



# การแยกไฮโดรเจนจากโมเลกุลน้ำด้วยปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง

## Hydrogen Separation from Water Molecules by Photocatalytic Process

วิเชียร แสงอรุณ

Wichien Sang-aroon

สาขาวิชาเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี วิทยาเขตขอนแก่น

\*Correspondent author: [wichien.sa@rmutti.ac.th](mailto:wichien.sa@rmutti.ac.th)

### บทคัดย่อ

พลังงานไฮโดรเจนเป็นหนึ่งในพลังงานแห่งอนาคต เนื่องจากข้อดีหลายประการ ได้แก่ สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายแบบ การเผาไหม้ที่ไม่ก่อให้เกิดก๊าซเรือนกระจก เป็นต้น ปัจจุบัน การผลิตไฮโดรเจนทำได้โดยการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ พบว่ามีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณมากและต้นทุนค่อนข้างสูง และแม้ว่าจะสามารถผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีการแยกโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้า แต่ยังมีต้นทุนที่สูงอยู่ ดังนั้นวิธีการผลิตไฮโดรเจนที่ต้นทุนต่ำเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจึงเป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจ ทางเลือกที่น่าสนใจคือ การประยุกต์ใช้สารกึ่งตัวนำและพลังงานแสงอาทิตย์ในการแยกโมเลกุลน้ำ ผ่านกระบวนการที่เรียกว่า ปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง (Photocatalytic process) เป็นกระบวนการที่สะอาด และต้นทุนต่ำกว่าวิธีดั้งเดิม บทความทางวิชาการนี้จะกล่าวถึงหลักการของการแยกโมเลกุลน้ำด้วยปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง วิทยาการและการพัฒนาเพื่อนำไปสู่การผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกโมเลกุลน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วยแสงให้มีประสิทธิภาพที่สูงยิ่งขึ้น

### Abstract

Hydrogen energy is considered to be one of the promising energy for the future. There are many advantages including their application in various energy powers, combustion without green house gases etc. In present, a mass hydrogen production is obtained from the steam reforming of hydrocarbon. This method is high production cost as well as large amount of CO<sub>2</sub> released. Even though hydrogen can be produced by electrolysis of water but this method is still expensive. Thus, the low cost and environmental friendly methods for hydrogen production become the topic of interest. The interestingly alternative way is application of semiconductor and solar energy for hydrogen separation from water molecules via photocatalytic process. It is a green process and low production cost compare to the original method. In this article, the concept of water splitting by means of photocatalytic process, evolution and development leading to the high quality hydrogen production are discussed.

**คำสำคัญ:** การแยกโมเลกุลน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วยแสง พลังงานไฮโดรเจน พลังงานแสงอาทิตย์ กระบวนการสีเขียว

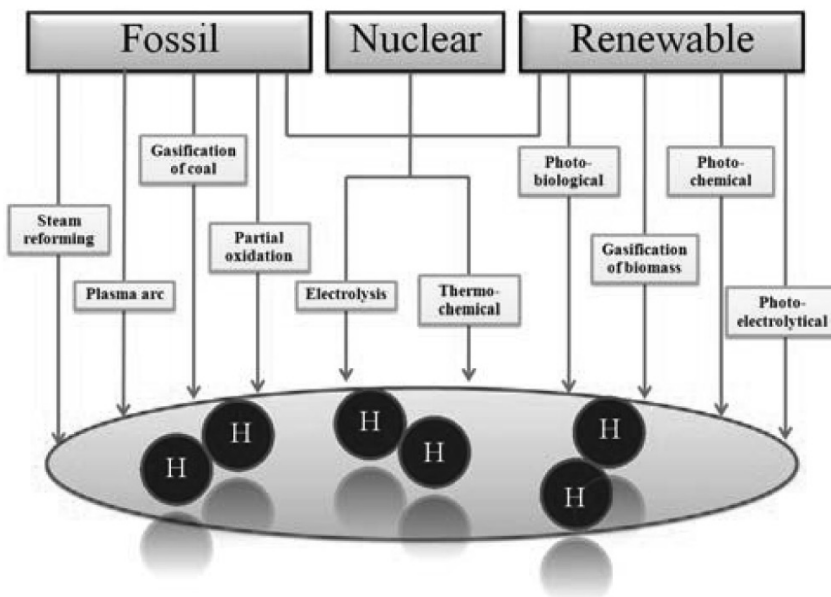
**Keywords:** Water splitting, Photocatalyst, Hydrogen energy, Solar energy, Green process

# 1. บทนำ

ปัจจุบัน การเพิ่มขึ้นของประชากรโลก การขยายตัวทางเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม ส่งผลกระทบถึงการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้น แหล่งพลังงานหลักได้แก่ปิโตรเลียม ถ่านหิน ซึ่งนับวันราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นและกำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้นี้ ดังนั้น การประหยัดพลังงานควบคู่กับการหาแหล่งพลังงานใหม่กลายเป็นนโยบายเร่งด่วนของหลายประเทศ เช่นเดียวกันการคิดค้นและพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อเปลี่ยนพลังงานหมุนเวียนตามธรรมชาติได้แก่ พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานใต้พิภพ และพลังงานแสงอาทิตย์ ให้เป็นพลังงานในรูปที่สามารถใช้งานได้ให้มีประสิทธิภาพและสามารถใช้งานได้ในระดับอุตสาหกรรมมากขึ้น

พลังงานไฮโดรเจน เป็นอีกหนึ่งพลังงานเชื้อเพลิงที่ให้การเผาไหม้ที่สะอาด เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งคาดว่าจะใช้เป็นแหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญมากในอนาคต ด้วยข้อดีหลายข้อ

ได้แก่ ให้ค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่สูงกว่าค่าพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนถึง 2.5 เท่า การเผาไหม้ที่ไม่ก่อให้เกิดก๊าซเรือนกระจก ไม่ก่อให้เกิดกลุ่มควันฝุ่นละออง สามารถประยุกต์ใช้กับงานที่ใช้พลังงานดั้งเดิมได้ (1) นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า ซึ่งอยู่ในระหว่างการพัฒนาเป็นต้น ความจริงแล้ว พลังงานไฮโดรเจนได้พัฒนามาเป็นระยะเวลาอันแล้ว กระบวนการและแหล่งตั้งต้นในการผลิตไฮโดรเจน (2) แสดงในรูปที่ 1 กระบวนการที่ใหญ่ที่สุดสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนปริมาณมาก ทำได้โดยการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Steam reforming of Hydrocarbon) แต่ปัญหาหลักของกระบวนการนี้คือการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณมาก ซึ่งเป็นก๊าซหลักของสภาวะเรือนกระจกนอกจากปัญหาที่กล่าวมาแล้ว การลดลงของแหล่งพลังงานไฮโดรคาร์บอนเป็นอีกปัญหาหนึ่งของการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการนี้ด้วยเหตุนี้จึงมีการพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง ต้นทุนต่ำ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

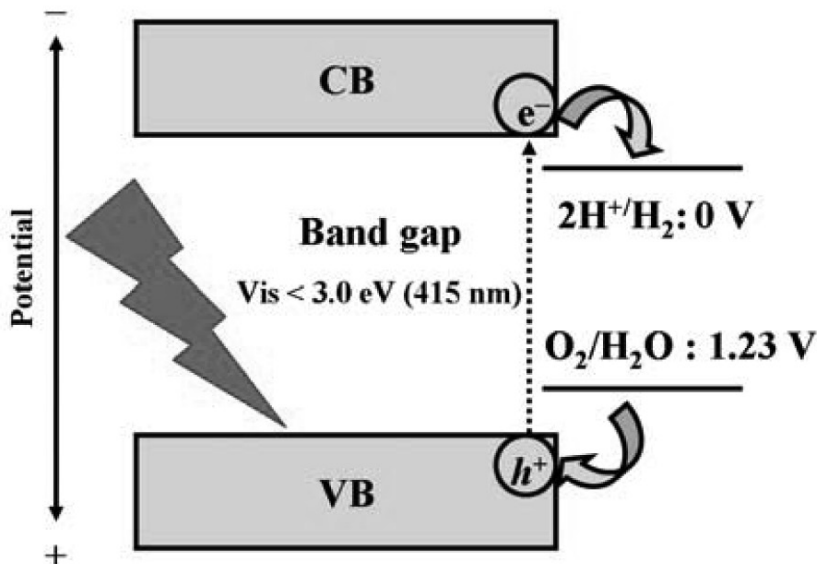


รูปที่ 1. กระบวนการผลิตไฮโดรเจนแยกตามชนิดของแหล่งพลังงาน (2)

กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ (Water splitting) เพื่อผลิตไฮโดรเจนได้พัฒนามานานแล้ว เนื่องจากเป็นกระบวนการสะอาดและน้ำซึ่งเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการถือเป็นแหล่งผลิตไฮโดรเจนที่ยั่งยืน อย่างไรก็ตาม เราสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้จากน้ำร้อนและการแยกโมเลกุลน้ำโดยใช้กระแสไฟฟ้าแต่มีต้นทุนในการผลิตสูงเมื่อเทียบกับปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ ทางเลือกที่ต้นทุนต่ำกว่าคือการใช้พลังงานจากแหล่งธรรมชาติเช่นพลังงานแสง ผ่านปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง (Photocatalytic reaction) นิยามของปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง คือการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยอาศัยพลังงานแสงอาทิตย์เร่งให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับสารเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวสารไม่ถูกทำให้เปลี่ยนแปลงหรือทำให้หมดไปในกระบวนการที่เกิดขึ้นเรียกว่า สารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) ซึ่งหมายถึงสารที่สามารถดูดซับพลังงานแสงแล้วสร้างสารตัวกลางที่มีความว่องไวสูงเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารตั้งต้นที่เกี่ยวข้อง กระบวนการนี้จะเกิดหมุนเวียนซ้ำเป็นวัฏจักร

## 2. หลักการพื้นฐานของการแยกโมเลกุลน้ำด้วยปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง

หลักการแยกโมเลกุลน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2 เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงหรือโฟตอนที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานแถบ (Energy band gap; ผลต่างระหว่างพลังงานคอนดักชันแบนด์ (Conduction band) และพลังงานวาเลนซ์แบนด์ (Valence band) จะทำให้อิเล็กตรอนในวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ เกิดเป็นคอนดักชันอิเล็กตรอน ( $e^-_{CB}$ ) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน (Photogenerated electron) ในขณะที่วาเลนซ์แบนด์จะเกิดเป็นหลุมประจุบวกหรือวาเลนซ์โฮล ( $h^+_{VB}$ ) ในขณะเดียวกันน้ำจะให้อิเล็กตรอนแก่วาเลนซ์โฮล ซึ่งได้ก๊าซออกซิเจนและโปรตอน ( $H^+$ ) จากนั้นโปรตอนที่เกิดขึ้นจะไปปรับคอนดักชันอิเล็กตรอน กลายเป็นไฮโดรเจนโมเลกุล (1,3)

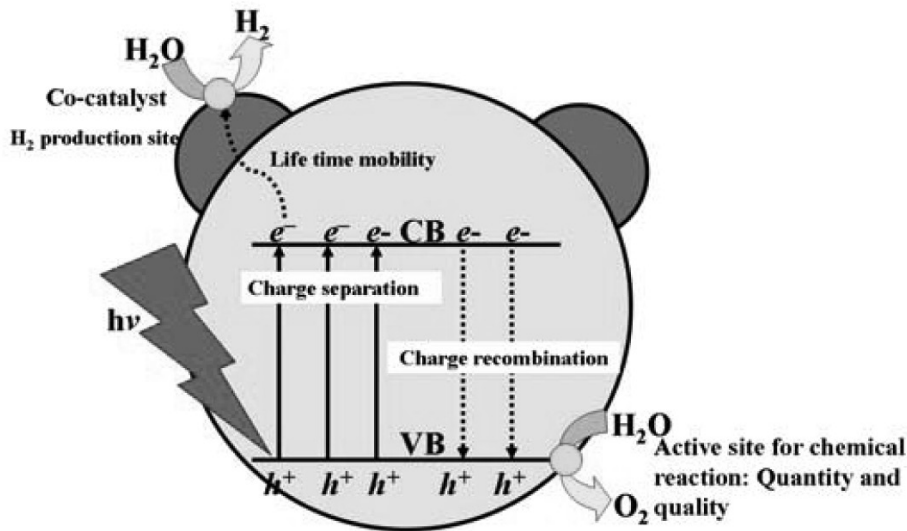


รูปที่ 2. หลักการแยกโมเลกุลน้ำด้วยกระบวนการเร่งด้วยแสง (3)

### 3. ประวัติการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการแยกโมเลกุลน้ำมีการศึกษาวิจัยมาหลายสิบปี ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) และสตรอนเทียมไทเทเนต (SrTiO<sub>3</sub>) พบว่าปฏิกิริยาการแยกไฮโดรเจนไม่เกิดเมื่อใช้ผง TiO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ในตัวทำละลายน้ำ แต่จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีเมื่อ TiO<sub>2</sub> มีการ

ปรับปรุงพื้นผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Co-catalyst) ในสารละลายที่เหมาะสมหรือสถานะแก๊ส (4) การโคปโลหะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น โลหะที่โคปจะทำหน้าที่เป็นหลุมประจุลบทำหน้าที่รับคอนดักชันอิเล็กตรอนมาไว้ที่ผิว ซึ่งจะมีผลทำให้อัตราการรวมกันใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole recombination) น้อยลง อัตราการเกิดไฮโดรเจนจึงเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3



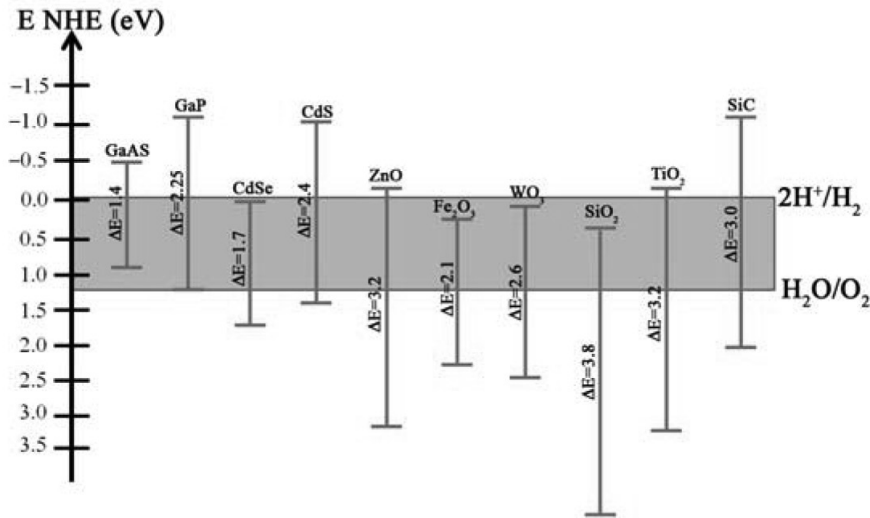
รูปที่ 3. การแยกโมเลกุลน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการโคปโลหะ (3)

มีการสังเคราะห์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดใหม่ ได้แก่ K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (5-7) K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (8) BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (9) ZrO<sub>2</sub> (10) และ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (11) เป็นต้น ไอออนโลหะหลายชนิด ได้แก่ Ga<sup>3+</sup> In<sup>3+</sup> Ge<sup>4+</sup> Sn<sup>4+</sup> และ Sb<sup>5+</sup> ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d<sup>10</sup> ได้ถูกนำมาโคปบน RuO<sub>2</sub> เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการแยกโมเลกุลน้ำ (12-16) สารประกอบชนิดที่ไม่ใช่สารประกอบออกไซด์ เช่น Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ที่มี RuO<sub>2</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม พบว่าสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการแยกโมเลกุลน้ำได้ (17) จากศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ทำให้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีไอออนโลหะ กลุ่มที่มีการจัดเรียง d ออร์บิทัล ชนิด d<sup>0</sup> และ d<sup>10</sup> จะตอบสนองต่อแสงย่านยูวี

(Ultraviolet region) เท่านั้น ซึ่งมีพลังงานเท่ากับ 3.0 eV ขึ้นไป รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ และศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานการเกิดไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยสารกึ่งตัวนำที่สามารถแยกไฮโดรเจนจากโมเลกุลน้ำได้ ต้องมีคอนดักชันแบนด์สูงกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction potential) ของไฮโดรเจนและวาเลนซ์แบนด์ต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของน้ำ (Oxidation potential) ได้แก่ TiO<sub>2</sub> ZnO CdS และ SiC เมื่อพิจารณา GaAs และ GaP ซึ่งมีคอนดักชันแบนด์สูงกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของไฮโดรเจน แต่มีวาเลนซ์แบนด์ต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของน้ำ ทำให้การเติมอิเล็กตรอนให้กับโฮลที่ขึ้นวาเลนซ์แบนด์เกิดขึ้นไม่

ได้ จึงไม่เหมาะกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกไฮโดรเจนจากโมเลกุลน้ำด้วยปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงในทางตรงกันข้าม CdSe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> WO<sub>3</sub> และ SiO<sub>2</sub> มีคอนดักชัน

แบนด์ต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของไฮโดรเจน จึงไม่สามารถให้คอนดักชันอิเล็กทรอนิกส์แก่โปรตอนได้



รูปที่ 4. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานแถบของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ และศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานการเกิดไฮโดรเจนและออกซิเจน

จากการศึกษาในช่วงแรก พบว่าประสิทธิภาพสูงสุดในการแยกไฮโดรเจนจากโมเลกุลน้ำเกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดแพลตินัมโคบอลต์ออกไซด์ (Pt/CdS) และ WO<sub>3</sub> ซึ่งมีพลังงานแถบที่ตอบสนองต่อพลังงานแสงในย่านวิสิเบิล (18-21) อย่างไรก็ตามวัสดุที่ตอบสนองต่อพลังงานแสงในย่านวิสิเบิลนั้นมีอยู่อย่างจำกัด วัสดุนี้ มีการศึกษา สารประกอบออกไซด์ (Oxide) ออกซิไนไตรด์ (Oxynitride) และออกซีสัลไฟด์ (Oxysulfide) พบว่าให้ประสิทธิภาพในการแยกโมเลกุลน้ำได้ดีภายใต้แสงย่านวิสิเบิลและในสภาวะที่มีสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา (Sacrificial reagent) (22-27) ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงหลายชนิดที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนจากโมเลกุลน้ำ (3,4) พบว่าสารประกอบ SrTiO<sub>3</sub>:Rh ร่วมกับ BiVO<sub>4</sub> Bi<sub>2</sub>MoO<sub>9</sub> หรือ WO<sub>3</sub> (28) แสดงประสิทธิภาพการแยกโมเลกุลน้ำโดยรวมได้ดี

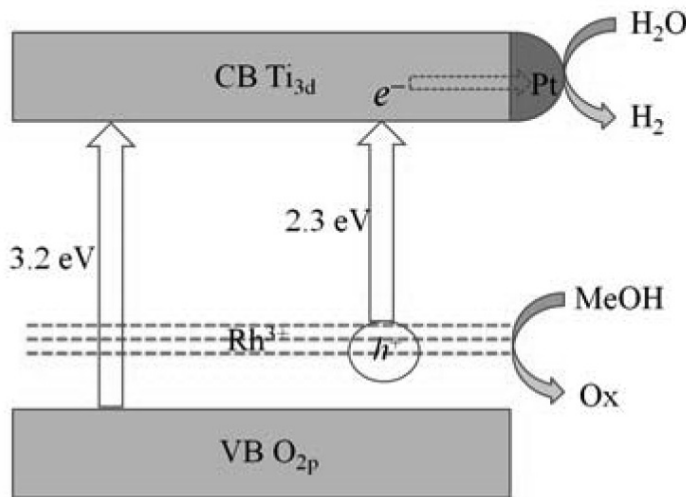
#### 4. การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการแยกโมเลกุลน้ำด้วยปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง

จุดค้อยที่ควรได้รับการแก้ไขของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง คือ การรวมตัวใหม่ของคอนดักชันอิเล็กทรอนิกส์และวาเลนซ์โฮล (Electron-hole recombination) และสารประกอบออกไซด์ของโลหะกลุ่ม d<sup>0</sup> และ d<sup>10</sup> ที่มีพลังงานแถบกว้างเกิน 3.0 eV ซึ่งต้องใช้พลังงานแสงในย่านยูวีในการกระตุ้น การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการแยกน้ำด้วยปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงง่ายที่สุดคือ การใช้สารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา เช่น เมทานอล ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ให้อิเล็กตรอนแก่วาเลนซ์โฮล จึงทำให้อัตราการเกิดไฮโดรเจนโมเลกุลที่คอนดักชันแบนด์ผ่านปฏิกิริยารีดักชันของน้ำและคอนดักชันอิเล็กทรอนิกส์สูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีอีกหลายวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจน ดังหัวข้อต่อไป

4.1 การโคปเปอร์ออกไซด์โลหะ

การโคปเปอร์ออกไซด์โลหะร่วมหรือตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป พบว่าเป็นวิธีเพิ่มความสามารถในการตอบสนองพลังงานแสงในช่วงวิสิเบิลของสารกึ่งตัวนำให้ดีขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการออกแบบวาเลนซ์แบนด์ใหม่ (VB-controll metal oxide) การโคปเปอร์ออกไซด์โลหะจะทำให้พลังงานแถบของสารกึ่งตัวนำลดลงเกิดจากวาเลนซ์แบนด์ที่สูงขึ้น มีการตอบสนองต่อแสงในย่านวิสิเบิลซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าย่านยูวี ปฏิกริยาจึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าการไม่โคปเปอร์ออกไซด์โลหะ เช่น  $\text{SrTiO}_3$  ที่โคปด้วย Rh และ Pt พบว่าให้ประสิทธิภาพที่ดีในการแยกไฮโดรเจนภายใต้แสงวิสิเบิล (4) จากรูปที่ 5 จะเห็นว่าประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการที่ Rh ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (อิเล็กตรอนจาก 4d ออร์บิทัล) แก่คอนดักชันแบนด์ของ  $\text{SrTiO}_3$  (ระดับพลังงาน 3d ออร์บิทัล) และพลังงานแถบมีค่าลดลงจาก 3.2 eV เป็น 2.3 eV โดยการโคป Rh ประมาณ 1% ให้ประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนสูงสุด การโคป Pt จะทำให้ประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนยิ่งสูงขึ้น เนื่องจากจะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากชั้นคอนดักชันแบนด์ของ  $\text{SrTiO}_3$  มาไว้

ที่ผิวหน้า ทำให้โมเลกุลน้ำมารับอิเล็กตรอนดังกล่าวได้มากขึ้น สารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา ได้แก่ เมทานอล จะเติมอิเล็กตรอนให้แก่ไฮไลต์ที่เกิดขึ้นในวาเลนแบนด์ได้ง่ายขึ้น เกิดเป็น  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$  และ  $\text{H}^\cdot$  (Ox ในรูปที่ 5) ผลของการโคปเปอร์ร่วมอีกประการหนึ่งคือ จะทำให้เกิดการกระจายของประจุและการผิดรูปของผลึกทำให้ตำแหน่งที่มีการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน-ไฮไลต์ ลดน้อยลง การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการโคปเปอร์ออกไซด์โลหะทรานซิชันบนผิวของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีชื่อเรียกว่า Visible-light-driven catalyst ในที่นี้ การโคป หมายถึงการแทนที่อะตอมใดอะตอมหนึ่งในผลึกของสารกึ่งตัวนำด้วยอะตอมชนิดอื่นอย่างไรก็ตาม การโคปเปอร์ออกไซด์อาจเพิ่มประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนได้ไม่มากนัก เว้นแต่ไอออนโคปเปอร์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างสมบูรณ์ ประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งด้วยแสงจึงจะสูงขึ้น จากผลการศึกษาการโคปเปอร์ออกไซด์ลงบนสารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์ (29-31) รวมถึงโลหะซัลไฟด์ (32-37) จะแสดงประสิทธิภาพในการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ดีภายใต้แสงวิสิเบิลในสภาวะที่มีสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 5. กลไกแสดงการแยกไฮโดรเจนจากน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิด  $\text{Pt/SrTiO}_3:\text{Rh}$  ภายใต้แสงวิสิเบิล (4)

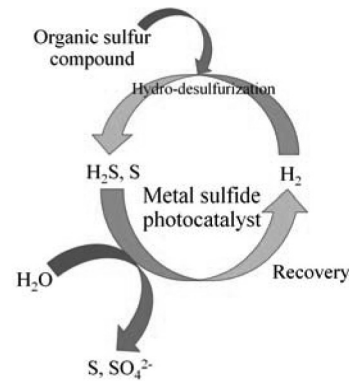


## 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดสารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันหมู่ VB

สารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันหมู่ VB ได้แก่ แทนทาลेट (Tantalate) นีโอเบต (Niobate) และวานาเดต (Vanadate) หลายชนิดให้ประสิทธิภาพการแยกโมเลกุลน้ำที่ค้ำยได้แสงยูวี (38) สารประกอบ  $\text{BiVO}_4$  มีกระบวนการเตรียมที่ง่ายในสภาวะปกติและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีประสิทธิภาพในการแยกออกซิเจนที่ค้ำยได้แสง วิสิเบิล สารประกอบนีโอเบตแทนทาลेट  $\text{NiO}:\text{NaTaO}_3$  ถือว่ามีประสิทธิภาพมากที่สุดในการแยกโมเลกุลน้ำ เมื่อเทียบกับสารประกอบแทนทาลेटอื่น และพบว่าเมื่อมีการโคปด้วยธาตุกลุ่มแลนทานอยด์และแอลคาไลน์ เอิร์ธจะช่วยให้ประสิทธิภาพสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (39,40) จากงานวิจัยพบว่า การโคปด้วย La จะทำให้ช่วงชีวิตของโฟโตเจเนอเรตอิเล็กตรอนในชั้นคอนดักชันแบนด์ยาวนานขึ้น ซึ่งปริมาณของสารที่ให้อัตราการแยกก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ดีที่สุดค้ำยได้แสงยูวีและไม่มีสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา คือ  $\text{NiO}$  0.2% ต่อ  $\text{NaTaO}_3$  2% โดยน้ำหนัก (39)

## 4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดโลหะซัลไฟด์ผสมสารประกอบซัลเฟอร์

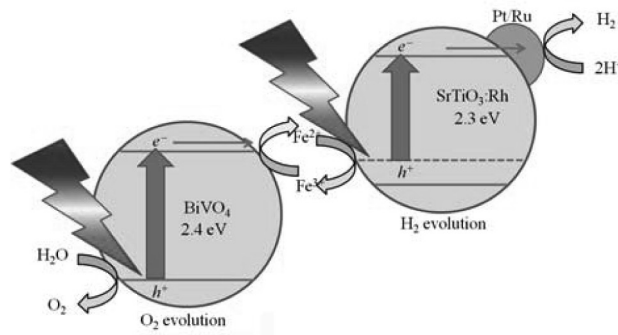
จากการทดสอบประสิทธิภาพการแยกโมเลกุลน้ำด้วยสารละลายของแข็งของโลหะซัลไฟด์ ( $\text{ZnS}$ ) โดยมีการเติมสารประกอบซัลเฟอร์อื่น ได้แก่  $\text{CuInS}_2$  และ  $\text{AgInS}_2$  (32-37) พบว่าให้อัตราการแยกไฮโดรเจนสูงค้ำยได้แสงวิสิเบิล และที่อัตราส่วน  $\text{Ru}/\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{ZnS}_2$  ให้อัตราการแยกไฮโดรเจนสูงถึง 8 ลิตร/ตร.เมตร.ชั่วโมงภายใต้เครื่องจำลองแสงอาทิตย์ที่ 1.5 AM ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดนี้สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงวิสิเบิลที่กว้างถึงความยาวคลื่นที่ 700 nm ในขณะที่  $\text{Pt}/\text{CdS}$  สามารถดูดกลืนแสงได้ถึงความยาวคลื่น 520 nm เท่านั้น ข้อดีประการหนึ่งคือ ไม่มีโลหะแคดเมียมเจือปนซึ่งเป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดนี้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการแยกไฮโดรเจนจากน้ำในแหล่งที่มีสารประกอบซัลเฟอร์เจือปนอยู่ปริมาณมาก เช่น ปิโตรเลียม และอุตสาหกรรมเหมืองแร่ เป็นต้น (4) ดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6. กระบวนการแยกไฮโดรเจนจากสารประกอบอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดโลหะซัลไฟด์ (4)

## 4.4 ระบบ Z-scheme

ดังได้กล่าวเบื้องต้นแล้วว่า ประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขึ้นกับพลังงานแถบและช่วงการดูดกลืนพลังงานแสงของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงให้มีความสามารถดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงวิสิเบิลได้เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการแยกโมเลกุลน้ำได้ส่วนหนึ่ง การแยกโมเลกุลน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวต่อแสงย่านวิสิเบิล 2 ชนิดในระบบรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ เป็นการเลียนแบบกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชเรียกระบบนี้ว่า ระบบ Z-scheme ดังแสดงในรูปที่ 7 ซึ่งเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิด  $\text{BiVO}_4$  ร่วมกับ  $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$  โดยมีสารละลาย  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  เป็นสารรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ พบว่าระบบนี้ตอบสนองต่อแสงวิสิเบิล ความยาวคลื่น 520 nm และให้อัตราการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนค่อนข้างสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่  $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3:\text{Ca},\text{Ta}$  หรือ  $\text{Pt}/\text{TaON}$  ทำหน้าที่แยกไฮโดรเจนโมเลกุล ส่วนออกซิเจนโมเลกุลจะถูกแยกที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด  $\text{WO}_3$  โดยมีสารละลาย  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  ทำหน้าที่เป็นสารละลายรีดอกซ์ นอกจากนี้ในระบบ Z-Scheme ของสารประกอบออกไซด์ของ Cr-Rh และ  $\text{GaN}:\text{ZnO}$  พบว่าให้ประสิทธิภาพในการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนจากโมเลกุลน้ำได้ดี (29)



รูปที่ 7. ระบบ Z-scheme ในการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนจากโมเลกุลน้ำ (4)

### 5. สรุป

การเพิ่มประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนจากโมเลกุลน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การโคปโอบอนโลหะทรานซิชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีช่วงการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล (พลังงานแถบประมาณ 2 eV) รวมถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแบบ Z-scheme เป็นต้น ปัจจุบันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ NiO/NaTiO<sub>3</sub>:La ให้ประสิทธิภาพการแยกโมเลกุลน้ำสูงสุด นอกจากนี้สารประกอบโลหะซัลไฟด์ เช่นระบบ AgInS<sub>2</sub>-CuInS<sub>2</sub>-ZnS สามารถแยกก๊าซไฮโดรเจนได้ดีจากสารตั้งต้นที่มีอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนได้ดี (S,O,N) เป็นองค์ประกอบ แต่ประสิทธิภาพโดยรวมยังถือว่าน้อย ระบบของสารประกอบ นีโอเบต-แทนทาลेट ได้แก่ Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh-BiVO<sub>4</sub> ว่างไวต่อพลังงานแสงย่านวิสิเบิลที่ความยาวคลื่น 520 nm ให้ประสิทธิภาพรวมการแยกโมเลกุลน้ำที่สูง การพัฒนาระบบการแยกไฮโดรเจนจากโมเลกุลน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจศึกษาเป็นอย่างยิ่ง เนื่องด้วยกระบวนการนี้เป็นกระบวนการสะอาด กล่าวคือ ใช้น้ำและแสงอาทิตย์เป็นแหล่งตั้งต้น ไม่มีสารมลพิษ อันก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การออกแบบระบบหรือกระบวนการให้มีความสอดคล้องเหมาะสม

กับการแยกไฮโดรเจนจากน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง เป็นสิ่งที่ต้องพัฒนาต่อไป

### 6. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี วิทยาเขตขอนแก่นและ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้การสนับสนุนการเขียนบทความทางวิชาการฉบับนี้

### 7. เอกสารอ้างอิง

- (1) Sritawong T. Hydrogen energy from water by solar light and catalyst: water splitting reaction [internet]. 2006 [updated 2006 Oct 15; cited 2012 Apr 5]. Available from: <http://www.vcharkarn.com/varticle/420/1/n/61412/1> (Thai).
- (2) R&D of energy technology [internet]. [cited 2012 Apr 5]. Available from: <http://www.iupap.org/wg/energy/annex-1d.pdf>
- (3) Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting. Catalysis Surveys from Asia. 2003;7(1):31-38.
- (4) Kudo A. Photocatalysis and solar hydrogen production. Pure Appl. Chem. 2007;79(11):1917-1927.



- (5) Domen K, Kudo A, Shibata M, Tanaka A, Mayura K, Onishi T. Novel photocatalysts, ion-exchangeable  $K_4Nb_6O_{17}$ , with a layer structure. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986;23:1706-1707.
- (6) Kudo A, Tanaka A, Domen K, Mayura K, Aika, K. Onishi T. Photocatalytic decomposition of water over  $NiO-K_4Nb_6O_{17}$  catalyst. *J. Catal.* 1988;111: 67-76.
- (7) Kudo A, Sayama K. Tanaka A, Asukara K, Domen K, Mayura K, Onishi T. Nickel-loaded  $K_4Nb_6O_{17}$  photocatalyst for the decomposition of  $H_2O$  into  $H_2$  and  $O_2$ ; into  $H_2$  and  $O_2$ : structure and reaction mechanism *J. Catal.* 1989; 120: 337-352.
- (8) Ikeda S, Tanaka A, Shinohara M, Kondo J.N, Mayura K, Domen K. Effect of the particle size for photocatalytic decomposition of water on Ni-loaded  $K_4Nb_6O_{17}$ . *Micropor. Mater.* 1997;9:1063-1064.
- (9) Inoue Y, Kohno M, Kaneko T, Ogura S, Sato K. Dispersion of ruthenium oxide on barium titanates ( $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ ,  $Ba_4Ti_3O_{30}$ ,  $BaTi_4O_9$  and  $Ba_2Ti_9O_{20}$ ) and photocatalytic activity for water decomposition. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1998;94:89-94.
- (10) Sayama K, Arakawa H. Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over  $ZrO_2$  Catalyst. *J. Phys. Chem.* 1993;97:531-533.
- (11) Sayama K, Arakawa H. Sayama K, Arakawa H. Effect of  $Na_2CO_3$  addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.* 1994;77:243-247.
- (12) Sato J, Saito S, Nishiyama H, Inoue Y. New photocatalyst group for water decomposition of  $RuO_2$ -loaded p-block metal (In, Sn, and Sb) oxides with  $d^{10}$  configuration. *J. Phys. Chem. B* 2001;105(26):6061-6063.
- (13) Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, Saito S, Nishiyama H, Inoue Y. Photocatalysis for water decomposition by  $RuO_2$ -dispersed  $ZnGa_2O_4$  with  $d^{10}$  configuration. *J. Phys. Chem. B* 2002; 106(35):9048-9053.
- (14) Sato J, Saito S, Nishiyama H, Inoue Y. Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated  $d^{10}$  configuration. I. Influences of preparation conditions on activity. *J. Phys. Chem. B* 2003;107(31):7965-7969.
- (15) Sato J, Kobayashi H, Inoue Y. Photocatalytic activity for water decomposition of Indates with octahedrally coordinated  $d^{10}$  configuration. II. Roles of geometric and electronic structures *J. Phys. Chem. B* 2003; 107(31):7970-7975.
- (16) Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, Saito S, Nishiyama H, Inoue Y. Photocatalytic activity for water decomposition of  $RuO_2$ -dispersed  $Zn_2GeO_4$  with  $d^{10}$  configuration. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108(14):4369-4375.
- (17) Sato J, Saito N, Yamada Y, Maeda K, Takata T, Kondo J.N, Hara M, Kobayashi H, Domen K, Inoue Y.  $RuO_2$ -loaded  $\beta$ - $Ge_3N_4$  as a non-oxide photocatalysts for overall water splitting. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127(12):4150-4151.
- (18) Mau A.W.-H, Huang C.B, Kakuta N, Bard A.J. Hydrogen photoproduction by Nafion/cadmium sulfide/platinum films in water/sulfide ion solutions. *J. Am. Chem. Soc* 1984;106(22):6537-6542.
- (19) Matsumura M, Furukawa S, Saho Y, Tsubomura H. Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst. *J. Phys. Chem* 1985; 89(8):1327-1329.

- (20) Reber J.F, Rusek M. Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide. *J. Phys. Chem* 1986;90(5):824-834.
- (21) Darwent J.R, Mills A. Photooxidation of water sensitized by  $\text{WO}_3$  powder. *J. Chem. Soc., Faraday. Trans 2.* 1982;78:359-367.
- (22) Domen K, Kondo J.N, Hara M, Takata T. Photo- and mechano-catalytic overall water splitting reactions to form hydrogen and oxygen on heterogeneous catalysts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000;73:1307-1331.
- (23) Hitoki G, Ishikawa A, Kondo J.N, Hara M, Domen K.  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  as a novel visible light-driven photocatalyst ( $\lambda < 600\text{nm}$ ). *Chem. Lett.* 2002;7:736-737.
- (24) Kasahara A, Nukumizu K, Hitoki G, Takata T, Kondo J.N, Hara M, Kobayashi H, Domen K. Photoreactions on  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. A* 2002;106(9):6750-6753.
- (25) Hitoki G, Takata T, Kondo J.N, Hara M, Kobayashi H, Domen K. An oxynitride,  $\text{TaON}$ , as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ( $\lambda < 500\text{nm}$ ). *Chem. Commun.* 2002;16:1698-1699.
- (26) Ishikawa A, Takata T, Kondo J.N, Hara M, Kobayashi H, Domen K. Oxysulfide  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation ( $\lambda < 650\text{nm}$ ). *J. Am. Chem. Soc* 2002; 124(45): 13547-13553.
- (27) Ishikawa A, Takata T, Kondo J.N, Hara M, Kobayashi H, Domen K. Oxysulfides  $\text{LnTi}_2\text{S}_2\text{O}_5$  as stable photocatalysts for water oxidation and reduction under visible-light irradiation. *J. Phys. Chem. B* 2004;108(8): 2637-2642.
- (28) Kato H, Hori M, Kouta Y, Shimodaira Y, Kudo A. Construction of z-scheme type heterogeneous photocatalysis systems for water splitting. *Chem. Lett.* 2004;33:1348-1349.
- (29) Kato H, Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$  photocatalysts codoped with antimony and chromium. *J. Phys. Chem B* 2002;106(19):5029-5034.
- (30) Ishii T, Kato H, Kudo A.  $\text{H}_2$  evolution from an aqueous methanol solution on  $\text{SrTiO}_3$  photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A* 2004;163:181-186.
- (31) Kouta R, Ishii T, Kato H, Kudo A. Photocatalytic activities of noble metal ion-doped  $\text{SrTiO}_3$  under visible light irradiation. *J. Phys. Chem B* 2004;108(26):8992-8995.
- (32) Kudo A, Nagane A, Tsuji I, Kato H,  $\text{H}_2$  evolution from aqueous potassium sulfite solutions under visible light irradiation over a novel sulfide photocatalyst  $\text{NaInS}_2$  with a layered structure. *Chem. Lett.* 2002;8:882-883.
- (33) Kudo A, Tsuji I, Kato H.  $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$  solid solution photocatalyst for  $\text{H}_2$  evolution from aqueous solutions under visible light irradiation. *Chem. Commun.* 2002;17:1958-1959.
- (34) Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, Kudo A. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  solid solution photocatalysts with visible-light response and their Surface nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126(41): 13406-13413.
- (35) Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, Kudo A. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under visible-light

- Irradiation over band-structure-controlled (CuIn)  $XZn_{2(1-X)}S_2$  solid solutions. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109(19):7323-7329.
- (36) Tsuji I, Kato H, Kudo A. Visible-light-induced  $H_2$  evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over  $ZnS-CuInS_2-AgInS_2$  solid solution photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Rd.* 2005;44:3565-3568.
- (37) Tsuji I, Kato H, Kudo A. Photocatalytic hydrogen evolution on  $ZnS-CuInS_2-AgInS_2$  solid solution photocatalysts with wide visible light absorption bands. *Chem. Mater.* 2006;18(7):1969-1975.
- (38) Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient watersplitting into  $H_2$  and  $O_2$  over lanthanum-doped  $NaTaO_3$  photocatalysts with high crystallinity and surface nano-structure. *J. Am. Chem. Soc.* 2003;125(10):3082-3089.
- (39) Iwase A, Kato H, Kudo A. A novel photodeposition method in the presence of nitrate ions for loading of an iridium oxide cocatalyst for water splitting. *Chem. Lett.* 2005;34(7):946-947.
- (40) Yamakata A, Ishibashi T, Kato H, Kudo A, Onishi H. Photodynamics of  $NaTaO_3$  catalysts for efficient water splitting. *J. Phys. Chem. B* 2003;107(51):14383-14387.