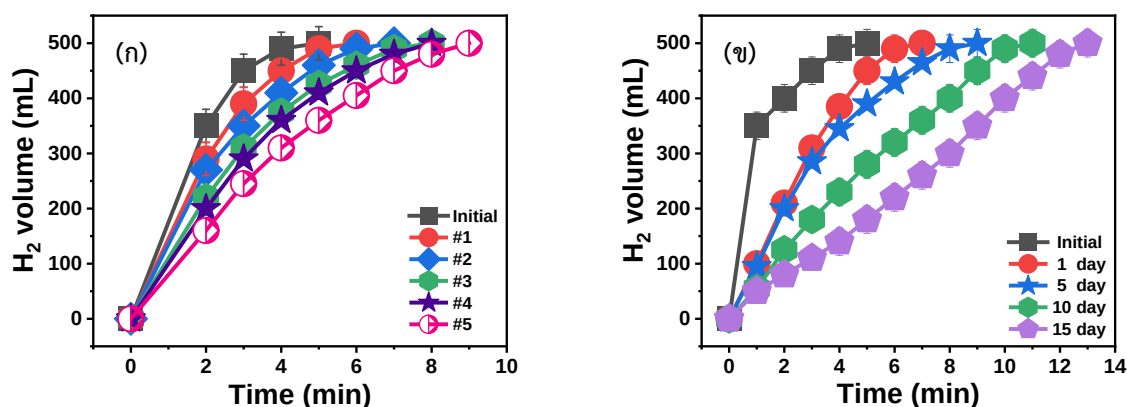
ภาพที่ 8 (ก) กราฟอาร์เรเนียส เมื่อพล็อตระหว่าง $\ln(k_{\text{obs}})$ และ $1/T$, (ข) กราฟอายริงก์ เมื่อพล็อตระหว่าง $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ และ $1/T$ ที่ได้จากปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ โดยมี Hp(AMPS-co-AA)@Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 1 เปรียบเทียบพารามิเตอร์จำเพาะของปฏิกิริยาจากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) (kJ mol^{-1})	เอนทัลปีพลังงาน กระตุ้น ($\Delta H^\ddagger$) (kJ mol^{-1})	เอนโทรปีพลังงาน กระตุ้น ($\Delta S^\ddagger$) ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	แหล่งอ้างอิง
WSC based hydrogel-Cu	34.84	-	-	Ding <i>et al.</i> (2018)
HEMA/MAA-Cu	37.07	34.35	-117.46	Mahmoud, (2014)
p(AAc-co-VI)-Cu	39.42	36.78	-195.74	Engin and Ozay, (2018)
p(EP-g-AA)-Cu	42.61	39.15	-147.83	Zhao <i>et al.</i> (2017)
Hp(AMPS-co-AA)@Cu	18.20	20.84	-197.54	งานวิจัยนี้

การนำกลับมาใช้ซ้ำ

ในระบบของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้และสามารถแยกออกได้โดยการกรอง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนแล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 °C การศึกษาผลของการนำกลับมาใช้ซ้ำทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ปริมาณ 25 mg และใช้ NaBH_4 ที่ความเข้มข้น 62.5 mM ปริมาตร 20 mL ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ($\approx 28 \pm 1$ °C) ภายใต้สภาวะการกวนสารอย่างต่อเนื่องที่ความเร็ว ≈ 350 rpm ผลการทดลองที่ได้พบว่า การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำภายในวันเดียวกัน (intraday) ให้ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ (conversion) เท่ากับ 100% ซึ่งสามารถที่จะระบุประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu สำหรับการใช้ซ้ำเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยหลักการคำนวณอยู่ในข้อมูลเพิ่มเติมข้อที่ 1 อย่างไรก็ตาม การดำเนินไปของปฏิกิริยาของการทดลองซ้ำในแต่ละครั้งใช้เวลามากขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 9ก เมื่อนำอัตราเร็วในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในแต่ละครั้งไปเทียบกับอัตราเร็วในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนครั้งแรก (initial hydrogen production) การนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ภายในวันเดียวกันหลังจากทำการทดลองเสร็จสิ้นจะกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ที่ใช้แล้วมาใช้ซ้ำ และเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นที่อุณหภูมิประมาณ 40 ± 1 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นบางส่วนออกไปจึงสามารถนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ที่ใช้แล้วนำกลับมาใช้ซ้ำอีก 5 ครั้ง เมื่อดำเนินการประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา (catalytic activity) ลดลงมาอยู่ที่ 60% หลังจากทำการทดลองซ้ำต่อเนื่อง 5 ครั้ง ตามลำดับ นอกจากนี้ การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำต่างวัน (interday) จะนำตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ที่ใช้ทำปฏิกิริยาแล้วเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นที่อุณหภูมิประมาณ 40 ± 1 °C จนกว่าจะครบกำหนดวันของการใช้ซ้ำต่างวันเพื่อไล่ความชื้นบางส่วนออกไปจึงสามารถนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ที่ใช้แล้วนำกลับมาใช้ซ้ำเมื่อผ่านไป 1, 5, 10 และ 15 วัน ครั้ง เมื่อดำเนินการก็ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและให้ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ (conversion) มีค่าลดลงตามลำดับ แต่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นแต่ละครั้งยังมีค่าคงที่ ดังแสดงในภาพที่ 9ข ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจากการนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำมีค่าเท่ากับ 100, 73, 62 และ 53% หลังจากผ่านไป 1, 5, 10 และ 15 วัน ตามลำดับ โดยหลักการคำนวณอยู่ในข้อมูลเพิ่มเติมข้อที่ 2 ทั้งนี้ ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงคาดการณ์ว่ามาจากการสะสมของบอเรต (BO_2^-) ที่เกิดอันตรกิริยากับโลหะคอปเปอร์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้ง กระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) ของโลหะคอปเปอร์ที่ส่งผลต่อตำแหน่งกัมมันต์ (active site) งานวิจัยนี้มีข้อมูลลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Hp(AMPS-co-AA)@Cu ก่อนทำปฏิกิริยาย่อยสลายน้ำและหลังทำปฏิกิริยาย่อยสลายน้ำผ่านไป 15 วัน ดังแสดงภาพที่ 2S ซึ่งเป็นบริเวณจำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปเช่นกัน (Sahiner and Seven, 2015) อย่างไรก็ตาม งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาริวิวิธพันธุ์ Hp(AMPS-co-AMPS)@Cu สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้โดยยังคงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์



ภาพที่ 9 การศึกษาผลของการนำกลับมาใช้ซ้ำ (ก) ภายในวันเดียวกัน (intraday) (ข) ต่างวัน (interday)

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะจากการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมระหว่าง 2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิค แอซิด กับ อะคริลิก แอซิด ที่อัตราส่วนต่าง ๆ โดยอาศัยปฏิกิริยาฟรีแรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน เพื่อใช้ในการดูดซับไอออนคอปเปอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ภายในโครงร่างตาข่ายไฮโดรเจลพอลิเมอร์ ไอออนคอปเปอร์ที่อยู่ภายในไฮโดรเจลพอลิเมอร์ถูกรีดิวซ์ให้เป็นอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนโดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้น ศึกษาการบวมตัวของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ ตลอดจนวิเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนในไฮโดรเจลพอลิเมอร์ โดยอาศัยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน และประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในการการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่สภาวะอุณหภูมิแตกต่างกัน (30, 40, 50 และ 60 °C) ให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) เท่ากับ 18.20 kJ mol⁻¹ ในขณะที่เอนทัลปีพลังงานกระตุ้นและเอนโทรปีพลังงานกระตุ้นมีค่า 20.84 kJ mol⁻¹ และ -197.54 kJ mol⁻¹ K⁻¹ ตามลำดับ ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่รองรับอนุภาคคอปเปอร์ระดับนาโนสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้งโดยยังคงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการย่อยสลายน้ำด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ รวมทั้งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่น่าสนใจ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยการสนับสนุนจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

References

- Ayub, I., Munir, A., Amjad, W., Ghafoor, A. and Nasir, M. S. (2018). Energy- and exergy-based thermal analyses of a solar bakery unit. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133, 1001-1013.
- Bao, Y., Ma, J. and Li, N. (2011). Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydrate Polymers*. 84(1),76-82.
- Cao, H., Duan, L., Zhang, Y., Cao, J. and Zhang, K. (2021). Current hydrogel advances in physicochemical and biological response-driven biomedical application diversity. *Signal transduction and targeted therapy*. 6(1), 426.
- Ding, J., Li, Q., Su, Y., Yue, Q., Gao, B. and Zhou, W. (2018). Preparation and catalytic activity of wheat straw cellulose based hydrogel-nanometal composites for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43(21), 9978-9987.
- Engin, M., and Ozay, O. (2018). The first catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with hydrogel-supported metallic nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43(32), 15083-15094.
- Güven, O., Demirci, S., Sütükin, S. D., Ari, B. and Sahiner, N. (2022). P(HMA-co-ATU) hydrogel synthesis via gamma radiation and its use for in situ metal nanoparticle preparation and as catalyst in 4-nitrophenol reduction. *Radiation Physics and Chemistry*, 198, 110217.

- Khan, S. B., Ali, F. and Asiri, A. M. (2020). Metal nanoparticles supported on polyacrylamide water beads as catalyst for efficient generation of H₂ from NaBH₄ methanolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 45(3), 1532-1540.
- Kojima, Y. (2019). Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44(33), 18179-18192.
- Le, T. T., Pistidda, C., Nguyen, V. H., Singh, P., Raizada, P., Klassen, T. and Dornheim, M. (2021). Nanoconfinement effects on hydrogen storage properties of MgH₂ and LiBH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46(46), 23723-23736.
- Liao, J. and Huang, H. (2020). Magnetic sensitive Hericium erinaceus residue chitin/Cu hydrogel nanocomposites for H₂ generation by catalyzing NaBH₄ hydrolysis. **Carbohydrate polymers**. 229, 115426.
- Liu, K., Qin, R. and Zheng, N. (2021). Insights into the interfacial effects in heterogeneous metal nanocatalysts toward selective hydrogenation. **Journal of the American Chemical Society**, 143(12), 4483-4499.
- Mahmoud, G. A. (2014). Radiation synthesis of hydrogels as carriers for catalytic nanoparticles and their use in hydrogen production from sodium borohydride. **Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly**, 145, 711-720.
- Saeed, A. M. (2013). Temperature effect on swelling properties of commercial polyacrylic acid hydrogel beads. **International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research**, 1(12), 1614-1627.
- Sahiner, N. and Seven, F. (2015). The use of superporous p(AAc (acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H₂ production from sodium borohydride hydrolysis. **Energy**, 71(15), 2014, 170-179.
- Sun, Y., Tian, P., Ding, D., Yang, Z., Wang, W., Xin, H., Xu, J. and Han, Y-F. (2019). Revealing the active species of Cu-based catalysts for heterogeneous Fenton reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**. 258, 117985
- Ullah, N., Ullah, A and Rasheed, S. (2020). Green synthesis of copper nanoparticles using extract of Dicliptera Roxburghiana, their characterization and photocatalytic activity against methylene blue degradation. **Letters in Applied NanoBioScience**, 9, 897-901.
- Wan, J., Chen, L., Li, Q., Ye, Y., Feng, X., Zhou, A., Long, X., Xia, D. and Zhang, T. C. (2020). A novel hydrogel for highly efficient adsorption of Cu(II): synthesis, characterization, and mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, 27, 26621-26630.
- Yildiz, S., Nahit A. and Sahiner, N. (2014). Metal nanoparticle-embedded super porous poly (3-sulfopropyl methacrylate) cryogel for H₂ production from chemical hydride hydrolysis. **International journal of hydrogen energy**, 39(27), 14690-14700.
- Zhao, L., Li, Q., Su, Y., Yue, Q. and Gao, B. (2017). A novel Enteromorpha based hydrogel for copper and nickel nanoparticle preparation and their use in hydrogen production as catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42(10), 6746-6756.