<u>วารสาร</u>วิศวกรรมศาสตร์

การผลิตไฮโดรเจนโดยใช้ริบบอนนาโนไททาเนต โครงสร้างแบบชั้นที่แลกเปลี่ยนด้วยทิน(II)ไอออน ภายใต้แสงวิสิเบิล

กุลนันทน์ เกียรติกิตติพงษ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 10520 อีเมล์: kkkunlan@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ ริบบอนนาโนโซเดียมไททาเนต (Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇) ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นชั้น (layered structure) ถูก สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂, P25) เป็นสารตั้งต้น ภายใต้ภาวะความเป็น ด่างที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 ชั่วโมง Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ ที่ได้นำมาแลกเปลี่ยนไอออนกับ Sn²⁺ ระหว่างชั้น โครงสร้างได้ผลิตภัณฑ์เป็น H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ นาโนริบบอน โดยออบิเทล Sn5s รวมกับออบิเทล O2p ที่วาเลนซ์แบนด์ ส่งผลให้แถบพลังงาน (band gap energy) แคบลง 1.1 eV กว่า Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ ที่มีเพียง ออบิเทล O2p โดย H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ แสดงประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำที่มีเมทานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาในการให้ อิเล็กตรอนแก่โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ภายใต้แสงวิสิเบิล การเกิดไฮโดรเจนสูงในช่วงแรกเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันของ Sn²⁺ และอัตราการเกิดไฮโดรเจนจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเนื่องจาก Sn²⁺ ที่ไม่เสถียรถูกออกซิไดซ์โดยโฮล กลายเป็น Sn⁴⁺

คำสืบค้น: กระบวนการแยกน้ำที่มีแสงเป็นตัวกระตุ้น, พลังงานไฮโดรเจน, ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มี, โครงสร้างเป็นชั้น ไททาเนต ริบบอนนาโน

วารสารวิศวกรรมศาสตร์ (ISSN: 1906-3636) ปีที่ 5 ฉบับที่ 2 วันที่ส่ง 19 ธันวาคม 2556 วันที่ตอบรับ 30 มกราคม 2557 วันที่ตีพิมพ์ 31 สิงหาคม 2557 Online at http://www.ej.eng.chula.ac.th/ DOI:10.4186/ejth.2013.5.2.1

<u>วารสาร</u>วิศวกรรมศาสตร์

Efficient H₂ Production over Layered Titanate Nanoribbons Incorporated with Sn²⁺ under Visible Light Irradiation

Kunlanan Kiatkittipong

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand E-mail: kkkunlan@kmitl.ac.th

Abstract. Sodium titanate nanoribbons (Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇) with a layered structure governing complex oxide were synthesized by hydrothermally treating titanium dioxide P25 under alkaline conditions at 200^oC for 40 h. Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ was exchanged with Sn²⁺ ion to form H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇, which remained as the ribbon structure. Given the fact that ion exchange allows the mobility of cations between layers. With a contribution of Sn²⁺ to the valence band, Sn5s orbitals were combined with O2p orbitals in the valence band, resulting 1.1 eV narrower than that of Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ having only O2p orbitals. H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ was beneficial for H₂ evolution from water in the presence of sacrificial reagents (methanol) under visible light irradiation. Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ intercalated with Sn²⁺ showed a promising photocatalyst for H₂ evolution under visible light irradiation due to the sacrificial oxidation of Sn²⁺ ion by photogenerated holes. However, the rate of H₂ evolution decreased when increasing reaction time. This is attributed to the oxidation of Sn²⁺ to Sn⁴⁺.

Keywords: Photocatalytic water splitting, hydrogen energy, layered photocatalysts, titanate, nanoribbons.

Engineering Journal (ISSN: 1906-3636) Volume 5 Issue 2 Received 19 December 2013 Accepted 30 January 2014 Published 31 August 2014 Online at http://www.ej.eng.chula.ac.th/ DOI:10.4186/eith.2013.5.2.1

DOI:10.4186/ejth.2013.5.2.1

1. บทนำ

พลังงานที่นำมาใช้ในชีวิตประจำวันส่วนใหญ่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงประเภทฟอสซิล และเกิดการปลดปล่อยแก๊สเช่น COx, SOx and NOx ส่บรรยากาศซึ่งส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมและภาวะโลกร้อน ในปัจจบันไฮโดรเจนเป็นพลังงานทางเลือก หนึ่งที่สะอาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้กระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการแยกโมเลกลน้ำออกเป็นไฮโดรเจน และออกซิเจน ที่มีแสงเป็นตัวกระตุ้นร่วมกับตัวเร่งปฏิกริยา เป็นวิธีทางเลือกที่น่าสนใจไม่ก่อให้เกิดมลพิษ [1] โดยพลังงาน ของแสงต้องเท่ากับหรือมากกว่าแถบพลังงาน (band gap energy) หรือผลต่างระหว่างคอนดักชันแบนด์ และวาเลนซ์แบนด์ ของตัวนำกึ่งไฟฟ้า (semiconductor) ที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) พลังงานของแสงที่เพียงพอ เป็นผลทำให้สามารถกระตุ้นอิเล็กตรอน (electron, e) ให้เคลื่อนที่จาก วาเลนซ์แบนด์ ไปยังคอนดักชันแบนด์ และเกิด ช่องว่างอิเล็กตรอนหรือโฮล (electron vacancy or hole, h⁺) ที่ วาเลนซ์แบนด์ โดยอิเล็กตรอนสามารถรีดิวซ์น้ำ เกิดเป็นแก๊ส ไฮโดรเจน (reduction reaction) ในขณะที่โฮล (hole, h⁺) สามารถออกซิไดซ์น้ำเกิดเป็นแก๊สออกซิเจน (oxidation reaction) ้โดยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีสมบัติกึ่งตัวนำ (semiconductor) ที่นิยมนำมาใช้คือสารประกอบไททาเนียมออกไซด์ (Ti-O based material) เนื่องจากสารประกอบไททาเนียมออกไซด์ ไม่เป็นพิษต่อส่งแวดล้อมและให้ค่าประสิทธิผลในการเร่ง ปฏิกิริยาด้วยแสงที่สูง [2, 3] ทั้งนี้สมบัติทางกายภาพของสารประกอบไททาเนียมออกไซด์ เช่น โครงสร้าง (structure) ขนาด ้อนุภาค (particle size) พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) และอื่นๆ ที่จะส่งผลโดยตรงต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา ขึ้นอยู่กับวิธีการและภาวะในการสังเคราะห์ โดยการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการสังเคราะห์แบบหนึ่งที่มี ข้อดี คือสามารถควบคุมรูปร่างสารประกอบให้มีลักษณะรูปร่างแบบต่างๆที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร (nanostructure) เช่น ท่อนาโน (nanotube) [4-7] ริบบอนนาโน (nanoribbon) [7-9] และเส้นลวดนาโน (nanowire) [10-12] เป็นต้น และมีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีที่ดี โดยไม่จำเป็นต้องมีการเผาหรือบดย่อยอีก อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ สารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นชั้น (layered structure) ที่มีสมบัติเด่นในการเคลื่อนที่ของไอออนที่อยู่ระหว่างชั้นโครงสร้าง [4, 13]

กระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรเทอร์มอลที่เกี่ยวข้องกับไททาเนียมไดออกไซด์ภายใต้ภาวะด่างที่ความเข้มข้นสูงและ ดำเนินการภายใต้อุณหภูมิสูง ด้วยวิธีการดังกล่าวจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบจากไททาเนียมได ออกไซด์เป็นไททาเนตที่มีโครงสร้างขั้นซึ่งอาจอยู่ในรูปของ Na₂Ti₃O₇/Na₂H₂,Ti₃O₇ [14-19], H₂Ti₂O₄(OH)₂/Na₂Ti₂O₄(O) [20] and H₂Ti₂A₁O₄(A < 0.7, □: vacancy) [21] จากงานวิจัยพบว่าสารประกอบที่มีโครงสร้างชั้น มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเสงง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี และสามารถลดการรวมตัวกันของ อิเล็กตรอน และโยล (electron-hole recombination) ที่ขัดขวางการเดิมโลร์เอโอเลต (UV) การเติมโลหะบางชนิดช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ เนื่องจากการเติมโลหะส่งผลให้ค่าแถบพลังงาน ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมี ค่าลดลง [26] ดังนั้นไฟตอนที่มีค่าพลังงานต่ำลงสามารถกระตุ้นอิเลหะส่งผลให้ค่าแถบพลังงาน ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเมื ค่าลดลง [26] ดังนั้นโฟตอนที่มีค่านล่วลิเปิล (ความยาวคลื่นมากกว่า 420nm) ได้ นอกจากนี้ไออออนของโลหะสามารถป้องกัน การรมตัวกันระหว่างอิเล็กตอนกับโฮล ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพิ่มลูงขึ้น อย่างไรก็ตามบาง งานวิจัยพบว่าการเติมโลนหรือลดลงนั้นขึ้นกับวิธีที่โลหะไปติดอยู่กับตัวเง่ปฏิกิริยา เช่น ติดอยู่ในลักษณะของการฝังตัว การแทรกัญจัน หรือ ไอออนเป็นเทคนิคการเติมโลหะที่มีประสิทธิภาพสูง ตัวอย่างเช่น กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน Ag⁺, Co²⁺, Cu²⁺ และ Ni²⁺ กับตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบเป็นชั้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดเป็น สารประกอบใหม่ที่สามารถขยายช่วงการดูดกลืนแสงได้กว้างมากขึ้น [18, 29] นอกจากนี้งานวิจัยในระยะหลังได้สนใจ แลกเปลี่ยนไอออนด้วยโลหะ Sn²⁺ และพบว่าการแลกเปลี่ยนไอออน Sn²⁺ ใน KTiNbO₅ K₄Nb₆O₁₇ และ K₂Ti₆O₁₃ [30] สามารถเพิ่มความสามารถการผลิตไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยา H₂ evolution ในช่วงแสงวิสิเบิลได้ดี [31] อย่างไรก็ตามการ แลกเปลี่ยนไอออน Sn²⁺บนตัวเร่งปฏิกิริยาระดับนาโนที่มีรูปร่างเฉพาะ (nanostructure) และมีโครงสร้างชั้น (layered structure) สำหรับการผลิตไฮโดรเจนยังมีอยู่อย่างจำกัด งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการแลกเปลี่ยนไอออน Sn²⁺ ใน Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในช่วงแสงวิสิเบิล สำหรับการผลิตไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยา H₂ evolution ซึ่งเป็นครึ่ง ปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำ ให้สามารถใช้งานได้ดีในช่วงแสงวิสิเบิล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะถูกควบคุมโครงสร้างผ่าน กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และศึกษาผลของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Sn²⁺ เพื่อเพิ่ม ประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจน

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1. สารเคมี

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ P25) (80% อนาเทส และ 20% รูไทด์) (Sigma-Aldrich) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Ajax Finechem) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) (32%, Ajax Finechem) ทิน(II)คลอไรด์ (SnCl₂) (98%, Ajax Finechem) และเมทา นอล (99.9%, Ajax Finechem)

2.2. การสังเคราะห์ริบบอนนาโนไททาเนต

ริบบอนนาโนไททาเนตถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาแอลคาไลน์ไฮโดรเทอร์มอล (alkaline hydrothermal reaction) โดยมีไท ทาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) 0.5 กรัม เป็นสารตั้งต้น ร่วมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 20 มิลลิลิตร ความ เข้มข้น 10 โมลาร์ สารผสมไททาเนียมไดออกไซด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ถูกปั่นกวนให้เข้ากันเป็นระยะเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำไปใส่ในกระบอกทนแรงดันซึ่งเคลือบด้วยเทฟลอน (Teflon lined autoclave) และนำเข้าเตาอบที่ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียล เป็นระยะเวลา 40 ชั่วโมง ปล่อยสารเย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้าง ด้วยน้ำปราศจากไอออน จนได้ค่าแสดงความเป็นกรด-ด่าง (pH) ประมาณ 7 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำมาอบที่อุณหภูมิ 80 องศา เซลเซียล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [9]

2.3. การปรับปรุงสมบัติของสารประกอบที่ใช้ Sn²⁺ ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 0.1 กรัม มาละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCI) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่มี ทิน(II)คลอไรด์ (SnCl₂) ความเข้มข้น 0.08 โมลาร์ 200 มิลลิลิตร ปั่นกวนเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง และนำมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [31]

2.4. การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมี

การวิเคราะห์สัณฐานและลักษณะพื้นผิวของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การวิเคราะห์ โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วย Cu_{kα} (**λ**=1.5418 A) การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเครื่องวัด การดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption, BET) สมบัติเชิงแสงถูกวิเคราะห์ด้วยสเปคตรัมยูวี วิสิเบิล (UV-visible spectroscopy, Cary 300) จากค่า diffuse reflectance สามารถคำนวณแถบพลังงานได้จากสมการ Kubelka Munk

2.5. การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงวิสิเบิล

ทำการผลิตไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยา H₂ evolution ซึ่งเป็นครึ่งปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำ ในระบบปิด ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 0.2 กรัม ถูกนำมาผสมกับน้ำ 220 มิลลิลิตร ในสารละลายเมทานอล 10%โดยปริมาตรให้เข้ากัน แก๊สอาร์กอนถูกป้อนเข้าไป ในระบบก่อนการเกิดปฏิกิริยา ระบบถูกฉายแสงด้วยไฟ 100W high-pressure Hg lamp, SEN HL 100CH-4 และวิเคราะห์ ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนได้โดยแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโตรมิทรี (GC-MS) โดยทำการทดลองซ้ำเพื่อความแม่นยำอย่าง น้อย 3 ครั้ง

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

จากการวิเคราะห์แถบสเปคตรัมจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้นเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ (อนาเทล และ รูไทล์) (รูป 1ก) เมื่อผ่านกระบวนการแอลคาไลน์ไฮโดรเทอร์มอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้ (รูปที่ 1ข) มีสเปกตรัมตรงกับพีค มาตรฐานของโซเดียมไททาเนต (Na₂Ti₃O₇) สังเกตได้ว่ามีพีคที่ 11 องศา เกิดขึ้น ซึ่งเป็นความแตกต่างอย่างขัดเจนเมื่อ เปรียบเทียบกับรูปที่ 1ก ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้น แสดงให้เห็นว่าไททาเนียมไดออกไซด์ ได้เปลี่ยนเป็น โซเดียมไททาเนตอย่างสมบูรณ์ โดยตำแหน่งของพีคดังกล่าวแสดงถึงโครงสร้างที่เป็นชั้นภายใน (layered structure) ขนาด ความกว้าง 0.8 อังสตรอม กระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างจากไททาเนียมไดออกไซด์เป็นริบบอนนาโนไททาเนตเกิดจาก สารละลายโซเดียมไอดรอกไซด์ความเข้มข้นสูงเข้าไปสลายพันธะ Ti-O-Ti ของไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อให้เกิดเป็นพันธะ Ti-O-Na และ Ti-OH แทนที่ โดย TiO₆ ออกตะฮีดรัล จัดเรียงตัวใหม่จากไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) เตตระโกนอลเป็นไท ทาเนต มอนอคลินิก โดยมี Na⁺/H⁺ อยู่ระหว่างโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นชั้น (layered structure) ดังแสดงในรูปที่ 2 เมื่อนำ โซเดียมไททาเนตมาทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับทิน(II)คลอไรด์ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ทำให้ Sn²⁺ เข้าไปแทนที่ Na⁺ ระหว่างชั้นโครงสร้าง ดังอธิบายด้วยรูปที่ 2 โดย รูปที่ 1ค ยังคงปรากฏแถบสเปคตรัมตำแหน่งพีคที่ 11 องศาในตำแหน่ง เดิม แสดงว่าการเข้าไปของ Sn²⁺ ไม่มีผลต่อความกว้างระหว่างขั้นของไททาเนต จากการตรวจสอบโดยวิธี EDX พบว่า ส่วนประกอบของโซเดียมไฮโดรเจนไททาเนตคือ Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ และเมื่อนำมาแลกเปลี่ยนไอออนกับ Sn²⁺ ผลิตภัณฑ์มี องค์ประกอบเป็น H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇



รูปที่ 1 สเปกตรัม XRD ของสารตั้งต้นเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ (80% อนาเทส และ 20%รูไทล์) (รูป 1ก) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล (รูปที่ 1ข) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Sn²⁺ (รูปที่ 1 ค)



รูปที่ 2 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรเทอร์มอล และการแลกเปลี่ยนไอออน Sn²⁺ ในระหว่างชั้นโครงสร้างของ Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇

จากการวิเคราะห์สัณฐานที่ได้จาก TEM รูปที่ 3 และ SEM รูปที่ 4 พบว่าโครงสร้างของโซเดียมไททาเนต (Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇) ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล มีรูปร่างเป็นริบบอนที่สมบูรณ์ขนาดความกว้าง 50-100 นาโนเมตร เมื่อ ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนด้วยไอออน Sn²⁺ พบว่าการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างชั้นโครงสร้าง ส่งผลต่อการแตกหักของ นาโนริบบอนเพียงเล็กน้อย โดยนาโนริบบอนส่วนใหญ่ยังคงมีขนาดเท่าเดิม การแตกหักเล็กน้อยของนาโนริบบอนอาจเกิดขึ้น เนื่องจากการ ขนาดที่แตกต่างกันของไอออนระหว่าง Na⁺H⁺ และ Sn²⁺ ในระหว่างกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนจึงอาจมี ผลกระเทือนต่อโครงสร้าง และเกิดการแตกหักขึ้นดังแสดงในภาพ [9]



รูปที่ 3 ภาพ TEM ของ ก) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล (Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇) และ ข) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Sn²⁺ (H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇)



รูปที่ 4 ภาพ SEM ของ ก) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล (Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇) และ ข) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Sn²⁺ (H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇)

จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยวิธีการดูดขับแก๊สไนโตรเจน พบว่า Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ และ H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ มีพื้นที่ ผิวประมาณ 21 และ 23 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ (ดังแสดงในตารางที่ 1) พื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยนี้ อาจมีสาเหตุจาก การแตกหักระหว่างการแลกเปลี่ยนประจุ (ดังแสดงในรูปที่ 3 และ 4) จากการตรวจสอบสเปคตรัมยูวี วิสิเบิล สามารถ วิเคราะห์แถบพลังงานของโซเดียมไททาเนต (Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇) ประมาณ 3.7 eV ซึ่งไม่สามารถดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลได้ เมื่อแลกเปลี่ยนไอออนกับ Sn²⁺ สามารถลดแถบพลังงานโดยสารประกอบ H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ มีค่าแถบพลังงาน อยู่ที่ 2 . 6 e V เท่ากับความยาวคลื่นของโฟตอน 477นาโนเมตร ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลได้ โดยการลดลงของ แถบพลังงานอธิบายได้จากผลของ Sn²⁺ ที่วาเลนซ์แบนด์ โดย ออบิเทลSn5s จะรวมตัวกับออบิเทล O2p ในวาเลนซ์แบนด์ ส่งผลให้แถบพลังงานลดลงมา 1.1 eV จากเดิมเมื่อเทียบกับ Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ ที่มีแต่ออบิเทล O2p ในวาเลนซ์แบนด์ ดัง แสดงในรูปที่

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | พื้นที่ผิว (m ² g ⁻¹) | แถบพลังงาน(eV) |
|--|--|----------------|
| Na _{1.48} H _{0.52} Ti ₃ O ₇ | 21 | 3.68 |
| H _{0.97} Sn _{0.34} Na _{0.35} Ti ₃ O ₇ | 23 | 2.60 |





รูปที่ 5 ตำแหน่งแถบพลังงานของ Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ และ H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ จาก optical and photoelectrochemical measurement ที่ pH 6.8



รูปที่ 6 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic H₂ evolution) เมื่อมี (เส้นทึบ) และไม่มีการ เติมเมทานอล (เส้นประ) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ ภายใต้แสงวิสิเบล

รูปที่ 6 แสดงปริมาณแก๊สไฮโดรเจนจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจากน้ำที่มีสารละลายเมทานอล ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัว ออกซิไดซ์ให้อิเล็กตรอนแก่โฮล (h⁺) ภายใต้แสงวิสิเบิล โดยมี H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิด ไฮโดรเจนพบว่าสูงในช่วงแรก เป็นผลมาจากปริมาณ Sn²⁺ ใน H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ ร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทา นอลเพื่อเอื้อให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน และอัตราการผลิตไฮโดรเจนจะเริ่มลดลงเมื่อเวลาผ่านไป หลังจากการไล่แก๊สออกไปจาก ระบบ (evacuation) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 24 ชั่วโมง พบว่าอัตราการผลิตไฮโดรเจนยังคงคงที่ในปริมาณที่ต่ำอย่างต่อเนื่อง แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง โดยอัตราการผลิตไฮโดรเจนยังคงคงที่ถึง 48 ชั่วโมง จากผลการ ตรวจสอบ EDX พบว่าปริมาณ Sn ใน H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ หลังทำปฏิกิริยาไม่มีการเปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตามจาก สเปคตรัมยูวี วิสิเบิล (รูปที่ 7) พบว่า H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ หลังจากปฏิกิริยาผลิตไฮโดรเจน มีช่วงการดูดกลืนแสงวิสิเบิล น้อยลงกว่า H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ ก่อนทำปฏิกิริยา เนื่องจาก Sn²⁺ ใน H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ ถูกออกซิไดซ์โดยโฮล ซึ่งเป็น ผลทำให้อัตราการผลิตไฮโดรเจนเริ่มลดลง แต่ช่วงการดูดกลืนแสงวิสิเบิลของ H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ ถูกออกซิไดซ์โดยโฮล ซึ่งเป็น ไฮโดรเจน ยังคงกว้างกว่า Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ หรือสามารถดูดกลืนแสงวิสิเบิลของ H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ หลังจากปฏิกิริยาผลิต ไฮโดรเจน ยังคงกว้างกว่า Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ หรือสามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ความยาวคลื่นมากกว่า แสดงว่ายังคงมี Sn²⁺ ที่ เสถียรเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับอัตราการผลิตไฮโดรเจนที่คงที่ในช่วงเวลา 24 ชั่วโมง ถึง 48 ชั่วโมงอย่างไร ก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยา H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ สามารถผลิตไฮโดรเจนจากน้ำในภาวะที่ปราศจากเมทานอล ได้ในปริมาณ เพียงเล็กน้อยเท่านั้น (ดังแสดงด้วยเส้นประใน รูปที่ 6) ทั้งนี้เนื่องจากการออกซิเดชันของโฮล จาก Sn²⁺ เป็น Sn⁴⁺ [31] จะ เกิดขึ้นได้ง่ายและรวดเร็วเมื่อไม่มีเมทานอลในการออกซิไดซ์โฮล



รูปที่ 7 สเปคตรัมยูวี วิสิเบิลของ a) Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ b) H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇ และ c) H_{0.97}Sn_{0.34}Na_{0.35}Ti₃O₇หลังจาก การผลิตไฮโดรเจน

4. สรุปผลการทดลอง

ริบบอนนาโนไททาเนต (Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇) ที่มี Na⁺ และ H⁺ อยู่ระหว่างโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นชั้น (layered structure) สามารถเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาแอลคาไลน์ไฮโครเทอร์มอลที่มีไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยโครงสร้างที่จัดเรียง เป็นชั้นของไททาเนตจะเอื้อประโยชน์ในการแลกเปลี่ยนไอออนของ Sn²⁺ ระหว่างชั้นของริบบอนนาโนไททาเนต ส่งผลให้ลด ค่าแถบพลังงานลง และใช้งานในช่วงแสงวิสิเบิลได้ Sn²⁺/Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇ แสดงประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนภายใต้ แสงวิสิเบิลเมื่อมีเมทานอลทำหน้าที่ช่วยออกซิไดซ์หรือให้อิเล็กตรอนแก่โฮล อัตราการผลิตไฮโดรเจนจะลดลงเมื่อเวลาในการ ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลที่น้อยลงซึ่งเป็นผลมาจากการออกซิเดชันของ Sn²⁺ ใน Na_{1.48}H_{0.52}Ti₃O₇

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนด้านงบประมาณจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง

บรรณานุกรม

- [1] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [2] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 69-96, 1995.
- [3] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*, vol. 63, pp. 515-582, 2008.
- [4] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of titanium oxide nanotube," *Langmuir*, vol. 14, pp. 3160-3163, 1998.
- [5] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Titania nanotubes prepared by chemical processing," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 1307-1311, 1999.
- [6] Q. Chen, W. Zhou, G. H. Du, and L. M. Peng, "Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment," Advanced Materials, vol. 14, 2002.
- [7] K. Kiatkittipong, J. Scott, and R. Amal, "Hydrothermally synthesized titanate nanostructures: Impact of heat treatment on particle characteristics and photocatalytic properties," ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 3, pp. 3988-3996, 2011.
- [8] Z. Y. Yuan, J. F. Colomer, and B. L. Su, "Titanium oxide nanoribbons," *Chemical Physics Letters*, vol. 363, pp. 362-366, 2002.
- [9] K. Kiatkittipong, C. Ye, J. Scott, and R. Amal, "Understanding Hydrothermal Titanate Nanoribbon Formation," *Crystal Growth & Design*, vol. 10, pp. 3618-3625, 2010.
- [10] Y. X. Zhang, G. H. Li, Y. X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, and L. D. Zhang, "Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires," *Chemical Physics Letters*, vol. 365, pp. 300-304, 2002.
- [11] R. Yoshida, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Syntheses of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2179-2185, 2005.
- [12] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce, "TiO₂-B nanowires," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 43, pp. 2286-2288, Apr 2004.
- [13] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. William Andrew Publishing/Noyes, 2001.
- [14] S. Chatterjee, S. Bhattacharyya, D. Khushalani, and P. Ayyub, "Hydrothermally synthesized aligned arrays of self-assembled multiwalled hydrogen titanate nanotubes," *Crystal Growth and Design*, vol. 10, pp. 1215-1220, 2010.
- [15] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, and L. M. Peng, "The structure of trititanate nanotubes," Acta Crystallographica Section B: Structural Science, vol. 58, pp. 587-593, 2002.

- [16] J. Li, Z. Tang, and Z. Zhang, "H-titanate nanotube: A novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 62-67, 2005.
- [17] L. T. Mancic, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, O. B. Milosevic, and F. Rizzo, "Precursor particle size as the key parameter for isothermal tuning of morphology from nanofibers to nanotubes in the Na_{2-x}H_xTi _nO_{2n+1} system through hydrothermal alkali treatment of rutile mineral sand," *Crystal Growth and Design*, vol. 9, pp. 2152-2158, 2009.
- [18] X. Sun and Y. Li, "Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes," *Chemistry A European Journal*, vol. 9, pp. 2229-2238, 2003.
- [19] Z. Y. Yuan and B. L. Su, "Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241, pp. 173-183, 2004.
- [20] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, et al., "Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂," *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, pp. 3898-3901, 2003.
- [21] R. Ma, Y. Bando, and T. Sasaki, "Nanotubes of lepidocrocite titanates," *Chemical Physics Letters*, vol. 380, pp. 577-582, 2003.
- [22] G. Centi and S. Perathoner, "Catalysis by layered materials: A review," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 107, pp. 3-15, 2008.
- [23] K. I. Shimizu, Y. Tsuji, T. Hatamachi, K. Toda, T. Kodama, M. Sato, *et al.*, "Photocatalytic water splitting on hydrated layered perovskite tantalate A₂SrTa₂O₇·nH₂O (A = H, K, and Rb)," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, pp. 1064-1069, 2004.
- [24] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 253-278, 2009.
- [25] M. Kitano and M. Hara, "Heterogeneous photocatalytic cleavage of water," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 627-641, 2010.
- [26] A. Kudo, "Photocatalyst materials for water splitting," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, pp. 31-38, 2003.
- [27] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, and S. McEvoy, "Silver metallisation of titania particles: Effects on photoactivity for the oxidation of organics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 98, pp. 127-139, 2004.
- [28] T. L. Thompson and J. T. Yates Jr, "Surface science studies of the photoactivation of TIO₂ New photochemical processes," *Chemical Reviews*, vol. 106, pp. 4428-4453, 2006.
- [29] Q. Li, T. Kako, and J. Ye, "Strong adsorption and effective photocatalytic activities of one-dimensional nano-structured silver titanates," *Applied Catalysis A: General*, vol. 375, pp. 85-91, 2010.

- [30] Q. Li, T. Kako, and J. Ye, "Facile ion-exchanged synthesis of Sn²⁺ incorporated potassium titanate nanoribbons and their visible-light-responded photocatalytic activity," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 4716-4723, 2011.
- [31] Y. Hosogi, H. Kato, and A. Kudo, "Photocatalytic activities of layered titanates and niobates ionexchanged with Sn²⁺ under visible light irradiation," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 17678-17682, 2008.