



การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

Preparation of Platinum Catalysts on Titanium Dioxide Nanotubes for CO Oxidation Reaction

ณัฐญา คุ่มทรัพย์^{1*} เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง¹ ธงชัย กลิ่นหรั่ง¹ ปราณ ศรีกอบัว² และ สถาพร คำหอม³

¹ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

² สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

³ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ วิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยรังสิต 12000

*Corresponding Author, Email: palawatcom@gmail.com

บทคัดย่อ

ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน (TNT) เตรียมขึ้นโดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลและถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) และอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) ถูกใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวอย่างที่เตรียมได้ จากผลการวิเคราะห์พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก และมีค่าเท่ากับ 288 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเท่ากับ 10 นาโนเมตร และมีความยาวประมาณ 150-200 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมถูกเตรียมขึ้นโดยใช้ 2 วิธี วิธีแรกเตรียมโดยฝังอนุภาคแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน และวิธีที่สองเตรียมโดยการฝังอนุภาคแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคก่อนเข้าสู่กระบวนการทำให้เป็นท่อนาโน ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมถูกทดสอบในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TNT ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีแรกมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด โดยให้ค่าอุณหภูมิ Light-off เท่ากับ 133 องศาเซลเซียส เนื่องจากแพลทินัมมีกระจายตัวดีบนพื้นผิวของตัวรองรับ

ABSTRACT

Titanium dioxide nanotubes (TNT) were prepared by hydrothermal method and were used as support materials for platinum catalysts. X-ray diffraction (XRD) analysis, Transmission electron microscopy (TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis and Atomic absorption spectroscopy (AAS) were used to characterize the prepared samples. The results indicated that the synthesized titanium dioxide nanotubes had a large specific surface area of $288 \text{ m}^2/\text{g}$, with an average inner diameter of 10 nm and a length range of 150-200 nm. The platinum catalysts were prepared by two methods. First, the platinum nanoparticles were impregnated on the titanium dioxide nanotubes. Second, the platinum nanoparticles were impregnated on the titanium dioxide nanoparticles before the nanotubes process. The catalytic activity of platinum catalysts was tested in the CO oxidation reaction. The 1%Pt/TNT catalyst from the first method exhibited the highest catalytic activity with light-off temperature at about $133 \text{ }^\circ\text{C}$ because of good dispersion of platinum nanoparticles on surface support.

คำสำคัญ: ไทเทเนียมไดออกไซด์ ท่อนาโน แพลทินัม คาร์บอนมอนอกไซด์

Keywords: Titanium dioxide, Nanotube, Platinum, Carbon monoxide

บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมจากนักวิจัยหลายกลุ่มเนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ ได้แก่ มีเสถียรภาพต่อการใช้งานในสถานะต่างๆ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม หาได้ง่าย และราคาถูก ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงถูกนำมาใช้ทั้งในรูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก (Liu and Peng, 2013; Lee et al., 2014) และในรูปแบบของตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับสิ่งแวดล้อมและพลังงาน ได้แก่ ปฏิกิริยาออกเตอรแกนิสซิปต์ ปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน (Li et al., 2010; Fan et al., 2014) และปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Zhu et al., 2007; Camposeco et al., 2012; Han et al., 2014) เป็นต้น สำหรับการใส่ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาต่างๆ นั้น นักวิจัยหลายกลุ่มได้มี

การศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อให้มีคุณสมบัติเป็นตัวรองรับที่ดี เช่น มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีเสถียรภาพทางความร้อน และการปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีเฟสผสมหรือความบกพร่องบนพื้นผิวของผลึก เป็นต้น ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะสามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ ส่งผลให้เร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น แต่เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีข้อจำกัดเรื่องพื้นที่ผิวที่ค่อนข้างน้อย ดังนั้น งานวิจัยส่วนใหญ่จึงศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น วิธีการหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีโครงสร้างเป็นแบบท่อนาโน ซึ่งให้พื้นที่ผิวจำเพาะค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับได้ดีในหลายปฏิกิริยา

ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process) ตามวิธีของ Kasuga et al. (1998) โดยเตรียมจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการลอกออกเป็นแผ่นๆ และมันวาวเข้าหากันได้เป็นลักษณะคล้ายท่อขนาดนาโนเมตร วิธีนี้เป็นที่นิยมใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน การควบคุมคุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนสามารถทำได้โดยการควบคุมสภาวะในการเตรียม เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น 2-3 เท่าของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค Lai et al. (2008) ได้ประยุกต์ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน โดยเตรียมโลหะเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคขึ้นมาก่อนแล้วใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลทำให้อนุภาคลอกเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร เมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความเป็นเบสสูงแผ่นเหล่านี้จะมันวาวเป็นท่อเพื่อลดพลังงานที่ผิวทำให้อนุภาคของเงินบางส่วนถูกมันวาวเข้าไปอยู่ด้านในด้วย อย่างไรก็ตาม พบว่าอนุภาคโลหะเงินส่วนใหญ่กระจายตัวอยู่บนผิวของตัวรองรับและมีขนาดประมาณ 4-8 นาโนเมตร ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวให้อนุภาคโลหะเงินที่มีขนาดเล็ก จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีการกระจายตัวของโลหะเพื่อเพิ่มตำแหน่งที่ว่องไวบนผิวของตัวรองรับได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่นักวิจัยส่วนใหญ่ศึกษาโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนเป็นตัวรองรับ โดย Mendez-Cruz et al. (2011) รายงานว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาโลหะทองที่ฝังบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกับตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า (Degussa P25) ในทำนองเดียวกัน Zhu et al. (2007) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค

งานวิจัยนี้ได้้นำแนวคิดวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลงานวิจัยของ Lai และคณะ โดยใช้วิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน (วิธีที่ 1) และอีกวิธีหนึ่งคือการฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับแบบอนุภาคก่อนแล้วจึงทำให้มีลักษณะเป็นท่อนาโน (วิธีที่ 2) เพื่อศึกษาลักษณะการกระจายตัวของโลหะว่องไวบนตัวรองรับ และทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยโลหะว่องไวที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ โลหะแพลทินัม ซึ่งแม้จะมีราคาสูง แต่เป็นโลหะที่ตอบสนองต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี และมีแนวโน้มที่จะสามารถพัฒนาในเชิงพาณิชย์ต่อไปได้ในอนาคต

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน

ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสเกรดการค้า (Titanium (IV) oxide, anatase) จำนวน 4 กรัม ผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) เข้มข้น 10 โมลาร์ จำนวน 35 มิลลิลิตร กวนของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยความเร็วรอบประมาณ 400 รอบต่ออนาที เมื่อครบเวลา 24 ชั่วโมง

เทของผสมลงในปฏิกรณ์ที่ทำจากเทฟลอนปิดฝาแล้วใส่ในภาชนะที่ทำด้วยสแตนเลส นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา 48 ชั่วโมงล้างตะกอนที่ได้ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จนได้ค่า pH ประมาณ 6 ตะกอนที่ได้ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องในตู้ดูดควัน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และอบตะกอนที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนไปเผาภายใต้บรรยากาศของอากาศ (Air zero) ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน

2. การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ

การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 1 โดยโมล บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์จะใช้วิธีการฝังตัวแบบแห้ง (Incipient wetness impregnation) โดยชั่งสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก (Chloroplatinic acid, H_2PtCl_6) เข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก จำนวน 0.637 กรัม ละลายในน้ำกลั่นประมาณ 1-2 มิลลิลิตร (ปริมาณน้ำกลั่นที่ใช้ขึ้นกับปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์) ชั่งตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์จำนวน 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องเซรามิก จากนั้นหยดสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกลงไปบนตัวรองรับ ขณะหยดใช้แก้วกวนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และบดให้มีลักษณะเป็นผงละเอียดก่อนนำไปเผาภายใต้บรรยากาศของ อากาศ (Air Zero) ที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

3.1 การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค ให้ทำตามวิธีการในข้อ 2 โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอานาเทสเกรดการค้าจำนวน 1 กรัม เป็นตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ใช้สัญลักษณ์เป็น 1%Pt/TiO₂

3.2 การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน (วิธีที่ 1) เตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนตามวิธีในข้อ 1 และฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับแบบท่อนาโนตามวิธีในข้อ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ใช้สัญลักษณ์เป็น 1%Pt/TNT

3.3 การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับแบบอนุภาคก่อนการทำให้เป็นท่อนาโน (วิธีที่ 2) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค ตามวิธีในข้อ 3.1 และนำมาทำให้มีลักษณะเป็นท่อนาโนตามวิธีในข้อ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ใช้สัญลักษณ์เป็น 1% Pt/TiO₂/TNT

4. การทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

4.1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม บรรจุในปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular reactor) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร โดยใช้ใยแก้วช่วยในการพุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่บริเวณกึ่งกลางของปฏิกรณ์แบบท่อ

4.2 ติดตั้งปฏิกรณ์แบบท่อเข้ากับระบบแก๊สซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography: GC) เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ปริมาณแก๊สที่ผ่านออกจากปฏิกรณ์ได้ทันที

4.3 เปิดแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ปฏิกรณ์ โดยปรับอัตราการไหลเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อรีดิวซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่อุณหภูมิ 350 °C โดยใช้ระยะเวลาในการรีดิวซ์ 1 ชั่วโมง

4.4 เมื่อครบเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้ปฏิกิริมาเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง โดยเปิดแก๊สฮีเลียมเข้าสู่ระบบแทนแก๊สไฮโดรเจน

4.5 เมื่อปฏิกิริมาเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ให้ปิดแก๊สฮีเลียม และเปิดแก๊สผสมของคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนในฮีเลียม (1% CO, 2% O₂ Helium balance) เข้าสู่ปฏิกิริมาด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที เก็บตัวอย่างเพื่อหาความเข้มข้นของ CO ที่อุณหภูมิห้องเป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของ CO

4.6 ปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 50 °C และรอให้ระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว (Steady state) เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นจึงเก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของ CO

4.7 ปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากเดิมอีก 25 °C และรอให้ระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นจึงเก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของ CO ให้เพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่ง CO ทำปฏิกิริยาหมด จึงหยุดการทดลอง

ในการหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ CO (Percentage of CO conversion) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1)

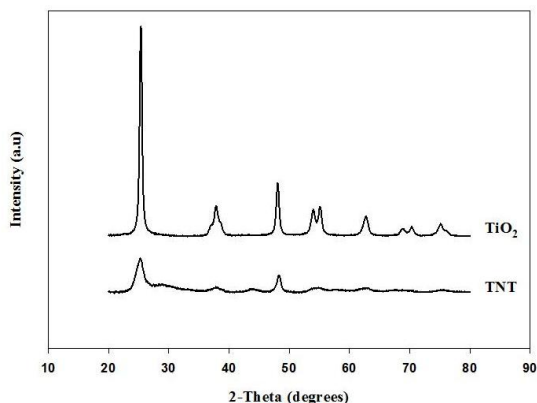
$$\% \text{ CO Conversion} = \frac{CO_A - CO_{AO}}{CO_{AO}} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ CO_A = ความเข้มข้นของ CO ที่ Steady state

CO_{AO} = ความเข้มข้นของ CO ที่เวลาเริ่มต้น

ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย

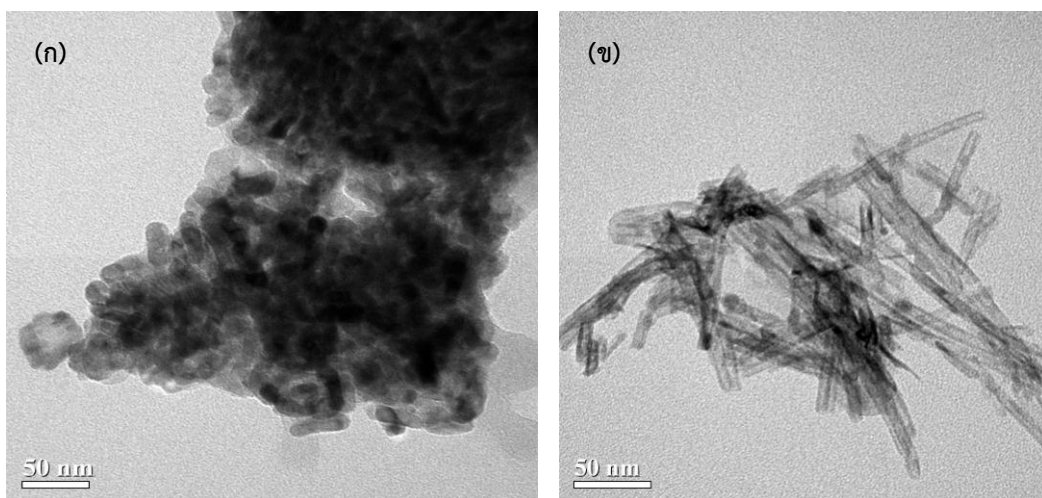
ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งแบบอนุภาคและแบบท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาวิเคราะห์รูปแบบของผลึกด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction analysis, XRD) ดังรูปที่ 1 พบว่าตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคมีรูปแบบของผลึกเป็นชนิดอนาเทสเพียงอย่างเดียวเท่านั้น โดยปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° 38° 48° 54° 55° 63° 71° และ 75° จากการคำนวณขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ได้ขนาดประมาณ 18.9 นาโนเมตร เมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะได้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อซึ่งแสดงรูปแบบผลึกเป็นชนิดอนาเทสเช่นกัน จากผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ไม่ปรากฏพีคของ Trititanate หรือ Trititanic acid (H₂Ti₃O₇) ซึ่งโดยทั่วไปจะพบที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 9.54° 24.40° 26.98° 32.28° 48.40° และ 50.02° (Mendez-Cruz et al., 2011) ทั้งนี้เนื่องจาก Trititanate อาจเกิดการสลายตัวเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างชนิดอนาเทสในระหว่างกระบวนการเผาให้ความร้อน (Calcination) ที่อุณหภูมิ 350 °C ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Zhu et al. (2007) ที่รายงานว่าไม่พบการเกิด Trititanate เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 200 °C แต่อย่างไรก็ตาม แม้ว่า Trititanate จะสลายตัวไปแล้ว ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังคงสภาพเป็นท่ออยู่ได้ แต่จะสามารถกลับไปมีลักษณะเป็นอนุภาคได้อีกหากอุณหภูมิในการเผาเกินกว่า 550 °C (Grigorieva et al., 2009)



รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค (TiO_2) และแบบท่อ (TNT)

การเกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อแสดงได้ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังรูปที่ 2 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคมีลักษณะของผลึกเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนทำให้การวัดขนาดจากภาพ TEM ทำได้ยาก ในขณะที่

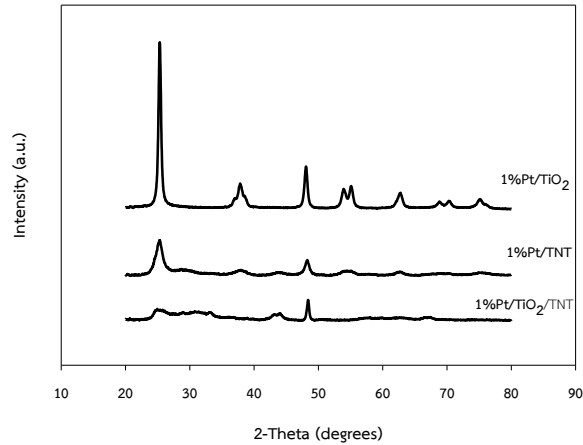
ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อที่เตรียมได้มีลักษณะการเกิดเป็นท่อแบบปลายเปิดอย่างชัดเจน และท่อที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในประมาณ 10 นาโนเมตร และมีความยาวประมาณ 150-200 นาโนเมตร



รูปที่ 2 ภาพ TEM ของไททาเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค (ก) และแบบท่อ (ข)

ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคและแบบท่อที่เตรียมได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าการฝังแพลทินัมบนตัวรองรับแบบอนุภาค ($1\% \text{Pt}/\text{TiO}_2$) และบนตัวรองรับแบบท่อนาโน

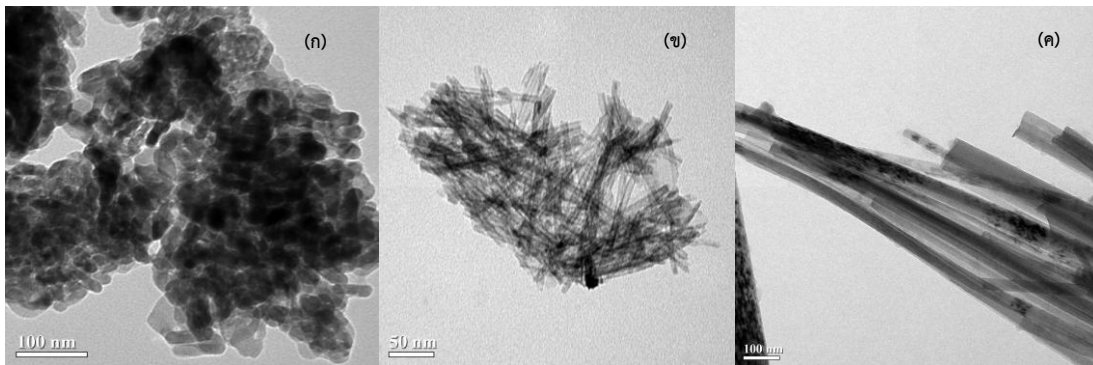
($1\% \text{Pt}/\text{TNT}$) ไม่ได้ส่งผลให้โครงสร้างผลึกของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ในขณะที่การฝังแพลทินัมบนตัวรองรับแบบอนุภาคก่อนการทำให้เป็นท่อแบบนาโน ($1\% \text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TNT}$) แสดงความเป็นผลึกลดลง ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TiO₂, 1%Pt/TNT และ 1%Pt/TiO₂/TNT

ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคและแบบท่อ แสดงดังรูปที่ 4 ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TiO₂ (รูป ก) และตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TNT (รูป ข) ไม่สามารถสังเกตเห็นอนุภาคของแพลทินัมได้ อาจเนื่องจากอนุภาคแพลทินัมมีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับแบบอนุภาคและแบบท่อ

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TiO₂/TNT (รูป ค) มีลักษณะเป็นท่อขนาดใหญ่ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 30-50 นาโนเมตร ซึ่งใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TNT ประมาณ 3-5 เท่า และสามารถสังเกตเห็นการรวมตัวกันของอนุภาคแพลทินัมมีลักษณะเกาะกลุ่มกันเป็นสีดำอยู่ภายในตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อ



รูปที่ 4 ภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) 1%Pt/TiO₂ (ข) 1%Pt/TNT (ค) 1%Pt/TiO₂/TNT

คุณลักษณะของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ

ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคและแบบท่อแสดงผลดังตารางที่ 1 เทคนิค Brauner–Emmet–Teller (BET)

ถูกใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่าตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวรองรับแบบอนุภาคประมาณ 3 เท่า

การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งแบบอนุภาค (1%Pt/TiO₂) และแบบท่อ (1%Pt/TNT) จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อย (ไม่เกินร้อยละ 10) แต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมตามวิธีที่ 2 (1%Pt/TiO₂/TNT) พื้นที่ผิวจะลดลงมากและเหลือเพียง 30 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งผลการวิเคราะห์ดังกล่าวสอดคล้องกับภาพถ่าย TEM ที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TiO₂/TNT ให้ท่อนาโนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นกว่าเดิม 3-5 เท่า ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยวิธีที่ 2 นั้น แพลทินัมจะถูกฝังไปที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการทำให้เป็นท่อนา

โนโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นสูงและเมื่อเกิดการลอกออกเป็นแผ่น โครงสร้างแบบแผ่นที่เกิดขึ้นนี้จะไม่เสถียรเนื่องจากมีพลังงานพื้นผิวสูงมากและมีตำแหน่งที่สามารถสร้างพันธะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่นอยู่เป็นจำนวนมาก หรือที่เรียกว่า “Dangling bond” ดังนั้น เพื่อให้โครงสร้างเกิดความเสถียรจึงต้องลดพลังงานพื้นผิวโดยการกำจัด Dangling bond ด้วยการม้วนตัวให้มีลักษณะเป็นท่อเพื่อให้ Dangling bond เกิดการสร้างพันธะกันเอง (Lai et al., 2008) การมีโลหะแพลทินัมอยู่บนโครงสร้างแบบแผ่นอาจส่งผลต่อเสถียรภาพของแผ่น โดยโลหะแพลทินัมที่กระจายตัวอยู่อาจสร้างพันธะกับ Dangling bond ทำให้จำนวน Dangling bond ที่พื้นผิวลดลงส่งผลให้การม้วนตัวของแผ่นได้เป็นท่อนาโนที่มีขนาดใหญ่

ตารางที่ 1 คุณลักษณะของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาณแพลทินัม ¹ (mol%)	จำนวนแพลทินัมที่ว่องไว ² (x10 ¹⁸ atoms/g cat.)
TiO ₂	92	-	-
TNT	288	-	-
1%Pt/TiO ₂	89	0.76	3.20
1%Pt/TNT	259	0.81	6.39
1%Pt/TiO ₂ /TNT	30	0.85	1.67

¹ AAS

² CO Chemisorption

การม้วนตัวเพื่อสร้างพันธะกันเองของ Dangling bond ทำให้อนุภาคแพลทินัมบางส่วนถูกม้วนเข้าไปอยู่ภายในท่อและอยู่ใกล้กันมากขึ้น เมื่อผ่านการเผาให้ความร้อนอนุภาคเหล่านั้นจึงเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่อยู่ภายในท่อ อย่างไรก็ตาม เมื่อวิเคราะห์ปริมาณแพลทินัมที่ถูกฝังบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งแบบอนุภาคและแบบท่อนาโน

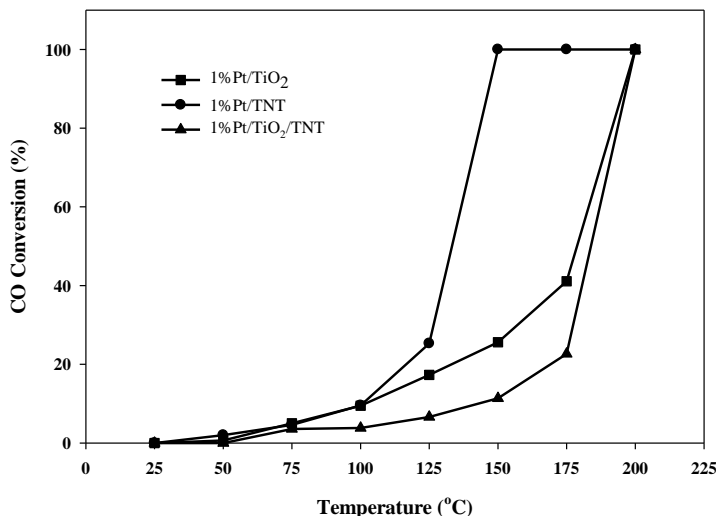
ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectroscopy (AAS) พบว่าปริมาณแพลทินัมที่ถูกฝังมีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณร้อยละ 0.8 โดยโมล

จากการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่ว่องไวของโลหะแพลทินัมบนผิวของตัวรองรับโดยใช้เทคนิคการดูดซับทางเคมีด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Chemisorption) พบว่าแพลทินัมกระจายตัวได้ดีและมี

ตำแหน่งที่ว่องไวสูงสุดเมื่อถูกฝังบนตัวรองรับแบบท่อนานโนที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 (1%Pt/TNT) ในขณะที่การฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับแบบอนุภาคก่อนการทำให้เป็นท่อนานโนตามวิธีที่ 2 (1%Pt/TiO₂/TNT) มีจำนวนตำแหน่งที่ว่องไวที่สุด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของแพลทินัมภายในท่อนานโนนั่นเอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 5 การเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาจากอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 50 หรือที่เรียกว่าอุณหภูมิ Light-off (Light-off Temperature) จากผลการทดสอบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TNT มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ

คาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดโดยให้ค่าอุณหภูมิ Light-off เท่ากับ 133 °C ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TiO₂ และ 1%Pt/TiO₂/TNT ให้ค่าอุณหภูมิ Light-off เท่ากับ 179 °C และ 183 °C ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้นของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อจะช่วยให้การกระจายตัวของแพลทินัมบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อเกิดได้ดี และช่วยลดการรวมตัวกันของแพลทินัมเป็นอนุภาคขนาดใหญ่จึงส่งผลให้มีความว่องไวในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มากยิ่งขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/TiO₂/TNT ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ และจากการฝังตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมก่อนการม้วนตัวเป็นท่อแบบนาโนทำให้อนุภาคของแพลทินัมบางส่วนถูกม้วนเข้าไปอยู่ด้านในของท่อและเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน จึงมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาน้อยที่สุด



รูปที่ 5 ความว่องไวในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไทเทเนียม-ไดออกไซด์ แบบอนุภาคและแบบท่อ

สรุปผลการวิจัย

ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่เตรียมได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะให้พื้นที่ผิวมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคถึง 3 เท่า วิธีการฝังแพลทินัมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน ด้วยวิธีการฝังตัวแบบแห้ง (วิธีที่ 1) ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด ส่วนการฝังแพลทินัมบนตัวรองรับแบบอนุภาคด้วยวิธีการฝังตัวแบบแห้งก่อนการทำให้เป็นท่อนาโน (วิธีที่ 2) เป็นวิธีที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวน้อยลง เนื่องจากขณะที่มีการม้วนตัวเกิดเป็นท่อนาโน มีแพลทินัมบางส่วนถูกม้วนเข้าไปอยู่ภายในท่อและรวมตัวเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้จำนวนตำแหน่งว่องไวที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และส่งผลให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา ในการสนับสนุนทุนวิจัยตามโครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษา และขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

Camposeco, R., Castillo, S., Mejia, I., Mugica, V., Carrera, R., Montoya, A., Morán-Pineda, M., Navarrete, J. and Gómez, R. (2012). Active TiO₂ nanotubes for CO oxidation at low temperature. *Catalysis Communications* 17: 81-88.

Fan, X., Fan, J., Hu, X., Liu, E., Kang, L., Tang, C., Ma, Y., Wu, H. and Li, Y. (2014). Preparation and characterization of Ag deposited and Fe doped TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic hydrogen production by water splitting. *Ceramics International* 40(10): 15907-15917.

Grigorieva, A.V., Goodilin, E.A., Derlyukova, L.E., Anufrieva, T.A., Tarasov, A.B., Dobrovolskii, Y.A. and Tretyakov Y.D. (2009). Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process. *Applied Catalysis A: General* 362: 20-25.

Han, W., Tang, Z., Zhang, P., Lu, G. and Pan, X. (2014). Fabrication and catalytic properties of Pd and Ce decorated carbon nanotube-TiO₂ composite catalysts for low-temperature CO oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 460: 422-428.

Kasuga, T., Hiramoto, M., Hosono, A., Sekino, T. and Niihara, K. (1998). Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir* 14: 3160-3163.

Lai, Y., Chen, Y., Zhuang, H. and Lin, C. (2008). A facile method for synthesis of Ag/TiO₂ nanostructures. *Materials Letters* 62: 3688-3690.

Lee, D.-S., Lee, S.-Y., Rhee K. Y. and Park, S.-J. (2014). Effect of hydrothermal temperature on photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes. *Current Applied Physics* 14: 415-420.

Li, C., Yuan, J., Han, B., Jiang L. and Shangguan, W. (2010). TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 7073-7079.

Liu, B. and Peng, L. (2013). Facile formation of mixed phase porous TiO₂ nanotubes and enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds* 571: 145-152.

Mendez-Cruz, M., Ramirez-Solis, J., and Zanella, R. (2011). CO oxidation on gold nanoparticles supported over titanium oxide nanotubes. *Catalysis Today* 166: 172-179.

Zhu, B., Zhang, X., Wang, S., Zhang, S., Wu, S. and Huang, W. (2007). Synthesis and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported copper oxide for low-temperature CO oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials* 102: 333-336.

