

การสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์
เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วย
พลังงานแสง

SYNTHESIS OF CeO₂-CuO-TiO₂ COMPOSITE MATERIALS FOR AN
APPLICATION IN PHOTOCONVERSION OF CO₂ TO FUELS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

KMITL-2017-SC-M-012-032

การสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์
เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วย
พลังงานแสง

SYNTHESIS OF $\text{CeO}_2\text{-CuO-TiO}_2$ COMPOSITE MATERIALS FOR AN
APPLICATION IN PHOTOCONVERSION OF CO_2 TO FUELS



เอกศิษฐ์ ฐาศิริทรัพย์

EAKKASIT THASIRISAP

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2559

KMITL-2017-SC-M-012-032

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF $\text{CeO}_2\text{-CuO-TiO}_2$ COMPOSITE MATERIALS FOR AN
APPLICATION IN PHOTOCONVERSION OF CO_2 TO FUELS



EAKKASIT THASIRISAP

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE PROGRAM IN CHEMISTRY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2016

KMITL-2017-SC-M-012-032

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

“การสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยพลังงานแสง”
“SYNTHESIS OF CeO₂-CuO-TiO₂ COMPOSITE MATERIALS FOR AN APPLICATION IN PHOTOCONVERSION OF CO₂ TO FUELS”

ชื่อนักศึกษา

นายเอกศิษฐ์ ฐาศิริทรัพย์

รหัสประจำตัว

57605033

ปริญญา

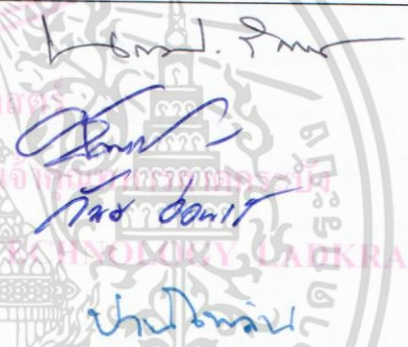
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาวิชาเคมี)

ภาควิชา

เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ปานไพลิน สีหาราช

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม -

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รองศาสตราจารย์ ดร.นราธิป วิทยาการ ประธานกรรมการ ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันดี อ่อนเรียบร้อย ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานไพลิน สีหาราช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ ศุกร์ที่ 7 กรกฎาคม พ.ศ.2560 เวลา 09.00-12.00 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 306 อาคารพระจอมเกล้า

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุชนิ ธนะบริพัฒน์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 17 เดือน 10 พ.ศ. 60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์-ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยพลังงานแสง
ชื่อนักศึกษา	นายเอกศิษฐ์ ฐาศิริทรัพย์
รหัสประจำตัว	57605033
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมีอินทรีย์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมไดออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (photo-conversion of CO_2) เป็นเชื้อเพลิง โดยเริ่มจากการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (anatase TiO_2) ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีโซโนเคมี ร่วมกับการแยกชั้นผลึก (sono-assisted exfoliation) โดยการเติมสารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิล-แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAOH) จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรบนพื้นผิวอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว เมื่อนำวัสดุที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก พบว่าวัสดุหลังการปรับปรุงพื้นผิวมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตรงกับอนุภาคอนาเทส TiO_2 เริ่มต้นและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเกิดขึ้นจากการแตกออกของผลึกในทิศทางระนาบ {001} ซึ่งคำนวณหาร้อยละการแตกตัวเป็นโครงสร้างแบบแผ่นในทิศทางระนาบ {001} ได้เท่ากับร้อยละ 22.5 ซึ่งส่งผลให้วัสดุที่ได้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุแสดงให้เห็นถึงการลดลงของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล (e^- , h^+ recombination) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวมีค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ดีขึ้น หลังจากนั้นนำอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมาปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยการเติมด้วยซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักดังนี้ $1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, $3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ และ $1\%\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ จากการตรวจวิเคราะห์สมบัติทางแสงพบว่าวัสดุผสมมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลลดลง เมื่อนำไป

ศึกษาประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและการเปลี่ยนแก๊ส
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนเวลาสำหรับการใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงย่อยพบว่าวัสดุผสม $1\% \text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพดีที่สุด โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง วัสดุผสม $1\% \text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ 80.33% และมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลได้มากที่สุดที่ $6.04 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ และ $6.42 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ ตามลำดับ

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ วัสดุผสม วิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Synthesis of CeO ₂ -CuO-TiO ₂ Composite Materials for an Application in Photoconversion of CO ₂ to Fuels
Student Name	Eakkasit Thasirisap
Student ID	57605033
Degree	Master of Science (Inorganic Chemistry)
Department	Chemistry
Year	2016
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Panpailin Seeharaj

Abstract

This research studied the synthesis of cerium oxide/copper oxide/titanium dioxide (CeO₂/CuO/TiO₂) composite materials for an application in photoconversion of CO₂ to fuels. Firstly, anatase TiO₂ particles were surface modified by the sono-assisted exfoliation method using a surfactant, tetrabutylammonium hydroxide. TEM study of the modified TiO₂ showed that nanosheet structure was delaminated from the pristine TiO₂ particles. XRD study reported the main diffraction peaks corresponding to anatase TiO₂. Raman spectroscopy indicated the formation of TiO₂ nanosheets by exposing from {001} facets. The percentage of TiO₂ nanosheet with exposed {001} facets was 22.5% which resulted in an increase of surface reactive area. The optical property analyzed by UV-Visible and fluorescence spectroscopy showed that the surface modified TiO₂ had high photocatalytic activity in methylene blue (MB) degradation due to reduction of band gap energy (E_g) and rate of electron-hole recombination. The modified TiO₂ was mixed with CeO₂ and CuO with different weight percentage at 1%CeO₂/TiO₂, 3%CuO/TiO₂ and 1%CeO₂/3%CuO/ TiO₂. The optical property study showed that the band gap energy and electron-hole recombination of the composite materials were decreased. The 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ showed the highest photocatalytic property. At 6 h reaction times, the MB degradation efficiency reached 80.33% and the CO₂ photoconversion efficiency was 6.04 mmol/g_{cat} and 6.42 mmol/g_{cat} for methanol and ethanol production, respectively.

Keywords : Composite materials, Photocatalyst, Photoconversion of CO₂, Sono-assisted exfoliation, Titanium dioxide

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีจากความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช ผู้ซึ่งคอยให้คำปรึกษา เสียสละเวลาในการชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นและถ่ายทอดองค์ความรู้ที่ไม่สามารถประเมินค่าได้เพื่อเป็นประโยชน์ในการคิดวิเคราะห์การวางแผนการทำงานในงานวิจัยนี้ ตลอดจนสนับสนุนในการหาประสบการณ์ความรู้จากแหล่งศึกษายานนอกเพื่อเป็นประโยชน์นอกเหนือจากงานวิจัยนี้ โดยข้าพเจ้าขอกล่าวขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ผู้จัดทำต้องขอขอบคุณ รศ.ดร.นราธิป วิทยากร ดร.ชาวลย์ ศรีวงษ์ และ ผศ.ดร.วินดี อ่อนเรียบร้อย ผู้ซึ่งเสียสละเวลามาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์นี้และเป็นอาจารย์ผู้ซึ่งมอบความรู้ในด้านต่าง ๆ ให้แก่ตัวข้าพเจ้า

ขอขอบคุณคณาจารย์ในแขนงวิชาเคมีอินทรีย์และวัสดุศาสตร์ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ดร.กิตติศักดิ์ ชูจันทร์ และคณาจารย์ท่านอื่นในภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้ซึ่งสั่งสอนและมอบความรู้ให้แก่ตัวของข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และสารเคมี อย่างเต็มประสิทธิภาพตลอดจนถ่ายทอดความรู้และแนะนำการใช้เครื่องมือ

ขอขอบคุณบุคคลผู้ซึ่งอยู่เบื้องหลังการทำวิจัยนี้ เพื่อนักศึกษาปริญญาโท พี่ ๆ หน่วยวิจัยและพัฒนาวัสดุขั้นสูง (advance materials research unit) ที่คอยให้คำแนะนำและกำลังใจในการทำงาน ท้ายที่สุดนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และขอขอบคุณสมาชิกในครอบครัวที่มอบความรักอันเป็นกำลังใจที่ดีสำหรับข้าพเจ้า จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

เอกศิษย์ ฐาศิริทรัพย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 การกระตุ้นด้วยแสง.....	5
2.1.1 ปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชัน.....	7
2.1.2 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาทางแสง.....	9
2.2 วัสดุตัวเร่งทางแสงที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	13
2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	13
2.2.1.1 วัสดุสารกึ่งตัวนำ.....	14
2.2.1.1.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	16
2.2.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร.....	21
2.2.2
2.3 การเติมสารเติมแต่ง.....	27
2.3.1 ซีเรียมออกไซด์.....	27
2.3.2 คอปเปอร์ออกไซด์.....	30
2.4 วิธีการปรับปรุงวัสดุตัวเร่งทางแสง.....	32
2.4.1 เทคนิคการแยกชั้นผลึก.....	32
2.4.2 เทคนิคโซโนเคมี.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	38
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	38
3.2 สารเคมี.....	39
3.3 การสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	40
3.3.1 ขั้นตอนการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มี ลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร.....	40
3.3.2 การเตรียมวัสดุซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	42
3.3.2.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	42
3.3.2.2 การเตรียมวัสดุซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์- ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	44
3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมเมทิล- ลีนบลูและเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	45
3.4.1 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลู.....	45
3.4.1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลลีนบลู.....	45
3.4.1.2 การศึกษาการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลู.....	46
3.4.2 การศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	46
3.4.2.1 การเตรียมกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอล.....	46
3.4.2.2 การศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง... ..	47
3.5 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์-ออกไซด์-ไทเทเนียม- ไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	49
3.5.1 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน.....	49
3.5.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด.....	50
3.5.3 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์.....	52
3.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค รามานสเปกโทรสโกปี.....	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	55
3.5.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	56
3.5.7 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	58
3.5.6 การหาชนิดของสารประกอบในสารละลายผสมด้วยเทคนิค แก๊สโครมาโตกราฟี.....	59
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	60
4.1 การศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุง พื้นผิวให้มีลักษณะแบบแผ่นขนาดนาโนเมตร.....	60
4.1.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก โครงสร้างโมเลกุลและพื้นที่ผิว	60
4.1.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการ ปรับปรุงพื้นผิว.....	69
4.1.3 การศึกษาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต	73
4.1.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู.....	73
4.1.3.2 การย่อยสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	74
4.2 การสังเคราะห์วัสดุของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมได- ออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	76
4.2.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา ปริมาณธาตุองค์ประกอบและพื้นที่ผิว.....	76
4.2.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออก- ไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	84
4.2.3 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาตัวเร่งทางแสง.....	87
4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	89
4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอล.....	89
4.3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น เชื้อเพลิงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต.....	91
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	95
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	95
5.2 ข้อเสนอแนะ	97

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	98
ภาคผนวก ก.....	106
ภาคผนวก ข.....	108
ภาคผนวก ค.....	111
ภาคผนวก ง.....	112
ภาคผนวก จ.....	114
ภาคผนวก ฉ.....	116
ประวัติผู้เขียน.....	117



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
3.1	สภาวะในการปรับปรุงพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก.....	42
3.2	อัตราส่วนในการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร.....	45
3.3	ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลลีนบลู.....	46
3.4	อัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและ เอทานอล.....	47
4.1	ร้อยละการเกิด TiO_2 โครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เกิดจากการแตกออกของ ระนาบ {001}.....	67
4.2	ปริมาณพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง BET ของวัสดุ.....	69
4.3	ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าขอบเขตการ ดูดกลืนแสงของวัสดุ.....	71
4.4	ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ที่ 6 ชั่วโมง.....	76
4.5	ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในวัสดุผสมที่เตรียมได้.....	79
4.6	ปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุผสมที่เตรียมได้.....	83
4.7	ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าขอบเขตการ ดูดกลืนแสงของวัสดุผสม.....	84
4.8	ค่าประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์- คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	89
4.9	ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลของตัวเร่ง ปฏิกิริยาทางแสงที่เวลา 6 ชั่วโมง.....	93
4.10	การเปรียบเทียบสภาวะในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงและ ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้.....	94

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalytic process) ของวัสดุประเภทตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงกึ่งตัวนำ.....	6
2.2 ภาพการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	8
2.3 การเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงในการเปลี่ยน 4-ไนโตรฟีนอล.....	9
2.4 ทฤษฎีแถบพลังงานของวัสดุฉนวน วัสดุตัวนำและสารกึ่งตัวนำ.....	14
2.5 สารกึ่งตัวนำประเภท p-type	15
2.6 สารกึ่งตัวนำประเภท n-type.....	15
2.7 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบรูไทล์.....	16
2.8 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส.....	17
2.9 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบบรูคไคท์.....	17
2.10 ลักษณะการกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	19
2.11 ไทเทเนียมไดออกไซด์ลักษณะแบบท่อขนาดนาโนเมตร.....	20
2.12 ไทเทเนียมไดออกไซด์ลักษณะแบบนาโนริบบอน.....	20
2.13 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจากผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	22
2.14 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีการแยกชั้นผลึกร่วมกับสารลดแรงตึงผิว TBAOH.....	22
2.15 ภาพการเปลี่ยนแปลงลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการแยกชั้นผลึก.....	23
2.16 ภาพจากกล้อง SEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่น.....	24
2.17 ปริมาณของเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ที่ได้จากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	25
2.18 โครงสร้างผลึกเมื่อมีการตัดผ่านระนาบต่าง ๆ ของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส.....	26
2.19 ชนิดของอะตอมไทเทเนียมและอะตอมออกซิเจนเมื่อมีการแตกออกของชั้นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทสในระนาบต่าง ๆ.....	26
2.20 ไทเทเนียมไดออกไซด์ลักษณะแบบขนแมว.....	27
2.21 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์.....	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.22	ช่วงการดูดซับแสงของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-ไทเทเนียมได-ออกไซด์.....	29
2.23	การเกิดการกระตุ้นด้วยแสงแบบขึ้นบันไดของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมได-ออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์.....	29
2.24	โครงสร้างของคอปเปอร์(II) ออกไซด์.....	30
2.25	ขั้นตอนการแยกชั้นผลึกด้วยของเหลว.....	33
2.26	โครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการแยกชั้นผลึก.....	34
2.27	ขั้นตอนการระเหยเย็นของฟองอากาศในกระบวนการโซโนเคมี.....	35
2.28	จังหวะการขยายตัวของฟองอากาศเมื่อเทียบกับการให้คลื่นเหนือเสียง.....	36
2.29	ส่วนประกอบของเครื่องโซโนเคมี.....	37
3.1	แผนผังการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร.....	41
3.2	แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	43
3.3	แผนผังการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	44
3.4	แผนผังการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	48
3.5	ระบบการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการผลิตเชื้อเพลิง.....	48
3.6	องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	49
3.7	ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	50
3.8	ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	51
3.9	หลักการเกิดรังสีเอ็กซ์จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS.....	51
3.10	การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์.....	52
3.11	เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	53
3.12	ลักษณะการถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสง.....	54
3.13	ตำแหน่งการตอบสนองของการชนรูปแบบต่าง ๆ ในเทคนิครามาน.....	54
3.14	เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์.....	55
3.15	เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.16	ระบบการทำงานและภาพเครื่องมือยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์..... 56
3.17	กราฟการหาค่าพลังงานของช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานด้วยวิธีของ Tauc's 57
3.18	เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์..... 58
3.19	เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี..... 59
4.1	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทสที่กำลังขยาย 11,500 และ 29,000 เท่า..... 62
4.2	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว (modified TiO ₂) ที่กำลังขยาย 11,500 และ 29,000 เท่า..... 62
4.3	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยใช้สารลดแรงตึงผิว TBAOH (modified TiO ₂ /TBAOH)..... 63
4.4	กลไกการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจากการแยกชั้นผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึกโดยการเติม TBAOH 63
4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง..... 64
4.6	รามานสเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง..... 65
4.7	รามานสเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ตำแหน่ง E _g (144 นาโนเมตร)..... 66
4.8	รามานสเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ตำแหน่ง A _{1g} (515 นาโนเมตร)..... 67
4.9	อินฟราเรดสเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง..... 68
4.10	UV-Vis สเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง..... 70
4.11	การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยวิธีของ Tuac's 71
4.12	ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง..... 72
4.13	ลักษณะการกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีระนาบพื้นผิวแตกต่างกัน..... 73
4.14	กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลูที่เตรียมได้..... 74
4.15	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตกับความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู..... 75
4.16	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ (CeO ₂) ที่กำลังขยาย 145,000 เท่า..... 77
4.17	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่กำลังขยาย 29,000 เท่า..... 77
4.18	ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผสม 1%CeO ₂ /TiO ₂ 78
4.19	ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผสม 3%CuO/TiO ₂ 78

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.20	ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผสม 1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂	79
4.21	ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค EDS.....	81
4.22	แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม modified TiO ₂	81
4.23	แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 1%CeO ₂ /TiO ₂	82
4.24	แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 3%CuO/TiO ₂	82
4.25	แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂	83
4.26	ยูวี-วิชิเบิลสเปกตรัมของวัสดุผสม.....	85
4.27	การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยวิธีของ Tuac's ของวัสดุผสม.....	85
4.28	ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของวัสดุผสม.....	86
4.29	การกระตุ้นทางแสงของอิเล็กตรอนในวัสดุผสม.....	87
4.30	ผลการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของวัสดุผสม.....	88
4.31	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอล.....	90
4.32	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอล.....	90
4.33	กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ.....	91
4.30	กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ.....	92

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

อุณหภูมิของโลกในปัจจุบันมีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องจากปรากฏการณ์เรือนกระจก (green house effect) ซึ่งเป็นผลมาจากการปล่อยแก๊สเรือนกระจก (green house gases) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO₂) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) แก๊สมีเทน (methane, CH₄) แก๊สคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (chlorofluorocarbon, CFC) และ แก๊สไนตรัสออกไซด์ (nitrous oxide, N₂O) เข้าสู่ชั้นบรรยากาศ โดยแก๊สเรือนกระจกที่มีการปลดปล่อยเข้าสู่ชั้นบรรยากาศในปริมาณมากที่สุด คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการอุปโภคและบริโภคของมนุษย์ [1] เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงเพื่อใช้เป็นพลังงาน และการผลิตในอุตสาหกรรมและภาคการเกษตร จากการศึกษาพบว่าในแต่ละปีมีอัตราการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ชั้นบรรยากาศในปริมาณที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยมีการรายงานจากองค์การความร่วมมือด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมแห่งองค์การสหประชาชาติ (the united nations environment program, UNEP) ระบุว่าในปี ค.ศ. 2014 ทั่วโลกมีปริมาณการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ชั้นบรรยากาศอยู่ที่ 9,900,000,000 ตันต่อปี (นับรวมปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกนำกลับมาใช้งานในรูปแบบต่าง ๆ) [2] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปลดปล่อยสู่ชั้นบรรยากาศโดยการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่เป็นประโยชน์ โดยอาศัยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalytic conversion) ซึ่งกระบวนการนี้เกิดขึ้นได้จากการใช้พลังงานแสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalysts) ในการสลายโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ทำให้สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ประเภทเชื้อเพลิง เช่น เมทานอล (methanol, CH₃OH) เอทานอล (ethanol, C₂H₅OH) กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) ฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde, HCHO) และแก๊สมีเทน (methane, CH₄) [3]

ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO₂) ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร (nanosheet) ซึ่งการใช้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้เนื่องจากการมีปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง (surface active area) อีกทั้งยังมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ลดลง จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้จากการกระตุ้นด้วยคลื่นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานต่ำลง [4, 5] โดยการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรนั้นสามารถทำได้จากวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีการแยกชั้นผลึก (sono-assisted exfoliation) โดยการปรับปรุงพื้นผิวจะทำในสถานะที่เป็นเบส ซึ่งประจุบวกจากสารละลายเบสจะทำหน้าที่แทรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นว่าเป็นประโยชน์ในการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัว (intercalation) เข้าไปอยู่ระหว่างชั้นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งผลจากการแทรกตัวของไอออนประจุบวกจะทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น จากนั้นเมื่อทำการผ่านคลื่น อัลตราโซนิกที่มีความเข้มสูง (high intensity ultrasonic wave) ลงไปในสารละลายจะทำให้ชั้นผลึกบริเวณพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แยกและเปิดออก (exfoliation) เป็นแผ่นขนาดนาโน-เมตร จากการศึกษาโดย Mei Leng และคณะ [6] ได้ทำการเตรียม TiO_2 แบบแผ่นขนาดนาโน-เมตรจากอนุภาค TiO_2 ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าการเติมสารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetrabutyl ammoniumhydroxide, TBAOH) สามารถช่วยยับยั้งการเปลี่ยนโครงสร้างของ TiO_2 แบบแผ่นขนาดนาโน-เมตรไปเป็นท่อขนาดนาโน-เมตร (nanotube) ได้ เนื่องจากโมเลกุลของ TBAOH สามารถแตกตัวเป็นเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไอออน (TBA^+) ที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ที่สามารถเกิดพันธะกับไทเทเนียม-ออกซิเจน (Ti-O) ที่แตกออกมาเป็น Ti-O-TBA ซึ่งสามารถลดพลังงานพื้นผิวและขัดขวางการม้วนตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ลักษณะแผ่นขนาดนาโน-เมตรสู่ลักษณะท่อขนาดนาโน-เมตรได้ อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีข้อเสีย คือ มีอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและที่ว่างหรือโฮล (rate of electron-hole recombination) ที่สูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide, CeO_2) เพื่อลดการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล โดยอาศัยกระบวนการเปลี่ยนขั้นตอนการตกกลับของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron) กลับลงมายังแถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เป็นแบบชั้นบันได โดยเป็นการกระตุ้นอิเล็กตรอนในส่วนของซีเรียมออกไซด์และส่งต่อไปยังชั้นสภาวะถูกกระตุ้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากปรากฏการณ์นี้ทำให้อิเล็กตรอนมีระยะเวลาที่อยู่ในแถบตัวนำที่นานขึ้นส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มขึ้นและทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น [7] นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide, CuO) เพื่อเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนในระบบที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบของธาตุในกลุ่มโลหะทรานซิชัน (transition metal) ที่มีอิเล็กตรอนปริมาณมาก ทำให้อิเล็กตรอนของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถส่งต่อไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในการกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ [8] โดยงานวิจัยนี้มีความมุ่งหวังในการพัฒนาวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโน-เมตร ($\text{CeO}_2\text{-CuO-TiO}_2$) เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงได้ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาการปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรโดยวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก
- 2) ศึกษาผลของการเติมสารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อการปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก
- 3) ศึกษาผลของการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร ที่มีผลต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1) การเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง
 - 1.1) การปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร โดยวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก
 - 1.1.1) ศึกษาผลของการเติมสารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetrabutylammonium hydroxide, TBAOH) ที่มีผลต่อการปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร
 - 1.2) การเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว โดยใช้อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ต่อคอปเปอร์ออกไซด์ต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 1:0:99 0:3:97 และ 1:3:96
- 2) ศึกษาสมบัติของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้
 - 2.1) การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
 - 2.2) การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer) และเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (infrared spectrophotometer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2.3) การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)
- 2.4) การตรวจวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)
- 2.5) การศึกษาพื้นที่ผิวและรูพรุนจากเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2) ด้วยวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- 2.6) การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต และช่วงแสงที่มองเห็น (UV-visible spectrophotometer) และเครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer)
- 2.7) การตรวจสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC)
- 3) การศึกษาประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว
 - 3.1) การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue, MB)
 - 3.2) การศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นเชื้อเพลิง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก
- 2) สามารถเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว
- 3) สามารถนำวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ประเภทเชื้อเพลิงได้และสามารถต่อยอดใช้ในการผลิตระดับภาคอุตสาหกรรมได้ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

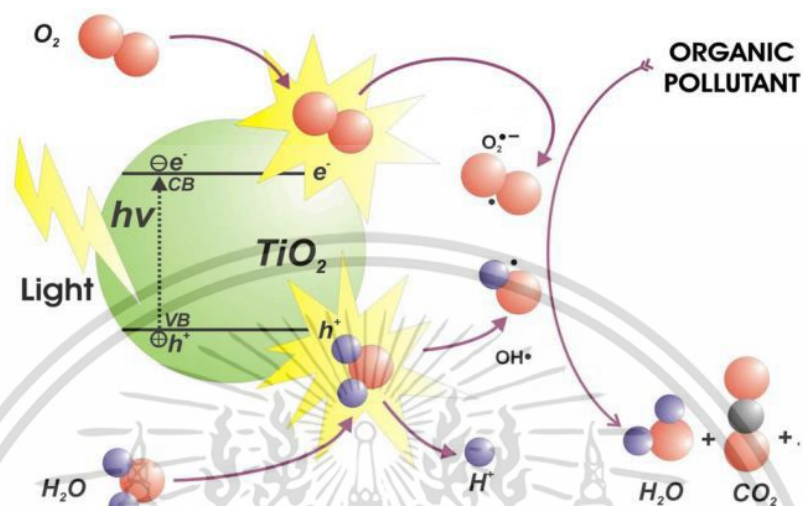
เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาและรวบรวมเอกสารทางวิชาการที่มีความเกี่ยวข้องกับวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ($\text{CeO}_2\text{-CuO-TiO}_2$) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในกระบวนการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่น (photo-conversion process) ซึ่งประกอบไปด้วยเนื้อหาเกี่ยวกับทฤษฎีพื้นฐาน หลักการในการสังเคราะห์ การประยุกต์ใช้งาน รวมไปถึงงานวิจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 การกระตุ้นด้วยแสง (Photoexcitation)

การกระตุ้นด้วยแสงเกี่ยวข้องกับการถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนภายในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalyst) ที่สภาวะปกติ เมื่ออิเล็กตรอนภายในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานจากแหล่งพลังงานแสงหรือรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) จะส่งผลให้อิเล็กตรอนตัวนั้นมีพลังงานภายในที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้นสภาวะพื้นหรือแถบวาเลนซ์ (ground state หรือ valence band) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้นที่เรียกว่าชั้นสภาวะถูกกระตุ้นหรือแถบตัวนำ (excited state หรือ conduction band) ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปสู่ชั้นแถบตัวนำจะทำให้เกิดพื้นที่ว่างบริเวณแถบวาเลนซ์ที่อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นเกิดเป็นพื้นที่ว่างเรียกว่า โฮล (hole, h^+) ขึ้น ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำจะเรียกอิเล็กตรอนตัวนั้นว่า อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron, e^-) จากนั้นที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นเมื่ออยู่ในแถบตัวนำจะสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน (photo reduction) กับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็น ซูเปอร์ออกไซด์แรดดิคัล (superoxide radical, O_2^-) ซึ่งซูเปอร์ออกไซด์แรดดิคัลจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและสามารถทำปฏิกิริยารีดักชันกับโลหะ ส่วนโฮลซึ่งมีประจุบวกที่แถบวาเลนซ์นั้นสามารถทำปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photo oxidation) กับน้ำและสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) ทำให้เกิดการสลายตัวหรือเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์อื่นของสารประกอบอินทรีย์ได้ โดยกลไกของการเกิดกระตุ้นด้วยแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยปกติแล้วอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะได้รับพลังงานเพื่อให้เกิดการกระตุ้นไปสู่แถบตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานภายในที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อิเล็กตรอนมีความเสถียรลดลง อิเล็กตรอนจะทำการลดพลังงานภายในโดยการคายพลังงาน (emission) ออกมาเพื่อลดระดับพลังงานของตัวอิเล็กตรอนเองเพื่อกลับมาสู่พื้นที่ว่างหรือโฮลในแถบวาเลนซ์อีกครั้งเพื่อเพิ่มความเสถียรให้กับตัวเอง จากการตกกลับมา

ยังสภาวะพื้นของอิเล็กตรอนทำให้เกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) ซึ่งเป็นการสูญเสียพลังงานที่กระตุ้นไปโดยเปล่าประโยชน์ เมื่ออิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันจะเกิดเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และต้องอาศัยการนำพาไปใช้

recombination) ที่แถบวาเลนซ์ ทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำและโฮลในแถบวาเลนซ์ลดลง ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันและปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 2.1 การเกิดการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalytic process) ของวัสดุประเภทตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงกึ่งตัวนำ [9]

สำหรับการศึกษาการนำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไปใช้ประโยชน์ในงานด้านต่าง ๆ นั้นได้มีรายงานที่เกี่ยวข้องอยู่มากมายดังเช่นงานวิจัยของ Teruhisa Ohno และคณะ [10] ที่ได้ทำการศึกษการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO₂) วัสดุภาคแบบอนาเทส (anatase) และวัสดุภาคแบบรูไทล์ (rutile) สำหรับการใช้งานด้านการบำบัดน้ำเสีย โดยได้ศึกษาการสลายสารแนฟทาลีน (naphthalene) ด้วยปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและมีแสงอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) เป็นแหล่งพลังงานหลัก จากการศึกษาพบว่าการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบรูไทล์สามารถย่อยสลายแนฟทาลีนได้มากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบอนาเทส เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบรูไทล์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy, E_g) ที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบอนาเทส โดยไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบรูไทล์และวัสดุภาคแบบอนาเทสมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 3.24 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ จากค่าพลังงานช่องว่างระหว่างระดับชั้นพันธะที่ต่ำของไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบรูไทล์ ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบรูไทล์สามารถผลิตอิเล็กตรอนได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานต่ำและสามารถผลิตอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำเพื่อนำไปใช้ย่อยสลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบด้วยปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันได้มากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทสเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานค่าเดียวกัน

งานวิจัยของ Feng Niu และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงบิสมัทเฟอร์ไรต์ (bismuth ferrite, BiFeO_3) สำหรับการใช้งานผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ (solar cell) และใช้ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (methyl orange) พบว่าวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงบิสมัทเฟอร์ไรต์สามารถใช้ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์จากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photo oxidation) ได้เป็นอย่างดีและสามารถใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานแสงได้ ซึ่งข้อดีของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงบิสมัทเฟอร์ไรต์ คือ สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานต่ำกว่าแสงอัลตราไวโอเล็ต จากการทดสอบโดยการเปลี่ยนแหล่งพลังงานแสงเป็นแสงที่มองเห็น (visible light) พบว่าวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงบิสมัทเฟอร์ไรต์สามารถใช้งานได้ดีภายใต้แสงที่มองเห็น เช่นเดียวกับการใช้งานภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต เนื่องจากวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงบิสมัทเฟอร์ไรต์มีค่าช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงาน (E_g) ที่อยู่ในช่วงแสงที่มองเห็น ทำให้พลังงานจากแสงที่มองเห็นมีค่าเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

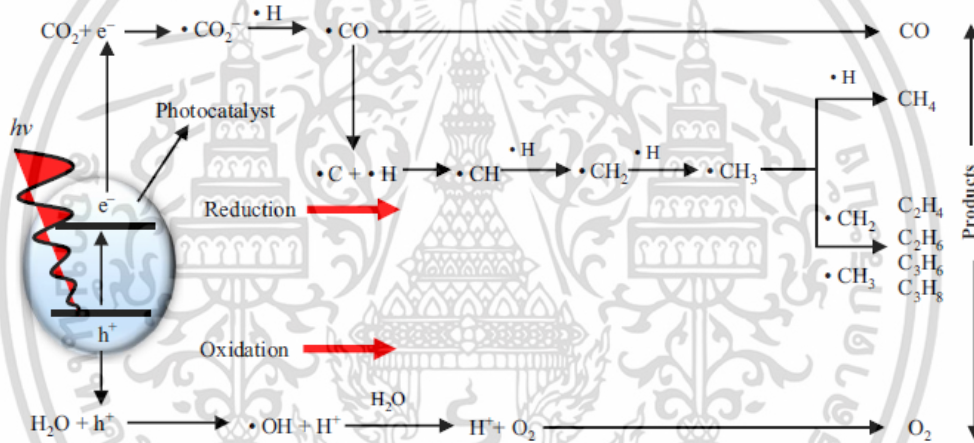
Chin Wei และคณะ [12] ทำการศึกษาวិธีการเคลือบฝังแบบเปียกของทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตร (TiO_2 nanotubes) สำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแยกน้ำ (water splitting) โดยมีสารละลายแอมโมเนียมพาราทังสเตต (ammonium paratungstate) เป็นสารตั้งต้นของทังสเตนออกไซด์ที่ใช้ในการเคลือบฝัง ซึ่งจากการทดลองพบว่าการเคลือบฝังทังสเตนออกไซด์ในปริมาณ 0.3 มิลลิโมลาร์ ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตร จะทำให้ได้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของทังสเตนออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตร และวัสดุที่ได้มีค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแยกน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตรเพียงชนิดเดียว

2.1.1 ปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชัน (Photoconversion reaction)

ปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันหรือปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงเป็นปฏิกิริยาที่อาศัยปฏิกิริยาโฟตรีดักชันและปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับการผันกลับหรือเปลี่ยนรูปขององค์ประกอบเคมี โดยในปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงนิยมใช้วัสดุโลหะตัวนำ (transition metal) หรือวัสดุกึ่งตัวนำ (semi-conductor materials) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงนั้นวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะทำหน้าที่รับพลังงานแสงเพื่อใช้ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสภาวะพันธหรือแถบวาเลนซ์ (valence band, V_B) ไปสู่สภาวะตัวนำหรือแถบการนำ (conduction band, C_B) ซึ่งค่าพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นจะขึ้นกับค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบตัวนำ (E_g) ของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ตัวอย่างของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

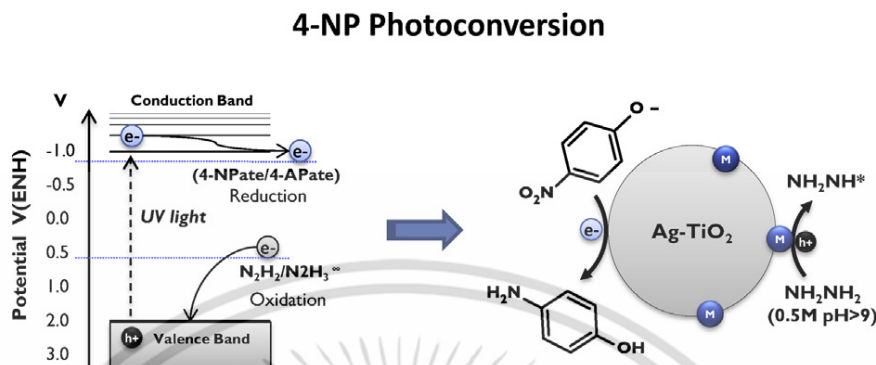
คาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 เมื่อวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเกิดการกระตุ้นด้วยแสง โสลที่แถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันกับโมเลกุลของน้ำ โดยโสลที่มีประจุบวกจะรับอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของน้ำทำให้โมเลกุลของน้ำแตกตัวออกเป็นโปรตอน (H^+) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ส่วนอิเล็กตรอนที่แถบตัวจะเกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชันกับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์แรดดิคัล (carbon dioxide radical, $\cdot CO_2^-$) ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์แรดดิคัลจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมื่อรวมตัวกับโปรตอนแรดดิคัล ($\cdot H$) ที่ได้จากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันแล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นยังสามารถรวมตัวกันเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้น เช่น แก๊สมีเทน (CH_4) เอทิลีน (C_2H_4) เป็นต้น ซึ่งชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับจำนวนโมลของโปรตอนจำนวนโมลของอิเล็กตรอนและจำนวนโมลของคาร์บอนที่ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดผลิตภัณฑ์นั้น ๆ



รูปที่ 2.2 ภาพการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [13]

การศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงในการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้มีผู้ทำการศึกษาในหลายงานวิจัย ดังเช่น งานวิจัยของ Angileo Hernandez และคณะ [14] ที่ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงในการเปลี่ยน 4-ไนโตรฟีนอล (4-nitrophenol) และไฮดรราซีน (hydrazine) เป็นสารประกอบอะมิโนฟีนอล (aminophenol) ในงานวิจัยนี้มีการใช้วัสดุผสมซิลเวอร์-ไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนเมตร ($Ag-TiO_2$) เป็นตัวเร่งทางแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่าวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์-ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถผลิตอิเล็กตรอนมาใช้ในปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน โดยสารประกอบ 4-ไนโตรฟีนอลจะเข้ามาทำการดูดซับบริเวณพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชันของอิเล็กตรอนจากแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อไปยัง 4-ไนโตรฟีนอลเพื่อใช้ในการแตกพันธะเดิม และโสลที่สภาวะพื้นจะทำหน้าที่ดึงอิเล็กตรอนในโครงสร้างของไฮดรราซีนทำให้อะตอมของไฮโดรเจนหลุดออกมา จากการเกิดปฏิกิริยาทั้งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สองส่วนนี้จะทำให้เกิดการสร้างพันธะใหม่ได้เป็นสารประกอบอะมิโนฟีนอลอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงในการเปลี่ยน 4-ไนโตรฟีนอล [14]

2.1.2 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาทางแสง

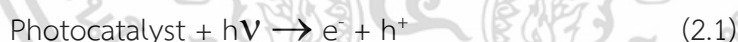
การตระหนักถึงปัญหาภาวะโลกร้อนจากปรากฏการณ์เรือนกระจก (green house effect) ที่มีสาเหตุจากการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เข้าสู่ชั้นบรรยากาศในปริมาณที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้มีผู้คิดค้นแนวทางในการลดปริมาณการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ชั้นบรรยากาศโดยการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาเปลี่ยนรูปเป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่น ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงโดยใช้ปฏิกิริยาทางแสงที่เรียกว่า ปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (photo-conversion of carbon dioxide gases) เป็นหนึ่งในวิธีที่ได้มีการศึกษาและพัฒนาอย่างแพร่หลาย

การค้นพบปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของการเปลี่ยนรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ครั้งแรกเกิดขึ้นโดย Inoue Lee และคณะ [15] ที่ได้รายงานถึงการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นสามารถเกิดได้หลายขั้นตอน ในขั้นตอนแรกเริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานแสง อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำเกิดเป็นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (e^-) โดยตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปแล้วที่แถบวาเลนซ์จะเกิดเป็นพื้นที่ว่างหรือโฮล (h^+) ที่มีความเป็นประจุบวกเกิดขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 2.1 อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำจะมีพลังงานภายในที่สูง บางส่วนของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะคายพลังงานและลดระดับขึ้นกลับมารวมตัวกับโฮลในแถบวาเลนซ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.2 ในส่วนของโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน เช่น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ การสลายตัวของโมเลกุลน้ำดังแสดงในสมการที่ 2.3 โฮลที่มีความเป็นประจุบวกจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำหน้าที่ในการรับอิเล็กตรอนจากพันธะภายในของโมเลกุลน้ำ เมื่อพันธะภายในโมเลกุลน้ำสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับโหนด พันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนและไฮโดรเจนจะแตกออกจากกัน โดยจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ คือ โปรตอน (H^+) และออกซิเจนอะตอม ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาโฟโตรีดักชัน โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำจะทำหน้าที่ในการสลายพันธะของแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ และอิเล็กตรอนในแถบตัวนำยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เรดดิคัล ($\cdot CO_2$) ดังแสดงในสมการที่ 2.6 ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันและปฏิกิริยาโฟตรีดักชันจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงโดยการรวมกันของผลิตภัณฑ์จากทั้งสองปฏิกิริยาและอิเล็กตรอนในแถบตัวนำทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ เช่น แก๊สไฮโดรเจน (H_2) เมทานอล (CH_3OH) เอทานอล (C_2H_5OH) และแก๊สมีเทน (CH_4) เป็นต้น ดังแสดงในสมการที่ 2.5 – 2.12 ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน จะเกิดจากการรวมตัวของโปรตอนจำนวน 2 โมล ที่ได้จากการสลายตัวของน้ำในปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันร่วมกับการรับอิเล็กตรอนจำนวน 1 โมล จากแถบการนำเพื่อใช้ในการสร้างพันธะ (ดังแสดงในสมการที่ 2.5) ปฏิกิริยาการเกิดกรดฟอร์มิก ($CHCOOH$) จะต้องใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จำนวน 1 โมลที่สลายตัวจากปฏิกิริยาโฟตรีดักชันมารวมตัวกับโปรตอนจำนวน 2 โมลและอิเล็กตรอนจำนวน 2 โมลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดฟอร์มิก (ดังแสดงในสมการที่ 2.7) สำหรับปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์มาจากการรวมตัวกันของโปรตอนจากการสลายตัวของน้ำจำนวน 6 โมลและอิเล็กตรอนจำนวน 6 โมลมารวมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จำนวน 1 โมล (ดังแสดงในสมการที่ 2.10)

การเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง



การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photo oxidation reactions)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ หรือ การสลายตัวของน้ำ $E^\circ_{\text{redox}} / \text{V vs NHE}$



การเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



การเกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน (photo reduction reactions)

การเกิดแก๊สไฮโดรเจน



การเกิดคาร์บอนไดออกไซด์เรดดิคัล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดกรดฟอร์มิก



การเกิดแก๊สคาร์บอนโมนอกไซด์



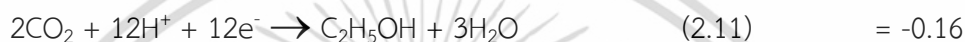
การเกิดฟอร์มัลดีไฮด์



การเกิดเมทานอล



การเกิดเอทานอล



การเกิดแก๊สมีเทน



ในส่วนของคุณค่าพลังงานศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์ของปฏิกิริยารีดอกซ์จะบ่งบอกถึงความยากง่ายของการเกิดปฏิกิริยานั้น ๆ โดยค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์ของแต่ละปฏิกิริยาโฟโต-รีดักชันจะแสดงถึงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนจากแถบตัวนำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคอกเวอร์ชันสำหรับเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด ซึ่งในการทดลองนี้มีการวัดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์เทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนปกติ (normal hydrogen electrode, NHE) โดยปฏิกิริยาที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์มีค่าในทิศทางเป็นบวกแสดงให้เห็นถึงความสามารถของปฏิกิริยาที่จะรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่าปฏิกิริยาที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์ที่มีค่าเป็นลบ เช่น ปฏิกิริยาการเกิดเมทานอล (สมการที่ 2.10) ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์เท่ากับ -0.38 โวลต์ เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการเกิดกรดฟอร์มิก (สมการที่ 2.7) ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์เท่ากับ -0.61 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์แล้วพบว่าปฏิกิริยาโฟโตคอกเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลได้ง่ายกว่ากรดฟอร์มิก

นอกจากนี้ความแตกต่างในการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังขึ้นอยู่กับจำนวนโมลของโปรตอนและอิเล็กตรอนที่ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดด้วย เช่น ปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลที่มีสูตรโมเลกุล CH_3OH จะต้องใช้โปรตอนจำนวน 6 โมลและอิเล็กตรอนจำนวน 6 โมล (ดังแสดงในสมการที่ 2.10) ส่วนปฏิกิริยาการเกิดเอทานอลที่มีสูตรโมเลกุลมีขนาดใหญ่กว่า โดยมีสูตรโมเลกุลคือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ก็จะต้องใช้จำนวนโมลของโปรตอนและจำนวนอิเล็กตรอนที่เพิ่มมากขึ้น คือ โปรตอน 12 โมลและอิเล็กตรอนจำนวน 12 โมล (ดังแสดงในสมการที่ 2.11) ซึ่งการใช้โปรตอนและอิเล็กตรอนในจำนวนที่มากในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลทำให้

โอกาสในการเกิดปฏิกิริยานั้นยากมากยิ่งขึ้น

จากการศึกษาพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเป็นกรดเบสของสารละลายตัวกลาง ความสามารถในการดูดซับที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ความสามารถในการหลุดออกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ดังเช่นในงานวิจัยของ Yi Ma และคณะ [16] ที่ได้ทำการศึกษาคงสถานะของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำให้พร้อมต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชัน พบว่าอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถคงอยู่ได้ในแถบตัวนำเป็นเวลาที่น้อยในหน่วยของนาโนวินาที (ns) จากนั้นจะตกกลับมาสู่แถบวาเลนซ์ (electron-hole recombination) ดังแสดงในสมการที่ 2.2 ซึ่งถ้าอัตราการตกกลับมาสู่แถบวาเลนซ์มีมากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชัน ส่งผลทำให้การเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงมีค่าลดลง ดังนั้นการลดอัตราการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลจะเป็นปัจจัยสำคัญที่สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันได้

Lianjun Liu และคณะ [17] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีน้ำเป็นสารละลายตัวกลาง แต่มีการใช้วัสดุของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน 3 วัสดุ คือ วัสดุภาคแบบอนาเทส (anatase) วัสดุภาคแบบบรูคไคท์ (brookite) และวัสดุภาคแบบรูไทล์ (rutile) พบว่าอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงที่ใช้วัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบบรูคไคท์มีค่ามากที่สุด เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบบรูคไคท์มีค่าพลังงานระหว่างชั้นพันธะ (E_g) ที่น้อยที่สุด (วัสดุภาคบรูคไคท์ 2.8 อิเล็กตรอนโวลต์ วัสดุภาครูไทล์ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์และวัสดุภาคอนาเทส 3.24 อิเล็กตรอนโวลต์) แต่ในการใช้งานโดยทั่วไปแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคบรูคไคท์ไม่เป็นที่นิยมมากนักเนื่องจากมีอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัสดุที่ต่ำ โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนวัสดุของไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคบรูคไคท์อยู่ที่ 750 องศาเซลเซียส ทำให้มีข้อจำกัดของการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

Sull In และคณะ [18] ทำการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ใช้วัสดุผสมคอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (CuO-TiO_2) ที่มีลักษณะรูปทรงแบบลูกบาศก์ (cubic) ขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้วัสดุผสมคอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง มีแนวโน้มที่จะได้แก๊สมีเทน (methane, CH_4) มากกว่าผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น โดยคิดเป็น 2.5 เท่าเมื่อเทียบกับการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียวและผลจากการศึกษาวิจัยยังแสดงให้เห็นถึงความเจาะจงที่จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สมีเทนเมื่อมีการเจือ คอปเปอร์ออกไซด์ลงในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

Bijith Mankidy และคณะ [19] ได้ศึกษาพฤติกรรมการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่มีการเจือโลหะเงิน (Ag) และโลหะแพลตตินัม (Pt) โดยการศึกษาพบว่าเมื่อนำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีการเจือโลหะเพียงชนิดเดียว คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์-เงิน ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) และไทเทเนียมไดออกไซด์-แพลตตินัม ($\text{TiO}_2\text{-Pt}$) ไปทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของการ

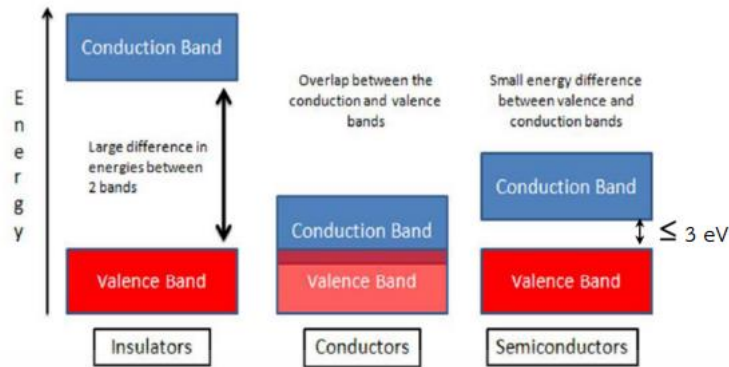
เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเจาะจงเป็นเมทานอล ซึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงขึ้นกับชนิดของโลหะที่เจือลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากการเติมธาตุเจือส่งผลต่อกระบวนการกระตุ้นทางแสงหรือการผลิตอิเล็กตรอน การกักเก็บอิเล็กตรอนและการส่งต่อของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง หลังจากนั้นผู้วิจัยได้ทดลองการเจือโลหะร่วมกันสองชนิด คือ โลหะเงินและโลหะแพลตทินัม (bimetallic Ag-Pt) ผลการศึกษาพบว่าความเจาะจงที่จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลจะเพิ่มขึ้นร้อยละ 20 เมื่อเทียบกับการเจือโลหะเพียงชนิดเดียว

2.2 วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่นิยมใช้ในงานในปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คือ วัสดุที่ได้รับพลังงานแสงอาทิตย์หรือพลังงานจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดอื่น แล้วสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเคมีภายในตัวของวัสดุได้ โดยที่วัสดุไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือสลายตัวจากกระบวนการที่เกิดขึ้น [20] ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในตัวของวัสดุมาจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับการถ่านไอออนพลังงานจากแหล่งพลังงานแสง เรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่า การกระตุ้นด้วยแสง (photo excitation) ซึ่งอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะไปเกิดปฏิกิริยาเคมีอื่นต่อไป วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายเช่น การบำบัดน้ำเสีย การย่อยสลายสารอินทรีย์ วัสดุกักเก็บพลังงาน วัสดุกึ่งตัวนำ และใช้เป็นวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา

วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักคือ กลุ่มโลหะตัวนำ (transition metal) เช่น ทองแดง นิกเกิล โคโรเนียม เป็นต้น และกลุ่มสารกึ่งตัวนำ (semi-conductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซีเรียม-ออกไซด์ (CeO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เป็นต้น วัสดุกลุ่มโลหะตัวนำมักจะสามารถเกิดการนำไฟฟ้าได้ดีแต่ไม่เป็นที่นิยมใช้ในงานตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเนื่องจากกลุ่มโลหะตัวนำมีสมบัติการดูดซับแสงได้ไม่ดี ซึ่งการเลือกใช้ชนิดของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะต้องคำนึงถึงความสามารถของการเกิดการกระตุ้นด้วยแสงเป็นหลัก ซึ่งสามารถพิจารณาจากค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) โดยอธิบายจากทฤษฎีแถบพลังงานของวัสดุ (energy band theory) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ทฤษฎีแถบพลังงานของวัสดุฉนวน วัสดุนำและสารกึ่งตัวนำ [21]

วัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานในช่วงที่น้อยกว่า 3 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อวัสดุสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงที่มีค่าพลังงานเพียงพอต่อการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบตัวนำจะทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปสู่แถบตัวนำเพื่อใช้ในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ แต่วัสดุประเภทฉนวนจะมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่สูงมากทำให้ยากต่อการที่อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบตัวนำจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบตัวนำได้

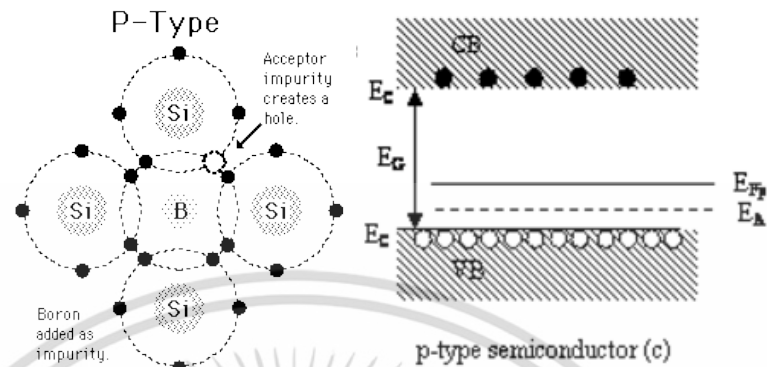
2.2.1.1 วัสดุสารกึ่งตัวนำ (semiconductor materials)

วัสดุสารกึ่งตัวนำ คือ สารที่มีสภาพระหว่างตัวนำกับฉนวนมีสมบัติเฉพาะที่สำคัญ คือ สามารถปรับความหนาแน่นและชนิดของพาหะนำไฟฟ้า (charge carrier) ได้ด้วยการเจือ (dope) โดยวัสดุสารกึ่งตัวนำจะแสดงสมบัติของการนำไฟฟ้าเมื่อได้รับการกระตุ้น เช่น เมื่อได้รับแสง (opto-electronic effect) และเมื่อได้รับพลังงานความร้อน (thermo-electronic effect) เป็นต้น โดยทั่วไปวัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดหรือวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) จำนวน 4 ตัว (ธาตุหมู่ 4) ซึ่งเมื่อสารกึ่งตัวนำเป็นสารบริสุทธิ์จะมีสภาพของการนำไฟฟ้าที่ไม่ดี เนื่องจากเมื่ออิเล็กตรอนวงนอกจับตัวรวมกันทำให้มีอิเล็กตรอนวงนอก 8 ตัว เสมือนวัสดุประเภทฉนวน (insulator) จึงต้องทำการเจือสารอื่นเข้าไปเพื่อให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น [21] ทำให้สามารถแบ่งชนิดของวัสดุสารกึ่งตัวนำได้ 2 ประเภท ดังนี้

สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ที่มาจากการเจือสารที่มีอิเล็กตรอนวงนอก 3 ตัว เช่น อะลูมิเนียม (Al) หรือแกลเลียม (Ga) ลงไปในธาตุหมู่ 4 จะทำให้สารกึ่งตัวนำเกิดสถานะที่ขาดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า โฮล (hole) มากกว่าอิเล็กตรอนอิสระ โดยโฮลที่มีประจุเป็นบวกจะเป็นพาหะของการเกิดการนำไฟฟ้าบริเวณแถบตัวนำของวัสดุ โดยทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ที่สามารถรับ

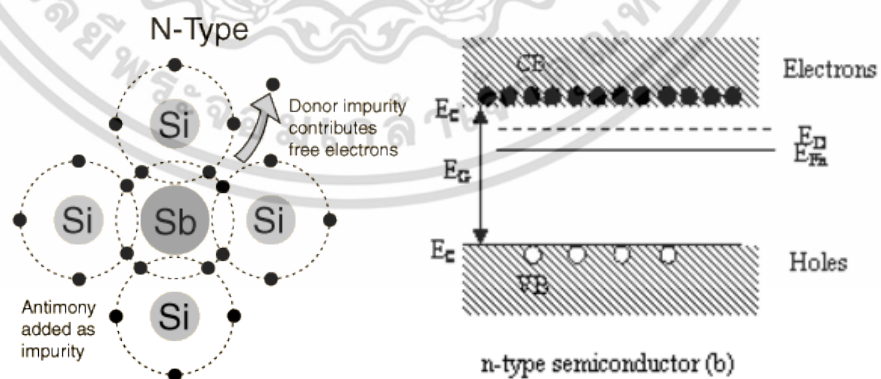
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนที่เรียกว่าแถบผู้รับ (acceptor level) ที่อยู่ใกล้กับแถบวาเลนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ทำให้การกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์เพื่อเข้าสู่สถานะตัวนำทำได้โดยใช้พลังงานที่น้อยลง



รูปที่ 2.5 สารกึ่งตัวนำประเภท p-type ที่เกิดจากการเจือธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่น้อยกว่าและแสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากโฮล [22]

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มาจากการเจือสารที่มีอิเล็กตรอนวงนอก 5 ตัว เช่น ฟอสฟอรัส (P) ลงในธาตุหมู่ 4 ทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่มีประจุเป็นลบเป็นพาหะของการเกิดกรนำไฟฟ้าบริเวณแถบตัวนำของวัสดุ ซึ่งอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ในวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เรียกว่าแถบผู้ให้ (donor level) ที่อยู่ใกล้กับแถบตัวนำดังแสดงในรูปที่ 2.6 ทำให้การกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบผู้ให้ไปสู่แถบตัวนำใช้พลังงานที่น้อยลง



รูปที่ 2.6 การสารกึ่งตัวนำประเภท n-type ที่เกิดจากการเจือธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่มากกว่าและแสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากอิเล็กตรอน [22]

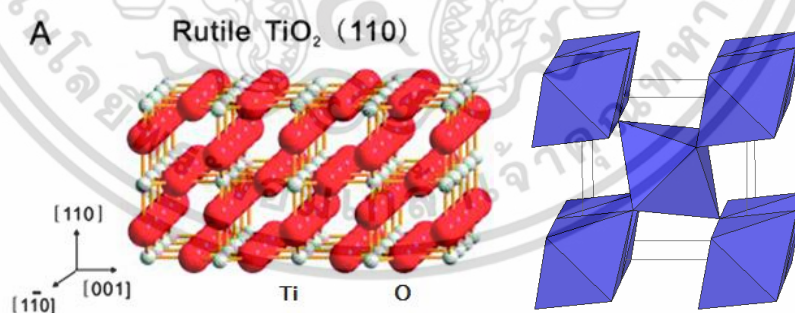
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมสูงสุดสำหรับการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปัจจุบัน คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเสถียรสูง สามารถดูดซับแสงดี ไม่มีความเป็นพิษและราคาถูก

2.2.1.1.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดจากการรวมตัวของธาตุสองชนิด คือ โลหะไทเทเนียม 1 อะตอมกับออกซิเจน 2 อะตอม มีสมบัติเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมสำหรับใช้งานในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยปกติไทเทเนียมไดออกไซด์มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าตั้งแต่ +2 +3 และ +4 สมบัติโดยทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ มีจุดหลอมเหลวที่ 1830 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่ 2500 องศาเซลเซียส ผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มีการเชื่อมต่อกันของหน่วยผลึกแบบทรงแปดหน้า (octahedral) โดยแต่ละทรงแปดหน้านั้นจะมีไทเทเนียมแคทไอออน (Ti^{4+}) อยู่ตรงกลางของโครงสร้างและล้อมรอบด้วยออกซิเจนแอนไอออน (O^{2-}) ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน 3 รูปแบบ คือ รูไทล์ (Rutile) อนาเทส (Anatase) และบรูคไคท์ (Brookite) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 2.6 และ 2.7 ตามลำดับ

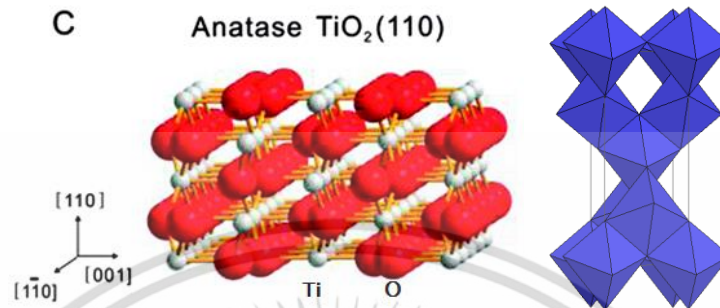
1) ภูมิภาคแบบรูไทล์ (rutile) มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) เป็นโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สามารถพบได้มากที่สุดในธรรมชาติ โดยโครงสร้างแบบรูไทล์จะใช้ออกซิเจนบริเวณขอบและมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) ในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงกันข้ามกับทรงแปดหน้าจะเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ภูมิภาคแบบรูไทล์ [23]

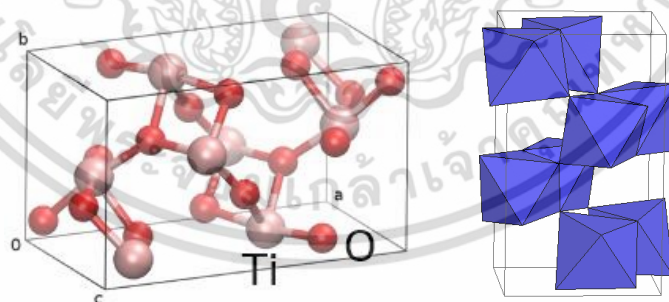
2) ภูมิภาคแบบอนาเทส (anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) เป็นโครงสร้างที่พบบรองลงมาจากรูไทล์ เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อนปานกลางหากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 915 องศาเซลเซียส โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ภูมิภาคแบบอนาเทส เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นแบบรูไทล์ โดยการเชื่อมต่อกันของโครงสร้างแบบอนาเทสจะมีการเชื่อมต่อบริเวณมุมที่เป็นตำแหน่งของออกซิเจนเท่านั้น โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส [24]

3) วัฏภาคแบบบรูคไคท์ (brookite) มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบได้น้อยที่สุดตามธรรมชาติ เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์และอนาเทสที่กล่าวมาก่อนหน้า จึงไม่เป็นที่นิยมในการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบบรูคไคท์จะเป็นการใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกันที่บริเวณมุมของโครงสร้างแบบทรงแปดหน้าที่ยึดเบี้ยว (distorted)



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบบรูคไคท์ [25]

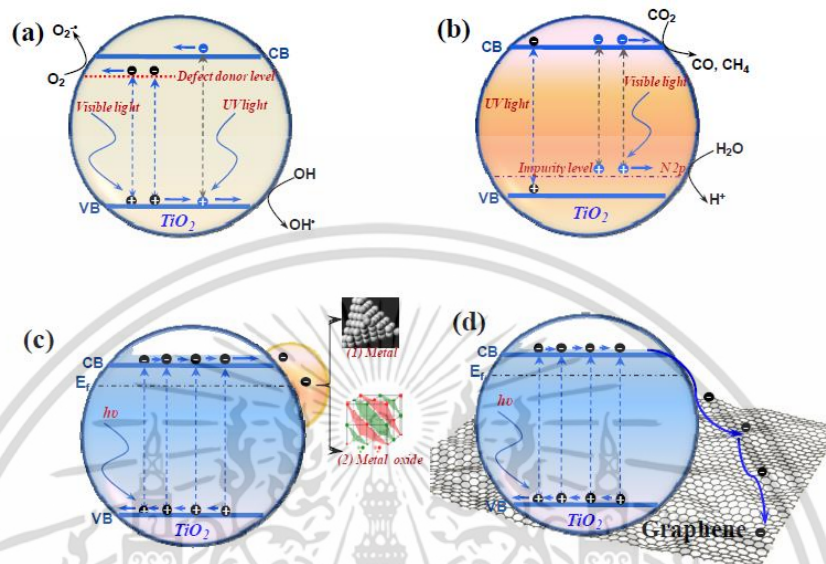
การที่ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันจะส่งผลให้มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) ที่แตกต่างกัน โดยค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบบรูคไคท์ วัฏภาคแบบรูไทล์และวัฏภาคแบบอนาเทสมีค่าเท่ากับ 3.14 อิเล็กตรอนโวลต์ 3.08 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 3.24 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ [26] วัสดุสารกึ่งตัวนำเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจนำมาใช้ในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ไม่มีความเป็นพิษ มีความเสถียร และมีราคาถูกเมื่อเทียบกับวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดอื่น [25] แต่อย่างไรก็ตามไทเทเนียมไดออกไซด์มีข้อด้อยที่ส่งผลโดยตรงต่อการใช้งานในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คือ มีค่าพลังงานระหว่างชั้นพลังงาน (E_g) ที่มากจึงจำเป็นต้องใช้แสงที่มีค่าพลังงานสูงในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์หรือชั้นสถานะพื้นให้เกิดการเคลื่อนที่ไปสู่แถบตัวนำ นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลสูง (electron-hole recombination) ทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนที่สามารถนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โฟโตรีดักชันที่บริเวณพื้นผิวที่น้อยลง จากข้อด้อยนี้ทำให้มีการศึกษาปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีการใช้งานได้ดียิ่งขึ้น

Lianjun Liu และคณะ [17] ได้เสนอรูปแบบของการเกิดการกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านปรับปรุงในรูปแบบต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 พบว่าเมื่อมีการเจือธาตุที่มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดปริมาณมาก จะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีการกระตุ้นด้วยแสงของอิเล็กตรอนแบบสารกึ่งตัวนำชนิด n-type (รูปที่ 2.10(b)) ในด้านการเจือโลหะและโลหะออกไซด์ เช่น โลหะทองแดง (Cu) หรือคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ จะทำให้มีอิเล็กตรอนปริมาณมากจากโลหะหรือโลหะออกไซด์ที่มีระดับชั้นพลังงานใกล้เคียงกับแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้อิเล็กตรอนจากโลหะสามารถส่งต่อมายังแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้ต่อไป (รูปที่ 2.10(c)) และการใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite materials) เช่น การใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแผ่นกราฟีน (graphene) (รูปที่ 2.10(d)) พบว่าเมื่ออิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดกระบวนการกระตุ้นด้วยแสงไปสู่แถบตัวนำจะสามารถส่งต่อไปยังโครงสร้างของกราฟีน โดยการส่งต่อของอิเล็กตรอนไปสู่โครงสร้างของกราฟีนสามารถลดอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถมีลักษณะพื้นฐานได้หลายรูปแบบ เช่น เป็นอนุภาค (particle) แท่ง (rod) ท่อ (tube) และแผ่น (sheet) ซึ่งลักษณะพื้นฐานที่แตกต่างกันของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลทำให้สมบัติในการใช้งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงแตกต่างกันไปด้วย สำหรับการนำไปใช้งานในปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าลักษณะพื้นฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลโดยตรงต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการควบคุมลักษณะพื้นฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะแบบ 1 มิติ เช่น ลักษณะแบบแท่งและลักษณะแบบท่อ จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น มีปริมาณขอบเกรนที่ลดลงและการส่งผ่านของประจุในทิศทาง 1 มิติสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว [27] อีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสง คือ โครงสร้างที่มีลักษณะแบบ 2 มิติ เช่น โครงสร้างแบบแผ่น ในแต่ละระนาบของไทเทเนียมไดออกไซด์จะแสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส จะมีระนาบที่เสถียรที่สุด คือ $\{101\}$ และระนาบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด คือ $\{001\}$ เนื่องจากการเกิดระนาบ $\{001\}$ ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบ

แผ่นจะทำให้อะตอมของไทเทเนียมแคทไอออน (Ti^{4+}) และอะตอมของออกซิเจนแอนไอออน (O^{2-}) อยู่บริเวณพื้นผิวระนาบเดียวกันทั้งหมด ทำให้สารประกอบอินทรีย์สามารถเข้ามาดูดซับที่บริเวณพื้นผิวได้อย่างทั่วถึง

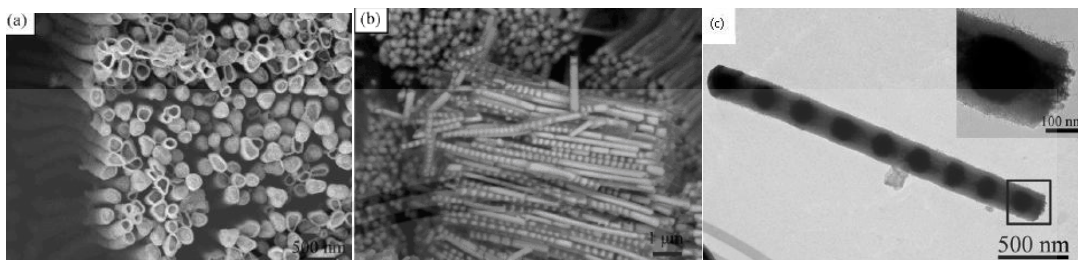


รูปที่ 2.10 ลักษณะการกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (a) ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบ p-type (b) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือแบบ n-type (c) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือโลหะหรือโลหะออกไซด์ และ (d) การใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแผ่นกราฟีน [27]

ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถกำหนดได้จากขั้นตอนการสังเคราะห์ โดยวิธีการสังเคราะห์วัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [28] วิธีการโซล-เจล (sol-gel technique) [29] การบดด้วยแรงเชิงกล (mechanical synthesis) [30] และวิธีการโซโนเคมี (sono-chemical technique) [31] ดังเช่นในงานวิจัยของ Zhaohui Li และคณะ [32] ที่ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยโลหะนิกเกิลอนุภาคขนาดนาโนเมตร (nickel, Ni) ด้วยเทคนิคการตกตัวด้วยกระแสไฟฟ้า (electro deposition) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีต้นทุนการผลิตต่ำและสามารถใช้สังเคราะห์โลหะหรือวัสดุกึ่งโลหะที่มีโครงสร้างแบบลวดนาโนและท่อนาโนได้ ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 2.11 งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะแบบท่อขนาดนาโนเมตร พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตรสามารถใช้เป็นฐานเพื่อรองรับการเจือได้ เมื่อเปรียบเทียบในด้านการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตรที่มีการเจือโลหะนิกเกิลกับไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโน-

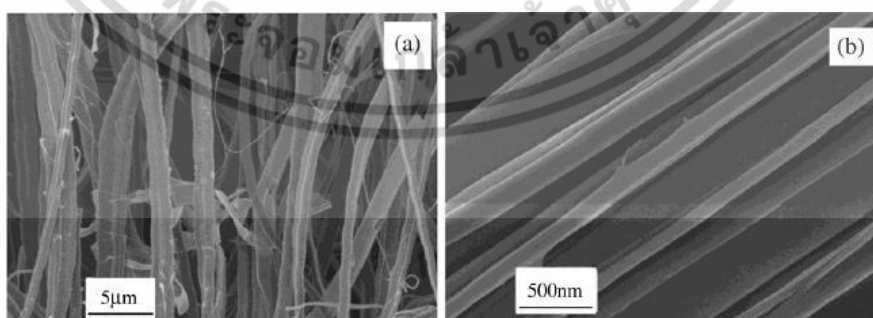
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมตรที่ไม่มีการเจือ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตรที่มีการเจือโลหะนิกเกิลจะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเนื่องจากผลของการเจือด้วยโลหะออกไซด์หรือโลหะ เนื่องจากการเจืออะตอมของโลหะจะทำให้อัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลมีค่าลดลง และทำให้มีปริมาณของอิเล็กตรอนที่จะส่งไปยังแถบตัวนำเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2.11 ลักษณะของท่อไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตร (a) ภาพบริเวณหน้าตัดของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อ (b) ภาพลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อ และ (c) ภาพจากเทคนิค TEM แสดงให้เห็นถึงการเจือโลหะนิกเกิลลงบนท่อไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อ [32]

Tsai Li และคณะ [33] ที่ศึกษาสังเคราะห์นาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บี แบบเส้นริบบิ้นขนาดนาโนเมตร (TiO_2 -B nanoribbon) จากการสลายตัวด้วยเทคนิคอิเล็กโตรโฟเรติก (electrophoretic deposition, EPD) ลงบนวัสดุรองรับ โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ฟิล์มนาโนริบบอนไฮดรอกไซด์ไททานเนียมก่อน แล้วจึงนำฟิล์มที่ได้ไปให้ความร้อนเพื่อกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในชั้นของน้ำ และสุดท้ายจะได้นาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บี ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดในเซลล์แสงอาทิตย์



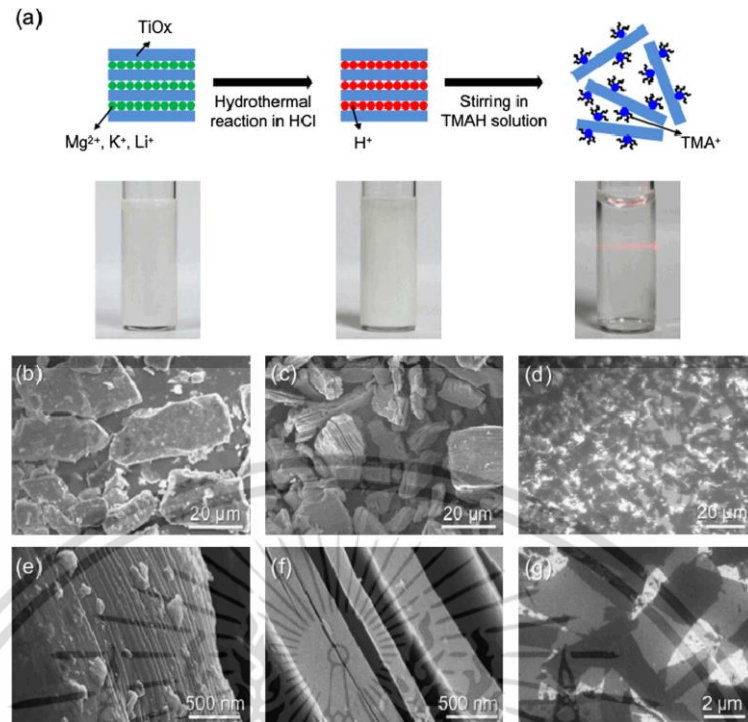
รูปที่ 2.12 สันฐานวิทยาแบบนาโนริบบอนของไทเทเนียมไดออกไซด์ (a) แสดงลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนที่กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (b) แสดงลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนที่กำลังขยาย 10,000 เท่า [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาพบว่าการใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร (TiO_2 nanosheet) แสดงผลที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากการมีลักษณะสัณฐานแบบแผ่นนั้นจะทำให้มีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่าลักษณะสัณฐานแบบอื่น และการเกิดระนาบที่เหมาะสม คือ ระนาบ {001} ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเกิดการกระตุ้นด้วยแสงทำให้อะตอมทั้งสองชนิด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์แคทไอออน (Ti^{4+}) และออกซิเจนแอนไอออน (O^{2-}) ที่กล่าวมาแล้วสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอื่นที่บริเวณพื้นผิวได้โดยตรง

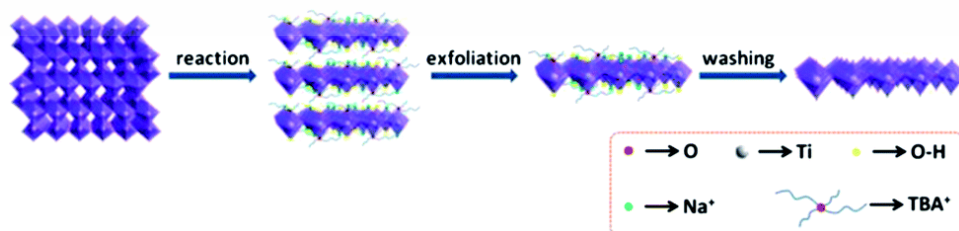
2.1.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร (Titanium dioxide nanosheet)

ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเป็นสัณฐานวิทยาแบบหนึ่งของไทเทเนียมไดออกไซด์ เกิดจากการแยกชั้นผลึกที่ซ้อนกัน (laminar) โดยการแตกพันธะระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจน (Ti-O bond) ของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้ชั้นผลึกที่ซ้อนกันอยู่แตกออกเป็นชั้นผลึกเดี่ยวเกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในส่วนของการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ซึ่งเป็นวิธีที่การสังเคราะห์ผลึกสารประกอบด้วยสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูงและความดันสูง ซึ่งข้อดีของวิธีไฮโดรเทอร์มอล คือ สามารถควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาได้แน่นอนและสารที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง แต่ข้อด้อยของการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ คือ เป็นวิธีที่ค่อนข้างอันตรายจากสภาวะอุณหภูมิสูงและความดันสูง การศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรมีผู้ทำการศึกษาวิจัย ดังงานวิจัยของ Sangkyu Lee และคณะ [34] ที่ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร โดยการแยกชั้นผลึก (exfoliation) ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เริ่มจากการนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ไปละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) แล้วนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการนี้ อะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างชั้นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ และเมื่อล้างด้วยสารละลายเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetraethylammonium hydroxide, TMAH) จะทำให้ชั้นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์แยกออกจากกันได้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (b) แสดงไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตร (c) ไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตรเมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (d, e, f และ g) แสดงภาพไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เสร็จสิ้นกระบวนการแยกชั้น [34]

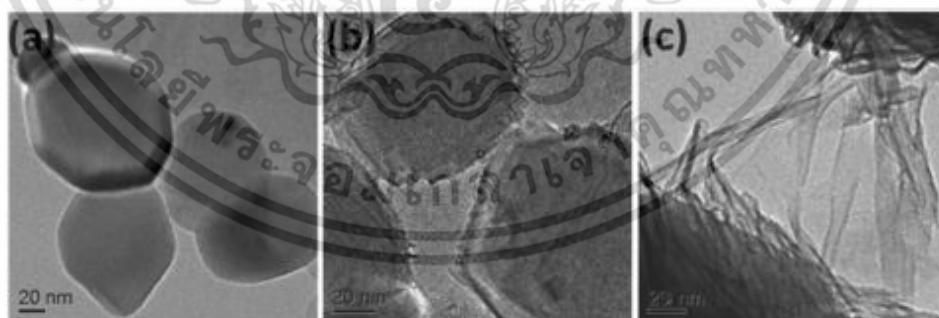
Mei Leng และคณะ [6] ศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีการแยกชั้นผลึกร่วมกับสารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetrabutylammonium hydroxide, TBAOH) ผู้วิจัยได้สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสแก่ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 13 ชั่วโมง ขั้นตอนการแยกชั้นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 2.14



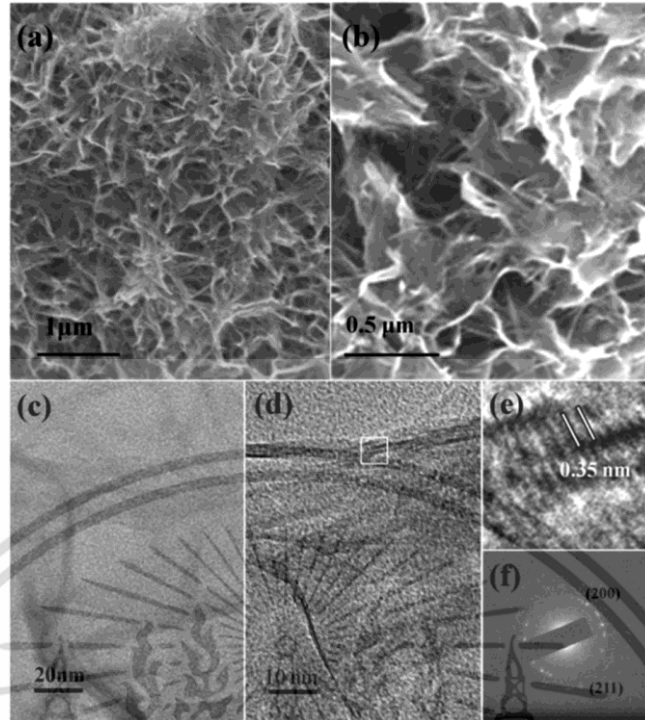
รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีการแยกชั้นผลึกร่วมกับสารลดแรงตึงผิว TBAOH [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดปฏิกิริยาการแยกชั้นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดจากการที่สารละลายต่าง โซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดการแตกตัวได้เป็นโซเดียมแคทไอออน (Na^+) และไฮดรอกไซด์แอนไอออน (OH^-) ซึ่งทั้งสองผลิตภัณฑ์นี้จะทำให้เกิดการแยกชั้นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากโซเดียมแคทไอออนจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับประจุบวกในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ti^{4+}) จากนั้นพลังงานจากปฏิกิริยาจะสามารถทำให้ชั้นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์แยกออกจากกัน การแยกของชั้นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.15 เมื่อเกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นแล้วจะมีความไม่เสถียรเนื่องจากในระนาบโครงสร้างแบบแผ่นจะมีผลของประจุบวกของไทเทเนียมและประจุลบของพันธะไทเทเนียม-ออกซิเจน (Ti-O) ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นจะทำการเพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างโดยการลดพลังงานบนพื้นผิวด้วยการม้วนกลับเข้ามาทำพันธะกันของประจุทั้งสองชนิดได้เป็นโครงสร้างแบบท่อ (nanotube) ซึ่งการเติมสารลดแรงตึงผิว TBAOH ลงไปในระหว่างการทำปฏิกิริยาจะทำให้สารลดแรงตึงผิวแตกตัวได้เป็นเตตระบิวทิลแอมโมเนียมแคทไอออน (TBA^+ , $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+$) และไฮดรอกไซด์แอนไอออน (OH^-) ซึ่งจะไปจับกับประจุบวกของไทเทเนียมแคทไอออน (Ti^{4+}) และประจุลบของพันธะ Ti-O ซึ่งผลการทดลองพบว่าการเติมสารลดแรงตึงผิว TBAOH จะช่วยให้ได้ผลิตภัณฑ์จากการเตรียมโดยวิธีการแยกชั้นผลึกเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร ลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่ได้จากวิธีการแยกชั้นผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.16 และผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว TBAOH ในปริมาณที่แตกต่างกันพบว่า การเติมสารลดแรงตึงผิว TBAOH ปริมาณ 4 กรัมต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ 150 มิลลิกรัม จะทำให้ได้สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรมากกว่าโครงสร้างที่เป็นแบบท่อและอนุภาคขนาดนาโนเมตร



รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนแปลงลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแยกชั้นผลึก (a) ก่อนทำปฏิกิริยา (b) เมื่อการทำปฏิกิริยาผ่านไป 4 ชั่วโมง และ (c) เมื่อการทำปฏิกิริยาผ่านไป 10 ชั่วโมง [6]

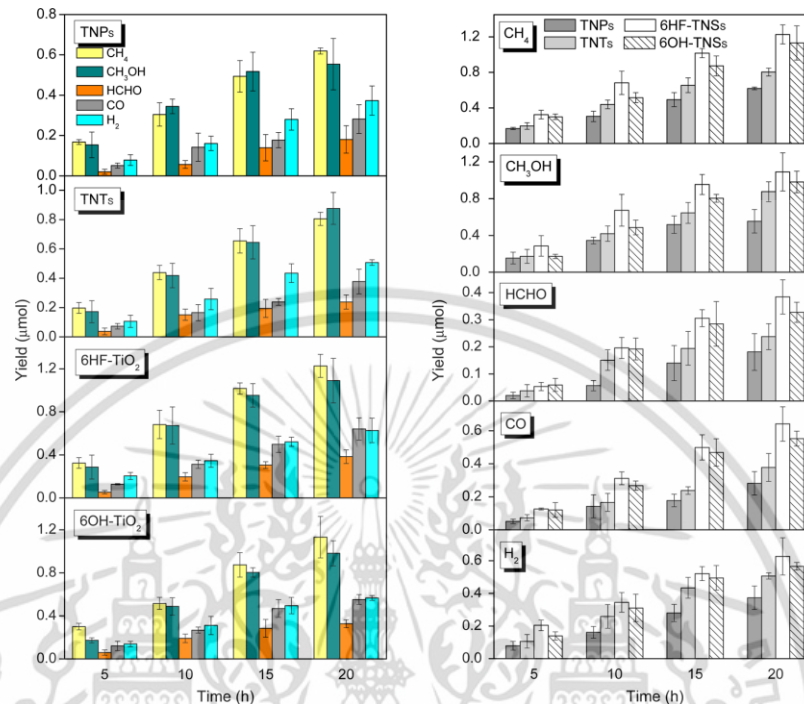


รูปที่ 2.16 (a และ b) ภาพจากกล้อง SEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่น (c-d) ภาพจากกล้อง TEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่น (e) ระยะห่างระหว่างชั้นผลึกที่วัดโดยเทคนิค TEM และ (f) รูปแบบการเลี้ยวเบนของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่น [6]

Zhiqiao He และคณะ [35] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง โดยในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุตัวเร่งไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร (titanium dioxide nanosheet, TNS) ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส คือ สารละลายเตตระบิวทิลไททาเนต (tetrabutyl titanate, $Ti(OC_4H_9)_4$) ทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวกลางภายใต้สารละลายที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งจะทำให้การเปรียบเทียบผลของการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลระหว่างการใช้สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ จากนั้นจึงได้นำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร ที่มีระนาบเป็น $\{001\}$ ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลางเป็นสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ($6HF-TNS_s$) และสารละลายตัวกลางเป็นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($6OH-TNS_s$) ไปทดสอบการผลิตเชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะอื่น ๆ คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตร (TNPs) และไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตร (TNTs) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรทั้งสองชนิด

สามารถผลิตเชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของสำนักพิมพ์เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่โดยเว็บไซต์นี้ การตีพิมพ์ไม่ผ่านการแก้ไขใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

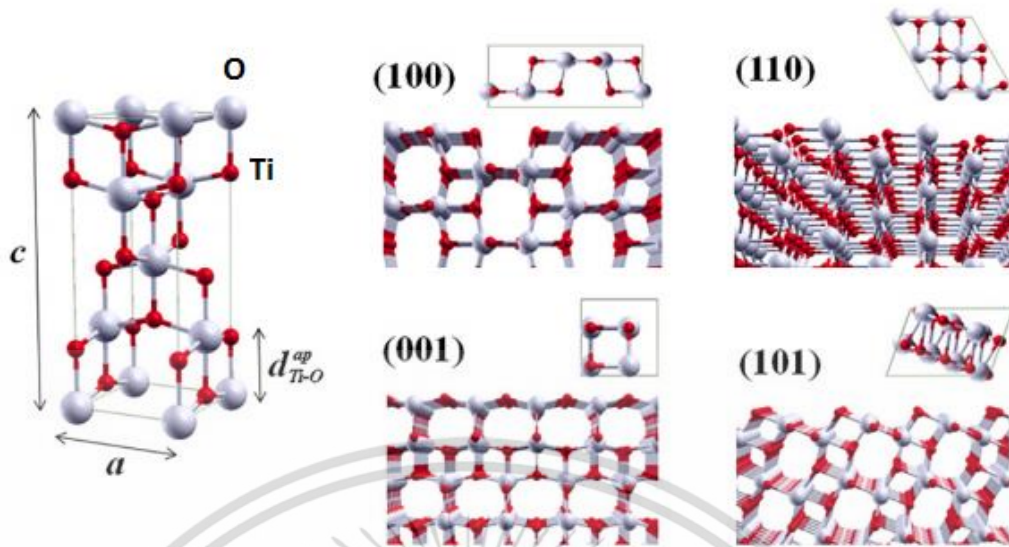
ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปร่างอนุภาคขนาดนาโนเมตร โดยอัตราการผลิตเชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 2.17



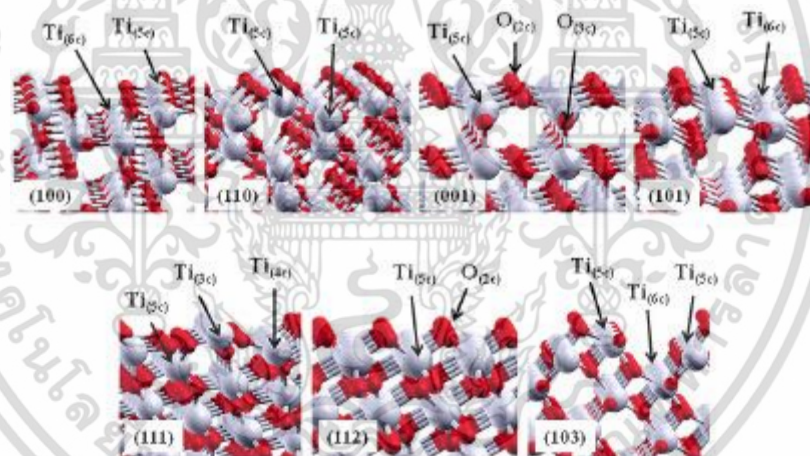
รูปที่ 2.17 ปริมาณของเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตร แบบท่อขนาดนาโนเมตรและแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง [35]

การที่พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรสามารถผลิตเชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะสัณฐานอื่น เป็นผลเนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรมีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาได้มาก และอีกประการหนึ่งที่สำคัญ คือ การแตกตัวในระนาบ {001} ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร งานวิจัยของ Anderson R. และคณะ [36] การแตกตัวของระนาบผลึกไทเทเนียม-ไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทสในทิศทางระนาบ {001} จะทำให้พื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรเกิดอะตอมของไทเทเนียมและออกซิเจนหลังการแยกชั้นผลึก ซึ่งอะตอมของไทเทเนียมบนพื้นผิวจะมีพันธะแบบ 5c-Ti และอะตอมออกซิเจนจะมีพันธะแบบ 2c-O และ 3c-O ทั้งหมด ซึ่งจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจาก 5c-Ti ไทเทเนียมอะตอม (Ti^{2+}) จะมีความเสถียรต่ำเนื่องจากการจับพันธะเพียง 5 พันธะทำให้มีอิเล็กตรอนเหลือทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่ายยิ่งขึ้นและยังมีพื้นที่ว่างสำหรับอิเล็กตรอนที่จะเข้ามาทำพันธะด้วย ระนาบผลึกต่าง ๆ ของไทเทเนียม-ไดออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 2.18 และ 2.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



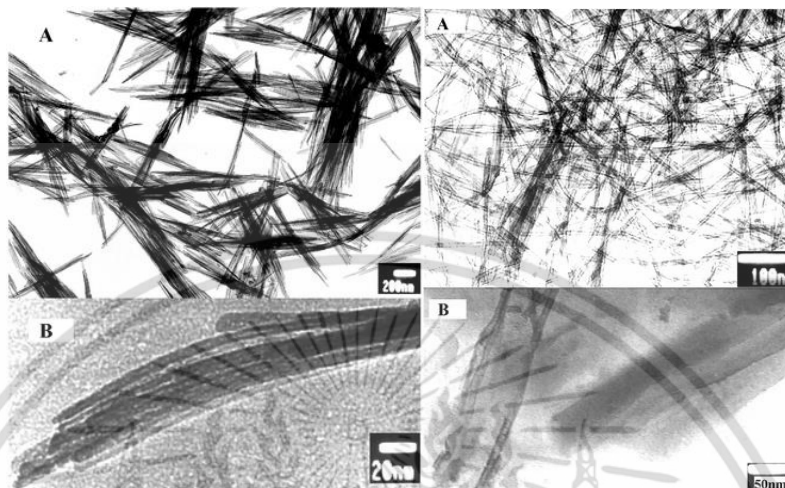
รูปที่ 2.18 โครงสร้างผลึกเมื่อมีการตัดผ่านระนาบต่าง ๆ ของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส [36]



รูปที่ 2.19 ชนิดของอะตอมไทเทเนียมและอะตอมออกซิเจนเมื่อมีการแตกออกของชั้นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทสในระนาบต่าง ๆ [36]

Yingchun Zhu และคณะ [37] ใช้วิธีโซโนเคมีในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตร โดยเริ่มจากไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตรมาทำการละลายในสารละลายเบสแก่ของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลการทดลองพบว่ากำลังของการให้คลื่นเหนือเสียงมีผลต่อลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเกตได้ โดยเมื่อทำการโซโนเคมีที่กำลัง 560 วัตต์ เป็นเวลา 80 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้เป็นแบบลักษณะขนแมว (whiskers) และเมื่อทำโซโนเคมีที่กำลัง 280 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที สามารถสังเคราะห์ไทเทเนียม-เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดออกไซด์ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาแบบท่อขนาดนาโนเมตรได้ หลังจากนั้นนำไทเทเนียมไดออกไซด์แบบขนแมวและแบบท่อที่สังเคราะห์ได้มาผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดไอออนส่วนเกินบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาแบบขนแมวจากเทคนิค TEM (a-ซ้าย) ภาพไททาเนต (b-ซ้าย) ภาพไทเทเนียมไดออกไซด์แบบขนแมวก่อนผ่านกรรมวิธีทางความร้อน (a-ขวา) ภาพไททาเนตหลังผ่านกรรมวิธีทางความร้อน และ (b-ขวา) ภาพไทเทเนียมไดออกไซด์แบบขนแมวหลังผ่านกรรมวิธีทางความร้อน [37]

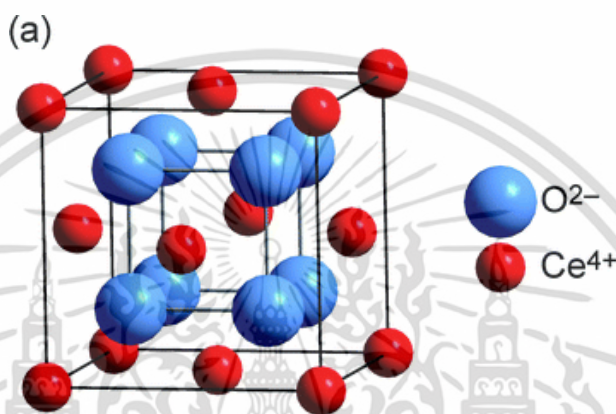
2.3 การเติมสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

นอกจากการใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเพื่อปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงแล้ว ยังสามารถทำการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการผสมโลหะออกไซด์ชนิดอื่นลงบนวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเจือสารเติมแต่งนั้นเพื่อมุ่งหวังในการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น การลดการใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางแสง การลดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล เป็นต้น โดยสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่งานวิจัยนี้ให้ความสนใจ คือ ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

2.3.1 ซีเรียมออกไซด์ (Cerium oxide, CeO_2)

ซีเรียมออกไซด์ เป็นวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำและมีสมบัติที่ทนความร้อนสูง เนื่องจากซีเรียมออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ (fluorite, AO_2 เมื่อ A คือ ซีเรียม และ O คือ ออกซิเจน) ดังแสดงในรูปที่ 2.21 จากลักษณะโครงสร้างทำให้พบอะตอมของออกซิเจนในทุกๆ หนวบเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวางนวัสดุหรือบการใช้งานเพื่อการศึกษเท้านน เมื่อนุญาติเท้านาเปเชบระยเชขนทานการคาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

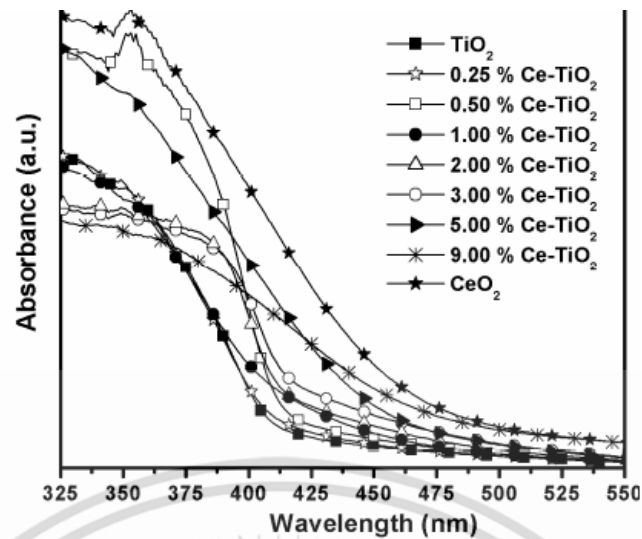
ของผลึก โดยออกซิเจนในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์สามารถถ่ายเทไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย (high oxygen ion conductivity) เนื่องจากซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์ให้มีเลขออกซิเดชัน +3 จึงทำให้ซีเรียมออกไซด์มีจำนวนอิเล็กตรอนลดลง เมื่ออะตอมของออกซิเจนหลุดออกไปทำให้เกิดเป็นช่องว่างในระนาบผลึกหมุนเวียนในตำแหน่งต่าง ๆ ได้ จากสมบัติเฉพาะดังกล่าวทำให้ซีเรียมออกไซด์สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น การใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)



รูปที่ 2.21 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ [38]

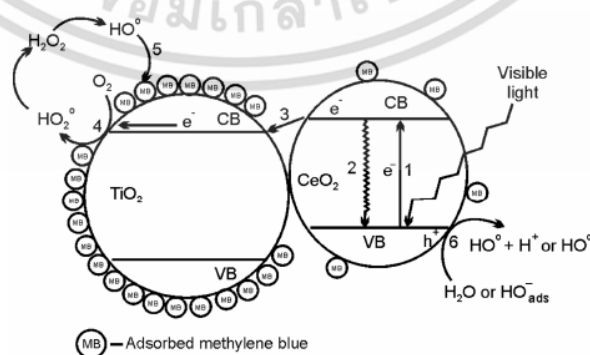
ปัจจุบันซีเรียมออกไซด์ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 2.8-3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้สามารถใช้พลังงานในช่วงแสงที่มองเห็นในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงโดยไม่มี การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของโครงสร้าง จึงนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่อาศัยพลังงานต่ำในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงและใช้เป็นวัสดุผสมร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ดังเช่นในงานวิจัยของ Magesh และคณะ [7] ที่ได้ศึกษาพฤติกรรมความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับใช้เป็นวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue) พบว่าเมื่อมีการเติมซีเรียมออกไซด์ ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำให้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีช่วงการดูดซับแสงที่ขยับเข้าใกล้แสงที่มองเห็นมากขึ้น การดูดซับแสงของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์เมื่อเจือซีเรียมออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 2.22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 ช่วงการดูดซับแสงของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ [7]

ผลการศึกษาพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีอัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมากที่สุด เนื่องมาจากซีเรียมออกไซด์จะมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) ที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เมื่อวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานแสงจะเกิดการกระตุ้นในส่วนของซีเรียมออกไซด์ จากนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำของซีเรียมจะถ่ายโอนไปสู่แถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้จะช่วยลดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้ระยะเวลาที่อิเล็กตรอนจะอยู่ในแถบตัวนำมีระยะเวลาที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันจึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แผนภาพการกระตุ้นด้วยแสงของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.23



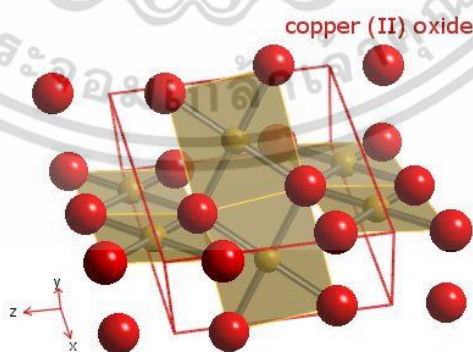
รูปที่ 2.23 การเกิดการกระตุ้นด้วยแสงแบบขึ้นบันไดของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์ [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Hui Zhao และคณะ [39] ที่ได้ศึกษาการนำซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์ ($\text{CeO}_2\text{-CuO}$) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ภายใต้พลังงานแสงอาทิตย์ พบว่าการใช้วัสดุซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์หลักที่สังเคราะห์ได้เป็นเมทานอล (methanol, CH_3OH) และสามารถใช้งานภายใต้แหล่งพลังงานแสงอาทิตย์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ซึ่งเป็นผลมาจากค่าพลังงานระหว่างชั้นพันธะของซีเรียมออกไซด์ที่มีค่าน้อยกว่าไทเทเนียมได-ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ทำให้ใช้พลังงานในการกระตุ้นที่น้อยกว่า

2.2.3 คอปเปอร์ออกไซด์ (Copper oxide, CuO)

โลหะทองแดง (copper) คือ ธาตุในหมู่โลหะทรานซิชันที่มีเลขอะตอม 29 g/mol โดยโลหะทองแดงสามารถถูกรีดิวซ์ทำให้มีเลขออกซิเดชันได้สองค่า คือ +1 และ +2 จัดเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่น่าไปใช้งานได้หลากหลายจากการมีสมบัติเด่น คือ เป็นวัสดุตัวนำ มีความแข็งแรง ต้านทานการกัดกร่อน มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูงและสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะบางชนิดเกิดเป็นสารประกอบได้ [42] โดยสารประกอบออกไซด์ของโลหะทองแดงที่พบมากในปัจจุบันได้แก่ คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ (copper(II) oxide) เป็นสารประกอบออกไซด์หนึ่งของโลหะทองแดงที่ถูกการออกซิไดซ์ทำให้มีเลขออกซิเดชัน +2 และมีสูตรโมเลกุล คือ CuO ซึ่งลักษณะทั่วไปของคอปเปอร์(II) ออกไซด์คือ เป็นผงสีดำ เป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิด p-type ที่มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.2 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ด้านทั้งสามด้านยาวไม่เท่ากัน (monoclinic crystal system) ดังแสดงในรูปที่ 2.24 โดยคอปเปอร์(II) ออกไซด์ มีการประยุกต์ใช้งานที่นิยมในปัจจุบัน เช่น การใช้ทำโลหะผสม กลุ่มงานให้สี การใช้งานด้านการเก็บประจุและงานตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.24 แสดงโครงสร้างของคอปเปอร์(II) ออกไซด์ [40]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Kajari Das และคณะ [41] ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซิงค์ออกไซด์ที่มีการเติมโลหะทองแดงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชัน โดยหลังจากการทดสอบพบว่าโครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบแกนและเปลือก (core shell) ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) มาเรียงต่อกันจนมีโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นแบบพีระมิดขนาดนาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบระหว่างวัสดุที่มีการเจือโลหะทองแดงลงในโครงสร้างกับวัสดุที่ไม่มีการเจือโลหะทองแดง พบว่าวัสดุที่มีการเจือโลหะทองแดงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ถึงร้อยละ 10 เนื่องจากโลหะทองแดงเป็นธาตุที่มีอิเล็กตรอนในปริมาณมาก จึงสามารถส่งต่ออิเล็กตรอนของโลหะทองแดงไปยังแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ทำให้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีปริมาณอิเล็กตรอนในแถบตัวนำเพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามมาด้วย

Slamet และคณะ [8] ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยวิธีการเคลือบฝังคอปเปอร์ออกไซด์ลงในโครงสร้าง ผู้วิจัยใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรท (copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) เป็นสารตั้งต้นของคอปเปอร์ออกไซด์ และเติมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปทำการปั่นกวน เมื่อทำการตรวจสอบเอกลักษณ์วัสดุพบว่าส่วนที่เป็นวัสดุคอปเปอร์ออกไซด์อยู่บริเวณพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดผลึกประมาณ 23 นาโนเมตร โดยอัตราส่วนที่ดีที่สุดของการสังเคราะห์พบว่าการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ ($3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$) เป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุด โดยสามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากที่สุดที่ ร้อยละ 19.23 และการเจือคอปเปอร์(II) ออกไซด์จะมีอัตราของการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่าการใช้คอปเปอร์(I) ออกไซด์ เมื่อนำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้งานตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงจะแสดงถึงความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์หลัก

Jingfang Sun และคณะ [42] ได้ศึกษาการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์ ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกที่ใช้วัสดุซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับและใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเคลือบฝังคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนวัสดุซีเรียมออกไซด์ โดยมีการให้อุณหภูมิระหว่างการเคลือบฝังที่ 100 องศาเซลเซียสแล้วจึงนำไปอบแห้งเพื่อระเหยเอาสารละลายส่วนเกินออก เมื่อทำการตรวจสอบเอกลักษณ์วัสดุพบว่าการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกจะทำให้การกระจายตัวที่ดีของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียม-ออกไซด์ โดยอัตราส่วนของการเคลือบฝังคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ดีที่สุดเมื่อนำไปใช้ในเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คือ การเจือคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์

จตุรงค์ สวัสดิ์ และคณะ [43] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง โดยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ดูแลเห็นเป็นประโยชน์จึงนำเอกสารนี้มาฝากไว้ที่ห้องสมุดแห่งนี้ หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูง และต้องอภัยถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ร้อยละโดยน้ำหนักต่าง ๆ ด้วยวิธีการบดผสมด้วยลูกบอล (ball milling) พบว่าเมื่อทำการตรวจสอบเอกลักษณ์วัสดุพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์จะทำให้มีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้น คือ ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลลดลง และนำไปทดสอบการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักและคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงสุด และมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงประเภทเอทานอลได้สูงสุดที่ $182.84 \mu\text{mol/g}_{\text{catalyst}}$ เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 6 ชั่วโมง

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการเลือกปริมาณของการเติมซีเรียมออกไซด์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ปริมาณการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักและเติมซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักร่วมกับคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักสำหรับการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

2.4 วิธีการปรับปรุงพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

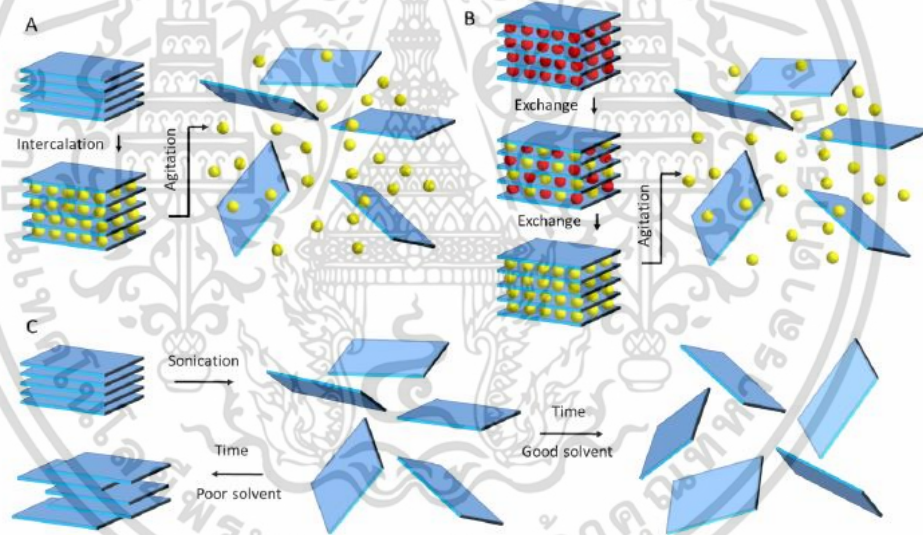
จากการศึกษารายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงพื้นผิววัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร การปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคโซโนเคมี (sonochemical technique) รวมกับวิธีเปิดชั้นผลึก (exfoliation) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและใช้เวลาน้อยในการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคและโครงสร้างจุลภาควัสดุ และส่วนการเตรียมวัสดุผสมจะทำการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรนั้นจะทำโดยวิธีการปั่นกวน (stirring) เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายต่อการเตรียมและทำให้ได้วัสดุผสมที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของแต่ละวัสดุภาค

2.4.1 เทคนิคการแยกชั้นผลึก (Exfoliation)

การแยกชั้นผลึกของวัสดุถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุให้มีลักษณะแบบแผ่น (sheet) เพื่อให้ได้สมบัติที่เพิ่มขึ้นจากการมีลักษณะสัณฐานแบบแผ่น เช่น การเพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวและการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า โดยเทคนิคที่มีการศึกษาและนำมาใช้งานในปัจจุบัน คือ การแยกชั้นผลึกโดยของเหลว (liquid exfoliation) ซึ่งการแยกชั้นผลึกด้วยของเหลวเป็นที่นิยมเนื่องจากมีขั้นตอนใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

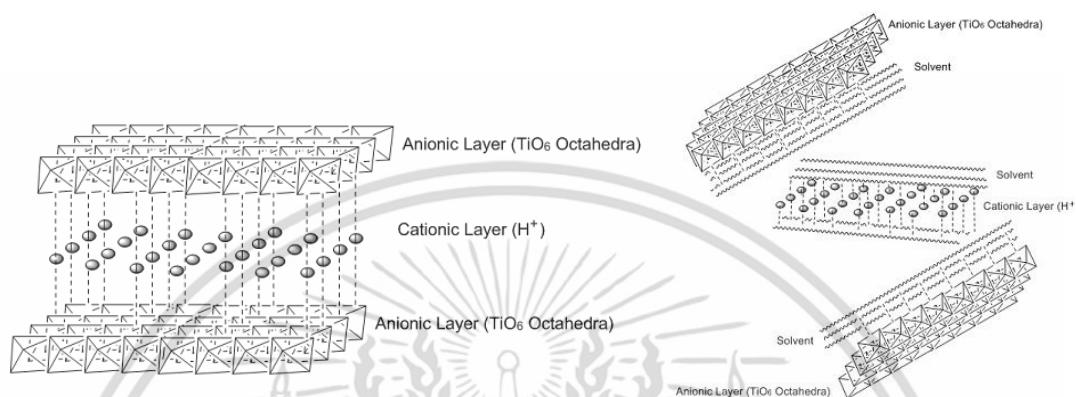
การทำที่ไม่ยุ่งยากและไม่มีอันตราย โดยการแยกชั้นผลึกด้วยของเหลวสามารถเกิดได้หลายแบบ เช่น การแทรกตัวในชั้นผลึกของไอออน การแลกเปลี่ยนไอออนในชั้นผลึกด้วยสารละลาย การแยกชั้นผลึกด้วยวิธีโซโนเคมี [44] ซึ่งการแยกชั้นผลึกด้วยของเหลวแบบการแลกเปลี่ยนไอออนถูกนำมาใช้งานมากขึ้นในกลุ่มผลึกของสารประกอบอนินทรีย์ เช่น การแยกชั้นผลึกของโลหะออกไซด์ การแยกชั้นผลึกของดิน และการแยกชั้นผลึกของไททาเนต เป็นต้น การแยกชั้นผลึกด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนจะประกอบไปด้วยขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอน คือ การรวมกันของประจุบวกภายในชั้นผลึก (interlayer cations) กับตัวทำละลาย ซึ่งในขั้นตอนนี้สารละลายที่สามารถแตกตัวให้ไอออนบวกและไอออนลบจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนภายในชั้นผลึก เมื่อผลึกเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจะทำให้โครงสร้างผลึกมีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปจากการเปลี่ยนแปลงของประจุภายใน เช่น ความแข็งแรงของพันธะในชั้นผลึกลดลง ความกว้างระหว่างชั้นผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น จากนั้นจะอาศัยแรงเชิงกลหรือแรงชนิดอื่นที่มีพลังงานมากพอในการทำให้ชั้นผลึกแยกออกจากกัน กระบวนการเปิดชั้นผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ขั้นตอนการแยกชั้นผลึกด้วยของเหลว (a) การแยกชั้นผลึกที่เกิดจากการแทรกตัวของไอออนภายในโครงสร้างผลึก (b) การแยกชั้นผลึกที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนของสารละลายและไอออนภายในชั้นผลึก และ (c) การแยกชั้นผลึกด้วยวิธีโซโนเคมี [44]

การแยกชั้นผลึกด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนของวัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์ เช่น ไทเทเนียม (Ti) แมงกานีส (Mn) และทังสเตน (W) ที่มีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้า (octahedral) ทำให้สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะอัลคาไลน์ (alkali metal cation) ที่อยู่ในรูปของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

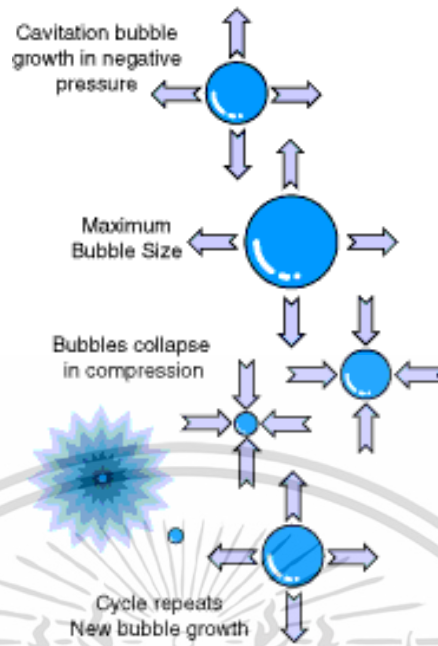
สารละลายและใช้สารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างใหญ่ เช่น เตตระบิวทิลแอมโมเนียมแคทไอออน (tetrabutylammonium cation, TBA⁺) เพื่อเข้ามาแทนที่ตำแหน่งของโปรตรอน จากโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ของสารอินทรีย์ยังสามารถช่วยให้ชั้นผลึกแยกออกจากกันได้มากขึ้น การแยกชั้นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนดังแสดงในรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 โครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการแยกชั้นผลึก [45]

2.4.2 เทคนิคโซโนเคมี (Sonochemical technique)

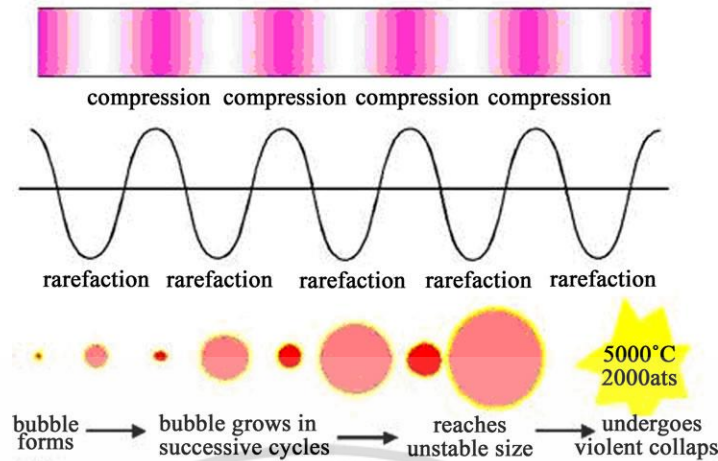
เทคนิคโซโนเคมีเป็นการผ่านคลื่นเหนือเสียง (ultrasonic wave) ที่มีความถี่ในช่วง 20 กิโลเฮิร์ตซ์ (kHz) ถึง 2 เมกะเฮิร์ตซ์ (MHz) ผ่านลงในสารละลายเพื่อให้เกิดเป็นส่วนแทรกสอดแบบเสริม (antinode) และแบบหักล้าง (node) ของคลื่นเสียงขึ้นในของเหลว ส่วนที่มีการแทรกสอดแบบเสริมของคลื่นเสียงจะทำให้เกิดการแตกตัวออกเป็นฟองอากาศขนาดเล็กของอากาศหรือไอของสารละลายที่ทำการผ่านคลื่นเหนือเสียงลงไป ฟองอากาศเหล่านี้จะขยายตัวเพิ่มขนาดของฟองอากาศจนถึงขีดสุด (ขนาดของฟองอากาศจะขึ้นกับสมบัติของสารละลายที่ใช้ เช่น ความหนืด ความดันไอ) เมื่อความดันของสารละลายลดลงอย่างฉับพลันจะทำให้ฟองอากาศที่มีขนาดใหญ่ขึ้นลดขนาดลงอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิด ส่งคลื่นกระแทกที่มีความดันสูงและพลังงานสูงออกมาสู่ระบบ ดังแสดงในภาพที่ 2.27 และ 2.28 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า การระเบิดเย็นหรืออาคูสติค คาวิเทชัน (acoustic cavitation)



รูปที่ 2.27 ขั้นตอนการระเปิดเย็นของฟองอากาศในกระบวนการโซโนเคมี [46]

จากการแตกของฟองอากาศในสารละลายอย่างต่อเนื่องและเกิดฟองอากาศใหม่อยู่ตลอดเวลาในระยะเวลาของการให้คลื่นเหนือเสียง การระเบิดของฟองอากาศในสารละลายจะทำให้มีพลังงานความร้อนเกิดขึ้น โดยอุณหภูมิของบริเวณที่เกิดคาวิเทชันจะสูงถึง 5000 องศาเซลวิน และมีความดันสูงกว่าสภาวะปกติประมาณ 600 เท่า แต่อุณหภูมิของสารละลายจะไม่สูงเท่าอุณหภูมิของบริเวณที่เกิดคาวิเทชันเนื่องจากการเกิดคาวิเทชันมีระยะเวลาที่สั้นมากในช่วงไมโครวินาที (μm) ของเหลวที่อยู่รอบบริเวณที่เกิดคาวิเทชันจะคายความร้อนอย่างรวดเร็วทำให้อุณหภูมิของสารละลายไม่สูงมากนัก จากปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้จะทำให้ระบบได้รับพลังงานจากพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นสำหรับใช้ในการเกิดปฏิกิริยาหรือเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้น ในส่วนของการเกิดของฟองอากาศจะช่วยทำให้สารที่กระจายตัวภายในสารละลาย มีการกระจายตัวอย่างทั่วถึงหรือมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous solution) ทั้งระบบ ส่งผลให้ลักษณะสีฐานของวัสดุที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคโซโนเคมีมีลักษณะที่เหมือนกัน ทำให้เมื่อใช้เทคนิคโซโนเคมีในการสังเคราะห์วัสดุจะใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่น้อยและได้ร้อยละของผลผลิตในปริมาณที่มาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.28 จังหวะการขยายตัวของฟองอากาศเมื่อเทียบกับการให้คลื่นเหนือเสียง [46]

ในส่วนของเครื่องมือที่ใช้ทำโซโนเคมีประกอบไปด้วยส่วนของเครื่องผลิตกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการจ่ายกำลังไฟไปสู่ส่วนที่ผลิตคลื่นเสียงซึ่งทำมาจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ที่มีหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นคลื่นเหนือเสียง จากนั้นคลื่นเหนือเสียงจะถูกส่งไปตามท่อที่เรียกว่าโพรบ (probe) ออกมาบริเวณด้านล่างสุดของโพรบเข้าสู่สารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 2.29 ในการทำโซโนเคมีจะต้องคำนึงถึงค่าพลังงานของคลื่นเหนือเสียง (power) และค่าความเข้ม (intensity) ที่ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อการผลิตฟองอากาศ โดยค่ากำลังของการให้คลื่นเหนือเสียง (acoustic power, P (watt)) สามารถคำนวณได้โดยอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานความร้อน (calories method) ที่เกิดขึ้นในระบบเมื่อระยะเวลาของการทำโซโนเคมีเพิ่มขึ้น โดยสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.13

$$P = [m \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)]/t \quad (2.13)$$

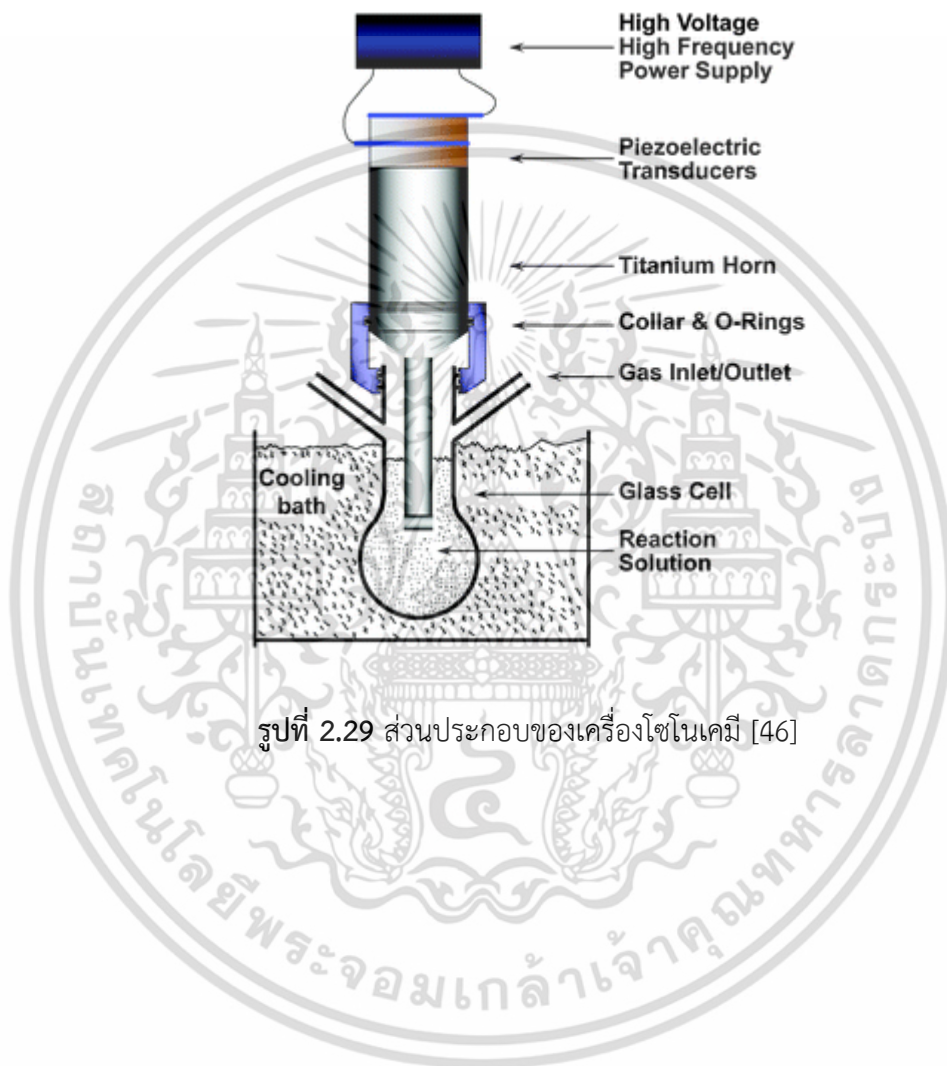
เมื่อ	m	คือ	มวลของสารละลาย (g)
	C_p	คือ	ค่าความจุความร้อนจำเพาะของตัวกลาง (J/gK)
	t	คือ	เวลาที่ใช้ทำโซโนเคมี (s)
	T_i	คือ	อุณหภูมิ ณ จุดเริ่มต้นก่อนทำโซโนเคมี (K)
	T_f	คือ	อุณหภูมิ ณ จุดสุดท้ายของการทำโซโนเคมี (K)

ค่าความเข้มของคลื่นเหนือเสียง คือ ปริมาณของคลื่นเสียงที่ผ่านลงไปในพื้นที่หนึ่ง สำหรับค่าความเข้มของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ในการทำโซโนเคมี สามารถคำนวณได้จากค่ากำลังของการให้คลื่นเหนือเสียงต่อหน่วยพื้นที่ ดังแสดงในสมการที่ 2.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$I = P / A \quad (2.14)$$

เมื่อ	I	คือ	ค่าความเข้มของคลื่นเหนือเสียง (watt/cm ²)
	P	คือ	กำลังของคลื่นเหนือเสียง (watt)
	A	คือ	พื้นที่ที่รับคลื่นเหนือเสียง (cm ²)



รูปที่ 2.29 ส่วนประกอบของเครื่องโซโนเคมี [46]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยาทางแสง โดยการใช้วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบไปด้วยขั้นตอนดังนี้ คือ การปรับปรุงพื้นผิววัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร การปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ และทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการสลายสีย้อมและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- | | | | |
|--------|--|--------|------------------------|
| 3.1.1 | ปีกเกอร์ | 3.1.8 | ขวดสามคอสำหรับโซโนเคมี |
| 3.1.2 | กระบอกตวงสาร | 3.1.9 | หลอดเซนตริฟิวจ์ |
| 3.1.3 | ขวดปรับปริมาตรสาร | 3.1.10 | กระดาษลิตมัส |
| 3.1.4 | ปิเปต | 3.1.11 | กระจกนาฬิกา |
| 3.1.5 | ช้อนตักสารอลูมิเนียม | 3.1.12 | เครื่องชั่งตวงมวล |
| 3.1.6 | ช้อนตักสารพลาสติก | 3.1.13 | ตุ้บ |
| 3.1.7 | แผ่นอลูมิเนียมฟลอยด์ | 3.1.14 | ชุดควบคุมการไหลของแก๊ส |
| 3.1.15 | ตู้ให้แสงพร้อมหลอดยูวีซี (ultraviolet-C lamp, UVC) บริษัท TOKIVA ความยาวคลื่น 247 นาโนเมตร และหลอดแสงที่ตามองเห็นยี่ห้อ lampton ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร | | |
| 3.1.16 | เครื่องโซโนเคมี (sonicator) รุ่น SONICs บริษัท VIBRACELL | | |
| 3.1.17 | เครื่องปั่นเหวี่ยงตกตะกอน (centrifuge) รุ่น EBA 20 บริษัท HETTICH | | |
| 3.1.18 | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) รุ่น TECNAI 20 TWIN บริษัท FEI และรุ่น JEM-400 บริษัท JEOL | | |
| 3.1.19 | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น EVO® HD บริษัท Carl Zeiss และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) รุ่น X-MAX 20 บริษัท OXFORD Instrument | | |
| 3.1.20 | เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น XRD-6100 บริษัท SHIMADZU | | |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.1.21 เครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (raman spectrophotometer) รุ่น DXR บริษัท THERMO SCIENTIFIC
- 3.1.22 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) รุ่น IR Tracer-100 บริษัท SHIMADZU
- 3.1.23 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและรูพรุนโดยวิธีของ Brunauer Emmett Teller (BET) รุ่น autosorb 1 บริษัท AUTOSORB
- 3.1.24 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น EVOLUTION 201 บริษัท THERMO SCIENTIFIC
- 3.1.25 เครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) รุ่น FP 6300 บริษัท JASCO
- 3.1.26 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph, GC) รุ่น CP-3800 บริษัท VARIAN คอลัมน์ DB-WAX

3.2 สารเคมี

- 3.2.1 ผงไทเทเนียม(IV) ออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส (anatase TiO_2) บริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Sigma Aldrich
- 3.2.2 แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรท $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ บริสุทธิ์ 99% บริษัท Acros Organics
- 3.2.3 คอปเปอร์(II) ออกไซด์ (CuO) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Sigma Aldrich
- 3.2.4 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริสุทธิ์ 98% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.5 เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$, TBAOH 40 wt% in H_2O) บริสุทธิ์ 99% ความหนาแน่น 0.99 g/ml บริษัท Sigma Aldrich
- 3.2.6 กรดไนตริก (HNO_3) บริสุทธิ์ 65% บริษัท Merck
- 3.2.7 น้ำกลั่น (Distilled water, DI)
- 3.2.8 เมทิลีนบลู ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ 95% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.9 เมทานอล (CH_3OH) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.10 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.11 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Praxair
- 3.2.12 น้ำปราศจากไอออน (deionized water, DI)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมและทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง โดยเริ่มจากการปรับปรุงพื้นผิวนูภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอนุนาทศโดยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึก ทำให้ชั้นผลึกของผงไทเทเนียม-ไดออกไซด์แยกออกภายใต้สภาวะต่างของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีประจุบวก คือ โซเดียมไอออน (Na^+) ไปแทรกตัวอยู่ในชั้นผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ชั้นผลึกแยกออกจากกันได้ เมื่อได้รับพลังงานจากคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง และได้ใช้สารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAOH) ที่มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นตัวป้องกันไม่ให้ชั้นผลึกที่มีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรกลับไปรวมตัวกันเป็นโครงสร้างแบบท่อขนาดนาโนเมตร จากนั้นจึงทำการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยการปั่นกวนซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวในตุ๊กกลางเอทานอล จากนั้นนำวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในสลายสีย้อมและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงต่อไป

3.3.1 ขั้นตอนการปรับปรุงพื้นผิวนูภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึก

- 1) ชั่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (anatase TiO_2) จำนวน 100 มิลลิกรัม ลงในขวดสามคอสำหรับทำปฏิกิริยาโซโนเคมี
- 2) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอ และแช่ทิ้งไว้ 10 นาที
- 3) ทำการโซโนเคมีด้วยกำลังไฟฟ้า 750 วัตต์ ที่จังหวะของการให้สัญญาณต่อจังหวะหยุดให้สัญญาณ 2:1 วินาที เป็นเวลา 60 นาที
- 4) เมื่อเวลาของการโซโนเคมีผ่านไป 10 นาที จึงเติมสารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAOH) ปริมาตร 0.6 กรัม ลงในขวดสามคอ แล้วทำการโซโนเคมีต่อจนครบ 60 นาที
- 5) นำสารแขวนลอยที่ได้จากการโซโนเคมีมาทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนที่ความเร็วของการปั่นเหวี่ยง 5,500 รอบต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 6) เก็บตะกอนที่ได้จากการปั่นเหวี่ยงและทำการล้างตะกอนด้วยสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์จำนวน 3 รอบ
- 7) ทำขั้นตอนที่ 5-6 ซ้ำ ด้วยน้ำปราศจากไอออน จนสารละลายที่ได้จากการแยกตะกอนมีค่า pH เท่ากับ 7
- 8) นำตะกอนที่ได้อบแห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 9) นำตะกอนมาบดให้ละเอียดจะได้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร

แผนผังแสดงการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโน-เมตร ด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึก

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสภาวะในการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ที่ส่งผลต่อสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยจะทำการศึกษาผลของสภาวะที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ การเติมและไม่เติมสารลดแรงดึงผิว (TBAOH) ในขณะการทำโซโนเคมี ซึ่งอัตราส่วนของการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร ดังแสดงตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะในการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เป็นลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก

ตัวอย่าง	ปริมาณ TiO_2 (mg)	ปริมาณ TBAOH (g)	ปริมาณ NaOH (ml)	เวลาโซโนเคมี (min)
TiO_2	100	-	-	-
Modified TiO_2	100	-	30	60
Modified TiO_2 /TBAOH	100	0.6	30	60

3.3.2 การสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

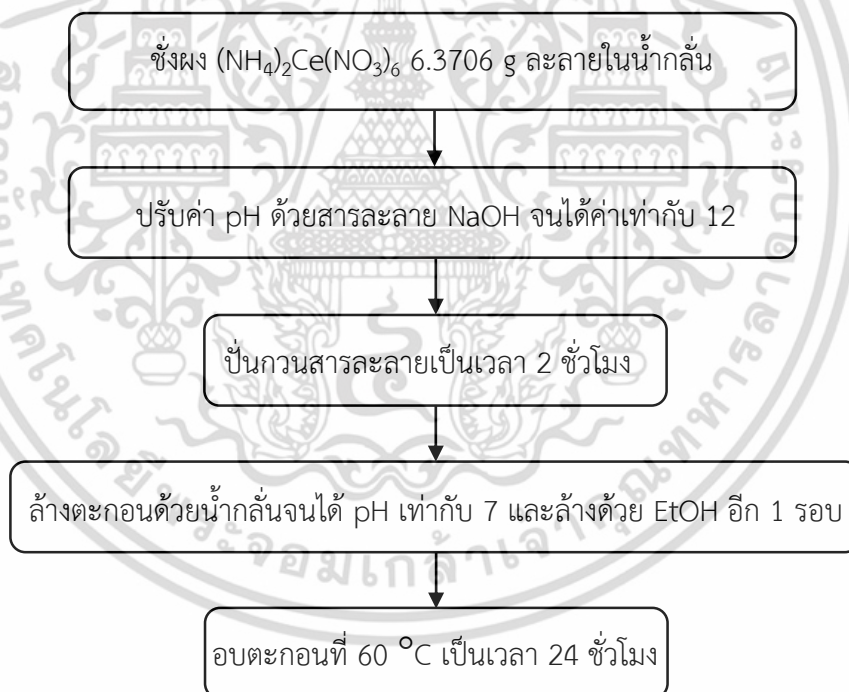
งานวิจัยนี้จะศึกษาผลของการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร โดยการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงในวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร โดยจะนำวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.3.1 มาเตรียมป็นวัสดุผสมด้วยการปั่นกวนร่วมกับซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในสารละลายตัวกลางเอทานอล เพื่อให้เกิดเป็นซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิววัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร สำหรับการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรนั้น มีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

3.3.2.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

วิธีการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์อ้างอิงมาจากงานวิจัยของ จตุรงค์ สวัสดิ์ และคณะ [47] ซึ่งพบว่าทำให้ได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 1) ชั่งแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต จำนวน 6.3706 กรัม มาทำการละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
- 2) เทสารที่เตรียมในข้อ 1. ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วทำการปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวนจากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ลงไปเพื่อปรับค่า pH จนสารละลายที่ได้มี pH เท่ากับ 12
- 3) นำสารละลายที่ผ่านการปรับค่า pH แล้วมาทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 4) นำสารที่ได้มาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายที่ถูกล้างออกมีค่า pH เท่ากับ 7
- 5) ล้างตะกอนด้วยสารละลายเอทานอลจำนวน 1 รอบ
- 6) นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2



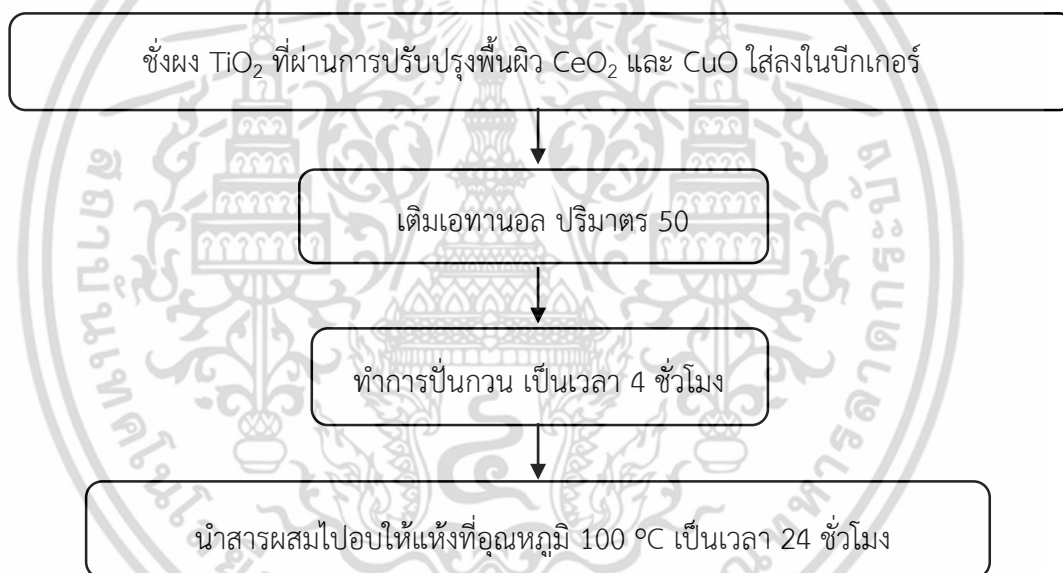
รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2.2 การเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

- 1) ชั่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เตรียมได้จากตอนที่ 3.3.1 ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ตามอัตราส่วนที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 ใส่ลงในบีกเกอร์และเติมเอทานอลปริมาตร 50 มิลลิลิตร
- 2) ทำการปั่นกวนสารผสมละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- 3) นำสารผสมที่ผ่านการปั่นกวนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

แผนผังการเตรียมวัสดุซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนผังการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนของการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

ตัวอย่าง (ร้อยละโดยน้ำหนัก, wt%)	TiO ₂ (g)	CeO ₂ (g)	CuO (g)
TiO ₂	1	-	-
Modified TiO ₂ /TBAOH	1	-	-
1%CeO ₂ /TiO ₂	1	0.0101	-
3%CuO/TiO ₂	1	-	0.0309
1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂	1	0.0104	0.0313

3.4 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

3.4.1 การศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลู

3.4.1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลลีนบลู

1) เตรียมสารละลายเมทิลลีนบลูมาตรฐานเข้มข้น 5 ppm (mg/L) โดยการชั่งเมทิลลีนบลู 0.01 กรัม แล้วนำมาละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรที่หุ้มแผ่นอะลูมิเนียมขนาด 2 ลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2) เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลลีนบลูที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm โดยการเปิดสารละลายเมทิลลีนบลูมาตรฐาน 5 ppm ปริมาตรต่าง ๆ ตามตารางที่ 3.3 มาเติมในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร และทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

3) นำสารละลายมาตรฐานเมทิลลีนบลูที่เตรียมได้ (ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm) มาตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer, UV-VIS) ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน

ตารางที่ 3.3 ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลลีนบลู

ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลลีนบลู (ppm)	ปริมาตรสารละลายเมทิลลีนบลู
	ความเข้มข้น 5 ppm ที่ต้องปิเปต (ml)
0.5	2.5
1	5
2	10
3	15
4	20
5	25

3.4.1.2 การศึกษาการสลายสีของเมทิลลีนบลู

- 1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.04 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 2) ตวงสารละลายเมทิลลีนบลูความเข้มข้น 5 ppm ปริมาตร 200 มิลลิลิตร เทลงในบีกเกอร์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากนั้นนำเข้าไปในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงแล้วทำการปั่นกวนในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที โดยยังไม่ทำการฉายแสงยูวีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ
- 3) เมื่อครบเวลา 30 นาทีดูดสารละลายมา 15 มิลลิลิตร ไปทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน และนำสารละลายเมทิลลีนบลูไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
- 4) ทำการปั่นกวนและให้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อจนครบเวลา 6 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลลีนบลูเมื่อเวลาผ่านไปทุก ๆ 1 ชั่วโมง เพื่อไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง
- 5) นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ไปหาความเข้มข้นโดยการเทียบจากกราฟมาตรฐาน

3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

3.4.2.1 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทานอล (Methanol) และเอทานอล (Ethanol)

1) เตรียมสารมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) โดยปิเปตสารละลายเมทานอลและเอทานอล ตามอัตราส่วนและปริมาตร ดังแสดงในตารางที่ 3.4 แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2) นำสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มาตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟไปสร้างกราฟมาตรฐานจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

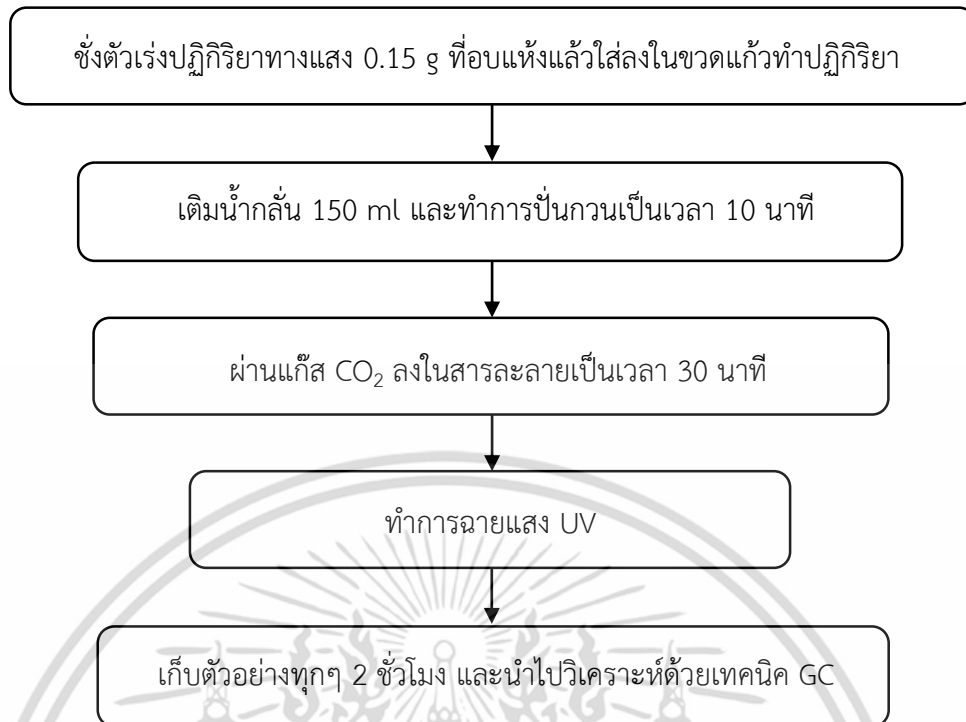
ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล

ร้อยละความเข้มข้น (v/v%)	ปริมาตรที่บีบ (ml)		ขนาดขวดปรับ ปริมาตร (ml)
	สารละลายเมทานอล	สารละลายเอทานอล	
0.005	0.1	0.1	2,000
0.01	0.1	0.1	1,000
0.02	0.2	0.2	1,000
0.03	0.3	0.3	1,000
0.04	0.4	0.4	1,000

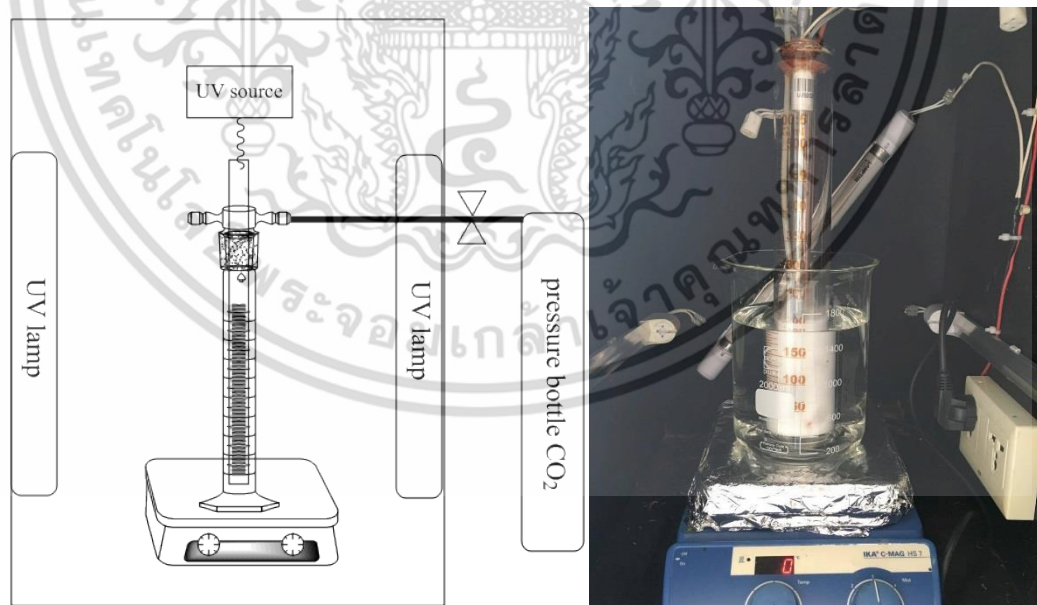
3.4.2.2 การศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิง

- 1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงปริมาณ 0.15 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วใส่ลงในกระบอกตวงขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3) เติมน้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร ลงในกระบอกตวงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงกระจายตัวอย่างทั่วถึง
- 4) ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ด้วยอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาที ลงในน้ำกลั่น ภายในกระบอกตวงที่ปิดสนิทเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะการอิ่มตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
- 5) เริ่มฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายในกระบอกตวง โดยทำการทดลองในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ปิดมิดชิด
- 6) เก็บตัวอย่างเมื่อทำการทดลองผ่านไปทุก ๆ 2 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง โดยนำสารแขวนลอยที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงเพื่อทำการแยกตะกอนออก
- 7) ทำการวิเคราะห์หาชนิดของและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC)

แผนผังการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แผนผังการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง



รูปที่ 3.5 ระบบการการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

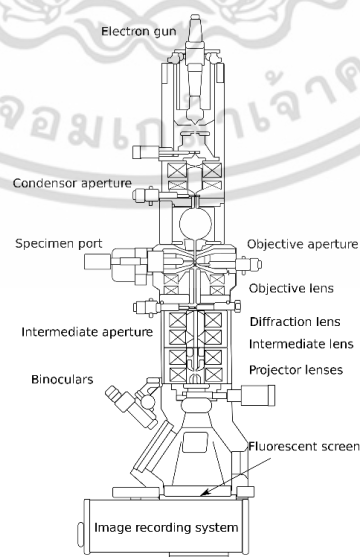
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์-ออกไซด์-ไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

เมื่อทำการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วนั้น จะนำวัสดุที่เตรียมได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์สัณฐานวิทยาและสมบัติของวัสดุในด้านต่าง ๆ ดังนี้

3.5.1 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

เมื่อทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) โดยเครื่อง TEM เป็นกล้องที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนวิ่งผ่านตัวอย่างที่บางเหมาะสมสำหรับการศึกษาโครงสร้างภายในที่ต้องการกำลังขยายสูง โดยหลักการทำงานของเครื่องเริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะสร้างอิเล็กตรอนให้แก่ระบบ จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมรังสี (condenser lens) ที่ทำหน้าที่บีบกลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่สามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนได้ จากนั้นลำอิเล็กตรอนส่องผ่านชิ้นงานตัวอย่างเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนกับชิ้นงาน เช่น การกระเจิง การหักเหและการทะลุผ่าน ในส่วนของลำอิเล็กตรอนที่สามารถทะลุผ่านชิ้นงานมาได้นั้น จะถูกปรับโฟกัสของภาพด้วยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) และถูกขยายด้วยเลนส์ทอดภาพ (projector lens) ไปสู่จอ สูดท้ายจะเกิดภาพที่เรืองแสงของอิเล็กตรอนขึ้นบนจอภาพ [47] โดยลักษณะของภาพในแต่ละบริเวณจะขึ้นกับจำนวนของอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงาน หากในบริเวณใดที่อิเล็กตรอนไม่สามารถทะลุผ่านได้จะทำให้ได้ภาพที่มีมืดและบริเวณใดที่อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านได้ จะให้ภาพที่มีความสว่างมากกว่า ทำให้เราสามารถแยกแยะโครงสร้างของชิ้นงานในแต่ละบริเวณได้ รูปที่ 3.6 และ 3.7 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 3.6 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [47]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [47]

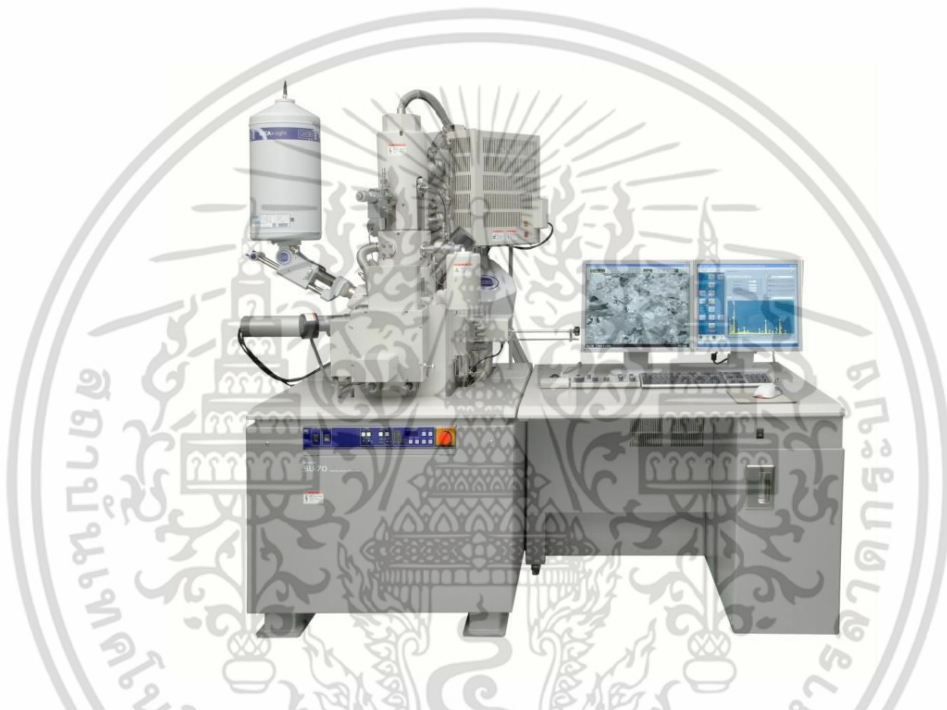
3.5.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

นำวัสดุผสมที่เตรียมได้ไปทำการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยหลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนให้ใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา เมื่อลำอิเล็กตรอนถูกส่องกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น โดยอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะย้อนกลับไปที่ตัวรับสัญญาณแปลงออกมาเป็นภาพบนเครื่องมือ โดยลักษณะของภาพจะขึ้นกับความสูงต่ำของพื้นผิวที่ส่งผลต่ออัตราการย้อนกลับมาของอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่ตัวรับสัญญาณได้มากน้อยแตกต่างกัน หากบริเวณที่มีความสูงจะทำให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิสามารถย้อนกลับมาที่ตัวรับสัญญาณได้มากทำให้ภาพในบริเวณนั้นก็สว่าง [48]

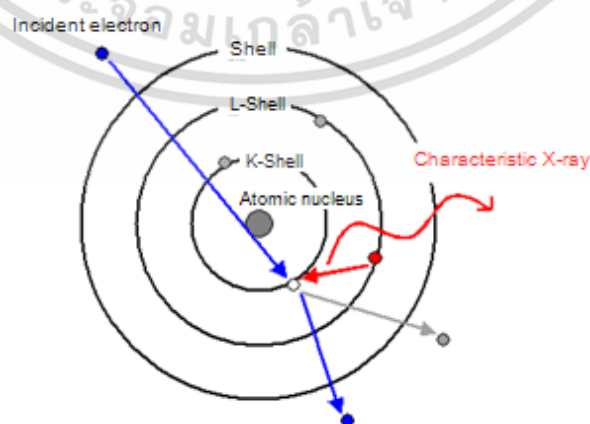
รูปที่ 3.8 แสดงลักษณะของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุที่กระจายตัวอยู่ในวัสดุผสม สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยอุปกรณ์วิเคราะห์หาธาตุเชิงพลังงาน (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) โดยการวิเคราะห์นี้จะวัดพลังงานจากรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการคายพลังงานของตัวอย่าง โดยเมื่ออิเล็กตรอนจากเครื่อง SEM เข้าชนอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงาน K หรือ L ของตัวอย่างแล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานสู่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานมีค่าพลังงานมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(binding energy) อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่าในระยะเวลาสั้น ๆ แล้วจึงตกกลับลงมาในระดับชั้นพลังงานเดิม โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้น ๆ จากค่าการคายพลังงานในรูปแบบรังสีเอ็กซ์ของธาตุแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน ทำให้สามารถระบุได้ถึงชนิดของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS [48] การคายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ในระดับชั้นอิเล็กตรอนดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.8 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [48]

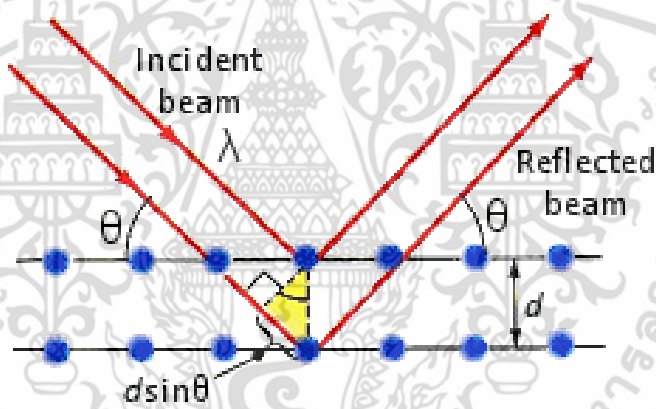


รูปที่ 3.9 หลักการเกิดรังสีเอ็กซ์จากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS [48]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.3 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิควิเคราะห์เชิงคุณภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุและระบุชนิดของวัสดุจากรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านระนาบผลึกของวัสดุ ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อจำกัดของการใช้งาน คือ สามารถใช้กับวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเท่านั้น โดยหลักการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือ เมื่อลำของรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีและเกิดการสะท้อนของรังสีออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดยมุมของการตกกระทบและการสะท้อนของรังสีสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law แสดงดังสมการที่ 3.1 [49] เทคนิคนี้เป็นที่นิยมในการระบุชนิดของวัสดุเนื่องจากมีข้อดี คือ เป็นเทคนิคที่ใช้ตัวอย่างปริมาณน้อยและไม่ยุ่งยากในการเตรียม วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถบ่งชี้ถึงองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของธาตุในตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้



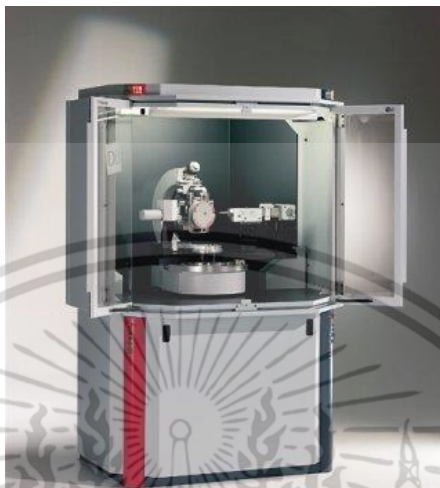
รูปที่ 3.10 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ [49]

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

โดยที่	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{Cu } K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$)
	n	คือ	ลำดับการสะท้อน
	d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ
	θ	คือ	ค่ามุมจากการตกกระทบหรือสะท้อนของรังสีเอ็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดการเลี้ยวเบนเครื่องมือจะเก็บข้อมูลและแสดงผลเป็นรูปแบบของการเลี้ยวเบน (XRD pattern) ทำให้สามารถระบุชนิดของสารได้โดยการนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเทียบกับฐานข้อมูล เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.11



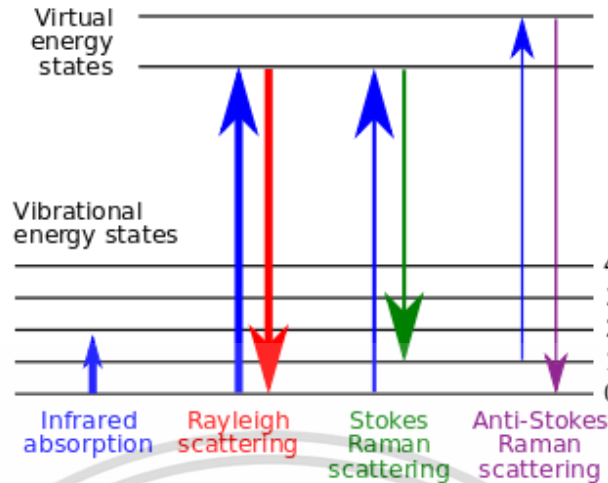
รูปที่ 3.11 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [49]

3.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานสเปกโทรสโคปีเป็นเทคนิคที่ใช้ให้การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลโดยอาศัยการสั่น การบิดงอของธาตุที่มีความถี่ค่าต่าง ๆ เมื่อได้รับพลังงานจากแสงเลเซอร์แล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงของโพลาไรเซชัน (polarization) โดยความถี่ที่มีการสั่นหรือบิดงอนั้นจะขึ้นกับชนิดของธาตุเป็นสำคัญ ทำให้สามารถระบุชนิดของธาตุได้จากค่าความถี่ที่เฉพาะของแต่ละชนิดธาตุ หลักการทำงานของเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีประกอบด้วยแหล่งกำเนิดแสง แสงที่ใช้สำหรับเทคนิควิเคราะห์นี้จะเป็แสงที่มีความยาวคลื่นที่แน่นอน (monochromatic light) โดยส่วนมากนิยมใช้แสงเลเซอร์ (LASER) ที่อยู่ในช่วงแสงที่มองเห็น แสงอินฟราเรด (infrared) และแสงใกล้อัลตราไวโอเล็ต (near ultraviolet) ที่มีความยาวคลื่น 488 นาโนเมตร [50] หลังจากนั้นแสงจะถูกส่งเข้าหาสารตัวอย่างแล้วทำให้เกิดอันตรกิริยาการสั่นภายในโมเลกุลของสารและเกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนไปสู่ชั้นสภาวะกระตุ้น (excitation state) โดยในช่วงที่เกิดการสั่นของแต่ละโมเลกุลจะแสดงรูปแบบการตอบสนอง (active) ขึ้นมากตามปริมาณของการสั่น ซึ่งรูปแบบการตอบสนองที่ขึ้นในแต่ละตำแหน่งจะทำให้สามารถระบุชนิดของธาตุได้ สำหรับรูปแบบการสั่นของโมเลกุลสามารถแบ่งออกได้ 3 รูปแบบ คือ แบบเรย์ลีย์ (rayleigh) แบบสโตรก (stroke) และแบบแอนติสโตรก (anti-stroke) ดัง

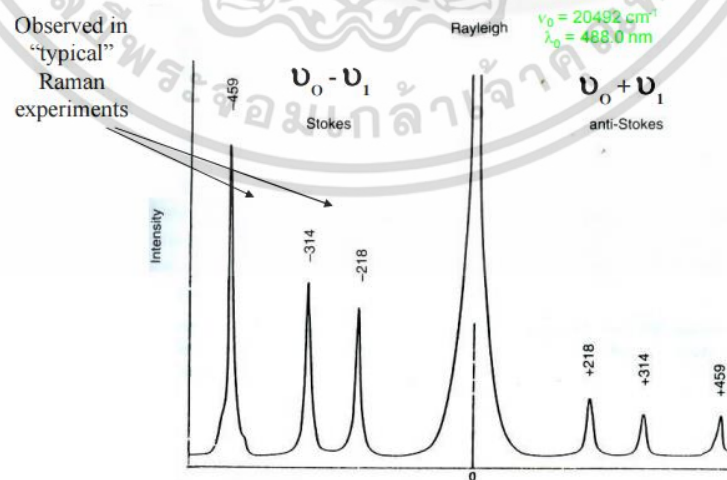
แสดงในรูปที่ 3.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.12 ลักษณะการถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสง [50]

การสั่นของโมเลกุลเกิดจากการชนของพลังงานไปสู่มอเลกุลโดยการชนแบบเรลีย์จัดเป็นการชนแบบยืดหยุ่น (elastic scattering) คือ พลังงานหลังการชนไม่สูญเสียไปลักษณะของพีคที่ได้จะมีความเข้มสูงสุด การชนแบบสโตริกเป็นการชนแล้วอิเล็กตรอนได้รับการถ่ายทอดพลังงานจากสภาวะพื้นแล้วถูกกระตุ้นไปสู่สภาวะถูกกระตุ้นแล้วสูญเสียพลังงานส่วนหนึ่งทำให้ในช่วงการตกกลับของอิเล็กตรอนนั้นอิเล็กตรอนจะไม่กลับมาที่สภาวะเช่นเดิม ทำให้มีการสูญเสียพลังงานไป และการชนแบบแอนติสโตริก อิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานสูงกว่าสภาวะพื้นจะถูกกระตุ้นขึ้นไปแล้วได้รับพลังงานส่วนหนึ่งเข้ามา ทำให้เมื่อตกกลับมายังสภาวะพื้นทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานเพิ่มขึ้น ตำแหน่งของการตอบสนองต่อรูปแบบการชนรูปแบบต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ตำแหน่งการตอบสนองของการชนรูปแบบต่าง ๆ ในเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี [50]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 ภาพเครื่อง Raman spectroscopy [51]

3.5.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารโดยการพิจารณาจากพลังงานที่สารดูดกลืน (absorption) เพื่อใช้ในการสั่น (vibration) ของโมเลกุลในรูปแบบต่าง ๆ โดยที่โมเลกุลจะทำการดูดกลืนพลังงานเมื่อค่าพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีค่าเท่ากับค่าความถี่ของการสั่น [52] ความยาวของคลื่นอินฟราเรดอยู่ในช่วงเลขคลื่น 4,000 ถึง 12,800 cm^{-1} โดยการวิเคราะห์สารจะใช้ความยาวคลื่นในช่วงเลขคลื่น 200 ถึง 4,000 cm^{-1} ซึ่งเป็นย่านอินฟราเรดกลาง (middle infrared region) เนื่องจากมีความถี่ที่ตรงกับค่าความถี่ของการสั่นของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุล เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะดูดกลืนแสงเพื่อเกิดการสั่นหรือการหมุนของพันธะโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสง จากนั้นเครื่องจะวัดค่าพลังงานแสงที่ผ่านออกมาแสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่ (เลขคลื่น) กับค่าความเข้มการส่งผ่านของแสงเรียกว่า อินฟราเรดสเปกตรัม (IR spectrum) โดยรูปแบบของอินฟราเรดสเปกตรัมจัดเป็นข้อมูลเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ซึ่งสามารถนำผลอินฟราเรดสเปกตรัมที่วิเคราะห์ได้ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลเพื่อระบุถึงหมู่ฟังก์ชันของการที่ทำการวิเคราะห์ เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (infrared spectrometer) แสดงดังรูปที่ 3.15

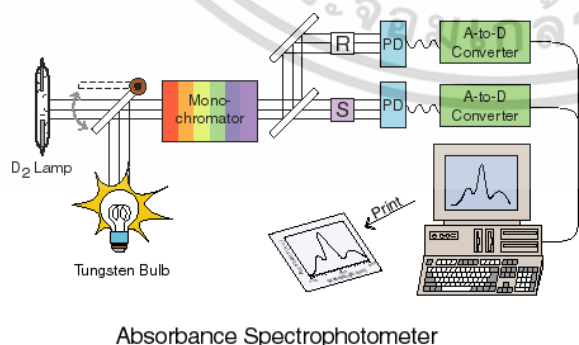
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.15 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [52]

3.5.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)

เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี เป็นการศึกษการดูด (absorption) และการคาย (emission) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) ความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร และช่วงแสงที่มองเห็น (visible) ความยาวคลื่น 400 ถึง 700 นาโนเมตร ที่สามารถใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารและปริมาณสารได้ หลักการทำงานของเครื่องจะมีแหล่งกำเนิดแสงที่จะให้รังสีในช่วงที่ต้องการอย่างต่อเนื่อง จากนั้นแสงจะถูกส่งผ่านตัวเลือกแสง (monochromator) เมื่อได้แสงที่มีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอนแล้ว แสงจะส่งผ่านตัวอย่างที่ความเข้มแสงเริ่มต้น (A_0) ตัวอย่างจะดูดกลืนแสงช่วงหนึ่งเอาไว้และปล่อยแสงในช่วงที่ไม่ดูดกลืน (A) หรือช่วงแสงที่ผ่านออกมา (T) เข้าสู่ตัวตรวจวัด (detector) เพื่อคำนวณหาความเข้มของแสงสุดท้ายดังแสดงในรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 ภาพระบบการทำงานและภาพเครื่องมือยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [53]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมบัติทางแสงอีกประการหนึ่งที่สามารถหาจากเทคนิค UV-Visible spectroscopy คือ การหาค่าพลังงานของช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน (band gap energy, E_g) โดยวัดจากการหาช่วงความยาวคลื่นที่สารมีการดูดกลืนสูงสุด เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient, α) จากสมการที่ 3.2

$$\alpha = -\ln(T/d) \quad \text{สมการที่ 3.2}$$

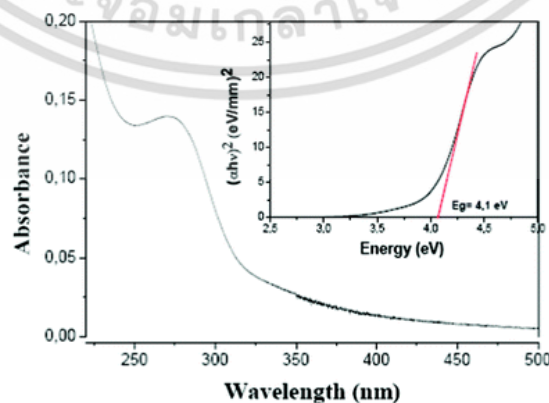
เมื่อ	α	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน
	T	คือ ค่าร้อยละการส่องผ่านของแสงที่วัดได้
	d	คือ ความกว้างของเซลล์ที่ใช้ในการวัดการดูดกลืนแสง (cm)

จากนั้นจะนำค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่ได้จากสมการที่ 3.2 ไปแทนในสมการที่ 3.3

$$\alpha h\nu = \beta(h\nu - E_g)^n \quad \text{สมการที่ 3.3}$$

เมื่อ	α	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.6260×10^{-34} J/s
	n	คือ ค่าคงที่ของพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ($\text{TiO}_2 = 1/2$)
	β	คือ ค่าคงที่การดูดกลืนแสง ในที่นี้มีค่าเท่ากับ 1
	E_g	คือ ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (eV)

ทำการพลอตกราฟด้วยวิธีของ Tauc ที่ทำการพลอตระหว่างค่าพลังงาน ($h\nu$) และ $(\alpha h\nu)^2$ จะได้ได้กราฟลักษณะดังแสงในรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 กราฟการหาค่าพลังงานของช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานด้วยวิธีของ Tauc [54]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อลากเส้นสัมผัสกับกราฟในบริเวณที่มีความชันของกราฟมีค่ามากที่สุดมาตัดกับแกน x จะทำให้ทราบถึงค่าพลังงานของช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน (E_g) [54]

3.5.7 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Fluorescence spectrometer)

ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สมบัติของสารโดยการอาศัยการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้นและมีการสั่นภายในโมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานกระตุ้นที่สูงขึ้น (excited state) โดยการดูดพลังงานหรือพลังงานกระตุ้น (excited energy) ทำให้โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับของชั้นพลังงานที่สูงมีความไม่เสถียร จึงมีการปลดปล่อยพลังงานและตกลงมาในสถานะกระตุ้น โดยพลังงานที่โมเลกุลปลดปล่อยจากระดับชั้นพลังงานกระตุ้นชั้นที่หนึ่งสู่ระดับชั้นพลังงานในสถานะพื้น จะทำให้เกิดการคายโฟตอน (emission of photon) ทำให้เกิดสเปกตรัมในช่วงฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) หรือฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) ณ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด [55] โดยในงานวิจัยนี้ได้ให้พลังงานกระตุ้นสารตัวอย่างในสถานะของแข็งในช่วง ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร เริ่มตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 350 ถึง 550 นาโนเมตร และใช้อัตราเร็วในการสแกนเก็บค่าการปล่อยพลังงานที่ 20 นาโนเมตรต่อนาที เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ [55]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.8 การหาชนิดของสารประกอบในสารละลายผสมด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC)

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่มีความสามารถในการแยกแยะและวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ โดยสามารถแบ่งเทคนิคในการวิเคราะห์ได้ 2 แบบ คือ การใช้วัฏภาคอยู่กับที่เป็นของแข็งเรียกว่า แก๊ส-ของแข็ง โครมาโตกราฟี (gas-solid chromatography, GSC) และ การใช้วัฏภาคอยู่กับที่เป็นของเหลวเรียกว่า แก๊ส-ของเหลว โครมาโตกราฟี (gas-liquid chromatography, GLC) แก๊สโครมาโตกราฟีจะใช้วิเคราะห์สารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ อนุกรมของคอลัมน์ จึงนิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์สารอินทรีย์เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์สามารถระเหยได้ง่าย โดยหลักการทำงานของเครื่องมือจะเริ่มจากการใส่สารตัวอย่างจะต้องมีสถานะแก๊สตั้งแต่ส่วนบนสุดของคอลัมน์ การแยกสารตัวอย่างออกจากคอลัมน์จะเกิดขึ้นจากแรงพาของวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ซึ่งนิยมใช้แก๊สเฉื่อยเป็นตัวนำพา เช่น ไนโตรเจน (N_2) หรือฮีเลียม (He) อัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่างจะขึ้นกับความสามารถในการละลายของสารนั้น ๆ ทำให้เราสามารถแยกชนิดของสารที่ผสมอยู่ในสารละลายได้ ลักษณะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีดังแสดงในรูป 3.18

ในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารที่อยู่ในสารละลายของผลิตภัณฑ์โดยใช้สภาวะในการทดสอบตามมาตรฐาน EPA 308 ในการหาปริมาณเมทานอลและเอทานอล โดยใช้สภาวะ คือ ฉีดสารปริมาณ 0.5 μ l อนุกรมบริเวณจุดฉีดสาร (injector) ที่อุณหภูมิ 200 $^{\circ}$ C โดยอุณหภูมิของเตาเริ่มที่ 45 $^{\circ}$ C และค้างไว้เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิถึง 70 $^{\circ}$ C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 $^{\circ}$ C/min และเพิ่มต่อไปที่อุณหภูมิ 200 $^{\circ}$ C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 70 $^{\circ}$ C/min และใช้คอลัมน์ชนิด DB-WAX บริษัท Alligent ที่มีแก๊สฮีเลียม (He) เป็นตัวนำพา (carrier gas)



รูปที่ 3.18 แสดงภาพเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี [56]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นแก่ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้กล่าวถึงผลการศึกษาศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึก และการเตรียมวัสดุผสมซีเรียม-ออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายสีย้อมเมทิลลิบบลูและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นเชื้อเพลิงด้วยพลังงานแสง ซึ่งประกอบไปด้วยผลการตรวจสอบเอกลักษณ์สัณฐานวิทยาและสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

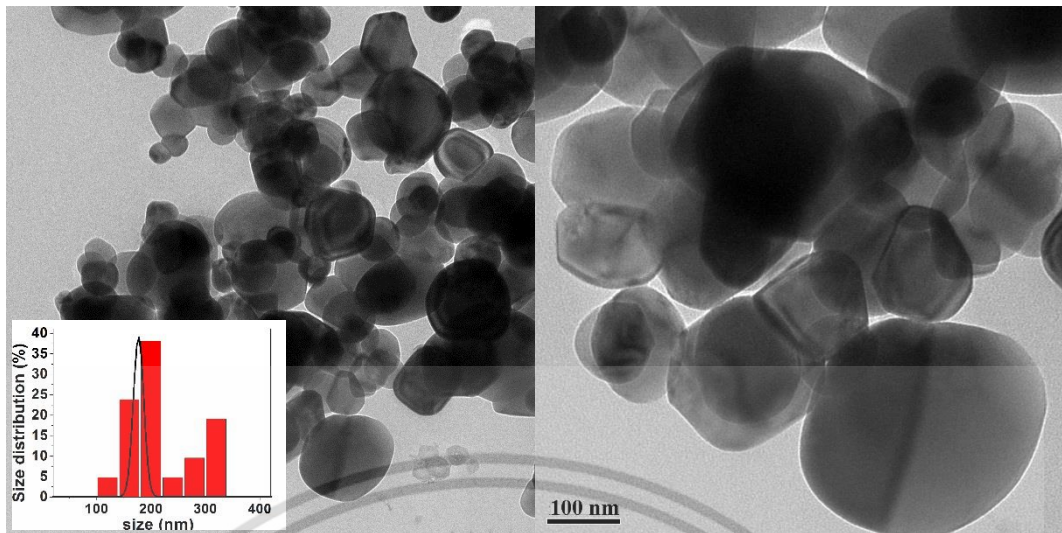
4.1 การศึกษาศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึก

4.1.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก โครงสร้างโมเลกุลและพื้นที่ผิว

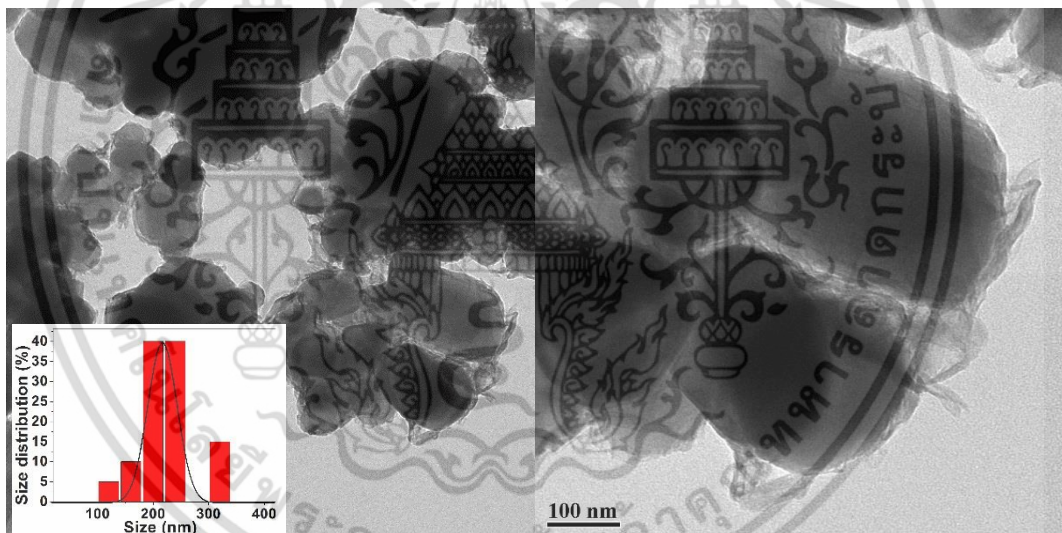
จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์รูปทรงแท่ง (anatase TiO_2) ก่อนการปรับปรุงพื้นผิว พบว่ามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดกระจายตัวอยู่ในช่วง 100 ถึง 300 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 197.66 ± 62.39 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เมื่อนำอนุภาค TiO_2 มาผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึกภายใต้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 60 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าบริเวณขอบของอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (modified TiO_2) จะพบโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตร (nanosheet) ที่แยกออกมาจากอนุภาค TiO_2 ซึ่งการแยกออกของโครงสร้างแบบแผ่นจะพบได้ในบริเวณพื้นผิวโดยรอบของอนุภาค TiO_2 โดยการแยกชั้นผลึกของอนุภาค TiO_2 เกิดขึ้นจากการที่โซเดียมแคทไอออน (Na^+) ที่มีขนาด 1.02 \AA [57] ซึ่งแตกต่างจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้าไปแทรกตัว (intercalation) ในชั้นผลึกของ TiO_2 โดยชั้นผลึกของ TiO_2 ประกอบขึ้นจากหน่วยผลึกแบบทรงแปดหน้า (octahedral) โดยแต่ละหน่วยผลึกจะมีไทเทเนียมแคทไอออน (Ti^{4+}) อยู่ตรงกลางและล้อมรอบด้วยออกซิเจนแอนไอออน (O^{2-}) ผลจากการแทรกตัวจะทำให้โครงสร้างผลึกไม่เสถียร เนื่องจากมีระยะห่างระหว่างชั้นผลึกเพิ่มขึ้นจากการแทรกตัวของ Na^+ และเมื่อได้รับพลังงานจากคลื่นเสียงอัลตราโซนิกความถี่สูง จึงเกิดการแยกชั้นผลึก (exfoliation) ของชั้นไททาเนต (titanate layer) [37] โดยการแตกพันธะระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจน (Ti-O-Ti) หลังจากการแทรกตัวของ Na^+ และการแยกชั้นผลึกจากพลังงานคลื่นเสียงความถี่

สูงจะทำให้ไอออนของ Na^+ เข้าไปจับกับชั้นผลึกที่แตกเกิดเป็นโครงสร้าง Ti-O-Na ด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุ (electrostatic attraction) [61] โดยโครงสร้าง TiO_2 แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่แยกตัวออกมาบนพื้นผิวของอนุภาค modified TiO_2 จะเกิดการม้วนตัว (roll up) เป็นโครงสร้างแบบท่อขนาดนาโนเมตร (nanotube) [35] เนื่องจากโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรมีค่าพลังงานพื้นผิว (surface energy) ที่สูง และบริเวณปลายทั้งสองด้านและพื้นผิวของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรประกอบไปด้วยประจุบวกของไทเทเนียม (Ti^+) และประจุลบของพันธะไทเทเนียม-ออกซิเจน (Ti-O^-) บนพื้นผิวอนุภาคซึ่งจะทำให้โครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรมีความเสถียรลดลง จึงเกิดการม้วนตัวของโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเพื่อลดค่าพลังงานบนพื้นผิวส่วนในสภาวะการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว TBAOH (modified $\text{TiO}_2/\text{TBAOH}$) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าโครงสร้างขนาดใหญ่ของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิว TBAOH จะช่วยในการเกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรและช่วยในการขัดขวางการม้วนตัวของโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเป็นโครงสร้างแบบท่อขนาดนาโนเมตร โดยไอออนของ TBA^+ ที่แตกตัวจากสารลดแรงตึงผิว TBAOH สามารถเข้าไปแทรกตัวในชั้นผลึกเช่นเดียวกับ Na^+ แต่ด้วยขนาดโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่กว่า (TBA^+ ขนาด 20.01 Å) [58] ส่งผลให้โครงผลึกของ TiO_2 มีระยะห่างระหว่างชั้นผลึกที่มากกว่า ทำให้เมื่อได้รับพลังงานจากการโซโนเคมีจึงเกิดการแยกออกของชั้นผลึกเกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ประจุบวกของ TBA^+ ยังช่วยในการจับกับพันธะกับ Ti-O^- ที่เกิดขึ้นหลังจากการแยกชั้นผลึก เกิดเป็น Ti-O-TBA ซึ่งสามารถลดพลังงานพื้นผิวและขัดขวางการม้วนตัวเกิดเป็นโครงสร้างแบบท่อได้ ส่งผลให้อนุภาค TiO_2 ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการใช้สารลดแรงตึงผิว TBAOH ถูกล้อมรอบโดยโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่มีความเสถียรและมีปริมาณที่มากกว่า โดยกลไกการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรของอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติม TBAOH ดังแสดงในรูปที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

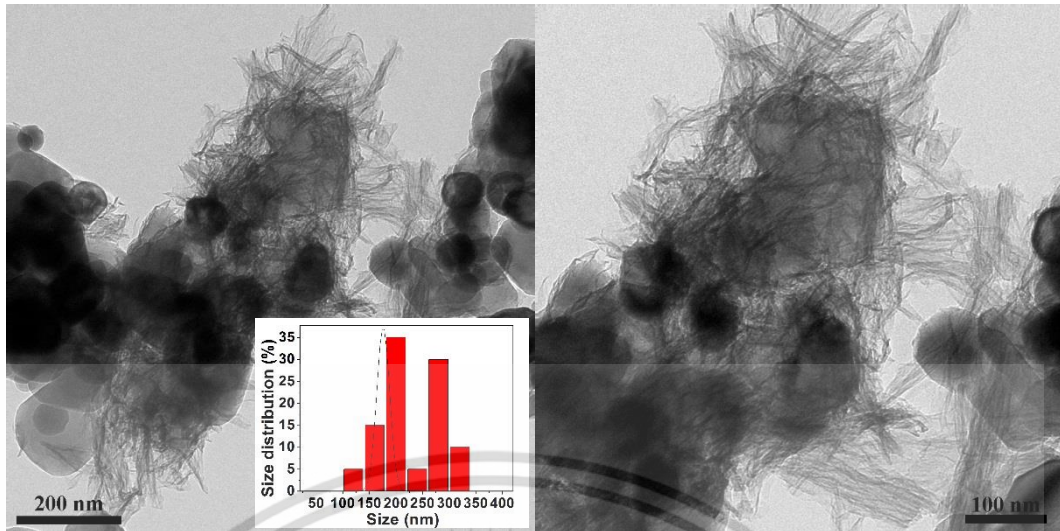


รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคแบบอนาเทสที่กำลังขยาย 11,500 และ 29,000 เท่า

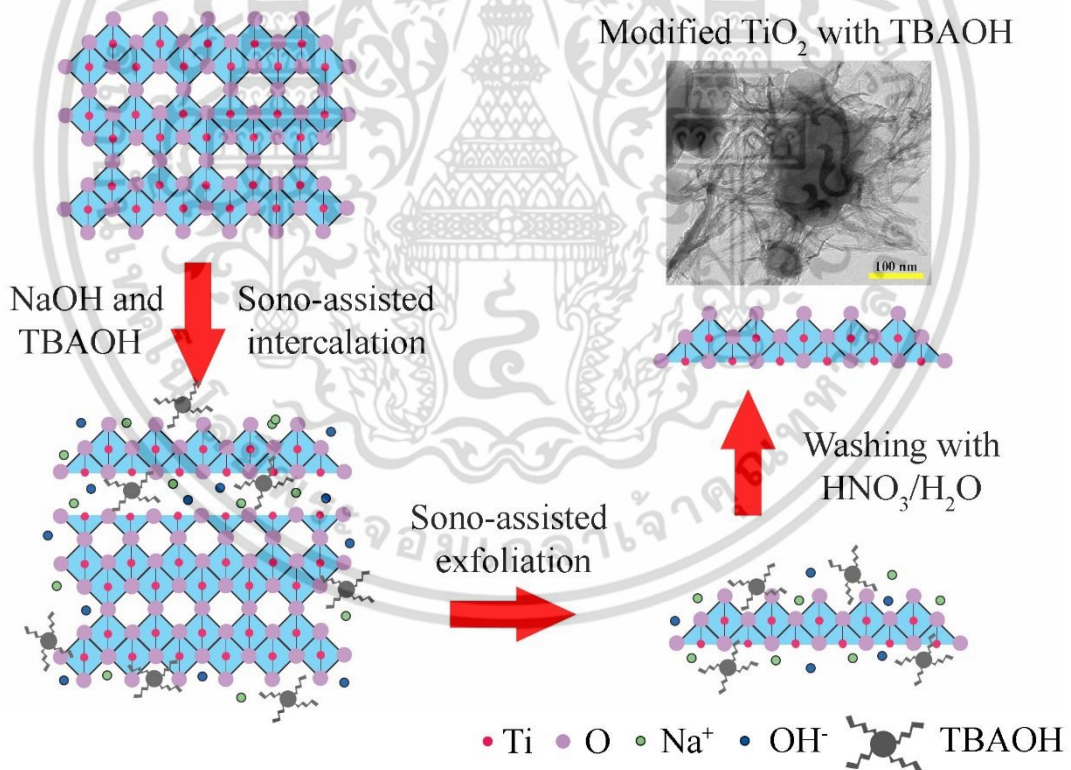


รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว (modified TiO₂) ที่กำลังขยาย 11,500 และ 29,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



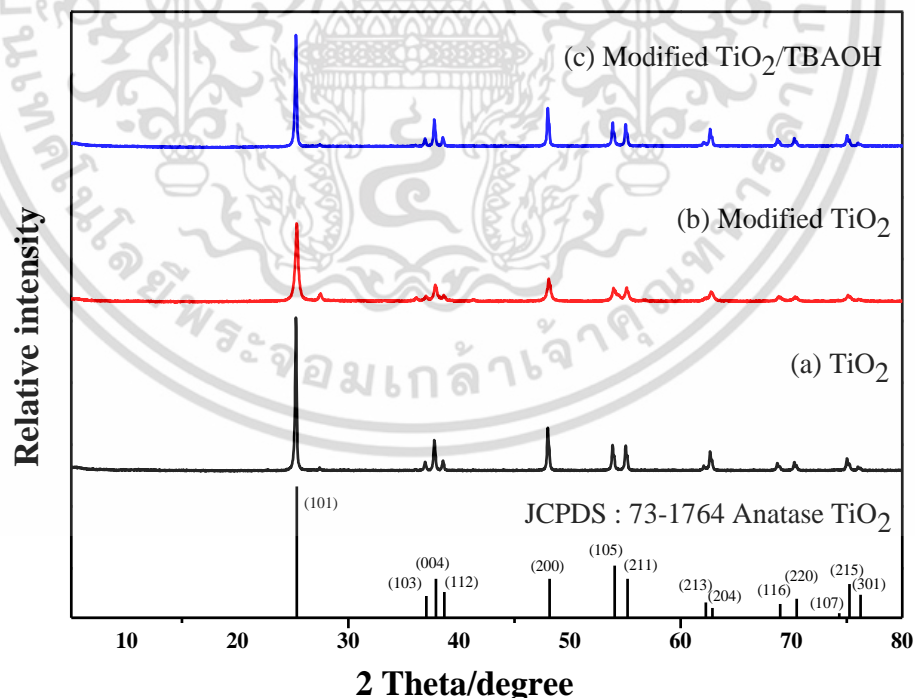
รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยใช้สารลดแรงตึงผิว TBAOH (modified $\text{TiO}_2/\text{TBAOH}$) ที่กำลังขยาย 11,500 และ 29,000 เท่า



รูปที่ 4.4 กลไกการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจากการแยกชั้นผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึกโดยการเติม TBAOH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

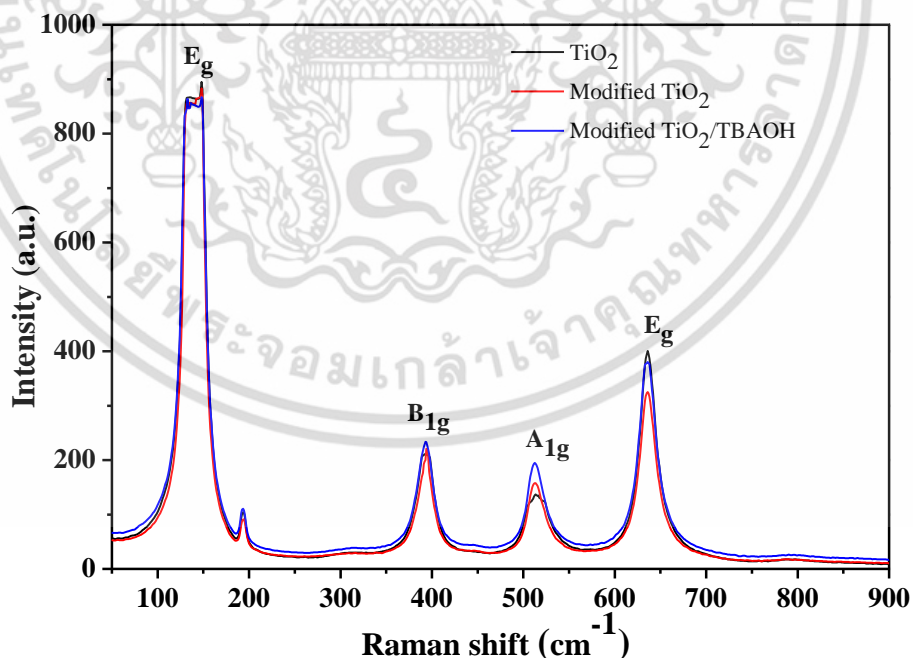
จากนั้นนำวัสดุที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวและ TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH เกิดพีกหลักที่ตำแหน่ง 2 theta 25.36° , 37.90° , 48.15° , 54.04° และ 55.20° ตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (101) (004) (200) (105) และ (211) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามไฟล์มาตรฐานของ anatase TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (anatase TiO_2 , tetragonal structure, JCPDS: 73-1764) [59, 60] และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่พบวัฏภาคของสารอื่นปนเปื้อนอยู่ในอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว แสดงให้เห็นว่าอนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึกโดยการเติมและไม่เติม TBAOH ยังคงมีวัฏภาคแบบอนาเทส โดยพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาค TiO_2 หลังปรับปรุงพื้นผิวมีความเข้มพีก (peak intensity) ที่ต่ำกว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวเล็กน้อย การหาขนาดผลึกจากสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's equation) ที่การเลี้ยวเบนของระนาบ (101) ที่ตำแหน่ง 2-theta 25.36° แสดงให้เห็นว่าการแตกออกของชั้นผลึกเกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจะส่งผลทำให้วัสดุที่ได้มีขนาดผลึก (crystallite size) ที่ลดลง โดยอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวมีขนาดผลึกที่ 526 \AA และอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมและไม่เติม TBAOH มีขนาดผลึกที่ 463 \AA และ 267 \AA ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (a) อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (b) อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว และ (c) อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวร่วมกับ TBAOH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

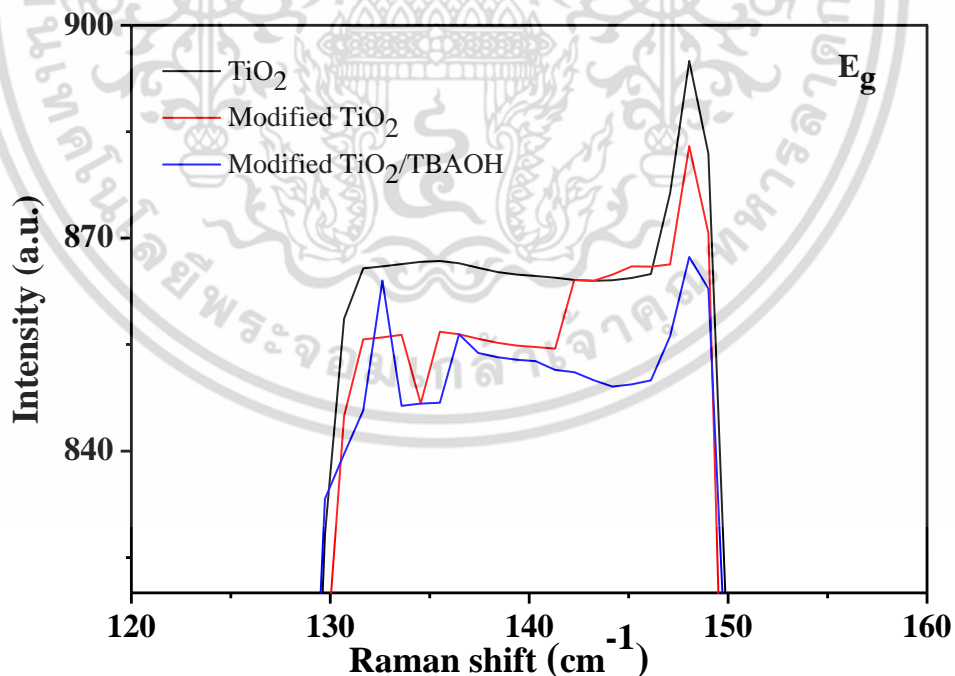
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่ารามานสเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทั้งหมดมีช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 146, 369, 515 และ 636 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานโหมด (Raman active mode) E_g , B_{1g} , A_{1g} และ E_g ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการตอบสนองของช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคแบบอนาเทส [61] โดยอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH พบการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบการสั่นที่ตำแหน่ง E_g ที่เลขคลื่น 146 และ 636 cm^{-1} ซึ่งทั้งสองตำแหน่งเป็นการสั่นของพันธะ O-Ti-O ชนิดยืดหดแบบสมมาตร (O-Ti-O symmetric stretching) ที่มีความเข้มของพีคที่ลดลง ส่วนรูปแบบการสั่นที่ตำแหน่ง B_{1g} และ A_{1g} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ O-Ti-O ชนิดบิดงอแบบสมมาตร (O-Ti-O symmetric bending) และชนิดบิดงอแบบไม่สมมาตร (O-Ti-O asymmetric bending) ตามลำดับ จะมีความเข้มของพีคที่เพิ่มขึ้น [61] การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลมาจากการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่มีการแตกออกในระนาบ {001} จะทำให้รูปแบบการจับพันธะของอนุภาค TiO_2 เปลี่ยนจาก 6c-Ti และ 3c-O เป็นพันธะ 5c-Ti และ 2c-O (C คือ โคออร์ดิเนต (coordinate)) ที่มีความเสถียรของพันธะที่ลดลงและการเกิดช่องว่างจากการหายไปของออกซิเจนไอออน (oxygen vacancy) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังที่กล่าวมานี้จะส่งผลโดยตรงต่อการสั่นของพันธะ O-Ti-O ในโครงสร้างของ TiO_2 [61]



รูปที่ 4.6 รามานสเปกตร้าของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก

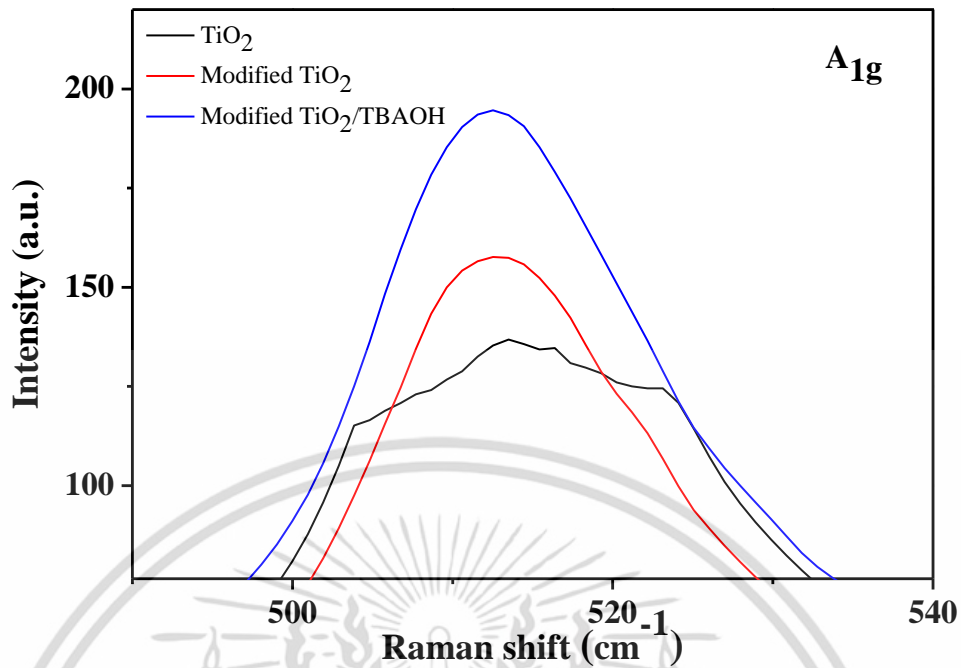
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยการเกิดโครงสร้างของ TiO_2 แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรบริเวณอนุภาคของ TiO_2 ที่เกิดจากการแตกออกของระนาบ {001} จะแสดงผลต่อรูปแบบการสั่นของ E_g โดยการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจะทำให้การสั่นแบบยืดหดระหว่างแนวแกนมีค่าที่ลดลง ส่วนการสั่นตามแนวแกนซึ่งเป็นรูปแบบการสั่นของ A_{1g} เมื่อเกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรแล้วจะทำให้เกิดการบิดงอได้ง่ายขึ้น จากความสัมพันธ์ของรูปแบบการสั่นทั้งสองชนิดทำให้สามารถหาร้อยละการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรได้จากการความสัมพันธ์ของการสั่นที่ตำแหน่ง A_{1g} (515 นาโนเมตร) และ E_g (144 นาโนเมตร) ดังแสดงผลในตารางที่ 4.1 โดยการคำนวณร้อยละการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่ระนาบ {001} สามารถทำได้จากการหาอัตราส่วนระหว่างค่าความเข้มพีกที่ตำแหน่ง A_{1g} (515 นาโนเมตร) ต่อค่าความเข้มพีกที่ตำแหน่ง E_g (144 นาโนเมตร) [61] โดยพบว่าภายหลังจากการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาค TiO_2 ด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH มีการเกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรในระนาบ {001} ร้อยละ 22.5 และ 17.9 ตามลำดับ ซึ่งผลจากเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค TEM และ XRD ที่แสดงให้เห็นว่าหลังการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาค TiO_2 ด้วยเทคนิคโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึกทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรแยกออกจากอนุภาค TiO_2 ตั้งต้นบริเวณพื้นผิวและการใช้สารลดแรงตึงผิว TBAOH สามารถช่วยให้เกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เกิดจากการแตกออกของระนาบ {001} ที่เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 4.7 รามานสเปกตร้าของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ตำแหน่ง E_g เลขคลื่น 144 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 รามานสเปกตรัมของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ตำแหน่ง A_{1g} เลขคลื่น 515 นาโนเมตร

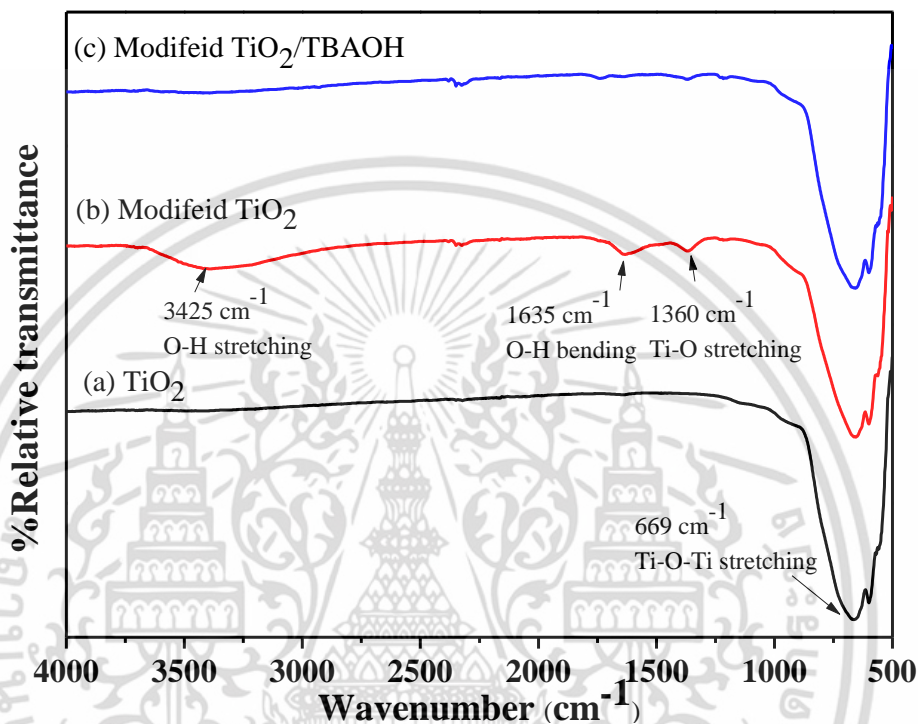
ตารางที่ 4.1 ร้อยละการเกิด TiO_2 โครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เกิดจากการแตกออกของระนาบ {001}

ตัวอย่าง	ความเข้มฟลัก		ร้อยละการเกิดในระนาบ {001} (%)
	E_g (144 nm)	A_{1g} (515 nm)	
TiO_2	894	137	15.3
Modified TiO_2	883	158	17.9
Modified $TiO_2/TBAOH$	867	195	22.5

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าวัสดุทั้งหมดที่พบช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของ TiO_2 คือ การสั่นแบบยืดหด (stretching) ของพันธะ Ti-O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1385 cm^{-1} และการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O-Ti ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 500 ถึง 700 cm^{-1} [62, 63] โดยอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH จะช่วงการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1395 cm^{-1} การสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ที่เลขคลื่น 3425 cm^{-1} และการสั่นแบบบิดงอ (bending) ของพันธะ O-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1635 cm^{-1} [62, 63] ซึ่งจากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันแสดงให้เห็นว่าวิธีการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถทำให้พันธะ Ti-O-Ti เกิดการแตกออกเป็น Ti-O และบางส่วนเกิดเป็นพันธะ Ti-OH ซึ่งทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรล้อมรอบอนุภาค TiO_2 จากเทคนิค FT-IR แสดงให้เห็นว่าอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีความบริสุทธิ์เนื่องจากไม่มีโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมสารปนเปื้อนอยู่



รูปที่ 4.9 อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุ (a) อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (b) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและ (c) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวร่วมกับสารลดแรงตึงผิว TBAOH

เมื่อนำวัสดุที่ได้ไปทำการวิเคราะห์พื้นผิวและรูพรุนจากวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิว มีปริมาณพื้นที่ผิว 12.92 ตารางเมตรต่อกรัม (m^2/g) เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึกพบว่าอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH มีปริมาณพื้นที่ผิวที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 93.65 m^2/g และ 23.99 m^2/g ตามลำดับ โดยพบว่าขนาดรูพรุนที่วิเคราะห์ได้มีค่าลดลงเมื่อผ่านการปรับปรุงพื้นผิว คือมีค่า 156.90, 89.90 และ 99.12 อังสตรอม (\AA) สำหรับอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวและอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความสอดคล้องกับภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และผลจากเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

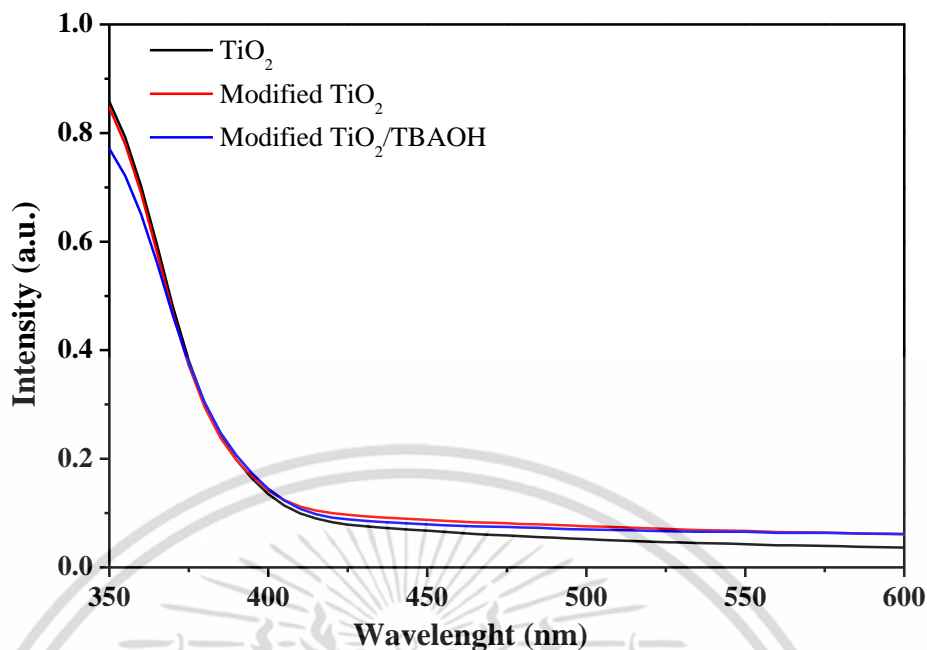
ปรับปรุงพื้นผิวนุภาค TiO_2 จะทำให้เกิดการแตกตัวของโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรบริเวณพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ซึ่งส่งผลทำให้วัสดุที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีปริมาณพื้นผิวที่เพิ่มขึ้น โดยอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติม TBAOH จะมีปริมาณพื้นที่ผิวที่มากกว่าการที่ไม่เติม TBAOH เนื่องจากมีร้อยละการแตกตัวเป็นโครงสร้าง TiO_2 แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่มากกว่า และโครงสร้าง TiO_2 แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากกว่า

ตารางที่ 4.2 ปริมาณพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง BET ของวัสดุ

ตัวอย่าง	ปริมาณพื้นที่ผิว (m^2/g)	ขนาดรูพรุน (Å)
TiO_2	12.92	156.90
Modified TiO_2	23.99	99.12
Modified $\text{TiO}_2/\text{TBAOH}$	93.65	89.90

4.1.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (UV-visible spectroscopy) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวและอนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH มีแนวโน้มค่าขอบเขตการดูดกลืนแสง (absorption edge) ที่เปลี่ยนแปลงไปสู่ความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น (red shift) เป็น 393, 400 และ 395 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงมีค่าอยู่ในช่วงเดียวกับค่าการดูดกลืนแสงของ anatase TiO_2 ที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยอื่นก่อนหน้านี้ [64]



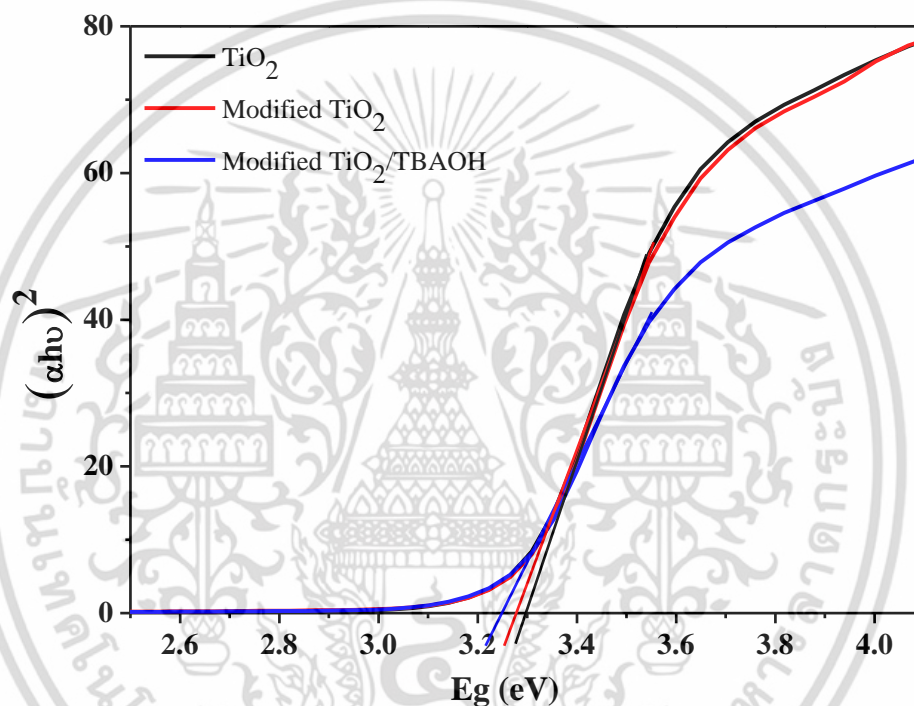
รูปที่ 4.10 UV-Vis สเปกตร้าของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก

เมื่อทำการคำนวณค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy band gap, E_g) จากสเปกตรัมที่ได้ด้วยสมการของ Tuac's [54] ผลดังแสดงในรูปที่ 4.11 และตารางที่ 4.3 พบว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงเดียวกับงานวิจัยอื่นก่อนหน้า (3.2-3.3 eV) [64] เมื่อนำอนุภาค TiO_2 ไปทำการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว พบว่าอนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมและไม่เติม TBAOH มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แตกต่างไปจากก่อนการปรับปรุงพื้นผิวโดยมีค่าลดลงเป็น 3.21 eV และ 3.23 eV ตามลำดับ โดยการลดลงของค่าขอบเขตการดูดกลืนแสงและค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวแสดงให้เห็นว่าวัสดุสามารถถูกกระตุ้นให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนด้วยพลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้นต่ำลง โดยทั่วไปแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเพียงอย่างเดียวมีผู้รายงานค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 3.7 eV ถึง 3.8 eV [65, 66] ซึ่งต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนที่สูงจากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรนั้นมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่มีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับอนุภาค TiO_2 ซึ่งมีผลดีต่อการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมากกว่าการใช้ TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเพียงอย่างเดียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าขอบเขตการดูดกลืนแสงของวัสดุ

ตัวอย่าง	ค่า E_g (eV)	ค่าขอบเขตการดูดกลืนแสง (nm)
TiO ₂	3.25	393
Modified TiO ₂	3.23	395
Modified TiO ₂ /TBAOH	3.21	400

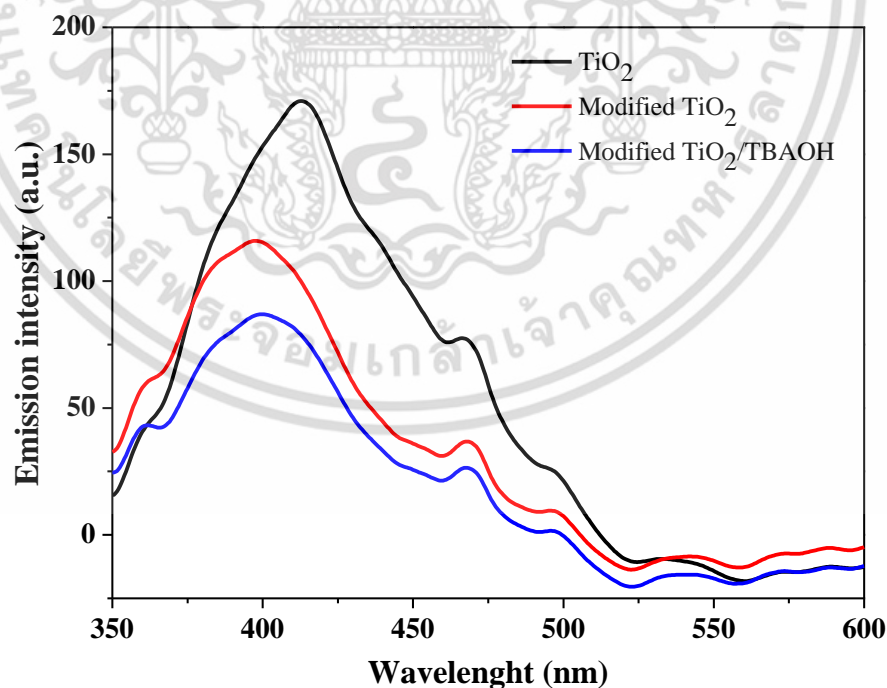


รูปที่ 4.11 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยวิธีของ Tuac's

จากนั้นได้ทำการวัดค่าการคายพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (fluorescence spectroscopy) ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการให้พลังงานแสงเพื่อกระตุ้น (excitation energy) อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (valence band) ของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำ (conduction band) จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเกิดการคายพลังงานโดยการเปล่งแสงออกมา (emission energy) และตกกลับมารวมกับโฮลในแถบวาเลนซ์ งานวิจัยนี้ให้พลังงานกระตุ้นแก่วัสดุที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร และเก็บข้อมูลการคายพลังงานในช่วง 350 ถึง 600 นาโนเมตร ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของอนุภาค TiO₂ และอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมและไม่เติม TBAOH ที่นำมาศึกษา มีการคาย

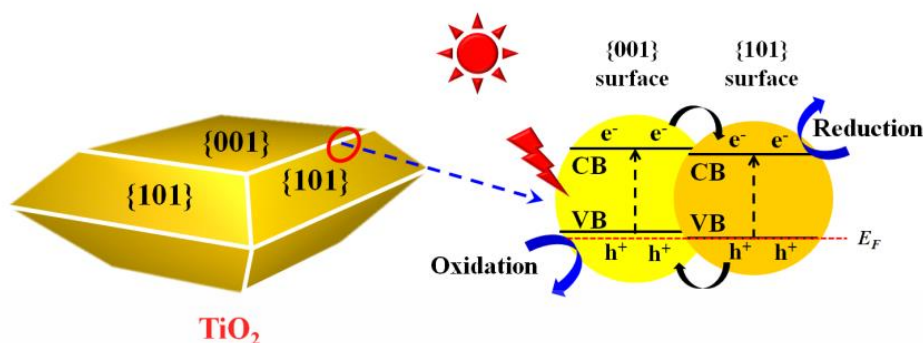
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานในช่วงความยาวคลื่น 401, 468, 498 และ 539 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับสเปกตรัมของ anatase TiO_2 ที่มีผู้ได้เคยรายงานไว้ [67] โดยพบว่าช่วงของการคายแสงหลักในสเปกตรัมของอนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวที่ความยาวคลื่น 401 และ 468 นาโนเมตร มีความเข้มแสงลดลงแสดงให้เห็นถึงการลดลงของอัตราการตกกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) โดยการลดลงของปริมาณอิเล็กตรอนที่ลดระดับชั้นพลังงานเป็นผลมาจากการเปลี่ยนโครงสร้างของอนุภาค TiO_2 บริเวณพื้นผิวเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจากการแตกออกของระนาบ {001} ซึ่งทำให้เกิดพันธะแบบ 5c-Ti และ 2c-O และการขาดหายไปของออกซิเจนไอออนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง [61, 68] ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถอยู่บนแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้นานกว่าจากการส่งต่อของอิเล็กตรอนระหว่างอะตอมของ 5c-Ti บนพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและช่องว่างจากการขาดหายไปของอะตอมออกซิเจน (oxygen vacancy) บนพื้นผิวจะทำให้อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่บนพื้นผิวสามารถถูกกักไว้ได้ในช่องว่างบนแถบตัวนำ อีกส่วนหนึ่งเป็นผลจากการแตกต่างจากระนาบของโครงสร้างอนุภาค TiO_2 ซึ่งทำให้มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพันธะที่แตกต่างกันส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่แบบขั้นบันไดบนแถบตัวนำได้ [69] ดังแสดงในรูปที่ 4.13 จากเหตุการณ์ดังกล่าวนี้ทำให้มีปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำที่สามารถเคลื่อนที่ไปยังบริเวณพื้นผิวของ TiO_2 สำหรับใช้งานในปฏิกิริยาทางแสงที่เพิ่มมากขึ้นกว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิว



รูปที่ 4.12 ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับวิธีแยกชั้นผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



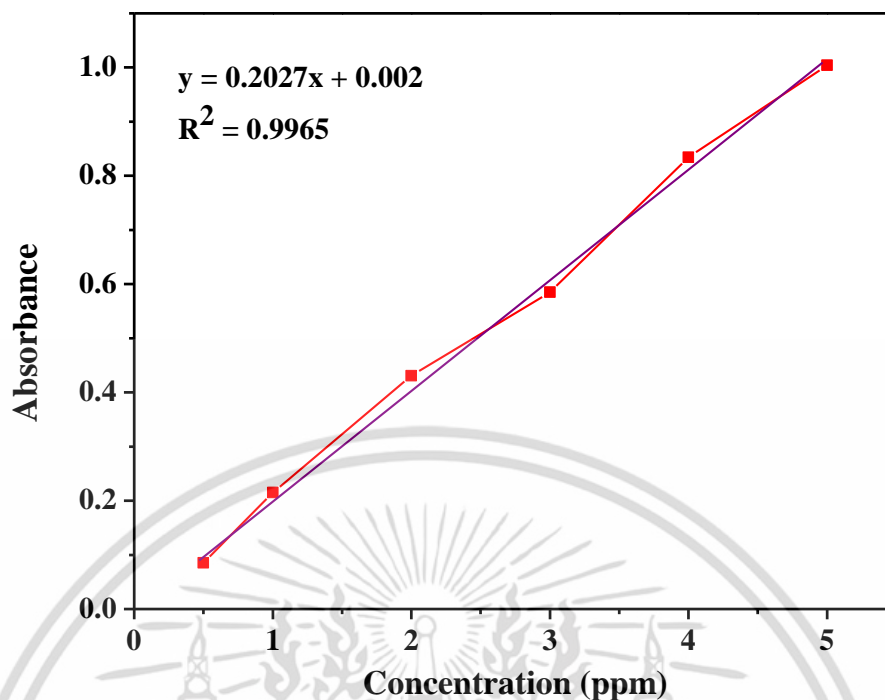
รูปที่ 4.13 ลักษณะการกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีระนาบพื้นผิวแตกต่างกัน [69]

4.1.3 การสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เตรียมได้ สามารถทดสอบได้โดยทำการทดลองภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) ที่ความยาวคลื่น 247 นาโนเมตร ต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง โดยระหว่างการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูจะทำการปั่นกววนอย่างต่อเนื่องเพื่อให้เกิดการกระจายตัวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งแบ่งการทดลองเป็นสองช่วง คือ การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลูและการทดสอบประสิทธิภาพการสลายสีย้อม ดังแสดงผลต่อไปนี้

4.1.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ได้เตรียมขึ้นเพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังการสลายสีย้อมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm ตามลำดับและวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ของเมทิลีนบลู 664 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.14

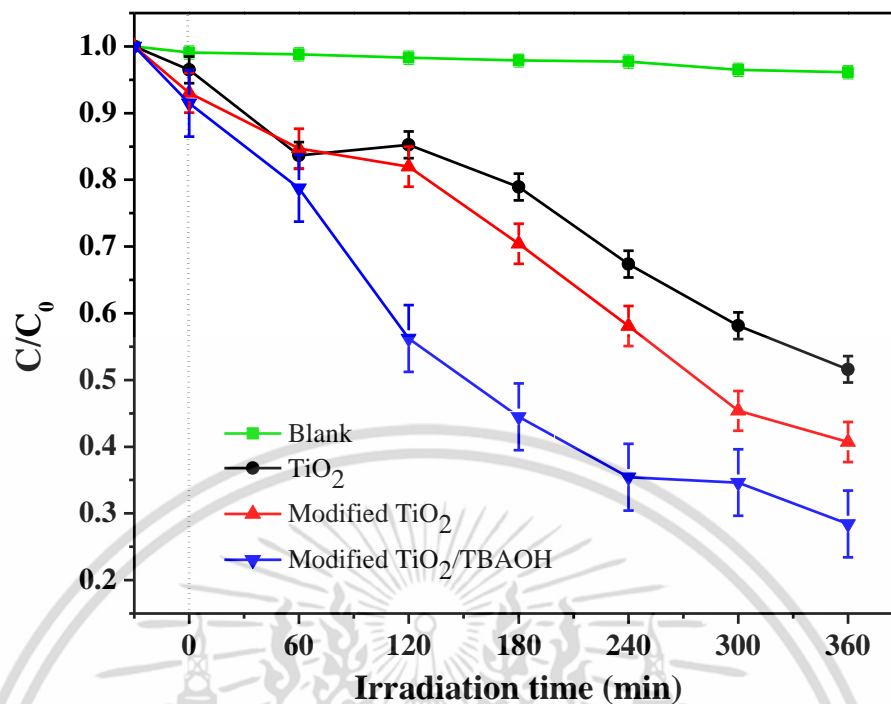


รูปที่ 4.14 กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลลีนบลูที่เตรียมได้

รูปที่ 4.14 แสดงกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลลีนบลูที่แสดงความเข้มข้นในช่วง 0.5 ppm ถึง 5 ppm โดยลักษณะของกราฟที่วัดได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงการดูดกลืนแสงของสารละลายเป็นสัดส่วนโดยตรงต่อความเข้มข้นของสารละลาย โดยความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถแสดงได้โดยสมการเส้นตรงได้เป็น $y = 0.2027x + 0.002$ และค่า R^2 เท่ากับ 0.9965 ซึ่งแสดงถึงค่าขอบเขตความแม่นยำของสมการเส้นตรงสำหรับใช้หาค่าความเข้มข้นของสารละลาย โดยค่า R^2 ควรมีค่าเข้าใกล้ 1

4.1.3.2 การสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

ผลการทดสอบการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูของอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวและอนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH ซึ่งการทดลองทำโดยใช้สารละลายเมทิลลีนบลูที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 5 ppm ปริมาตร 200 มิลลิลิตรต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.04 กรัม ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 247 นาโนเมตรเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตกับความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู

รูปที่ 4.15 แสดงผลการสลายสีของเมทิลีนบลูของอนุภาค TiO₂ ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว โดยพบว่าความเข้มข้นของ MB ในสถานะที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 30 นาทีแรก ก่อนการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีค่าที่ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดซับ (adsorption) ของโมเลกุลสีของ เมทิลีนบลูบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยอนุภาค TiO₂ ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าการดูดซับคิดเป็นร้อยละ 3.50 ส่วนอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมและไม่เติม TBAOH มีค่าการดูดซับคิดเป็นร้อยละ 8.53 และ 6.95 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ผลจากค่าร้อยละการดูดซับที่ได้ในช่วงนี้มีค่าสอดคล้องกับผลปริมาณพื้นที่ผิวจากเทคนิค BET ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณพื้นที่ผิวของอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีโครงสร้างลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ หลังจากเริ่มทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงพบว่าอนุภาค TiO₂ ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าประสิทธิภาพการสลายสีของโดยรวมคิดเป็นร้อยละ 48.40 ส่วนวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าประสิทธิภาพการสลายสีของโดยรวมคิดเป็นร้อยละ 59.87 และอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติม TBAOH ให้ผลการสลายสีของโดยรวมดีที่สุดโดยมีประสิทธิภาพการสลายสีของคิดเป็นร้อยละ 71.58 จากผลการสลายสีของด้วยปฏิกิริยาทางแสงสามารถยืนยันได้ว่าการปรับปรุง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้มีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ TiO_2 ได้จากการมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นและมีการลดลงของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) และการลดลงของอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล [70]

ตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เวลา 6 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (ร้อยละ)		
	ค่าการดูดซับ	ปฏิกิริยาทางแสง	ประสิทธิภาพรวม
TiO_2	3.50	44.90	48.40
Modified TiO_2	6.95	52.92	59.87
Modified $\text{TiO}_2/\text{TBAOH}$	8.53	63.05	71.58

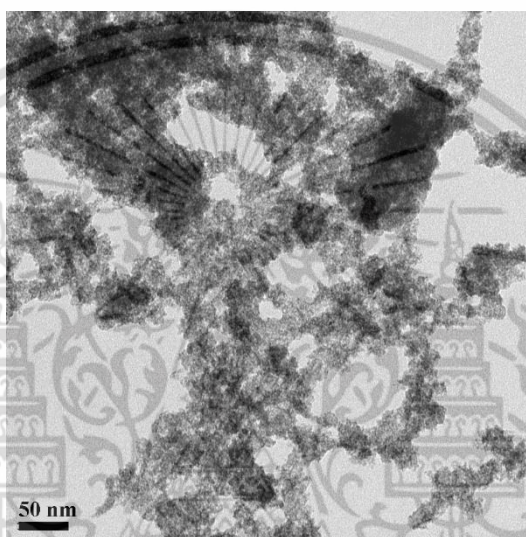
จากผลการทดลองที่ได้ในส่วนของ การปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับการแยกชั้นผลึก ทางผู้วิจัยได้เลือกอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติม TBAOH (modified $\text{TiO}_2/\text{TBAOH}$) ไปศึกษาในการทำเป็นวัสดุผสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากที่มีปริมาณพื้นที่ผิวสูงจากการเกิดการแตกออกของโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรในระนาบ {001} มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพันธะและอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่ลดลง โดยได้นำมาเติมซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงต่อไป

4.2 การสังเคราะห์วัสดุของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร

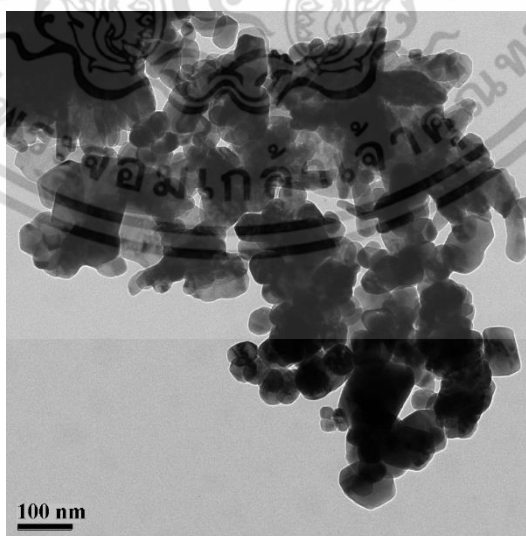
4.2.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา ปริมาณธาตุองค์ประกอบและพื้นที่ผิว

รูปที่ 4.16–4.20 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) อนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวและเติมซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ($1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$) วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวและเติมคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ($3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวและเติมซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักและคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ($1\%\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$) จากภาพถ่าย TEM พบว่าอนุภาค CeO_2 มีขนาดผลึกที่ 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โนเมตร [43] และอนุภาค CuO มีขนาดผลึกที่เฉลี่ยที่ 60.56 ± 14.98 นาโนเมตร ส่วนภาพถ่ายของวัสดุผสมพบวัฏภาคหลักคือ TiO_2 ที่มีโครงสร้างที่เป็นแบบอนุภาคทรงกลมร่วมกับโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เกิดขึ้นหลังจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการวิธีโซโนเคมีร่วมกับสารลดแรงตึงผิว TBAOH จากภาพถ่าย TEM ไม่สามารถระบุถึงรูปร่างและการกระจายตัวของอนุภาคซีเรียมออกไซด์และอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ได้ เนื่องจากการเติมอนุภาคซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกที่เล็ก และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอนุภาค CeO_2 และอนุภาค CuO มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับวัฏภาคหลัก TiO_2 จึงไม่สามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนจากภาพถ่าย TEM

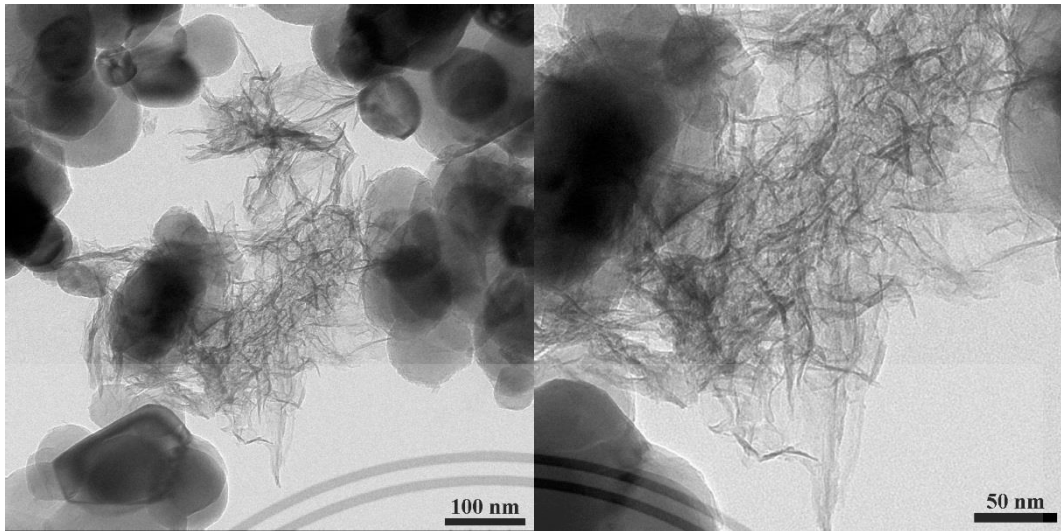


รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่กำลังขยาย 145,000 เท่า

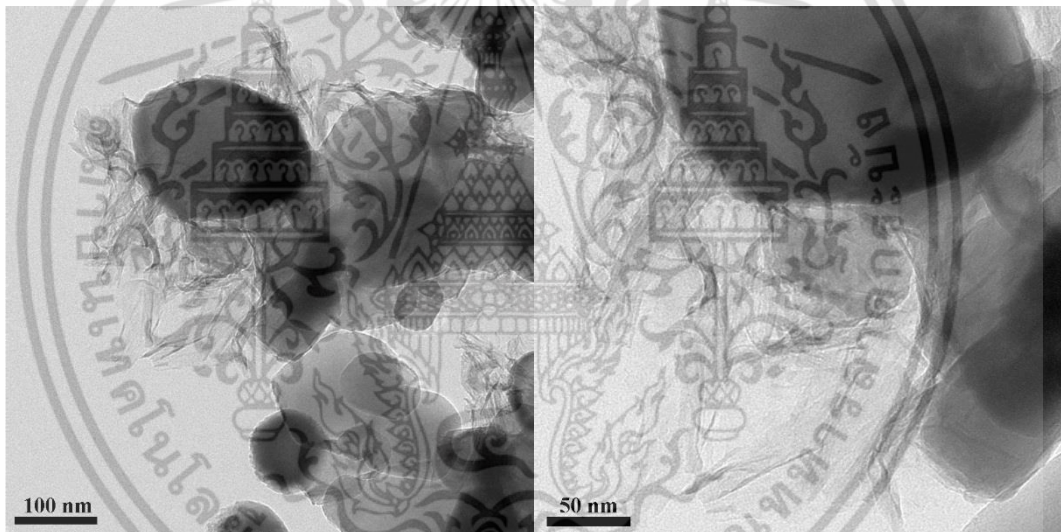


รูปที่ 4.17 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่กำลังขยาย 29,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

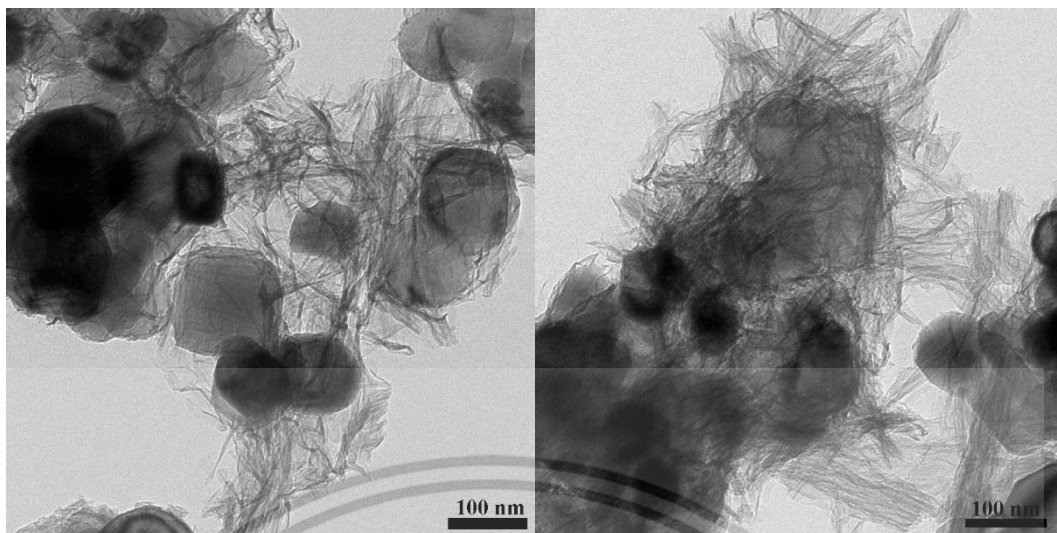


รูปที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผสม 1%CeO₂/TiO₂ ที่กำลังขยาย 71,000 และ 145,000 เท่า



รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผสม 3%CuO/TiO₂ ที่กำลังขยาย 71,000 และ 145,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



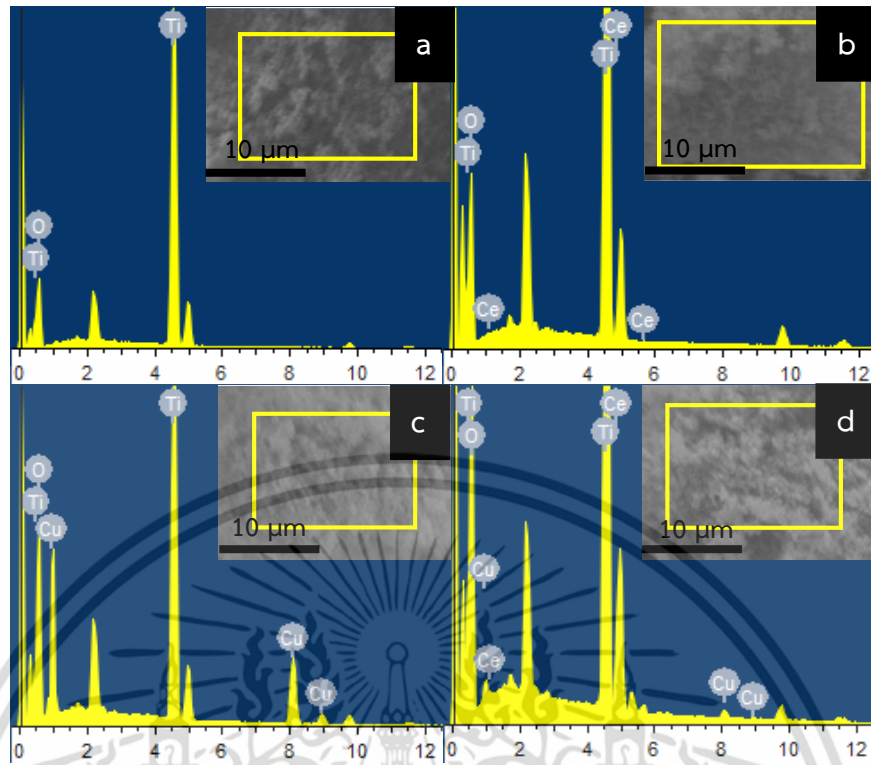
รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผสม 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ ที่กำลังขยาย 71,000 และ 145,000 เท่า

ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุ แสดงในตารางที่ 4.5 EDS สเปกตรัมจากภาพถ่าย SEM และแผนภาพการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการใช้ TBAOH และวัสดุผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ถึง 4.25

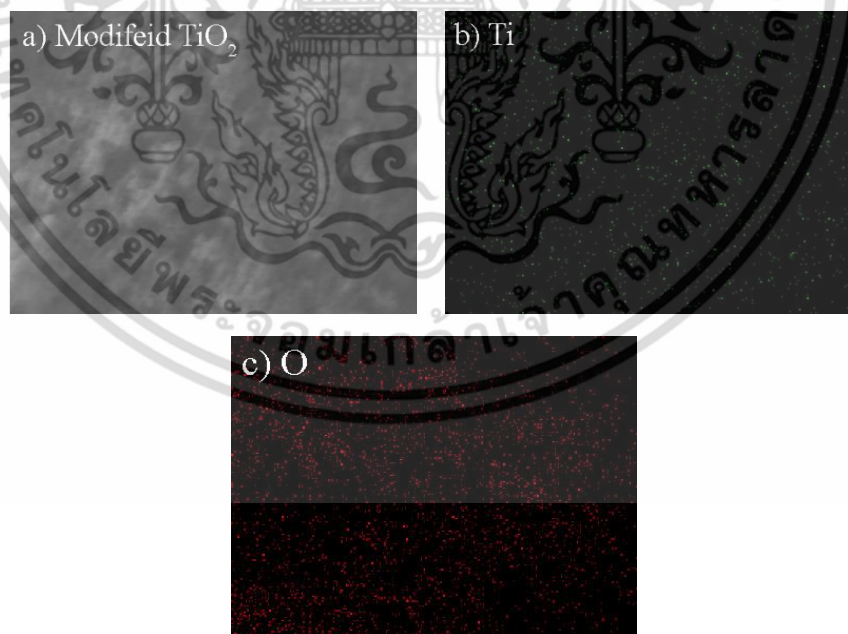
ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในวัสดุผสมที่เตรียมได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)							
	Ti		O		Ce		Cu	
	ทฤษฎี	การทดลอง	ทฤษฎี	การทดลอง	ทฤษฎี	การทดลอง	ทฤษฎี	การทดลอง
Modified TiO ₂ /TBAOH	59.93	56.58	40.07	43.42	-	-	-	-
1%CeO ₂ /TiO ₂	59.33	55.14	39.86	44.16	0.81	0.70	-	-
3%CuO/TiO ₂	58.14	35.08	39.46	44.28	-	-	2.40	20.64
1%CeO ₂ /3%CuO /TiO ₂	57.54	46.14	39.26	46.43	0.81	6.23	2.39	1.21

จากผลการวิเคราะห์ EDS สเปกตรัมและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุในวัสดุผสมซีเรียม-ออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าธาตุผสมที่เติมลงไปคือ CeO_2 และ CuO มีการกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ TiO_2 จากการศึกษาปริมาณธาตุองค์ประกอบ ดังแสดงผลในตารางที่ 4.5 พบว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวพบธาตุไทเทเนียม (Ti) ในปริมาณร้อยละ 56.58 โดยน้ำหนักและพบธาตุออกซิเจน (O) ในปริมาณร้อยละ 43.42 โดยน้ำหนัก ซึ่งค่าที่วิเคราะห์ได้มีผลที่ใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางทฤษฎีของไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ มีธาตุไทเทเนียมร้อยละ 59.93 โดยน้ำหนักและธาตุออกซิเจนร้อยละ 40.07 โดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ พบธาตุไทเทเนียมร้อยละ 55.14 โดยน้ำหนัก ธาตุออกซิเจนร้อยละ 44.16 โดยน้ำหนักและธาตุซีเรียมร้อยละ 0.70 โดยน้ำหนัก วัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3% CuO/TiO_2 พบธาตุไทเทเนียมร้อยละ 35.08 โดยน้ำหนัก ธาตุออกซิเจนร้อยละ 44.28 โดยน้ำหนัก และพบธาตุคอปเปอร์ร้อยละ 20.64 โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1% $\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ พบธาตุไทเทเนียมร้อยละ 46.14 โดยน้ำหนัก ธาตุออกซิเจนร้อยละ 46.43 โดยน้ำหนัก ธาตุซีเรียมร้อยละ 1.21 โดยน้ำหนักและธาตุคอปเปอร์ร้อยละ 6.23 โดยน้ำหนัก ซึ่งการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในวัสดุผสมพบว่าปริมาณธาตุชนิดต่าง ๆ ที่แตกต่างจากค่าทางทฤษฎี ซึ่งเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่ทั่วถึงของสารผสมในวัฏภาค TiO_2 เนื่องจากมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ (หมายเหตุ : EDS สเปกตรัมปรากฏพีคของทอง (Au) ที่ใช้ในการเคลือบเพื่อเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์อยู่ด้วย)

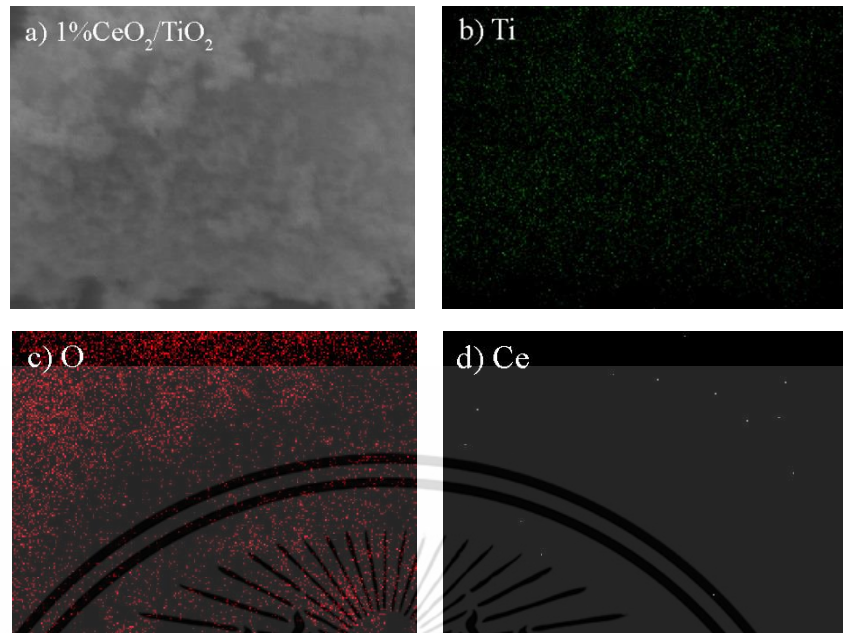


รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค EDS (a) modified $\text{TiO}_2/\text{TBAOH}$ (b) $1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (c) $3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ และ (d) $1\%\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$

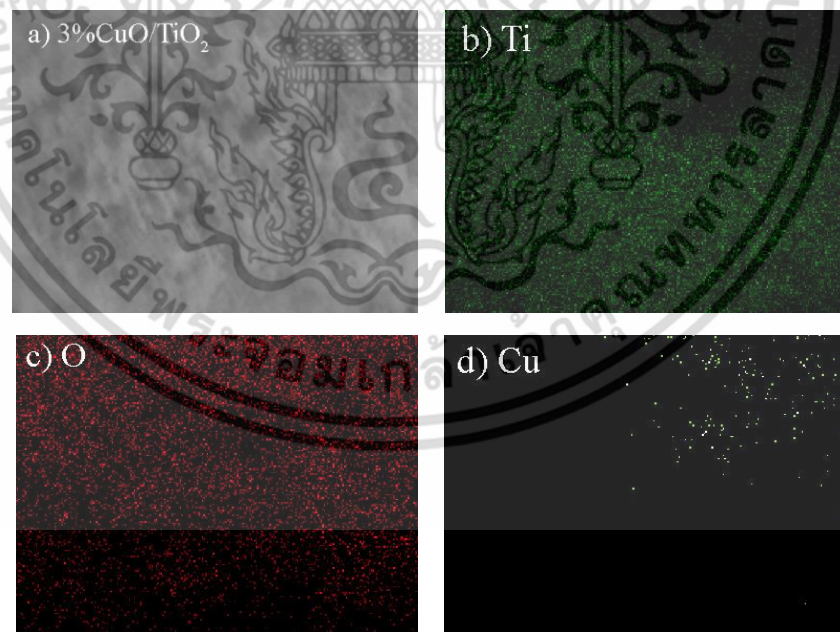


รูปที่ 4.22 การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (a) ภาพถ่าย SEM ของ modified $\text{TiO}_2/\text{TBAOH}$ (b) การกระจายตัวของธาตุไทเทเนียม (Ti) และ (c) การกระจายตัวของธาตุออกซิเจน (O)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

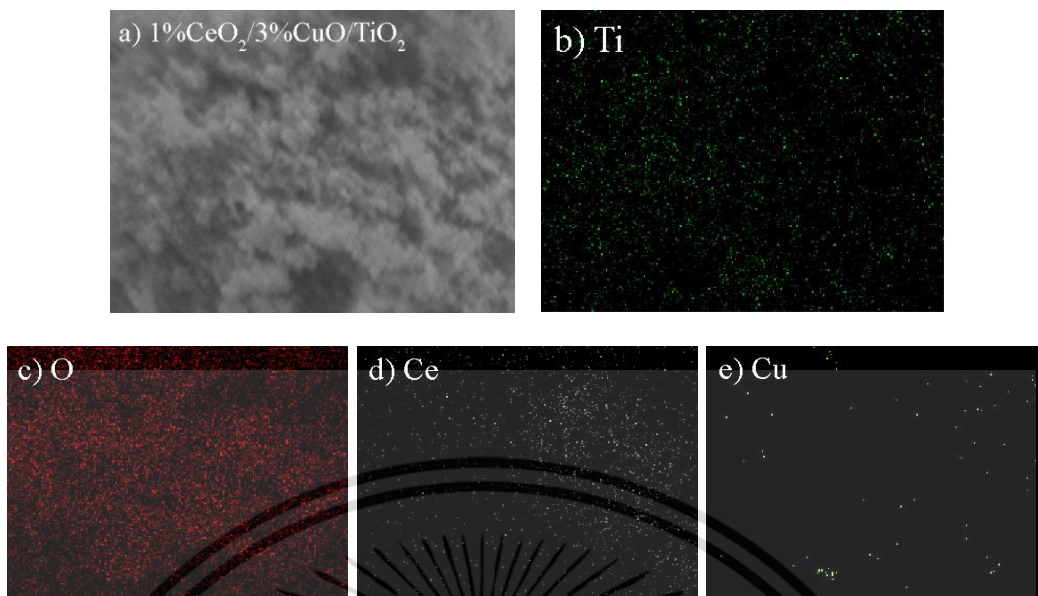


รูปที่ 4.23 การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (a) ภาพถ่าย SEM ของ 1%CeO₂/TiO₂ (b) การกระจายตัวของธาตุไทเทเนียม (Ti) (c) การกระจายตัวของธาตุออกซิเจน (O) และ (d) การกระจายตัวของธาตุซีเรียม (Ce)



รูปที่ 4.24 การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (a) ภาพถ่าย SEM ของ 3%CuO/TiO₂ (b) การกระจายตัวของธาตุไทเทเนียม (Ti) (c) การกระจายตัวของธาตุออกซิเจน (O) และ (d) การกระจายตัวของธาตุคอปเปอร์ (Cu)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.25 การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (a) ภาพถ่าย SEM ของ 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ (b) การกระจายตัวของธาตุไทเทเนียม (Ti) (c) การกระจายตัวของธาตุออกซิเจน (O) (d) การกระจายตัวของธาตุซีเรียม (Ce) และ (e) การกระจายตัวของธาตุคอปเปอร์ (Cu)

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุผสมด้วยเทคนิค BET พบว่าวัสดุผสม 1%CeO₂/TiO₂ มีพื้นที่ผิว 28.25 m²/g วัสดุผสม 1%CuO/TiO₂ มีพื้นที่ผิว 41.55 m²/g และวัสดุผสม 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ มีพื้นที่ผิว 34.55 m²/g ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ซึ่งพื้นที่ผิวของวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวที่มีค่า 93.65 m²/g เนื่องจากอนุภาคของสารที่เติมลงไปคือ CeO₂ และ CuO จะไปยึดติดกับพื้นที่ผิวที่มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรของอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวที่วัดได้มีค่าที่ลดลง ผลการวิเคราะห์ขนาดรูพรุนของวัสดุผสมที่เตรียมได้จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่อมีพื้นที่ผิวที่ลดลง

ตารางที่ 4.6 ปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุผสมที่เตรียมได้

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ขนาดรูพรุน (Å)
Modified TiO ₂ /TBAOH	93.65	89.90
1%CeO ₂ /TiO ₂	28.25	138.40
3%CuO/TiO ₂	41.55	66.91
1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂	34.55	129.00

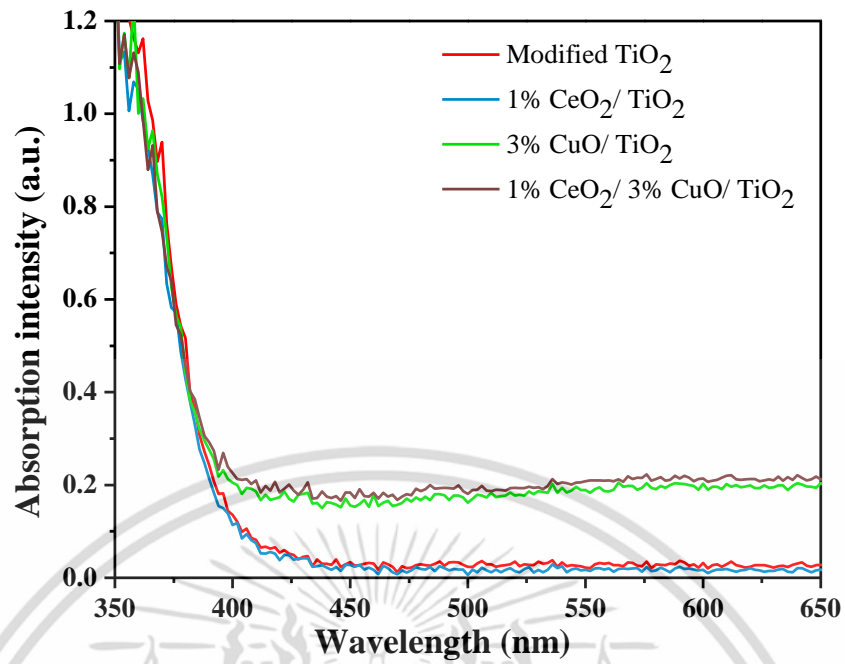
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร

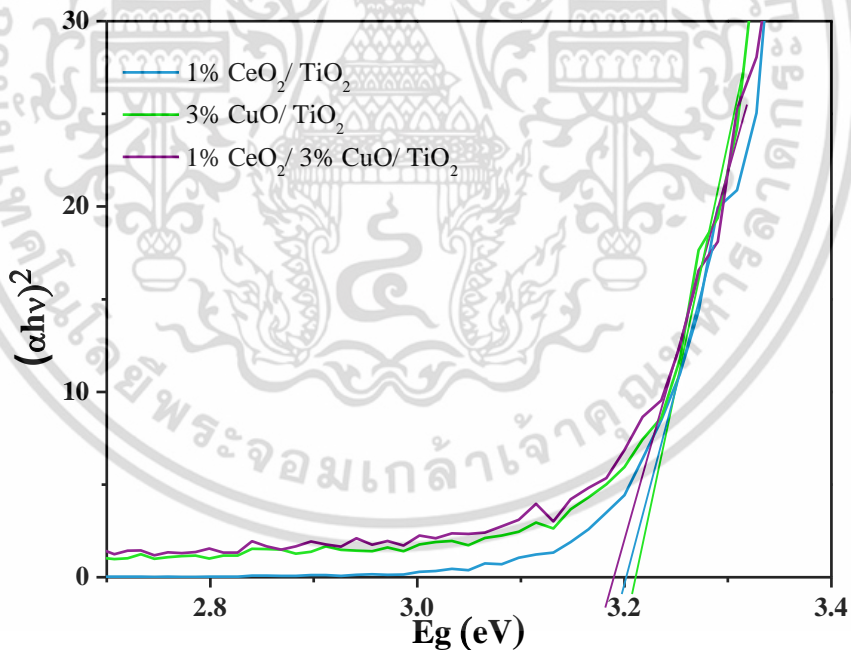
การศึกษาค่าขอบเขตการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี ดังแสดงในรูปที่ 4.26 และ ตารางที่ 4.7 พบว่าวัสดุผสม $1\%CeO_2/3\%CuO/TiO_2$ มีค่าขอบเขตการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นในช่วงความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (red shift) โดยทำการวัดได้ 405 นาโนเมตร วัสดุผสม $1\%CeO_2/TiO_2$ และวัสดุผสม $3\%CuO/TiO_2$ มีค่าขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ 402 และ 399 นาโนเมตรตามลำดับ การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุผสมสามารถหาได้จากสมการของ Tuac's [54] ดังแสดงในรูปที่ 4.27 พบว่าวัสดุผสม $1\%CuO/TiO_2$ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 3.21 eV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติม TBAOH และเมื่อเตรียมวัสดุผสมที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ พบว่าวัสดุผสม $1\%CeO_2/TiO_2$ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 3.20 eV และวัสดุผสม $1\%CeO_2/3\%CuO/TiO_2$ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 3.19 eV การลดลงของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพันธะเป็นผลมาจากการเติมซีเรียมออกไซด์ที่มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 2.20 eV [70] และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 1.6 eV [670] ซึ่งมีความพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุผสมมีแนวโน้มที่มีค่าที่ลดลง

ตารางที่ 4.7 ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าขอบเขตการดูดกลืนแสงของวัสดุผสม

ตัวอย่าง	ค่า E_g (eV)	ค่าขอบเขตการดูดกลืนแสง (nm)
Modified $TiO_2/TBAOH$	3.21	400
$1\%CeO_2/TiO_2$	3.20	402
$3\%CuO/TiO_2$	3.21	399
$1\%CeO_2/3\%CuO/TiO_2$	3.19	405



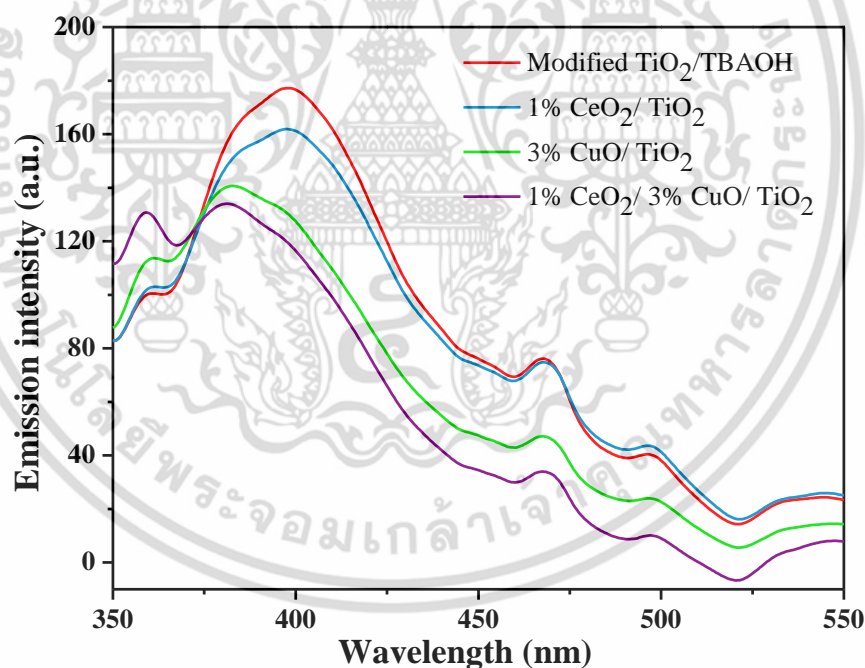
รูปที่ 4.26 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและวัสดุผสม



รูปที่ 4.27 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยวิธีของ Tuac's ของวัสดุผสม

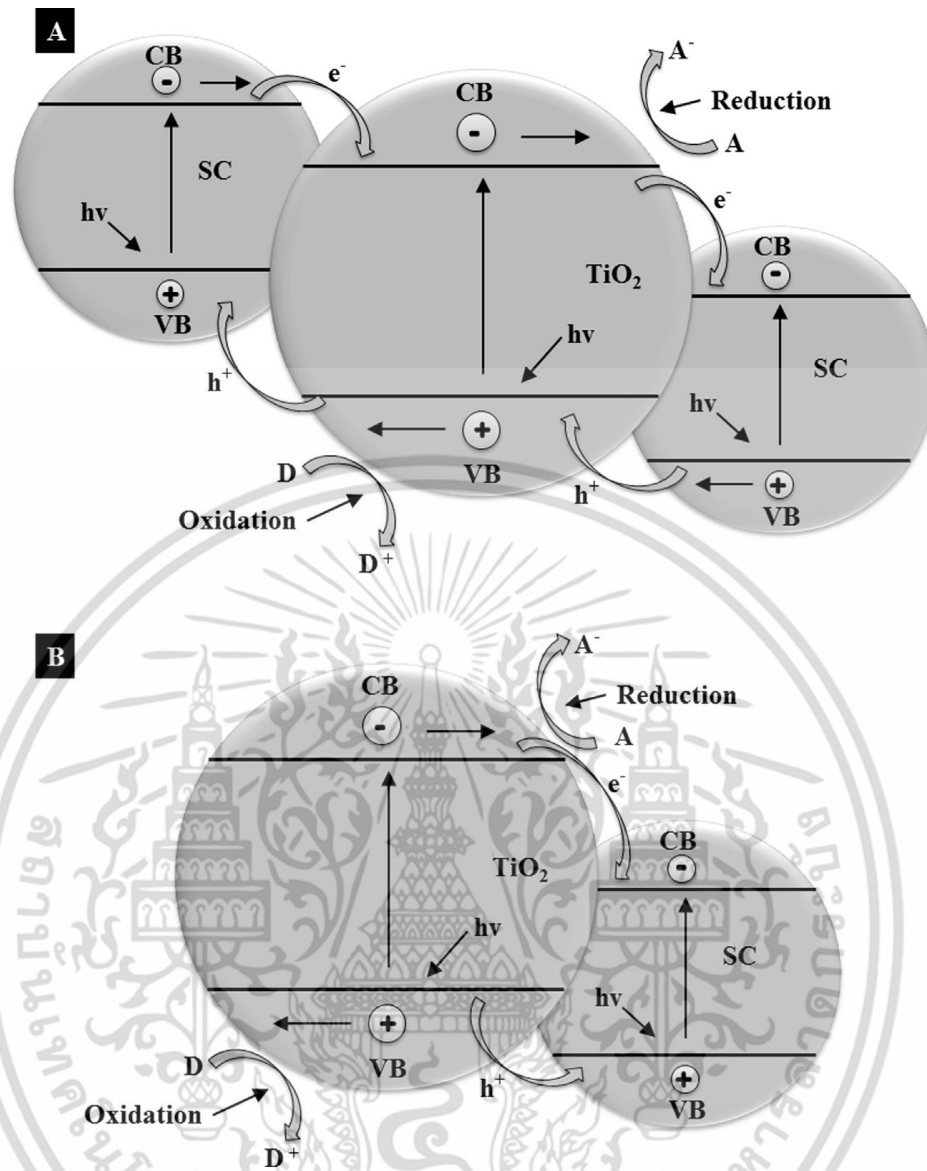
การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมจากการวัดค่าการคายพลังงานแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (fluorescence spectroscopy) ดังแสดงในรูปที่ 4.28 พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดที่เตรียมได้มีการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่น 401, 468, 498 และ 539 นาโนเมตร ซึ่งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เนาไปใช้ประโยชน์ทางการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรงกับการคายพลังงานของวงภาคหลัก คือ TiO_2 [67] การเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งการคายพลังงานที่ 401 นาโนเมตร ของวัสดุผสมที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ไปในทิศทางของแสงที่มีความยาวคลื่นลดลง เนื่องจากซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบกว่า TiO_2 (2.2 eV และ 1.6 eV ตามลำดับ) [68, 70] ทำให้เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นที่ค่าพลังงานเดียวกันที่ 325 นาโนเมตร จึงมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในปริมาณเพิ่มขึ้นกว่า TiO_2 และส่งผลให้การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นต่ำลง [72, 73] ในส่วนของความเข้มของการคายพลังงานของวัสดุผสมพบว่า หลังจากการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์แล้วนั้นพบว่ามีความเข้มของการคายพลังงานที่มีค่าลดลงซึ่งเป็นผลมาจากเมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานกระตุ้นในค่าพลังงานของแสงอัลตราไวโอเล็ตจะเกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนในไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วส่งต่อไปยังแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ การส่งต่อของอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะมีลักษณะแบบขั้นบันได ดังแสดงในรูปที่ 4.28 [7] ส่งผลทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีเวลาในการคงอยู่ในแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้นานเพิ่มขึ้นก่อนตกกลับมารวมตัวกับโฮลในแถบวาเลนซ์



รูปที่ 4.28 ฟลูออเรสเซนส์สเปกตร้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและวัสดุผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



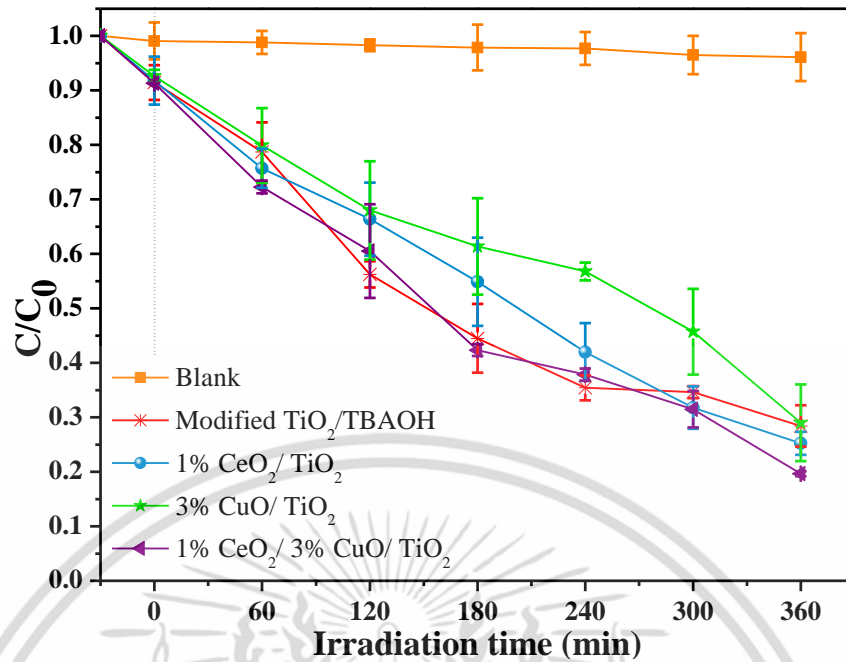
รูปที่ 4.29 การกระตุ้นทางแสงของอิเล็กตรอนในวัสดุผสม (a) การกระตุ้นทางแสงของอิเล็กตรอนในวัสดุประเภทกึ่งตัวนำที่แตกต่างกัน 3 ชนิด และ (b) การกระตุ้นทางแสงของอิเล็กตรอนในวัสดุประเภทกึ่งตัวนำที่แตกต่างกัน 2 ชนิด [7]

4.2.3 การสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต โดยทำการใช้สารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้นเริ่มต้น 5 ppm ซึ่งแบ่งเป็นการย่อยสลายภายใต้ที่มีด 30 นาทีเพื่อศึกษาผลของการดูดซับและภายใต้สภาวะที่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 6 ชั่วโมง โดยผลการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูดังแสดง

ในรูปที่ 4.30 และตารางที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.30 ผลการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูของวัสดุผสม

ผลการทดลองในช่วง 30 นาทีแรกภายใต้สภาวะที่ไม่มีการฉายแสง พบว่าอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติม TBAOH มีค่าประสิทธิภาพการดูดซับที่ร้อยละ 8.53 เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติทางแสงของอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดมีค่าการดูดซับ MB บนพื้นผิวที่ใกล้เคียงกับอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่ไม่เติมวัสดุผสม โดยวัสดุผสม 1%CeO₂/TiO₂ มีค่าการดูดซับที่ร้อยละ 8.20 วัสดุผสม 3%CuO/TiO₂ มีค่าการดูดซับร้อยละ 7.34 และวัสดุผสม 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ มีค่าการดูดซับร้อยละ 8.65 เมื่อทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าอนุภาค TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูร้อยละ 63.05 เมื่อทำการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าวัสดุผสมมีแนวโน้มที่มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม MB ที่เพิ่มขึ้น โดยวัสดุผสม 1%CeO₂/TiO₂ วัสดุผสม 3%CuO/TiO₂ และวัสดุผสม 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ มีค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูร้อยละ 66.56, 63.65 และ 71.68 ตามลำดับ การที่วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ ที่เติมทั้งซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูได้ดีที่สุด เป็นผลเนื่องจากซีเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบกว่าจากไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อได้รับพลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้น อิเล็กตรอนในโมเลกุลของซีเรียมออกไซด์จะเกิดการกระตุ้นได้ก่อนและส่งต่อไปยังแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสง และอีกประการหนึ่งคือ ความแตกต่างกันของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของซีเรียมออกไซด์และไทเทเนียมได-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใช้ได้เห็นเป็นเช่นนี้ขอสงวนสิทธิ์ในการใช้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกไซด์ได้ ส่งผลทำให้อิเล็กทรอนิกส์สามารถอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้นานยิ่งขึ้น [72-74] ส่วนผลจากการเติมคอปเปอร์ออกไซด์เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์เป็นโลหะกลุ่มโลหะทรานซิชันที่มีปริมาณอิเล็กทรอนิกส์มาก ทำให้อิเล็กทรอนิกส์จากคอปเปอร์ออกไซด์สามารถส่งต่อไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่เวลา 6 ชั่วโมง

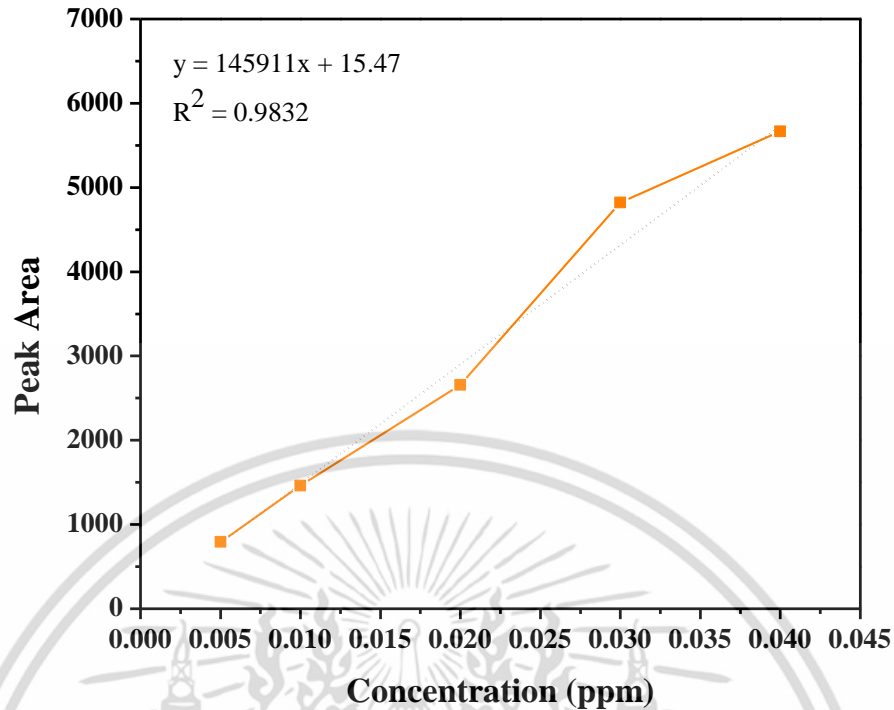
ตัวอย่าง	ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (ร้อยละ)		
	ค่าการดูดซับ	ปฏิกิริยาทางแสง	ประสิทธิภาพรวม
Modified TiO ₂ /TBAOH	8.53	63.05	71.58
1%CeO ₂ /TiO ₂	8.20	66.56	74.76
3%CuO/TiO ₂	7.34	63.65	70.99
1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂	8.65	71.68	80.33

4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

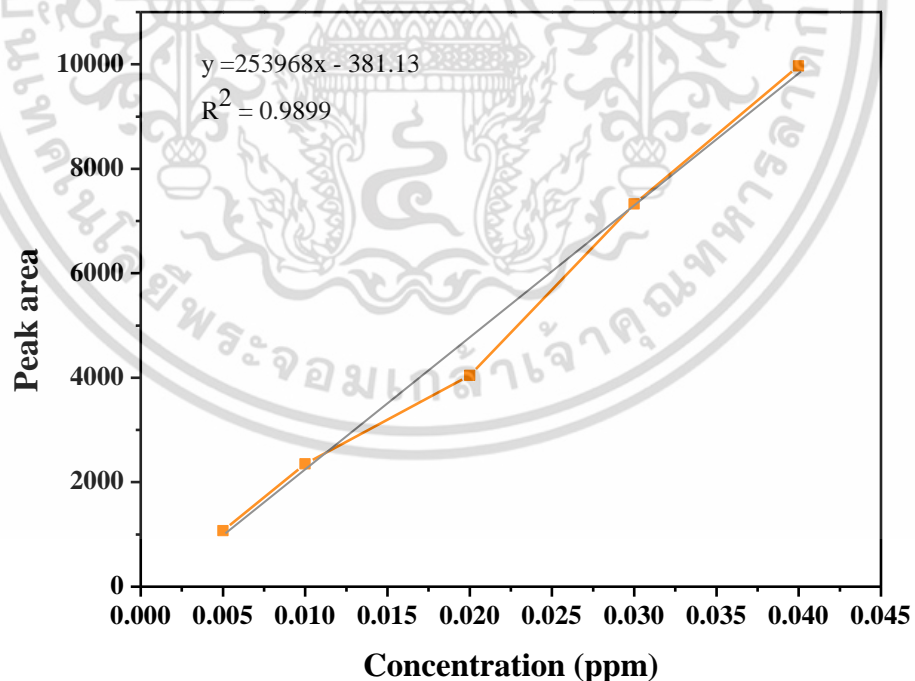
การศึกษากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงโดยอาศัยปฏิกิริยาทางแสง (photo-conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ซึ่งผลการทดลองแบ่งเป็นสองส่วน คือ การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายเอทานอลและสารละลายเมทานอล และการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง

4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและสารละลายเอทานอล

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานและค่าพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) ของสารละลายเมทานอลและสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.31 และ 4.32 ตามลำดับ



รูปที่ 4.31 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอล



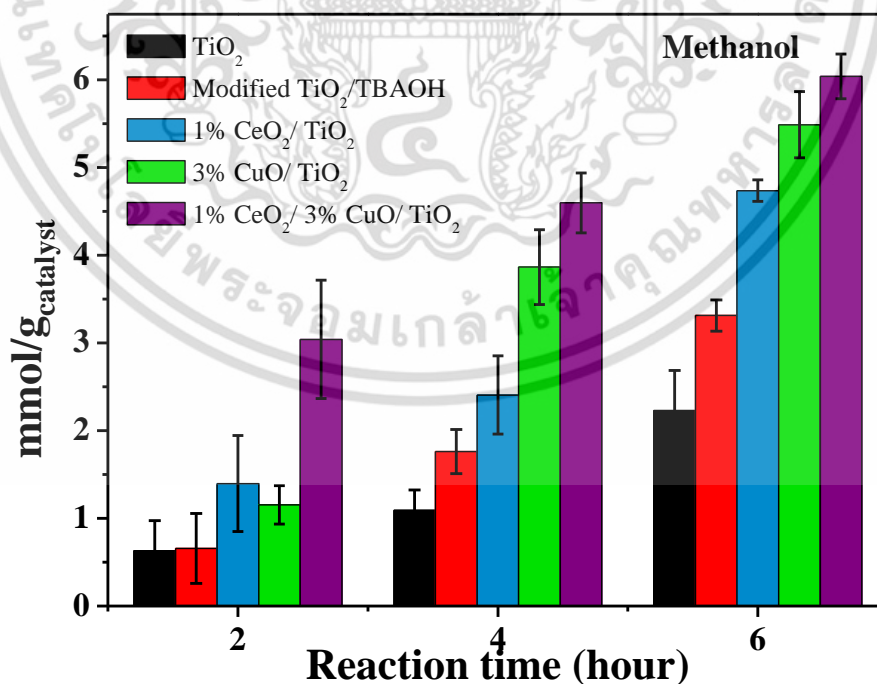
รูปที่ 4.32 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทานอลและเอทานอล ดังแสดงในรูปที่ 4.29 และ 4.30 ตามลำดับ ผลที่ได้เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.005 ppm ถึง 0.04 ppm โดยกราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงถึงสัดส่วนโดยตรงระหว่างความเข้มข้นต่อพื้นที่ใต้กราฟ ซึ่งกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทานอลมีความสัมพันธ์ดังสมการเส้นตรง $y = 14591x + 15.47$ และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9832 และกราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอลซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการเส้นตรง $y = 253968x - 381.13$ และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9899

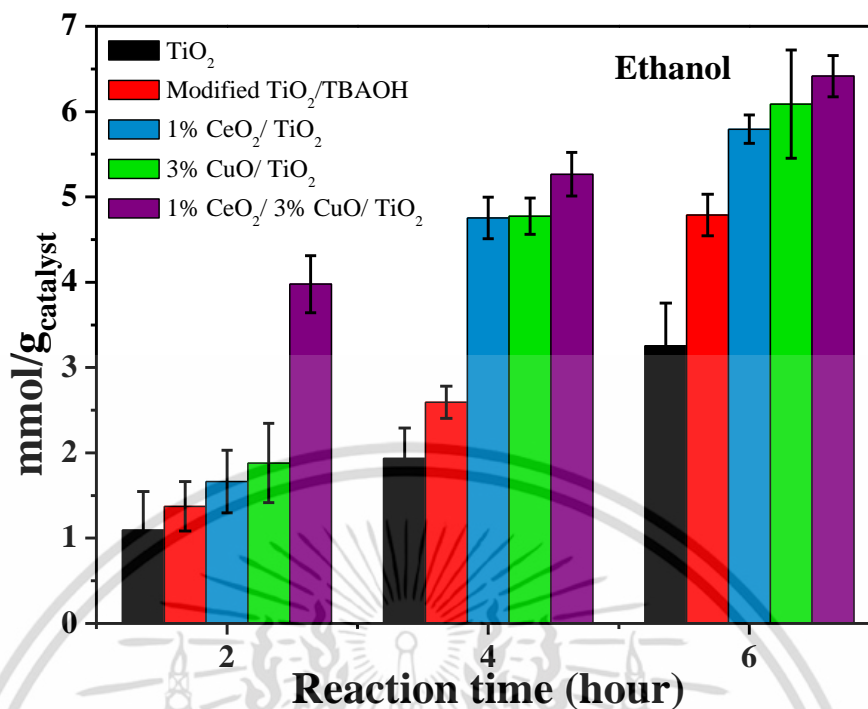
4.3.2 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง

ผลการทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.15 กรัมและใช้น้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร เป็นสารละลายตัวกลางสำหรับการทำปฏิกิริยา โดยเริ่มจากการผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารละลายตัวกลางด้วยอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาที แล้วทำการฉายแสงอัลตราไวโอเลตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยได้ศึกษาชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี และผลการทดลองที่ได้รายงานผลเป็นจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1 กรัม ดังแสดงในรูปที่ 4.33 ถึง 4.34 และตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.33 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่เวลาต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้บริการเชิงวิชาการเท่านั้น มิอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.34 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ

ผลที่ได้พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่าง ๆ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยาทางแสงมีเพียงเมทานอลและเอทานอล โดยไม่พบผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น เช่น กรดอะซิติกและฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นระหว่างการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้สารประกอบอินทรีย์ที่มีจุดเดือดต่ำสามารถระเหยออกไประหว่างการทำปฏิกิริยา โดยพบว่าวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกชนิดมีแนวโน้มที่สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลที่เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 6 ชั่วโมง โดยที่เวลา 6 ชั่วโมงพบว่าอนุภาค anatase TiO₂ ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวสามารถผลิตเมทานอลได้ 2.23 มิลลิโมลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1 กรัม (mmol/g_{cat}) และเอทานอล 3.25 mmol/g_{cat} เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติม TBAOH พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น โดยได้ผลิตภัณฑ์เมทานอลเป็น 3.31 mmol/g_{cat} และเอทานอล 4.79 mmol/g_{cat} การเพิ่มขึ้นของปริมาณผลิตภัณฑ์เมทานอลและเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ ที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้วเมื่อเทียบกับอนุภาค TiO₂ ก่อนการปรับปรุงพื้นผิว แสดงให้เห็นว่าการเกิดลักษณะแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลได้ เนื่องจากการมีลักษณะแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงและทำให้มีสมบัติ

ทางแสงที่ดีขึ้นดังที่ได้วิเคราะห์ไว้ในหัวข้อที่ 4.1 เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถผลิตเมทานอลและเอทานอลได้มากกว่าการไม่เติมวัสดุผสม โดยวัสดุผสม 1%CeO₂/TiO₂ ได้ผลิตก๊าซเป็นเมทานอล 4.74 mmol/g_{cat} และเอทานอล 5.79 mmol/g_{cat} วัสดุผสม 3%CuO/TiO₂ ได้ผลิตก๊าซเป็นเมทานอล 5.49 mmol/g_{cat} และเอทานอล 6.09 mmol/g_{cat} และวัสดุผสม 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ สามารถผลิตเมทานอลและเอทานอลได้ในปริมาณสูงที่สุดโดยสามารถผลิตเมทานอลได้ 6.04 mmol/g_{cat} และเอทานอล 6.42 mmol/g_{cat} จากผลการศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาทางแสงแสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ให้ผลิตก๊าซที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติมซีเรียมออกไซด์สามารถช่วยเพิ่มระยะเวลาของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้อยู่บนแถบตัวนำเป็นผลจากความแตกต่างของพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ TiO₂ และ CeO₂ จึงสามารถลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้มีปริมาณอิเล็กตรอนบนแถบตัวนำสำหรับปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น [7,71,72] ในส่วนของวัสดุผสมที่เติมคอปเปอร์ออกไซด์สามารถทำให้ได้ผลิตก๊าซเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งเป็นผลมาจากอะตอมคอปเปอร์(II) (Cu²⁺) ในคอปเปอร์ออกไซด์มีปริมาณอิเล็กตรอนมากและยังไม่เสถียรจากการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในชั้น 3-d orbital โดยคอปเปอร์(II) มีจำนวนอิเล็กตรอน 27 อิเล็กตรอนและมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁹ ซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่ในชั้น 3 d เป็นจำนวนมาก (3d⁹) ทำให้โครงสร้างการจัดเรียงอิเล็กตรอนมีผลจากการบิดเบี้ยวของ Jahn-Teller (Jahn-Teller effect) ทำให้อิเล็กตรอนมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้สามารถส่งต่ออิเล็กตรอนไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์และทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีปริมาณอิเล็กตรอนสำหรับทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [73] โดยในวัสดุผสมที่มีการเติมสารผสม 2 ชนิด คือ ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวได้ผลการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงดีที่สุด เนื่องจากผลดีร่วมกันของการเติมทั้งซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ คือ การมีปริมาณอิเล็กตรอนในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและการลดลงของอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล

ตารางที่ 4.9 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เวลา 6 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	
	เมทานอล (mmol/g _{cat})	เอทานอล (mmol/g _{cat})
TiO ₂	2.23	3.25
Modified TiO ₂ /TBAOH	3.31	4.79
1%CeO ₂ /TiO ₂	4.74	5.79
3%CuO/TiO ₂	5.49	6.09
1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂	6.04	6.42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงในงานวิจัยนี้มาเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น พบว่าปริมาณเมทานอลและเอทานอลที่ผลิตได้มีปริมาณที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งพบว่าการเกิดผลิตภัณฑ์ขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการทดลองและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 การเปรียบเทียบสภาวะในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	แหล่งพลังงาน	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณสารละลาย	ร้อยละผลิตภัณฑ์
1%CeO ₂ /3%CuO /TiO ₂	10 W UV lamp (254 nm),	150 mg	150 ml	เมทานอล 6.04 mmol/g _{cat} เอทานอล 6.42 mmol/g _{cat}
Pt ²⁺ -Pt/TiO ₂ NPs [75]	500 W halogen lamp	200 mg	20 ml	เมทานอล 26.1 μmol/ g _{cat} ·h เอทานอล 19 μmol/ g _{cat} ·h
TiO ₂ (TNSs)	18 W mercury lamp	300 mg	300 ml	เมทานอล 1.09 μmol/ g _{cat} แก๊สมีเทน 1.23 μmol/ g _{cat} ·h
2 wt% Cu-TiO ₂ [76]	8 W Hg lamp	600 mg	300 ml ของ 2 N NaOH	เมทานอล 1,000 mmol/g _{cat}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) วัสดุภาคแบบอนาเทส ด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับวิธีการแยกชั้นผลึก และการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการเติมซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) สำหรับการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสามารถสรุปผลได้ดังนี้

การปรับปรุงพื้นผิวนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซโนเคมีร่วมกับวิธีการแยกชั้นผลึก เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าหลังจากการปรับปรุงพื้นผิวพบโครงสร้างลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตรเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 โดยในสถานะที่เติม TBAOH จะเกิดโครงสร้างแบบแผ่นที่มีขนาดใหญ่และมีความเสถียรกว่า เนื่องจากโมเลกุลของ TBAOH ช่วยขัดขวางการม้วนตัวของโครงสร้างแบบแผ่นสู่โครงสร้างแบบท่อ การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าอนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวยังคงวัสดุภาคแบบอนาเทสที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (JCPDS: 73-1764) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่เกิดขึ้นเป็นการแตกออกในทิศทางระนาบ {001} ซึ่งมีร้อยละการแตกออกเป็นโครงสร้างแบบแผ่นในทิศทางระนาบ {001} สำหรับอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมและไม่เติมที่ร้อยละ 22.5 และ 17.9 ตามลำดับ และการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่มีการแตกออกในระนาบ {001} จะทำให้รูปแบบการจับพันธะของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนจาก 6c-Ti และ 3c-O เป็นพันธะ 5c-Ti และ 2c-O ส่งผลให้อะตอมไทเทเนียมบนพื้นผิวมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การศึกษาปริมาณพื้นที่ผิวของวัสดุด้วยเทคนิค BET แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวนุภาค TiO_2 ให้มีโครงสร้างลักษณะแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรสามารถเพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวได้ โดยอนุภาค TiO_2 ที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติม TBAOH มีปริมาณพื้นที่ผิวมากที่สุดที่ 93 m^2/g เมื่อนำวัสดุที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวไปวิเคราะห์สมบัติทางแสงพบว่าอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมและไม่เติม TBAOH มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงจากอนุภาค TiO_2 ที่ 3.25 eV เป็น 3.21 eV และ 3.23 eV ตามลำดับ การวัดการคายพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปีพบว่า TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าการตกกลับหรือการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลที่ลดลง เมื่อนำวัสดุที่เตรียมได้ไปทดสอบการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูแสงพบว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าประสิทธิภาพการสลายสีย้อมที่ร้อยละ 48.4 และวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมและไม่เติม TBAOH มีค่าประสิทธิภาพการสลายสีย้อมที่ 71.58 และ 59.87 ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรทำให้ได้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและมีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้นซึ่งเป็นผลดีต่อการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวร่วมกับสารลดแรงตึงผิว TBAOH โดยการเติมด้วย 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, 3% CuO/TiO_2 และ 1% $\text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก เมื่อทำการศึกษาระยะยาวของสารเติมแต่งด้วยเทคนิค EDS พบว่าสารผสมที่เติมลงไปกระจายอยู่ในวัสดุ TiO_2 เมื่อนำวัสดุผสมไปศึกษาสมบัติทางแสงพบว่าวัสดุผสมทั้งหมดมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงเมื่อเทียบกับอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยวัสดุผสม 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 3.20 eV วัสดุผสม 3% CuO/TiO_2 มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 3.21 eV และวัสดุผสม 1% $\text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 3.19 eV การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี พบว่าวัสดุผสมที่เติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีความเข้มของการคายพลังงานที่ลดลงซึ่งเป็นผลมาจากการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ โดยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบกว่า TiO_2 ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถเคลื่อนที่ได้ระหว่างแถบตัวนำส่งผลให้มีการตกกลับของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นลดลง เมื่อนำวัสดุผสมที่เตรียมได้ไปทดสอบการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสง UV พบว่าวัสดุผสมมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมที่มีแนวโน้มที่ดีกว่าอนุภาค TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยเมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง วัสดุผสม 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ มีค่าประสิทธิภาพการสลายสีย้อมที่ร้อยละ 74.76 วัสดุผสม 3% CuO/TiO_2 มีค่าประสิทธิภาพการสลายสีย้อมที่ร้อยละ 70.99 และวัสดุผสม 1% $\text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีค่าประสิทธิภาพย่อยสลายสีย้อมที่ร้อยละ 80.33 และการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยาทางแสง พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มีเพียงเมทานอลและเอทานอล โดยที่อนุภาค TiO_2 หลังการปรับปรุงพื้นผิวสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ได้มากกว่าอนุภาค TiO_2 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นและสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปเมื่อเกิดโครงสร้างลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบวัสดุผสมที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์พบว่าวัสดุผสมสามารถผลิตเมทานอลและเอทานอลได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 ที่ไม่มีการเติมวัสดุผสม โดยวัสดุผสม 1% $\text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยได้ผลิตภัณฑ์เมทานอลเป็น 6.04 mmol/g_{cat} และเอทานอล 6.42 mmol/g_{cat} ซึ่งเป็นผลร่วมกันจากการเติมซีเรียมออกไซด์ที่ช่วยลดอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลในวัสดุผสม ส่วนการเติมคอปเปอร์ออกไซด์สามารถช่วยให้วัสดุผสมมีปริมาณอิเล็กตรอนสำหรับใช้ในปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การใช้งานเครื่องโซโนเคมีควรให้ระยะห่างระหว่างโพรบ (probe) กับสารที่ทำมีระยะห่างเท่าที่กำหนด (ปริมาณสารละลายที่ 80% ของส่วนโพรบที่ใช้ทำปฏิกิริยา) เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดและทำให้พลังงานจากการโซโนเคมีถ่ายเทสู่สารที่ต้องการทำปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ

5.2.2 ศึกษาเพิ่มเติมการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูในช่วงก่อนฉายแสงควรเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้สภาวะการดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเข้าสู่สมดุล

5.2.3 ศึกษาออกแบบและปรับปรุงเตาปฏิกรณ์ (reactor) ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพื่อลดการรั่วไหลของสารผลิตภัณฑ์

5.2.4 ศึกษาเพิ่มเติมชนิดของคอลัมน์จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี เพื่อใช้วิเคราะห์หาชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงประเภทอื่น

5.2.5 ศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุผสมลงไปในวัฏภาค TiO_2 เพื่อให้ได้วัสดุผสมที่มีการกระจายตัวของสารผสมอย่างสม่ำเสมอในวัฏภาคหลัก เช่น การใช้วิธีโซโนเคมีหรือการเพิ่มระยะเวลาปั่นกวน

เอกสารอ้างอิง

- [1] สภาวะเรือนกระจก. 2015. [Online]. Available : <http://epa.gov/climatechange/emissions/gases>. เข้าถึงเมื่อ 24 สิงหาคม 2558
- [2] ที่มาของแก๊สเรือนกระจก. 2015. [Online]. Available : <http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/source>. เข้าถึงเมื่อ 24 สิงหาคม 2558
- [3] Kamila Koci, Lucie Obalova, Zdenek Lacny. 2008. "Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalyts." *Chemical Paper*. (2) : 1-9.
- [4] ปฏิกริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์. 2558. [Online]. Available : http://www.cnem.chem.ufl.edu/tiny_tech_0013. เข้าถึงเมื่อ 27 สิงหาคม
- [5] Lianzhou Wang, Takayoshi Sasaki. 2014. "Titanium oxide nanosheets: graphene analogues with versatile functionalities." *Chemical reviews*. (1) : 9455-9486.
- [6] Mei Leng, Yu Chen, Junmin Xue. 2014. "Synthesis of TiO₂ nanosheets via an exfoliation route assisted by a surfactant." *Nanoscale issue*. (15) : 8531-8534.
- [7] G Magesh, B Wisvanathan, R P Viswanath, T K Varadarajan. 2009. "Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue." *Indian Journal of Chemistry*. (48) : 480-488.
- [8] Slamet, Hosna Nasution, Ezza Purnama. 2005. "Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method." *Catalyst Communicate*. (6) : 313-319.
- [9] การเร่งปฏิกิริยาทางแสง. 2015. [Online]. Available : <http://carbonfootprint360.com/sanibulb-air-sanitizing-purifying-deodorizing-cfl>. เข้าถึงเมื่อ 14 ตุลาคม 2558
- [10] Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda, Michio Matsumura. 2001. "Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phase." *Journal of Catalysis*. (203) : 82-86.
- [11] Feng Niu, Da Chen, Laishun Qin, Tong Gao, Sen Wang, Zhi Chen. 2015. "Synthesis of Pt/BiFeO₃ heterostructured photocatalysts for highly efficient visible-light photocatalytic performance." *Solar energy materials & Solar cell*. (1) : 386-396.
- [12] Chen Wei Lai, Srimala Sreekamtan. 2013. "Incorporation of WO₃ species into TiO₂ nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance." *Electrochimica Acta*. (1) : 294-302.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] Seejon Das, Wan Duad. 2014. "Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor." *Renewable and Sustainable Energy reviews*. (39) : 765-805.
- [14] Agelio Hernandez, Missael Arroyo, R. Zanella. 2014. "Photoconversion of 4-nitrophenol in the presence of hydrazine with AgNPs-TiO₂ nanoparticles prepared by the sol-gel method." *Journal of Hazardous Materials*. (268) : 84-91.
- [15] Inueo Lee, Xiaoqing An, Kyeong Park, Junwang Tang. 2014. "A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors." *Catalyst Today*. (224) : 3-12.
- [16] Yi Ma, Xiuli Wang, Can Li. 2014. "Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for photocatalytic Fuel Generations." *Chemicals Review*. (114) : 9987-10043.
- [17] Lianjun Liu, Huilei Zhao, Jean M. Andino, Ying Li. 2012. "Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry." *ACS Catalyst*. (2) : 1817-1828.
- [18] Su-ll In, Dimittri D, Vaughn Il, Raymond Schaak. 2012. "Hybrid CuO-TiO_{2-x}N_x hollow nanocubes for photocatalytic conversion of CO₂ into methane under solar irradiation." *Angewandte Chemi*. (51) : 3915-3918.
- [19] Bijith Mankidy, Babu Joseph, Vinay Gupta. 2014. "Photo-conversion of CO₂ using titanium dioxide: enhancements by plasmonic and co-catalytic nanoparticles." *IOP Science*. (24) : 564-570.
- [20] ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง. 2015. [Online]. Available : [http:// nanoyothai.com/1301931/photocatalyst](http://nanoyothai.com/1301931/photocatalyst) เข้าถึงเมื่อ 20 ตุลาคม 2558
- [21] วัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ. 2015. [Online]. Available : <http://chemwiki.ucdavis.edu/Materials/semiconductor> เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2558
- [22] ชนิดวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำชนิด p. 2015. [Online]. Available : [http:// kpp.ac.th/elearning/elearning3/book-07.html](http://kpp.ac.th/elearning/elearning3/book-07.html) เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2558
- [23] ไทเทเนียมไดออกไซด์ ภูมิภาคแบบรูไทล์. 2015. [Online]. Available : <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2> เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2558
- [24] ไทเทเนียมไดออกไซด์ ภูมิภาคแบบอนาเทส. 2015. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Anatase> เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2558
- [25] ไทเทเนียมไดออกไซด์. 2015. [Online]. Available : [https://pavemaintenance.wikispaces.com/TiO₂](https://pavemaintenance.wikispaces.com/TiO2) เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2558

- [26] ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ TiO_2 . 2015. [Online]. Available : <http://www.nature.com/nmat/journal/v12/n98jk> เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2558
- [27] Tian-Hua X, Chen S, Yong L. 2006. "Band structure of TiO_2 doped with N, C and B." *Journal of Zhejiang University Science*. (4) : 299-303.
- [28] Wang Fumin, Shi Zhansheng, Gong Feng, Adashi Motari. 2007. "Morphology control anatase TiO_2 by surfactant-assisted hydrothermal method." *Chemical Engineering*. (15) : 754-759.
- [29] Roland Himmelhuber, Palash Gangopadhyay, Nasser Peyghambarian. 2011. "Titanium oxide sol-gel films with tunable refractive index." *Optical society of America*. (1) : 252-259.
- [30] Alex Weir, Paul Westerhoff, Lars Fabricius, Natalie Goetz. 2012. "Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care product." *Environ Science Technology*. (46) : 2242-2250.
- [31] วิธีการโซโนเคมี. 2015. [Online]. Available : <http://scs.illinois.edu/suslick/> Sonochemistry. เข้าถึงเมื่อ 17 พฤศจิกายน
- [32] Zhaohui Li, Dongyang Ding, Xuewu Wang. 2014. "Ni-doped TiO_2 nanotubes for wide-range hydrogen sensing." *Nanoscale*. (9) : 118.
- [33] Tsai Li, Yuqi Wu, Zhiliang Jin. 2010. "Structural-Dependent Photoactivities of TiO_2 Nanoribbon for Visible-Light-Induced H_2 Evolution: The Roles of Nanocavities and Alternate Structures." *Langmuir*. (26) : 447-455.
- [34] Sangkyo Lee, Hun Park, Ungyu Paik, Tae Hee Han. 2015. "Exfoliation of titanium oxide powder into nanosheets using hydrothermal reaction and its reassembly into flexible papers for thin-film capacitors." *Journal of Solid State Chemistry*. (224) : 76-81.
- [35] Zhiqiao He, Lina Wen, Da Wang, Yijun Xue, Shuang Song. 2014. "Photocatalytic Reduction of CO_2 in Aqueous Solution on Surface-Fluorinated Anatase TiO_2 Nanosheets with Exposed {001} Facets." *Energy and Fuel*. (28) : 3982-3993.
- [36] Anderson R. Albuquerque, Ieda Santos, Julio Sambrano. 2014. "Structural and electronic properties of anatase TiO_2 thin films: periodic B3LYP-D* calculations in 2D systems." *Quim Nova*. (37) : 1318-1323.
- [37] Yingchun Zhu, Hongliang Li, Yuri Koltypin, Aharon Gedanken. 2001. "Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes." *Chem Communication*. (1) : 2616-2617.

- [38] ซีเรียมออกไซด์. 2015. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium\(IV\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium(IV)_oxide). เข้าถึงเมื่อ 17 พฤศจิกายน 2558
- [39] Hui Zhao, Yuming Dong, Pingping Jiang, Guangli Wang, Jingjing Zhang. 2015. “Highly Dispersed CeO₂ on TiO₂ nanotube: A Synergistic Nanocomposite with Superior Peroxide-Like Activity.” *Applied Materials & Interfaces*. (7) : 6451-6461.
- [40] คอปเปอร์ออกไซด์. 2015. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide). เข้าถึงเมื่อ 18 พฤศจิกายน 2558
- [41] Kajari Das, Sirshendu Gosh, Kaushick Chakabatri. 2015. “Core-shell ZnO@CuInS₂ hexagonal nanopyrramids with improved photo-conversion efficiency.” *Solar energy Materials & Solar cell*. (143) : 326-334.
- [42] Jingfang Sun, Lei Shang, Chengyan, Lin Dong. 2014. “Comparative study on the catalytic CO oxidation properties of CuO/CeO₂ catalysts prepared by solid state and wet impregnation.” *Chenese Journal of Catalyst*. (35) : 1347-1358.
- [43] จตุรงค์ สวัสดิ์, พัทธพร วุฒินันท์, ศรัณญา สานใจคำ. 2559. “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.” วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [44] Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki. 2010. “Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites.” *Advance Materials*. (22) : 5082-5104.
- [45] Valeria Nicolosi, Manish Chhowalla, Jonathan Coleman. 2013. “Liquid exfoliation of layers materials.” *Science*. (340) : 780-812.
- [46] Sariah Sana, Katamala Rajanna, Kanchalar Rajendar. 2012. “Ultrasonically Assisted Regioselective Nitration of Aromatic Compounds in Presence of Certain Group V and VI Metal Salts.” *Green and Sustainable Chemistry*. (2) 1-15.
- [47] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope). 2015. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน
- [48] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope). 2015. [Online]. Available : <http://amrnf.org.au/myscope/sem>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [49] เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(X-ray diffractometer). 2015. [Online]. Available : <http://mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2558
- [50] เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี. 2015. [Online]. Available : <http://bwtek.com/raman-introduction-to-raman-spectroscopy> เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2558
- [51] เครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์. 2015. [Online]. Available : http://kemi.dtu.dk/Forskning/Fysisk-Kemi/Raman_Spektroskopig. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2558
- [52] เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี. 2017. [Online]. Available : http://chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/spectro-IR.pdf. เข้าถึงเมื่อ 5 มิถุนายน 2560
- [53] ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์. 2017. [Online]. Available : https://en.wikipedia.org/wiki/UV_spectroscopy. เข้าถึงเมื่อ 28 พฤศจิกายน 2560
- [54] S Vidya, Sam Solomon, J Thomas. 2013. “Synthesis of Nanocrystalline CaWO_4 as Low-Temperature Co-fired Ceramic Material: Processing, Structural and Physical Properties.” *Journal of Electronic Materials*. (42) : 129-137.
- [55] เครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fluorescence). 2015. [Online]. Available : http://old.younglin.com/eng/product_0505. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน
- [56] แก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography). 2017. [Online]. Available : <http://teaching.shu.ac.uk/chemistry/tutorials/gaschrn>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2558
- [57] รัศมีไอออน. 2017. [Online]. Available : <http://wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii>. เข้าถึงเมื่อ 19 มิถุนายน 2560
- [58] Debsindhu Bhowmik, Natalie Malikova, Guillaume Oliveir Bernard, Jose Teixeira, Pierre Turq. 2014. “Aqueous solutions of tetraalkylammonium halides: ion hydration, dynamics and ion-ion interactions in light of steric effects.” *Physical Chemistry*. (16) : 13447-13457.
- [59] Puhong Wen, Hiroshi Itoh, Weiping Tang, Qi Feng. 2007. “Single nanocrystals of anatase-type TiO_2 prepared from layered titanate nanosheets: formation mechanism and characterization of surface properties.” *Langmuir*. (23) : 11782–11790.
- [60] Xiao Hua Yang, Zhen Li, Gang Liu, Jun Xing, Chenghua Sun, Hua Gui Yang, Chunzhong Li. 2011. “Ultra-thin anatase TiO_2 nanosheets dominated with 001 facets: thickness-controlled synthesis, growth mechanism and water-splitting properties.” *CrystEngComm*. (13) : 1378–1383.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [61] Fang Tian, Yupeng Zhang, Jun Zhang, Chunxu Pan. 2012. "Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets." *Journal of Physical Chemistry*. (116) : 7515–7519.
- [62] Zhenquan Tan, Kazuyoshi Sato, Satoshi Ohara. 2015. "Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method." *Advance Powder Technology*. (26) : 296–302.
- [63] Li Zhang, Qinghong Zhang, Hongyong Xie, Jiang Guo, Hailong Lyu, Yaogang Li, Zhigao Sun, Hongzhi Wang, Zhanhu Guo. 2017. "Electrospun titania nanofibers segregated by graphene oxide for improved visiblelight photocatalysis." *Applied Catalysis B*. (201) : 470–478.
- [64] Xiaobo Chen, Samuel S. Mao. 2007. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications." *Chemical Review*. (107) : 2891–2959.
- [65] Nobuyuki Sakai, Yasuo Ebina, Kazunori Takada, Takayoshi Sasaki. 2004. "Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheet Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies." *Journal of American Chemical Society*. (126) : 5851-5858.
- [66] Tao Gao, Qinglan Wu, Helmer Fjellvag, Poul Norby. 2008. "Topological Properties of Titanate Nanotubes." *The Journal of Physical Chemistry C*. (112) : 8548-8552.
- [67] Hua Gui Yang, Cheng Hua Sun, Gao Qing Lu. 2008. "Anatase TiO₂ single crystal with a large percentage of reactive facets." *Nature*. (453) : 638-641.
- [68] Shengwei Liu, Jiagao Yu, Mietek Jaroniec. 2010. "Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed 001 facets." *Journal of the American Chemical Society*. (132) : 11914–11916.
- [69] Chimmikuttanda P. Sajan, S. Wageh, Ahmed A. Alghamdi, Shaowen Cao. 2015. "TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic application". *Nano Research*. 1-29.
- [70] K.K. Babitha, A. Sreedavi, K.P. Priyanka, B. Sabu, T. Varghese. 2015. "Structural characterization and optical study of CeO₂ nanoparticles synthesized by chemical precipitation." *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. (53) : 596-603.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [71] Wasil Abdalgader Aabdalla Alhassan, Hasabalrasoul Gesmallah Isamail Hamza, Mubarak Dirar Aabd Allah. 2014. "Determination of emergy gap copper oxide by four probe methods." *International Journal of Renewable Energy Technology Research*. (3) : 2325-3924.
- [72] Ranjana Vetmat, S.K. Samdarshi, Jay singh. (2015). "Hexagonal Ceria Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO₂ Superstructure Optimized for High Activity under Combined UV and Visible-Light Irradiation." *The Journal of Physical Chemistry C*. (42) : 23899-23909.
- [73] Jinfeng Liu, Hai Yan, Quiye Li, Xiadong Wang, Jianjun Yang. (2014). "Preparation of Cerium Modified Titanium Dioxide nanoparticles and Investigation of their Visible Light Photocatalytic Performance." *Hidawi*. (1) : 1-9.
- [74] Viviana Scuderi, Guillaume Aminard, Ruy Sanz, Vitorio Privitera. (2017). "TiO₂ coated CuO nanowire arrays: Ultrathin p-n junction to modulated cationic/anionic dye photo-degradation in water." *Applied Surface Science*. (416) : 885-890.
- [75] Youngku Sohn, Weixin Huang, Fariborz Taghipour. 2017. "Recent progress and perspectives in the Photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials". *Applied Surface Science*. (396) : 1696-1711.
- [76] Oluwafunmilola Ola, M. Mercedes Morato-Valner. (2015). "Review of materials design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photocemistry Review*. (24) : 16-42.



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

1. การสังเคราะห์ CeO₂

1.1 สารเคมีที่เกี่ยวข้อง

1.1.1 แอมโมเนียม(IV) ซีเรียมไนเตรต ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) น้ำหนักโมเลกุล 548.2 กรัมต่อโมล

1.1.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) น้ำหนักโมเลกุล 40 กรัมต่อโมล

1.1.3 ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) น้ำหนักโมเลกุล 172.11 กรัมต่อโมล

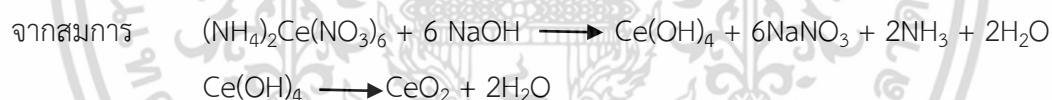
1.2 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ $\text{mol} = \frac{\text{g}}{\text{MW}}$

โดยที่ mol คือ จำนวนโมลของสาร โมล (mol)

g คือ น้ำหนักของสาร กรัม (g)

MW คือ มวลโมเลกุลของสาร กรัมต่อโมล (g/mol)

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม CeO₂ 2 กรัม จากสารตั้งต้นแอมโมเนียม-ซีเรียม(IV) ไนเตรต (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ มีดังต่อไปนี้



สารตั้งต้น (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 1 โมลทำปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ CeO₂ 1 โมล

$$\begin{aligned} \text{mol}_{\text{CeO}_2} &= \text{mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6} \\ \text{g}_{(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6} &= \frac{\text{g} \times \text{MW}_{(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6}}{\text{MW}_{\text{CeO}_2}} \\ &= \frac{2 \times 548.26}{172.11} \\ \text{g}_{(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6} &= 6.3710 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องชั่งสาร (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ = 6.3710 กรัม

2. การสังเคราะห์วัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การคำนวณน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก มีดังต่อไปนี้

2.1 การเตรียม 1%CeO₂/TiO₂

อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเตรียมคือ TiO₂ : CeO₂ เท่ากับ 99 : 1

ถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัมจะต้องใช้ CeO₂ คือ $\frac{3 \times 1}{99} = 0.0303$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้ คือ TiO₂ 3 กรัม และผสมด้วย CeO₂ 0.0303 กรัม

2.2 การเตรียม 3%CuO/TiO₂

อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเตรียมคือ TiO₂ : CuO เท่ากับ 97 : 3

ถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัมจะต้องใช้ CuO คือ $\frac{3 \times 3}{97} = 0.928$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้ คือ TiO₂ 3 กรัม และผสมด้วย CuO 0.928 กรัม

2.3 การเตรียม 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂

อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเตรียมคือ TiO₂ : CuO : CeO₂ เท่ากับ 96 : 3 : 1

ถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัม จะต้องใช้ CuO คือ $\frac{3 \times 3}{96} = 0.0936$ กรัม และถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัม จะต้องใช้ CeO₂ คือ $\frac{3 \times 1}{96} = 0.0313$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ TiO₂ 3 กรัม ผสมด้วย CuO 0.0936 กรัม และ CeO₂ 0.0313 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู จากสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร (ppm) โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

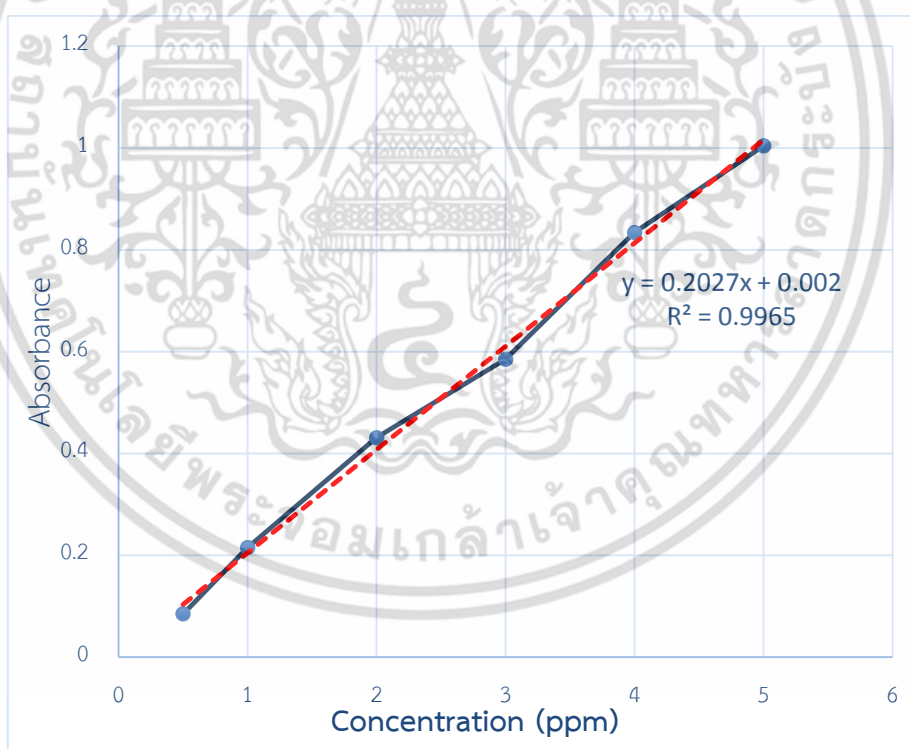
แทนค่า

$$5 \text{ (ppm)} \times V_1 = 0.5 \text{ (ppm)} \times 25 \text{ (ml)}$$

จะได้

$$V_1 = 2.5 \text{ ml}$$

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร มาปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 25 มิลลิลิตร



รูปที่ ข-1 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลจากสารละลายเมทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.004 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 1,000 และ 2,000 มิลลิลิตร

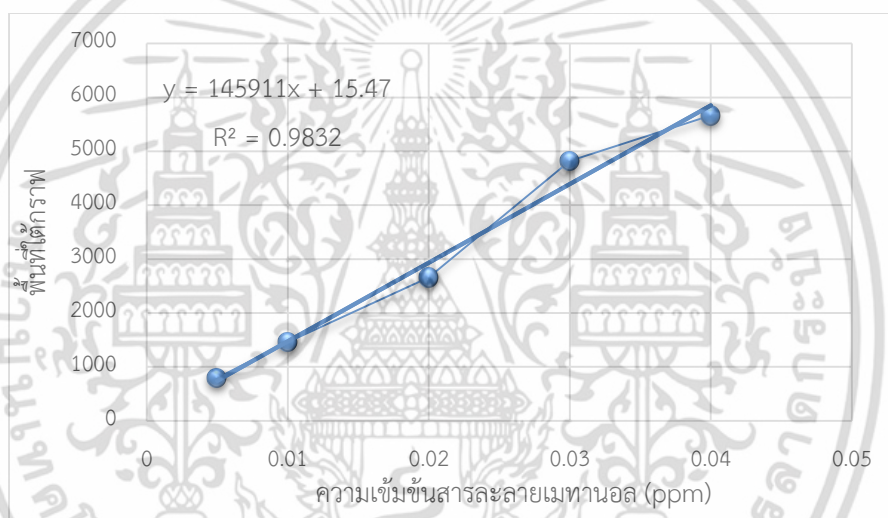
ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.005 โดยปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 2,000 มิลลิลิตร

$$\text{จากสูตร} \quad C_1V_1 = C_2V_2$$

$$\text{แทนค่า} \quad 99.99\% \times V_1 = 0.005\% \times 2,000 \text{ (ml)}$$

$$\text{จะได้} \quad V_1 = 0.1 \text{ ml}$$

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรให้เป็น 2,000 มิลลิลิตร



รูปที่ ข-2 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอล

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลจากสารละลายเอทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 1,000 และ 2,000 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้น 0.005 โดยปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 2,000 มิลลิลิตร

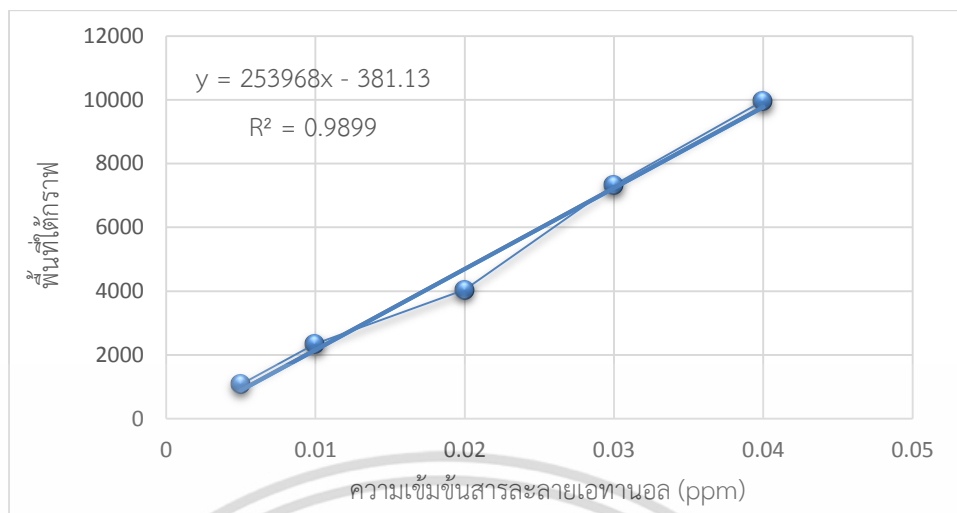
$$\text{จากสูตร} \quad C_1V_1 = C_2V_2$$

$$\text{แทนค่า} \quad 99.99\% \times V_1 = 0.005\% \times 2,000 \text{ (ml)}$$

$$\text{จะได้} \quad V_1 = 0.1 \text{ ml}$$

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปเผยแพร่เป็นการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข-3 กราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของธาตุองค์ประกอบ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารประกอบ}} \times \text{ร้อยละของน้ำหนักสารประกอบ}$$

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ

ไทเทเนียม (Ti) มีเลขมวลเท่ากับ 47.87 g/mol ออกซิเจน (O) มีเลขมวลเท่ากับ 15.99 g/mol

ซีเรียม (Ce) มีเลขมวลเท่ากับ 140.12 g/mol คอปเปอร์ (Cu) มีเลขมวลเท่ากับ 63.55 g/mol

หาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ ร้อยละโดยน้ำหนัก

แยกคิด TiO₂ ร้อยละ 96

คำนวณร้อยละธาตุไทเทเนียม

$$\text{แทนค่า; } \frac{47.87}{79.87} \times 96\% = 57.54\%$$

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

$$\text{แทนค่า; } \frac{32}{79.87} \times 96\% = 38.46\%$$

แยกคิด CuO ร้อยละ 3

คำนวณร้อยละธาตุคอปเปอร์

$$\text{แทนค่า; } \frac{63.55}{79.55} \times 3\% = 2.40\%$$

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

$$\text{แทนค่า; } \frac{16}{79.55} \times 3\% = 0.60\%$$

แยกคิด CeO₂ ร้อยละ 1

คำนวณหาร้อยละธาตุซีเรียม

$$\text{แทนค่า; } \frac{140.12}{172.11} \times 1\% = 0.81\%$$

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

$$\text{แทนค่า; } \frac{32}{172.11} \times 1\% = 0.19\%$$

ดังนั้น 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ ประกอบด้วยธาตุองค์ประกอบแสดงดังตารางที่ ง-1

ตารางที่ ค-1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ชนิดตัวเร่ง ปฏิกิริยา (wt%)	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)			
	Ti	O	Cu	Ce
1% CeO ₂ / 3% CuO/TiO ₂	57.54	38.46+0.6+0.19 =39.26	2.40	0.81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

จากสูตร	αhv	$=$	$\beta(hv-Eg)^n$		(ง-1)
	α	$=$	$(2.303)A / l$		(ง-2)
	v	$=$	c/λ		(ง-3)
โดยที่	α	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน			
	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.626×10^{-34} J·s)			
	v	คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (s^{-1})			
	β	คือ ค่าคงที่			
	Eg	คือ ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างพลังงาน (eV)			
	n	คือ ค่าคงที่ ; 1/2 เป็นการยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง หรือ 2 เป็นการยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม หรือ 3/2 ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้ โดยในกรณีของ TiO_2 จะมีค่าเป็น 1/2			
	A	คือ ค่าดูดกลืนแสง			
	l	คือ ความกว้างของเซลล์ (cm) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า 1 cm			
	c	คือ ความเร็วแสง (2.98×10^8 m/s)			
	λ	คือ ความยาวคลื่น (nm)			

ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน (Eg) ได้จากการพลอตกราฟระหว่าง hv (แกน x) กับ $(\alpha hv)^2$ ยกตัวอย่างการคำนวณจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียม (anatase TiO_2) ที่ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 330 นาโนเมตรมีค่าการดูดกลืนแสง (A) 1.225277

$$\text{หาค่า } \alpha \text{ โดยแทนค่าในสมการ (2)} \quad \alpha = \frac{2.303 \times 1.2252}{1}$$

$$\alpha = 2.8218$$

$$\text{หาค่า } v \text{ โดยแทนค่าในสมการ (3)} \quad v = \frac{(2.98 \times 10^8)}{330 \times 10^{-9}}$$

$$v = 9.0303 \times 10^4 \text{ } s^{-1}$$

$$\text{หาค่า } hv \text{ โดยการแทนค่า} \quad hv = (6.626 \times 10^{-34}) \times (9.0303 \times 10^4)$$

$$hv = 5.9834 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{เปลี่ยนหน่วยเป็น eV} \quad hv = \frac{5.9834 \times 10^{-19}}{1.61 \times 10^{-19}}$$

$$hv = 3.7350 \text{ eV}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หาค่า α_{hv} โดยการแทนค่า

$$\alpha_{hv} = 2.8218 \times (6.626 \times 10^{-34}) \times (9.0303 \times 10^{-4})$$

$$\alpha_{hv} = 111.0808 \text{ eV/cm}^2$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การคำนวณหาปริมาณเอทานอลจากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐานเอทานอล $y = 145911x + 15.47$ (จ-1)

โดยที่

- Y คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี
X คือ ความเข้มข้นของเอทานอล มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (V/V%)

ตัวอย่างการหาปริมาณเอทานอลที่ผลิตได้จากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของอนุภาค TiO_2 เมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชั่วโมง

หาค่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์โดยนำพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้แทนในสมการที่ (จ-1)

$$X = (948 - 15.47) / 145911$$

$$X = 0.006391$$

ความเข้มข้น (C) ของสารละลายเอทานอลมีค่าเท่ากับ 0.006391 v/v%
เปลี่ยนความเข้มข้นของเอทานอลที่ได้จากหน่วย v/v% เป็นหน่วยโมลาร์ (M)

$$M = (10 \times D \times C) / MW \quad (จ-2)$$

โดยที่

- M คือ ความเข้มข้นของสาร มีหน่วยเป็นโมลาร์ (M)
C คือ ความเข้มข้นของสาร มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (v/v%)
D คือ ความหนาแน่นของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร (g/ml)
MW คือ เลขมวลโมเลกุลของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อโมล (g/mol)

$$M = (10 \times 0.7893 \times 0.006391) / 46.07$$

$$M = 0.001095 \text{ M}$$

หาจำนวนโมลของเอทานอลที่ได้จาก $mol_{\text{ethanol}} = (M \times V) / 1000$ (จ-3)

โดยที่

- V คือ ปริมาตรสารละลายตัวกลาง มีหน่วยเป็นมิลลิลิตร (ml)

$$mol_{\text{ethanol}} = (0.001095 \times 150) / 1000$$

$$mol_{\text{ethanol}} = 0.000164 \text{ mol}$$

คิดเป็นจำนวนโมลของเอทานอลต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

$$mol_{\text{ethanol}} / g_{\text{catalyst}} = 0.000164 / 0.15 \text{ โมลต่อกรัม}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{mol}_{\text{ethano}}/\text{g}_{\text{catalyst}} = 0.001095 \text{ โมลต่อกรัม}$$

เปลี่ยนจากโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นมิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

$$\text{mmol}_{\text{ethano}}/\text{g}_{\text{catalyst}} = (0.001095 \times 10^3)$$

$$\text{mmol}_{\text{ethano}}/\text{g}_{\text{catalyst}} = 1.0949 \text{ มิลลิโมลต่อกรัม}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ

การคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

สูตรการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

$$\text{ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots(ฉ-1)$$

โดยที่

C_0 คือ ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น (ppm)

C_1 คือ ความเข้มข้นของสีย้อมหลังทำปฏิกิริยา (ppm)

ตัวอย่างการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

TiO₂ (anatase TiO₂)

แทนค่า ;

$$\text{ร้อยละประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม} = \frac{5 - 2.58017}{5} \times 100 \% = 48.4 \%$$

.....(ฉ-2)

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูร้อยละ 48.4 %

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายเอกศิษฐ์ ฐาศิริทรัพย์
วัน เดือน ปีเกิด	23 มกราคม พ.ศ. 2535
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 30/6 หมู่ 11 ตำบลปากน้ำแหลมสิงห์ อำเภอแหลมสิงห์ จังหวัดจันทบุรี
ประวัติการศึกษา	(2557) วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เกรดเฉลี่ย 3.25 (เกียรตินิยมอันดับ 2) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (2560) วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมี (เคมีอินทรีย์) เกรดเฉลี่ย 4.00 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนอุดหนุนการศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1) Panpailin Seeharaj, Tanthip Eamsa-ard, Eakkasit Thasirisap. (2015). Synthesis and Characterization of polyHIPEs Composites with Silica and Iron oxide Nanoparticles. <i>Key Engineering Materials.</i> (659) : 505-510. 2) Eakkasit Thasirisap, Narathip Vittayakorn, Panpailin Seeharaj. (2017). Surface Modification of TiO₂ particles with the sono-assisted exfoliation method. <i>Ultrasonics Sonochemistry.</i> (39) : 733-740. 3) Eakkasit Thasirisap, Narathip Vittayakorn, Panpailin Seeharaj. (2017). Effect of Hydrothermal Treatment Times on Morphology of TiO₂ nanostructures. <i>Proceeding of the 34th MST Annual Conference.</i> : 161-164.

นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย

ชื่อบทความวิจัย : Surface modification of TiO₂ with the sonochemical method.

ชื่อการประชุมวิชาการ : 9th International Conference on Materials Science and
Technology (MSAT9)

วันที่/สถานที่ : 14-15 ธันวาคม 2560 โรงแรม Swissotel Le Concord กรุงเทพมหานคร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับประเทศ กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย

ชื่อบทความวิจัย : Effect of Hydrothermal treatment Time on Morphology of TiO₂ nanostructures.

ชื่อการประชุมวิชาการ : The 34th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST34)

วันที่/สถานที่ : 31 พฤษภาคม – 2 มิถุนายน 2560 โรงแรม Grand Mercure Bangkok Fortune กรุงเทพมหานคร

รางวัลที่ได้รับ : Best Poster Award



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Surface modification of TiO₂ particles with the sono-assisted exfoliation method



Eakkasit Thasirisap, Naratip Vittayakorn, Panpailin Seeharaj*

Advanced Materials Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1 Chalong Krung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Titanium dioxide
Sonochemistry
Sono-assisted exfoliation
Surface modification
Photocatalytic property

ABSTRACT

This study reported a novel approach to optimize the photocatalytic property of anatase TiO₂ particles by delaminating their outer surface into highly reactive nanosheets via the sono-assisted exfoliation method. To modify the surface, TiO₂ particles were dispersed in aqueous solution of 10 M sodium hydroxide (NaOH) and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH), followed by irradiation with high intensity ultrasonic wave (20 kHz, 150 W/cm²) for 60 min. The intercalation and exfoliation processes were accelerated with the driving force of the extreme acoustic cavitation leading to the delamination of TiO₂ nanosheets with highly reactive exposed {001} facets from the mother TiO₂ crystals. The presence of TBAOH increased yield of nanosheets formation and stabilized the nanosheet structure. The unique morphology of the surface modified TiO₂ particles provided benefits in increasing the specific surface area and lowering the optical band gap energy (E_g) and electron-hole recombination rate resulting in an enhancement of methylene blue dye degradation efficiency. The surface modification of TiO₂ particles by the sono-assisted exfoliation method can optimize the photocatalytic activity by yielding synergetic effects of the high surface reactive sites of the nanosheets and the high degree of crystallinity of the bulk structure.

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most promising semiconductors to be used in many applications such as photocatalysis, photovoltaics, sensors, hydrogen generators batteries, self-cleaning and electrochromic devices, due to its advantages in high chemical and thermal stability, non-toxicity, high catalytic activity and low cost [1–6]. Generally, TiO₂ exists in three major crystal structures including rutile, brookite and anatase. Three-dimensional (3D) frameworks of these structures are built up from different arrangements of TiO₆ octahedra (Ti⁴⁺ is 6-coordinated by O²⁻ and O²⁻ is 3-coordinated by Ti⁴⁺) building blocks [1]. Among these three structures, metastable anatase TiO₂ built up from sharing of vertices and edges of TiO₆ octahedra to form tetragonal structure framework with optical band gap energy (E_g) of 3.2–3.3 eV has received great attention for photocatalytic applications due to its high charge carrier mobility and long electron-hole pair recombination lifetime [6,7]. The photocatalytic property of anatase TiO₂ is found to depend strongly on morphology, surface chemistry, crystallinity and electron-hole recombination rate [8–10]. It is known that 2 dimensional (2D) anatase TiO₂ nanosheets with specific exposed {001} facets possess the highest surface free energy which is

favorable for the photocatalytic activity [11,12]. This is because the surface of {001} facets comprises only of highly reactive unsaturated 5c-Ti and 2c-O bonding modes unlike the other facets that compose of 5c/6c-Ti and 2c/3c-O bonding modes [12–14]. The average surface energy of anatase TiO₂ is 0.90 J.m⁻² for the {001} facets, which is higher than those for the {100} facets (0.53 J.m⁻²) and {101} facets (0.44 J.m⁻²) [11,12]. Due to the unsaturated bonding modes, the electron-hole recombination rate of TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets is considerably low because the formation of oxygen vacancies along TiO₂ nanosheets can act as electron capture traps to separate the charge carriers [11,13]. In addition, the formation of oxygen vacancies along the {001} facets can facilitate the transferring of the excited electrons in conduction band to any Ti⁴⁺ ions on the planar surface [13–16]. Even though, the 2D nanosheet structures offer much improvement in the photocatalytic activity compared to the bulk 3D TiO₂ crystals, the quantum size effects within the small thickness of the TiO₂ nanosheets lead to lowering the crystallinity and enlarging the E_g value to 3.75–3.8 eV [2,17]. The wide E_g requires the high-energy ultraviolet (UV) light to activate the process and this limits the use of TiO₂ nanosheets as photocatalysts in practical applications. For these reasons, this study aimed on investigating a novel approach to optimize the

* Corresponding author.

E-mail address: panpailin.se@kmitl.ac.th (P. Seeharaj).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.06.002>

Received 7 April 2017; Received in revised form 2 June 2017; Accepted 2 June 2017

Available online 03 June 2017

1350-4177/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

photocatalytic activity of anatase TiO₂ by simultaneously yielding benefits of the nanosheet and the bulk structures. One of the feasible strategies that has not been reported yet is to modify the surface of anatase TiO₂ particles by exfoliating only of the outmost surface into the highly reactive nanosheets with exposed {001} facets while the modified structure still maintains the promising property of the crystalline TiO₂. To fulfill this objective, the sono-assisted exfoliate method is considered as the best candidate, since it is an effective, simple and time-saving method that can be used for delaminating 2D layered structure from 3D crystals of layered compounds [18] e.g. graphene [18–20], hexagonal boron nitride (*h*-BN) [21,22], TiO₂ [23] and transition metal dichalcogenides (TMDs) including WS₂, MoS₂, MoSe₂, Bi₂Se₃, TaS₂, and SnS₂ [18,21]. The 2D nanosheets with specific exposed facets, uniform thickness and large aspect ratio can be achieved within a short period of time by using the sono-assisted exfoliate method [18,19]. In general, the sono-assisted exfoliate method makes use of the acoustic cavitation phenomena (the formation, growth and implosive collapse of bubbles), generated from irradiating reaction solution with high intensity ultrasonic wave (frequency 20 kHz–15 MHz with acoustic wavelengths of 10 cm–100 μm), as a driving force for the intercalation and exfoliation processes [18,19,24,25]. The extreme physical conditions and chemical consequences created from simultaneous extending and collapsing of bubbles in the liquid medium (the high-speed jets and intense shock waves with temperature of ~5000 °C and pressure of ~500 atmospheres [19,25,26]) can accelerate the intercalation of guest species into the interlayer regions of 2D host layered stacking along a certain crystallographic direction to expand the interlayer distance, and subsequently enhance the exfoliation of the 2D building blocks into individual layers [18,19].

Even though the sono-assisted exfoliate method is the effective and useful method [27–33], there are only a few reports studied on direct conversion of 3D TiO₂ crystals into 1D or 2D structures via the sono-assisted exfoliation method [18,23]. These literatures paid attention on complete transformation of the entire structures and examination of their properties rather than study the effects caused by surface modification of TiO₂. For example, Zhu et al. [23] reported the successful preparation of 1D anatase TiO₂ nanowhiskers and nanotubes from the primary TiO₂ nanoparticles (20 nm) in a strong alkaline aqueous solution (10 M NaOH) under ultrasonic power of 280–560 W for 60–80 min. This study demonstrated that the sonochemical effects could reduce the exfoliation time to 60–80 min which is much shorter than those of the time-consuming mechanical or ion intercalation exfoliations that usually takes 1–2 weeks [2,10,34–36]. In addition, the sono-assisted exfoliation does not require a complicated process to transfer TiO₂ crystals into intermediated lepidocrocite-type layered titanate structures. The reaction mechanisms for the nanotube formation by the sono-assisted exfoliation were explained as the high intensity ultrasonic wave generated high chemical and physical energy to break ionic interactions between Ti-O-Ti bonds into negatively charged Ti-O- dangling and positively charged -Ti dangling, to form titanate layers. Thereafter, the titanate layers were further exfoliated into single layers of titanate nanosheets. Because of the structural instability, the intermediate nanosheets with Ti-O- and -Ti dangling on both sides rolled up to form more stable structures, nanowhiskers and nanotubes. To stabilize the nanosheet structure, Leng et al. [37] suggested the use of a cationic ammine surfactant, tetrabutyl ammoniumhydroxide (TBAOH) to suppress the rolling up process. High yield of stable TiO₂ nanosheets could be obtained under hydrothermal synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles in 10 M NaOH and TBAOH aqueous solution at 130 °C for 24 h. In this process, TBA⁺ ions can retain the nanosheet structure by attaching to the negatively charged Ti-O- dangling (Ti-O-TBA) resulting in reduction of the surface energy of the nanosheets. This study demonstrated that TBAOH not only acts as alkaline solution to exfoliate TiO₂ nanoparticles into single layer titanate nanosheets, but also prevents the rolling up process. Gao, et al. [17] reported the successful use of TBAOH to unwrap 1D scroll like TiO₂ nanotubes into 2D lamellar

nanosheets by intercalation of the bulky organic amine ions (TBA⁺, 0.95–1.05 nm in diameter) into the interlayer region of the nanotube structures. The other benefits of using TBAOH for the formation TiO₂ nanosheets were the Osmotic swelling ability [10,35] and the selective adsorption of the tetraalkylammonium hydroxides (alkyl = methyl, ethyl, propyl and butyl) on the lattice planes parallel to {001} of anatase TiO₂ though hydrogen bonding which could induce the formation of TiO₂ nanosheets with specific exposed {001} facets [38,39].

This study reported the attempt to optimize the photocatalytic property of anatase TiO₂ particles by delaminating their outer surface into the nanosheet structure. The effects of using the sono-assisted exfoliation method and TBAOH as an ammine electrolyte surfactant to stimulate the exfoliation of the titanate layers and to stabilize the 2D nanosheet structure were investigated. The formation mechanism, materials characterization and the photocatalytic property of the unique morphology of the modified TiO₂ particles were reported in the study.

2. Experimental

2.1. Materials preparation

TiO₂ particles were surface modified by the sono-assisted exfoliation technique. 0.1 g of anatase titanium dioxide powders (TiO₂, purity 99.8%, Sigma Aldrich, the powders were used as obtained without a purification process) was dispersed in 30 ml of 10 M sodium hydroxide aqueous solution (NaOH, purity 98%, Carlo Erba) with and without adding of 0.6 g (0.6 ml) tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH, (C₄H₉)₄NOH, 40 wt% (1.5 M) solution in water, purity 99%, density 0.99 g/cm³ at 25 °C, Sigma-Aldrich) as a surfactant. The molar ratio of TiO₂ to TBAOH was 1.252:0.925 mmol. It should be noted that the ratio of precursors and the procedures used in this study were modified from Zhu et al. [23] and Leng et al. [37]. The mixture was then irradiated with high intensity ultrasonic wave (Ti-horn, 20 kHz, 150 W/cm² Sonics Model VCX 750, Vibracell) for 60 min. After the reaction was completed, TiO₂ was centrifugally separated and washed with 0.1 M nitric acid aqueous solution (HNO₃, purity 65%, Merck) and de-ionized water until it became neutralized (pH 7), then followed by drying in oven at 90 °C for 24 h.

2.2. Characterization

Morphology of TiO₂ and the surface modified TiO₂ was examined using transmission electron microscope (TEM, Tecnai 20 Twin) and scanning electron microscope (SEM, Carl Zeiss EVO®HD). Elemental composition was evaluated from energy-dispersive spectroscopy (EDS, Oxford instrument X-MAX 20) equipped with SEM. Crystal structure and molecular bonding were identified by X-ray diffractometer (XRD, Bruker AXS: D8 Advance, 40 kV, Cu Kα radiation λ = 1.5406 Å), Fourier transform infrared spectrometer (Shimadzu IRTracer-100) and Raman spectrometer (Renishaw Invia, 532 nm solid state laser). The specific surface area was obtained from nitrogen (N₂) absorption and desorption analysis using Bruanuer-Emmett-Teller model (BET, Autosorp-1). The optical property was analyzed using diffuse reflectance ultraviolet (UV)-visible (Vis) spectrophotometer (DRS, Thermo Scientific evolution 201) and fluorescence spectrophotometer (Jasco FP-6300, excitation energy at 325 nm). The optical band gap energy (E_g) of TiO₂, which is an indirect band gap semiconductor, was calculated using the Tuac's equation (Eq. (1)) [40]

$$\alpha h\nu = (\beta h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

When β is the absorption constant for an indirect transition metals, which is equal to 1, α is the absorption coefficient, m is a constant characterizing the nature of band transitions (TiO₂ is ½), h is the Plank's constant (6.626 × 10⁻³⁴ J s) and E_g is the optical band gap (eV). The indirect optical energy gap (E_g) can be obtained from the

intercept of the resulting linear region of the x-intercept in line plot between the $(\alpha h\nu)^2$ in y-axis versus $h\nu$ in x-axis at $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

2.3. Photocatalytic study

The photocatalytic activity of TiO_2 was evaluated by degradation of methylene blue (MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, purity 93%, Carlo Erba) in aqueous solution under UV light radiation. 0.04 g of photocatalyst was dispersed in 200 ml of 5 ppm methylene blue aqueous solution. The suspension was magnetically stirred in the dark for 30 min to reach adsorption-desorption equilibrium. Then the suspension was irradiated with 15 watt UV-C mercury lamp (peak light intensity at wavelength of 254 nm, Tokiva) for 6 h. The suspension was collected every 60 min and centrifugal separated at a speed of 5500 rpm for removing the suspended photocatalysts. The absorption and photodegradation of methylene blue was evaluated by measuring the absorbance of methylene blue solution at λ_{max} of 664 nm using UV-visible spectrophotometer (Thermo Scientific evolution 201). The methylene blue absorption and photodegradation efficiency was calculated from equation:

$$\text{Photodegradation efficiency} = (C/C_0) \times 100\% \quad (2)$$

When C_0 is initial concentration of methylene blue solution (5 ppm) and C is final concentration of methylene blue solution after the adsorption and photocatalytic degradation processes.

3. Results and discussion

TEM images and particle size distributions of anatase TiO_2 particles and surface modified TiO_2 via the sono-assisted exfoliation method

with and without using TBAOH are presented in Fig. 1. As can be seen, the pristine TiO_2 particles had distorted spherical morphology with smooth surface. The particle size distribution of the pristine TiO_2 ranged between 100 and 300 nm. Fig. 1(b) shows the TEM image of TiO_2 particles after irradiated with the high intensity ultrasonic wave in a strong alkaline NaOH aqueous solution without using TBAOH. In this process, Na^+ ions intercalated between TiO_6 octahedral layered lattices and lattice interlayer regions by the driving force of the acoustic cavitation. The intercalation of the guest species resulted in the expansion along the stack direction leading to the exfoliation or delamination of titanate layers from the outer surface of the mother TiO_2 particles [23]. After that, due to the instability of the titanate layers having negatively charged Ti-O- dangling and positively charged -Ti dangling at the sides together with the residual electrostatic repulsion caused by Ti-O-Na bonds [41], the existed nanosheets tended to further roll up/fold up to form open ended distorted tubular structure to reduce their surface energy [23,37]. Therefore, the TiO_2 particles surrounded by the distorted TiO_2 nanotubes were observed in TEM image (Fig. 1(b)) after the surface modification of TiO_2 in NaOH solution without using TBAOH. When the surfactant, TBAOH, was introduced into the system (Fig. 1(c) and (d)), higher yield of 2D TiO_2 nanosheets with large lateral to thickness ratio and less rolled up edges were observed around the surface of TiO_2 particles. Fig. 1(d) shows a closed-up image of the 2D TiO_2 nanosheets peeled off from the mother TiO_2 particles after the surface modification via the sono-assisted exfoliation method in the presence of TBAOH (Fig. 1(d) is a magnified area corresponding to the marking area demonstrated in Fig. 1(c)). The roles of TBAOH in increasing the nanosheet formation and suppressing the rolling up process could be explained as TBA^+ ions, which are bulky organic ammine ions and bigger in size than the Na^+ ions, could intercalate into the

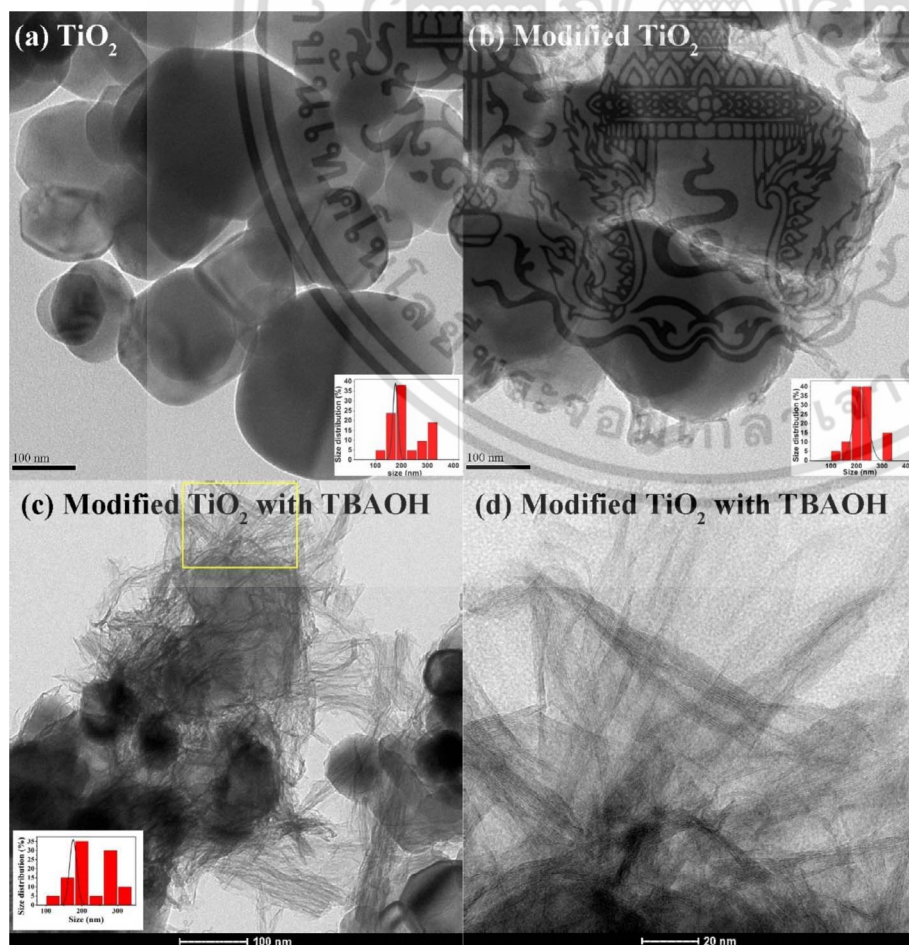


Fig. 1. TEM images inset with particle size distribution of (a) TiO_2 (b) modified TiO_2 (c) and (d) modified TiO_2 with TBAOH where (d) is a magnified image of the marking area in (c).

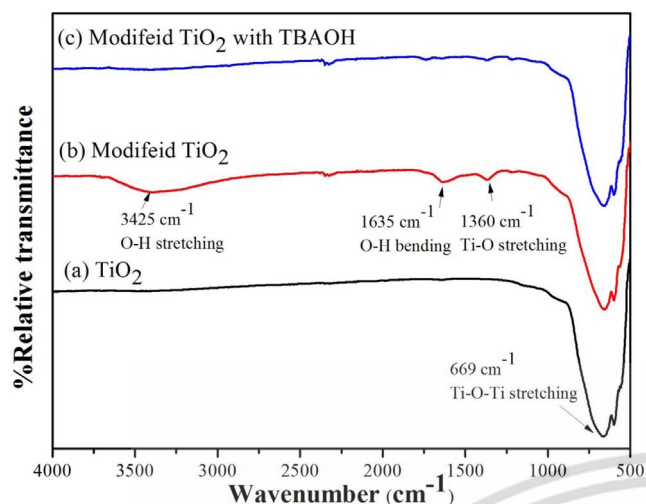


Fig. 2. IR spectra of (a) TiO₂ (b) modified TiO₂ and (c) modified TiO₂ with TBAOH.

TiO₆ octahedral layered lattices leading to an increase in the interlayer distance. Furthermore, TBA⁺ ions also electrostatically interacted with the Ti-O- dangling to form Ti-O-TBA to prevent the rolling up edge process. The formation mechanisms of TiO₂ nanosheet in the presence of TBAOH will be explained in detail later in Fig. 6. After the surface modification, some TiO₂ particles without the delaminated nanosheets forming around their surface were also observed in the TEM images. These intermediate TiO₂ particles had rough surface indicating that the pre-delamination process happened after the sono-assisted exfoliation processes.

The BET specific surface area and pore size of the pristine TiO₂ particles and the surface modified TiO₂ with and without using TBAOH are summarized in Table 1. After the surface modification, the BET specific surface area of TiO₂ increased while the pore size decreased. These results are in good agreement with the TEM analysis in which the delamination of the nanosheets from the primary TiO₂ particles led to enhancing the specific surface area. The surface modified TiO₂ with TBAOH possessed higher surface area (93.65 m²/g) than that of the surface modified TiO₂ without using TBAOH (22.99 m²/g) due to the formation of higher yield of stable nanosheet structures on the outer surface of TiO₂.

Fig. 2 shows the FT-IR spectra of the pristine TiO₂ particles and the surface modified TiO₂ by the sono-assisted exfoliation method with and without using TBAOH. All the samples exhibited the characteristic absorption bands of TiO₂ by showing the vibration of Ti-O stretching

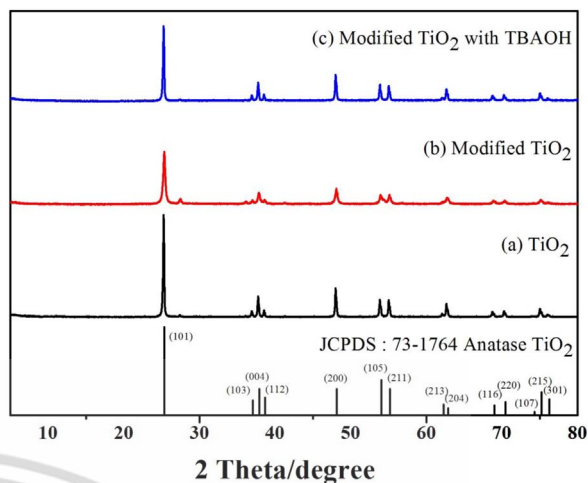


Fig. 4. XRD patterns of (a) TiO₂ (b) modified TiO₂ and (c) modified TiO₂ with TBAOH.

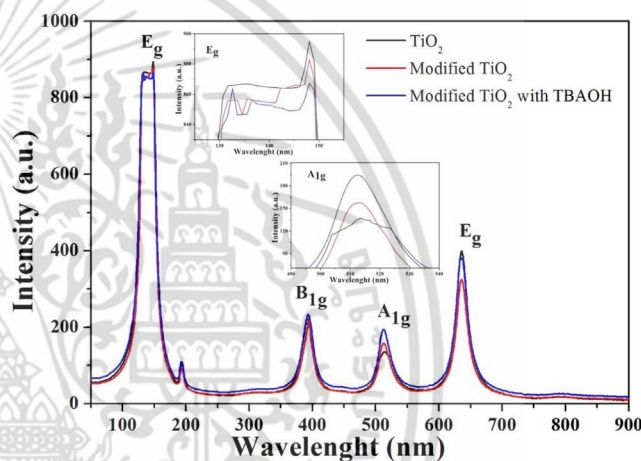


Fig. 5. Raman spectra of TiO₂, modified TiO₂ and modified TiO₂ with TBAOH.

modes at 1385 cm⁻¹ and Ti-O-Ti stretching modes at 500–700 cm⁻¹ [38,42]. After the surface modification, the absorption intensity corresponding to the Ti-O stretching vibration at around 1385 cm⁻¹ appeared to be stronger, in addition with emerging of the absorption bands assigned to the vibration of hydroxyl groups at 3400–3450 cm⁻¹ for O-H stretching modes and at 1638 cm⁻¹ O-H bending modes [38,42]. These observations were probably caused by the breaking of

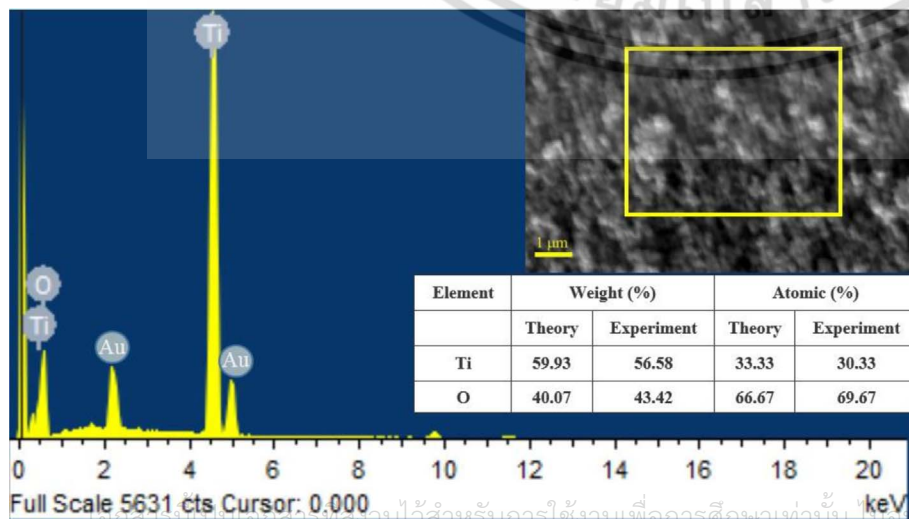


Fig. 3. EDS spectrum inset with SEM image of modified TiO₂ with TBAOH.

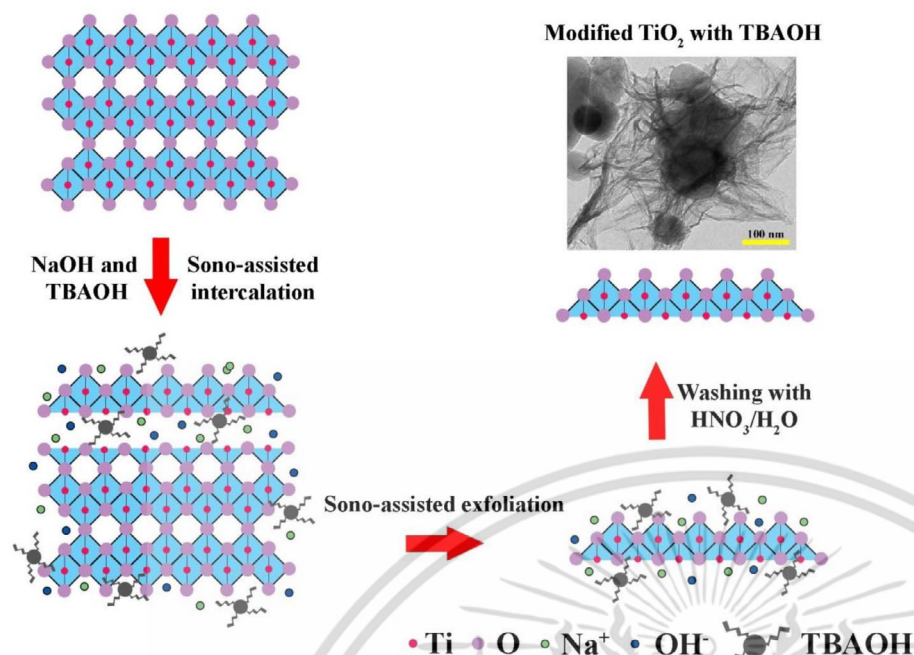


Fig. 6. The mechanism for nanosheet formation from crystalline TiO₂.

Table 1
Summary of surface area, pore size and optical properties.

Samples	Surface area (m ² /g)	Pore size (Å)	Absorption edge (nm)	E _g (eV)
TiO ₂	12.92 ± 5	156.90	393	3.25
Modified TiO ₂	23.99 ± 5	99.12	395	3.23
Modified TiO ₂ with TBAOH	93.65 ± 5	89.90	400	3.21

Ti-O-Ti bonding networks of TiO₂ crystal into Ti-O- in order to form the nanosheet structures and the formation of Ti-OH at the other ends of the nanosheets [38]. It should be noted that no absorption bands related to the vibration of the function groups of TBA (e.g. -CH₃, C-H modes) appeared in the FT-TR spectra after the surface modification [38]. SEM and EDS spectrum inset with the elemental weight and atomic percentages (wt% and at.%) of the surface modified TiO₂ with TBAOH are presented in Fig. 3. The EDS elemental spectrum showed only the X-ray peaks corresponding to Ti and O elements. The elemental wt% and at.% ratio of Ti and O was close to the theoretical values of TiO₂ and no indication of the other contaminated elements used as precursors in the preparation process, e.g. Na and C appeared in the EDS spectrum. Notably, the EDS peaks of gold (Au) appeared in the spectrum were due to the gold coating in the sample preparation process for the SEM analysis. The results from FT-IR and EDS techniques confirmed that the preparing reagents i.e. TBAOH and Na salts, were removed by washing with 0.1 M HNO₃ and de-ionized water, so there were no contaminates left in the TiO₂ products after the surface modification.

X-ray diffractometry was carried out to investigate the crystal structure and results are presented in Fig. 4. XRD pattern of the pristine TiO₂ particles (99.8% purity) showed the main diffraction peaks corresponding to anatase TiO₂ with tetragonal structure (JCPDS card No. 73-1764) and no impurity phase was observed. After the surface modification by the sono-assisted exfoliation method with and without using TBAOH, XRD patterns exhibited slightly lower peak intensity and broadened XRD peak width due to the formation of nanosheets on the TiO₂ surface leading to decreasing of the crystallinity [10,11,14]. As a result of the low ratio of TiO₂ nanosheet formation compared to the bulk crystalline phase, the low angle diffraction peaks corresponding to

the layered nanostructure of [001] plane at 2-theta ~ 7.8° and [002] plane at 2-theta ~ 15.6° did not appear in the XRD patterns [34,38]. This indicated that the modified TiO₂ still preserved the characteristic of the crystalline TiO₂. Generally, the formation of nanosheets from the primary TiO₂ particles caused by decreasing of plane thickness and increasing of side length in specific direction planes, a varying of XRD peak intensity and peak position corresponding with those direction planes, e.g. [001], [002], [200] and [004] planes in case of exposed {001} facets existence, should be observed in the XRD patterns [14,38]. Unfortunately, the shift of the emerged characteristic diffraction peaks of the [004] plane of the modified TiO₂ to lower angles suggesting the expansion of the face to face distance due to the intercalation of Na⁺ and TBA⁺ ions into the interlayer region of titanate stacking layers was not observed in this study. The insignificant change of the characteristic XRD peaks relating to the formation of the nanostructure was probably caused by the nanosized effects and the low ratio of TiO₂ nanosheet formation compared to the bulk phase. These variations were beyond the limit of XRD technique to identify. Therefore, Raman spectroscopy which provides higher measuring sensitivity based on detecting the vibration of molecular bonds was another technique applied for evaluating the change in crystal structure and molecular bonding. Raman spectra of all samples presented in Fig. 5 showed the similar main Raman active modes corresponding to the characteristic modes of O-Ti-O of anatase TiO₂ at 146 and 636 cm⁻¹ for E_g symmetric stretching vibration, 369 cm⁻¹ for B_{1g} symmetric bending vibration and 515 cm⁻¹ for A_{1g} asymmetric bending vibration [14]. After the surface modification, the intensity of E_g peaks decreased while the intensity of B_{1g} and A_{1g} peaks increased indicating the formation of TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets. These variations are because the surface of TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets composes only of the unsaturated 5c-Ti and 2c-O bonding modes which is different from the surface of TiO₂ nanosheets with the other exposed facets that are consisted of saturated 6c-Ti, saturated 3c-O, unsaturated 5c-Ti and unsaturated 2c-O bonding modes distributed throughout the surface. The unsaturated 5c-Ti and 2c-O bonding modes on the surface of TiO₂ nanosheets lead to the defect formation of oxygen vacancy sites which can obstruct the O-Ti-O stretching vibration. Therefore, when the exposed {001} facets exists, the number of symmetric stretching of O-Ti-O vibration modes (E_g) become less while the number of symmetric and asymmetric bending of O-Ti-O vibration modes (B_{1g} and A_{1g})

Table 2

The ratio the peaks intensity of the Raman vibration modes between E_g (146 cm^{-1}) and A_{1g} (514 cm^{-1}).

Samples	Peaks intensity		Exposed {001} facets (%)
	E_g	A_{1g}	
TiO ₂	894	137	15.3
Modified TiO ₂	883	158	17.9
Modified TiO ₂ with TBAOH	867	195	22.5

increase [14]. Table 2 shows the percentage of the exposed anatase TiO₂ {001} facets estimated from the ratio of peaks intensity of the Raman vibration modes between E_g stretching vibration (146 cm^{-1}) and A_{1g} bending vibration (514 cm^{-1}) [14]. According to Table 2, the percentages of the exposed {001} facets increased after the surface modification. The samples obtained using TBAOH had slightly higher percentage of the exposed anatase TiO₂ {001} facets (22.5%) than that of without using TBAOH (17.9%). These results were attributed to the benefits of TBAOH to enhance the yield of the nanosheet formation and to stabilize the nanosheet structure.

The reaction mechanisms for the formation of TiO₂ nanosheets via the sono-assisted exfoliation method in NaOH and TBAOH aqueous solution are illustrated in Fig. 6. The 3D framework of anatase TiO₂ crystal is built up from vertices and edges sharing of TiO₆ octahedra to form layered stack structure. When TiO₂ particles were dispersed in the NaOH and TBAOH solution under the high intensity ultrasonic wave irradiation, the extreme physical conditions of high speed micro jets and intense shock waves supplied sufficient energy to damage and open the outmost surface of the TiO₂ crystals. As the consequences of the acoustic cavitation phenomena, the intercalation of Na⁺ and TBA⁺ ions between TiO₆ octahedra layered lattices and interlayer regions was initiated and accelerated leading to expansion of the distance between the titanate layers. In general, the intercalation of guest species into layered structure compounds is very slow, for example, it requires at least 1–2 weeks to intercalate TBA⁺ ions into protonic (H⁺)-form layered titanate H_{1.07}Ti_{1.73}O₄nH₂O with lepidocrocite-like layered structure under a mechanical stirring condition at room temperature [2,34,35,43]. With the assistance of the high intensity ultrasonication, the intercalation process could occur within an hour. Upon the ultrasonication proceeded, some Ti-O-Ti bonds at TiO₂ particle surface were broken to form intermediate titanate layers and further exfoliated into single layers of titanate nanosheets by the driving force of the hydrodynamic and mechanical energy supplied from the sono-assisted exfoliation process. The extreme synthesis conditions induced by the ultrasonication were not only playing an important role in initiating and accelerating the intercalation process but also stimulating the delamination of the titanate layers from the mother TiO₂ crystals. After that, to neutralize the charge and to reduce the surface energy, the intermediate titanate layers with negatively charge Ti-O- dangling bonds and positively charge -Ti dangling bonds were electrostatic interacted with the remaining TBA⁺, Na⁺ and OH⁻ ions containing in the environment to give Ti(OH)₄ and Ti-O-Na/Ti-O-TBA [37]. By washing with 0.1 M HNO₃ and de-ionized water and drying in oven at 90 °C for 24 h, the cations on the titanate nanosheets were ion exchanged with H⁺ followed by dehydrating to give the nanosheet structure (Ti-O...H-O-Ti to give Ti-O-Ti) [41] on the outmost surface of the mother TiO₂ particles. The presence of TBAOH in the reaction system provided benefits over the system containing only of NaOH solution since the bulky organic amines ions, TBA⁺ ions, consisted of four butyl groups which are possessed the Osmotic swelling ability [35] and larger structure (0.95–1.05 nm in diameter [17] and lower surface energy than that of Na⁺ ions (0.12 nm) [37]. In the intercalation step, the bulky structure of TBA⁺ ions could enhance the distance between the titanate layers leading to increasing of the crystal instability. In addition, after the exfoliation step, TBA⁺ ions could also suppress the bonding between

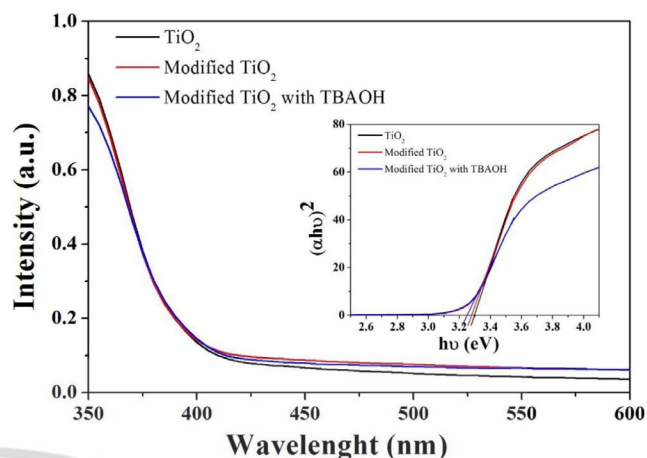


Fig. 7. UV-visible diffuse reflectance spectra inset with Tuac's plot for E_g determination of TiO₂, modified TiO₂ and modified TiO₂ with TBAOH.

the other ends of the single titanate layers as they could electrostatic attach with the negatively charge Ti-O- dangling (Ti-O-TBA) to reduce the surface energy of the single titanate layers, so the rolling up edge process was prevented effectively [37]. Another interesting point should be addressed was that TBA⁺ ions was reported to selectively adsorb and bond on the lattice planes parallel to {001} of anatase TiO₂ though hydrogen bonding and this probably caused the preferable formation of the TiO₂ nanosheet with specific exposed 001 facets [38,39].

The optical property of the samples was investigated using diffuse reflectance UV-visible and fluorescence spectroscopy. Fig. 7 shows the UV-Visible spectra inset with Tuac's plot for estimating the optical band gap energy (E_g) of the pristine anatase TiO₂ and the modified TiO₂ with and without using TBAOH. The absorption edge and E_g estimated from extrapolating the linear part to x-intercept in Tuac's plot presented in Table 1 showed slightly red shift of the absorption edge after the surface modification by the sono-assisted exfoliation method. The E_g value of the pristine anatase TiO₂ was 3.25 eV, which is similar to those typically reported in literatures (3.2–3.3 eV) [6]. The E_g values of the modified TiO₂ with and without using TBAOH slightly reduced to 3.21 and 3.23 eV, respectively. The red shift of absorption edge and the decrease of E_g values indicated the requirement of lower photon energy for the excitation process and the modified TiO₂ still maintained the good property of the bulk TiO₂ counterpart. This result showed a good sign compared with the entire TiO₂ nanosheet structure that has much enlarged band gap of 3.75–3.8 eV and requires high-energy UV radiation to activate [2,17].

Fluorescence spectroscopy measurement was carried out to investigate the recombination process of the charge carriers (electron-hole pairs) after the photon excitation. The fluorescence spectra of anatase TiO₂ and the modified TiO₂ with and without using TBAOH measured in range of 350–600 nm with the excitation energy at 325 nm are presented in Fig. 8. All of the samples showed the characteristic emission bands of anatase TiO₂ centered around 401, 468, 498 and 539 nm [14]. The emission intensity of the modified TiO₂ decreased compared with the pristine TiO₂ indicating the lower recombination rate of photogenerated electron and hole pairs. The improvement of the optical property observed by the UV-Vis and fluorescence spectroscopy could be due to the defect formation of oxygen vacancies along TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets (formation of the unsaturated 5c-Ti and 2c-O bonding modes in O-Ti-O network) [13–15]. The oxygen vacancy sites forming along the exposed {001} facets could reduce the E_g and act as electron capture traps to separate the charge carriers resulting in retarding the electron-hole recombination rate [14].

The photocatalytic activity of the samples was determined by the degradation of methylene blue dye (MB) under UV irradiation. Fig. 9

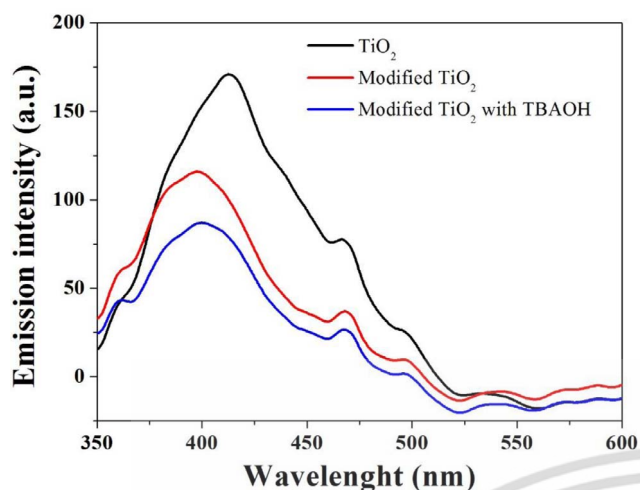


Fig. 8. Fluorescence spectra of TiO_2 , modified TiO_2 and modified TiO_2 with TBAOH.

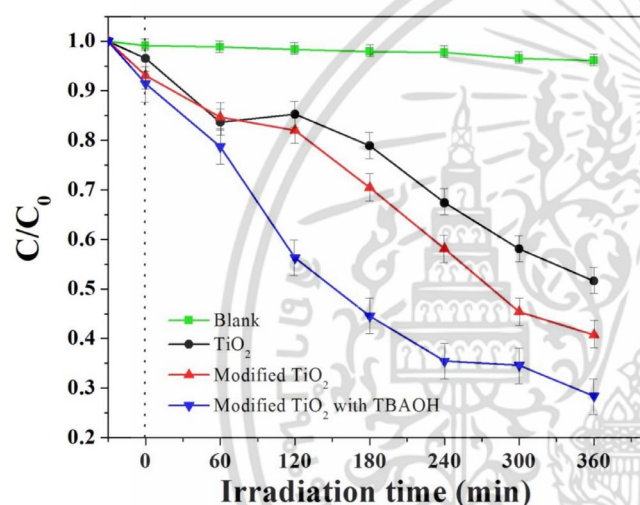


Fig. 9. The photocatalytic degradation of MB under UV irradiation.

shows the photocatalytic efficiency for degradation of MB by the pristine anatase TiO_2 and the modified TiO_2 with and without using TBAOH. The blank control in the absence of the photocatalysts showed a stable concentration of methylene blue under the UV irradiation over the studied period. In this experiment, the suspension of the photocatalysts in MB solution was magnetically stirred in the dark for 30 min prior to the UV irradiation to reach the adsorption-desorption equilibrium. According to Fig. 9, the modified TiO_2 with and without using TBAOH exhibited higher adsorption efficiency than that of the pristine TiO_2 as the formation of the nanosheets lead to increasing the reactive surface area (Table 1). In addition, some hydroxylated Ti-OH species existing along the nanosheets with exposed {001} facets could also promote of the MB adsorption [44]. After the UV irradiation, the MB degradation efficiency of all samples increased with increasing the reaction times. The MB degradation efficiency of the pristine anatase TiO_2 and the modified TiO_2 with and without using TBAOH at reaction time of 6 h reached 48.4%, 71.6% and 59.3%, respectively. The highest photocatalytic efficiency of the modified TiO_2 using TBAOH was attributed the high surface active reaction sites and the formation of high percentage of TiO_2 nanosheet with exposed {001} facets (Table 2). As already mentioned, the unique morphology of the modified TiO_2 caused by the delamination of the TiO_2 nanosheets with highly reactive exposed {001} facets from the primary TiO_2 particles led to the requirement of lower photo-excited energy and the formation of oxygen vacancies which could serve as electron traps to promote the electron-

hole pairs separation process. Thus, the improvement of photocatalytic activity was attributed to the higher number of effective photo-generated charge carriers to transport to the photocatalysts surface to participate with MB and other species.

4. Conclusion

This study reported a novel approach for optimizing the photocatalytic property of anatase TiO_2 particles by surface modifying via the sono-assisted exfoliation process. After irradiation with the high intensity ultrasonic wave in basic aqueous solution of 10 M NaOH and TBAOH for 1 h, TiO_2 nanosheets with highly reactive exposed anatase {001} facets were delaminated from outer surface of the mother TiO_2 by the driving force of the acoustic cavitation phenomena supplied by the ultrasonication. The presence of TBAOH was found to benefit in increasing the yield of nanosheets formation and stabilizing the exfoliated nanosheets by attaching to Ti-O- dangling (Ti-O-TBA) to suppress the rolling up edge process. The surface modified TiO_2 with TBAOH composed of 22.5% of the exposed {001} facets and the specific surface area significantly increased to $93.65 \text{ m}^2/\text{g}$ while the E_g and the rate of electron-hole recombination decreased. The MB dye degradation under UV irradiation showed that the surface modified TiO_2 with TBAOH had the highest adsorption and photocatalytic activity. This improvement was due to the unique morphology and the formation of the highly active exposed {001} facets which could enhance the surface reactive sites and the number of available photogenerated charge carriers to react with the reactant species effectively.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) under grant no. TRG5880270 and Faculty of Science, KMUTL under grant no. 2559-01-05-065. The work of N. Vittayakorn was supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

5. References

- [1] S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao, Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process, *Nanoscale* 6 (2014) 11574–11632.
- [2] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5851–5858.
- [3] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges, *Adv. Mater.* 24 (2012) 229–251.
- [4] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idress, M.A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview, *RSC Adv.* 4 (2014) 37003–37026.
- [5] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnmann, Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [6] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [7] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzli, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO_2 films, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4043.
- [8] L. Liu, Y. Li, Understanding the reaction mechanism of photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on TiO_2 -based photocatalysts: a review, *Aerosol Air Qual. Res.* 14 (2014) 453–469.
- [9] L. Liu, H. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, Photocatalytic CO_2 reduction with H_2O on TiO_2 nanocrystals: comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry, *ACS Catal.* 2 (2012) 1817–1828.
- [10] P. Wen, H. Itoh, W. Tang, Q. Feng, Single nanocrystals of anatase-type TiO_2 prepared from layered titanate nanosheets: formation mechanism and characterization of surface properties, *Langmuir* 23 (2007) 11782–11790.
- [11] X.H. Yang, Z. Li, G. Liu, J. Xing, C. Sun, H.G. Yang, C. Li, Ultra-thin anatase TiO_2 nanosheets dominated with 001 facets: thickness-controlled synthesis, growth mechanism and water-splitting properties, *CrystEngComm* 13 (2011) 1378–1383.
- [12] C.P. Sajjan, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Yu, S. Cao, TiO_2 nanosheets with exposed 001 facets for photocatalytic applications, *Nano Res.* 9 (2016) 3–27.
- [13] H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu, Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets, *Nature* 453

- (2008) 638–641.
- [14] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets, *J. Phy. Chem. C*. 116 (2012) 7515–7519.
- [15] X.H. Yang, Z. Li, G. Liu, J. Xing, C. Sun, H.G. Yang, C. Li, Ultra-thin anatase TiO₂ nanosheets dominated with 001 facets: thickness-controlled synthesis, growth mechanism and water-splitting properties, *CrystEngComm* 13 (2010) 1378–1383.
- [16] H. Xu, S. Ouyang, P. Li, T. Kako, J. Ye, High-active anatase TiO₂ Nanosheets exposed with 95% 100 facets toward efficient H₂ evolution and CO₂ photoreduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1348–1354.
- [17] T. Gao, Q. Wu, H. Fjellvåg, P. Norby, Topological properties of titanate nanotubes, *J. Phy. Chem. C*. 112 (2008) 8548–8552.
- [18] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components, *Nano Lett.* 15 (2015) 5449–5454.
- [19] H. Xu, B.W. Zeiger, K.S. Suslick, Sonochemical synthesis of nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2555–2567.
- [20] J.I. Tapia, M. Quintana, Carbon nanostructures produced by liquid phase exfoliation of graphite in the presence of small organic molecules, *Mesoporous Biomater.* 3 (2016) 76–82.
- [21] M.M. Bernal, D. Milano, Two-dimensional nanomaterials via liquid-phase exfoliation: synthesis, properties and applications, *Carbon Nanotech.* (2014) 158–185.
- [22] O.Y. Posudievsky, O.A. Khazieieva, V.V. Cherepanov, G.I. Dovbeshko, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko, Efficient dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk hexagonal boron nitride, *RSC Adv.* 6 (2016) 47112–47119.
- [23] Y. Zhu, H. Li, Y. Kolytyn, Y.R. Hachohen, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes, *Chem. Commun.* 2616–2617 (2001).
- [24] O.V. Kharissov, B.I. Kharisov, J.J. Ruiz Valdés, U. Ortiz Méndez, *Ultrasonics in nanochemistry: recent advances*, *Synth. React. Inorg. Met.* 41 (2011) 429–448.
- [25] K.S. Suslick, *Sonochemistry*, *Science* 247 (1990) 1439–1445.
- [26] K.S. Suslick, G.J. Price, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 295–326.
- [27] A. Asfaram, M. Ghaedi, A. Goudarzi, M. Rajabi, Response surface methodology approach for optimization of simultaneous dye and metal ion ultrasound-assisted adsorption onto Mn doped Fe₃O₄-NPs loaded on AC: kinetic and isothermal studies, *Dalton Trans.* 44 (2015) 14707–14723.
- [28] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, Synthesis of magnetic γ -Fe₂O₃-based nanomaterial for ultrasonic assisted dyes adsorption: modeling and optimization, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 418–431.
- [29] A. Asfaram, M. Ghaedi, F. Yousefi, M. Dastkhoo, Experimental design and modeling of ultrasound assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto ZnS: Mn-NPs-AC from binary mixture, *Ultrason. Sonochem.* 33 (2016) 77–89.
- [30] S. Agarwal, I. Tyagi, V.K. Gupta, A.R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, S. Hajati, A.A. Bazrafshan, Rapid adsorption of ternary dye pollutants onto copper(II) oxide nanoparticle loaded on activated carbon: experimental optimization via response surface methodology, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1769–1779.
- [31] A.R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, R. Jannesar, A. Goudarzi, Design and construction of nanoscale material for ultrasonic assisted adsorption of dyes: Application of derivative spectrophotometry and experimental design methodology, *Ultrason. Sonochem.* 35, Part A (2017) 112–123.
- [32] E.A. Dil, M. Ghaedi, A.M. Ghaedi, A. Asfaram, A. Goudarzi, S. Hajati, M. Soylak, S. Agarwal, V.K. Gupta, Modeling of quaternary dyes adsorption onto ZnO-NR-AC artificial neural network: analysis by derivative spectrophotometry, *J. Ind. Eng. Chem.* 34 (2016) 186–197.
- [33] S.E. Mousavinia, S. Hajati, M. Ghaedi, K. Dashtian, Novel nanorose-like Ce(III)-doped and undoped Cu(II)-biphenyl-4,4-dicarboxylic acid (Cu(II)-BPDC) MOSS as visible light photocatalysts: synthesis, characterization, photodegradation of toxic dyes and optimization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 11278–11287.
- [34] T. Maluangnont, K. Matsuba, F. Geng, R. Ma, Y. Yamauchi, T. Sasaki, Osmotic Swelling of layered compounds as a route to producing high-quality two-dimensional materials. A comparative study of tetramethylammonium versus tetrabutylammonium cation in a lepidocrocite-type titanate, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3137–3146.
- [35] T. Sasaki, M. Watanabe, Osmotic swelling to exfoliation. exceptionally high degrees of hydration of a layered titanate, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4682–4689.
- [36] J.-H. Choy, H.-C. Lee, H. Jung, H. Kim, H. Boo, Exfoliation and restacking route to anatase-layered titanate nanohybrid with enhanced photocatalytic activity, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2486–2491.
- [37] M. Leng, Y. Chen, J. Xue, Synthesis of TiO₂ nanosheets via an exfoliation route assisted by a surfactant, *Nanoscale* 6 (2014) 8531–8534.
- [38] Z. Tan, K. Sato, S. Ohara, Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 296–302.
- [39] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 4. shape control, *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003) 53–61.
- [40] S. Mathew, A. Kumar Prasad, T. Benoy, P.P. Rakesh, M. Hari, T.M. Libish, P. Radhakrishnan, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, UV-visible photoluminescence of TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *J. Fluoresc.* 22 (2012) 1563–1569.
- [41] S.H. Cho, H.H. Nguyen, G. Gyawali, J.-E. Son, T. Sekino, B. Joshi, S.H. Kim, Y.H. Jo, T.H. Kim, S.W. Lee, Effect of microwave-assisted hydrothermal process parameters on formation of different TiO₂ nanostructures, *Catal. Today* 266 (2016) 46–52.
- [42] L. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, J. Guo, H. Lyu, Y. Li, Z. Sun, H. Wang, Z. Guo, Electrospun titania nanofibers segregated by graphene oxide for improved visible light photocatalysis, *Appl. Catal. B* 201 (2017) 470–478.
- [43] P. Wen, H. Itoh, W. Tang, Q. Feng, Single nanocrystals of anatase-type TiO₂ prepared from layered titanate nanosheets: formation mechanism and characterization of surface properties, *Langmuir* 23 (2007) 11782–11790.
- [44] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed 001 facets, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11914–11916.