ปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม-ไทเทเนียมไดออกไซด์และนิกเกิล-ไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้การฉายแสงยูวี

CO_2 Photocatalytic Reduction to Solar Fuels Over Platinum/TiO_2 and Nickel/TiO_2 Heterojunction Under UV Light Irradiation

เจษฎากร วิลามาตย์ (Jetsadakorn Wilamat)* ภาคภูมิ อธิกาพันธุ์ (Pakpoom Atikaphan)**
ดาริกา เพิ่มพร (Darika Permporn)*** ดร.รัฐบาล ขันธ์โพธิ์น้อย (Dr.Rattabal Khunphonoi) [1]****

(Received: *February 7, 2020;* Revised: *May 4, 2020;* Accepted: *May 5, 2020)*

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์เป็นการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยารีดักชัน โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโลหะ-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในเฟสอะนาเทส (0.04 โมล% M/TiO_2, M=Pt และ Ni) Pt และ Ni ถูกเจือบน TiO_2 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโฟโตเดปโฟสิชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) Transmission Electron Microscope (TEM) และ UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-DRs) และทำปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะของเหลวภายใต้รังสียูวีเอเป็นแหล่งกำเนิดแสงให้ปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคือ เมทานอล จากผลการทดลองพบว่ากรณีที่มีโลหะบน TiO_2 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

ABSTRACT

The photocatalytic reduction of CO_2 is an artificial photosynthesis process to produce hydrocarbon fuels by using a semiconductor as photocatalyst. Modification of anatase TiO_2 by metal doping (0.04 mol% M/TiO_2, M=Pt and Ni) was used in this reaction to enhance the photocatalytic efficiency by photodeposition technique. The materials were characterized by X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANE), Transmission Electron Microscope (TEM) and UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-DRs). The CO_2 photoreduction was conducted in liquid phase under UVA light irradiation. It was found methanol as main product. The presence of metal over TiO_2 resulted in enhancement of photoreduction of CO_2.

คำสำคัญ: โฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ โฟโตเดปโฟสิชัน โลหะ/ไทเทเนียมไดออกไซด์

Keywords: CO_2 Photoreduction, Photodeposition, metal/TiO_2

[1]*Corresponding author: rattakh@kku.ac.th*

**นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

***นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

****นักศึกษา หลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

***** อาจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

บทนำ

ก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse Gas: GHGs) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ส่งผลกระทบต่อสภาวะสมดุลของธรรมชาติ [1] และมีผลกระทบโดยตรงต่อการเกิดปัญหาภาวะโลกร้อน (Global Warming) อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ก๊าซคาร์บอนออกไซด์ เป็นกลุ่มก๊าซเรือนกระจกที่พบปริมาณมากที่สุด [2] เนื่องจากเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงและเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์พลอยได้ของกระบวนการเผาไหม้ทุกชนิด ปัจจุบันได้มีการใช้เทคโนโลยีเพื่อใช้ในการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เรียกว่าการดักจับและการจัดเก็บคาร์บอน (Carbon Capture and Storage: CCS) และนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซดที่ได้อัดลงไปที่ใต้ดินในรูปของของเหลว อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ยังมีข้อจำกัดในด้านสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมีความเสี่ยงต่อการรั่วไหลสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก [3] ทำให้ได้มีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิคอื่น เช่น กระบวนการทางเคมีด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี โดยการใช้ขั้วไฟฟ้าเคมีในการสร้างอิเล็กตรอนที่มากเกินพอเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนคือ มีเทนหรือเมทานอลที่สามารถนำมาเป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้ [4] และต่อมาได้มีการวิจัยและพัฒนาในการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาเปลี่ยนเป็นพลังงานเชื้อเพลิงด้วยการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) หรือที่เรียกว่ากระบวนการโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ (Photoreduction of carbon dioxide) [5] ซึ่งทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) ในการช่วยเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide: TiO_2) เนื่องจากมีความเสถียรสูง ไม่มีพิษและราคาถูก [6] มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ เมื่อ TiO_2 ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอนที่มากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap, Eg) ทำให้อิเล็กตรอน (Electron, e^-) จากแถบวาเลนซ์ (Valence band, VB) ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ (Conduction band, CB) และเกิดโฮล (Hole, h^+) ที่แถบ VB อิเล็กตรอนที่แถบ CB จะทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และกลายเป็นสารเชื้อไฮโดรคาร์บอนเช่น เมทานอล (Methanol) และมีเทน (Methane) ส่วนโฮลจะไปทำปฏิกิริยากับน้ำเป็นเป็นไฮโดรเจนไอออน (Hydrogen ion: H^+) และไฮดรอกซิลแรดิคอล (Hydroxyl radical: OH^-) [7] แต่ TiO_2 ก็ยังมีข้อกำจัดอยู่คือ การเกิดการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-Hole recombination) ซึ่งจะทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีประสิทธิภาพลดต่ำลง [8]

การปรับปรุงประสิทธิภาพ TiO_2 เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวมีด้วยกันหลายเทคนิคและหนึ่งในเทคนิคที่ได้ประสิทธิภาพ คือการเจือโลหะลงบน TiO_2 โดยโลหะจะทำหน้าที่ในการเก็บอิเล็กตรอนที่แถบ CB ทำให้สามารถช่วยลดการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลได้ ส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีประสิทธิภาพสูงขึ้นและอิเล็กตรอนสามารถถูกนำไปใช้สำหรับปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน [9] ซึ่งโลหะที่นำมาเจือเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้กับ TiO_2 มีด้วยกันหลายกลุ่มเช่น กลุ่มโลหะมีตระกูลอย่าง แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) รูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) ซิลเวอร์ (Ag) และทอง (Au) [8] กลุ่มโลหะทรานซิชัน เช่น เหล็ก (Fe) [10] โคบอลต์ (Co) [11] นิกเกิล (Ni) [12] แมงกานีส (Mn) [13] และวาเนเดียม (V) [14]

Nikita Singhala และ Umesh Kumara [15] ได้ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการเลือกใช้กลุ่มโลหะมีตระกูลมาปรับปรุงประสิทธิภาพให้กับ TiO_2 ซึ่งโลหะที่เลือกใช้ทั้งหมด 4 ชนิดคือ แพลเลเดียม ทอง เงินและแพลตินัม เจือโลหะบน TiO_2 ด้วยเทคนิคโฟโตเดปโฟสิชัน ทำปฏิกิริยาในสภาวะแก๊ส โดยมีไอน้ำเป็นตัวให้อิเล็กตรอนและใช้การแสงยูวีเอเป็นแหล่งกำเนิดแสงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเจือโลหะมีตระกูลทั้ง 4 ชนิดสามารถ

เพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันในการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นก๊าซมีเทนได้อย่างมีนัยสำคัญ

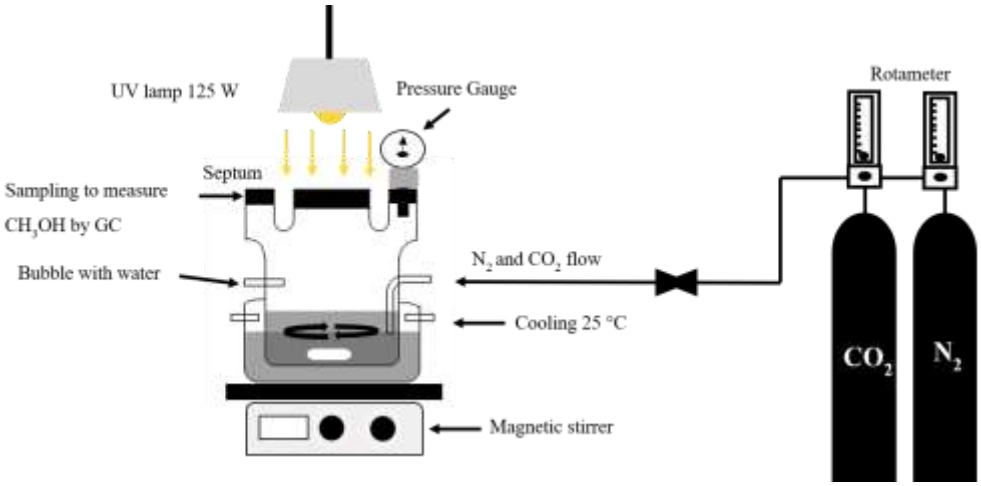
Byeong Sub Kwak, K. Vignesh, No-Kuk Park, Ho-Jung Ryu, Jeom-In Baek, และ Misook Kang [16] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชัน โดยการเลือกใช้โลหะทรานซิชันที่นำมาปรับปรุงประสิทธิภาพให้กับ TiO_2 โดยใช้โลหะนิกเกิลเจือลงบน TiO_2ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal method) ซึ่งศึกษาการเจือโลหะนิกเกิลที่ความเข้มข้นที่ 0.1-1.0 mol % Ni/TiO_2 โดยทำปฏิกิริยาในสถานะของเหลวภายใต้รังสียูวี พบว่าที่ Ni/TiO_2(0.1 mol%) ให้ผลมีเทนที่มากที่สุดในปริมาณ 14 ($\mu mol/g_{catal}$)

จากที่มาและความสำคัญที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์โดยการเจือโลหะต่างชนิดกันบน TiO_2 ได้แก่ โลหะ Pt ซึ่งเป็นโลหะมีตระกลูและโลหะ Ni ที่เป็นโลหะทรานซิชัน ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคาร์บอนไดออกไซด์ในสภาวะเดียวกัน

วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิคโฟโตดิปโพสิชัน

Pt และ Ni ถูกเจือบน TiO_2 ด้วยด้วยเทคนิคโฟโตเดปโฟสิชันดังแสดงในภาพที่ 1 TiO_2 ในเฟสอะนาเทส 200 มิลลิกรัม ผสมกับน้ำปราศจากไอออนและ 2-โพรพานอลอย่างละ 25 มิลลิลิตร ลงในถังปฏิกรณ์แบบกะ ปฏิกิริยาถูกควบคุมอุณภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส และคนให้เข้ากันอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กตลอดการสังเคราะห์ โดยในระบบมีการไหลผ่านด้วยก๊าซไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 400 มิลลิลิตรต่อนาทีตลอดการสังเคราะห์ หยดสารละลายโลหะที่ต้องการ ได้แก่ กรดคลอโรแพลทินิกเฮกซะไฮเดรต 99.999% ($H_2PtCl.6H_2O$) และ นิกเกิล (II) ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต 97% ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) ที่ความเข้มข้นเข้มข้น 0.001 มิลลิโมล ต่อ 200 มิลลิกรัม TiO_2 (0.04 โมล% โลหะ/TiO_2) ลงในสารละลายข้างต้น จากนั้นทำการเปิดไฟโดยใช้หลอดยูวีเอ 125 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวน 2 ครั้ง และอบที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโลหะบน TiO_2และการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ค่าแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pt/TiO_2 และ Ni/TiO_2 ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–DRs) (UV-3101PC, Shimadzu, Japan) ศึกษารูปร่างและขนาดของอนุภาค รวมถึงการ

กระจายตัวของโลหะบน TiO_2 ด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X – ray Spectrometer (TEM - EDX) (TEM, HF-3300, Hitachi, Japan) และศึกษาการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของโลหะ Pt/TiO_2 และ Ni/TiO_2 ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) (สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ประเทศไทย)

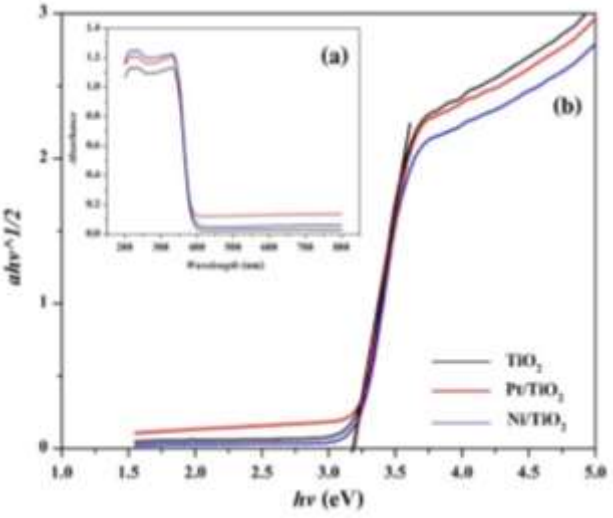
ปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pt/TiO_2 และ Ni/TiO_2 ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตเดปโฟสิชันถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดย 100 มิลลิกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาและน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตรเติมลงในลงในถังปฏิกรณ์แบบกะและควบคุมอุณภูมิตลอดการทำปฏิกิริยาที่ 25 องศาเซลเซียสพร้อมปั่นกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ใช้ก๊าซไนโตรเจนไหลผ่านด้วยอัตราการไหล 400 มิลลิลิตรต่อนาทีเพื่อกำจัดสารเจือปนในระบบ จากนั้นป้อนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้ความดันภายในระบบเท่ากับ 14.7 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และทำการฉายแสงด้วยหลอดยูวีเอเพื่อเริ่มปฏิกิริยา โดยทุก 1 ชั่วโมงตัวอย่างถูกเก็บเพื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) (GC-14 Shimadzu, Japan) FID (Parapak Q mesh 50/80 Column) และ TCD (GC-SCI 310C)

ผลและการอภิปรายผลการวิจัย

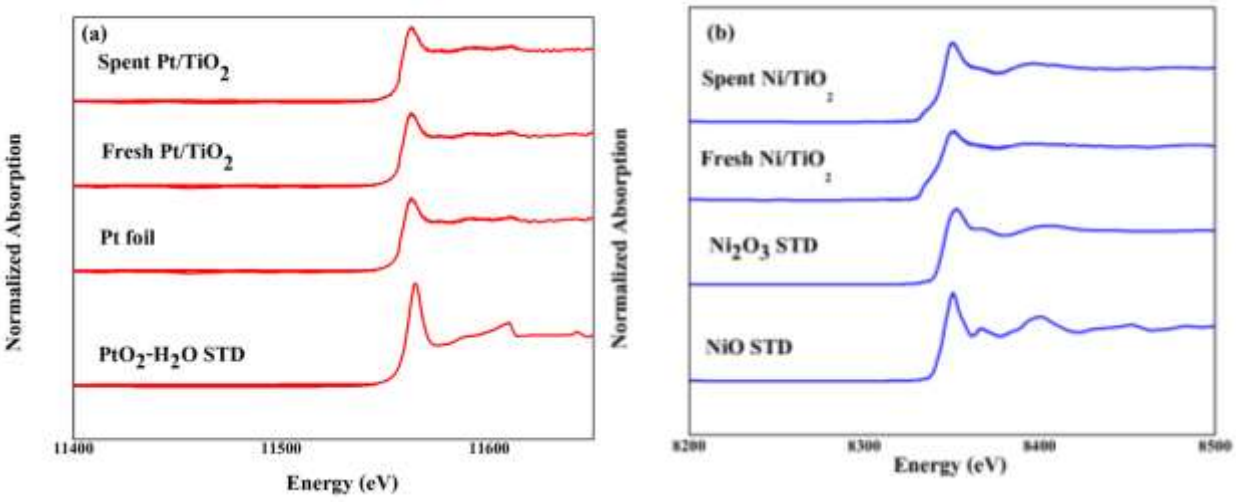
ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

Pt/TiO_2 และ Ni/TiO_2 ที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะค่าการดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างของแถบพลังงาน (Energy band gap) ด้วยเครื่อง UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-DRs) โดยใช้ทฤษฎีของ Kubelke-Munk [17] จากภาพที่ 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 0.04 mol% Pt/TiO_2 และ 0.04 mol% Ni/TiO_2 มีค่าช่องว่างพลังงานเท่ากันคือ เท่ากับ 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงให้เห็นว่าในการเจือโลหะ Pt และ Ni บน TiO_2 ไม่ส่งผลต่อการลดลงของช่องว่างพลังงานของ TiO_2 จึงทำให้มีค่าช่องว่างพลังงานยังคงเท่ากับ 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์



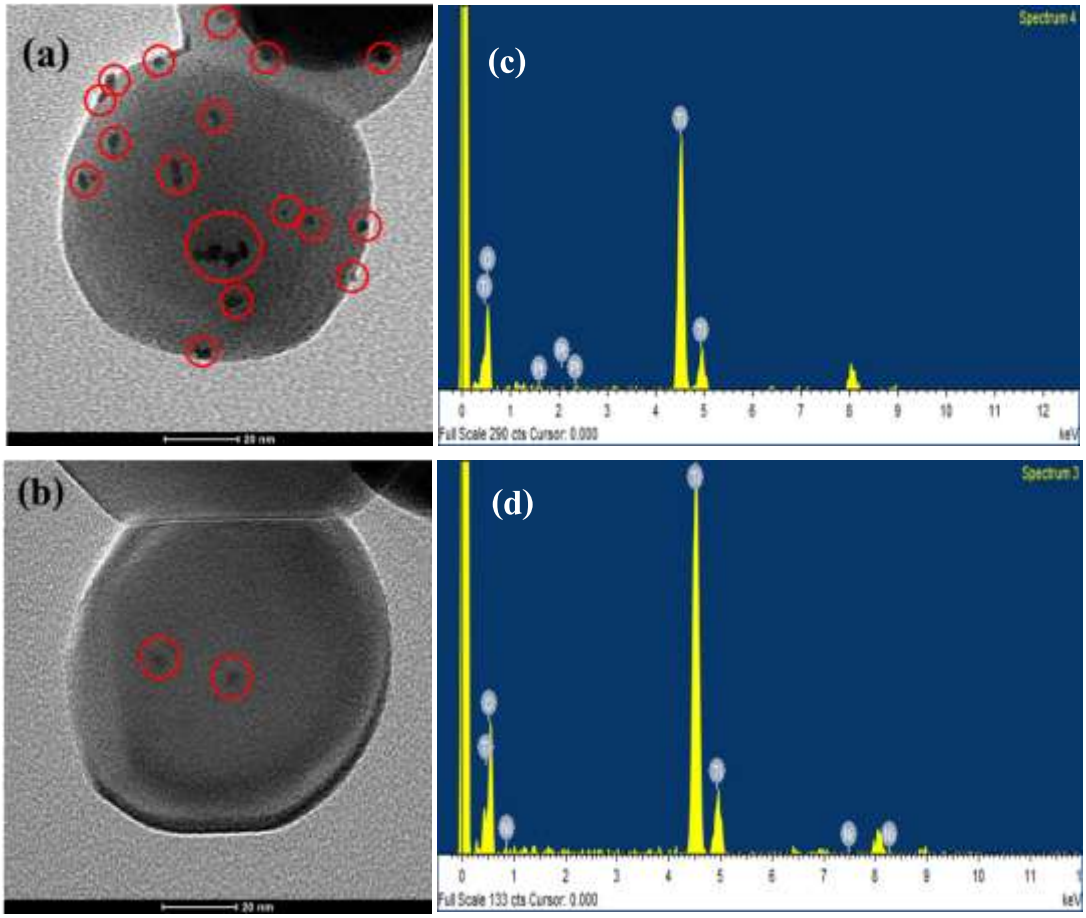
ภาพที่ 2 การวิเคราะห์ UV-DRs (a) ค่าการดูดกลืนแสงและ (b) ช่องว่างของแถบพลังงานของ TiO_2 0.04 mol% Pt/ TiO_2 และ 0.04 mol% Ni/ TiO_2

การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของ Pt/TiO_2 และ Ni/TiO_2 ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) จากภาพที่ 3a พบว่าสเปกตรัม XANES ของ Pt/TiO_2 ก่อนใช้ในปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ (Fresh Pt/TiO_2) และที่ใช้แล้ว (Spent Pt/TiO_2) ซึ่งมีตำแหน่งพีคและรูปร่างของพีคที่เป็นยอดสูงในสเปกตรัมตรงกับพีคของสารมาตรฐาน Pt foil โดยพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 11569.60 eV ดังนั้น Pt/TiO_2 ก่อนใช้และหลังใช้ทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ ไม่มีการเปลี่ยนรูปไปเป็นโลหะออกไซด์และอยู่ในรูป Pt(0) จากภาพที่ 3 b เป็นการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของ Ni/TiO_2 ก่อนใช้ในปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Fresh Ni/TiO_2) และที่ใช้แล้ว (Spent Ni/TiO_2) เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน คือ Ni_2O_3 และ NiO ซึ่งมีตำแหน่งพีคและรูปร่างของพีคที่เป็นยอดสูงในสเปกตรัมตรงกับพีคของสารมาตรฐาน Ni_2O_3 ที่ตำแหน่ง 8351.19 eV ดังนั้น ดังนั้น Ni/TiO_2 ก่อนใช้และหลังปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนรูปไปเป็นโลหะออกไซด์และอยู่ในรูป Ni(0)



ภาพที่ 3 การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของโลหะด้วยเทคนิค XANES (a) แพลทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารมาตรฐาน PtO_2-H_2O และ Pt foil (b) นิกเกิลบนไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารมาตรฐาน Ni_2O_3 และ NiO

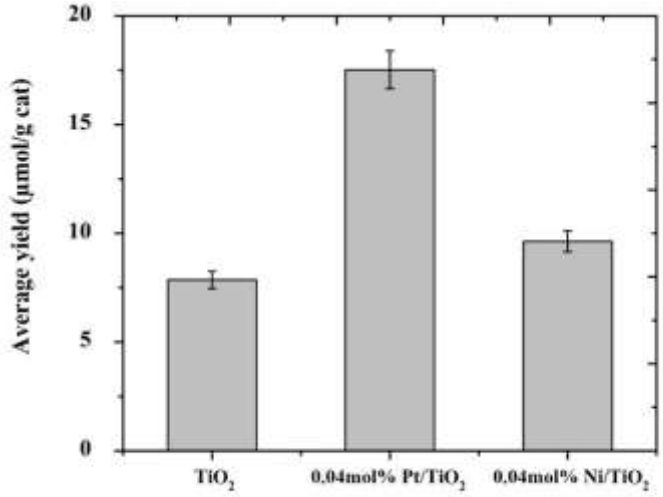
การศึกษารูปร่างและขนาดของอนุภาค รวมถึงการกระจายตัวของ Pt และ Ni บน TiO_2 ด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X – ray Spectrometer (TEM-EDX) จากภาพที่ 4 a-b พบว่า Pt และ Ni มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 4-5 นาโนเมตรโดยประมาณ โดยโลหะทั้ง 2 ชนิดมีรูปร่างทรงกลม และกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของ TiO_2 จากภาพที่ 4 c-d เป็นการยืนยันการปรากฏของ 0.04 mol% ของ Pt และ Ni ที่เจือบนไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 4 การวิเคราะห์รูปร่าง ขนาดอนุภาค การกระจายตัวและจำนวนธาตุของโลหะบน TiO_2 (TEM-EDX)
(a) TEM-0.04 mol% Pt/TiO_2 (b) TEM-0.04 mol% Ni/TiO_2, (c) EDX-0.04 mol% Pt/TiO_2 (d) EDX-0.04 mol% Ni/TiO_2

ผลปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

ภาพที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์จากปริมาณผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น คือ เมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 0.04 mol% Pt/TiO_2 และ 0.04 mol% Ni/TiO_2 จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ TiO_2 เพียงอย่างเดียวให้ปริมาณเมทานอลเท่ากับ 7.86 µmol/gcat hr ในกรณีที่มีการเจือโลหะให้อัตราการเกิดเมทานอลเท่ากับ 17.52 µmol/gcat hr และ 9.63 µmol/gcat hr บน Pt/TiO_2 และ Ni/TiO_2 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของเมทานอลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทั้ง 3 ชนิด พบว่า Pt/TiO_2 ให้ปริมาณของเมทานอลที่มากที่สุด รองลงมาเป็น Ni/TiO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ ซึ่งโลหะ Pt เป็นกลุ่มโลหะมีตระกูลจึงสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กับ TiO_2 ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันได้ เนื่องจากโลหะ Pt ทำหน้าที่เป็นตัวเก็บอิเล็กตรอนให้กับ TiO_2 จึงทำให้ลดการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลภายในโครงสร้างของ TiO_2 ได้ [18-19, 20]



ภาพที่ 5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และโลหะ/TiO_2

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการเจือโลหะบน TiO_2 โดยโลหะที่ใช้คือ Pt และ Ni และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของโลหะทั้ง 2 ชนิดที่แตกต่างกัน โดย Pt เป็นโลหะมีตระกูลและ Ni เป็นโลหะทรานซิชัน และใช้เทคนิคโฟโตเดปโฟสิชันในการเจือโลหะบน TiO_2 ซึ่งพบว่าเทคนิคนี้ทำให้โลหะกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิว TiO_2 การที่มีโลหะ Pt และ Ni ที่ความเข้มข้น 0.001 มิลลิโมลเจือบน 200 มิลลิกรัม TiO_2 ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงาน แต่สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ได้จากปริมาณผลิตภัณฑ์เมทานอลที่เกิดขึ้น โดยกรณีที่มีการเจือโลหะ Pt และ Ni ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เมทานอลเท่ากับ 17.52 µmol/gcat hr 9.63 µmol/gcat hr ตามลำดับ ซึ่ง Pt/TiO_2 ให้ปริมาณเมทานอลสูงที่สุดและมากกว่า TiO_2 2.2 เท่าโดยประมาณ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกสว.) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น ศูนย์วิจัยการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย มหาวิทยาลัยขอนแก่นสำหรับทุนสนับสนุนการวิจัย และศูนย์วิจัยแสงซินโครตรอนไทยแลนด์ (องค์กรมหาชน) ที่ได้สนับสนุนทุนในการตรวจวิเคราะห์ XANES

เอกสารอ้างอิง

1. Baral SS, Singh K, Sharma P. The potential of sustainable algal biofuel production using CO_2 from thermal power plant in India. Renew Sustain Energy Rev. 2015; 49:1061–1074.
2. Edwards JH. Potential sources of CO_2 and the options for its large-scale utilization now in the future. Catal Today. 1995; 23(94): 59–66.
3. Li K, An X, Hyeon K, Khraisheh M, Tang J. A critical review of CO_2 photoconversion : Catalysts and reactors. Catal Today. 2014; 224: 3–12.
4. Ganesh I. Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). Renew Sustain Energy Rev. 2014;31: 221–257.
5. Singhal N, Kumar U. Noble metal modified TiO_2: selective photoreduction of CO_2 to hydrocarbons. Mol Catal. 2017; 439: 91–99.
6. Gupta SM, Tripathi M. A review of TiO_2 nanoparticles. Chinese Sci Bull. 2011; 56(16): 1639–57.
7. Liu L, Li Y. Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO_2 with H_2O on TiO_2 -Based Photocatalysts : A Review. 2014; 2(3): 453–469.
8. Daghrir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review. Ind Eng Chem Res. 2013; 52(10): 3581–3599.
9. Lee Y, Kim E, Park Y, Kim J, Ryu WH, Rho J, et al. Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications. J Mater. 2018; 4(2): 83–94.
10. Ambrus Z, Balázs N, Alapi T, Wittmann G, Sipos P, Dombi A, et al. Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO_2 prepared from $TiCl_3$. Appl Catal B Environ. 2008; 81(1–2): 27–37.
11. Subramanian M, Vijayalakshmi S, Venkataraj S, Jayavel R. Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO_2 films prepared by sol-gel process. Thin Solid Films. 2008; 516(12): 3776–3782.
12. Martínez T LM, Montes de Correa C, Odriozola JA, Centeno MA. Synthesis and characterization of xerogel titania modified with Pd and Ni. J Mol Catal A Chem. 2006; 253(1–2): 252–260.
13. Mohamed MM, Othman I, Mohamed RM. Synthesis and characterization of MnOx/ TiO_2 nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye. J Photochem Photobiol A Chem. 2007; 191(2–3): 153–161.
14. Tsuyumoto I, Nawa K. Thermochromism of vanadium- titanium oxide prepared from peroxovanadate and peroxotitanate. J Mater Sci. 2008; 43(3): 985–988.
15. Singhal N, Kumar U. Noble metal modified TiO_2 : selective photoreduction of CO_2 to hydrocarbons. Mol Catal. 2017; 439: 91–99.
16. Kwak BS, Vignesh K, Park NK, Ryu HJ, Baek JI, Kang M. Methane formation from photoreduction of CO_2 with water using TiO_2 including Ni ingredient. Fuel. 2015; 143: 570–576.
17. Šiljegović M, Kačarević-Popović ZM, Krklješ AN, Stojanović Z, Jovanović ZM. Effect of N^{4+} and C^{4+} ion beam bombardment on the optical and structural characteristics of ethylene-norbornene copolymer (TOPAS). Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms. 2011; 269(7): 708–715.

18. Kozlova EA, Lyubina TP, Nasalevich MA, Vorontsov A V., Miller A V., Kaichev V V., et al. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO_2 photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. Catal Commun. 2011; 12(7): 597–601.
19. Ishitani O, Inoue C, Suzuki Y, Ibusuki T. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO_2. J Photochem Photobiol A Chem. 1993; 72(3): 269–271.
20. Mogyorósi K, Kmetykó Á, Czirbus N, Veréb G, Sipos P, Dombi A. Comparison of the substrate dependent performance of Pt, Au and Ag-doped TiO_2 photocatalysts in H_2-production and in decomposition of various organics. React Kinet Catal Lett. 2009; 98(2): 215–225.