ชัยสิทธิ์ ภะวะ : ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ควบคุมผิวหน้าผลึกสำหรับการสังเคราะห์แสงประดิษฐ์ (CRYSTAL FACET-CONTROLLED TITANIUM DIOXIDE CATALYSTS FOR ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สัญชัย ประยูรโภคราช, 65 หน้า.

คำสำคัญ: การแยกน้ำโดยวิธีเคมีไฟฟ้าเชิงแสง/การรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยวิธีเคมีเชิงแสง (ความร้อน)/ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์/อะนาเทส/รูไทล์/การสังเคราะห์แสงประดิษฐ์

การสังเคราะห์แสงประดิษฐ์ เป็นวิธีที่ได้รับความสนใจสำหรับใช้ในการบรรเทาผลกระทบจากสภาวะโลกร้อน วิธีนี้สามารถผลิตพลังงานสะอาด เช่น แก๊สไฮโดรเจน ผ่านปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าเชิงแสง และยังสามารถลดระดับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ผ่านปฏิกิริยารีดักชันได้อีกด้วย สิ่งสำคัญที่ขาดไม่ได้ในกระบวนการเหล่านี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปสร้างมาจากวัสดุกึ่งตัวนำ ซึ่งหนึ่งในวัสดุกึ่งตัวนำ ที่มีศักยภาพพอที่จะนำมาสร้างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ อย่างไรก็ตามยังคงมีอุปสรรคในการนำมาประยุกต์ใช้จริง เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบพลังงานที่กว้าง การรวมตัวของประจุไฟฟ้าที่รวดเร็ว ความสามารถในการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าต่ำและกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่มีค่าใช้จ่ายสูง

วิศวกรรมศาสตร์ของผิวหน้าผลึกถือว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ สำหรับการชะลอการรวมตัวของประจุไฟฟ้า การเพิ่มความจำเพาะต่อปฏิกิริยาเคมี และการส่งเสริมการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าในเทคโนโลยีสังเคราะห์แสงประดิษฐ์ อย่างไรก็ตาม ผลกระทบของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้ควบคุมผิวหน้าผลึกยังคงคุมเครือ งานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฟิล์มที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหลัก โดยควบคุมผิวหน้าผลึกอย่างเป็นระบบบนแผ่นนำไฟฟ้าของทินออกไซด์ที่เจือด้วยฟลูออรีนโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สำหรับประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าเชิงแสง และปฏิกิริยารีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีเคมีเชิงแสง การปลูกผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่นนำไฟฟ้าโดยตรงนี้ สามารถเพิ่มความสามารถในการถ่ายเทประจุไฟฟ้าและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ฟิล์มอะนาเทสที่สังเคราะห์ควบคุมคู่หน้าผลึกที่อัตราส่วนแตกต่างกันนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าเชิงแสง จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคู่หน้าผลึกแบบ {101}-{001} เมื่อฉายแสงจะมีค่ากระแสไฟฟ้าและประสิทธิภาพของโฟตอนตกกระทบต่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของหน้าผลึก {001} ซึ่งถือได้ว่าเป็นด้านที่มีพลังงานพื้นผิวสูง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา {010}-{001}-1 ที่มีคู่หน้าผลึกแบบ {010}-{001} ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์หน้าผลึก {001} น้อยที่สุด ผลการทดลองนี้เกิดจากการที่หน้าผลึก {010} นั้นมีอิเล็กตรอนอัฟฟินิตีที่ต่ำที่สุดซึ่งบ่งบอกว่าหน้าผลึก {010} สามารถให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วแคโทดได้ดีกว่า ยิ่งไปกว่านั้น การวัดแรงยึดติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไมโครสโกปีแรงอะตอมชนิดวัดการนำไฟฟ้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา {010}-{001}-1 มีแรงยึดติดบนพื้นผิวสูงที่สุด ซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการดูดซับน้ำเพื่อที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยโฮลได้ทันที ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของอิเล็กตรอนอัฟฟินิตีและความสามารถในการดูดซับน้ำ

ของฟิล์มที่ส่งผลต่อการลดการรวมกันของอิเล็กตรอน-โฮลและค่ากระแสไฟฟ้าขณะฉายแสงที่สูงขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ยังมีความเสถียรสูงในช่วงเวลาการฉายแสง 6 ชั่วโมง ซึ่งบ่งบอกว่าฟิล์มนี้มีศักยภาพที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ใช้แสงอาทิตย์เป็นตัวขับเคลื่อน

สำหรับปฏิกิริยารีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีเคมีเชิงแสงควบคู่ความร้อน โดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ที่มีหน้าผลึก {110}-{001} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลัก เปรียบเทียบกับแบบอะนาเทส พบว่ารูไทล์แสดงอัตราการรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่า เนื่องจากรูไทล์อาจจะมีพลังงานในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่า ซึ่งมีส่วนช่วยในการรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อเกิดเป็นแก๊สมีเทนผ่านกระบวนการถ่ายโอนโปรตอนควบคู่อิเล็กตรอนแบบหลายขั้นตอน ในทางตรงกันข้าม อะนาเทสจะปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากพื้นผิวทันทีหลังจากที่เกิดการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้มีค่าจำเพาะต่อการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 100% การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของรูไทล์นี้ อาจมาจากแถบพลังงานที่แคบกว่า ทำให้สามารถดูดกลืนแสง และสร้างประจุไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้การเพิ่มอุณภูมิของปฏิกิริยา ยังสามารถเพิ่มการรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย โดยที่ไม่เปลี่ยนแปลงความจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการเปลี่ยนแปลงกลไกของปฏิกิริยา ยิ่งไปกว่านั้นอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นยังช่วยส่งเสริมกระบวนการถ่ายโอนโปรตอนควบคู่อิเล็กตรอนแบบหลายขั้นตอน ส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนั้น จากการทดลองฉายแสงคู่กันระหว่างความยาวคลื่นที่ 370 นาโนเมตร (ช่วงอัลตราไวโอเล็ต) และ ที่ 870 นาโนเมตร (ช่วงอินฟราเรด) แสดงให้เห็นว่าพลังงานความร้อนจากช่วงอินฟราเรดช่วยเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาเท่านั้นแต่ไม่ได้กระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์โดยตรง แม้ว่าการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะสำคัญต่อการริดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แต่การดูดซับน้ำบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ก็สำคัญเช่นเดียวกัน เนื่องจากน้ำทำหน้าที่เป็นตัวจับกับโฮล และเป็นแหล่งของโปรตอน ด้วยเหตุนี้ เพื่อการสร้างระบบการรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยวิธีเคมีเชิงแสงควบคู่ความร้อน โดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอนาคต ปัจจัยที่สำคัญคือ เฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณของน้ำ และอุณหภูมิของปฏิกิริยา ต้องได้รับการควบคุมอย่างมีประสิทธิภาพ

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา______

ปีการศึกษา 2565 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา______

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม______

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

CHAIYASIT PHAWA : CRYSTAL FACET-CONTROLLED TITANIUM DIOXIDE CATALYSTS FOR ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SANCHAI PRAYOONPOKARACH, Ph.D. 65 PP.

Keyword: PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING/PHOTO-THERMAL CO_2 REDUCTION/TiO_2-BASED CATALYSTS/ANATASE/RUTILE/ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

Artificial photosynthesis (AP) is a promising approach for mitigating the effects of global warming. It enables the production of green energy in the form of hydrogen through photoelectrochemical (PEC) water splitting and contributes to reducing CO_2-levels via the CO_2 reduction reaction (CO2RR). One of the most important parts of these methods is catalysts, usually made from semiconductors. Among various semiconductor materials, TiO_2 holds great potential for photocatalyst fabrication. However, it faces challenges such as a wide band gap, rapid charge recombination, low charge carrier mobility, and high reusability costs.

Crystal facet engineering has been widely recognized as a potent methodology for effectively suppressing charge recombination, enhancing chemical selectivity and promoting charge transfer in AP technology. However, the effects of TiO_2 crystal with arbitrarily tunable facet has been ambiguous. In this study, facet-controlled TiO_2-based catalysts were systematically synthesized on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates using a hydrothermal method for applications in PEC water splitting and photochemical CO2RR. The direct growth of TiO_2 crystals on FTO substrates encourages charge transportation and the catalyst's reusability. Facet-controlled anatase films with different facet ratios were employed as photoanodes for PEC water splitting. The experimental results revealed that films with a higher percentage of the {001} facet recognized as a high surface energy facet, particularly in the {101}-{001} facet pair, exhibited higher photocurrents and incident photon-to-current efficiency (IPCE). Among the facet pairs, {010}-{001}-1, which had the lowest {001} facet percentage, demonstrated the best performance in PEC water splitting. This observation can be attributed to the {010} facet possessing the lowest electron affinity, indicating its superior ability to provide electrons to the cathode. Furthermore, conductive atomic force microscopy (CAFM) measurements revealed the highest adhesive force on the {010}-{001}-1 surface, suggesting its effective adsorption of water molecules that can be readily oxidized by holes. The findings emphasize the significance of the electron affinity and water adsorption ability of the films in reducing

electron-hole recombination and achieving high photocurrents. The synthesized films also exhibited excellent stability over a 6-hour irradiation period, indicating their potential for practical applications in solar-driven catalysis.

For the photo-thermal CO_2 reduction activity using rutile with {110}-{001} facet over anatase films as the catalyst, rutile demonstrates a higher rate of CO_2 reduction. Rutile may exhibit higher CO_2 adsorption energy, facilitating the further reduction of CO molecules to CH_4 through multiple proton-coupled electron transfer (PCET) steps. Conversely, anatase releases CO molecules upon their formation, resulting in 100% selectivity of CO production. Enhanced CO_2 reduction performance of rutile can also be attributed to its lower band gap, enabling efficient light absorption and charge carrier generation. While increasing the reaction temperature boosts CO_2 reduction product yields, selectivity remains unchanged, indicating temperature primarily affects kinetics rather than reaction pathways. Moreover, the PCET process is more efficient at higher temperatures, further enhancing CO_2 reduction performance. Employing dual wavelengths at 370 nm (ultraviolet region) and 870 nm (infrared region) suggests that the infrared heat increases the reaction temperature rather than directly excited TiO_2. While CO_2 adsorption is crucial for TiO_2-based CO_2 reduction, water adsorption is also important because it serves as a vital hole scavenger and proton source. Hence, controlling the TiO_2 phase, water content, and reaction temperature are promising strategies for enhancing future TiO_2-based photo-thermal CO_2 reduction systems.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry	Student's Signature__________
Academic Year 2022	Advisor's Signature__________
	Co-advisor's Signature__________