

ผลของวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อความว่องไวใน ปฏิกิริยาการบอมนอกไซด์ออกซิเดชัน

Effects of Synthesis Method on Catalytic Activities of Ag/TiO₂ Catalyst in CO Oxidation Reaction

ณัฐญา คุ่มทรัพย์, เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง และ ธงชัย กลิ่นหรั่ง

สาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหการ, การผลิต และกระบวนการเคมีและสิ่งแวดล้อม, คณะวิศวกรรมศาสตร์,

สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน วังใหม่ ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330

Nattaya Comsup, Peangpit Glinrun and Thongchai Glinrun

Department of Industrial, Production and Chemical Process and Environmental Engineering, Faculty of Engineering,

Pathumwan Institute of Technology, Wangmai, Pathumwan, Bangkok, 10330, Thailand

*Corresponding Author E-mail: palawatcom@gmail.com

Received: Jul 17, 2023; Revised: Dec 13, 2023; Accepted: Feb 01, 2024

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการที่แตกต่างกันสามวิธีเพื่อเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการบอมนอกไซด์ออกซิเดชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินร้อยละ 10 โดยโมล ถูกเตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบเปียก โดยวิธีแรกตัวเร่งปฏิกิริยาเงินถูกฝังตัวบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค (Ag/TNP) ในขณะที่วิธีที่สองตัวเร่งปฏิกิริยาเงินถูกฝังตัวบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน (Ag/TNT) ส่วนวิธีที่สามตัวเร่งปฏิกิริยาเงินถูกฝังตัวบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคก่อนนำไปทำให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโน (Ag/TNP-TNT) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNT มีการกระจายตัวของอนุภาคเงินได้ดีบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยมีขนาดเฉลี่ยไม่เกิน 5 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT มีการกระจายตัวของโลหะเงินน้อยมาก การที่โลหะเงินกระจายตัวได้ดีบนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นส่งผลให้มีตำแหน่งว่องไว (Ag⁰) จำนวนมากบนพื้นผิว ในการทดสอบความว่องไวในปฏิกิริยาการบอมนอกไซด์ออกซิเดชันพบว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNT มีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNP-TNT เนื่องจากมีตำแหน่งว่องไวมากที่สุด (2.20×10^{20} atom/g-catalyst) โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 125°C

คำสำคัญ: เงิน, ไทเทเนียมไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

Abstract

Supported silver catalysts on titanium dioxide have been synthesized by three different methods to compare catalytic activity in CO oxidation. The catalysts were prepared by the wet impregnation method with 10 mole% of silver. In the first method, the silver catalysts were impregnated on the titanium dioxide nanoparticles (Ag/TNP), while in the second method, the silver catalysts were impregnated on the titanium dioxide nanotubes (Ag/TNT). The third method, the silver catalysts were impregnated on the titanium dioxide nanoparticles before the nanotube process (Ag/TNP-TNT). The Ag/TNP and Ag/TNT catalysts showed highly dispersed silver nanoparticles with an average particle size of less than 5 nm on the surface

of titanium dioxide, whereas the Ag/TNP-TNT catalyst exhibited much lower dispersion of silver nanoparticles. The highly dispersed silver on the titanium dioxide resulted in a large number of surface active sites (Ag^0). The catalytic activity test found that the Ag/TNT catalysts with the highest number of active sites (2.20×10^{20} atom/g-catalyst) exhibited higher CO oxidation activity than the Ag/TNP and Ag/TNT catalysts with 100% CO conversion at 125°C .

Keywords: Silver, Titanium dioxide, CO oxidation

1. บทนำ

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ หรืออาจพบได้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประเภทไฮโดรคาร์บอนในกระบวนการทางอุตสาหกรรม แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารประกอบที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และจัดเป็นแก๊สที่มีความเป็นพิษสูง อากาศที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่เกินกว่า 100 ppm จะส่งผลให้เกิดอันตรายต่อระบบประสาทและการทำงานของหัวใจ [1],[2] ดังนั้น การควบคุมปริมาณการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากแหล่งกำเนิดจึงมีความสำคัญมาก ปฏิกิริยาที่ใช้ในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากไอเสียรถยนต์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ ปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (CO oxidation) นอกจากนี้ ปฏิกิริยาดังกล่าวยังถูกนำมาประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงในกระบวนการรีฟอร์มมิงสารไฮโดรคาร์บอนเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งจะได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนมาและส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอย่างรวดเร็ว [3] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยา CO oxidation จะอยู่ในกลุ่มโลหะแพลทินัม (Platinum group metals) ซึ่งมีราคาสูง [4-6] นอกจากนี้ โลหะทองและเงินก็ได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลายกลุ่ม [7-11] เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ในจำนวนโลหะเหล่านี้เงินเป็นโลหะที่มีราคาต่ำที่สุดและมีความเป็นไปได้มากที่จะพัฒนาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ที่อุณหภูมิต่ำได้

ผลของขนาดอนุภาคโลหะเงินเป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลอย่างมากต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิด เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กมากส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสถานะทางอิเล็กทรอนิกส์และปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (Quantum confinement effects) [12] Lamoth และคณะ [13] ได้ปรับปรุงเทคนิคการฝังตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัว

รองรับซิลิกาและอะลูมินา พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation เพิ่มขึ้นตามการลดลงของขนาดอนุภาคเงิน อนุภาคของคลัสเตอร์โลหะเงินที่เตรียมได้มีขนาดเล็กกว่า 1 นาโนเมตร ซึ่งขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะขึ้นกับวิธีการเตรียม และอันตรกิริยากับตัวรองรับออกไซด์ ดังนั้น เพื่อให้ได้อนุภาคเงินขนาดเล็ก งานวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นปรับปรุงวิธีการเตรียมและปรับปรุงตัวรองรับออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเพื่อให้การกระจายตัวของเงินบนผิวตัวรองรับมีความสม่ำเสมอและมีขนาดที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์อย่างกว้างขวางซึ่งรวมถึงปฏิกิริยา CO oxidation ด้วย เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี หาง่าย ราคาถูก และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นท่อนาโนจะช่วยให้ปรับปรุงพารามิเตอร์สำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ขนาดรูพรุน และพื้นที่ผิวจำเพาะ Zedan และคณะ [14] ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโนในปฏิกิริยา CO oxidation พบว่าตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโนซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างโลหะและตัวรองรับ (Strong metal-support interactions) ทำให้โลหะทองแดงกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นผลให้ปฏิกิริยา CO oxidation เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยอุณหภูมิที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 มีค่าเพียง 155°C เท่านั้น

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ที่อุณหภูมิต่ำได้จึงเป็นความท้าทายอย่างหนึ่งของนักวิจัย แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและทองจะสามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ที่อุณหภูมิต่ำได้แต่ข้อจำกัดเรื่องราคาและเสถียรภาพทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงเป็นปัญหาต่อการพัฒนาในอนาคต [15]

โลหะเงินซึ่งมีราคาถูกกว่าจึงเป็นตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าลักษณะของตัวรองรับและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการกระจายตัวและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวรองรับ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะกระจายตัวบนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมาก ขนาดของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับจะมีขนาดเล็ก ทำให้องค์ประกอบปฏิกิริยา CO oxidation มากขึ้น ดังนั้นการทำให้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวมากขึ้นด้วยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคให้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโนโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะกระจายตัวบนผิวของตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้น แต่ยังไม่มียารงานการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการฝังตัวของโลหะบนตัวรองรับก่อนและหลังการนำไปทำให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโนต่อคุณลักษณะทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ และความว่องไวในปฏิกิริยา CO oxidation งานวิจัยนี้จึงศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินด้วยวิธีการต่าง ๆ 3 วิธี ได้แก่ วิธีที่ 1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินด้วยการฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค วิธีที่ 2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินด้วยการฝังตัวแบบเปียกบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโน และวิธีที่ 3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินด้วยการฝังตัวแบบเปียกบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคก่อนนำไปทำให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโน โดยขั้นตอนการทำให้เป็นท่อนาโนในวิธีที่ 2 และ 3 นั้นใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากทั้งสามวิธีจะถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

2. วิธีดำเนินงานวิจัย

2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสเกรดการค้า (Titanium (IV) oxide (TiO₂), <25 nm, 99.7%, Sigma-Aldrich) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide (NaOH), 98–100.5% AR, Loba Chemie) กรดไฮโดร

คลอริก (Hydrochloric acid (HCl), 37% AR, Q R&C) ซิลเวอร์ไนเตรท (Silver nitrate (AgNO₃), 99.8% ACS, Merck) สารละลายแอมโมเนีย (Ammonia solution (NH₄OH), 28% AR, Q R&C) อากาศ (Air zero, 21% O₂ in nitrogen, TSG) แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์สูง (99.999%, TSG) แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (99.99%, TSG) แก๊สผสมคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนในฮีเลียม (1% CO and 2% O₂ in helium, TSG)

2.2 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค

ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสเกรดการค้าถูกใช้เป็นตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคโดยใช้สัญลักษณ์เป็น TNP

2.3 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 โมลาร์จำนวน 35 มิลลิลิตร เติมน้ำ TNP จำนวน 4 กรัม ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วกวนผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา เทของผสมลงในปฏิกรณ์เทฟลอนที่หุ้มด้วยสแตนเลส นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นล้างตะกอนสีขาวของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และล้างด้วยน้ำ DI (Deionized water) จนได้ค่า pH ประมาณ 6 แยกตะกอนที่ได้ใส่ในขามระเหยและทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาภายใต้บรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโน ใช้สัญลักษณ์เป็น TNT

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินร้อยละ 10 โดยโมล ถูกฝังตัวแบบเปียกบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน 3 วิธี ดังนี้

วิธีที่ 1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค

ชั่งซิลเวอร์ไนเตรทจำนวน 0.236 กรัม ละลายในน้ำ DI จนได้ปริมาตร 200 มิลลิลิตร เติมน้ำ TNP จำนวน 1 กรัม ลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ปรับค่า pH ของของผสมให้มีค่าเท่ากับ 8 โดยใช้สารละลายแอมโมเนีย กวนของผสมที่

อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 8 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาปรับอุณหภูมิเพิ่มเป็น 100°C และกวนผสมที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาภายใต้บรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค ใช้สัญลักษณ์เป็น Ag/TNP

วิธีที่ 2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโน

ทำตามวิธีที่ 1 โดยเปลี่ยนตัวรองรับเป็น TNT ที่เตรียมได้จากข้อ 2.3 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโน ใช้สัญลักษณ์เป็น Ag/TNT

วิธีที่ 3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคก่อนนำไปทำให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโน

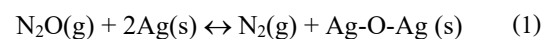
นำตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP ที่เตรียมได้จากวิธีที่ 1 จำนวน 4 กรัม มาทำให้มีลักษณะเป็นท่อนาโนโดยกวนผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 โมลาร์ตามวิธีในข้อ 2.3 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคก่อนนำไปทำให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโน ใช้สัญลักษณ์เป็น Ag/TNP-TNT

2.5 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากข้อ 2.4 ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมี ได้แก่

- 1) วิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านการรีดิวซ์ด้วย Transmission Electron Microscope (TEM, JEOL JEM-2100)
- 2) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านการรีดิวซ์ด้วย X-ray Diffractometer (XRD, Bruker AXS DB Discover) Radiation เป็น Cu K α (λ = 1.5406 อังสตรอม) อัตราการสแกน 0.02 องศา/วินาที มุมของการเลี้ยวเบน 2-Theta ในช่วง 20–80 องศา
- 3) วิเคราะห์ปริมาณโลหะเงินในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยเทคนิค Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX, Shimadzu EDX-7200)

4) วิเคราะห์จำนวนตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) ของโลหะเงินบนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์โดยอาศัยหลักการดูดซับทางเคมีของไนตรัสออกไซด์ (Nitrous oxide (N₂O) chemisorption) ตามวิธีของ Comsup และคณะ [16] โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม บรรจุในปฏิกรณ์แบบท่อรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาลดอุณหภูมิให้เป็น 150°C โดยใช้แก๊สฮีเลียม จากนั้นฉีด N₂O ที่ทราบปริมาณแน่นอนเข้าไปในปฏิกรณ์แบบท่อเพื่อทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณแก๊ส N₂O ที่ออกจากปฏิกรณ์แบบท่อถูกวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี (TCD detector, Shimadzu GC-2014) แก๊ส N₂O จะถูกฉีดเข้าไปในปฏิกรณ์เป็นครั้ง ๆ (Pulse injection) จนกว่าปริมาณของแก๊ส N₂O ที่ออกจากปฏิกรณ์จะคงที่ จำนวนตำแหน่งที่ว่องไวหาได้จากปฏิกิริยาดังสมการที่ (1)



2.6 การทดสอบปฏิกิริยา CO oxidation

บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม ในปฏิกรณ์แบบท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร โดยใช้ใยแก้วพุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บริเวณกึ่งกลางท่อปฏิกรณ์ จากนั้นรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อครบเวลา เปิดแก๊สฮีเลียมเข้าสู่ระบบแทนแก๊สไฮโดรเจนและทิ้งให้ปฏิกรณ์เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นให้ปิดแก๊สฮีเลียม และเปิดแก๊สผสมคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนในฮีเลียมเข้าปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที เก็บตัวอย่างที่อุณหภูมิห้องเพื่อหาความเข้มข้นเริ่มต้นของ CO โดยเชื่อมต่อระบบแก๊สจากเตาปฏิกรณ์เข้ากับแก๊สโครมาโตกราฟี เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ CO จากนั้นปรับอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นเป็น 50°C และปล่อยให้ระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว (Steady state) เป็นเวลา 20 นาที เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของ CO ที่ผ่านออกมาจากปฏิกรณ์ ปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากเดิมครั้งละ 25°C และปล่อยให้ระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว เป็นเวลา 20 นาที ก่อน

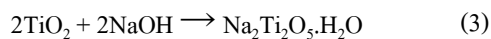
เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของ CO โดยจะเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่ง CO ทำปฏิกิริยาหมด หรือความเข้มข้นของ CO ไม่เปลี่ยนแปลงจึงหยุดการทดลอง ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) คำนวณได้จากสมการที่ (2)

$$\% \text{ CO conversion} = \frac{C_i - C_s}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

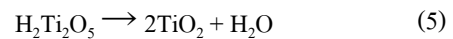
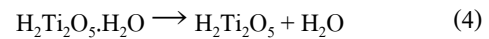
เมื่อ C_i = ความเข้มข้นของ CO ที่เวลาเริ่มต้น
 C_s = ความเข้มข้นของ CO ที่สภาวะคงตัว

3. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

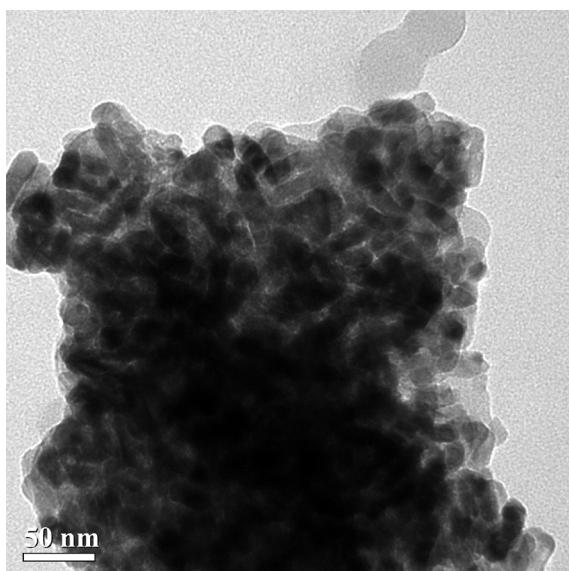
อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสเกรดการค้าถูกนำมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพื่อเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโน เมื่ออนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นโซเดียมไททาเนต ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ดังสมการที่ (3) [17]



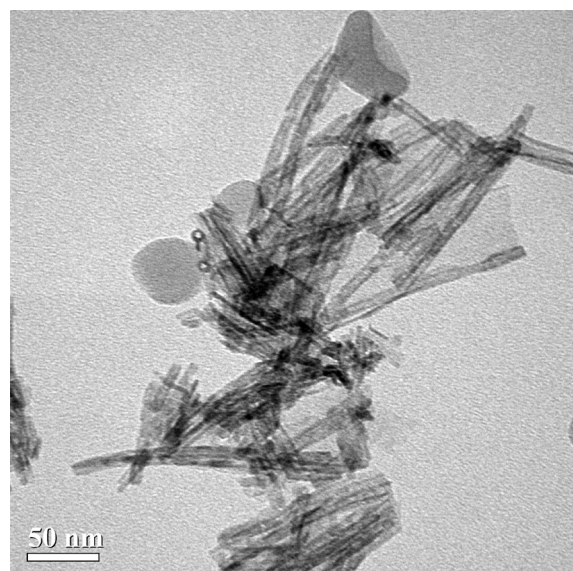
และเมื่อล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na^+ และ H^+ การอบและเผาด้วยความร้อนในลำดับถัดมาทำให้เกิดกระบวนการ Dehydration ดังปฏิกิริยา



ลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคและแบบท่อนาโนจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงดังรูปที่ 1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเกาะรวมกันเป็นกลุ่ม (รูปที่ 1(ก)) การซ้อนทับกันของอนุภาคทำให้วัดขนาดจากภาพถ่ายได้ยากและเมื่อนำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มาผ่านกระบวนการเตรียมให้เป็นท่อนาโนจะได้ท่อนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 nm และมีความยาวของท่อประมาณ 150–200 nm (รูปที่ 1(ข)) ในขั้นตอนการเตรียมท่อนาโนนั้น โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นจะทำให้เกิดการสลายพันธะ Ti-O-Ti ได้เป็น $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ ซึ่งเป็นโมโนเมอร์ที่ไม่เสถียร โมโนเมอร์เหล่านี้จะรวมตัวกันด้วยปฏิกิริยา



(ก)



(ข)

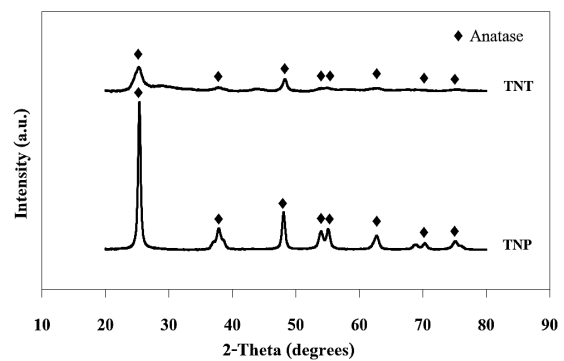
รูปที่ 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ (ก)ส่องผ่านของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค และ (ข)แบบท่อ

Oxolation หรือ Olation เกิดเป็นนิวคลีโอ โดยนิวคลีโอจะโตขึ้นจนมีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤติและมีเสถียรภาพมากขึ้น ในขณะเดียวกันพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ไททานเต และมีพื้นผิวขาดไฮโดรเจน (Hydrogen deficiency) ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดที่ผิว เมื่อตำแหน่งที่ขาดไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นแรงดึงดูดจะมากขึ้นจนทำให้เกิดการลอกหลุดแยกออกจากชั้นที่อยู่ด้านล่างและม้วนเข้าหากันเพื่อลดพลังงานพื้นผิวได้เป็นโครงสร้างแบบท่อนานาโนที่มีเสถียรภาพมากขึ้น [18]

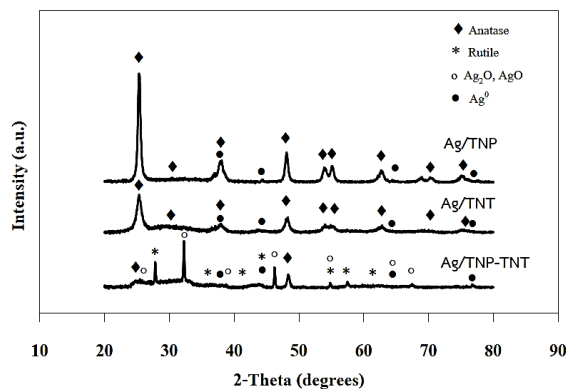
จากผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคและท่อนาโน ดังรูปที่ 2 พบว่าตัวรองรับ TNP แสดงตำแหน่ง 2-Theta = 25.4° 32.0° 38.1° 48.0° 54.56° 55.0° 62.9° 70.5° และ 75.4° [19] ซึ่งหมายถึงการมีโครงสร้างผลึกเป็นอนาเทสเพียงเฟสเดียว ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ท่อนาโนมีความเข้มของฟิสิกการเลี้ยวเบนลดลง เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ในงานวิจัยนี้ไม่พบฟิสิกการเกิดโครงสร้างไททานเตในรูปแบบของ $H_2Ti_2O_5$ หรือ $H_2Ti_3O_7$ ซึ่งตามปกติจะพบฟิสิกที่ตำแหน่ง 2-Theta = 9.8° 24° และ 28° [20] เนื่องจากมีรายงานว่าไททานเตสามารถสลายตัวเป็นเฟสอนาเทสได้เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 200°C [21],[22] ซึ่งการสลายตัวของไททานเตไม่ได้ส่งผลกระทบต่อการคงสภาพของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้

ตัวรองรับ TNP และ TNT ถูกนำมาฝังโลหะเงินโดยวิธีฝังตัวแบบเปียก การวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงดังรูปที่ 3 พบว่าโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNT มีโครงสร้างหลักเป็นอนาเทส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT พบการเกิดโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ที่ตำแหน่ง 2-Theta = 27.4° 36.0° 41.2° 43.9° 54.2° 56.5° และ 62.9° [23] แสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการฝังโลหะเงินบนตัวรองรับแบบอนุภาคก่อนการทำให้เป็นท่อนาโนส่งเสริมให้เกิดเฟสรูไทล์ในผลึก นอกจากนี้ยังพบฟิสิกของโลหะเงินในรูปออกไซด์ (Ag_2O หรือ AgO) ที่ตำแหน่ง 2-Theta = 26.9° 32.7° 37.9° 46.0° 54.9° 65.5° และ 69.0° [24] ส่วนโลหะเงินในรูป Ag^0 พบได้ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP,

Ag/TNT และ Ag/TNP-TNT ที่ตำแหน่ง 2-Theta = 38.11° 44.27° 64.42° และ 77.47° [25],[26] โดยการเกิด Ag^0 นั้นเนื่องมาจากในขั้นตอนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของอากาศนั้น AgO จะถูกเปลี่ยนเป็น Ag_2O ที่อุณหภูมิประมาณ 100–200°C จากนั้น Ag_2O จะเกิดการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Decomposition) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Ag^0 และ O_2 ซึ่ง Ag_2O จะเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 400°C [27],[28] ดังนั้น การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350°C จึงมีโอกาสเกิด Ag^0 ขึ้นได้



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาค (TNP) และแบบท่อ (TNT)



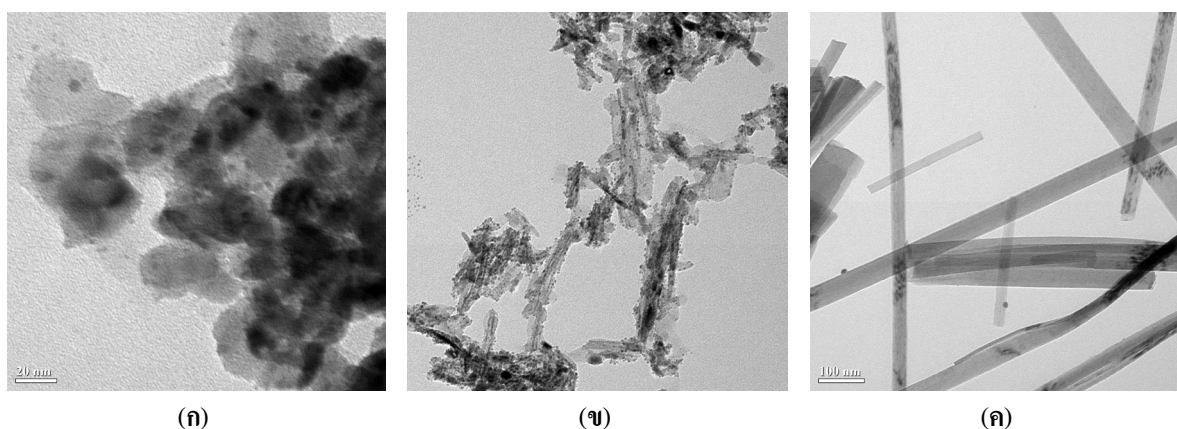
รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP, Ag/TNT และ Ag/TNP/TNT

จากการวิเคราะห์ภาพถ่าย TEM เพื่อดูการกระจายตัวและขนาดของโลหะเงินบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคและแบบท่อนาโน ดังรูปที่ 4 จะเห็นการกระจายตัวของโลหะเงินอย่างสม่ำเสมอในตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNT โดยอนุภาคเงินมีขนาดเล็กไม่เกิน 5 nm ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อนาโนของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNT มีค่าประมาณ 15–20 nm และมีลักษณะเป็นท่อนสั้นๆ ความยาวโดยประมาณอยู่ในช่วง 80–100 nm ซึ่งสั้นกว่าท่อนาโนที่เตรียมได้ก่อนการฝังโลหะเงิน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT ซึ่งเตรียมโดยฝังโลหะเงินบนตัวรองรับ TNP ก่อนแล้วจึงทำให้เป็นท่อนาโนโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น พบว่าได้ท่อนาโนที่มีขนาดค่อนข้างใหญ่ มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 30–70 nm ซึ่งใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNT ประมาณ 2–3 เท่า เกิดจากในขั้นตอนการทำให้เป็นท่อนาโนนั้น โลหะเงินที่อยู่บนผิวของแผ่นนาโนที่หลุดลอกออกมาจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสามารถทำปฏิกิริยากับตำแหน่งพื้นผิวที่ขาดไฮโดรเจนได้ ทำให้ตำแหน่งที่ขาดไฮโดรเจนบนพื้นผิวลดลงจึงมีเสถียรภาพมากขึ้น การม้วนเข้าของแผ่นนาโนจึงได้ท่อนาโนที่ใหญ่ขึ้น [29]

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาณโลหะเงินของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินแสดงในตารางที่ 1 พบว่าตัวรองรับ TNT ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อนาโนมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวรองรับ TNP ถึง 3 เท่า การฝังโลหะเงินบนตัวรองรับทั้งแบบอนุภาคและแบบท่อทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNT ลดลงประมาณ 40% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยมากและน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNT ถึง 8.5 เท่า ซึ่งสอดคล้องกับ ภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 4(ข)–(ค) ที่มีขนาดของท่อนาโนที่แตกต่างกันมาก เมื่อ

วิเคราะห์ปริมาณโลหะเงินที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNT ด้วยเทคนิค EDX นั้นพบว่าปริมาณร้อยละ 11.7 และ 11.0 โดยโมลตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณที่เติมลงไปคือร้อยละ 10 โดยโมล แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT พบปริมาณโลหะเงินเพียงร้อยละ 8 โดยโมล ซึ่งน้อยกว่าปริมาณที่เติมลงไปซึ่งอาจเนื่องมาจากขั้นตอนในการทำให้เป็นท่อนาโนนั้นทำในขณะที่ย้อนภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มีโลหะเงินอยู่ที่ผิวแรงทางกลจากการปั่นกวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูง อาจเป็นสาเหตุทำให้โลหะเงินที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์บางส่วนหลุดออกไป จึงวัดปริมาณโลหะเงินได้น้อยกว่าปริมาณที่เติมลงไป ดังนั้นเมื่อวิเคราะห์จำนวนตำแหน่งที่ว่างไวของโลหะเงินในรูป Ag⁺ บนผิวของตัวรองรับโดยอาศัยหลักการดูดซับทางเคมีของไนตรัสออกไซด์จึงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT มีจำนวนตำแหน่งว่างไววน้อยที่สุด (0.54×10^{20} atom/g-catalyst) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNT มีตำแหน่งว่างไวของโลหะเงินสูงที่สุด (2.20×10^{20} atom/g-catalyst) เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวรองรับ TNT มากกว่า TNP ถึงสามเท่า จึงทำให้อนุภาคโลหะเงินสามารถกระจายตัวได้ดี ซึ่งยืนยันได้จากภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 4(ข) ที่อนุภาคโลหะเงินขนาดเล็กกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของตัวรองรับ TNT



รูปที่ 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ag/TNP (ข) Ag/TNT (ค) Ag/TNP-TNT

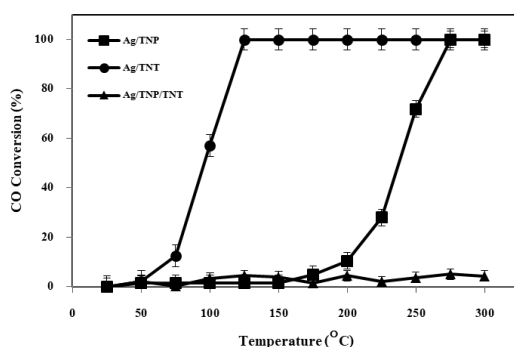
ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาณโลหะเงิน ^a (mol%)	จำนวนตำแหน่งว่องไวของโลหะเงิน ^b ($\times 10^{20}$ atom/g-catalyst)
TNP	92	-	-
TNT	288	-	-
Ag/TNP	58	11.7	1.57
Ag/TNT	136	11.0	2.20
Ag/TNP-TNT	16	8.0	0.54

^aEnergy dispersive X-Ray analysis (EDX) ^bNitrous oxide (N_2O) chemisorption

การทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP, Ag/TNT และ Ag/TNP-TNT แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยากับค่า CO conversion ดังรูปที่ 5 พบว่าค่า CO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNT เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาและให้ค่าสูงสุดที่ 100% CO conversion เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 275°C และ 125°C ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ได้เลย ปฏิกิริยา CO oxidation เป็นปฏิกิริยาที่ขึ้นกับจำนวนตำแหน่งที่ว่องไวเป็นหลัก ดังนั้น การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้แตกต่างกัน ส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากจำนวนตำแหน่งว่องไวของโลหะเงิน (Ag^0) ที่ต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNT มีจำนวนตำแหน่งที่ว่องไวของโลหะเงินสูงสุดจึงสามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ได้ดีที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยา

Ag/TNP มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation เป็นลำดับถัดมา การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ได้เลยนั้น เกิดจากจำนวนตำแหน่งว่องไวของโลหะเงินมีน้อย นอกจากนี้ ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) จำนวนมาก [17] อัตราส่วนของ OH/Ag จึงเพิ่มมากขึ้น Dutov และคณะ [9] รายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ OH/Ag มากกว่า 2 จะพบอนุภาคโลหะเงินในรูป Ag_2O_x ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ XRD ในรูปที่ 3 ที่พบออกไซด์ของโลหะเงินในรูป Ag_2O หรือ AgO ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT การมีอัตราส่วนของ OH/Ag เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา CO oxidation โดยในขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการดูดซับที่แข็งแรง ทำให้การเข้าทำปฏิกิริยากับ CO เพื่อเปลี่ยนไปเป็น CO_2 แล้วหลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT ไม่มีความว่องไวในปฏิกิริยา CO oxidation



รูปที่ 5 ความว่องไวในปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP, Ag/TNT และ Ag/TNP-TNT

4. สรุปผลการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินด้วยวิธีฝังตัวแบบเปียกบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธีที่ 1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับ TNP วิธีที่ 2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับ TNT และวิธีที่ 3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับ TNP ก่อนนำไปทำให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNT ที่เตรียมได้จากวิธีที่ 2 มี

ความว่องไวปฏิกิริยา CO oxidation สูงที่สุด โดยให้ค่า 100% CO conversion ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพียง 125°C เท่านั้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของโลหะเงินขนาดเล็ก (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 5 nm) บนพื้นผิวของตัวรองรับ ส่งผลให้จำนวนตำแหน่งโลหะเงินในรูป Ag^0 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวมีจำนวนมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP และ Ag/TNP-TNT ที่เตรียมได้จากวิธีที่ 1 และ 3 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/TNP-TNT ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ได้ เนื่องจากมีจำนวนตำแหน่งโลหะเงินที่ว่องไว น้อย และมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลจำนวนมากบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีผลยับยั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยา CO oxidation

เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Dey and G. C. Dhal, "Materials progress in the control of CO and CO₂ emission at ambient conditions: An overview," *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, no. 3, pp. 607–623, 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.06.004.
- [2] H. Jiang, S. Zhang, X. Bi, W. Ma and Z. Wei, "Proarrhythmic effects of carbon monoxide in human ventricular tissue: insights from computational modeling," *Computers in Biology and Medicine*, vol. 140, 2022, Art. no. 105066, doi: 10.1016/j.combiomed.2021.105066.
- [3] Y. Zhao, X. Zhang and Z. Yang, "Efficient capturing and oxidation of CO through bimetallic surface alloying on WC (0001)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 844, 2020, Art. no. 156125, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156125.
- [4] S. Dey and G. C. Dhal, "Property and structure of various platinum catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidations," *Materialstoday Chemistry*, vol. 16, 2020, Art. no. 100228, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100228.
- [5] E. M. Slavinskaya, A. I. Stadnichenko, J. E. Q. Domínguez, O. A. Stonkus, M. Vorokhta, B. Šmíd, P. Castro-Latorre, A. Bruix, K. M. Neyman and A. I. Boronin, "States of Pt/CeO₂ catalysts for CO oxidation below room temperature," *Journal of Catalysis*, vol. 421, pp. 285–299, 2023, doi: 10.1016/j.jcat.2023.03.004.
- [6] H. C. Song, S. Oh, S. H. Kim, S. W. Lee, S. Y. Moon, H. Choi, S. Kim, Y. Kim, J. Oh and J. Y. Park, "The effect of the oxidation states of supported oxides on catalytic activity: CO oxidation studies on Pt/cobalt oxide," *Chemical Communications*, vol. 55, no. 64, pp. 9503–9506, 2019, doi: 10.1039/C9CC03770E.
- [7] H. M. Altass, S.A. Ahmed, R.S. Salama, Z. Moussa, R. S. Jassas, R. I. Alsantali, M. M. Al-Rooqi, A. A. Ibrahim, M. A. Khder, M. Morad et al., "Low Temperature CO Oxidation Over Highly Active Gold Nanoparticles Supported on Reduced Grapheme Oxide@Mg-BTC Nanocomposite," *Catalysis Letters*, vol. 153, pp. 876–886, 2023, doi: 10.1007/s10562-022-04026-y.
- [8] Y. -Q. Su, Y. -Y. Qin, T. Wu and D. -Y. Wu, "Structure sensitivity of ceria-supported Au catalysts for CO oxidation," *Journal of Catalysis*, vol. 407, pp. 353–363, 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2022.02.008.
- [9] V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, L. F. Liotta and O. V. Vodyankina, "Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: effect of OH/Ag ratio," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 221, pp. 598–609, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.051.
- [10] E. Kolobova, A. Pestryakov, G. Mamontov, Y. Kotolevich, N. Bogdanchikova, M. Farias, A. Vosmerikov, L. Vosmerikova and V. Cortes Corberan, "Low-temperature CO oxidation on Ag/ZSM-5 catalysts: Influence of Si/Al ratio and redox pretreatments on formation of silver active

- sites,” *Fuel*, vol. 188, pp. 121–131, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.037.
- [11] R. M. Al Soubaihi, K. M. Saoud and J. Dutta, “Low-temperature CO oxidation by silver nanoparticles in silica aerogel mesoreactors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 455, 2023, Art. no. 140576, doi: 10.1016/j.cej.2022.140576.
- [12] K. D. Rasamani, “Composite nanostructures as effective catalysts for visible-light-driven chemical transformations,” Ph.D. dissertation, Chemist. Dept., Temple Univ., Philadelphia, PA, USA, 2020.
- [13] M. Lamoth, M. Plodinec, L. Scharfenberg, S. Wrabetz, F. Girgsdies, T. Jones, F. Rosowski, R. Horn, R. Schlögl and E. Frei, “Supported Ag nanoparticles and clusters for CO oxidation: Size effects and influence of the silver-oxygen interactions,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 5, pp. 2909–2920, 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b00344.
- [14] A. F. Zedan, N. K. Allam and S. Y. AlQaradawi, “A Study of Low-Temperature CO Oxidation over Mesoporous CuO-TiO₂ Nanotube CATALYSTS,” *Catalysts*, vol. 7, no. 5, 2017, Art. no. 129, doi: 10.3390/catal7050129.
- [15] Y. Sun, Y. Gao, C. He, W. Song, Z. Jiang, R. Albilali and B. Bai, “Efficient and stable low-temperature CO oxidation over Pt/In–SnO₂ composite triggered by abundant oxygen vacancies and adsorption sites,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 11, pp. 3762–3774, 2021, doi: 10.1039/D1CY00112D.
- [16] N. Comsup, J. Panpranot and P. Praserttham, “The influence of Si-modified TiO₂ on the activity of Ag/TiO₂ in CO oxidation,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 16, no.5, pp. 703–707, 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.07.015.
- [17] M. Abdullah and S. K. Kamarudin, “Influence of highly concentrated sodium hydroxide (NaOH) towards formation of highly ordered TiO₂ nanotubes (TNT) structure,” *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 20, no 6, pp. 1405–1412, 2016, doi: 10.17576/mjas-2016-2006-20.
- [18] M. Á. L. Zavala, S. A. L. Morales and M. Ávila-Santos, “Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: Effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature,” *Heliyon*, vol. 3, no. 11, 2017, Art. no. e00456, doi: 10.1016/j.heliyon.2017.e00456.
- [19] E. Jalali, S. Maghsoudi and E. Noroozian, “A novel method for biosynthesis of different polymorphs of TiO₂ nanoparticles as a protector for *Bacillus thuringiensis* from Ultra Violet,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, 2020, Art. no. 426, doi: 10.1038/s41598-019-57407-6.
- [20] R. Camposeco, M. Hinojosa-Reyes, S. Castillo, N. Nava and R. Zanella, “Synthesis and characterization of highly dispersed bimetallic Au-Rh nanoparticles supported on titanate nanotubes for CO oxidation reaction at low temperature,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 10734–10748, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11341-7.
- [21] M. Mendez-Cruz, J. Ramirez-Solis, and R. Zanella, “CO oxidation on gold nanoparticles supported over titanium oxide nanotubes,” *Catalysis Today*, vol. 166, no. 1, pp. 172–179, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.06.014
- [22] B. Zhu, X. Zhang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu and W. Huang, “Synthesis and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported copper oxide for low-temperature CO oxidation,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, no. 1–3, pp. 333–336, 2007, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.11.028.
- [23] L. Usgodaarachchi, C. Thambiliyagodage, R. Wijesekera, S. Vigneswaran and M. Kandanapitiye, “Fabrication of TiO₂ Spheres and a Visible Light Active α -Fe₂O₃/TiO₂-rutile/TiO₂-Anatase Heterogeneous Photocatalyst from

- Natural Ilmenite,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 31, pp. 27617–27637, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c03262.
- [24] A. Rajabi, M. J. Ghazali, E. Mahmoudi, A. H. Baghdadi, A. W. Mohammad, N. M. Mustafah, H. Ohnmar and A. S. Naicker, “Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Ag₂O-Loaded Polyethylene Terephthalate Fabric via Ultrasonic Method,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, 2019, Art. no. 450, doi:10.3390/nano9030450.
- [25] B. Gauri, K. Vidya, D. Sharada and W. Shobha, “Synthesis and Characterization of Ag/AgO Nanoparticles as alcohol sensor,” *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 20, no. 10, pp. 1–5, 2016.
- [26] J. Fowsiya and G. Madhumitha, “Biomolecules Derived from *Carissa edulis* for the Microwave Assisted Synthesis of Ag₂O Nanoparticles: A Study Against *S. incertulas*, *C. medinalis* and *S. mauritia*,” *Journal of Cluster Science*, vol. 30, pp. 1243–1252, 2019, doi: 10.1007/s10876-019-01627-3.
- [27] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker and J. B. Metson, “The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 17, pp. 3838–3845, 2001, doi: 10.1039/B103226G.
- [28] N. Issei, N. Hidetsugu, H. Toshiyuki and K. Shuichi. “The Thermal Decomposition and Reduction of Silver(I) Oxide,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 47, no. 8, pp. 1827–1832, 1974, doi: 10.1246/bcsj.47.1827.
- [29] D. A. Purta, M. A. Portnoff, F. Pourarian, M. A. Nasta and J. Zhang, “Catalyst for the Treatment of Organic Compounds,” U. S. Patent 2004/0077485 A1, Apr. 22, 2004.