

พฤติกรรมของปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา แพลตทินัม/ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันภายใต้รังสียูวี

Photocatalytic Behavior of Various Pt Content/TiO₂ in CO₂

Photoreduction Under UV Light Irradiation

วรรณภา วรรณศรี (Wanna Wannasee)* ภาคภูมิ อธิกพันธุ์ (Pakpoom Athikaphan)**

ดารีกา เพ็มพร (Darika Permpon)*** ดร.รัฐบาล ขันธิ์โพธิ์น้อย (Dr.Rattabal Khunponoi)****

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

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันเป็นกระบวนการที่สามารถเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เพื่อช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนจากปริมาณ CO₂ ที่เพิ่มขึ้น โลหะแพลตทินัม (Pt) ถูกเจือปนสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ด้วยเทคนิคโฟโตเดโพสิชันที่ความเข้มข้น 0.1 - 1.0 %wt Pt/TiO₂ และนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) Transmission Electron Microscope (TEM) และ UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-DRs) ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ถูกทดสอบภายใต้การฉายรังสียูวีในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ในเฟสของเหลว โดยพบเมทานอลเกิดเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยา และที่ 0.1 %wt Pt/TiO₂ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์เมทานอลได้สูงสุด

ABSTRACT

Photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuels is promising technology to reduce global warming problem. Various Pt contents, 0.1- 1.0 %wt Pt were doped into TiO₂ by photodeposition technique. The synthesized catalysts were characterized by X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES), Transmission Electron Microscope (TEM) and UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-DRs). The photocatalytic efficiency was performed in liquid phase of batch reactor under UV light irradiation. Main product of CO₂ photoreduction was methanol. Pt-doped TiO₂ showed affecting on the enhancement of CO₂ photoreduction, corresponding to methanol production. The highest amount of methanol was found over 0.1 %wt Pt/TiO₂.

คำสำคัญ: โฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ โฟโตเดโพสิชัน แพลตทินัม แพลตทินัม/ไททาเนียมไดออกไซด์

Keywords: Photoreduction CO₂, Photodeposition, Platinum, Platinum/TiO₂

¹Corresponding author: rattakh@kku.ac.th

*นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***นักศึกษา หลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

****อาจารย์ สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

การเติบโตทางเศรษฐกิจที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้มีการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก ทำให้มีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศที่ส่งผลกระทบต่อภาวะโลกร้อน [1-3] ดังนั้นการแก้ไขปัญหาการลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควบคู่ไปกับการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลที่เพิ่มขึ้น ถือได้ว่าเป็นประเด็นสำคัญที่มนุษย์จะต้องแก้ไขปัญหานี้ [4] หลายงานวิจัยได้มีการศึกษาการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นพลังงานไฮโดรคาร์บอนด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น Catalytic hydrogenation [5-6] Electrochemical reduction [7-8] และปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ (Photoreduction of CO₂) [9-10] โดยปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ นิยมใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากมีราคาถูก หาซื้อได้ง่าย มีค่าความเป็นพิษต่ำ มีแถบช่องว่างพลังงานของเฟสอะนาเทสและรูไทล์ 3.2 eV และ 3.0 eV ตามลำดับ [11-12] มีคุณสมบัติทางไฟฟ้า และถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ดี [13-14] อย่างไรก็ตาม TiO₂ ยังมีข้อจำกัดในด้านการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนที่ชั้น Conduction Band (CB) กับโฮลที่ชั้น Valence Band (VB) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงนั้นลดลง [9-15] อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของ TiO₂ สามารถปรับปรุงได้หลายวิธี เช่น การใช้ร่วมกับคาร์บอน [16-17] โลหะ [18-19] หรือโลหะ [20-22] เช่น Ag, Cu และ Pt Kometani และคณะ [23] ได้ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ในเฟสของเหลว บน Pt/TiO₂ พบว่าการที่มี Pt บน TiO₂ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นพลังงานไฮโดรคาร์บอนได้ นอกจากนี้ Tasbihi และคณะ [24] ได้ทำการทดสอบใช้ Pt/TiO₂ (PC500) บนปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ในเฟสก๊าซ โดยศึกษาที่ความเข้มข้น 0.5 - 3.0 %wt ของ Pt พบว่า ที่ความเข้มข้น 1.5 %wt Pt/TiO₂ ให้ผลิตภัณฑ์มีเทนสูงสุดคือ 14.5 mmol/g_{cat} ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนสารกึ่งตัวนำสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เทคนิคโซล - เจล (Sol-gel) [25-26], ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [27] หรือโฟโตเดโพสิชัน (Photodeposition) [28] โดยวิธีโฟโตเดโพสิชันเป็นเทคนิคที่ช่วยให้โลหะมีการกระจายได้ดีและแม้จะมีการเติมโลหะในปริมาณที่น้อย

จากการศึกษาที่กล่าวมาข้างต้นนั้นจะเห็นว่าปริมาณ Pt ที่เจือบน TiO₂ มีความเข้มข้นที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยการเจือ Pt ลงบน TiO₂ ในปริมาณความเข้มข้นที่น้อยลงโดยใช้เทคนิคโฟโตเดโพสิชัน และศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงจากปริมาณผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น

วิธีการวิจัย

1. สารเคมี

ไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทส (98% TiO₂, LOBA CHEMIE PVT.LTD, India) แพลตตินัม (37.50% H₂Cl₆Pt.6H₂O (Pt) SIGMA-ALORICH, USA) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (99.0% NaOH, RCL Labscan limited, Thailand) โพรพานอล (99.8% (CH₃)₂CHOH, RCL Labscan limited, Thailand) ก๊าซไนโตรเจน (99.999% N₂, ลินเด (ประเทศไทย) จำกัด, Thailand) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (99.9% CO₂, แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด, Thailand)

2. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO₂ ด้วยเทคนิคโฟโตเดโพสิชัน

TiO₂ 200 มิลลิกรัม ผสมกับโพรพานอลและน้ำปราศจากไอออนอย่างละ 50 มิลลิลิตร พร้อมปั่นกวน ระบบถูกควบคุมอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส บ้อนก๊าซไนโตรเจนลงไปในระบบเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อไล่สิ่งเจือปนออกจาก

ระบบ จากนั้นหยดสารละลาย $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้นที่ศึกษาคือ 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 และ 1.0 %wt Pt จากนั้นเปิดไฟเพื่อเริ่มปฏิกิริยาการรีดิวซ์สารละลายโลหะลงบน TiO_2 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวน 2 รอบ และอบที่อุณหภูมิ 103 - 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และแสดงสัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 0.1Pt, 0.3Pt, 0.5Pt, 0.7Pt และ 1.0Pt/ TiO_2 สำหรับ 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 และ 1.0 %wt Pt ตามลำดับ

3. วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำมาวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES, สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), ประเทศไทย) วิเคราะห์รูปร่างลักษณะการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยภาพถ่าย 2 มิติ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope (TEM, HF-3300, Hitachi, Japan) และวัด UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-DRs, UV-3101PC, Shimadzu, Japan) เพื่อวิเคราะห์หาค่าช่องว่างของแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

4. การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ TiO_2

ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ Pt/ TiO_2 ปริมาณ 100 มิลลิกรัม ผสมน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร พร้อมปั่นกวานบ่อน้ำในโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที ลงไปในระบบ (ระบบเปิด) เพื่อไล่สิ่งเจือปนในระบบ จากนั้นบ่อน้ำบ่อน้ำคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในระบบจนกระทั่งได้ความดัน 1 บาร์ (ระบบปิด) และทำการเปิดไฟเพื่อเริ่มปฏิกิริยา โดยระบบจะถูกควบคุมด้วยระบบหล่อเย็นที่ 25 °C ในการทดลองนี้ได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยจะทำการเก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ทุกชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatography – Flame Ionization Detector (GC-FID, 17A-Shimadzu, Gas Chromatograph, Japan) คอลัมน์ Parapak Q 50/80 และ Gas Chromatography – Thermal Conductivity Detector (GC-TCD, GC 2014, Gas Chromatograph, Japan) คอลัมน์ Unibeads C 60/80

ผลการวิจัย

1. วิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์รูปร่างลักษณะการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นภาพถ่าย 2 มิติ ด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope (TEM) พบว่า TiO_2 ที่ยังไม่ได้มีการเติมด้วยโลหะจะมีลักษณะโครงสร้างภายในเป็นหกเหลี่ยมยึดเกาะกัน ดังภาพที่ 1(ก) เมื่อเจือ Pt ลงบน TiO_2 ด้วยเทคนิคโฟโตแคปโทซิชั่น พบว่า อนุภาคของ Pt มีลักษณะเป็นทรงกลมกระจายตัวได้ดีบน TiO_2 ดังภาพที่ 1(ข-ค) โดยมีขนาดอนุภาคของ Pt เฉลี่ยประมาณ 4 นาโนเมตร นอกจากนี้จากการวัด EDX ยืนยันได้ว่ามีปริมาณ Pt บน TiO_2 ดังแสดงในภาพที่ 1(ง)

การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ TiO_2 ทั้งก่อนและหลังใช้ในปฏิกิริยาโฟตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ จากภาพที่ 2 พบว่าค่าพลังงานของ Pre edge ของสารมาตรฐานอ้างอิง Pt ที่มีสถานะเลขออกซิเดชันเป็น +2 ($\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), สารมาตรฐานอ้างอิง Pt ที่มีสถานะเลขออกซิเดชันเป็น 0 (Pt foil), Pt ก่อนการทดสอบปฏิกิริยา (Pt fresh) และ Pt หลังการทดสอบปฏิกิริยา (Pt spent) มีตำแหน่งพลังงานอยู่ที่ 11565.70, 11563.90, 11563.10 และ 11563.10 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าพลังงานของ Pre edge ของ Pt/ TiO_2 ก่อนและหลังการทดสอบปฏิกิริยามีค่าพลังงานใกล้เคียง Pt foil ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า Pt ที่เจือบน TiO_2 อยู่ในรูปของโลหะ Pt

การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค UV-DRs ดังภาพที่ 3(ก) พบว่า TiO_2 ที่ยังไม่มีการปรับปรุงมีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วง 400 นาโนเมตร ส่วน TiO_2 ที่มีการปรับปรุงด้วย Pt มีค่าการดูดกลืนแสงที่กว้างขึ้น อยู่ในช่วง 400 - 800 นาโนเมตร และเมื่อคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ทฤษฎีของ Kubelka-Munk [29-30] ดังภาพที่ 3(ข) พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน TiO_2 ที่ยังไม่ได้มีการปรับปรุงมีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 3.15 eV และ TiO_2 ที่มีการปรับปรุงด้วย Pt มีค่าแถบช่องว่างพลังงานลดลงเล็กน้อยอยู่ที่ 3.13, 3.12, 3.08, 3.07 และ 3.05 eV บนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1Pt, 0.3Pt, 0.5Pt, 0.7Pt และ 1.0Pt/ TiO_2 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการลดลงของค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ผลการศึกษาประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ TiO_2

การทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ Pt/ TiO_2 ภายใต้รังสี UV ดังภาพที่ 4 พบว่า TiO_2 ที่มีการเจือ Pt ให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลสูงสุดคือที่ความเข้มข้น 0.1Pt/ TiO_2 (23.02 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ hr) ตามด้วย 0.3Pt/ TiO_2 (14.89 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ hr), 0.5Pt/ TiO_2 (9.90 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ hr), 0.7Pt/ TiO_2 (7.33 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ hr) และ 1.0Pt/ TiO_2 (0 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ hr) ตามลำดับ ในขณะที่ไม่มีผลิตภัณฑ์มีเทนเกิดขึ้น ปริมาณของผลิตภัณฑ์เมทานอลที่เกิดขึ้นจะลดลงเมื่อมีปริมาณของ Pt เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้นทำให้ไปบดบังแสงที่ส่องผ่านเข้าสู่ระบบ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาลดลง ทำให้โลหะ Pt เกือบอิเล็กตรอนได้ไม่ดีในการที่จะไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อไปเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เมทานอล [31-32] เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง 0.1Pt/ TiO_2 และ TiO_2 พบว่า 0.1Pt/ TiO_2 ให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลสูงกว่า TiO_2 ถึง 4 เท่า เนื่องจาก Pt ทำหน้าที่ลดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกเก็บบนโลหะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไปเพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน [33]

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

จากการเจือโลหะ Pt บน TiO_2 ด้วยเทคนิคโฟโตเดโพสิชันพบว่า Pt มีการกระจายตัวได้ดี โดยปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ Pt ที่เจือบน TiO_2 ส่งผลต่อการลดลงของค่าแถบพลังงาน จากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ Pt/ TiO_2 ภายใต้รังสี UV พบว่า TiO_2 ที่มีการปรับปรุงประสิทธิภาพโดยการเจือ Pt ให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลสูงสุดคือที่ 23.02 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ hr บน 0.1Pt/ TiO_2 และเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง 0.1Pt/ TiO_2 และ TiO_2 พบว่า 0.1Pt/ TiO_2 ให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลสูงกว่า TiO_2 ถึง 4 เท่า เนื่องจาก Pt ทำหน้าที่ช่วยลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดำเนิน

กิตติกรรมประกาศ

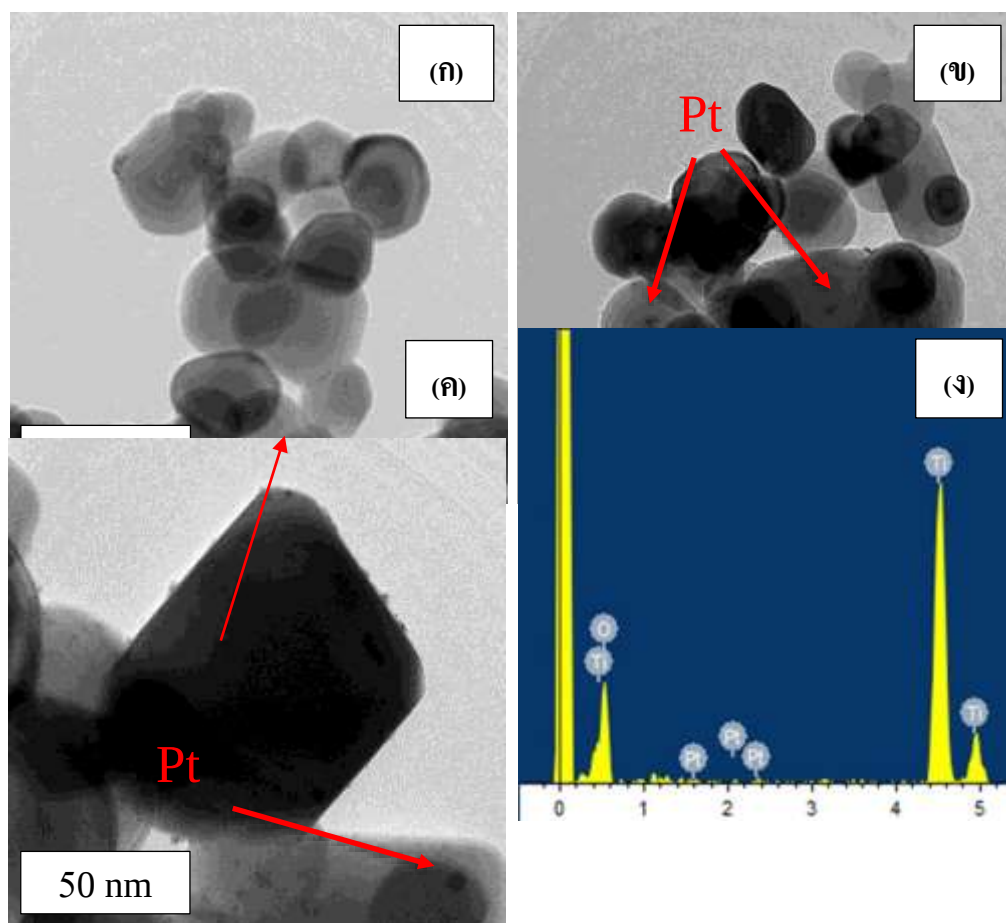
ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกสว.) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น ศูนย์วิจัยการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย มหาวิทยาลัยขอนแก่นสำหรับทุนสนับสนุนการวิจัย และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนไทยแลนด์ (องค์กรมหาชน) ที่ได้สนับสนุนทุนในการตรวจวิเคราะห์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

เอกสารอ้างอิง

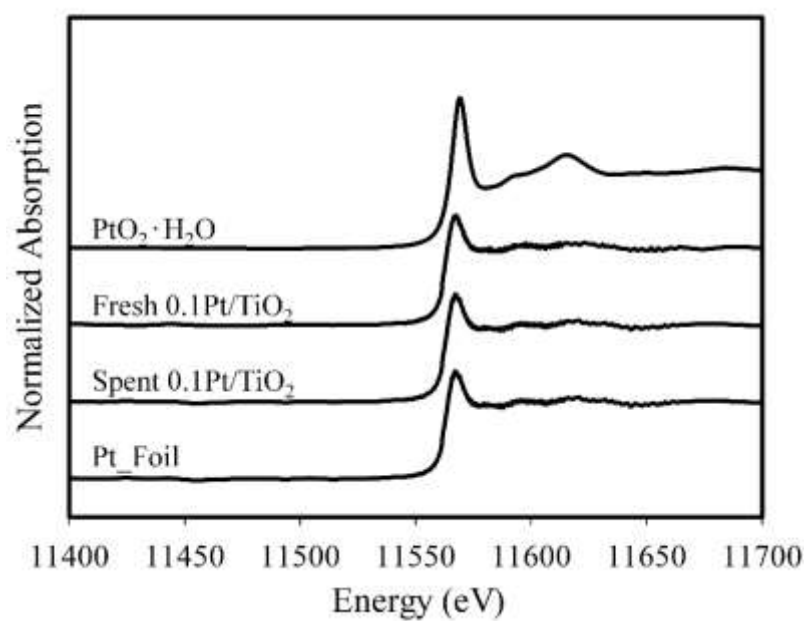
1. Chen P-Y, Chen S-T, Hsu C-S, Chen C-C. Modeling the global relationships among economic growth, energy consumption and CO₂ emissions. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016 Nov 1;65:431.
2. Habisreutinger SN, Schmidt-Mende L, Stolarczyk JK. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2013 Jul 15;52(29):7372–408.
3. Pasten Cesar SJC. Energy and quality of life. *Energy Policy.* 2012 Oct 1;49:476.
4. Edelmannová M, Lin K-Y, Wu JCS, Troppová I, Čapek L, Kočí K. Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO₂ over CuO/ TiO₂ photocatalysts. *Appl Surf Sci.* 2018 Oct 1;454:31.
5. Zhu D, Long L, Sun J, Wan H, Zheng S. Highly active and selective catalytic hydrogenation of p-chloronitrobenzene to p-chloroaniline on Pt@Cu/TiO₂. *Appl Surf Sci.* 2020 Feb 28;504:144329.
6. Li M, Sun Y, Tang Y, Sun J, Xu Z, Zheng S. Efficient removal and recovery of copper by liquid phase catalytic hydrogenation using highly active and stable carbon-coated Pt catalyst supported on carbon nanotube. *J Hazard Mater.* 2019 Nov 22;121745.
7. Diaz-Real JA, Elsaesser P, Holm T, Mérida W. Electrochemical reduction on nanostructured TiO₂ for enhanced photoelectrocatalytic oxidation. *Electrochimica Acta.* 2020 Jan 1;329:135162.
8. Ao C, Feng B, Qian S, Wang L, Zhao W, Zhai Y, et al. Theoretical study of transition metals supported on g-C₃N₄ as electrochemical catalysts for CO₂ reduction to CH₃OH and CH₄. *J CO₂ Util.* 2020 Feb 1;36:123.
9. Khalilzadeh A, Shariati A. Photoreduction of CO₂ over heterogeneous modified TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study. *Sol Energy.* 2018 Apr 1;164:261.
10. Chen H, Cao Y, Wei E, Gong T, Xian Q. Facile synthesis of graphene nano zero-valent iron composites and their efficient removal of trichloronitromethane from drinking water. *Chemosphere.* 2016 Mar 1;146:3.
11. Zhao Q, Li H, Zhang L, Cao Y. Study of PdO species on surface of TiO₂ for photoreduction of CO₂ into CH₄. *J Photochem Photobiol Chem.* 2019 Nov 1;384:112032.
12. Jin J, Chen S, Wang J, Chen C, Peng T. SrCO₃ modified brookite/anatase TiO₂ heterophase junctions with enhanced activity and selectivity of CO₂ photoreduction to CH₄. *Appl Surf Sci.* 2019 May 15;476:947.
13. Khalilzadeh A, Fatemi S. Spouted bed reactor for VOC removal by modified nano-TiO₂ photocatalytic particles. *Chem Eng Res Des.* 2016 Nov 1;115:250.
14. Tan L-L, Ong W-J, Chai S-P, Mohamed AR. Visible-light-activated oxygen-rich TiO₂ as next generation photocatalyst: Importance of annealing temperature on the photoactivity toward reduction of carbon dioxide. *Chem Eng J.* 2016 Jan 1;283:1263.
15. Ovcharov ML, Mishura AM, Shcherban ND, Filonenko SM, Granchak VM. Photocatalytic reduction of CO₂ using nanostructured Cu₂O with foam-like structure. *Sol Energy.* 2016 Dec 1;139:45.
16. Lin L-Y, Nie Y, Kavadiya S, Soundappan T, Biswas P. N-doped reduced graphene oxide promoted nano TiO₂ as a bifunctional adsorbent/photocatalyst for CO₂ photoreduction: Effect of N species. *Chem Eng J.* 2017 May 15;316:460.

17. Larimi A, Rahimi M, Khorasheh F. Carbonaceous supports decorated with Pt–TiO₂ nanoparticles using electrostatic self-assembly method as a highly visible-light active photocatalyst for CO₂ photoreduction. *Renew Energy*. 2020 Jan 1;145:182.
18. Li X, Zhuang Z, Li W, Pan H. Photocatalytic reduction of CO₂ over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO₂. *Appl Catal Gen*. 2012 Jul 2;429–430:3.
19. Liu Y, Miao C, Yang P, He Y, Feng J, Li D. Synergetic promotional effect of oxygen vacancy-rich ultrathin TiO₂ and photochemical induced highly dispersed Pt for photoreduction of CO₂ with H₂O. *Appl Catal B Environ*. 2019 May 5;244:930.
20. Ambrožová N, Reli M, Šihor M, Kušrowski P, Wu JCS, Kočí K. Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Appl Surf Sci*. 2018 Feb 1;430:487.
21. Monga A, Bathla A, Pal B. A Cu-Au bimetallic co-catalysis for the improved photocatalytic activity of TiO₂ under visible light radiation. *Sol Energy*. 2017 Oct 1;155:1410.
22. Sreeja S, Shetty K V. Photocatalytic water disinfection under solar irradiation by Ag@TiO₂ core-shell structured nanoparticles. *Sol Energy*. 2017 Nov 15;157:243.
23. Kometani N, Hirata S, Chikada M. Photocatalytic reduction of CO₂ by Pt-loaded TiO₂ in the mixture of sub- and supercritical water and CO₂. *J Supercrit Fluids*. 2017 Feb 1;120:44.
24. Tasbihi M, Kočí K, Edelmánová M, Troppová I, Reli M, Schomäcker R. Pt/TiO₂ photocatalysts deposited on commercial support for photocatalytic reduction of CO₂. *J Photochem Photobiol Chem*. 2018 Nov 1;366:780.
25. Thompson WA, Perier C, Maroto-Valer MM. Systematic study of sol-gel parameters on TiO₂ coating for CO₂ photoreduction. *Appl Catal B Environ*. 2018 Dec 15;238:146.
26. Tseng I-H, Wu JCS, Chou H-Y. Effects of sol–gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. *J Catal*. 2004 Jan 25;221(2):440.
27. Jin J, Chen S, Wang J, Chen C, Peng T. One-pot hydrothermal preparation of PbO-decorated brookite/anatase TiO₂ composites with remarkably enhanced CO₂ photoreduction activity. *Appl Catal B Environ*. 2020 Apr 1;263:118353.
28. Lee Y, Kim E, Park Y, Kim J, Ryu W, Rho J, et al. Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications. *J Materiomics*. 2018 Jun 1;4(2):83–94.
29. López R, Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2011;61(1):1–7.
30. Suwannarung T, Kamonsuangkasem K, Kidkhunthod P, Chirawatkul P, Saiyasombat C, Chanlek N, et al. Influence of nitrogen content levels on structural properties and photocatalytic activities of nanorice-like N-doped TiO₂ with various calcination temperatures. *Mater Res Bull*. 2018 Sep 1;105:276.
31. Sadeghi M, Liu W, Zhang T-G, Stavropoulos P, Levy B. Role of Photoinduced Charge Carrier Separation Distance in Heterogeneous Photocatalysis: Oxidative Degradation of CH₃OH Vapor in Contact with Pt/TiO₂ and Cofumed TiO₂–Fe₂O₃. *J Phys Chem*. 1996 Jan 1;100(50):19474.

32. Xie S, Wang Y, Zhang Q, Deng W, Wang Y. MgO- and Pt-Promoted TiO₂ as an Efficient Photocatalyst for the Preferential Reduction of Carbon Dioxide in the Presence of Water. ACS Catal. 2014 Oct 3;4(10):3653.
33. Khalil M, Gunlazuardi J, Ivandini TA, Umar A. Photocatalytic conversion of CO₂ using earth-abundant catalysts: A review on mechanism and catalytic performance. Renew Sustain Energy Rev. 2019 Oct 1;113:109246.



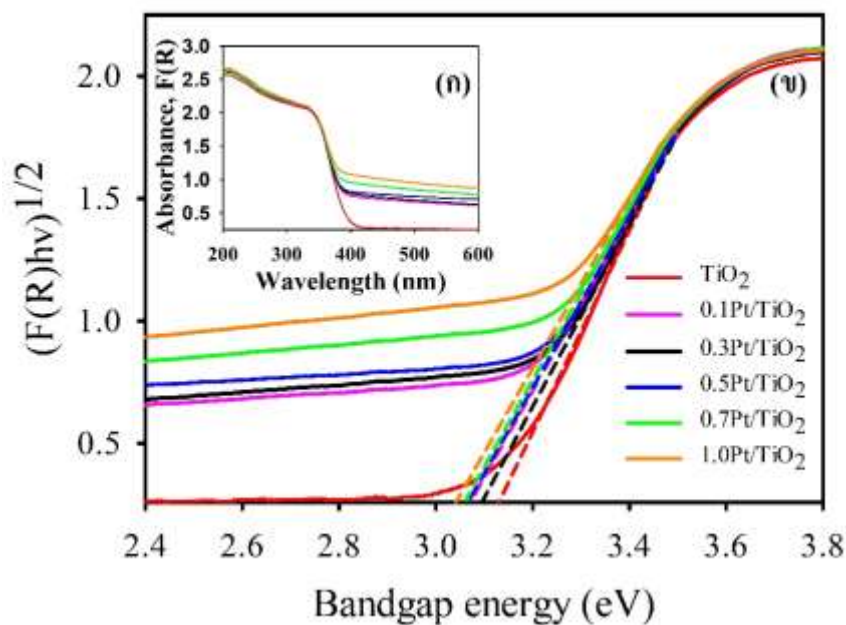
ภาพที่ 1 การวิเคราะห์รูปร่าง ขนาดของอนุภาค การกระจายตัวของ 0.1 %wt Pt/TiO₂ (ก) TEM TiO₂ (ข, ค) TEM 0.1 %wt Pt/TiO₂ (ง) TEM-EDX 0.1 %wt Pt/TiO₂



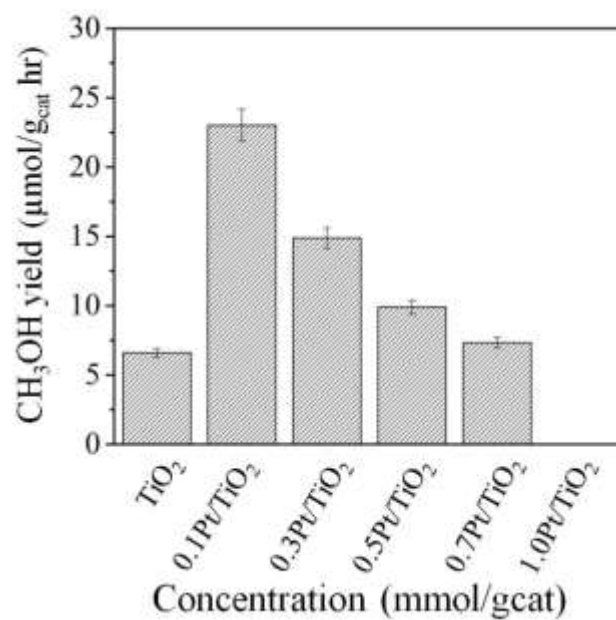
ภาพที่ 2 สถานะออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 %wt Pt/TiO₂ XANES Xray Absorption Near Edge Spectroscopy

ตารางที่ 1 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (eV)
TiO ₂	3.15
0.1Pt/TiO ₂	3.13
0.3Pt/TiO ₂	3.12
0.5Pt/TiO ₂	3.08
0.7Pt/TiO ₂	3.07
1.0Pt/TiO ₂	3.05



ภาพที่ 3 การวิเคราะห์ UV-DRs (ก) การดูดกลืนแสง (ข) ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4 ผลผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ $0.1\text{-}1.0\text{Pt}/\text{TiO}_2$