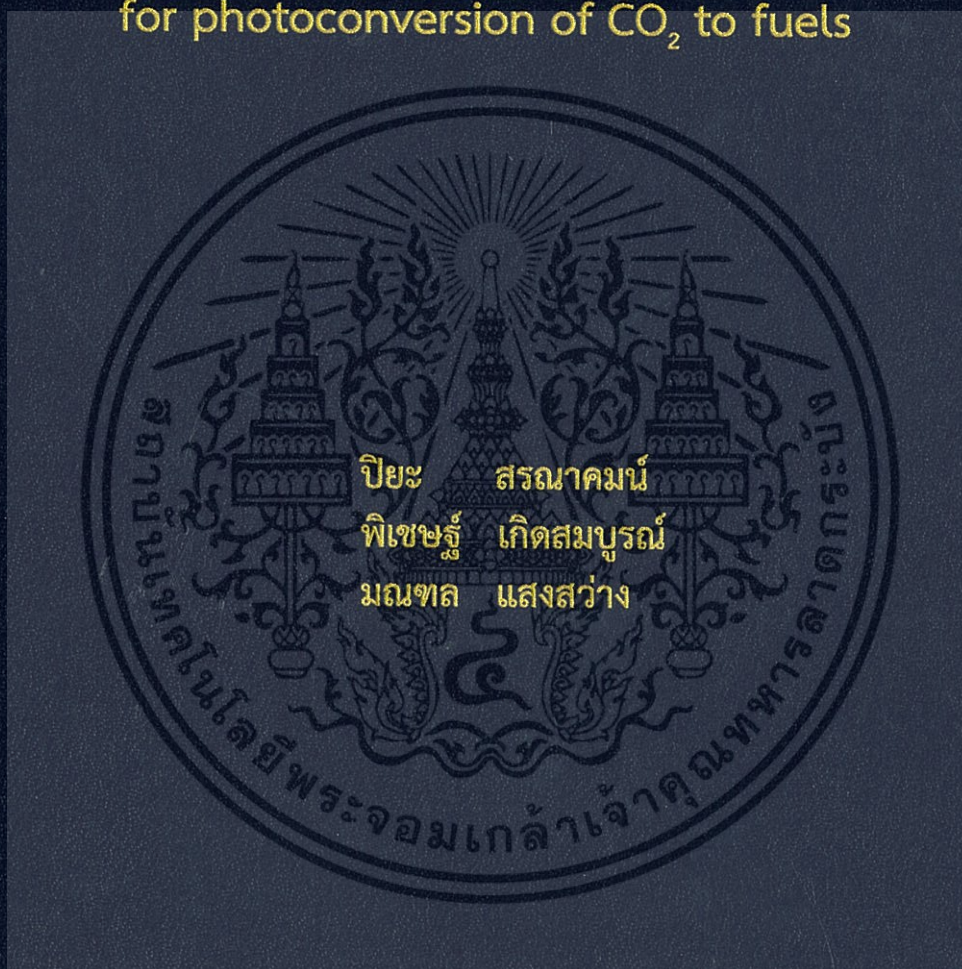


การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุประกอบไทเทเนียม-  
ไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโน  
ซิลเวอร์ เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

Development of  $\text{TiO}_2 : \text{CeO}_2 : \text{CuO} : \text{Ag}$  NPs composite  
for photoconversion of  $\text{CO}_2$  to fuels



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุประกอบไทเทเนียม-  
ไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโน  
ซิลเวอร์ เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

Development of  $\text{TiO}_2 : \text{CeO}_2 : \text{CuO} : \text{Ag}$  NPs composite  
for photoconversion of  $\text{CO}_2$  to fuels



T149510

ปิยะ สรณาคมน์  
พิเชษฐ เกิดสมบูรณ์  
มณฑล แสงสว่าง

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 149510  
ปี.เดือน.ปี. = 8. ส.ค. 2561

1288537X

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

Development of  $\text{TiO}_2 : \text{CeO}_2 : \text{CuO} : \text{Ag}$  NPs composite  
for photoconversion of  $\text{CO}_2$  to fuels



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE  
(INDUSTRIAL CHEMISTRY)

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโนซิลเวอร์ เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

ชื่อนักศึกษา

นายปิยะ สรณาคมน์ รหัสนักศึกษา 56050535  
นายพิเชษฐ์ เกิดสมบูรณ์ รหัสนักศึกษา 56050547  
นายมณฑล แสงสว่าง รหัสนักศึกษา 56050571

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2559

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร. นราธิป วิทยากร ประธานกรรมการ	
ดร. ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ	
ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโนซิลเวอร์ เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง		
ชื่อนักศึกษา	นายปิยะ	สรณาคมน์	รหัสนักศึกษา 56050535
	นายพิเชษฐ์	เกิดสมบูรณ์	รหัสนักศึกษา 56050547
	นายมณฑล	แสงสว่าง	รหัสนักศึกษา 56050571
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)		
ปีการศึกษา	2559		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช		

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ด้วยวิธีการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) และนาโนซิลเวอร์ ( $\text{Ag NPs}$ ) เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง โดยเริ่มจากการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของ  $\text{TiO}_2$  (P25, ซึ่งประกอบไปด้วยวิภาคแบบอนาเทสร้อยละ 80 และรูไทล์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาดัวยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ความเข้มข้น 10 โมลาร์ โดยใช้เวลาที่แตกต่างกันคือ 8, 16 และ 24 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าเมื่อทำการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 และ 16 ชั่วโมง อนุภาคตั้งต้น  $\text{TiO}_2$  (P25) เปลี่ยนจากลักษณะทรงกลมที่บิดเบี้ยวเป็นท่อนาโน โดยเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 24 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคได้เกิดการรวมตัวซ้อนทับกัน การตรวจสอบพื้นที่ผิวพบว่า  $\text{TiO}_2$  ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง มีปริมาณพื้นที่ผิวมากที่สุดเป็น  $178.60 \text{ m}^2/\text{g}$  การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าสารที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง มีความเป็นผลึกลดลงและมีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงตามรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ  $\text{TiO}_2$  วิภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ แต่อัตราส่วนของแต่ละวิภาคเปลี่ยนไปจากสารตั้งต้น  $\text{TiO}_2$  เมื่อนำ  $\text{TiO}_2$  ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ไปเจือด้วย 3% $\text{CuO}/1\%\text{CeO}_2$  และ 3% $\text{Ag}/1\%\text{CeO}_2$  โดยน้ำหนัก พบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูที่เพิ่มขึ้นภายใต้แสงที่ตามองเห็นและแสงยูวี-วิสิเบิลเนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสีย้อมที่มากขึ้น การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยาทางแสง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงขึ้นสามารถใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น

เมทานอลและเอทานอลได้โดยที่เวลา 6 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $3\%CuO/1\%CeO_2/TiO_2$  สามารถผลิตเมทานอลได้ปริมาณสูงสุดที่  $5.72 \text{ mmol/g}_{\text{catalyst}}$

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้างจุลภาค กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล  
ท่อนาโน สารเจือ



<b>Title</b>	Development of TiO <sub>2</sub> : CeO <sub>2</sub> : CuO : Ag NPs composite for photoconversion of CO <sub>2</sub> to fuels		
<b>Students</b>	Piya Soranakom	56050535	
	Pichat Keadsomboon	56050547	
	Monthol Saengsawang	56050571	
<b>Degree</b>	Bachelor of Science (INDUSTRIAL CHEMISTRY)		
<b>Department</b>	CHEMISTRY		
<b>Faculty</b>	Science		
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
<b>Academic Year</b>	2016		
<b>Advisor</b>	Assistant Professor Dr.Panpailin Seeharaj		

### Abstract

This research studied the development of TiO<sub>2</sub> photocatalyst by modifying microstructure and doping with CeO<sub>2</sub>, CuO and nano silver for photoconversion of CO<sub>2</sub> to fuels. Firstly, TiO<sub>2</sub> (commercial grade P25, consisting of 80 wt% anatase and 20 wt% rutile phases) was hydrothermally treated with 10 M NaOH for 8, 16 and 24 hours to increase surface area. TEM study showed that after hydrothermal process for 8 and 16 hours, the microstructure of TiO<sub>2</sub> (P25) was changed from distorted spherical shape to nanotube structure. An agglomeration of particles was observed by increasing the hydrothermal treatment times to 24 hours. TiO<sub>2</sub> with hydrothermal treatment for 8 hours had the highest BET surface area of 178.60 m<sup>2</sup>/g. XRD studied showed that after hydrothermal treatment, TiO<sub>2</sub> had low crystallinity and consisted of anatase and rutile phases with the phase ratio varied from TiO<sub>2</sub>. The TiO<sub>2</sub> nanotube prepared by hydrothermal treatment for 8 hours and doped with 3%CuO/1%CeO<sub>2</sub> and 3%Ag/1%CeO<sub>2</sub> weight percentages exhibited higher methylene blue degradation efficiency due to the high surface adsorption area. The photoconversion of CO<sub>2</sub> to fuels study showed that the modified photocatalysts could be used for conversion CO<sub>2</sub> to methanol and ethanol. 1%CeO<sub>2</sub>/3%CuO/TiO<sub>2</sub> exhibited the highest photoconversion efficiency of 5.72 mmol methanol/g<sub>catalyst</sub> within six hours.

**Keywords** : TiO<sub>2</sub> photocatalyst, microstructure, hydrothermal process, nanotube, dopants

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากผู้จัดทำได้รับความอนุเคราะห์เมตตาอย่างดีจากผู้มีอุปการคุณหลายท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษนี้ ที่คอยให้ความสนับสนุนช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา ให้ความรู้ความเข้าใจ อีกทั้งยังให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะในด้านต่าง ๆ ที่เป็นแนวทางในการแก้ไขปัญหาอันเป็นประโยชน์เสมอมา ทำให้โครงการพิเศษเล่มนี้มีความสมบูรณ์จนสำเร็จลุล่วงไปอย่างราบรื่น

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. นราธิป วิทยากร และ ดร. ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่ให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการตรวจสอบ ให้คำแนะนำ และเสนอความคิดเห็นต่าง ๆ รวมทั้งแนวทางการแก้ไขปัญหา ซึ่งเป็นผลให้โครงการพิเศษเล่มนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ เจ้าหน้าที่ธุรการ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่กรุณาให้ความช่วยเหลือ ให้ความร่วมมืออำนวยความสะดวกในทุก ๆ ด้าน ทำให้โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณพี่นักศึกษาระดับปริญญาโท นายเอกศิษฐ์ ฐาศิริทรัพย์ และ นางสาวพัชรา พสุพงศ์ ที่คอยให้ช่วยเหลือให้คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาตลอดการทำโครงการพิเศษครั้งนี้ และขอขอบคุณเพื่อน ๆ ทุกคนที่คอยเป็นกำลังใจและช่วยให้คำปรึกษาในการทำโครงการพิเศษเล่มนี้ให้สำเร็จสมบูรณ์

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ได้ให้กำลังใจและสนับสนุนด้านทุนการศึกษาในการเรียนและการทำโครงการพิเศษเล่มนี้มาโดยตลอด

หากโครงการพิเศษเล่มนี้ก่อให้เกิดประโยชน์แก่ท่านผู้ใด ไม่ว่าจะมากหรือน้อย ผู้จัดทำขอขอบพระคุณด้วยความขอบทั้งปวงแก่บิดา มารดา และคณาจารย์ทุกท่าน ที่มีส่วนในการช่วยส่งเสริมให้ผู้จัดทำมีความรู้ความสามารถ จนสำเร็จการศึกษาไปได้ด้วยดี และหากโครงการพิเศษเล่มนี้มีสิ่งหนึ่งสิ่งใดขาดตกบกพร่องไปทางผู้จัดทำต้องขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ปิยะ	สรณาคมน์
พิเชษฐ์	เกิดสมบูรณ์
มณฑล	แสงสว่าง

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ .....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป .....	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalysis process).....	4
2.1.1 หลักการของการเกิดปฏิกิริยาทางแสง.....	5
2.1.2 พลังงานแสง .....	5
2.1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	6
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	10
2.2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO <sub>2</sub> ).....	10
2.3 คุณสมบัติของสารที่ใช้สำหรับการเจือเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์.....	15
2.3.1 ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ).....	15
2.3.2 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO).....	16
2.3.3 นาโนซิลเวอร์ (Nano-Ag).....	17
2.4 การเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการใช้อนุภาคขนาด นาโนเมตร.....	18
2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process).....	18
2.5.1 การปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้วิธี ไฮโดรเทอร์มอลภายใต้สภาวะต่างเข้มข้น .....	19
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	21
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>35</b>
3.1 สารเคมี.....	35
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	35

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 วิธีการทดลอง .....	36
3.3.1 การปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์	36
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ .....	38
3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียม- ไดออกไซด์ .....	40
3.3.4 การศึกษาสมบัติการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	42
3.3.5 การศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงของ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง .....	44
3.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และการตรวจสอบสมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	46
3.4.1 การตรวจโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) .....	46
3.4.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) .....	47
3.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Fluorescence spectrometer) .....	48
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) .....	49
3.4.5 การตรวจสอบและวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (Surface- area and porosity analyzer, BET) .....	51
3.4.6 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) .....	54
3.4.7 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของสารประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC) .....	56
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....</b>	<b>58</b>
4.1 การศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียม- ไดออกไซด์ (P25) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล .....	58
4.1.1 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) .....	58
4.1.2 การศึกษาการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (Surface area and porosity analyzer, BET) .....	62

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) .....	62
4.1.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) .....	64
4.1.5 การศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer: EDS).....	66
4.2 การศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเติมสารเจือ.....	67
4.2.1 การสังเคราะห์นาโนซิลเวอร์.....	67
4.2.2 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM).....	69
4.2.3 การศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer : EDS) .....	71
4.2.4 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) และเครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) .....	74
4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู.....	77
4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐาน .....	77
4.3.2 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ .....	79
4.3.3 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	81
4.4 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง .....	83
4.4.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและสารละลายเอทานอล.....	83
4.4.2 ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง .....	84
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b> .....	<b>88</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	88
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	89
เอกสารอ้างอิง .....	91
ภาคผนวก.....	95
ภาคผนวก ก การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ .....	96
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน.....	97
ภาคผนวก ค การคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	100
ภาคผนวก ง การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี .....	101

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก จ การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	103
ภาคผนวก ฉ การคำนวณหาปริมาณเมทานอลจากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC).....	106



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติของโทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคอนาเทสบุรคโคคท์และรูไทล์.....	13
3.1 แสดงสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่างๆ.....	42
3.2 แสดงความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู.....	43
3.3 แสดงอัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล.....	44
4.1 แสดงปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโทเทเนียมไดออกไซด์.....	62
4.2 แสดงค่าเริ่มการดูดกลืนแสง (Onset absorption edge) และค่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน.....	63
4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	66
4.4 แสดงค่าร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	72
4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	75
4.6 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	80
4.7 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	87
4.8 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง.....	86
4.9 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง.....	87

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ .....	4
2.2 แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุ.....	5
2.3 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	6
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	7
2.5 โครงสร้างเคมีของเมทิลีนบลู .....	8
2.6 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	9
2.7 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วิภูภาคต่างๆ .....	10
2.8 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภูภาคอนาเทส.....	11
2.9 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภูภาคบรูคไคท์ .....	11
2.10 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภูภาคบรูคไคท์ .....	12
2.11 ลักษณะผงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 และลักษณะโครงสร้างผลึกที่เชื่อมกันระหว่างวิภูภาค อนาเทสกับวิภูภาครูไทล์.....	13
2.12 แผนภาพกลไกการกระตุ้นด้วยแสงที่เกิดขึ้นจากการผสมกันระหว่างวิภูภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ ของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	14
2.13 ลักษณะผงและสีของซีเรียมออกไซด์ .....	15
2.14 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์.....	16
2.15 ลักษณะผงและสีของคอปเปอร์(II)ออกไซด์.....	16
2.16 โครงสร้างของคอปเปอร์(II)ออกไซด์ .....	17
2.17 หม้อนึ่งความดัน (Autoclave).....	18
2.18 การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	20
2.19 การเปลี่ยนสัณฐานวิทยาภายใต้สภาวะต่างเข้มข้น (โซเดียมไฮดรอกไซด์, NaOH).....	20
2.20 ลักษณะอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	21
2.21 ลักษณะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงเพิ่มพื้นที่ผิวโดยการไฮโดรเทอร์มอล ของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้ปริมาณของเตตระบิลทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน (a) 0 กรัม (b) 4 กรัม และ (c) 8 กรัม.....	22
2.22 ลักษณะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงเพิ่มพื้นที่ผิวโดยการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลต่าง ๆ (a) 80 °C และ (b) 140 °C.....	22
2.23 ผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทาง แสงที่ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์.....	23
2.24 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ .....	24
2.25 ผลการตรวจสอบจากเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์.....	24
2.26 แผนภาพแสดงการกระตุ้นด้วยแสงแบบชั้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ กับซีเรียมออกไซด์.....	25

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.27 ผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ .....	26
2.28 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ .....	26
2.29 ผลการตรวจสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอลเป็นเมทิล-ฟอร์เมท.....	27
2.30 แผนภาพแสดงการกระตุ้นด้วยแสงแบบชั้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ .....	27
2.31 ภาพถ่ายจากSEMของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นนาโน.....	28
2.32 ภาพแสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เป็นซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากการใช้ความเข้มข้นของซิลเวอร์ในปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mM (b) 0.1 mM (c) 0.2 mM (d) 0.3 mM (e) 0.4 mM (f) 0.5 mM (g) 0.6 mM และ (h) 0.7 mM .....	29
2.33 สเปกตรัมแสดงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นนาโน.....	29
2.34 สเปกตรัมแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการเจือด้วยอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนลงไป .....	30
2.35 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นเมทานอล .....	30
2.36 ปริมาณเมทานอลที่ผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนที่ปริมาณความเข้มข้นต่างกัน .....	31
2.37 สเปกตรัมแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่างๆ .....	31
2.38 สเปกตรัมแสดงสมบัติการคายแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่างๆ .....	32
2.39 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่างๆ .....	33
3.1 แผนผังการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ .....	37
3.2 แผนผังการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	38
3.3 แผนผังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	39
3.4 แสดงแผนผังการเตรียมซิลเวอร์นาโน .....	40
3.5 แผนผังการเตรียม 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ .....	41
3.6 ระบบการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการผลิตเชื้อเพลิงจากกระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	45
3.7 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและชุดเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน.....	46
3.8 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน .....	47
3.9 เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ .....	48

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.10 แผนผังการทำงานของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	49
3.11 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	49
3.12 การหาพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ).....	50
3.13 เครื่องตรวจสอบและวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว .....	51
3.14 กราฟจากสมการของ BET.....	52
3.15 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	54
3.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ .....	55
3.17 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี.....	56
3.18 แผนผังของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี.....	57
4.1 ภาพถ่ายTEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่กำลังขยายต่าง ๆ และ (ค) กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	59
4.2 ภาพถ่ายTEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างๆ .....	60
4.3 ภาพถ่ายTEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างๆ .....	60
4.4 ภาพถ่ายTEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ กำลังขยายต่างๆ.....	61
4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง .....	63
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง .....	65
4.7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง.....	66
4.8 (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง (ข) การกระจายตัวของไทเทเนียม (Ti) และ (ค) การกระจายตัวของออกซิเจน (O) .....	67
4.9 ลักษณะอนุภาคของนาโนซิลเวอร์.....	68
4.10 ยูวี-วิสิเบิล สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของนาโนซิลเวอร์.....	68
4.11 ภาพถ่าย TEM (ก) ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) และ (ข) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO).....	69

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.12 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคได้แก่ (ก) ซีเรียมออกไซด์ (ข) อนุภาคนาโนซิลเวอร์ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก.....	70
4.13 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคได้แก่ (ก) ซีเรียมออกไซด์ (ข) คอปเปอร์ออกไซด์ (ค) ปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมงที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก.....	70
4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (ค).....	72
4.15 (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมงที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (ข) การกระจายตัวของซีเรียม (Ce) และ (ค) การกระจายตัวของคอปเปอร์ (Cu).....	73
4.16 (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมงที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (ข) การกระจายตัวของซีเรียม (Ce) และ (ค) การกระจายตัวของซิลเวอร์ (Ag).....	73
4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	75
4.18 ฟลูออเรสเซนซ์การคายพลังงานแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	77
4.19 แสดงกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู.....	78
4.20 กราฟการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้ช่วงแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	79
4.21 กราฟการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	81
4.22 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอล.....	83
4.23 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอล.....	84

4.24 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  
เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่างๆ..... 85

4.25 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  
เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่างๆ..... 87



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันโลกได้ดำเนินเข้าสู่ยุคที่มีอุตสาหกรรมที่มีความหลากหลาย เพื่อตอบสนองต่อความต้องการของมนุษย์ ซึ่งอุตสาหกรรมเหล่านี้รวมถึงการใช้ชีวิตประจำวันของมนุษย์ส่งผลต่อการเพิ่มปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO<sub>2</sub>) ที่ปล่อยเข้าสู่ชั้นบรรยากาศโลกทำให้อุณหภูมิเฉลี่ยของโลกเพิ่มสูงขึ้นและส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต ดังนั้นทุกฝ่ายจึงได้มีความพยายามในการช่วยกันลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ชั้นบรรยากาศโลก และหนึ่งในวิธีการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถทำได้โดยการใช้ปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นเชื้อเพลิง (photoconversion) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่นิยมใช้กันทั่วไปในปฏิกิริยานี้ คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>) เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ที่มีราคาถูก มีความเสถียรทางเคมี มีค่าการละลายน้ำที่ต่ำ และที่สำคัญคือไม่เป็นพิษ จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านต่าง ๆ เช่น ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) เพื่อเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้า ใช้ในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเพื่อบำบัดน้ำเสีย ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) ได้ [1] สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงจะอาศัยพลังงานแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap, Eg) ของไททาเนียมไดออกไซด์ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอน (electron, e<sup>-</sup>) ที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ (valence band) ให้เคลื่อนที่ผ่านแถบช่องว่างพลังงานไปยังแถบตัวนำ (conduction band) และทำให้เกิดโฮล (hole, h<sup>+</sup>) ขึ้นในแถบวาเลนซ์ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำและโฮลในแถบวาเลนซ์นี้จะไปเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ได้เป็นเชื้อเพลิงเป็นชนิดต่าง ๆ เช่น เมทานอล (methanol, CH<sub>3</sub>OH) เอทานอล (ethanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) หรือมีเทน (methane, CH<sub>4</sub>) เป็นต้น [2]

ปัญหาสำคัญของไททาเนียมไดออกไซด์ในการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คือ มีอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล (electron-hole recombination) ที่สูงทำให้ประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงนั้นไม่ดีเท่าที่ควร ในโครงการพิเศษนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้มากขึ้น โดยการใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) นอกจากนั้นยังได้ศึกษาการเจือธาตุโลหะออกไซด์อย่างซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide, CeO<sub>2</sub>) คอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide, CuO) และอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโน (silver nano particals) เพื่อลดพลังงานที่ใช้กระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง

และลดอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล โดยการเจือคอปเปอร์ออกไซด์และอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนนั้น เนื่องจากสารทั้งสองชนิดนี้มีปริมาณอิเล็กตรอนมากจึงสามารถเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนให้กับไทเทเนียมไดออกไซด์ในระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดีขึ้น [8] ส่วนการเจือซีเรียมออกไซด์ที่มีแถบช่องว่างพลังงานแคบกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะสามารถช่วยลดอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล ทำให้จึงมีอิเล็กตรอนและโฮลเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้มากขึ้นส่งผลให้ได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นตามไปด้วย [8]

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลและเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีการปรับปรุงโครงสร้างทางจุลภาคที่ได้ทำการเจือธาตุต่าง ๆ คือ คอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{CuO/CeO}_2/\text{TiO}_2$ ) กับ ซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{Ag/CeO}_2/\text{TiO}_2$ )

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
- 2) เพื่อศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น SEM, XRD, EDS, UV-visible, GC เป็นต้น
- 3) เพื่อศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและเจือด้วยซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ หรืออนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโน

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1) ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 2) ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้เวลาที่แตกต่างกันคือ 8, 16 และ 24 ชั่วโมง
- 3) ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CuO/CeO}_2/\text{TiO}_2$ ) และ ซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{Ag/CeO}_2/\text{TiO}_2$ ) ด้วยวิธีการปั่นกวนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่าง ๆ ดังนี้  $3\%\text{CuO}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  และ  $3\%\text{Ag}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$
- 4) ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายสีย้อม

- 5) ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง
- 6) ศึกษาการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติต่าง ๆ ด้วยเทคนิคดังนี้
  - 6.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)
  - 6.2 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM)
  - 6.3 ตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-vis spectrophotometer)
  - 6.4 ตรวจสอบและวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (surface area and porosity analyzer, BET)
  - 6.5 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
  - 6.6 ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer)
  - 6.7 ตรวจสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
- 2) สามารถสังเคราะห์และทราบถึงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{CuO/CeO}_2/\text{TiO}_2$ ) และซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{Ag/CeO}_2/\text{TiO}_2$ ) ได้
- 3) สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงดังกล่าวในการเพื่อเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงผ่านปฏิกิริยาทางแสงได้

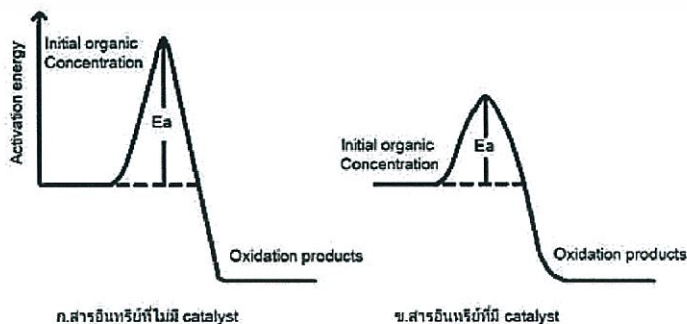
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีพื้นฐาน วิธีในการสังเคราะห์ และการประยุกต์ใช้งานของ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง (photoconversion) และได้รวบรวมเอกสารทางวิชาการ งานวิจัย อื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องโดยมีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

#### 2.1 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalytic process)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์นั้นมีหลักการเบื้องต้น คือ เมื่อมีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยการฉายแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) จะทำให้เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน และรีดักชันได้อย่างรวดเร็วซึ่งสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของสารจากที่มีความ เป็นพิษให้เกิดเป็นสารใหม่ที่มีความเป็นพิษน้อยลงหรือไม่มีความเป็นพิษเลย รูปที่ 2.1 แสดงการเกิดออกซิเดชัน (oxidation) ของสารอินทรีย์ที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการ เร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalytic process) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้โดยการกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงาน โฟตอน (photon) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา (activation energy,  $E_a$ ) [1] รูปที่ 2.1 (ก) แสดงพลังงานกระตุ้นที่มีค่ามากของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยา และพลังงานของผลิตภัณฑ์จะต่ำกว่าพลังงานของสารอินทรีย์ รูปที่ 2.1 (ข) แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้โดยการลดพลังงานกระตุ้นอีกทั้งตัวมันเองยัง ตอบสนองต่อแสงใช้ในการกระตุ้นจากการถ่ายทอดพลังงานที่มีมากกว่าพลังงานของแถบช่องว่าง พลังงาน (band gap) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

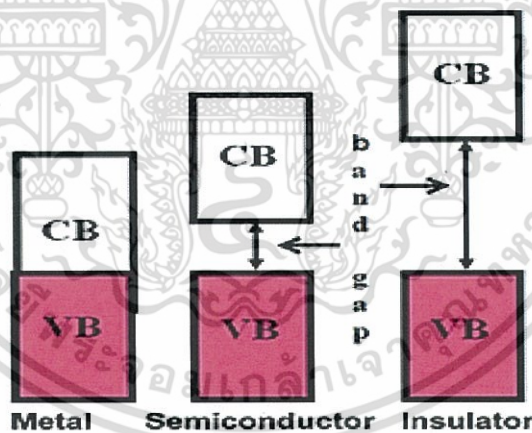


รูปที่ 2.1 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.1 หลักการของการเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง (photocatalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับการกระตุ้นด้วยแสง ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงจึงต้องอาศัยองค์ประกอบสองอย่าง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และพลังงานแสง (energy) นอกจากนี้ยังมีปัจจัยของสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำ ออกซิเจน ตัวออกซิแดนซ์ (oxidant) มาเกี่ยวข้องด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่ จะเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เนื่องจากในสารกึ่งตัวนำมีระยะห่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) และแถบการนำไฟฟ้า (conduction band, CB) หรือที่เรียกว่า แถบช่องว่างพลังงาน (band gap, BG) ค่อนข้างมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.2 จึงเหมาะในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงแต่โลหะทรานสิชัน (transition metal) แถบวาเลนซ์และแถบคอนดักชันจะอยู่ติดกัน ทำให้อิเล็กตรอน (electron,  $e^-$ ) ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงไปที่แถบคอนดักชันมีโอกาสกลับมาที่แถบวาเลนซ์ได้จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นจึงไม่นิยมใช้โลหะทรานสิชันหรือโลหะตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยสารกึ่งตัวนำ ที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการศึกษาวิจัยมากที่สุด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide,  $TiO_2$ ) หรือที่เรียกว่า ไททาเนีย [1] เนื่องจากมีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดี มีเสถียรภาพทางเคมีสูง ไม่เป็นพิษ และมีราคาถูก



รูปที่ 2.2 แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุ [37]

### 2.1.2 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงนั้นเป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (photon energy) ที่มากพอที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (activation energy,  $E_a$ ) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

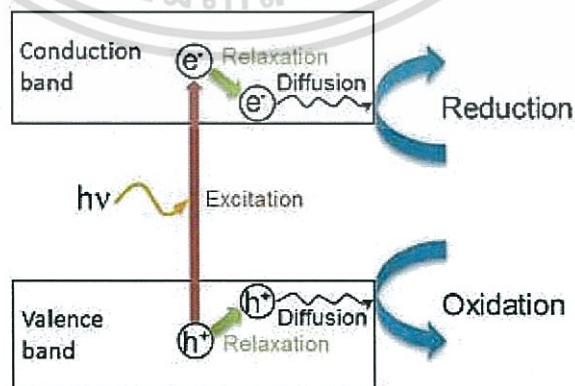
เมื่อ	E	คือ พลังงานควอนตัม (quantum energy) (จูล)
	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = $6.625 \times 10^{-34}$ (จูล/วินาที)
	$\nu$	คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์ หรือ วินาที <sup>-1</sup> )
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)
	c	คือ ความเร็วของคลื่นแสง = $2.997 \times 10^8$ (เมตร/วินาที)

โดยความยาวคลื่นแสงที่สำคัญที่ใช้ในกระบวนการสามารถแบ่งได้เป็น

- ความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ต (ultra violet, UV) อยู่ในช่วง 100–400 นาโนเมตร
- ความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (visible light) อยู่ในช่วง 380–750 นาโนเมตร ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทางแสงประกอบไปด้วย ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และค่าความเป็นกรดเบส เป็นต้น [1]

### 2.1.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกันในแต่ละวัฏภาค โดยบรูคโคท (E<sub>g</sub> ประมาณ 3.14 อิเล็กตรอนโวลต์) อนาเทส (E<sub>g</sub> ประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) และ รูไทล์ (E<sub>g</sub> ประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์) ซึ่งมีความมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ เช่น เพอร์ริคออกไซด์ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ทังสเตนออกไซด์ (WO<sub>3</sub>) โดยความสามารถของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยหลายประการ เช่น โครงสร้าง ขนาดของผลึก ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิว และพื้นที่ผิวจำเพาะความพรุน [2] ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะมีผลต่อการผลิตคู่อิเล็กตรอนโฮล การดูดซับบนพื้นผิวและกระบวนการรีดอกซ์



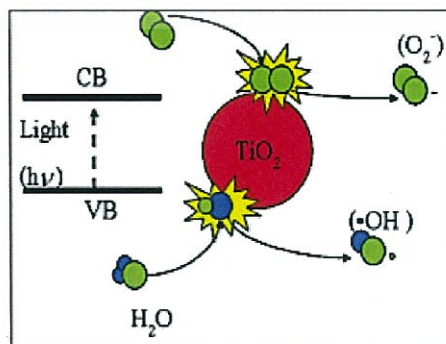
รูปที่ 2.3 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3.1 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์

กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดหรือสลายสารพิษต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อม โดยการใช้อนุภาคนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลักการของการกระบวนการนี้คือเมื่อมีการให้พลังงานที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานของช่องว่างแถบพลังงาน (band gap energy,  $E_g$ ) ของสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนจะมีพลังงานเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้นหรืออิเล็กตรอนในแถบตัวนำ (excited electron,  $e_{cb}^-$ ) ทำให้ในแถบวาเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น (hole,  $h_{vb}^+$ ) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 [3]

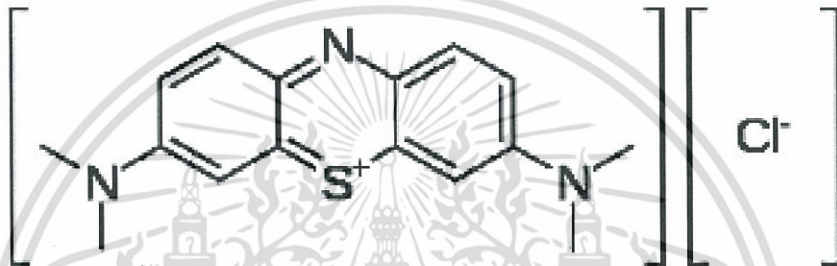
สมการที่ (2.2)-(2.5) [3] แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อหลุมประจุบวกสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำ จะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล ( $\cdot\text{OH}$ ) เป็นตัวกลาง และมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้หลายตัว ดังนั้นจึงเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ที่ดี สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ที่มาดูดซับที่ผิวทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัวได้ และอิเล็กตรอนในแถบตัวนำสัมผัสกับแก๊สออกซิเจนเกิดซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลแอนไอออน ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์โดยตรง ทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัว และจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม รูปที่ 2.4 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทิลีนบลู (Methylene blue (MB),  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) นิยมใช้เป็นสีย้อมในอุตสาหกรรม เป็นสารเคมีที่ไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (chemically inert) มีความเป็นพิษ และเสถียร (stable) ในสิ่งแวดล้อม เมทิลีนบลูนั้นไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (non-biodegradable) จึงเป็นเรื่องยากที่จะสามารถแยกเมทิลีนบลูออกจากน้ำเสียได้ เพราะเมทิลีนบลูละลายน้ำได้ดี ทำให้เกิดผลเสียต่อระบบนิเวศ และมนุษย์โดยตรง ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่สามารถลดหมู่ฟังก์ชันในเมทิลีนบลูได้ทำให้ความเข้มข้นลดลง โดยครึ่งชีวิต (half-life) ของเมทิลีนบลูอยู่ที่ประมาณ 5–6.5 ชั่วโมง [4]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างเคมีของเมทิลีนบลู [4]

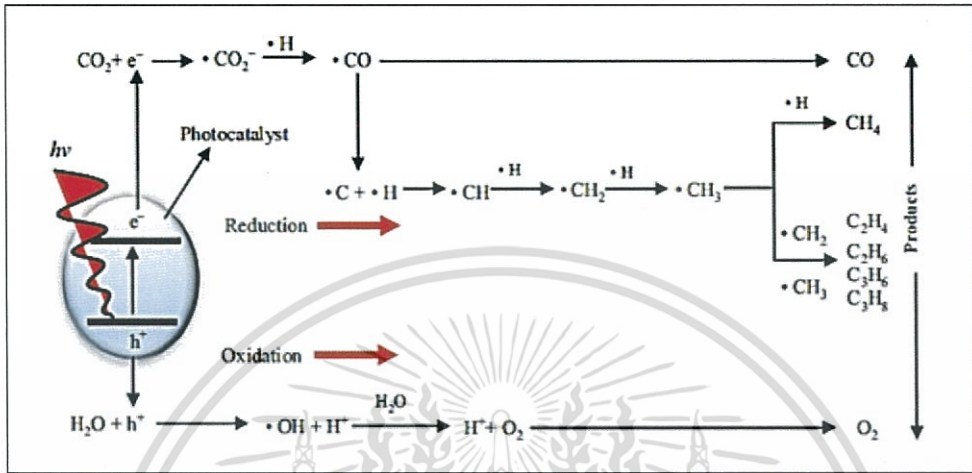
### 2.1.3.2 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

กระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชัน (photoconversion process) ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [5] โดยใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การให้พลังงานทางแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และสมการที่ (2.6)-(2.15) โดยกระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นนั้นต้องอาศัยปฏิกิริยาโฟโตรีดักชัน และปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานจากการฉายแสง อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำและจะเกิดเป็นโฮล ( $h^+$ ) และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ในแถบวาเลนซ์ และแถบตัวนำตามลำดับ โดยพลังงานแสง ( $h\nu$ ) ที่ให้ไปนั้นต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ จากนั้นโฮลที่มีอยู่แถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน โดยโฮลที่มีประจุเป็นบวกจะรับอิเล็กตรอนจากน้ำ ทำให้พันธะไฮโดรเจนของน้ำจะถูกทำลายโมเลกุลของน้ำแตกตัวเป็นโปรตรอน ( $H^+$ ) และไฮดรอกไซด์เรดิคัล ( $\cdot OH$ ) ดังสมการที่ (2.6) ส่วนอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชันกับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เรดิคัล (carbon-dioxide radical,  $CO_2^{\cdot -}$ ) ดังสมการที่ (2.7) ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์เรดิคัลจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมื่อรวมตัวกับโปรตรอนเรดิคัล ( $\cdot H^+$ ) ที่ได้จากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น กรดฟอร์มิก ( $CHCOOH$ ) และคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $CO$ ) ดังสมการที่ (2.8) และ (2.9) ตามลำดับ นอกจากนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นยังสามารถรวมตัวกันเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์ ( $HCHO$ ) แก๊สมีเทน ( $CH_4$ ) เมทานอล ( $CH_3OH$ ) และเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

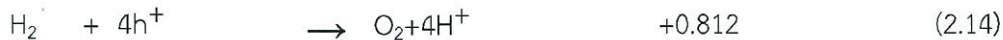
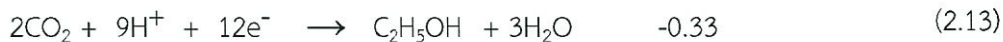
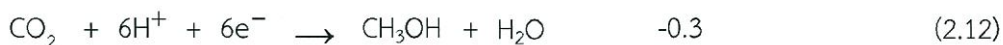
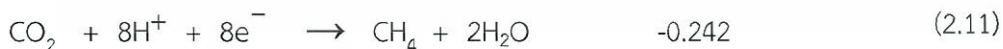
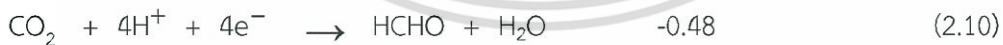
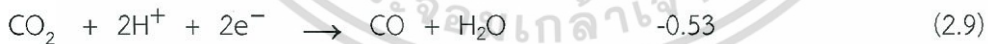
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ดังสมการที่ (2.10), (2.11), (2.12) และ (2.13) ตามลำดับ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้ คือ จำนวนโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จำนวนโมลโปรตรอน จำนวนโมลของอิเล็กตรอน และค่าศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 2.6 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [5]

ปฏิกิริยา

E°(V vs NHE)



## 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

### 2.2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียม(IV) ออกไซด์ หรือไทเทเนีย (titania) มีสูตรโมเลกุลคือ TiO<sub>2</sub> เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะทรานซิชันไทเทเนียม (Ti) 1 อะตอมกับออกซิเจน (O) 2 อะตอม ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว มีจุดเดือดที่ 2972 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลวที่ 1870 องศาเซลเซียส ในธรรมชาติ ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด N-type ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่ไม่มีพิษ มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมีสูง ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ราคาไม่แพง และดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (visible light) ได้บางส่วนเนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่มากกว่า 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ จากคุณสมบัติดังกล่าวมาทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น ใช้เป็นสารให้ความขาว ใช้เป็นสารเคลือบกระจกที่ทำความสะอาดตัวเองได้ (self-cleaning) ใช้เป็นสารยับยั้งแบคทีเรีย ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เป็นต้น [6]

โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบไปด้วย 1 อะตอมของไทเทเนียมไอออน (Ti<sup>4+</sup>) เป็นอะตอมกลางที่ล้อมรอบด้วย 6 อะตอมของออกซิเจนไอออน (O<sup>2-</sup>) ในตำแหน่งออกตะฮีดรอน (octahedral) เรียงต่อกันเกิดเป็นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน 3 แบบคือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูคไคท์ (brookite) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 เนื่องจากการจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรอนที่แตกต่างกันจึงส่งผลให้แต่ละวัฏภาคมีคุณสมบัติที่ต่างกัน และมีความเหมาะสมในการนำไปใช้งานที่ต่างกัน

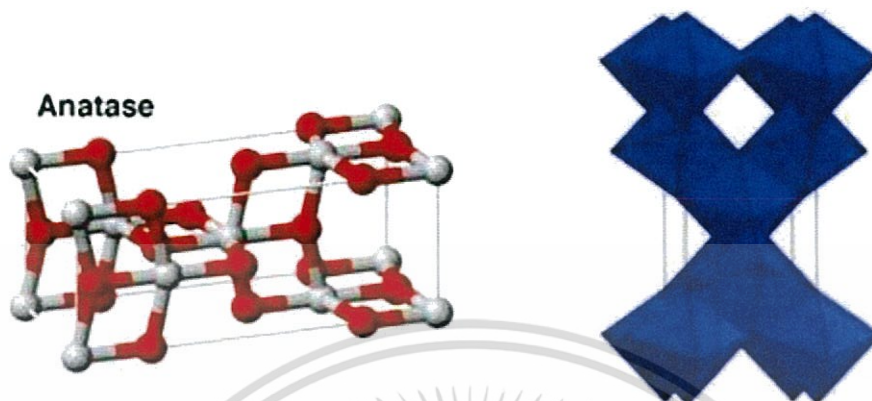


รูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคต่าง ๆ [8]

วัฏภาคอนาเทสมีโครงสร้างผลึกแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) เป็นโครงสร้างที่พบในธรรมชาติเป็นอันดับสองรองจากวัฏภาครูไทล์ และมีเสถียรภาพทางความร้อนระดับปานกลางหากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 915 องศาเซลเซียส [7] โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคอนาเทสจะเปลี่ยนไปเป็นวัฏภาคบรูคไคท์ และวัฏภาครูไทล์ตามลำดับ การเชื่อมต่อกันของโครงสร้างแบบอนาเทสจะมีการเชื่อมต่อของทรงแปดหน้าบริเวณมุมที่เป็นตำแหน่งของออกซิเจนเท่านั้น โดยแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) ของวัฏภาคอนาเทสจะมีค่า 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์

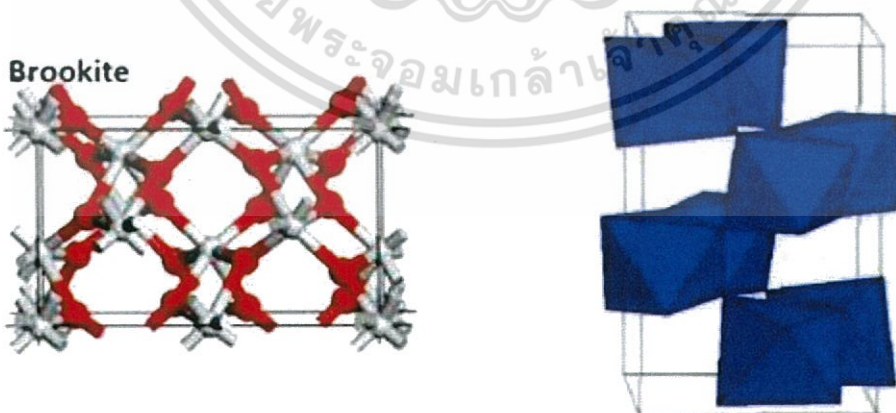
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งมากกว่าวิภาคธาตุไทล์ และวิภาคบรูคไคท์ ตามลำดับ โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ วิภาคอนาเทส ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภาคอนาเทส [8]

วิภาคบรูคไคท์ (brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เป็นโครงสร้างที่พบในธรรมชาติน้อยที่สุด และมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำหากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 750 องศาเซลเซียส [7] โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภาคบรูคไคท์ จะเปลี่ยนไปเป็นวิภาคธาตุไทล์ ซึ่งถือว่าเป็นช่วงที่แคบมากจึงเป็นเหตุผลที่ทำให้วิภาคบรูคไคท์ ไม่เสถียร โดยโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคบรูคไคท์ จะเป็นการใช้อะตอมของออกซิเจน ร่วมกับบริเวณมุมของโครงสร้างแบบทรงแปดหน้าที่บิดเบี้ยว (distorted) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 แถบช่องว่างพลังงานของวิภาคบรูคไคท์จะมีค่า 3.14 อิเล็กตรอนโวลต์



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภาคบรูคไคท์ [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิภาคครูไทล์ (rutile) มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) เป็นโครงสร้างที่พบมากที่สุด ในธรรมชาติเพราะมีความคงทน และเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [7] และความดันได้ถึง 60 กิโลบาร์ (kbar) โครงสร้างแบบรูไทล์จะใช้ออกซิเจนที่ชอบและมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) ในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงกันข้ามกับทรงแปดหน้าจะเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรง ดังแสดง ในรูปที่ 2.10 โดยแถบช่องว่างพลังงานของวิภาคครูไทล์จะมีค่า 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์



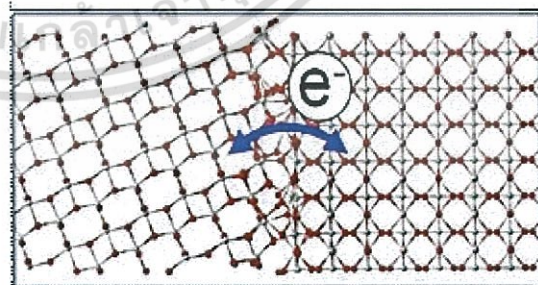
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภาคครูไทล์ [8]

ในกรณีการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภาค อนุภาคนาเทศมีความเหมาะสมมากที่สุดสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก มีความเสถียร มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง และมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิภาคครูไทล์ ส่วนวิภาคบรูคไคท์นั้นไม่เสถียร และทำการสังเคราะห์ได้ยากจึงไม่มีผลิตขายตามท้องตลาด และไม่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากการศึกษาพบว่าการผสม ไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคอนุเทศด้วยวิภาคครูไทล์ ในอัตราส่วนเล็กน้อยจะส่งผลให้ได้เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด เนื่องจากการผสมกันระหว่างวิภาคทั้งสองทำให้เกิด การกลับมารวมตัวกันของโฮลและอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (charge recombination) ของคู่  $e_{cb}^- - h_{vb}^+$  ลดลง เพราะว่าการของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำของวิภาคอนุเทศกับวิภาคครูไทล์ ซ้อนเหลื่อมกันอยู่ในลักษณะที่เป็นชั้นบันได ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นมายังแถบตัวนำตก กลับมารวมตัวกับโฮลที่แถบวาเลนซ์ได้ยากขึ้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปบน พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยในโครงงานพิเศษนี้ได้เลือกใช้ ไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 ( $\text{TiO}_2$  เกรดการค้า P25) ซึ่งมีองค์ประกอบ คือ วิภาคอนุเทศ ร้อยละ 80 และวิภาคครูไทล์ร้อยละ 20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยค่าแถบช่องว่างพลังงานของ วิภาคอนุเทศและรูไทล์ คือ 3.2 และ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ ลักษณะทางกายภาพของผง ไทเทเนียมชนิด P25 และลักษณะโครงสร้างผลึกที่เชื่อมต่อกันระหว่างวิภาคอนุเทศกับวิภาคครูไทล์ แสดงในรูปที่ 2.11 [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิถุภาคอนาเทส บรูคไคท์ และรูไทล์ [11]

สมบัติ	วิถุภาค		
	อนาเทส	บรูคไคท์	รูไทล์
Crystalline structure	Tetragonal	Rhombohedral	Tetragonal
Lattice constants (nm)	a = b = 0.3733 c = 0.9370	a = 0.5436 b = 0.9166 c = 0.5135	a = b = 0.4584 c = 0.2953
Bavais Lattice	Simple cubic, Body Centred	Simple cubic	Simple cubic, Body centred
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.83	4.17	4.24
Melting point (°C)	เปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้	สามารถเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้	1870
Band gap (eV)	3.2	3.14	3.0
Refractive index	2.5688	2.80090	2.9467
Standard heat capacity, Cp (J/K)	55.52	-	55.60
Dielectric constant	55	78	110-117



Anatase

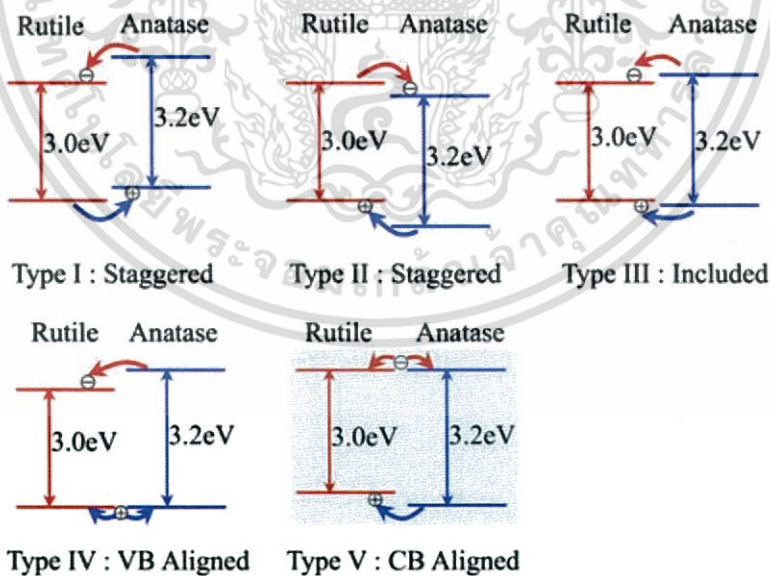
Rutile

รูปที่ 2.11 ลักษณะผงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 และลักษณะโครงสร้างผลึกที่เชื่อมกันระหว่างวิถุภาคอนาเทสกับวิถุภาครูไทล์ [11]

รูปที่ 2.12 แสดงแผนภาพแสดงความเป็นไปได้ของการซ้อนเหลื่อมกันของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำ และกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ [10] ที่ประกอบด้วยวัฏภาคอนาเทส และรูไทล์ที่มีอยู่ 5 แบบ คือ

1. การซ้อนเหลื่อมกันของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำที่แถบวาเลนซ์ของวัฏภาคอนาเทสอยู่เหนือกว่าวัฏภาครูไทล์
2. การซ้อนเหลื่อมกันของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำที่แถบวาเลนซ์ของวัฏภาครูไทล์ที่อยู่เหนือกว่าวัฏภาคอนาเทส
3. การที่แถบตัวนำและแถบวาเลนซ์ของวัฏภาคอนาเทสซ้อนทับแถบตัวนำและแถบวาเลนซ์ของวัฏภาครูไทล์
4. การที่แถบวาเลนซ์ของวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์อยู่ในระดับเดียวกัน
5. การที่แถบตัวนำของวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์อยู่ในระดับเดียวกัน

ถึงแม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) จะมีสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง แต่มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานเนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาที่สูง นอกจากนั้นยังมีอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลที่สูง ดังนั้นในโครงการพิเศษนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) โดยการเติมสารเจือซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์และซิลเวอร์ และปรับปรุงโครงสร้างทางจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาและปรับปรุงสมบัติทางแสง

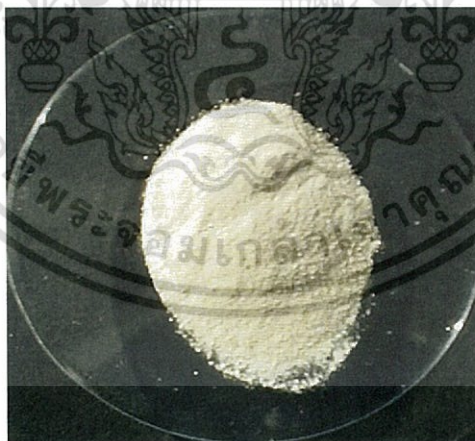


รูปที่ 2.12 แผนภาพกลไกการกระตุ้นด้วยแสงที่เกิดขึ้นจากการผสมกันระหว่างวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [10]

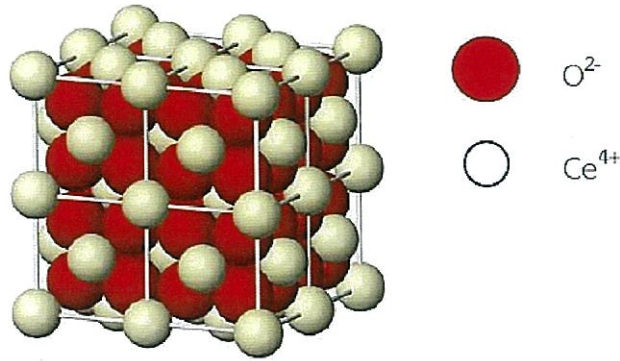
## 2.3 คุณสมบัติของสารที่ใช้สำหรับการเจือเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

### 2.3.1 ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ )

ซีเรียมออกไซด์ ซีเรียม(VI)ไดออกไซด์ ซีริกออกไซด์ (ceric oxide) หรือ ซีเรีย (ceria) มีสูตรโมเลกุล คือ  $\text{CeO}_2$  มีน้ำหนักโมเลกุล 172.11 กรัมต่อโมล ความหนาแน่น 7.65 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว  $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$  และจุดเดือด  $3500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ลักษณะทั่วไปของซีเรียออกไซด์จะเป็นผงสีเหลืองซีด [16] ดังแสดงในรูปที่ 2.13 เป็นสารที่ไม่ละลายน้ำ และไม่ลุกติดไฟ (non-flammable) ซีเรียออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ (fluorite) [12] ดังแสดงในรูปที่ 2.14 เนื่องจากโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์สามารถพบอะตอมของออกซิเจนได้ในทุกระนาบของโครงสร้างผลึก ที่อุณหภูมิประมาณ  $500\text{--}800$  องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกของซีเรียออกไซด์จะเกิดการถ่ายเทออกซิเจนไอออนได้ง่ายและรวดเร็ว (high oxygen ion conductivity) หลังจากออกซิเจนไอออนหลุดออกไปจะทำให้เกิดช่องว่างของอะตอมออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้าง ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นนี้ทำให้สามารถหมุนเวียนออกซิเจนไปตามช่องว่างต่าง ๆ ได้ดี โดยซีเรียออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์กลายเป็นซีเรียออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชัน  $3+$  และมีค่าแถบช่องว่างพลังงาน  $3.19$  อิเล็กตรอนโวลต์ [13] จากลักษณะสมบัติเฉพาะดังกล่าวของซีเรียออกไซด์จึงได้มีการซีเรียออกไซด์นำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย อาทิ เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) และใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) เป็นต้น



รูปที่ 2.13 ลักษณะผงและสีของซีเรียออกไซด์



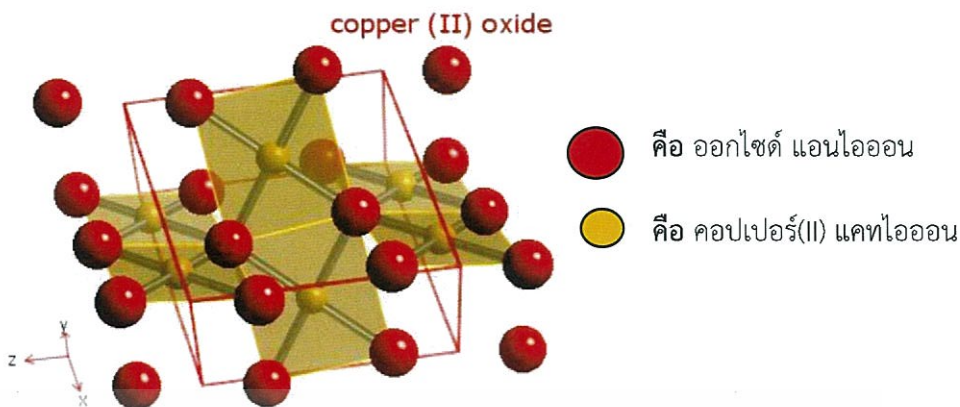
รูปที่ 2.14 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ [12]

### 2.3.2 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

คอปเปอร์(II) ออกไซด์ หรือ คิวปริกออกไซด์ เป็นสารประกอบออกไซด์อีกชนิดหนึ่งของโลหะทองแดง มีเลขออกซิเดชันสามัญ +2 มีจุดเดือดที่ 2000 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลวที่ 1326 องศาเซลเซียส ลักษณะทั่วไปเป็นของแข็งสีดำ [8] มีโครงสร้างผลึกแบบโมนอกลิค [15] ดังแสดงในรูปที่ 2.15 และ 2.16 ตามลำดับ คอปเปอร์ออกไซด์สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี สารกึ่งตัวนำยิ่งยวดที่อุณหภูมิสูง และประยุกต์เป็นขั้วตัวนำไฟฟ้าโปร่งแสงชนิดพี (P-type semiconductor)



รูปที่ 2.15 ลักษณะผง และสีของคอปเปอร์(II) ออกไซด์ [14]



รูปที่ 2.16 โครงสร้างของคอปเปอร์(II) ออกไซด์ [15]

### 2.3.3 นาโนซิลเวอร์ (Nano-Ag)

นาโนซิลเวอร์มีลักษณะสมบัติเหมือนกันกับซิลเวอร์ทั่วไป นาโนซิลเวอร์เป็นสารที่ไม่ละลายน้ำ โดยนาโนซิลเวอร์เป็นของแข็งที่อยู่ลักษณะรวมเป็นกลุ่มก้อน หรือในรูปของอนุภาคนาโนที่ไม่ละลายน้ำ เมื่อนาโนซิลเวอร์อยู่ในน้ำจะแตกตัวเป็นไอออนของซิลเวอร์ และเกิดการออกซิเดชันที่ผิวของนาโนซิลเวอร์ ซึ่งจะทำให้ได้ไอออนของโลหะที่ถูกออกซิไดซ์ในรูปของ  $Ag^+$  เมื่อนาโนซิลเวอร์มีขนาดเล็กมากจะส่งผลให้อนุภาคของนาโนซิลเวอร์มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่มาตกกระทบจะทำให้เกิดปรากฏการณ์เชิงแสงที่เรียกว่า “เซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์” (surface plasmon resonance) ส่งผลให้อนุภาคนาโนซิลเวอร์ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่สั้นลงกว่าเดิม พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนซิลเวอร์จะส่งผลต่อคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน ยังมีขนาดเล็กจะทำให้ช่วงความยาวคลื่นของสเปกตรัมของแสงที่ถูกดูดกลืนจะสั้นลง ซึ่งอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่เล็กลง (ขนาดน้อยกว่า 10 นาโนเมตร) จะสอดคล้องกับการดูดกลืนคลื่นในแถบแสงสีแดงและช่วยขยายความกว้างของตำแหน่งคลื่นการดูดซับด้วย [16]

เซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ (surface plasmon resonance) คือปรากฏการณ์เชิงแสงซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและอิเล็กตรอนที่อยู่ในโลหะระดับนาโน กล่าวคือเมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกมาตกกระทบโลหะ กลุ่มอิเล็กตรอนที่ถูกจำกัดอยู่ในอนุภาคระดับนาโนจะเกิดการสั่นรวม (collective oscillation) และเมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอก มีความยาวคลื่นเดียวกันกับความยาวคลื่นที่อิเล็กตรอนสั่นในอนุภาคนาโน จะทำให้เกิดการกักตุนขึ้น ซึ่งอันตรกิริยาที่แสงกระทบต่อโลหะจะเกิดได้สองแบบคือ แสงจะตกกระทบและสะท้อนออกไปด้วยความยาวคลื่นเท่าเดิมทุกทิศทาง เรียกว่าการกระเจิง (scattering) และในขณะเดียวกัน บางโฟตอนก็จะถูกดูดกลืนและถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานการสั่น ซึ่งเรียกว่าการดูดกลืนแสง (adsorption) [17]

## 2.4 การเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการใช้อนุภาคขนาดนาโนเมตร

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีขนาดอนุภาคในระดับนาโน (nanoscale) จะทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีสูง และยังสามารถลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีอนุภาคขนาดใหญ่จะไปบดบังการเข้าถึงพลังงานแสงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงได้ไม่เต็มที่ แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนจะลดการบดบังพลังงานแสงที่มากระตุ้น ทำให้ถูกกระตุ้นด้วยแสงได้ดีขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มขึ้น ซึ่งในโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นนาโน (nano sheet) และแท่งนาโน (nano rod) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีขนาดนาโนเมตรเมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงจะทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนซึ่งอิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนตัวไปบนพื้นผิวเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้นและมีอัตราการตกกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลได้น้อยลง

## 2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process)



รูปที่ 2.17 หม้อนิ่งความดัน (autoclave)

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้กันโดยทั่วไปจะอยู่ที่ประมาณ 100 ถึง 350 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันที่มากกว่า 1 atm (อาจสูงถึง 15 MPa) [23] ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปร่างของสาร และมีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร (nanostructure) เช่น ท่อนาโน (nanotube) แท่งนาโน (nanorod) เส้นลวดนาโน (nanowire) หรือเส้นใยนาโน (nanofiber) ข้อดีของกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มอล คือ มีวิธีการเตรียมที่ง่าย สามารถควบคุมรูปร่างของผลึกได้ ผลึกที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคของ

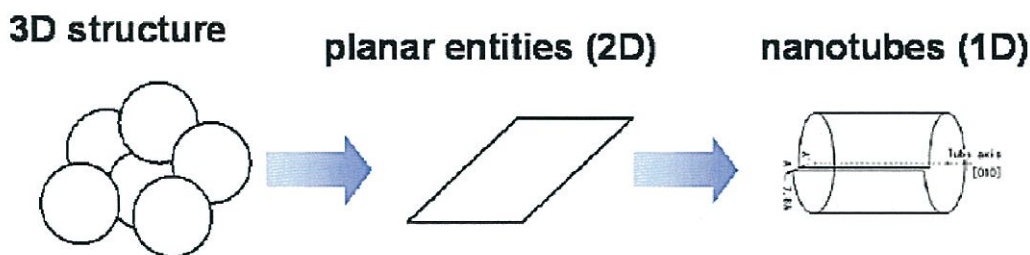
สารมีขนาดเล็ก มีความละเอียดสูง มีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีที่ดี และค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ไม่สูงนัก

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะทำในระบบปิด โดยใช้เครื่องมือที่มีคุณสมบัติทนต่อความร้อนและความดันสูงได้ดี เรียกว่า หม้อนึ่งความดัน (autoclave) หรือที่เรียกกันทั่วไปว่าบอมบ์ (bomb) ซึ่งทำมาจากเหล็กกล้า มีลักษณะหน้าเป็นกระบอกทรงกลมที่สามารถทนทานต่ออุณหภูมิและความดันที่สูงในระยะเวลาอันยาวนานได้ ภายในหม้อนึ่งความดันจะมีแก้วเทพลอนเป็นตัวบรรจุสารที่ต้องการให้เกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ดังแสดงในรูปที่ 2.17

กลไกในหม้อนึ่งความดันจะเกิดปฏิกิริยาโดยแบ่งเป็น 2 ส่วนของหม้อนึ่งความดันคือ ในส่วนครึ่งล่างของหม้อนึ่งความดันจะมีความร้อนสูงกว่าจะเรียกว่า บริเวณร้อน (hot zone) จะเกิดการละลายเข้ากัน (dissolution) เกิดเป็นไอของสารผสมลอยขึ้นไปบนช่วงครึ่งบนของหม้อนึ่งความดันซึ่งจะมีบริเวณที่อุณหภูมิต่ำกว่า จะเรียกว่า บริเวณเย็น (cold zone) ในบริเวณนี้ไอร้อนที่ลอยขึ้นมาจะเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวตกกลับลงมา ของเหลวนี้จะปะทะกับไอร้อนที่ลอยสวนขึ้นมาทำให้เกิดการอิ่มตัวอย่างยิ่งยวด (supersaturated) เกิดการตกตะกอนใหม่ (recrystallization) แล้วก็จะกลับไปเกิดการละลายเข้ากัน เกิดเช่นนี้ไปจนอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลคงที่ที่อุณหภูมิห้อง [20]

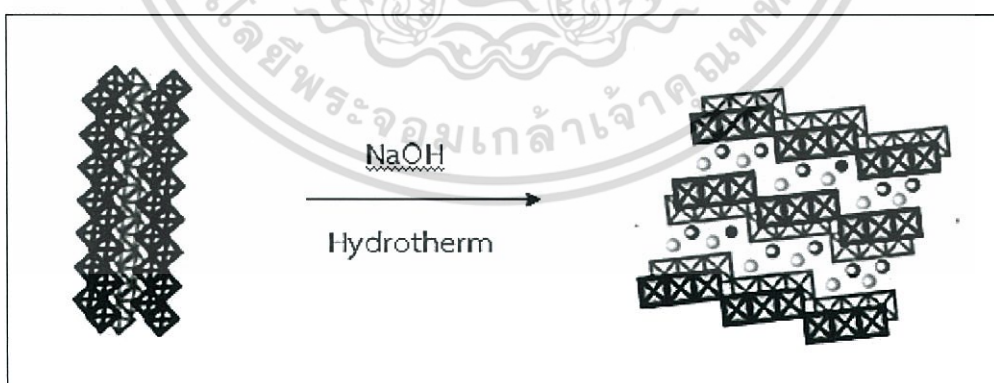
### 2.5.1 การปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้สภาวะต่างเข้มข้น

สมบัติทางกายภาพของสารประกอบไททาเนียมออกไซด์ เช่น โครงสร้าง (structure) ขนาดอนุภาค (particle size) พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) และอื่น ๆ จะส่งผลโดยตรงต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางแสง ดังนั้นเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลจึงเป็นวิธีในการสังเคราะห์แบบหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ในการควบคุมรูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะรูปร่างแบบต่าง ๆ ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร (nanostructure) เช่น จากอนุภาคขนาดนาโน (nanoparticle) กลายเป็นแผ่นขนาดนาโน (nanosheet) ซึ่งมีพลังงานที่พื้นผิวค่อนข้างมาก ประจุลบของ Ti-O และประจุบวกของ  $Ti^{4+}$  จึงดึงดูดซึ่งกันและกันทำให้แผ่นขนาดนาโนม้วนเข้าหากันเป็นท่อขนาดนาโน (nanotube) [20] ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์ [31]

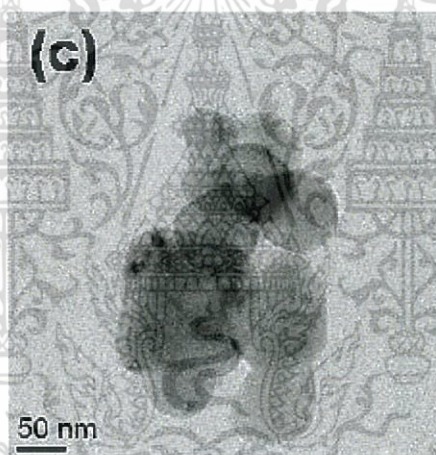
อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ (layered structure) ที่มีสมบัติเด่นในการเคลื่อนที่ของไอออนที่อยู่ระหว่างชั้น การปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถทำได้ภายใต้ภาวะต่างที่ความเข้มข้นสูง คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (NaOH) และภายใต้อุณหภูมิสูงด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบจากไททาเนียมไดออกไซด์เป็นไททานาตที่มีโครงสร้างแบบชั้น ดังรูปที่ 2.19 ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของ  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  และ  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{TiO}_5(\text{H}_2\text{O})$  ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบชั้นจะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยาของการแตกตัวของน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน [10] โดยพบว่าช่องว่างระหว่างโครงสร้างแบบชั้นเป็นบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี และโครงสร้างแบบชั้นยังสามารถลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้



รูปที่ 2.19 การเปลี่ยนสัณฐานวิทยาภายใต้สภาวะต่างเข้มข้น (โซเดียมไฮดรอกไซด์, NaOH) [19]

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

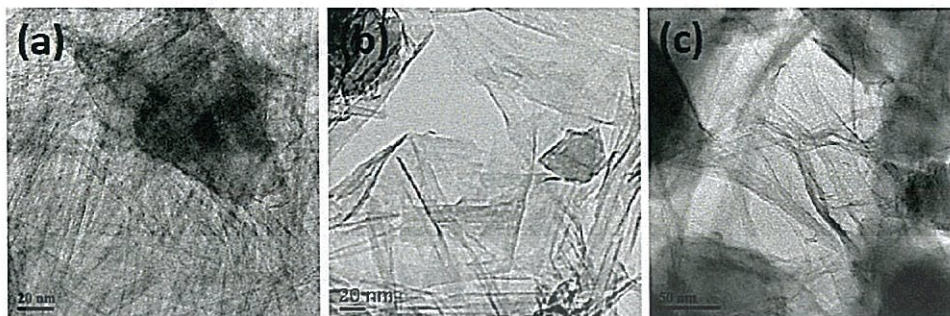
Mei Leng Yu และคณะ [20] ได้ทำการปรับปรุงเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม-ไดออกไซด์โดยใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มอล เริ่มจากการซังผงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส 0.1 กรัม เติมสารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetrabutylammonium hydroxide, TBAOH) 8 กรัม และเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตรลงไป พร้อมกับปั่นกวนให้สารทั้งหมดเข้ากันเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นบรรจุในหม้อนึ่งความดันเพื่อทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อเสร็จแล้วทำให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอน แล้วนำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าลักษณะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จากการถ่ายภาพโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ดังแสดงในรูปที่ 2.24 รูปที่ 2.25 และ 2.26



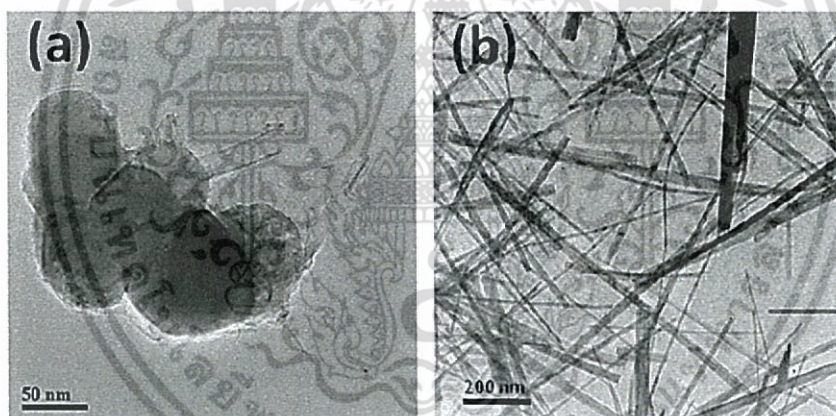
รูปที่ 2.20 ลักษณะอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ [20]

พบว่าลักษณะอนุภาคเริ่มต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูปที่ 2.20) มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลม เมื่อทำการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเท่ากัน แต่ใช้ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างกัน คือ (a) 0 กรัม (b) 4 กรัม และ (c) 8 กรัม (รูปที่ 2.21) พบว่าที่ปริมาณการเติมสารลดแรงตึงผิว 8 กรัม จะทำให้เกิดลักษณะอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นแผ่นขนาดนาโนมากที่สุด และรูปที่ 2.22 ทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างกัน คือ (a) 80 °C และ (b) 140 °C แต่ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวเท่ากัน คือ 8 กรัม พบว่าที่อุณหภูมิ 80 °C มีปริมาณแผ่นนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ปริมาณน้อย เนื่องจากอุณหภูมิที่ต่ำเกินไป และที่ 140 °C พบว่าเป็นลักษณะคล้ายเข็มขัดขนาดนาโน (nano belt) เนื่องจากจากอุณหภูมิที่สูง

เกินไปทำให้แผ่นขนาดนาโนที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มที่จะเรียงซ้อนทับกันมากขึ้น จึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้โครงสร้างแบบแผ่นนาโนคือ 130 °C



รูปที่ 2.21 ลักษณะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงเพิ่มพื้นที่ผิวโดยการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ปริมาณของเตตระบิลทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน (a) 0 กรัม (b) 4 กรัม และ (c) 8 กรัม [20]

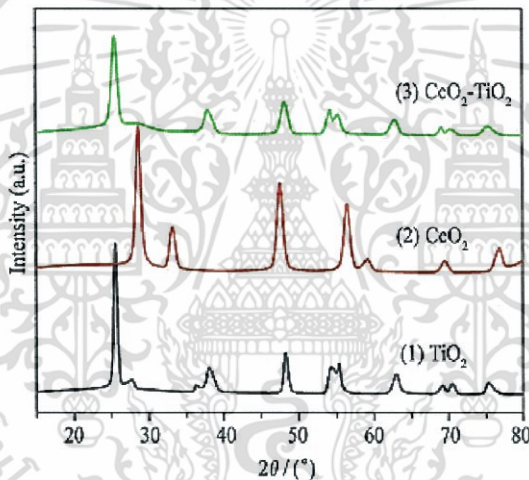


รูปที่ 2.22 ลักษณะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงเพิ่มพื้นที่ผิวโดยการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลต่างกัน (a) 80 °C และ (b) 140 °C [20]

Hamidah Abdullah และคณะ [21] ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเจือซีเรียมไดออกไซด์ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการซังไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium(IV) isopropoxide, TTIP) ความบริสุทธิ์มากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 98 ผสมกับกรดแอซิติก (acetic acid) และเอทานอล (ethanol) ในอัตราส่วนโดยปริมาตร 1:8:5 แล้วปั่นจนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบให้แห้งด้วยอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง จะได้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ หลังจากนั้นจะทำการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

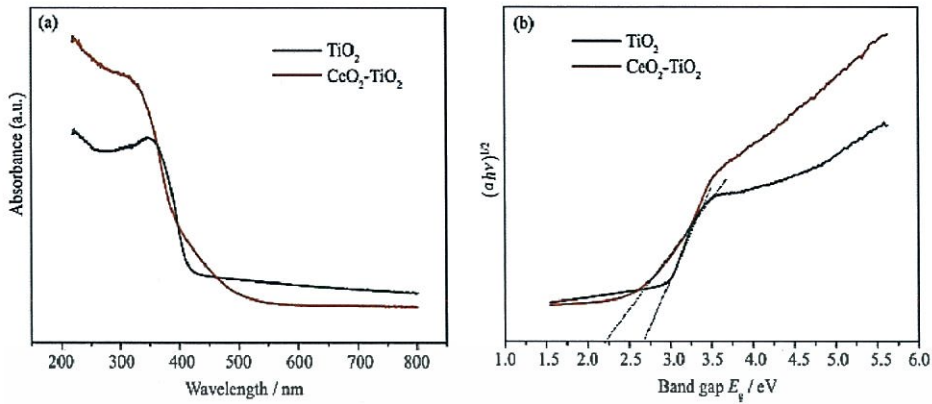
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เริ่มจากการซึ่งซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cerium(III) nitrate hexahydrate,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.33 กรัม ละลายในสารละลายเอทานอลเข้มข้นร้อยละ 20 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นหยดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ลงไปพร้อมกับทำการปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที โดยเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดจะสังเกตได้จากการที่สารละลายมีสีเหลืองใส ทำการปั่นแยกตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน จะได้ผงซีเรียมออกไซด์ออกมา จากนั้นทำการเจือซีเรียมออกไซด์ลงไปไนโทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเติมผงโทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ 5.00 กรัม ลงในสารละลายซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก (% w/w) ที่ละลายในเอทานอล ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ปั่นกวนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้เนื้อสารลักษณะคล้ายเค้ก ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนแล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน เมื่อได้แล้วนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์/โทเทเนียมไดออกไซด์

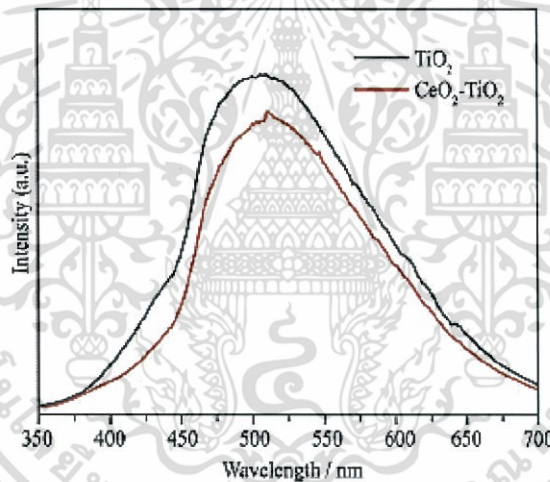


รูปที่ 2.23 ผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ [21]

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.24 พบว่าการปรับปรุงพื้นผิวโทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยซีเรียมออกไซด์ทำให้สารที่ได้มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นถึงการใช้มีพลังงานในการกระตุ้นที่ต่ำลง นอกจากนั้นยังมีค่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลงจาก 2.7 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็น 2.2 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อเจือโทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยซีเรียมออกไซด์



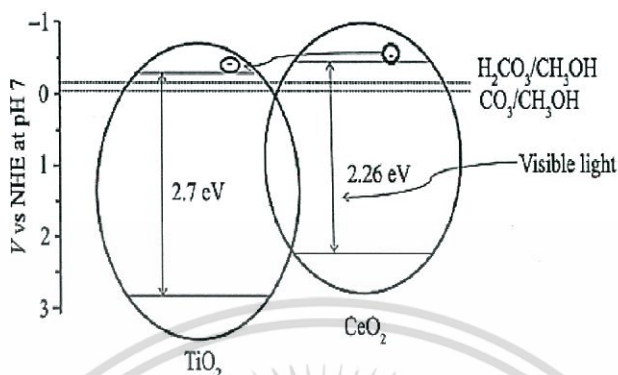
รูปที่ 2.24 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [21] (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสง และ (b) แสดงค่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน



รูปที่ 2.25 ผลการตรวจสอบจากเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ [21]

รูปที่ 2.25 เป็นผลจากการตรวจสอบจากเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือซีเรียมออกไซด์จะให้ค่าความเข้มของการคายพลังงาน (intensity) ต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากซีเรียมออกไซด์ที่เจือลงไปสามารถทำให้เกิดการกระตุ้นด้วยแสงแบบขึ้นบันได (รูปที่ 2.26) จึงช่วยลดการเกิดการกลับมารวมตัวกันของอีเล็กตรอนกับโฮล ส่งผลให้มีปริมาณของอีเล็กตรอนและโฮลในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น ทำให้ได้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น โดยพบว่าปริมาณเมทานอลที่ผลิตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมออกไซด์มีค่าเป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

18.6 มิลลิโมลต่อ 1 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมากกว่าปริมาณเมทานอลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจืออยู่ถึง 3 เท่า

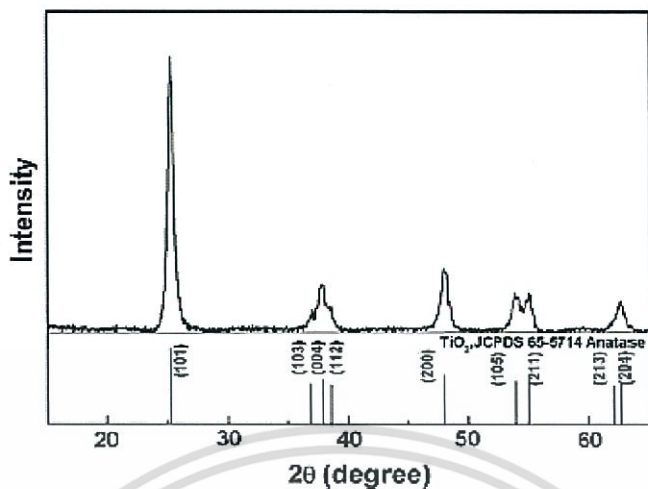


รูปที่ 2.26 แผนภาพแสดงการกระตุ้นด้วยแสงแบบชั้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์กับซีเรียมออกไซด์ [21]

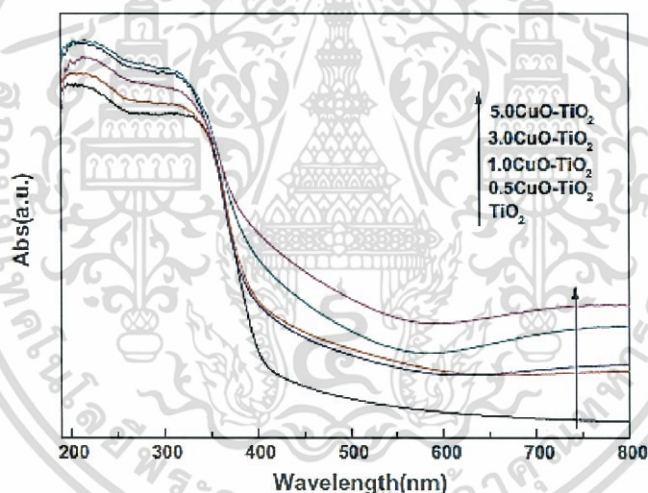
รูปที่ 2.26 แสดงกลไกกระตุ้นด้วยแสงแบบชั้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์กับซีเรียมออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์มีพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 2.26 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้สามารถดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ ส่งผลทำให้อิเล็กตรอนของซีเรียมออกไซด์ที่อยู่ในแถบคอนดักชันสามารถถ่ายโอนไปยังแถบคอนดักชันของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ จึงมีแนวโน้มที่จะสามารถลดอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลได้

Shiyue Qin และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอลให้กลายเป็นเมทิลฟอร์มเมท (methyl formate, MF) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากละลายเทตระบิวทิลไททาเนต (tetrabutyl titanate, TBOT) และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) ด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ แล้วทำการอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นปั่นกวนให้เข้ากันจนสารละลายโปร่งแสง แล้วละลายคอปเปอร์ไนเตรต เพนทะไฮเดรต (copper nitrate pentahydrate,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ ปั่นกวนให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วหยดใส่ลงในสารละลายผสมระหว่าง เทตระบิวทิลไททาเนต และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ที่เตรียมขึ้นในตอนแรกปั่นกวนให้เข้ากัน 30 นาที บ่มทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 12 ชั่วโมง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 1 คืน จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้อัตราในการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อ นาที จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในอัตราส่วนต่อน้ำหนักต่าง ๆ ดังนี้ คือ ร้อยละ 0.5 , 1.0 , 3.0 และ 5.0 ของคอปเปอร์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

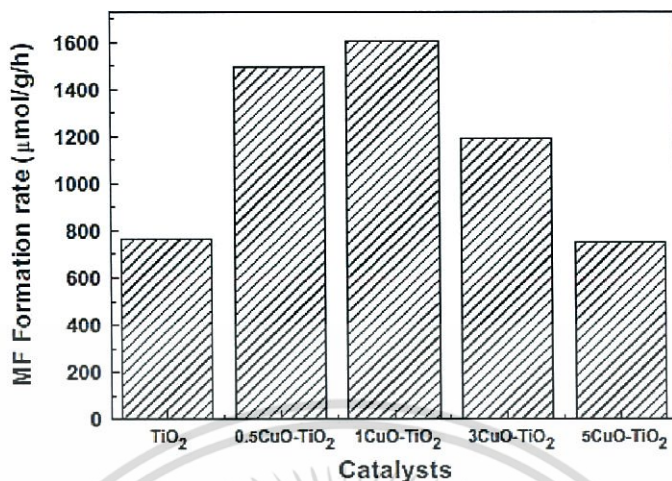


รูปที่ 2.27 ผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ [22]



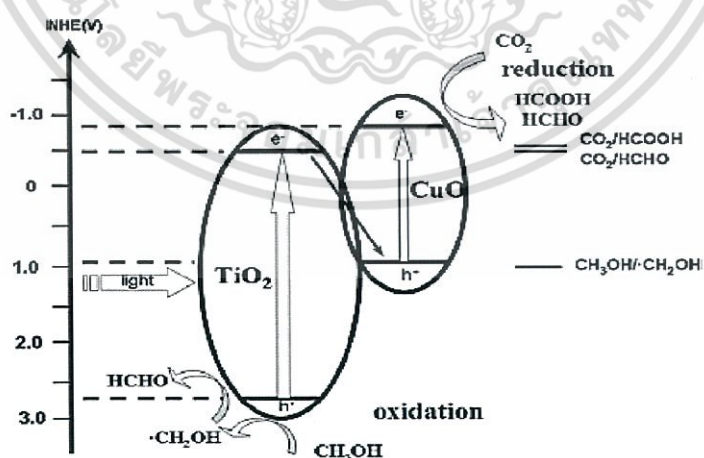
รูปที่ 2.28 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [22]

รูปที่ 2.28 แสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ โดยพบว่า การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์มากขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ มีการดูดกลืนช่วงแสงที่มองเห็นได้น้อยมาก เนื่องจากมีพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างถึง 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์จะดูดกลืนช่วงที่มองเห็นได้มากขึ้น เมื่อปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์มีมากขึ้น



รูปที่ 2.29 ผลการตรวจสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์มเมท [22]

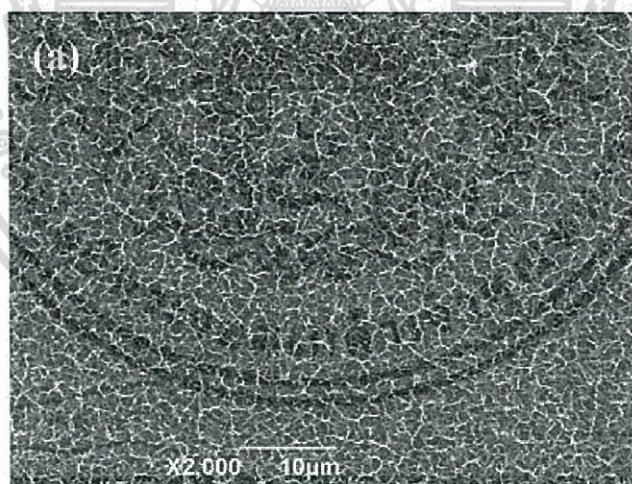
รูปที่ 2.29 แสดงปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เจือลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์มเมทที่ดีที่สุดคือ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยเมื่อปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เจือลงไ้มากกว่าร้อยละ 1 ส่งผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกบดบังด้วยปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีมากเกินไป



รูปที่ 2.30 แผนภาพแสดงการกระตุ้นด้วยแสงแบบชั้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์-ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ [22]

จากรูปที่ 2.30 แสดงการกระตุ้นด้วยแสงแบบขึ้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์-ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบคอนดักชันของไทเทเนียมไดออกไซด์ มีโอกาสจะไปรวมตัวกับโฮลในแถบวาเลนซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีระยะใกล้กว่าแถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลดีทำให้อิเล็กตรอนมีความเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีขึ้น และทำให้โฮล เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีขึ้น

Enzhou Liu และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลายเป็นเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งเป็นแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่นเส้นนาโน (nano-wire film, NWF) ที่ปรับปรุงด้วยการเจืออนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโน (silver nano particles, AgNPs) ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 และ 0.7 มิลลิโมลาร์ ขั้นตอนแรกทำได้โดย การเตรียมแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นขนาดนาโน จากการนำเอาแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 มาขัดเพื่อทำความสะอาดในสารละลายผสมของกรดไฮโดรฟลูออริก:กรดไนตริก:น้ำ ในอัตราส่วน 1:4:5 โดยปริมาตร ตามลำดับ เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปทำการอัลตราโซนิกเพื่อชะเอากากตะกอนทิ้ง แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายผสมระหว่างน้ำ 25 มิลลิลิตร เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) 25 มิลลิลิตร และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 กรัม ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ไปล้างด้วยน้ำ และสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก แล้วไปอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นนาโน ( $\text{TiO}_2$  NWF) ดังแสดง ในรูปที่ 2.31

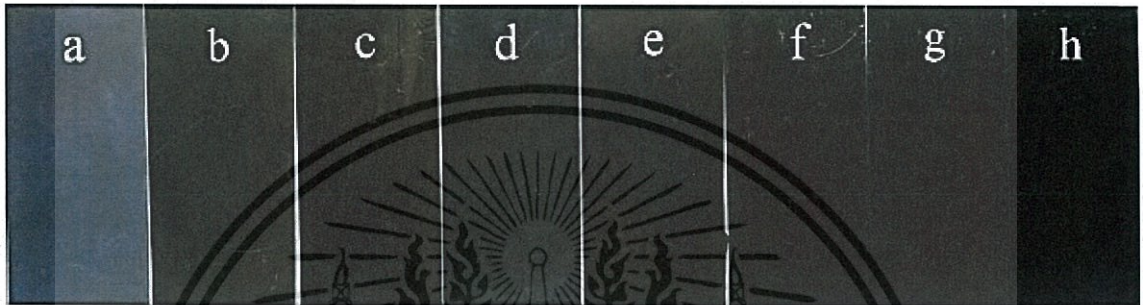


รูปที่ 2.31 ภาพถ่ายจาก SEM ของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นนาโน [23]

จากนั้นทำการเตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$ ) โดยละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.0849 กรัม ด้วยน้ำ 250 มิลลิลิตร แล้วทำให้เป็นความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้ 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 และ 0.7 มิลลิโมลาร์ (mM) จากนั้นละลายโพลีไวนิลไพโรลิโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP) 12.5 กรัม โซเดียมไฮโปฟอสไฟต์ (sodium hypophosphite,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) 0.5299 กรัม ด้วยไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) 500 มิลลิลิตร แล้วเติม

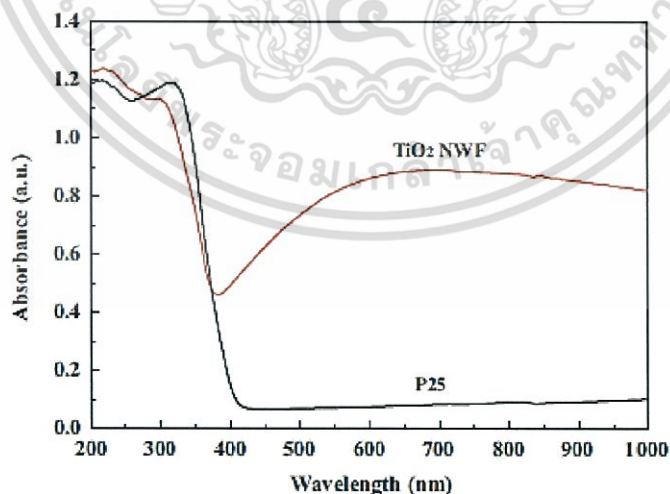
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผสมกับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดความเข้มข้นต่าง ๆ ที่เตรียมได้แล้ว 20 มิลลิลิตร แล้วทำการปั่นจนให้เข้ากัน 20 นาที นำแผ่นแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นนาโนที่เตรียมได้วางลงบนผิวของสารละลายแล้วนำไปเข้าตู้อบไมโครเวฟ (microwave oven) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำมาล้างด้วยน้ำ และเอทานอลจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เป็นซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นลวดนาโน (Ag/TiO<sub>2</sub> NWF) ดังแสดงในรูปที่ 2.32

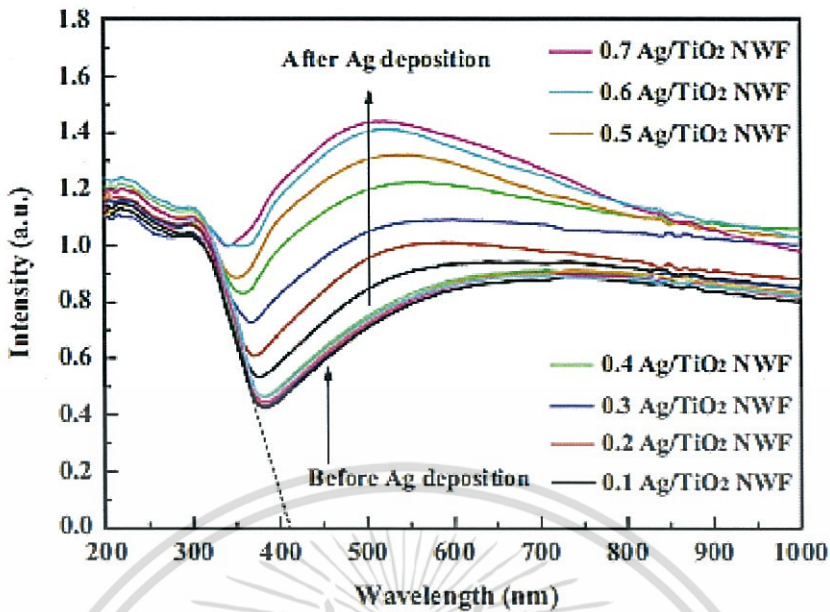


รูปที่ 2.32 ภาพแสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เป็นซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากการใช้ความเข้มข้นของซิลเวอร์ในปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mM (b) 0.1mM (c) 0.2mM (d) 0.3mM (e) 0.4mM (f) 0.5mM (g) 0.6mM และ (h) 0.7mM [23]

เมื่อนำไปศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.33 พบว่าเมื่อทำการปรับปรุงให้แผ่นไทเทเนียมมีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นขนาดนาโนจะทำให้สามารถดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ดีขึ้น



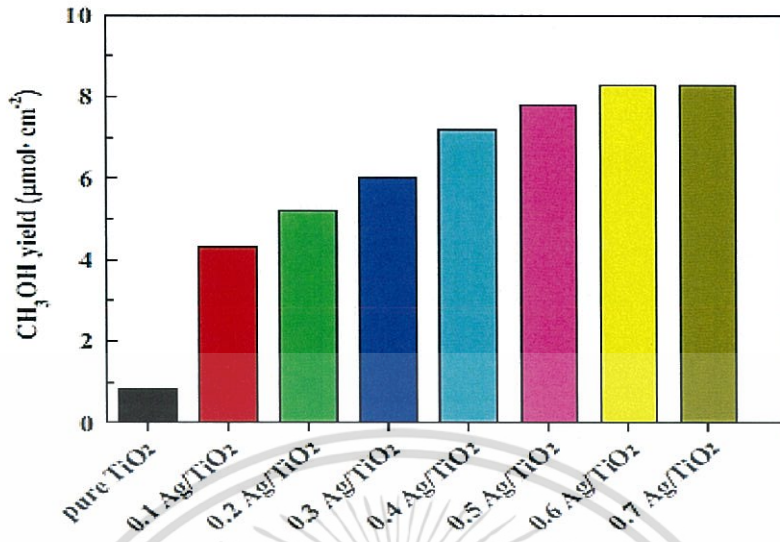
รูปที่ 2.33 สเปกตรัมแสดงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นนาโน [23]



รูปที่ 2.34 สเปกตรัมแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการเจือด้วยอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนลงไป [23]

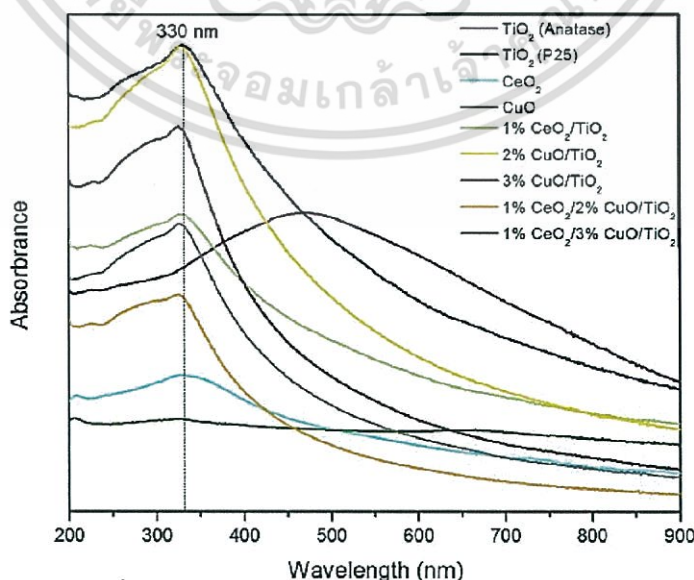
รูปที่ 2.34 แสดงสเปกตรัมแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการเจือด้วยอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนลงไป พบว่าเมื่อมีการเจืออนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนลงไป ในปริมาณต่าง ๆ จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้มากขึ้น ตามปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนที่เจือลงไป เนื่องจากสมบัติเซอ์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ของอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนที่สามารถดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้

จากการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นเมทานอล ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.35 พบว่าการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนจะส่งผลให้ได้ปริมาณของเมทานอลออกมาเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนที่เจือลงไป จะช่วยไปลดการเกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล จึงให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ออกมาได้มากกว่า นอกจากนั้นสมบัติเซอ์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ของอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนยังมีผลทำให้แผ่นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโน กระตุ้นด้วยแสงได้ง่ายขึ้นโดยการใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ต่ำลง เพราะสามารถดูดกลืนช่วงแสงที่มองเห็นได้



รูปที่ 2.36 ปริมาณเมทานอลที่ผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโนที่ปริมาณความเข้มข้นต่างกัน [23]

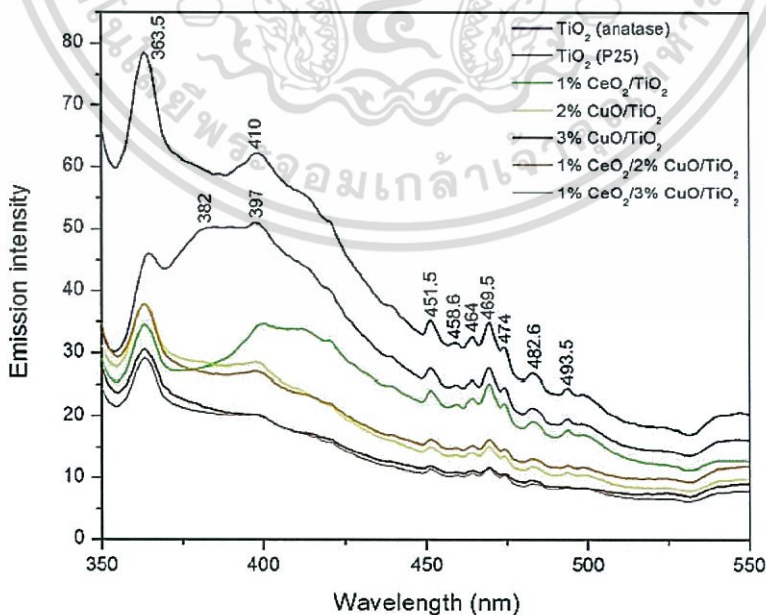
จตุรงค์ สวัสดิ์ และคณะ [8] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1%ซีเรียมออกไซด์/3%คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง โดยการซังซีเรียมออกไซด์ 0.0313 กรัม คอปเปอร์ออกไซด์ 0.0936 กรัม และไทเทเนียมไดออกไซด์ 3.0000 กรัม แล้วบรรจุลงในขวดบดผสมที่มีลูกบดบรรจุอยู่ 2/3 ของขวดบดผสม เติมสารละลายเอทานอล ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 โดยเติมให้ระดับเอทานอลอยู่เหนือลูกบดเล็กน้อย จากนั้นนำไปบดผสมด้วยเครื่องบด (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างตะกอนด้วยสารละลายเอทานอล ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปคั่วให้ละเอียด



รูปที่ 2.37 สเปกตรัมแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่าง ๆ [8]

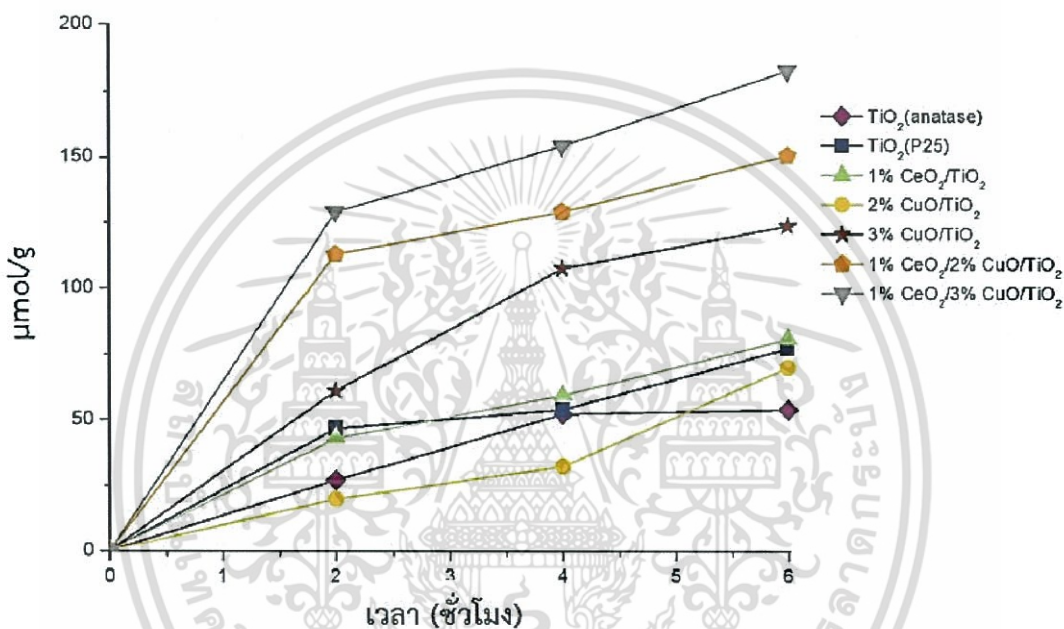
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.37 สเปกตรัมแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่างๆ การคำนวณค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap,  $E_g$ ) จากสเปกตรัมที่ได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.00 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.16 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) เล็กน้อย เป็นผลมาจากการที่มีองค์ประกอบของวัฏภาคแบบรูท้อยู่ร้อยละ 20 ส่วนซีเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.60 อิเล็กตรอนโวลต์ คอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.70 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ได้มีแนวโน้มที่ลดลงต่ำกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีค่าเป็น 3.16 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยการเจือซีเรียมออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.86 อิเล็กตรอนโวลต์ การเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.00 และ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ส่วนการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 3.04 อิเล็กตรอนโวลต์ และการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.97 อิเล็กตรอนโวลต์



รูปที่ 2.38 สเปกตรัมแสดงสมบัติการคายแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่าง ๆ [8]

รูปที่ 2.38 สเปกตรัมแสดงสมบัติการคายแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่างๆ พบว่าการเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก มีความเข้มแสงของการคายพลังงานต่ำกว่าการเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และซีเรียมออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และพบว่าการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก มีความเข้มแสงของการคายพลังงานต่ำที่สุด



รูปที่ 2.39 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ [8]

รูปที่ 2.39 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกชนิดสามารถใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ปริมาณที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 6 ชั่วโมง โดยเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 6 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO<sub>2</sub> (อนาเทส) ได้ผลิตแก๊สเอทานอลปริมาณ 53.74 ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (μmol/g) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO<sub>2</sub> (P25) ได้ผลิตแก๊สเอทานอลปริมาณ 77.05 μmol/g เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO<sub>2</sub> (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าผลิตภัณฑ์เอทานอลที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเจือด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ได้ผลิตแก๊สเอทานอลที่มีปริมาณ

เพิ่มขึ้นเป็น  $80.64 \mu\text{mol/g}$  เมื่อเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ผลผลิตกัณฑ์เอทานอลที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น  $69.88$  และ  $123.67 \mu\text{mol/g}$  ตามลำดับ และเมื่อเจือด้วยสารเจือ 2 ชนิด คือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ผลผลิตกัณฑ์เอทานอลที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น  $150.56$  และ  $182.84 \mu\text{mol/g}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเจือสาร 2 ชนิด คือ ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $\text{TiO}_2$  (P25) ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ดีที่สุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการศึกษาศักยภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และ ซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้ คือ การปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคเพิ่มขึ้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) การสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์ขนาดนาโน การปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโนซิลเวอร์ การทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู และการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง ซึ่งมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

#### 3.1 สารเคมี

1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub> P25) ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Aldrich
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Carlo Erba
3. เมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Carlo Erba
4. เอทานอล (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Carlo Erba
5. เอทานอล (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ความบริสุทธิ์ 95% องค์การสุรา กรมสรรพสามิต
6. คอปเปอร์(II) ออกไซด์ (CuO) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Aldrich
7. แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Acros
8. ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO<sub>3</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.99% บริษัท Carlo Erba
9. โพลีไวนิลไพร์โรลิโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP) บริษัท Aldrich มวลโมเลกุลเฉลี่ย 40000 กรัม/โมล
10. น้ำกลั่น
11. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
12. เมทิลีนบลู (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl·3H<sub>2</sub>O) มวลโมเลกุลเฉลี่ย 373.85 กรัม/โมล ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Carlo Erba
13. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.99% บริษัทแพรกซ์แอร์ (Praxair)

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์ขนาด 100, 150 และ 250 มิลลิลิตร
2. ข้อนตักสาร
3. จานเพาะเชื้อ
4. กระจกบอกร้ากลั่น

5. กระจกยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
6. เครื่องชั่งน้ำหนักไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง
7. ตู้อบ
8. เครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอน รุ่น MEGAFUGE 8R บริษัท Thermo Scientific
9. หม้อนิ่งความดัน
10. เครื่องปั่นกวนและแท่งแม่เหล็ก
11. ตู้ดูดควัน
12. โกร่งบดสาร
13. ตู้ปฏิบัติการแรงปฏิบัติการทางแสง
14. หลอดกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ต (ยูวีชนิดซี (UV-C)) ยี่ห้อ Tokiva ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร และหลอดกำเนิดแสงที่ตามองเห็น (visible light) ยี่ห้อ lampton ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร กำลังไฟฟ้า 10 และ 15 วัตต์
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น SU3500 บริษัท Hitachi
16. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) รุ่น JEM-2100Plus บริษัท Jeol USA
17. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น 6100 บริษัท Shimadzu
18. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น Blue star series บริษัท Labtech
19. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) รุ่น CP-3800 บริษัท Varian คอลัมน์ DB-WAX
20. เครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (Surface area and porosity analyzer, BET) รุ่น Autosorb-1

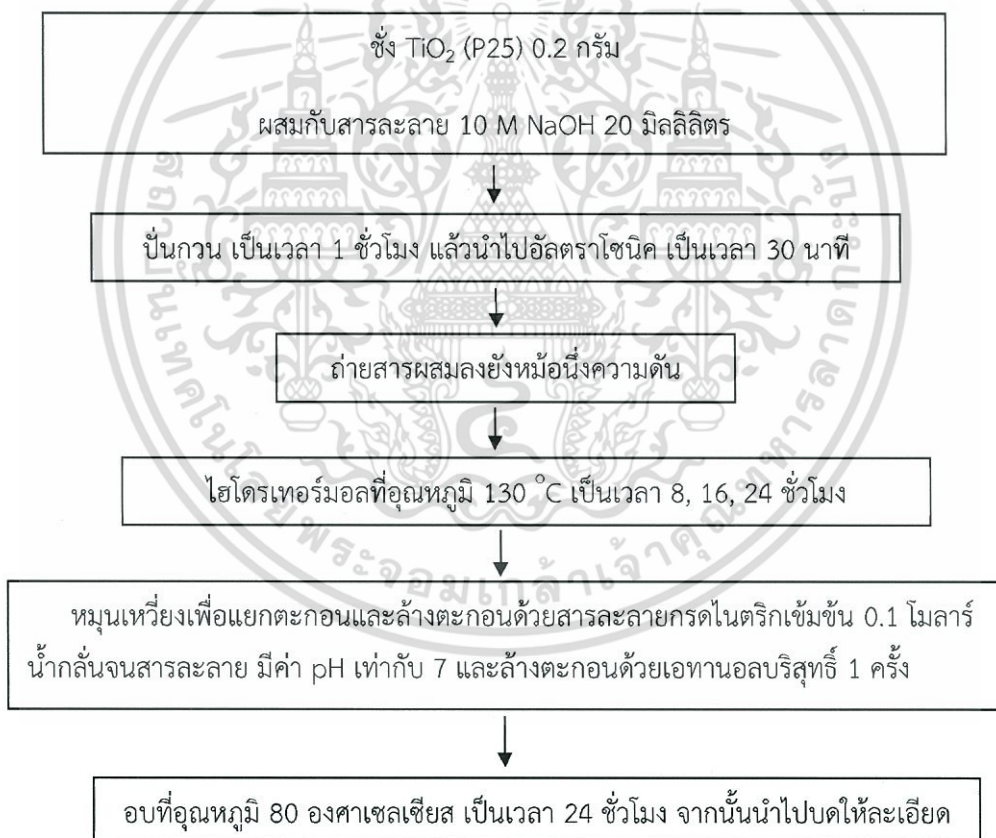
### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 การปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

1. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 10 โมลาร์ โดยทำการละลายผลึกของแข็งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 40 กรัม ด้วยน้ำกลั่นและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
2. ชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า (P25) 0.2 กรัม ในปิเก็ตขนาด 50 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 10 โมลาร์ จำนวน 20 มิลลิลิตร
3. นำสารผสมที่ได้ไปทำการปั่นกวน โดยใช้เครื่องปั่นกวนแบบใช้แท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อด้วยการอัลตราโซนิกด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที

4. นำสารที่ได้ใส่ลงในเทฟลอน ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการบรรจุลงยังหม้อนึ่งความดัน ขนาด 100 มิลลิลิตร
5. ทำการไฮโดรเทอร์มอล โดยการนำหม้อนึ่งความดันใส่ไปในตูบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง 16 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง
6. นำสารที่ได้ออกจากหม้อนึ่งความดันแล้วทำการหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงเพื่อแยก ตะกอนและล้างตะกอนด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ในครั้งแรกแล้วล้างด้วย น้ำกลั่นจนสารละลายที่ถูกล้างออกมานั้นมีค่า pH เท่ากับ 7 และล้างตะกอนอีกครั้งด้วย เอทานอลบริสุทธิ์ 1 ครั้ง
7. นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. นำสารที่ได้จากการอบไปบดด้วยโกร่งบดสารให้ละเอียด

แผนผังแสดงการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงใน รูปที่ 3.1



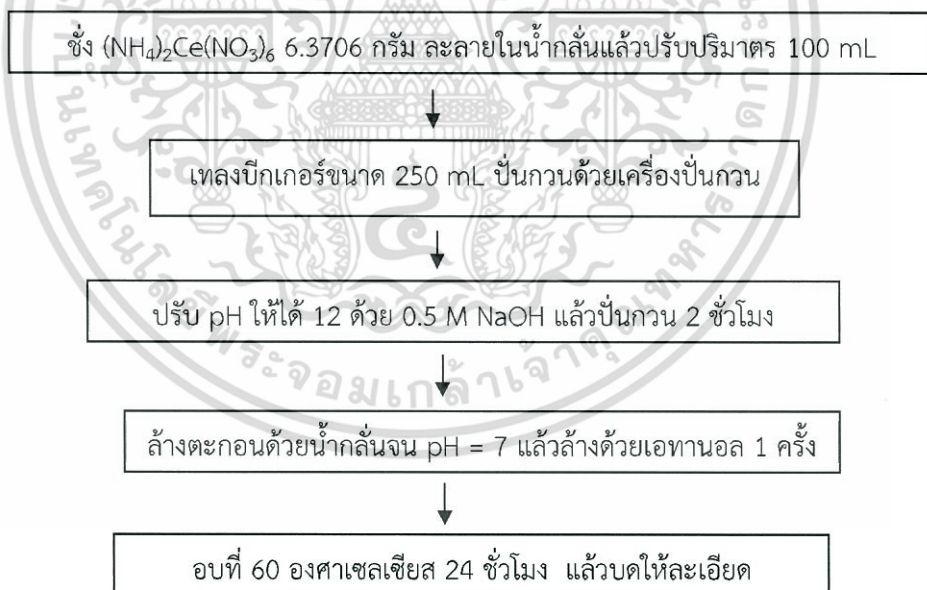
รูปที่ 3.1 แผนผังการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

### 3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

#### 3.3.2.1 การเตรียมซีเรียมออกไซด์

1. ชั่งแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต 6.3706 กรัม แล้วนำมาละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
2. เทสารละลายที่เตรียมในข้อ 1. ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วทำการปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวน จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ลงไปเพื่อปรับ pH จนได้ค่าเท่ากับ 12 (ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ประมาณ 100 มิลลิลิตร) แล้วปั่นกวนต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 2 ชั่วโมง ทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายที่ถูกล้างออกมีค่าพีเอชเท่ากับ 7 แล้วล้างตะกอนด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ 1 ครั้ง
4. นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปบดให้ละเอียด

แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2

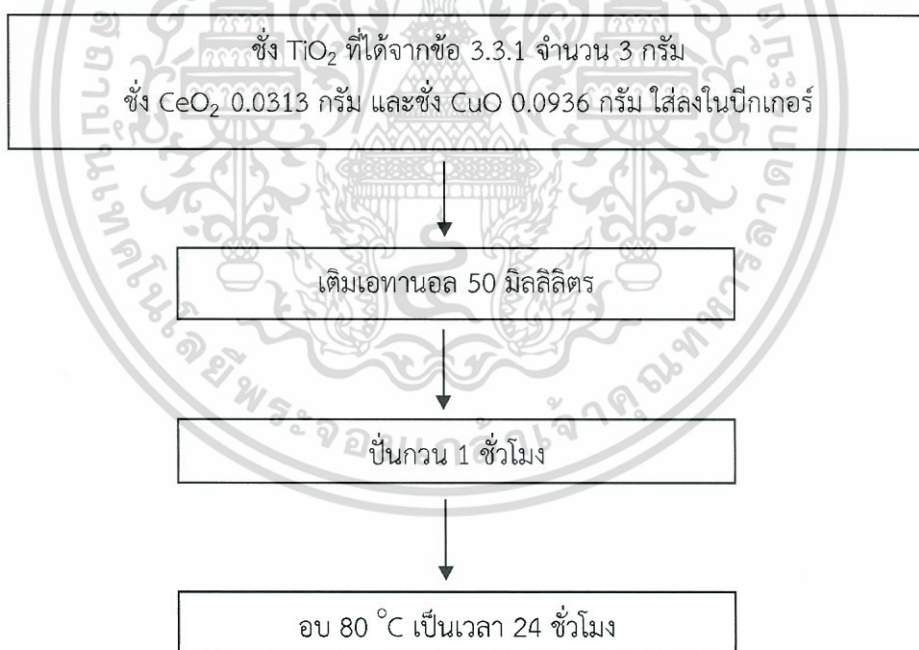


รูปที่ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

### 3.3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

1. ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยน้ำหนักทำได้โดย ชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตามข้อ 3.3.1 มาจำนวน 0.3000 กรัม ชั่งซีเรียมออกไซด์ 0.0313 กรัม และชั่งคอปเปอร์ออกไซด์ 0.0936 กรัม
2. ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร แล้วเติมเอทานอลบริสุทธิ์ 50 มิลลิลิตร
3. ปั่นกวนให้สารเข้ากันโดยใช้แท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. นำสารแขวนลอยที่ได้ทดลองงานเพาะเชื้อ
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

แผนผังแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3



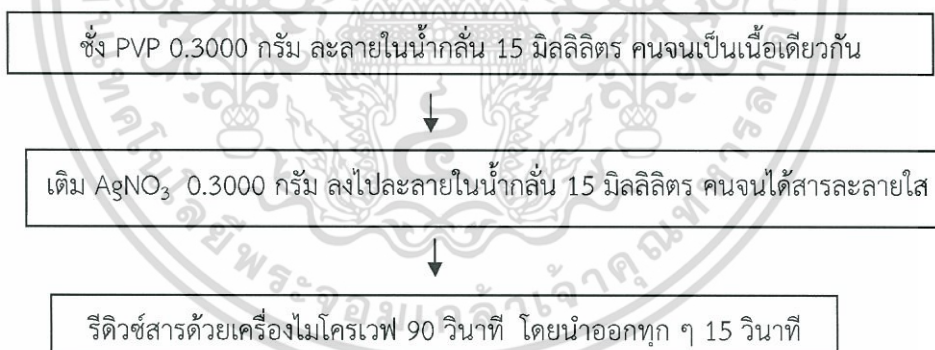
รูปที่ 3.3 แผนผังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

### 3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

#### 3.3.3.1 การเตรียมอนุภาคซิลเวอร์นาโน

1. ชั่งโพลีไวนิลไพร์โรลิโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.3000 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตร จนเป็นเนื้อเดียวกัน
2. ชั่งซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$ ) 0.3000 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตร คนให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเติมลงไปนในสารละลายโพลีไวนิลไพร์โรลิโดนที่เตรียมได้จากข้อที่ 1 คนให้เป็นเนื้อเดียวกันจนได้สารละลายใสไม่มีสี
3. ทำการรีดิวซ์ซิลเวอร์ โดยใช้เครื่องไมโครเวฟที่มีกำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ โดยให้ความร้อนเป็นเวลาทั้งหมด 90 วินาที ซึ่งจะนำออกจากเครื่องไมโครเวฟทุก ๆ 15 วินาทีเพื่อลดการเดือดพล่านของสาร
4. จากการคำนวณเพื่อหาปริมาณของอนุภาคซิลเวอร์ในสารแขวนลอยที่เตรียมได้โดยวิธีการรีดิวซ์ซิลเวอร์ด้วยรังสีไมโครเวฟพบว่าปริมาณอนุภาคซิลเวอร์ต่อปริมาตรของสารแขวนลอยเป็น 0.01596 กรัม/มิลลิลิตร

แผนผังแสดงการเตรียมอนุภาคซิลเวอร์นาโน ดังแสดงในรูปที่ 3.4

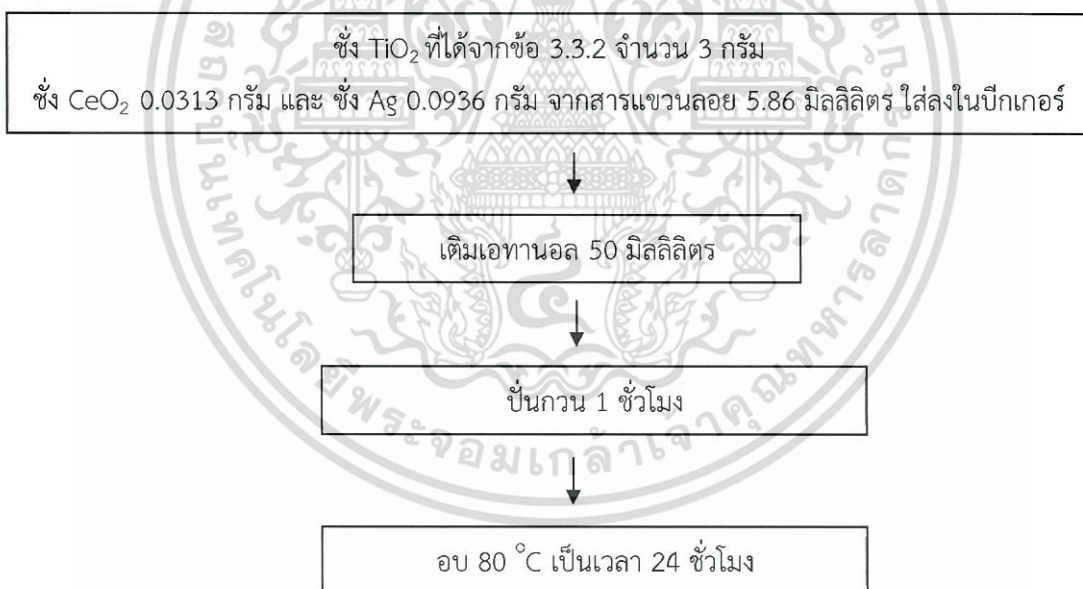


รูปที่ 3.4 แสดงแผนผังการเตรียมสารแขวนลอยซิลเวอร์นาโน

### 3.3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยน้ำหนักทำได้โดยซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตามข้อ 3.3.1 แล้วมาจำนวน 3.000 กรัม ซึ่งซีเรียมออกไซด์ 0.0313 กรัม และซิลเวอร์นาโนที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.3.1 จำนวน 0.0936 กรัม โดยคิดจากน้ำหนักของซิลเวอร์ที่มีในสารแขวนลอยนาโนซิลเวอร์ 0.01596 กรัม/มิลลิลิตร จึงทำการตวงสารแขวนลอยนาโนซิลเวอร์มา 5.86 มิลลิลิตร
2. ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร แล้วเติมเอทานอลบริสุทธิ์ 50 มิลลิลิตร ปั่นกวนให้สารเข้ากันโดยใช้แท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. นำสารแขวนลอยที่ได้เทลงจานเพาะเชื้อ
4. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

แผนผังการเตรียม 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนผังการเตรียม 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 3.1 สภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา ทางแสง (wt%)	เวลาการทำ ไฮโดรเทอร์มอล (ชั่วโมง)	ปริมาณ (กรัม)			
		TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CuO	Ag
TiO <sub>2</sub>	8	3.000	-	-	-
3%CuO/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	8	3.000	0.0313	0.0936	-
3%Ag/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	8	3.000	0.0313	-	0.0936

### 3.3.4 การศึกษาสมบัติการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

#### 3.3.4.1 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสีย้อมเมทิลีนบลู

1. ชั่งเมทิลีนบลู 0.04 กรัม แล้วนำมาละลายด้วยน้ำกลั่น และปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรที่หุ้มด้วยแผ่นอะลูมิเนียมขนาด 2000 มิลลิลิตร จะได้สารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร (ppm)

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยการปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูที่เตรียมได้จากข้อ 1. มาเติมในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร และทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น โดยความเข้มข้นและปริมาตรเมทิลีนบลูที่ต้องปิเปตมา ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ทำการหุ้มแผ่นอะลูมิเนียมที่บีกเกอร์และขวดปรับปริมาตรที่ใช้ใส่สารละลายเมทิลีนบลู เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาของสารละลายกับแสง

3. นำสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่เตรียมได้ (ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร) มาตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer, UV-VIS) ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ของเมทิลีนบลู จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน

ตารางที่ 3.2 ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู

ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (mg/L)	ปริมาตรสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 20 mg/L ที่ต้องปิเปต (mL)
0.1	0.125
0.5	0.625
1	1.250
2	2.500
3	3.750
4	5.000
5	6.250

#### 3.3.4.2 การศึกษาการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (ที่สังเคราะห์ได้จากตอนที่ 3.3.1, 3.3.2 และ 3.3.3) 0.01 กรัมลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ตวงสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร (ที่เตรียมได้จากตอน 3.3.4.) ปริมาตร 200 มิลลิลิตร แล้วเทลงในบีกเกอร์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากนั้นนำเข้าไปในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นเวลา 120 นาที โดยทำการปั่นกวน และยังไม่ให้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) หรือแสงที่ตามองเห็น (visible light)
3. เมื่อครบเวลาทุก ๆ 30 นาที ดูดสารละลายมา 15 มิลลิลิตร ไปทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน และนำสารละลายเมทิลีนบลูไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องยู-วีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
4. หลังจากผ่านไป 120 นาที ทำการปั่นกวน และให้แสงอัลตราไวโอเลตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร หรือ แสงที่ตามองเห็นในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อจนครบเวลา 6 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อเวลาผ่านไปทุก ๆ 1 ชั่วโมง เพื่อไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง

5. นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปหาความเข้มข้นโดยการเทียบจากกราฟมาตรฐานแล้วจึงหาความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยา และประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงยูวีและแสงที่ตามองเห็น

### 3.3.5 การศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

#### 3.3.5.1 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทานอล (Methanol) และเอทานอล (Ethanol)

1. เตรียมสารมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) โดยปิเปตสารละลายเมทานอลและเอทานอลจากสารละลายเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 และสารละลายเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ด้วยไมโครปิเปต ตามอัตราส่วนและปริมาตรของสารละลายเมทานอลและเอทานอลลงในขวดปรับปริมาตร ดังแสดงในตารางที่ 3.2 แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2. นำสารละลายมาตรฐานเมทานอล และเอทานอล ความเข้มข้นร้อยละ 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) มาตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟไปสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟ

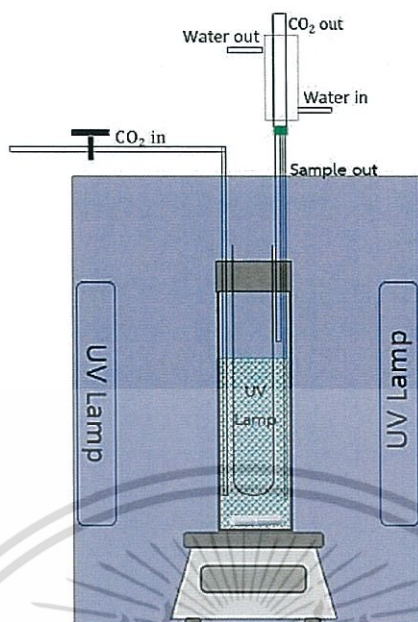
ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล

ร้อยละความเข้มข้น (v/v%)	ปริมาตรที่ปิเปต (mL)		ขวดปรับปริมาตร (mL)
	สารละลายเมทานอล	สารละลายเอทานอล	
0.0001	0.01	0.01	1000
0.0002	0.02	0.02	1000
0.005	0.05	0.05	1000
0.01	0.1	0.1	1000
0.02	0.2	0.2	1000

ร้อยละความเข้มข้น (v/v%)	ปริมาตรที่บีบเปิด (mL)		ขวดปรับปริมาตร (mL)
	สารละลายเมทานอล	สารละลายเอทานอล	
0.03	0.03	0.03	100
0.04	0.04	0.04	100

### 3.3.5.2 การศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิง

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เตรียมได้จากตอนที่ 3.3.1, 3.3.2 และ 3.3.3 ปริมาณ 0.15 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาในการอบสาร นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงนั้นใส่ลงในกระบอกตวงขนาด 500 มิลลิลิตร
2. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร ลงในกระบอกตวงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงปั่นกววนเป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงกระจายตัวทั่วทั้งขวดแก้ว
3. ติดตั้งระบบอุปกรณ์การทดลอง ดังแสดง ในรูปที่ 3.6
4. ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ด้วยอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาที ลงในน้ำกลั่นภายในกระบอกตวงที่ปิดสนิทเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะการอิ่มตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
5. เริ่มให้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร หรือแสงที่ตามองเห็นภายในกระบอกตวงโดยทำการทดลองในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง
6. เก็บตัวอย่างสารละลายเมื่อทำการทดลองผ่านไปทุก ๆ 2 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง ไปปั่นเหวี่ยงเพื่อทำการแยกตะกอน จากนั้นไปทำการวิเคราะห์หาชนิด และปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC)



รูปที่ 3.6 ระบบการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการผลิตเชื้อเพลิงจากกระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [32]

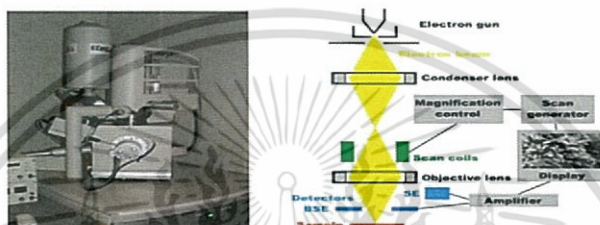
### 3.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และการตรวจสอบสมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

เมื่อทำการปรับปรุงโครงสร้างทางจุลภาคของไอเทเนียมไดออกไซด์ และสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ออกมาแล้วจะนำไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และตรวจสอบสมบัติด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

#### 3.4.1 การตรวจโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

โครงการพิเศษนี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทำการศึกษาลักษณะวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิววัสดุที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนผิววัสดุจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กทรอนิกส์จะถูกบันทึกแล้วนำไปแปลงเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นรูปทรงสามมิติทำให้เห็นรูปทรง และลักษณะบนพื้นผิววัสดุได้อย่างชัดเจน [26] เทคนิคนี้สามารถใช้ในการศึกษา ลักษณะบนพื้นผิวของวัสดุ และหาค่าประกอบทางเคมีได้ โดยใช้ร่วมกับชุดเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) [24] เพื่อเพิ่มการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของวัสดุให้มีความละเอียด และได้ข้อมูลที่สมบูรณ์มากขึ้น รูปที่ 3.7 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและชุดเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน

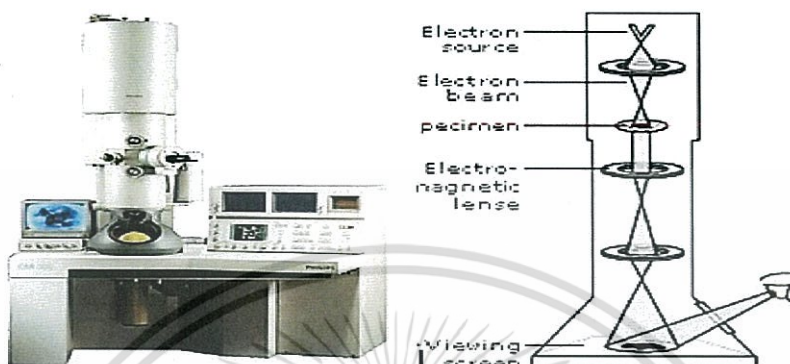


รูปที่ 3.7 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและชุดเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน [25]

### 3.4.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

โครงการพิเศษนี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สังเคราะห์ได้ไปทำการศึกษาชั้นฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง เพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง จึงเหมาะสำหรับศึกษาโครงสร้างภายในเนื้อวัสดุที่ต้องการกำลังขยายสูง ซึ่งหลักการทำงานคร่าว ๆ ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านมีหลักการดังนี้ โดยเริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่ หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (specimen) ไป ซึ่งวัสดุที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบน และบางมาก จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอร์บ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากรังแสง สุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมา ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นภาพสองมิติ [27] โดยโครงการพิเศษหวังว่าภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของโครงการพิเศษนี้ที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

จะมีสำนักงานวิทยาที่มีลักษณะเป็นแผ่น (sheet) รูปที่ 3.8 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 3.8 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [28]

### 3.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer)

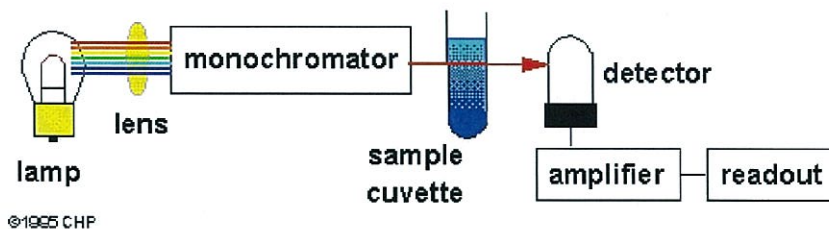
ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (fluorescence spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์คุณสมบัติของสารโดยการอาศัยการดูดกลืนรังสียูวีที่ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้น และมีการสั่นภายในโมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (excited state) เรียกว่าการดูดพลังงาน (excited energy) โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับของชั้นพลังงานที่สูงจะไม่มีเวลาเสถียรจึงมีการปลดปล่อยพลังงาน และตกลงมาในชั้นระดับพลังงานที่ต่ำกว่า พลังงานที่โมเลกุลปลดปล่อยจากระดับชั้นพลังงานกระตุ้นชั้นที่หนึ่งสู่ระดับชั้นพลังงานสถานะพื้นจะทำให้เกิดการคายโฟตอน (emission of photons) ทำให้เกิดสเปกตรัมในช่วงฟลูออเรสเซนซ์ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ มีทั้งข้อมูลในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ได้แก่ ชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบในวัสดุตัวอย่าง [29] โดยในโครงการพิเศษนี้ได้ให้พลังงานกระตุ้นสาร (excitation energy) ตัวอย่างในสถานะของแข็งในช่วง ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร เริ่มตรวจวัดที่ความยาวคลื่นในการคายพลังงาน (emission energy) 350 ถึง 550 นาโนเมตร และใช้อัตราเร็ว ในกาตรวจวัด 20 นาโนเมตรต่อนาที่ รูปที่ 3.9 แสดงเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์



รูปที่ 3.9 เครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ [30]

#### 3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบสมบัติทางแสง เช่น การดูดกลืนแสง การทะลุผ่านของแสง การสะท้อนแสงของสารตัวอย่างจากการใช้แสงอัลตราไวโอเลต (ultraviolet light, UV) ที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร และช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light) ที่มีความยาวคลื่น 400 ถึง 700 นาโนเมตร เทคนิคนี้สามารถใช้หาปริมาณของสารตัวอย่างและวิเคราะห์ชนิดของสารตัวอย่าง หลักการของเทคนิคนี้ คือ แสงที่มีความยาวคลื่นตามที่ต้องการจะถูกกำเนิดจากแหล่งกำเนิดแสงอย่างต่อเนื่อง แล้วจะมีตัวเลือกแสง (monochromator) ทำหน้าที่เลือกเฉพาะแสงที่มีความยาวคลื่นที่ต้องการเพียงความยาวคลื่นเดียว เมื่อได้แสงที่มีความยาวคลื่นที่แน่นอนแล้ว แสงนั้นจะถูกส่งไปยังสารตัวอย่าง โดยความเข้มของแสงเมื่อก่อนถูกสารตัวอย่างดูดกลืนจะเป็นความเข้มแสงเริ่มต้น ( $A_0$ ) เมื่อสารตัวอย่างได้รับแสงที่ส่งมา สารตัวอย่างจะดูดกลืนแสงช่วงหนึ่งเอาไว้แล้วปล่อยแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนออกมา ( $A$ ) เข้าสู่เครื่องตรวจวัด (Detector) เพื่อคำนวณหาความเข้มของแสงสุดท้ายที่เหลือจากการดูดกลืนของสารตัวอย่าง [40] รูปที่ 3.10 แสดงแผนผังการทำงานของ เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ และรูปที่ 3.11 แสดงเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 3.10 แผนผังการทำงานของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [41]



รูปที่ 3.11 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

นอกจากจะใช้หาการดูดกลืนแสงนั้นแล้ว เทคนิคนี้ยังสามารถหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap,  $E_g$ ) ได้ โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสง ( $A$ ) เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient,  $\alpha$ ) โดยใช้สมการของ Beer-Lambert [34] ดังสมการที่ 3.1

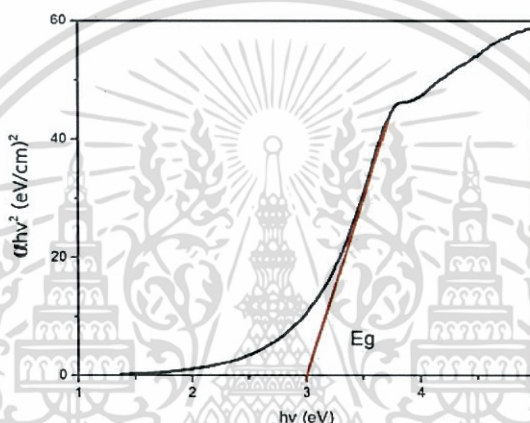
$$\alpha = (2.303) A / l \quad (3.1)$$

- เมื่อ  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน  
 $h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.626 \times 10^{-34}$  J.s)  
 $\nu$  คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (Hz)  
 $l$  คือ ความกว้างของคิวเวตต์ที่ใช้ใส่สารตัวอย่าง โดยทั่วไปจะเป็น 1 cm

เมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนออกมาแล้ว จึงนำไปสร้างกราฟระหว่างค่า  $h\nu$  (แกน X) และค่า  $(\alpha h\nu)^2$  (แกน Y) จะได้กราฟดังรูปที่ 3.12 แล้วทำการลากเส้นสัมผัสกับกราฟในบริเวณที่มีความชันของกราฟมีค่ามากที่สุดมาตัดกับแกน x จะทำให้ทราบถึงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) โดยเมื่อวัสดุมีโครงสร้างต่างกันจะส่งผลโดยตรงต่อค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทำให้สามารถ

บอกถึงความเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้จากการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุแต่ละชนิด

โดยการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงและค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทำได้โดยการนำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0008 กรัม มากระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยการทำให้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอด้วยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที แล้วจึงทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 900 นาโนเมตร โดยใช้อัตราการตรวจวัด 16 นาโนเมตรต่อวินาที



รูปที่ 3.12 การหาพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) [8]

#### 3.4.5 การตรวจสอบและวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (Surface area and porosity analyzer, BET)

วิธีในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นผิวที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ทำได้โดยใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่ วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้น และโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศเพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุ วัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ ( $P$ ) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ ( $P_0$ ) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่อง จะปล่อยแก๊สไนโตรเจน

เข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ( $P/P_0 \approx 1$ ) แสดงว่า ไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว [42] จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้สามารถนำไปใช้ในการหาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุนได้



รูปที่ 3.13 เครื่องตรวจสอบและวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว [43]

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller, BET) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุน พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) กับความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” [42] ได้ตาม สมการที่ 3.2 ดังนี้

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.2)$$

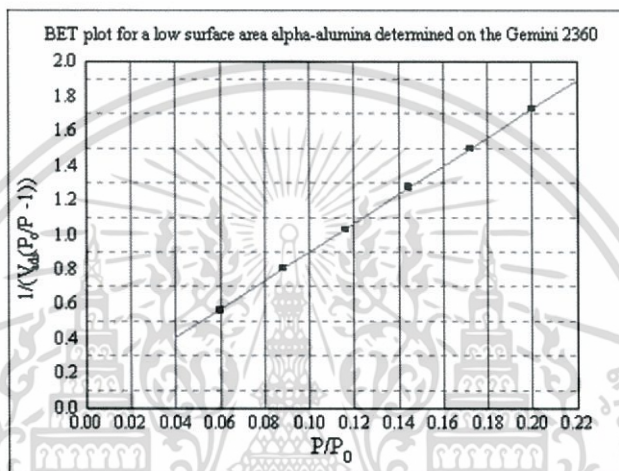
- โดย
- $W$  คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$
  - $W_m$  คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
  - $C$  คือ ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

$P_0$  คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

$C$  คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์สมการ BET สมการ (3.2) เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $\frac{1}{W\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]}$  (แกน Y)

กับ  $\frac{P}{P_0}$  (แกน X) จะได้กราฟเส้นตรง ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 กราฟจากสมการของ BET [29]

จาก รูปที่ 3.14 จะสามารถความชัน (slope,  $s$ ) ได้จากสมการ 3.3 และสามารถหาจุดตัดแกน  $y$  (y-intercept,  $i$ ) ได้จาก สมการที่ 3.4

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (3.3)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (3.4)$$

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ( $W_m$ ) คำนวณได้จาก สมการที่ 3.5

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (3.5)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ ( $S_v$ ) คำนวณโดยนำ  $W_m$  ที่ได้จากสมการ 3.5 แทนค่า ในสมการที่ 3.6

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (3.6)$$

โดย  $S_t$  คือ พื้นที่ผิวของวัสดุ (ตารางเมตร)

$N$  คือ เลขอาโวกราโดร ( $6.023 \times 10^{23}$ ) (โมเลกุลต่อโมล)

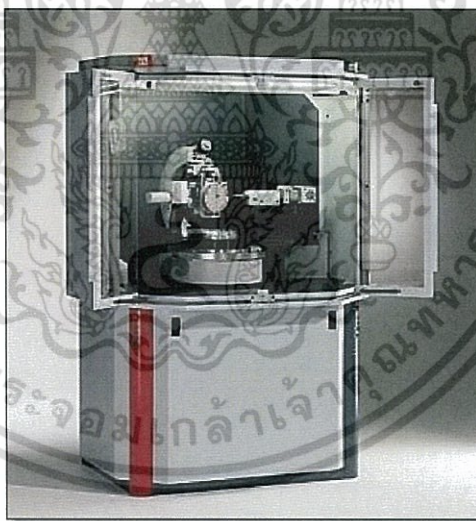
$M$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

$A_{cs}$  คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-23}$ ) (ตารางเมตร)

ค่า  $S_t$  ที่ได้เมื่อนำไปหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ ( $W$ ) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัมตามสมการที่ 3.7

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (3.7)$$

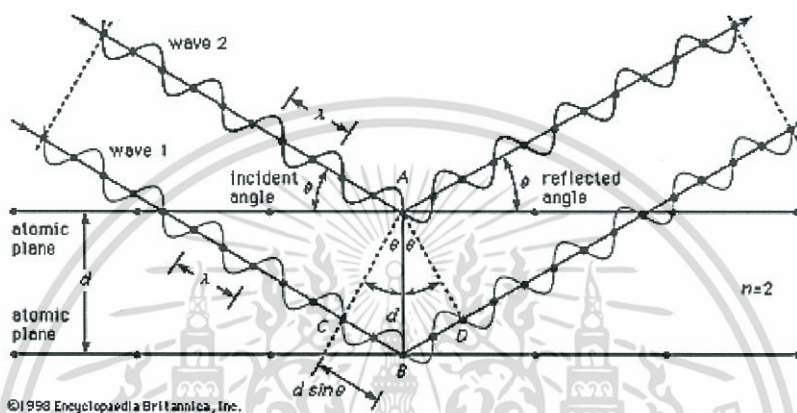
#### 3.4.6 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)



รูปที่ 3.15 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [33]

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD) เป็นการวิเคราะห์เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกและการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน และการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ผ่านระนาบผลึกของวัสดุ ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อจำกัดของการใช้งาน คือ สามารถใช้กับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นผลึก (crystal) เท่านั้น [33] โดยข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing

และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) โครงสร้างผลึก (crystal Structure) ชนิดของวัสดุที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (grain size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (texture analysis) ได้ รูปที่ 3.16 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 3.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [34]

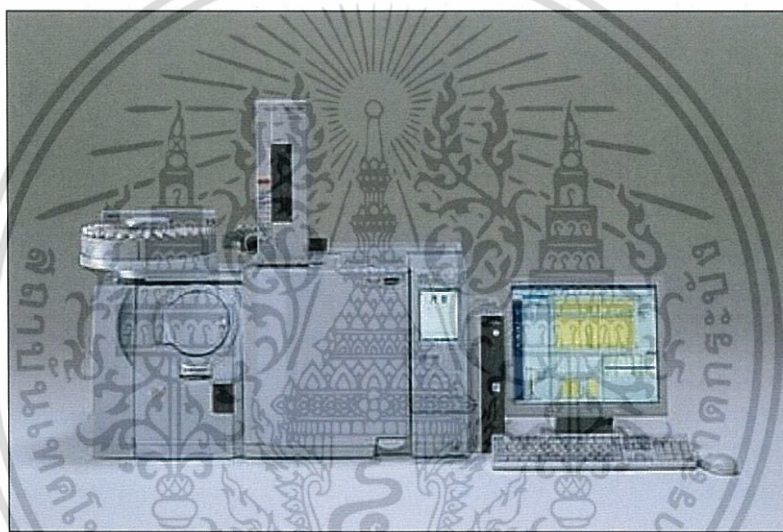
การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกคือ การกระเจิง (scattering) ของรังสีตกกระทบที่ทำมุม  $\theta$  กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สองคือ การเกิดการแทรกสอด (interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่าง ๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (constructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกันจะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (destructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกันรังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's law) [34] ดังสมการที่ 3.8

$$\theta = 2d \sin \lambda \quad (3.8)$$

โดยที่	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $\text{CuK}\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ )
	$n$	คือ ลำดับการสะท้อน
	$d$	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
	$\theta$	คือ มุมที่รังสีตกกระทบ

โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดสารตัวอย่างโดยใช้อัตราเร็วในการตรวจสอบ 1.2 องศาต่อวินาที โดยตรวจวัดตั้งแต่ 20 ถึง 90 องศา ( $2\theta$ )

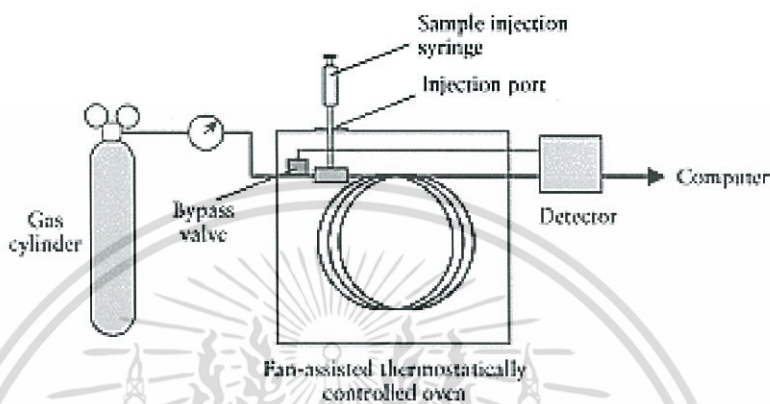
### 3.4.7 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของสารประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC)



รูปที่ 3.17 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี [35]

หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) ดังแสดง ในรูปที่ 3.18 โดยตัวอย่างจะถูกทำให้กลายเป็นไอที่อุณหภูมิสูงแล้วให้อไอของสารเหล่านั้นผ่านไปยังคอลัมน์ (column) ที่บรรจุด้วยวัฏภาคคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) องค์ประกอบของสารผสมที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่และกระจายตัวผ่านวัฏภาคคงที่ต่างกันจะแยกออกจากกัน ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าไปที่ส่วนฉีด (injection port) จากนั้นสารผสมจะถูกให้ความร้อนและกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยวัฏภาคเคลื่อนที่ องค์ประกอบของสารผสมจะถูกแยกออกจากกันแล้วเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ และถูกตรวจวัดโดยตัวตรวจวัด (detector) สัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดจะถูกบันทึกและแสดงออกมาเป็นรูปภาพของโครมาโทแกรม (chromatogram) ที่แสดงผลการแยกสารต่าง ๆ ออกจากกันเพื่อระบุชนิดและปริมาณสารต่าง ๆ

ที่ได้ โดยสารแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเฉพาะตัว เช่น ความเร็วในการเดินทางผ่านตัวกลาง (retention time) [36]



รูปที่ 3.18 แผนผังของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ [36]

โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้คอลัมน์ชนิด DB-WAX (บริษัท VARIAN คอลัมน์) ความยาว 30 เมตร และใช้ตัวตรวจวัด (detector) ชนิด flame ionization detector (FID) อุณหภูมิของตัวตรวจวัด FID ที่ 275 องศาเซลเซียส ซึ่ง FID เป็นตัวตรวจวัดที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป เนื่องจากมีความไวสูง โดยสารที่ถูกแยกที่เดินทางออกจากคอลัมน์จะถูกเผาไหม้ภายใต้เปลวไฟของ  $H_2$  และ  $O_2$  แล้วเกิดการไอออนไนซ์ (ionize) ขึ้นและอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะวิ่งเข้าสู่อิเล็กโทรด (electrode) ก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น โดยมีสถานะที่ใช้เป็นไปตามมาตรฐานการแยกเมทานอลและเอทานอล คือ ใช้แก๊สฮีเลียม (He) เป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) ใช้อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้นที่ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 70 องศาเซลเซียสต่อนาที ปริมาณสารที่ใช้ในการฉีด คือ 0.5 ไมโครลิตร

## บทที่ 4

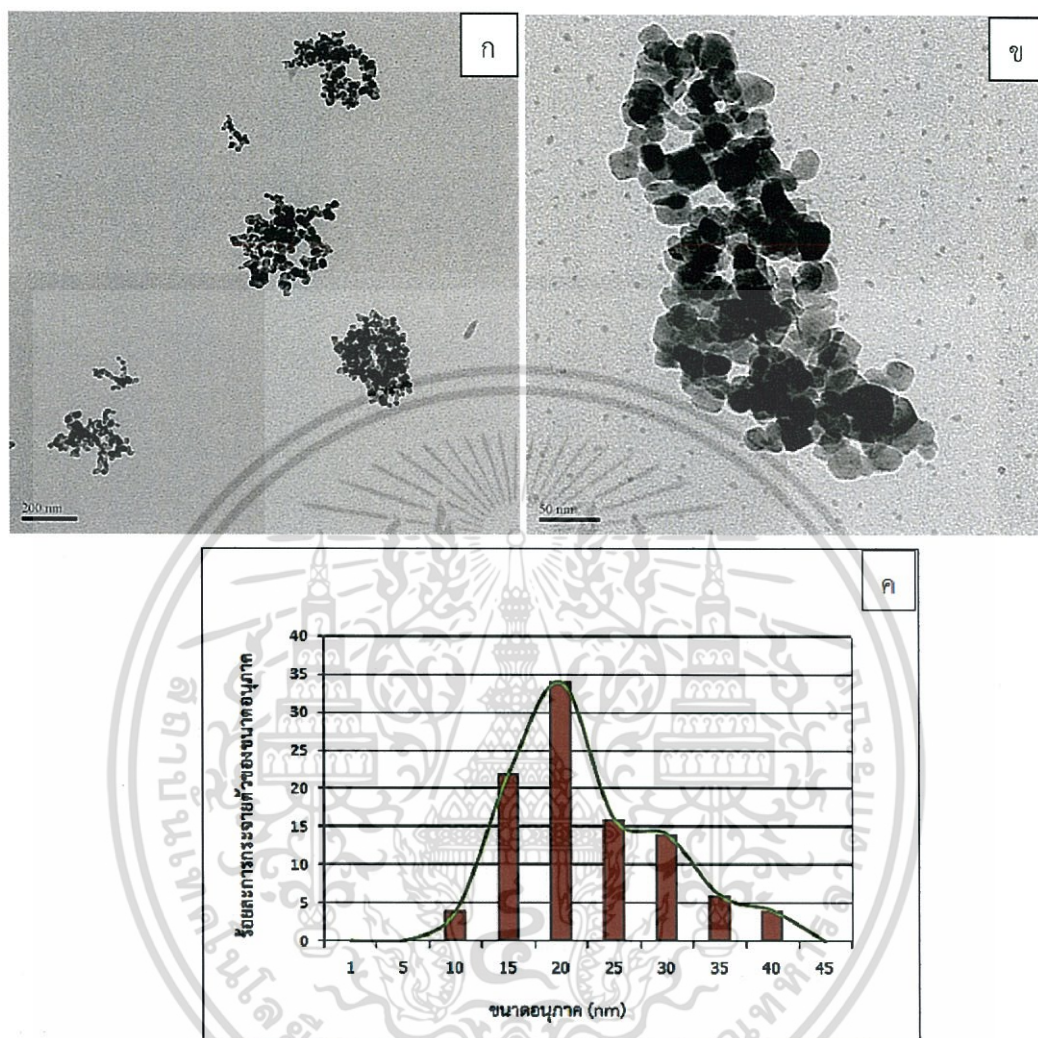
### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้กล่าวถึงผลการสังเคราะห์วัสดุผสมคอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์และ นาโนซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซึ่งประกอบด้วยการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) การศึกษาพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิว (surface-area and porosity analyzer, BET) การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) การศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) การศึกษาสมบัติทางแสงและผลของประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) และเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) และผลของประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

#### 4.1 การศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและพื้นที่ผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

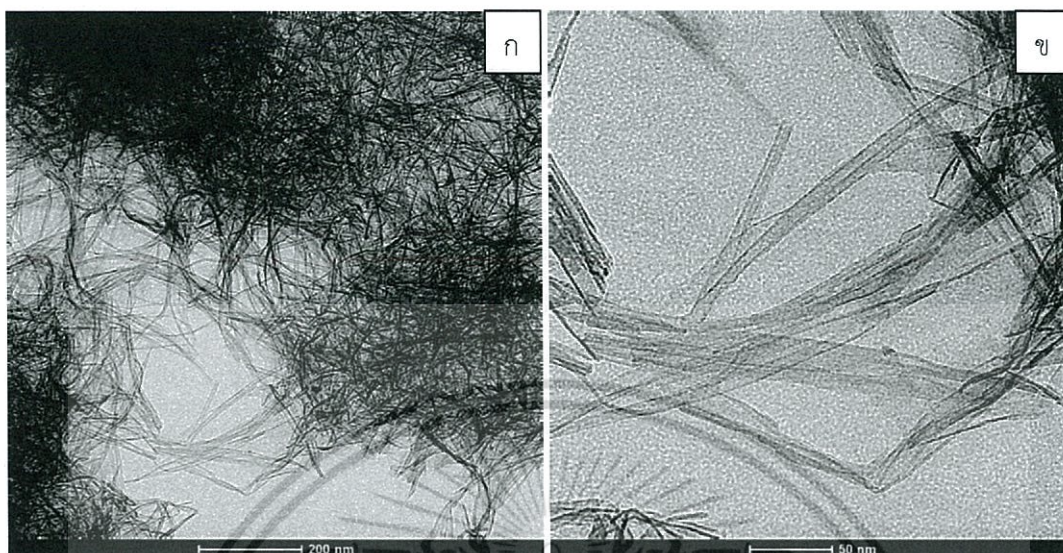
##### 4.1.1 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่กำลังขยายต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าอนุภาคของสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีลักษณะทรงกลมที่บิดเบี้ยวที่มีการเกาะกลุ่มกัน โดยจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $25.38 \pm 7.22$  นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วง 10 ถึง 40 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ค)

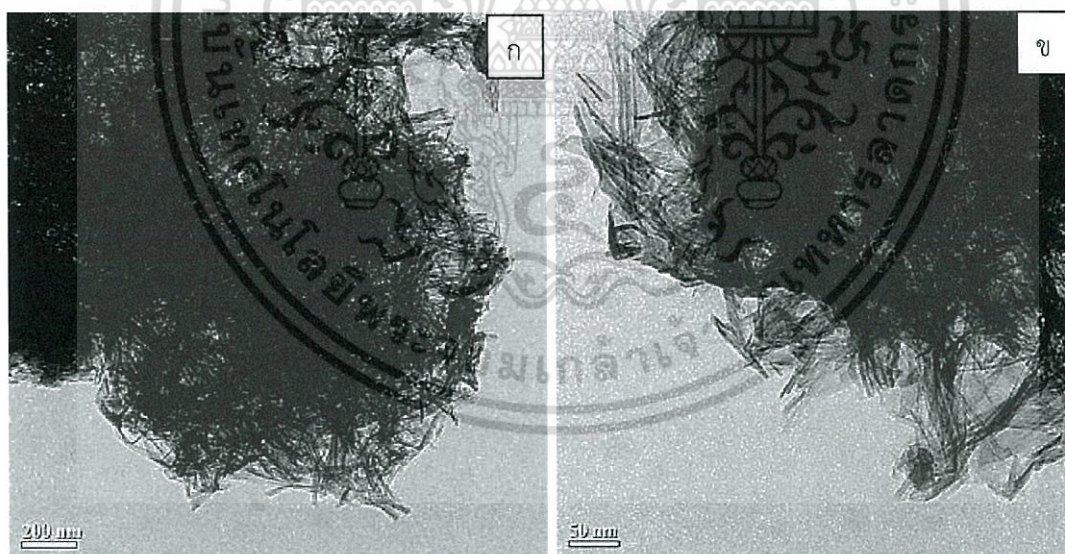


รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่กำลังขยายต่าง ๆ และ (ค) กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

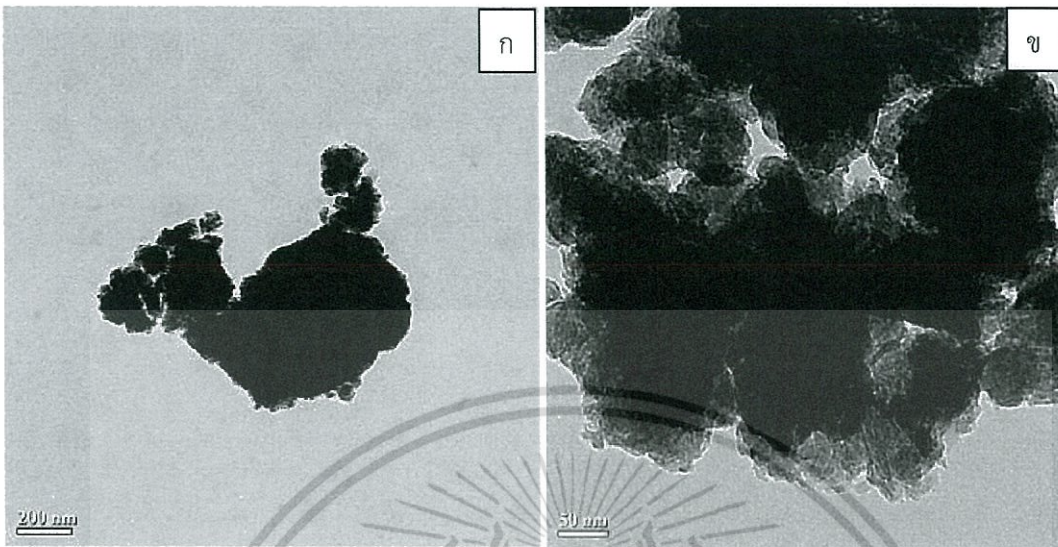
จากนั้นนำอนุภาคตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ไปทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8, 16 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อทำการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคแล้วทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยายต่าง ๆ ผลดังแสดงในรูปที่ 4.2 - 4.4 ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย TEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของโพลีเอทิลีนไดออกไซด์ ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่าง ๆ



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย TEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของโพลีเอทิลีนไดออกไซด์ ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่าง ๆ



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย TEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่กำลังขยายต่าง ๆ

ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8, 16 และ 24 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 – 4.4 พบว่าที่สภาวะการไฮโดรเทอร์มอลทั้ง 3 สภาวะส่งผลทำให้อนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคเกิดขึ้น โดยการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง ทำให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคจากเดิมที่มีลักษณะรูปร่างทรงกลมที่บิดเบี้ยวเกิดเป็นลักษณะรูปร่างคล้ายท่อขนาดนาโนโดยมีขนาดที่วัดได้จากโปรแกรม Image J คือมีความยาวเฉลี่ย  $157.22 \pm 38.70$  นาโนเมตร และมีความกว้างของท่อเฉลี่ย  $4.60 \pm 1.09$  นาโนเมตร ส่วนการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 16 ชั่วโมง พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปร่างเป็นแบบท่อขนาดนาโนคล้ายกับที่เวลา 8 ชั่วโมง แต่จะมีการเกาะกลุ่มรวมกันของท่อนาโนที่หนาแน่น และมีความยาวของท่อที่สั้นและกว้างกว่าที่เวลา 8 ชั่วโมง โดยจะมีความยาวตามแนวท่อเฉลี่ย  $92.88 \pm 23.22$  นาโนเมตร และมีความกว้างของท่อเฉลี่ย  $5.34 \pm 1.34$  นาโนเมตร แต่ที่เวลาในการทำไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง จะได้โครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างออกไป โดยมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีรูปร่างไม่แน่นอนที่เกิดจากการซ้อนรวมกันของอนุภาคขนาดเล็กที่ไม่สามารถวัดขนาดได้ เนื่องจากไม่มีรูปร่างของอนุภาคที่ชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากการทำไฮโดรเทอร์มอลในระยะเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้โครงสร้างจุลภาคแบบท่อนาโนได้รับพลังงานสูงเป็นเวลานานโครงสร้างแบบท่อนาโนจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคเป็นอนุภาคขนาดเล็กและรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่เพื่อลดพลังงานพื้นผิว [20]

#### 4.1.2 การศึกษาการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิว (Surface area and porosity analyzer, BET)

จากการศึกษาการพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8, 16 และ 24 ชั่วโมง ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ดังแสดงผลในตารางที่ 4.1 พบว่าอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีปริมาณพื้นที่ผิว 82.0 ตารางเมตร/กรัม จากนั้นเมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ไปทำการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลาต่าง ๆ พบว่าพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ มีค่าเพิ่มขึ้นส่วนขนาดรูพรุนนั้นมีขนาดเล็กลง โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง มีค่าพื้นที่ผิวสูงสุดเป็น 178.60 ตารางเมตร/กรัม รองลงมา คือ การทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 16 ชั่วโมง มีค่า 155.50 ตารางเมตร/กรัม และการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 24 ชั่วโมง มีค่า 142.69 ตารางเมตร/กรัม ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวหลังจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสอดคล้องกับผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากเทคนิค TEM ดังที่ได้รายงานไว้ในหัวข้อ 4.1.1 โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคจากอนุภาคทรงกลมที่บิดเบี้ยวเป็นท่อนาโนหลังการไฮโดรเทอร์มอลทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น โดยเมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้นทำให้เกิดการเกาะกลุ่มรวมตัวกันของท่อนาโนที่หนาแน่นขึ้น จึงส่งผลทำให้พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนลดลงเมื่อใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มอลที่นานขึ้นเป็น 16 และ 24 ชั่วโมง

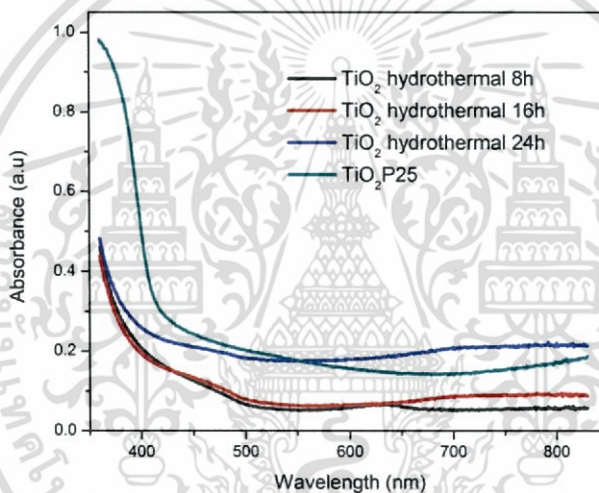
ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุน (ตารางเมตร/กรัม)
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25)	82.0	113.60
ไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง	178.60	106.70
ไฮโดรเทอร์มอล 16 ชั่วโมง	155.50	85.39
ไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง	142.69	68.60

#### 4.1.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.2 โดยแผนภาพและวิธีการหาค่าเริ่มต้นในการดูดกลืนแสง (onset absorption edge) และค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_g$ ) แสดงในภาคผนวก จ ผลที่ได้พบว่าอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 460 นาโนเมตรและค่า

พลังงานแถบช่องว่าง 2.93 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าที่ได้แตกต่างจากค่าที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยอื่น ๆ [8, 21] จากนั้นเมื่อทำการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง พบว่า  $\text{TiO}_2$  มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงลดลง เป็น 419 นาโนเมตร และมีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 16 ชั่วโมง มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 412 นาโนเมตร และมีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 3.03 อิเล็กตรอนโวลต์ และเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 24 ชั่วโมง มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และมีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 3.04 อิเล็กตรอนโวลต์ จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีค่าพลังงานแถบช่องว่างที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคจากอนุภาคเป็นท่อนาโน โดยเมื่อเวลาในการทำไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าพลังงานแถบช่องว่างของสารที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตารางที่ 4.2 ค่าเริ่มการดูดกลืนแสง (onset absorption edge) และค่าพลังงานของแถบช่องว่าง ( $E_g$ )

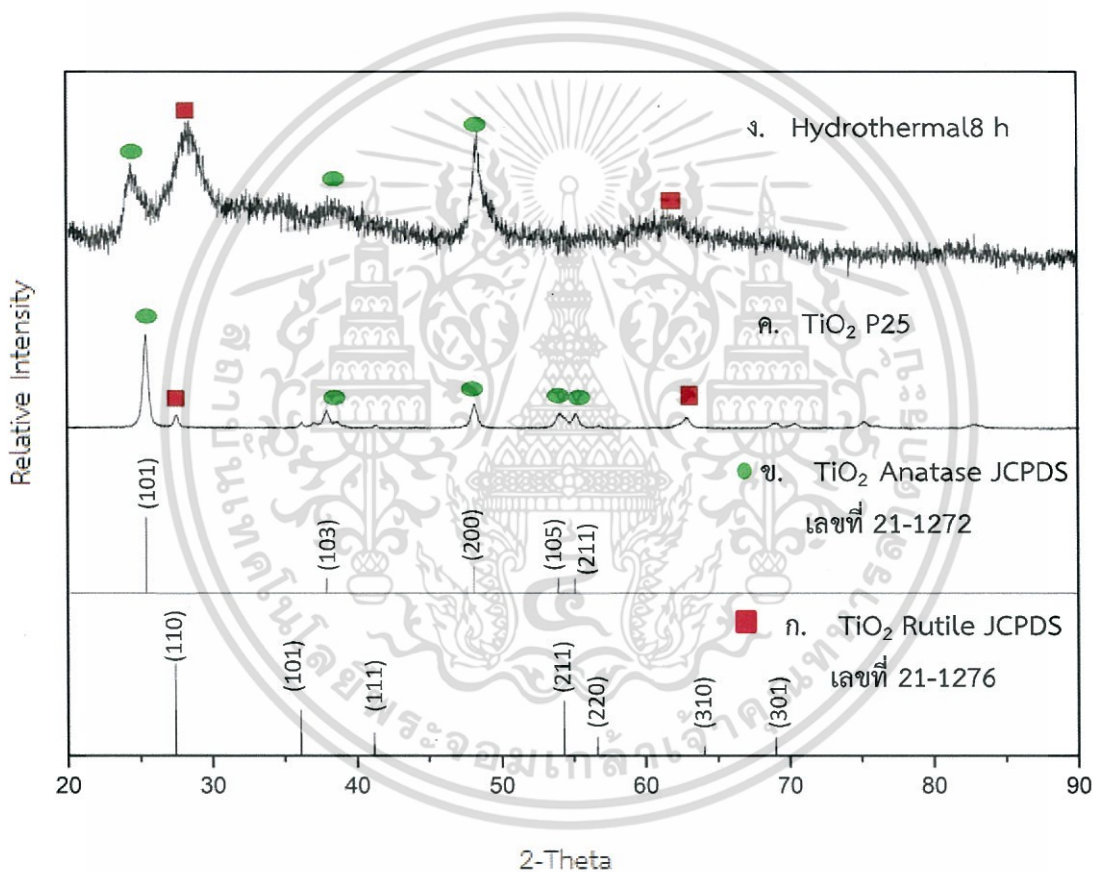
ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ค่าเริ่มการดูดกลืนแสง (nm)	ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (eV)
$\text{TiO}_2$ (P25)	411	2.93
$\text{TiO}_2$ hydrothermal 8h	426	3.04
$\text{TiO}_2$ hydrothermal 16h	424	3.05
$\text{TiO}_2$ hydrothermal 24h	428	3.06

จากผลของการศึกษาโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน การศึกษาการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว และการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ สามารถสรุปได้ว่าที่สภาวะการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง เป็นสภาวะที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทางจุลภาคเป็นแบบท่อขนาดนาโนที่มีพื้นที่ผิวสูง ที่สุด และมีค่าพลังงานแถบช่องว่างต่ำที่สุด จึงได้เลือกสภาวะนี้ไปทำการศึกษาและปรับปรุงประสิทธิภาพ การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ  $\text{TiO}_2$  ด้วยการเติมสารเจือชนิดต่าง ๆ ต่อไป

#### 4.1.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีองค์ประกอบของวัฏภาคแบบ อนุนาทิสและรูไทล์ร้อยละ 80 และ 20 โดยน้ำหนักตามลำดับมาทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยพบพิกัดหลักที่เกิดขึ้นที่ ตำแหน่ง 2-theta 25.2, 37.8, 48.5, 53.8, 55.0 และ 62.6 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (101), (004), (200), (105), (211) และ (213) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐาน ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบอนุนาทิส ( $\text{TiO}_2$ , JCPDS เลขที่ 21-1272) ที่มีโครงสร้างแบบ เตตระโกนอล (tetragonal) และพบพิกัดหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 27.4 และ 37.0 ซึ่งตรงกับการ เลี้ยวเบนของระนาบ (110) และ (103) ตามลำดับซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบรูไทล์ ( $\text{TiO}_2$ , JCPDS เลขที่ 89-4921) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระ- โกนอล (tetragonal) แสดงให้เห็นว่าพบรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรงกับทั้งวัฏภาคแบบอนุนาทิสและรูไทล์ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพิกัด (intensity) แล้วพบว่าความเข้มของพิกัดการเลี้ยวเบนของวัฏภาค แบบอนุนาทิสมีค่ามากกว่าวัฏภาคแบบรูไทล์ โดยเมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพิกัดที่มีความเข้มสูงสุด ของวัฏภาคทั้งสองวัฏภาค พบว่าที่ตำแหน่ง 2-theta 25.28 (101) ของวัฏภาคแบบอนุนาทิสมีความเข้มสูง กว่าที่ตำแหน่ง 2-theta 27.43 (110) ของวัฏภาคแบบรูไทล์ในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับปริมาณของ วัฏภาคแบบอนุนาทิสและรูไทล์ในองค์ประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีองค์ประกอบของ วัฏภาคแบบอนุนาทิสและรูไทล์ร้อยละ 80 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากนั้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา ทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ไปทำการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่า  $\text{TiO}_2$  ที่ได้มีความเป็นผลึกที่ลดน้อยลง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง จุลภาคจากอนุภาคทรงกลมเป็นท่อขนาดนาโน ซึ่งผลที่ได้คล้ายคลึงกับที่รายงานในงานวิจัยของ Mei Leng [20] โดยพบพิกัดหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 24.51 และ 48.32 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (101) และ (200) ตามลำดับ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบอนุนาทิสและพิกัดหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 28.34 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (110) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบรูไทล์

ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ประกอบด้วยวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพีคกับพีคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) พบว่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของวัฏภาคแบบอนาเทสที่ตำแหน่ง 2-theta 24.51 และ 48.32 มีความเข้มชั้นลดลง แต่ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของวัฏภาคแบบรูไทล์ที่ตำแหน่ง 2-theta 28.34 มีความเข้มชั้นมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิและความดันที่สูง ส่งผลทำให้อัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอนาเทสต่อรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้นั้นเปลี่ยนไป



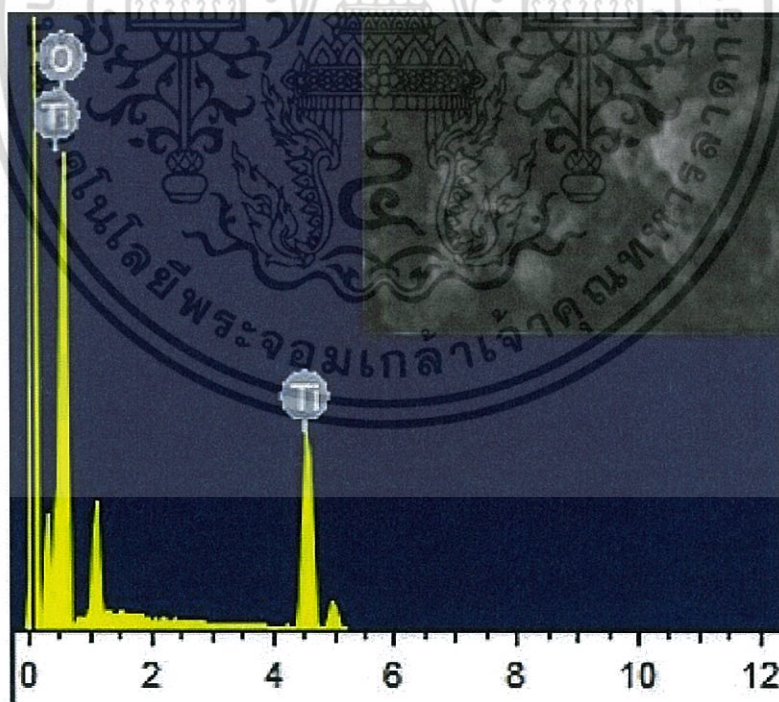
รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส (ค) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ง) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง

#### 4.1.5 การศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer: EDS)

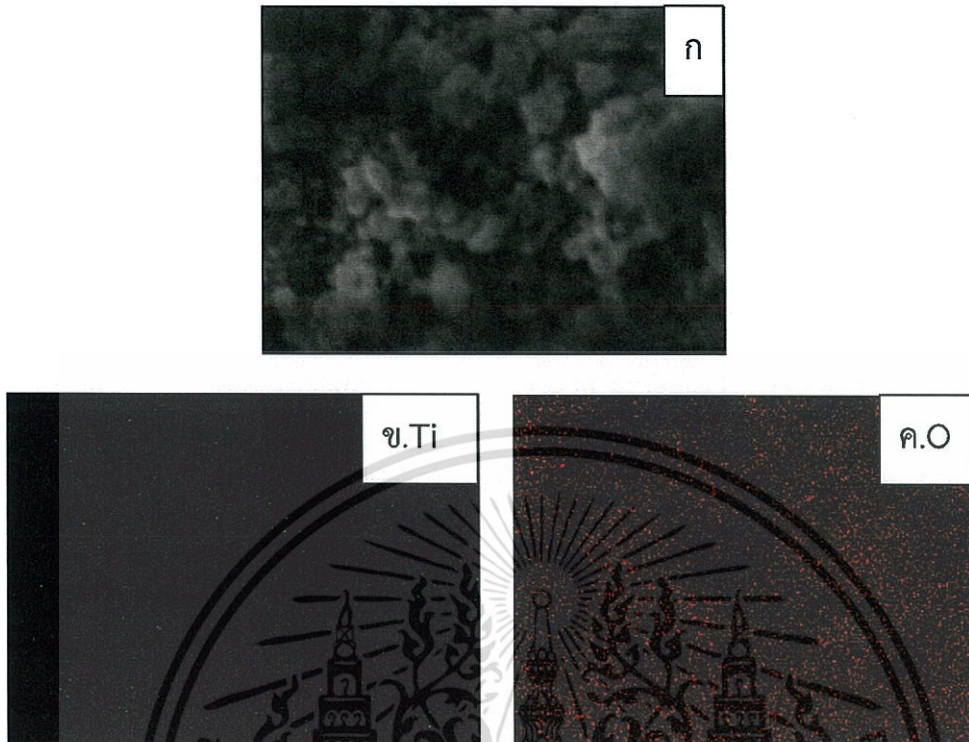
ทำการศึกษาธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค SEM และ EDS ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ทางแสง	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)			
	Ti		O	
	การทดลอง	ทฤษฎี	การทดลอง	ทฤษฎี
ไฮโดรเทอร์มอล 8 ชม.	51.44	59.33	48.56	40.07



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.8 (ก) ภาพ SEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง (ข) การกระจายตัวของไทเทเนียม (Ti) และ (ค) การกระจายตัวของออกซิเจน (O)

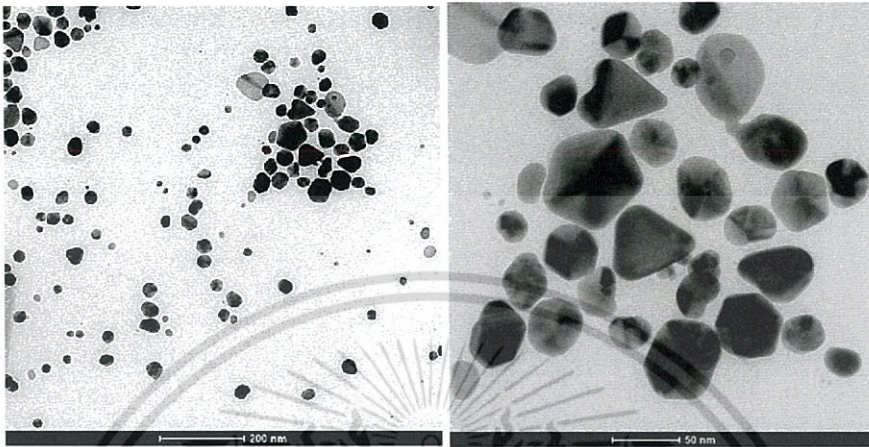
จาก EDS สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง พบธาตุไทเทเนียม (Ti) ปริมาณร้อยละ 51.44 โดยน้ำหนัก และธาตุออกซิเจน (O) ปริมาณร้อยละ 48.56 โดยน้ำหนัก ธาตุที่พบนั้นมีปริมาณใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางเคมีตามทฤษฎีของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) คือ มีธาตุไทเทเนียม (Ti) ปริมาณร้อยละ 59.93 โดยน้ำหนักและธาตุออกซิเจน (O) ปริมาณร้อยละ 40.07 โดยน้ำหนัก วิธีการคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎีดังกล่าวแสดงผลในภาคผนวก ง

## 4.2 การศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเติมสารเจือ

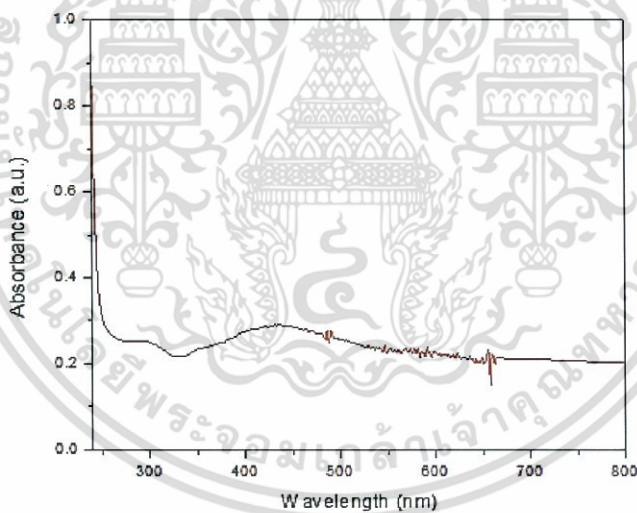
### 4.2.1 การสังเคราะห์นาโนซิลเวอร์

การสังเคราะห์นาโนซิลเวอร์ทำได้โดยใช้สารตั้งต้นซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) และพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) ที่ละลายในน้ำกลั่นและรีดิวซ์ด้วยไมโครเวฟเป็นเวลา 90 วินาที โดยทุก ๆ 15 วินาที จะนำเอาสารละลายออกมาคนให้เข้ากันสลับกับการรีดิวซ์ไปจนครบ 90 วินาที จากนั้นนำสารที่ได้ไปทำ

การตรวจสอบตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงผลในรูปที่ 4.9 และตรวจสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ดังแสดงผลในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์



รูปที่ 4.10 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของนาโนซิลเวอร์

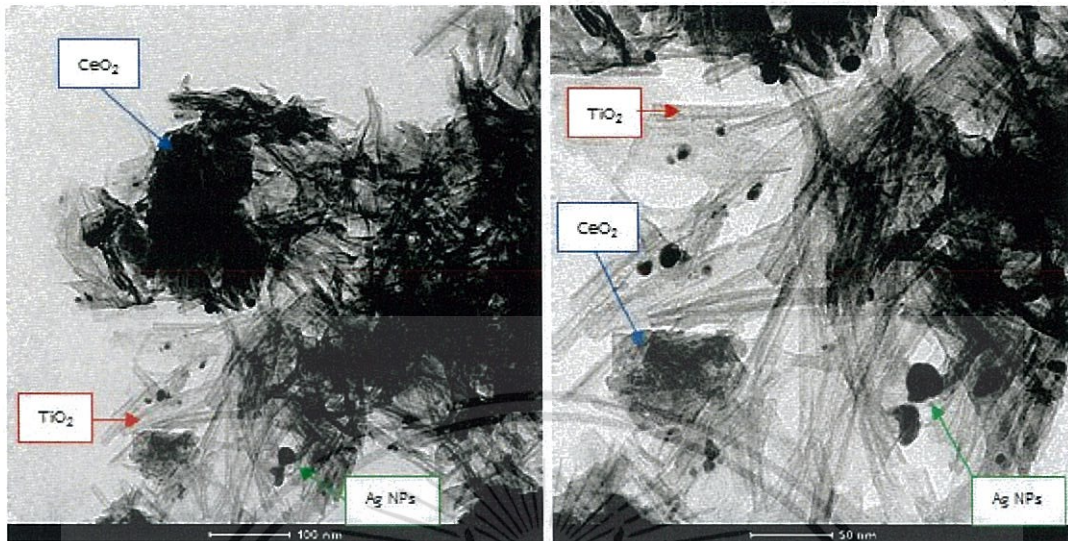
จากผลการทดลองพบว่า นาโนซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $28.45 \pm 10.84$  นาโนเมตร มีลักษณะรูปร่างที่ผสมกันระหว่างเป็นทรงกลมที่บิดเบี้ยวและทรงหลายเหลี่ยม และมีช่วงการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงเอกลักษณ์ของนาโนซิลเวอร์ [23]

#### 4.2.2 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

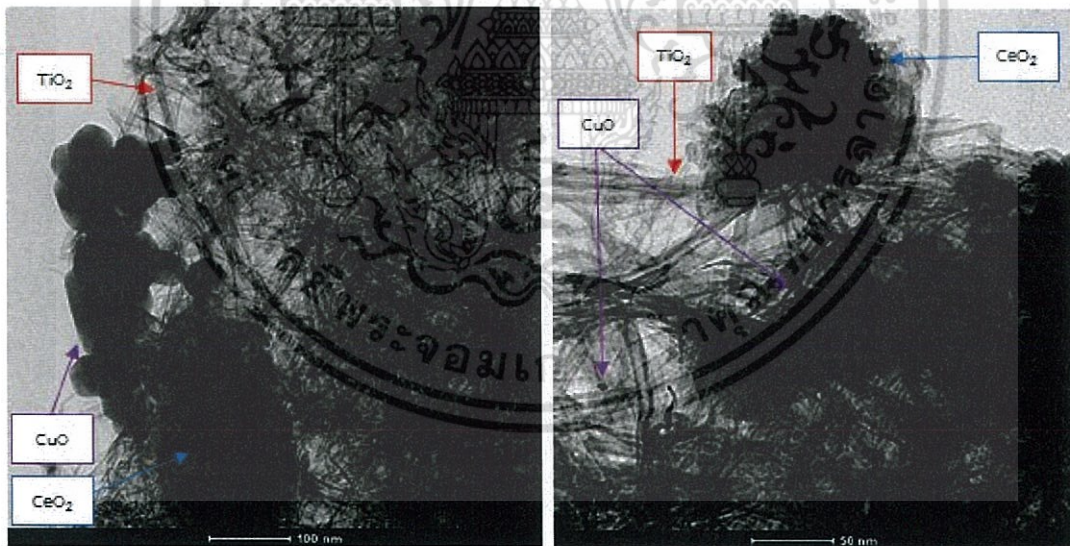
ได้ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของซีเรียมออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก และการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.11, 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย TEM (ก) ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) และ (ข) คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ )



รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย TEM (ก) และ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (กำลังขยายต่างกัน)



รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย TEM (ก) และ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (กำลังขยายต่างกัน)

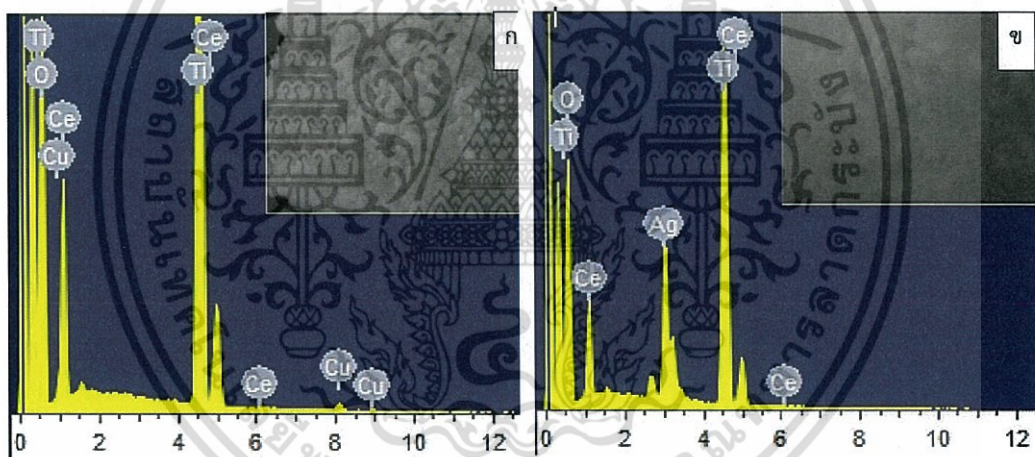
จากภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงในรูปที่ 4.11, 4.12 และ 4.13 พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีขนาดที่ค่อนข้างเล็กกว่า 10 นาโนเมตร และมีการเกาะกลุ่มรวมกันจึงไม่สามารถวัดขนาดอนุภาคที่แน่นอนได้ ส่วนอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 (ข) มีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดใหญ่และมีการเกาะกลุ่มรวมกัน มีขนาดอนุภาคที่วัดจากโปรแกรม Image J เฉลี่ย  $53.58 \pm 12.07$  นาโนเมตร จากนั้นเมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ส่วนการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง และการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าสารเจือชนิดต่าง ๆ ได้กระจายตัวอยู่ในวัสดุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบท่อนาโน แต่การกระจายตัวของสารเจือโดยเฉพาะซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์บนวัสดุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นยังไม่ทั่วถึงมากนัก เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกันเองของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ จึงทำให้บางบริเวณมีการเกาะกลุ่มรวมตัวกันของสารเจือเป็นจำนวนมากและบางส่วนไม่พบสารเจือกระจายตัวอยู่ในวัสดุภาค  $\text{TiO}_2$

#### 4.2.3 การศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer; EDS)

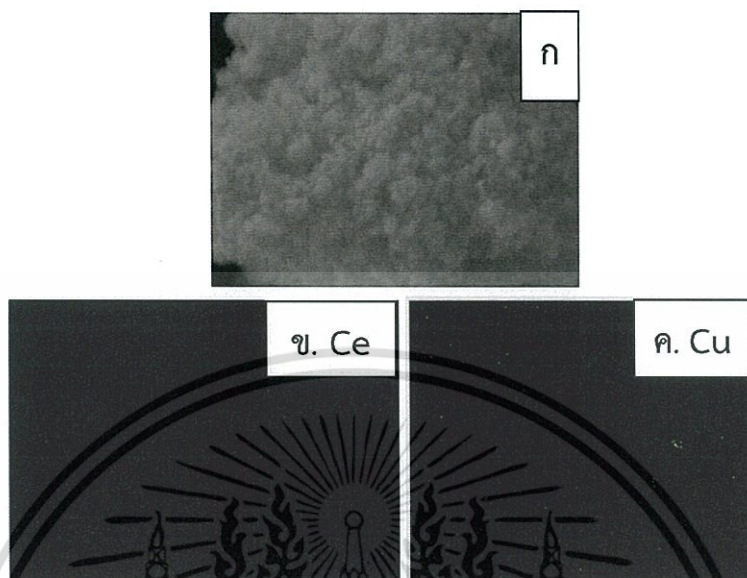
ทำการศึกษารายละเอียดองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ และ ซีเรียมออกไซด์ นาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ทั้งคู่ด้วยเทคนิค SEM และ EDS ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.14

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

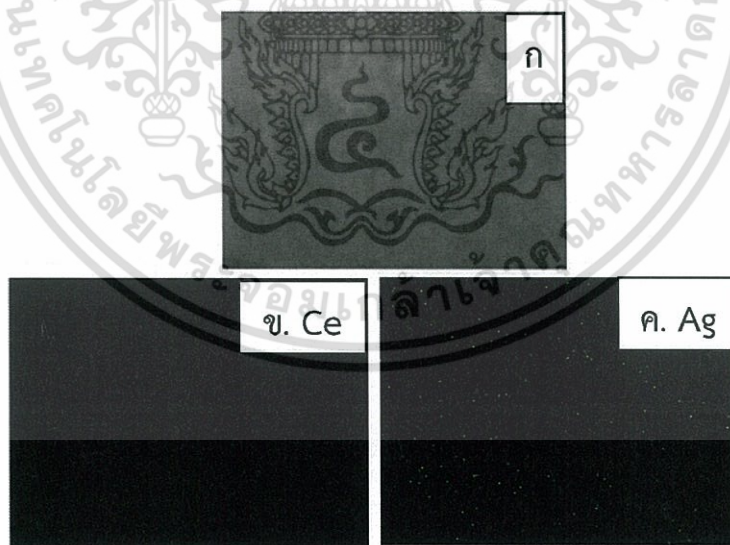
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา ทางแสง (wt%)	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)									
	Ti		O		Ce		Cu		Ag	
	การ ทดลอง	ทฤษฎี	การ ทดลอง	ทฤษฎี	การ ทดลอง	ทฤษฎี	การ ทดลอง	ทฤษฎี	การ ทดลอง	ทฤษฎี
1%CeO <sub>2</sub> / 3%CuO/ TiO <sub>2</sub>	40.21	57.54	58.20	39.25	0.40	0.81	1.19	2.40	-	-
1%CeO <sub>2</sub> / 3%Ag/ TiO <sub>2</sub>	29.66	57.54	55.20	38.65	0.00	0.81	-	-	15.14	3.00



รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก และ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.15 (ก) ภาพถ่าย SEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (ข) การกระจายตัวของซีเรียม (Ce) และ (ค) การกระจายตัวของคอปเปอร์ (Cu)

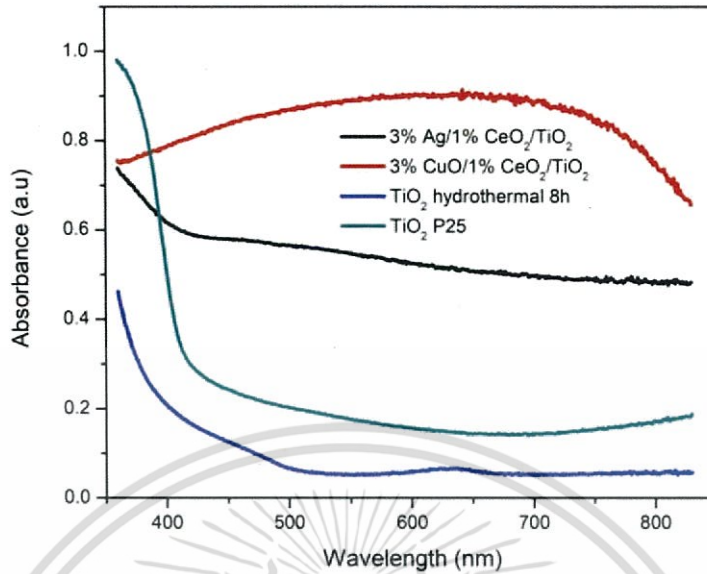


รูปที่ 4.16 (ก) ภาพถ่าย SEM ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (ข) การกระจายตัวของซีเรียม (Ce) และ (ค) การกระจายตัวของซิลเวอร์ (Ag)

จาก EDS สเปกตรัมและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุ (EDS mapping) แสดงในรูปที่ 4.15 และ 4.16 ที่แสดงการกระจายตัวของธาตุซีเรียม (Ce) คอปเปอร์ (Cu) และซิลเวอร์ (Ag) บนไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง แล้วทำการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยการเจือธาตุซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโน-ซิลเวอร์ พบว่าองค์ประกอบของสารที่เจือลงไป คือ ซีเรียม (Ce) คอปเปอร์ (Cu) และซิลเวอร์ (Ag) อยู่ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารที่เจือลงไปกระจายตัวอยู่ในไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่าง ๆ มีความแตกต่างจากองค์ประกอบทางเคมีตามทฤษฎีอยู่บ้าง ซึ่งผลที่ได้มีสาเหตุมาจากการกระจายตัวของสารเจือในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ยังไม่ติดั่งที่สังเกตได้จากภาพถ่าย TEM ที่มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคสารเจือ และบางบริเวณไม่มีสารเจือกระจายตัวอยู่ ทำให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค EDS โดยการสุ่มเลือกบางบริเวณจึงตรวจพบปริมาณของธาตุเจือที่แตกต่างจากค่าทางทฤษฎี อีกทั้งสารเจือที่เติมลงไปมีปริมาณที่น้อยมาก คือ ร้อยละ 1 ถึง 3 จึงเป็นผลทำให้การตรวจวัดอาจมีความคลาดเคลื่อน เนื่องจากข้อจำกัดในการตรวจวัดด้วยเทคนิค EDS ที่มีค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (detection limit) อยู่ที่ 1000 ppm และมีความแม่นยำ (accuracy) ที่  $\pm 5\%$  [45]

#### 4.2.4 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) และเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer)

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.5 โดยแผนภาพและวิธีการหาค่าเริ่มต้นในการดูดกลืนแสงและค่าพลังงานแถบช่องว่าง (Eg) แสดงในภาคผนวก จ ผลที่ได้พบว่าอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 411 นาโนเมตรและค่าพลังงานแถบช่องว่าง 2.93 อิเล็กตรอนโวลต์ จากนั้นเมื่อทำการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 8 ชั่วโมง พบว่า  $\text{TiO}_2$  มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นเป็น 426 นาโนเมตรและมีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 3.04 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อเจือด้วย  $3\%\text{CuO}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 842 นาโนเมตร ซึ่งอาจเป็นเพราะความผิดพลาดของเครื่องมือในการตรวจวัด เมื่อเจือด้วย  $3\%\text{CuO}/1\%\text{Ag}/\text{TiO}_2$  มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 432 นาโนเมตรและมีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 2.60 อิเล็กตรอนโวลต์ จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วเจือด้วยซีเรียมออกไซด์จะมีค่าพลังงานแถบช่องว่างที่ลดลง เนื่องจากการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 2.20 อิเล็กตรอนโวลต์ และนาโนซิลเวอร์เป็นสารตัวนำ (conductor) ซึ่งมีค่าพลังงานแถบช่องว่างน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้ค่าพลังงานแถบช่องว่างของวัสดุผสมที่สังเคราะห์ ได้ลดลง



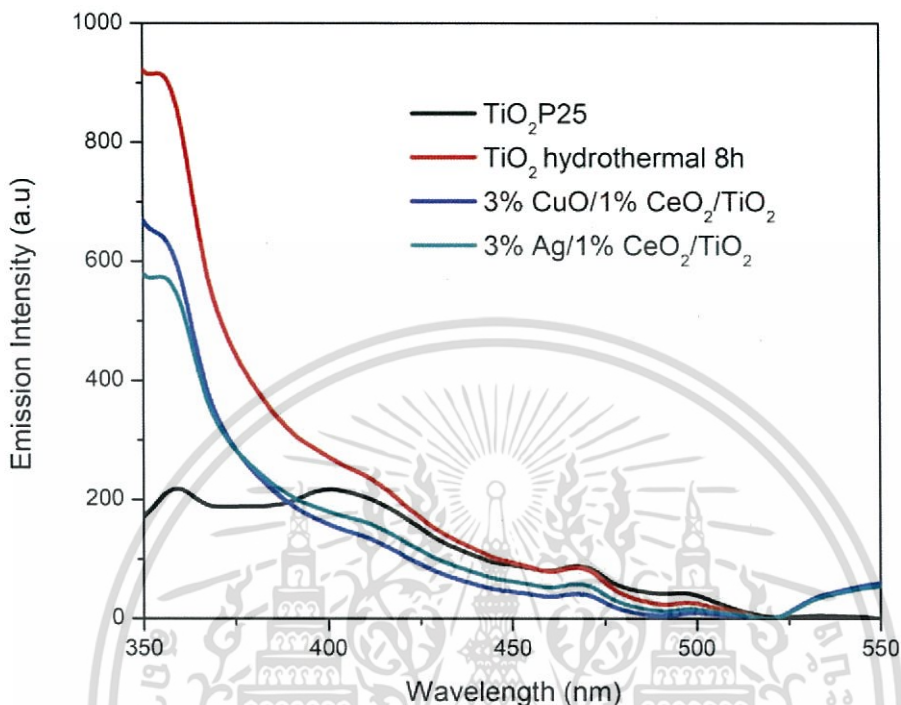
รูปที่ 4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตารางที่ 4.5 ค่าเริ่มการดูดกลืนแสงและค่าพลังงานของแถบช่องว่าง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ค่าเริ่มการดูดกลืนแสง (nm)	ค่าพลังงาน แถบช่องว่าง (eV)
TiO <sub>2</sub> (P25)	411	2.93
TiO <sub>2</sub> hydrothermal 8h	426	3.04
3%CuO/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	-
3%Ag/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	432	2.60

จากการศึกษาการคายพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการให้พลังงานแสงเพื่อกระตุ้น (excitation energy) ให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเกิดการคายพลังงานโดยการเปล่งแสงออกมา (emission energy) และตกกลับมารวมกับโฮลในแถบวาเลนซ์ จากผลการทดลองเมื่อให้พลังงานกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร พบว่า สเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่ 370 420 และ 460 นาโนเมตร

ซึ่งแสดงถึงเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) [23] เมื่อทำการปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าสเปกตรัมที่ได้มีการคายแสงในช่วงพลังงานที่คล้ายคลึงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) แต่มีความเข้มของการคายพลังงานที่มากกว่า เนื่องจากเมื่อทำการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วทำให้รูปร่างลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนจากลักษณะอนุภาคทรงกลมที่บิดเบี้ยวกลายเป็นลักษณะท่อนาโน และการไฮโดรเทอร์มอลยังทำให้อัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอนาเทสและวัฏภาครูไทล์เปลี่ยนไป ดังที่ได้รายงานไปในหัวข้อที่ 4.1.4 ส่งผลให้การตกกลับแบบชั้นบันไดระหว่างสองวัฏภาคเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงนั้นลดลง เมื่อทำการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 8 ชั่วโมงด้วย 3%นาโนซิลเวอร์ 1%ซีเรียมออกไซด์ และ 3%คอปเปอร์ออกไซด์ 1%ซีเรียมออกไซด์ โดยน้ำหนัก พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 370 นาโนเมตร มีความเข้มของการคายพลังงานมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) แต่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ช่วงความยาวคลื่น 420 และ 460 นาโนเมตร พบว่ามีความเข้มของการคายพลังงานต่ำกว่าทั้งไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้มีสาเหตุมาจากการที่มีสารเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์หรือนาโนซิลเวอร์กระจายตัวอยู่บนอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นเมื่อซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์หรือนาโนซิลเวอร์ได้รับพลังงานแสงที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์อนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์หรือนาโนซิลเวอร์ จากนั้นอิเล็กทรอนิกส์อนในแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์หรือนาโนซิลเวอร์จะถูกถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งกลไกที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถอยู่ในแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิลเวอร์นาโนได้นานขึ้น จึงส่งผลให้เกิดการลดลงของอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) จึงมีความเข้มของการคายแสงที่ลดลง

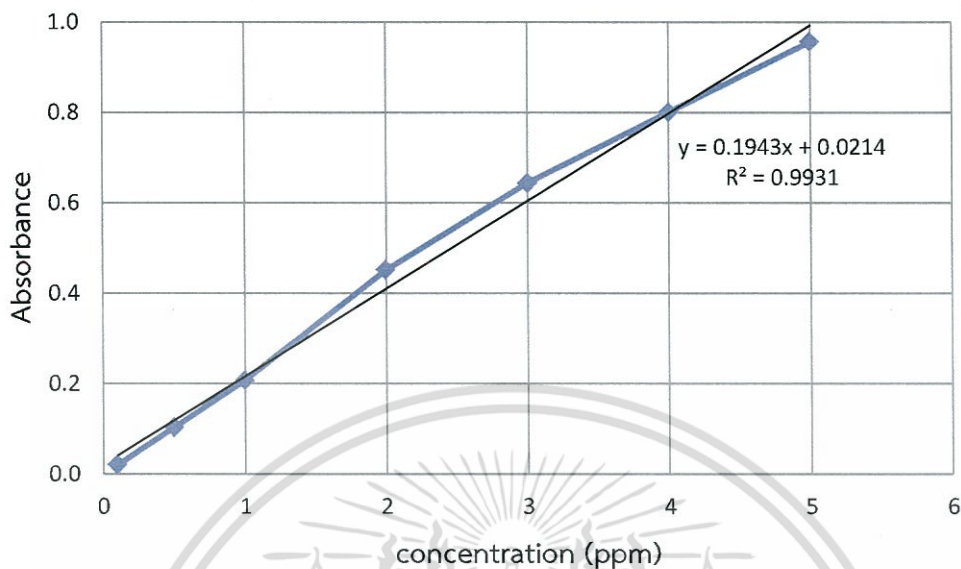


รูปที่ 4.18 ฟลูออเรสเซนซ์การคายพลังงานแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

### 4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

#### 4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐาน

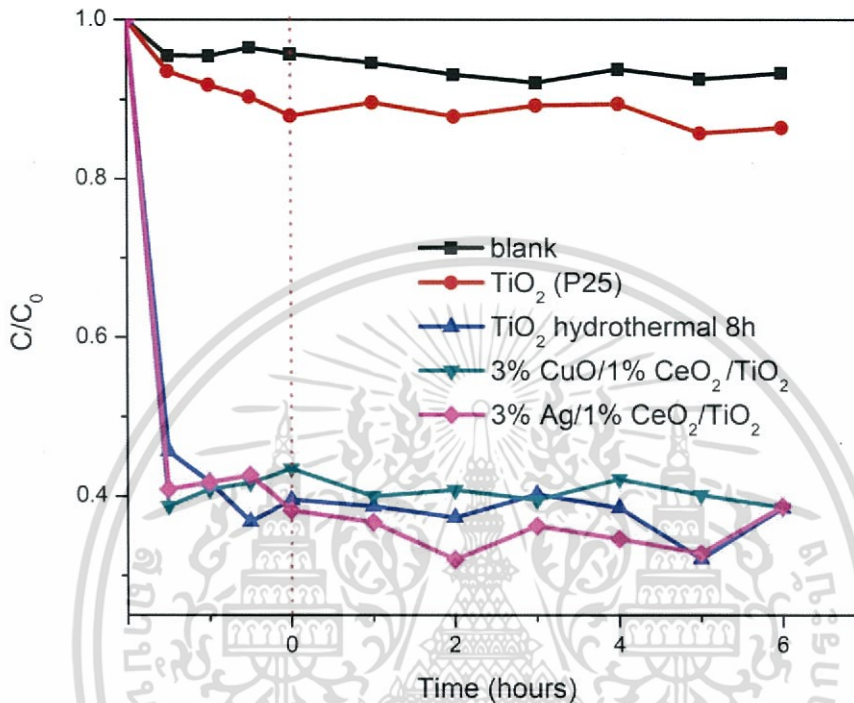
ได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดของเมทิลีนบลูที่ 664 นาโนเมตร ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 แสดงกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลินบลู

จากรูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลินบลูและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลินบลูที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.1 ppm ถึง 5.00 ppm โดยกราฟมาตรฐานที่ได้มีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรงแสดงถึงการดูดกลืนแสงของสารละลายเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลายโดยมีความสัมพันธ์ดังสมการเส้นตรง  $y = 0.1943x - 0.0214$  และมีค่า  $R^2 = 0.9931$  ซึ่งเป็นค่าที่บอกขอบเขตความแม่นยำสำหรับการใช้ในการหาค่าความเข้มข้นของสารละลาย และเพื่อให้ได้ผลที่ถูกต้อง  $R^2$  ควรมีค่าใกล้เคียง 1

#### 4.3.2 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้



รูปที่ 4.20 กราฟการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้ช่วงแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

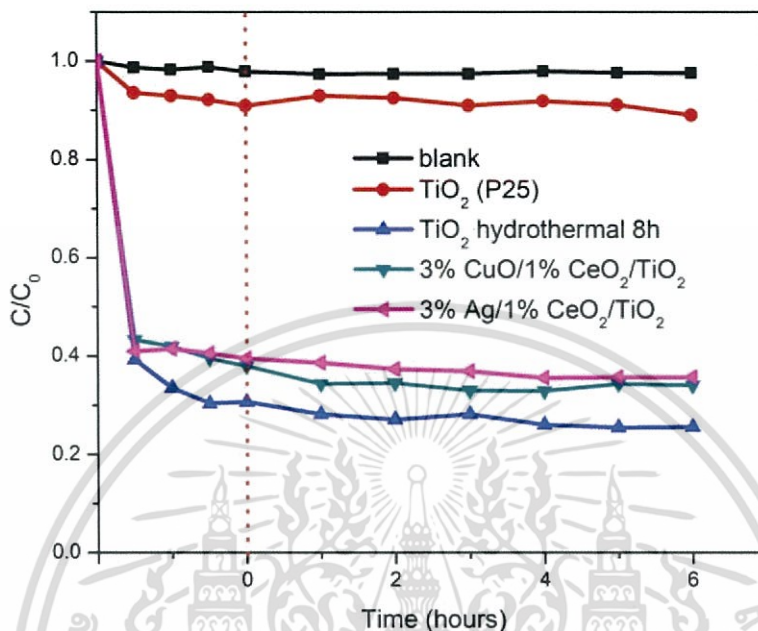
ผลการทดลองปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 20 ppm ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และ 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.01 กรัม ในสารละลายเมทิลีนบลู 200 มิลลิลิตร ใช้เวลาในการดูดซับคือ 2 ชั่วโมงแรกโดยยังไม่ทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ หลังจากนั้นทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ ที่มีความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลดังแสดงในรูปที่ 4.20 และตารางที่ 4.6 โดยค่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูจากการดูดซับได้จากการวัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากการปั่นกวนตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในสารละลายเมทิลีนบลูเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยไม่มีการฉายแสงส่วนประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูจากปฏิกิริยาทางแสงได้จากความเข้มข้นหลังจากการฉายแสงเป็นเวลาต่าง ๆ จนถึง 6 ชั่วโมง หักลบจากความเข้มข้นที่หายไปเนื่องจากการดูดซับ ผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติมตัวเร่ง

ปฏิกิริยาทางแสงใด ๆ ลงไป เมื่อเวลาผ่านไปมีค่าลดลงเล็กน้อยตลอดเวลาการทดลอง ในช่วงของการดูดซับนั้นอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีประสิทธิภาพในการดูดซับร้อยละ 12.07 เมื่อทำการปรับปรุงให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่ามีประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 66.78 ซึ่งเป็นผลมาจากการมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการเจือด้วย 3%CuO/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> และ 3%Ag/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> พบว่ามีประสิทธิภาพการดูดซับลดลงเล็กน้อยเป็น 61.23 และ 65.37 ตามลำดับ เนื่องจากธาตุที่เจือลงไปเหล่านี้ไปบังพื้นที่ผิวในการดูดซับของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากนั้นเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ตั้งต้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูร้อยละ 2.21 เมื่อทำการปรับปรุงให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และการเจือด้วย 3%CuO/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> พบว่ามีประสิทธิภาพลดลงเป็นร้อยละ 1.14 และ 0.22 ตามลำดับสาเหตุมาจากอัตราส่วนระหว่างภูมิภาคอนาเทสและภูมิภาครูไทล์เปลี่ยนไปดังที่ได้รายงานไปในหัวข้อที่ 4.1.4 ส่งผลให้การตกกลับแบบชั้นบันไดเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงนั้นลดลง จึงทำให้มีอิเล็กตรอนและโฮลที่จะเข้าทำปฏิกิริยาในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง ส่วนการเจือด้วย 3%Ag/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 2.64 เนื่องจากสมบัติเซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance) ของนาโนซิลเวอร์ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูโดยรวมของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลทั้งที่มีและไม่มีสารเจือมีค่ามากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ดิซัน ซึ่งเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นท่อนาโนหลังจากการทำไฮโดรเทอร์

ตารางที่ 4.6 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้ช่วงแสงที่มองเห็นได้ (ร้อยละ)		
	ช่วงการดูดซับ	ช่วงฉายแสง	ประสิทธิภาพรวม
TiO <sub>2</sub> (P25)	12.07	2.21	14.28
TiO <sub>2</sub> 8 h	66.78	1.14	67.92
3%CuO/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	61.23	0.22	61.45
3%Ag/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	65.37	2.64	68.01

#### 4.3.3 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต



รูปที่ 4.21 กราฟการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ผลการทดลองปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 20 ppm ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง 3%ซิลเวอร์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์และ 3%คอปเปอร์ออกไซด์/1%ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยทำการทดลองภายใต้สภาวะเดียวกับหัวข้อที่ 4.3.2 แต่เปลี่ยนเป็นการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.7 ผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงใด ๆ ลงไป เมื่อเวลาผ่านไปมีค่าลดลงเล็กน้อยตลอดเวลาการทดลอง ในช่วงของการดูดซับนั้นอนุภาคตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีประสิทธิภาพในการดูดซับร้อยละ 9.10 เมื่อทำการปรับปรุงให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล มีประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 69.61 ซึ่งเป็นผลมาจากการมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการเจือด้วย 3%CuO/1%CeO<sub>2</sub> และ 3%Ag/1%CeO<sub>2</sub> พบว่ามีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงเล็กน้อยเป็น 62.07 และ 60.52 ตามลำดับ เนื่องจากธาตุที่เจือลงไปเหล่านี้ไปบดบังพื้นที่ผิวในการดูดซับของไทเทเนียมไดออกไซด์จากนั้นทำการฉายแสง อัลตราไวโอเล็ตพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ตั้งต้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูร้อยละ 1.90 เมื่อ

ทำการปรับปรุงให้มีโครงสร้างแบบท่อนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการเจือด้วย  $3\%CuO/1\%CeO_2$  และ  $3\%Ag/1\%CeO_2$  พบว่ามีประสิทธิภาพในเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 5.00 และ 3.19 ตามลำดับซึ่งผลที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์ ช่วยลดการเกิดของอัตราการผลิตร่วมกันของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้มีปริมาณอิเล็กตรอนและโฮลในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูที่มากขึ้น ส่วนการเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ และซิลเวอร์นาโนจะช่วยในเรื่องการเพิ่มอิเล็กตรอนให้กับระบบเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากคอปเปอร์และซิลเวอร์เป็นสารประกอบของธาตุในกลุ่มโลหะทรานซิชันที่มีอิเล็กตรอนปริมาณมากทำให้อิเล็กตรอนของคอปเปอร์และซิลเวอร์สามารถส่งต่อไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ [21, 22, 23] นอกจากนั้นการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนหลังการไฮโดรเทอร์มอลนอกจากจะเป็นการช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้การดูดซับแล้วยังส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลมีค่ามากกว่าที่ไม่มีการทำไฮโดรเทอร์มอล และการใช้ความเข้มข้นและปริมาณของสีย้อมเมทิลีนบลูที่มากขึ้นไปเมื่อเทียบกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณน้อย ทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูในช่วงฉายแสงที่น้อย แต่หากใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น จะทำให้เกิดช่วงการดูดซับที่มากขึ้นไป ทำให้ไม่สามารถเกิดผลการกำจัดในช่วงการฉายแสงได้

ตารางที่ 4.7 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

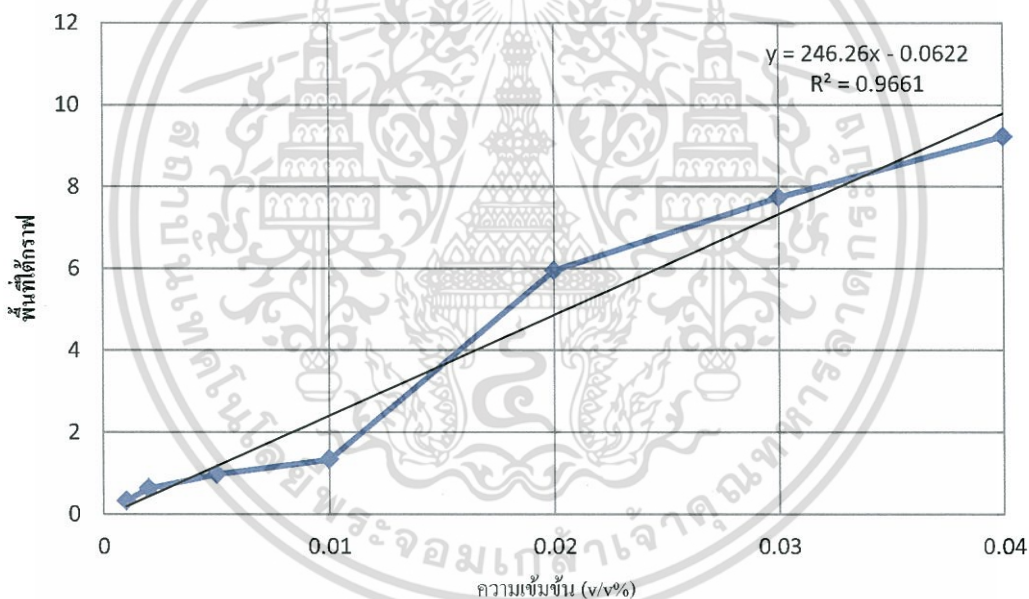
ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (ร้อยละ)		
	ช่วงการดูดซับ	ช่วงฉายแสง	ประสิทธิภาพรวม
$TiO_2$ (P25)	9.10	1.90	11.00
$TiO_2$ 8 h	69.61	4.90	74.51
$3\%CuO/1\%CeO_2/TiO_2$	62.07	5.00	67.07
$3\%Ag/1\%CeO_2/TiO_2$	60.51	3.92	64.43

#### 4.4 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

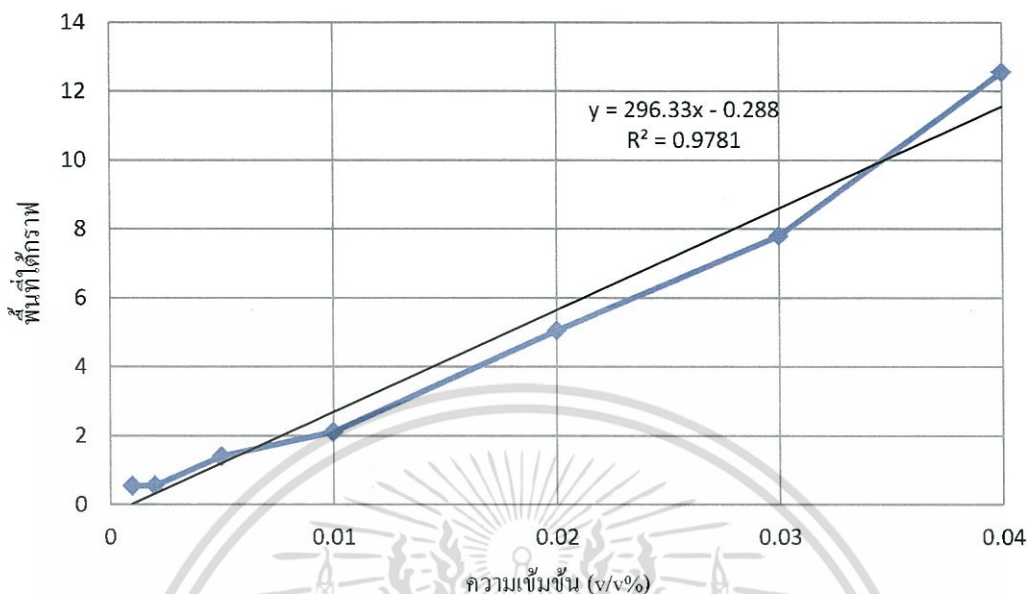
ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยทำการทดลองภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมงซึ่งผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงแสดงผล ดังต่อไปนี้

##### 4.4.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและสารละลายเอทานอล

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) ของสารละลายเมทานอลและสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 4.22 และ 4.23ตามลำดับ



รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอล

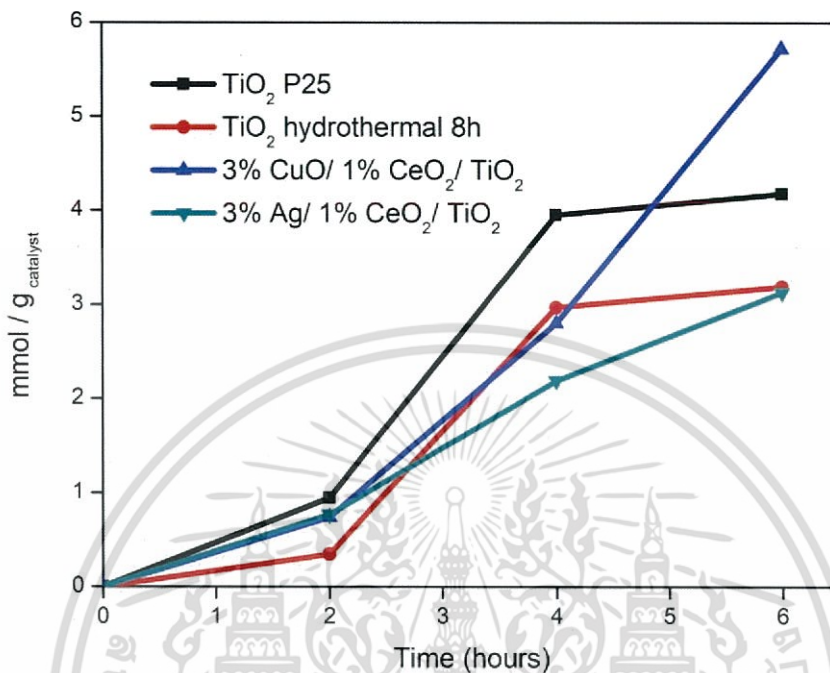


รูปที่ 4.23 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการตรวจโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอล

รูปที่ 4.22 และ 4.23 แสดงกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ได้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.001 ถึง 0.04 v/v% ตามลำดับ กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรงแสดงถึงพื้นที่ได้กราฟเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลายกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลมีความสัมพันธ์ดังสมการ  $y = 246.26x - 0.0622$  และมีค่า  $R^2 = 0.9661$  ส่วนกราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอลมีความสัมพันธ์ดังสมการ  $y = 296.33x - 0.288$  และมีค่า  $R^2 = 0.9781$

#### 4.4.2 ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

การทดลองประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทำได้โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.15 กรัมในน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตรจากนั้นผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ในอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาทีแล้วทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 254 นาโนเมตรเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลที่ได้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลดังแสดงในรูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.8 ตามลำดับ วิธีการคำนวณในการหาปริมาณผลิตภัณฑ์ ( $\mu\text{mol/g}_{\text{catalyst}}$ ) จากการใช้เทคนิค GC แสดงในภาคผนวก ฉ



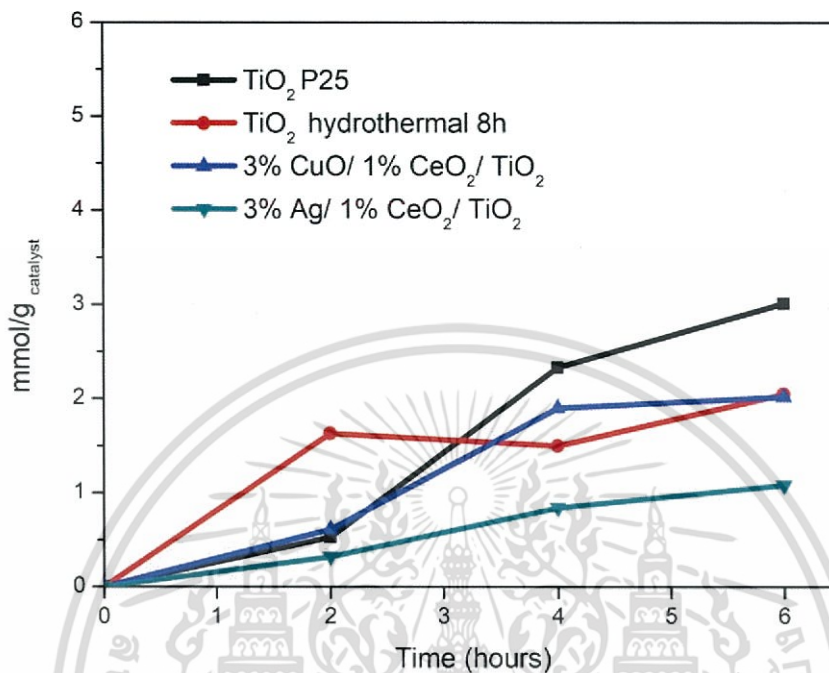
รูปที่ 4.24 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.24 และ 4.25 ตารางที่ 4.9 และตารางที่ 4.10 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกชนิดสามารถใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลได้ปริมาณที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 6 ชั่วโมง โดยสามารถผลิตเมทานอลได้ในปริมาณที่มากกว่าเอทานอล ซึ่งปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในช่วง 1-6 mmol/g<sub>catalyst</sub> ผลที่ได้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีแนวโน้มคล้ายกัน คือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ได้ผลดีที่สุด ดีกว่าการตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไฮโดรเทอร์มอลที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบท่อนาโนที่เดิมและไม่เต็มสารเจือโดยเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 6 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ได้ผลิตผลิตภัณฑ์เมทานอลปริมาณ 4.18 mmol/g<sub>catalyst</sub> และเอทานอล 3.01 mmol/g<sub>catalyst</sub> ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบท่อนาโนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทั้งที่มีและไม่มีสารเจือมีแนวโน้มได้ผลิตภัณฑ์เมทานอลในปริมาณลดลงเป็น 3.19 mmol/g<sub>catalyst</sub> และเอทานอล 2.05 mmol/g<sub>catalyst</sub> ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการไฮโดรเทอร์มอล ทำให้โครงสร้างอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนไปจากลักษณะอนุภาคทรงกลมเป็นท่อนาโน และมีอัตราส่วนของวัฏภาคคอกาเลสและรู

โพลีที่เปลี่ยนไปจึงสูญเสียสมบัติการถ่ายเทอิเล็กตรอนแบบชั้นบันได ส่งผลให้การตกกลับไปรวมตัวของ อิเล็กตรอนและโฮล มีอัตราเพิ่มขึ้นจึงมีปริมาณอิเล็กตรอนที่จะไปทำปฏิกิริยาที่น้อยลง โทเทเนียมได- ออกไซด์แบบท่อนาโนที่ไม่เติมสารเจือได้ผลที่ดีกว่าการเติมสารเจือซีเรียมออกไซด์และนาโนซิลเวอร์ ( $3\%Ag/1\%CeO_2/TiO_2$ ) เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลเวอร์มีขนาดเล็ก จึงกระจายตัวบนวัฏภาคของ โทเทเนียมไดออกไซด์ได้ดี จึงไปบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงของวัฏภาคโทเทเนียมได- ออกไซด์ได้มากกว่า ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ส่วนการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโทเทเนียมไดออกไซด์ แบบท่อนาโน ( $3\%CuO/1\%CeO_2/TiO_2$ ) ให้ผลที่มีแนวโน้มที่ดีที่สุดในการผลิตเมทานอล โดยที่เวลา 6 ชั่วโมง สามารถผลิตเมทานอลได้ปริมาณ  $5.72 \text{ mmol/g}_{\text{catalyst}}$  และเอทานอลปริมาณ  $2.02 \text{ mmol/g}_{\text{catalyst}}$  เป็นผลมาจากทำการเจือซีเรียมออกไซด์ทำให้เพิ่มระยะเวลาที่โฮลและอิเล็กตรอนจะ กลับมารวมกันทำให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงได้เพิ่มขึ้นและทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น ส่วนการเจือ คอปเปอร์ออกไซด์จะเป็นการเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนในระบบที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง ซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบของธาตุในกลุ่มโลหะทรานซิชันที่มีอิเล็กตรอนปริมาณมาก อิเล็กตรอนของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถส่งต่อไปยังโทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในกระบวนการตัวเร่ง ปฏิกิริยาทางแสงได้

**ตารางที่ 4.8** ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อ เวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นเมทานอล ( $\text{mmol/g}_{\text{catalyst}}$ )
$TiO_2$ (P25)	4.18
$TiO_2$ hydrothermal 8h	3.19
$3\%CuO/1\%CeO_2 /TiO_2$	5.72
$3\%Ag/1\%CeO_2 /TiO_2$	3.13



รูปที่ 4.25 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ

ตารางที่ 4.9 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอล (mmol/g <sub>catalyst</sub> )
TiO <sub>2</sub> (P25)	3.01
TiO <sub>2</sub> hydrothermal 8h	2.05
3%CuO/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.02
3%Ag/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	1.08

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและเจือด้วยซีเรียมออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์และนาโนซิลเวอร์สามารถสรุปผลได้ดังนี้

การปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ในเวลาที่ต่างกันคือ 8, 16 และ 24 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงไปจากลักษณะรูปร่างทรงกลมที่บิดเบี้ยวที่มีขนาดใกล้เคียงกันโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดจากโปรแกรม Image J เป็น  $25.38 \pm 7.22$  นาโนเมตรเปลี่ยนเป็นท่อขนาดนาโนที่มีขนาดความยาวเฉลี่ย  $157.22 \pm 38.70$  นาโนเมตร และมีความกว้างของท่อเฉลี่ย  $4.60 \pm 1.09$  นาโนเมตร เมื่อใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง โดยเมื่อเพิ่มเวลาไฮโดรเทอร์มอลเป็น 16 ชั่วโมง พบว่าท่อนาโนมีขนาดสั้นลงและเกิดการเกาะกลุ่มรวมตัวกันมากขึ้นและที่เวลา 24 ชั่วโมง เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอนุภาคเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่เกาะกลุ่มรวมตัวกันอย่างหนาแน่น เมื่อตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (BET) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เวลาการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ 178.6 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อตรวจสอบด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างจุลภาคเป็นท่อนาโนทำให้ความเป็นผลึกลดลงและมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบอนาเทส ( $\text{TiO}_2$ , JCPDS เลขที่ 21-1272) และวัฏภาคแบบรูไทล์ ( $\text{TiO}_2$ , JCPDS เลขที่ 21-1276) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) โดยมีอัตราส่วนวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์ที่แตกต่างไปจากไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) เมื่อศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ พบว่ามีปริมาณของ Ti และ O ใกล้เคียงตามปริมาณในทางทฤษฎี จากนั้นทำการปรับปรุงคุณสมบัติไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง ด้วยการเจือด้วย  $3\% \text{CuO}/1\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  และ  $3\% \text{Ag}/1\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  เมื่อทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค TEM และตรวจสอบธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS พบว่าธาตุเจือที่เติมลงไปกระจายตัวอยู่ในไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อทำการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ และด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรมิเตอร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $3\% \text{Ag}/1\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  มีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 2.60 อิเล็กตรอนโวลต์ซึ่งมีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา

ทางแสง  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่ได้เติมสารเจือ (3.04 อิเล็กตรอนโวลต์) และการเจือด้วย  $3\%\text{CuO}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  และ  $3\%\text{Ag}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ให้ค่าความเข้มของการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่น 420 และ 460 นาโนเมตร เมื่อนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไปทำการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูพบว่า การไฮโดรเทอร์มอลทำให้ได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นท่อนาโนที่มีพื้นที่ผิวมากขึ้น จึงทำให้มีค่าการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมที่ดีขึ้นภายใต้แสงที่มองเห็นและแสงอัลตราไวโอเล็ต โดยเมื่อพิจารณาสมบัติการสลายสีย้อมจากปฏิกิริยาทางแสงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $3\%\text{Ag}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูมากที่สุดภายใต้แสงที่ตามองเห็น เนื่องมาจากการเจือซีเรียมออกไซด์ทำให้ลดอัตราการตกกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลและสมบัติเซอร์เฟส พลาสมอนเรโซแนนซ์จากการเจือด้วยนาโนซิลเวอร์ ส่วนการศึกษาภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตพบว่า  $3\%\text{CuO}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาทางแสงมาก เนื่องจากจากการเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน ทำให้มีอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงที่มากขึ้น เมื่อทำการศึกษการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากไฮโดรเทอร์มอลมีแนวโน้มให้ค่าในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) เนื่องจากการไฮโดรเทอร์มอลทำให้  $\text{TiO}_2$  ที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบท่อนาโนที่มีอัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์เปลี่ยนไป ทำให้สมบัติการถ่ายเทอิเล็กตรอนแบบชั้นบันไดลดลงไป เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลพบว่า  $3\%\text{Ag}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  มีแนวโน้มที่ให้ค่าน้อยที่สุด เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลเวอร์มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวบนวัฏภาค  $\text{TiO}_2$  ที่ดีจึงมีโอกาสที่จะไปบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่น้อยกว่า ส่วน  $3\%\text{CuO}/1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ให้ค่าในการผลิตเมทานอลมากที่สุด ที่เวลา 6 ชั่วโมง โดยได้ปริมาณเมทานอล  $5.72 \text{ mmol/g}_{\text{catalyst}}$  และเอทานอล  $2.02 \text{ } \mu\text{mol/g}_{\text{catalyst}}$  เนื่องจากการเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์เป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับระบบทำให้มีอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงที่มากขึ้น ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาเพิ่มเติมวิธีการเติมสารเจือลงในไทเทเนียมไดออกไซด์เช่นการปั่นกววนเป็นระยะเวลาที่นานขึ้น เพื่อให้สารเจือกระจายตัวอย่างทั่วถึงในวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

5.2.2 ศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เหมาะสมที่ใช้ในการศึกษาการกำจัดสีย้อมเพื่อทำให้ได้ผลการทดลองที่มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น

5.2.3 ศึกษาออกแบบและปรับปรุงเตาปฏิกรณ์ (reactor) ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพื่อลดการรั่วไหลของสารผลิตภัณฑ์

5.2.4 ศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของสภาวะที่ใช้ในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่เหมาะสมในการตรวจวัดหาปริมาณผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น ๆ ที่เกิดขึ้น และวิธีการหาพื้นที่ใต้กราฟเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและความแม่นยำในการตรวจวัด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] กระบวนการ Photocatalytic. 2009. [Online]. Available : <http://sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqR.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 8 ธันวาคม 2559
- [2] กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์. 2548. [Online]. Available : <http://www.antonio.licciulli.unile.it>. เข้าถึงเมื่อ 8 ธันวาคม 2559
- [3] กาญจนา ลือพงษ์ และ นงนุช ศศิธร. 2553. การบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการฟอกย้อมด้วยเทคนิคโฟโตแคตตาไลติกร่วมกับกระบวนการดูดซับ. [Online]. Available : [https://repository.rmutp.ac.th/bitstream/handle/123456789/953/itfd\\_54\\_05.pdf?sequence=1](https://repository.rmutp.ac.th/bitstream/handle/123456789/953/itfd_54_05.pdf?sequence=1). เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2559
- [4] C. T. Nam.; & et al. 2012. *Bulletin of Materials Science*. 36. India : India Academy of Science.
- [5] การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์. 2559. [Online]. Available : <http://kb.psu.ac.th>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2559
- [6] Siamchemi. 2559. ไทเทเนียมไดออกไซด์/TiO<sub>2</sub>. [Online]. Available : <http://www.siamchemi.com/ไทเทเนียมไดออกไซด์/>. เข้าถึงเมื่อ 8 ธันวาคม 2559
- [7] นราธิป วิทยากร. 2559. เอกสารประกอบการเรียนวิชาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์. กรุงเทพฯ :สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [8] จตุรงค์ สวัสดิ์, พัชรพร วุฒิมานันท์, ศรัณญา สานใจคำ. 2559. “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.” วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [9] O. Ola, M. M. Maroto-Valer. 2015. Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. (24) : 16-42.
- [10] Scientific Reports. 2559. Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub>. [Online]. Available : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4500998/>. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2559
- [11] American Institute of Chemical Engineers. 2012. First Principles Modeling of TiO<sub>2</sub> Rutile/Anatase Interfaces. [Online]. Available : <https://www3.aiche.org/Proceedings/Abstract.aspx?PaperID=272883>. เข้าถึงเมื่อ 16 ธันวาคม 2559
- [12] Nanosafety Database. 2559. ซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>). [Online]. Available : [http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/ceri/nanodatabase/info2.php?cat\\_id=4&p\\_id=23](http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/ceri/nanodatabase/info2.php?cat_id=4&p_id=23). เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2559
- [13] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, S. Kalathil, J. Lee, M.H. Cho. 2014. Band Gap Engineering of CeO<sub>2</sub> Nanostructure using an Electrochemically Active Biofilm for Visible Light Applications. *RSC Advances*. (4) : 16782-16791.

- [14] NanaSupplier. 2559. **คอปเปอร์ออกไซด์**. [Online]. Available : <http://www.nanasupplier.com/bangkokchemicals/p-137319>. เข้าถึงเมื่อ 14 ธันวาคม 2559
- [15] ReserchGate. 2559. **Crystal Structure of CuO**. [Online]. Available : [https://www.researchgate.net/figure/286547047\\_fig2\\_Crystal-structure-of-CuO](https://www.researchgate.net/figure/286547047_fig2_Crystal-structure-of-CuO). เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2559
- [16] Nanosafety Database. 2559. **นาโนซิลเวอร์ (nano-Ag)**. [Online]. Available : [http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/ceri/nanodatabase/info2.php?cat\\_id=8&p\\_id=51](http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/ceri/nanodatabase/info2.php?cat_id=8&p_id=51). เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2559
- [17] วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. 2559. **Scanning Electron Microscopy (SEM)**. [Online]. Available : <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem.html>. เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2559
- [18] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, R. Kawahata. 2005. Natural Rutile-Derived Titanate Nanofibers Prepared by Direct Hydrothermal Processing. *Journal of Materials Research*. 20(4) : 1063-1070.
- [19] K. Kiatkittipong, C. Ye, J. Scott, R. Amal. 2010. Understanding Hydrothermal Titanate Nanoribbon Formation. *Crystal Growth Design*. 10(8) : 3618-3625.
- [20] M. Leng, Y. Chen, J. Xue. 2014. Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanosheets via an Exfoliation route assisted by a surfactant. *Nanoscale*. (6) : 8531.
- [21] H. Abdullah, M. R. Khan, M. Pudukudy, A. Yaakob, N. A. Ismail. 2015. CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> as a Visible Light Active Catalyst for the Photoreduction of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Journal of Rare Earths*. 33(11) : 1155.
- [22] S. Qin, F. Xin, Y. Liu, X. Yin, W. Ma. 2011. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> in Methanol to Methyl Formate over CuO-TiO<sub>2</sub> Composite Catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*. (356) : 257-261.
- [23] E. Liu, Y. Hu, H. Li, C. Tang, X. Hu, J. Fan, Y. Chen, J. Bian. 2015. Photo conversion of CO<sub>2</sub> to Methanol over Plasmonic Ag/TiO<sub>2</sub> Nano-Wire Film Enhanced by Overlapped Visible-Light-Harvesting Nanostructure. *Ceramics international*. (41) : 1049-1057.
- [24] Innovation Strategy Thai Developments. 2559. **กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ เอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Scanning Electron Microscope/Energy dispersive X-ray spectroscopy)**. [Online]. Available : [http://www.ins-thai.com/thai/download/BrochureInS-SEM\\_THA\\_InSThai.pdf](http://www.ins-thai.com/thai/download/BrochureInS-SEM_THA_InSThai.pdf). เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2559
- [25] W. Javaid. 2013. **Scanning Electron Microscopy (SEM)**. [Slide]. Pakistan : Pakistan Oil State Company.

- [26] Nanotechnology. 2559. **Electron Microscope (กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน)**. [Online]. Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>. เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2559
- [27] **The Transmission Electron Microscope**. 2016. [Online]. Available : <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/images/tem1-2.gif>. เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2559
- [28] **Electron Microscope**. 2010. [Online]. Available : <http://mifrah.com/wp-content/uploads/2010/11/TEM.jpg>. เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2559
- [29] Nanotec. 2559. **X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)**, [Online]. Available : [http://www.nanotec.or.th/th/?page\\_id=565](http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=565). เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2559
- [30] Kitisit Enterprise. 2559. **Fluorescence Spectrophotometer Model F-2700**. [Online]. Available : [http://ktssci.com/img\\_products/20131213101526-1.png](http://ktssci.com/img_products/20131213101526-1.png). เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2559
- [31] สรพงษ์ ภาสุปรีช และคณะ. 2555. การเตรียมและสมบัติการผลิต  $H_2$  ของท่อนาโนจากผงสีขาว  $TiO_2$  ราคาถูกด้วยชุดถังปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้นเองในประเทศ. [Online]. Available : [http://www.sar.mutt.ac.th/sar55/?wpfb\\_dl=6037](http://www.sar.mutt.ac.th/sar55/?wpfb_dl=6037). เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2559
- [32] K. Li, X. An, K. H. Park, M. Khraisheh, J. Tang. 2014. "A Critical Review of  $CO_2$  Photoconversion: Catalysts and Reactors." *Catalysis Today*. (224) : 3-12.
- [33] เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างของแร่โลหะผสม XRD. 2559. [Online]. Available : <http://www0.tint.or.th/nkc/RD-web/instrument/instru-002.html>. เข้าถึงเมื่อ 22 ธันวาคม 2559
- [34] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. 2559. การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและการแทรกสอดของรังสี. [Online]. Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87>. เข้าถึงเมื่อ 22 ธันวาคม 2559
- [35] Bara Scientific. 2559. **Gas Chromatography, GC**. [Online]. Available : <http://www.barascientific.com/article/ESBO/esbo.php>. เข้าถึงเมื่อ 22 ธันวาคม 2559
- [36] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.). 2550. การผลิตและตรวจสอบมาตรฐานไบโอดีเซลเบื้องต้น. [Online]. Available : [http://www.ksp108.com/private\\_folder/bio200712.pdf](http://www.ksp108.com/private_folder/bio200712.pdf). เข้าถึงเมื่อ 22 ธันวาคม 2559
- [37] M. A. Lazar, S. Varghese, S. S. Nair. 2012. "Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates." *Catalysts*. 2(4) : 572-601.
- [38] K. Nakata, A. Fujishima. 2012. "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13(3) : 169-189.

- [40] มหิตลวิทยานุสรณ์. 2551. เทคนิคปฏิบัติการใช้เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ในการวิเคราะห์ทางเคมี. [Online]. Available : <http://www.mwit.ac.th/~sarawoot/chem40235.htm>. เข้าถึงเมื่อ 23 ธันวาคม 2559
- [41] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. 2559. ส่วนประกอบของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer Components). [Online]. Available : [http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page4\\_2.html](http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page4_2.html). เข้าถึงเมื่อ 23 ธันวาคม 2559
- [42] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. 2559. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. [Online]. Available : [http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss\\_j/2555\\_189\\_60\\_p22-24.pdf](http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2555_189_60_p22-24.pdf). เข้าถึงเมื่อ 23 ธันวาคม 2559
- [43] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2559. การวิเคราะห์ทางกายภาพเครื่องหาพื้นที่ผิว. [Online]. Available : <http://www.inc.science.cmu.ac.th/thai/webic/about/7physical.html>. เข้าถึงเมื่อ 23 ธันวาคม 2559
- [44] มหาวิทยาลัยรามคำแหง. 2559. เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี. [Online]. Available : <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM334/CM334-6.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 9 พฤษภาคม 2560.
- [45] B.Hafmer. 2013. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM. [Online]. Available [http://www.chafac.umn.edu/instruments/eds\\_on\\_sem\\_primer.pdf](http://www.chafac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf). เข้าถึงเมื่อ 26 พฤษภาคม 2560.



## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

#### 1. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การคำนวณน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโนซิลเวอร์ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงคอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิลเวอร์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีดังต่อไปนี้

##### 1.1 การเตรียม 3%CuO/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO<sub>2</sub> : CuO : CeO<sub>2</sub> เท่ากับ 96 : 3 : 1

ถ้าใช้ TiO<sub>2</sub> ปริมาณ 3 กรัม จะต้องใช้ปริมาณ CuO คือ  $\frac{3 \times 3}{96} = 0.0936$  กรัม และต้องใช้ปริมาณ CeO<sub>2</sub> คือ  $\frac{1 \times 3}{96} = 0.0313$  กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ TiO<sub>2</sub> 3 กรัม เจือด้วย CuO 0.0936 กรัม และ CeO<sub>2</sub> 0.0313 กรัม

##### 1.2 การเตรียม 3%Ag/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO<sub>2</sub> : Ag : CeO<sub>2</sub> เท่ากับ 96 : 3 : 1

ถ้าใช้ TiO<sub>2</sub> ปริมาณ 3 กรัม จะต้องใช้ปริมาณ Ag คือ  $\frac{3 \times 3}{96} = 0.0936$  กรัม ซึ่ง Ag ที่ใช้นั้นอยู่ในสภาพสารแขวนลอยนาโนซิลเวอร์ ที่มีปริมาณซิลเวอร์ 0.01596 กรัม/1 มิลลิลิตร จึงต้องปิเปตมา 5.86 มิลลิลิตร และต้องใช้ปริมาณ CeO<sub>2</sub> คือ  $\frac{1 \times 3}{96} = 0.0313$  กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ TiO<sub>2</sub> 3 กรัม เจือด้วยสารแขวนลอย Ag 5.86 มิลลิลิตร และ CeO<sub>2</sub> 0.0313 กรัม

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู จากสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

$$\text{จากสูตร } C_1V_1 = C_2V_2$$

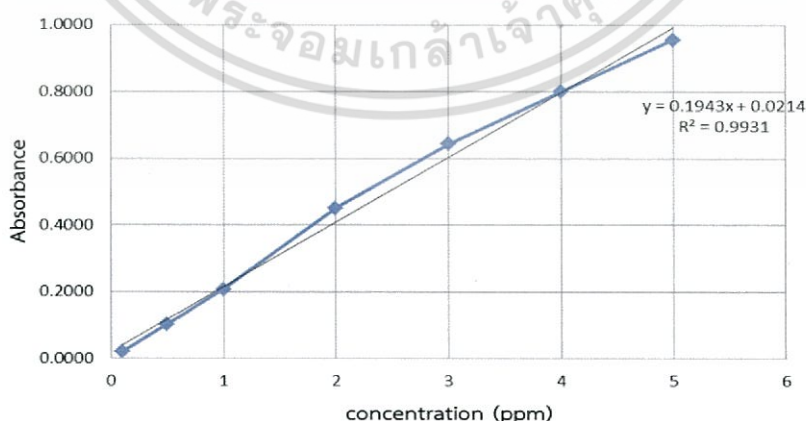
$$\text{แทนค่า } 20 \text{ (ppm)} \times V_1 = 0.1 \text{ (ppm)} \times 25 \text{ (ml)}$$

$$\text{จะได้ } V_1 = 0.125 \text{ ml}$$

ดังนั้นต้องปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร มาปริมาตร 0.125 มิลลิลิตร

ตารางที่ ข-1 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน

ความเข้มข้น (ppm)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
0.1	0.0214	0.0223	0.0221	0.0219
0.5	0.0933	0.0951	0.0958	0.0947
1	0.1612	0.1621	0.1605	0.1613
2	0.3779	0.3829	0.3833	0.3814
3	0.6270	0.6292	0.6276	0.6279
4	0.8246	0.8268	0.8253	0.8256
5	0.9814	0.9885	0.9911	0.9870



รูปที่ ข-1 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลจากสารละลายเมทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 1000 และ 2000 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.0005 โดยปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 2,000 มิลลิลิตร

จากสูตร  $C_1V_1 = C_2V_2$

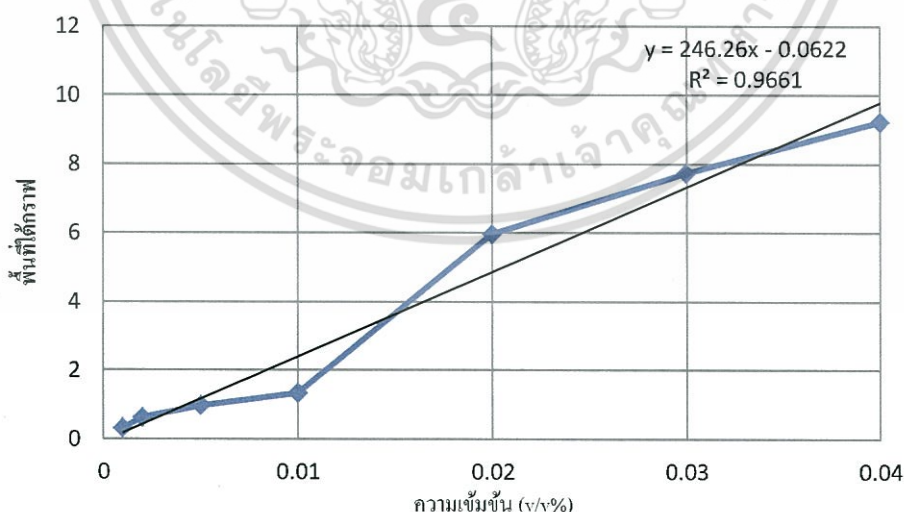
แทนค่า  $99.99\% \times V_1 = 0.0005\% \times 2,000 \text{ (ml)}$

จะได้  $V_1 = 0.01 \text{ ml}$

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.01 มิลลิลิตร

ตารางที่ ข-2 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานเมทานอล

ความเข้มข้น (ppm)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
0.001	0.324	0.322	0.337	0.328
0.002	0.630	0.638	0.641	0.636
0.005	0.972	0.968	0.971	0.970
0.01	1.335	1.333	1.331	1.333
0.02	5.952	5.926	5.955	5.944
0.03	7.728	7.720	7.734	7.727
0.04	9.219	9.222	9.217	9.219



รูปที่ ข-2 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอล

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลจากสารละลายเอทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 1000 และ 2000 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้น 0.0005 โดยปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 2,000 มิลลิลิตร

จากสูตร  $C_1V_1 = C_2V_2$

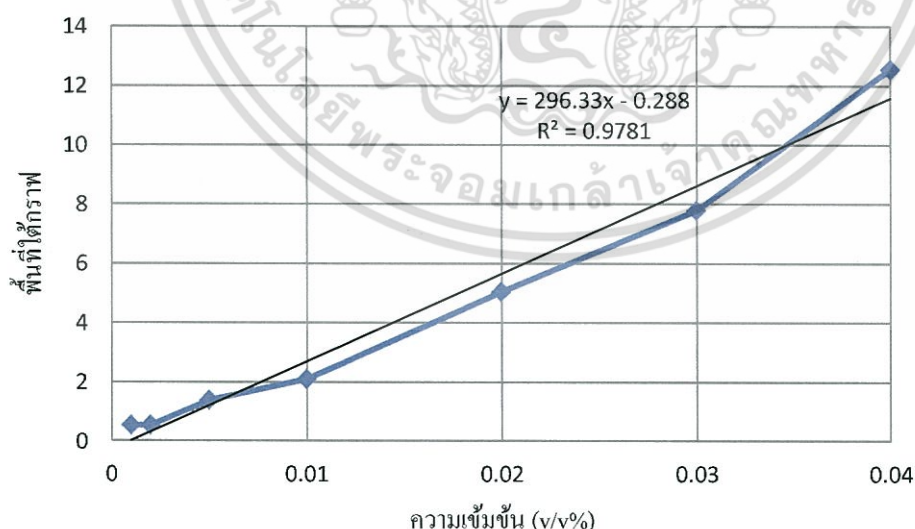
แทนค่า  $99.99\% \times V_1 = 0.0005\% \times 2,000 \text{ (ml)}$

จะได้  $V_1 = 0.01 \text{ ml}$

ดังนั้น ต้องเปิดสารละลายเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.01 มิลลิลิตร

ตารางที่ ข-3 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานเอทานอล

ความเข้มข้น (ppm)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
0.001	0.540	0.535	0.542	0.539
0.002	0.552	0.555	0.548	0.552
0.005	1.392	1.390	1.391	1.391
0.01	2.100	2.108	2.110	2.106
0.02	5.049	5.049	5.045	5.048
0.03	7.800	7.794	7.811	7.802
0.04	12.555	12.559	12.553	12.556



รูปที่ ข-3 กราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอล

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

สูตรการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

$$\text{ประสิทธิภาพในการสลายสี} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

โดยที่

$C_0$  คือ ความเข้มข้นของสีเริ่มต้น (ppm)

$C_1$  คือ ความเข้มข้นของสีหลังทำปฏิกิริยา (ppm)

ตัวอย่างการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $\text{TiO}_2$  ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า ; } \text{ประสิทธิภาพในการสลายสี} &= \frac{20 - 7.8624}{20} \times 100\% \\ &= 60.6879\% \end{aligned}$$

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $\text{TiO}_2$  ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมงมีประสิทธิภาพในการสลายสีของเมทิลีนบลูร้อยละ 60.6879

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี

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

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ

ไทเทเนียม (Ti) มีเลขมวลเท่ากับ 47.87 g/mol ออกซิเจน (O) มีเลขมวลเท่ากับ 16 g/mol ซีเรียม (Ce) มีเลขมวลเท่ากับ 140.12 g/mol คอปเปอร์ (Cu) มีเลขมวลเท่ากับ 63.551 g/mol และ ซิลเวอร์ (Ag) มีเลขมวลเท่ากับ 107.87 g/mol

หาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%CuO/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

แยกคิด TiO<sub>2</sub> ร้อยละ 96

คำนวณร้อยละธาตุไทเทเนียม

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

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

แยกคิด CuO ร้อยละ 3

คำนวณร้อยละธาตุคอปเปอร์

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

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

แยกคิด CeO<sub>2</sub> ร้อยละ 91

คำนวณร้อยละธาตุซีเรียม

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

แทนค่า ;  $\frac{16}{172.11} \times 1 = 0.19\%$

หาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3%Ag/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

แยกคิด TiO<sub>2</sub> ร้อยละ 96

คำนวณร้อยละธาตุไทเทเนียม

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

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

แยกคิด Ag ร้อยละ 3

คำนวณร้อยละธาตุซิลเวอร์

แทนค่า ;  $\frac{107.87}{107.87} \times 3 = 3\%$

แยกคิด CeO<sub>2</sub> ร้อยละ 91

คำนวณร้อยละธาตุซีเรียม

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

แทนค่า ;  $\frac{16}{172.11} \times 1 = 0.19\%$

ดังนั้น 3%CuO/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> และ 3%Ag/1%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ประกอบด้วยธาตุองค์ประกอบ ดังแสดงในตารางที่ ง-1

ตารางที่ ง-1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักตามทฤษฎีของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เติมสารเจือ

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (wt%)	ธาตุประกอบ (wt%)				
	Ti	O	Ce	Cu	Ag
3%CuO/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	57.54	39.25	0.81	2.40	-
3%Ag/1%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	57.54	38.65	0.00	-	3.33

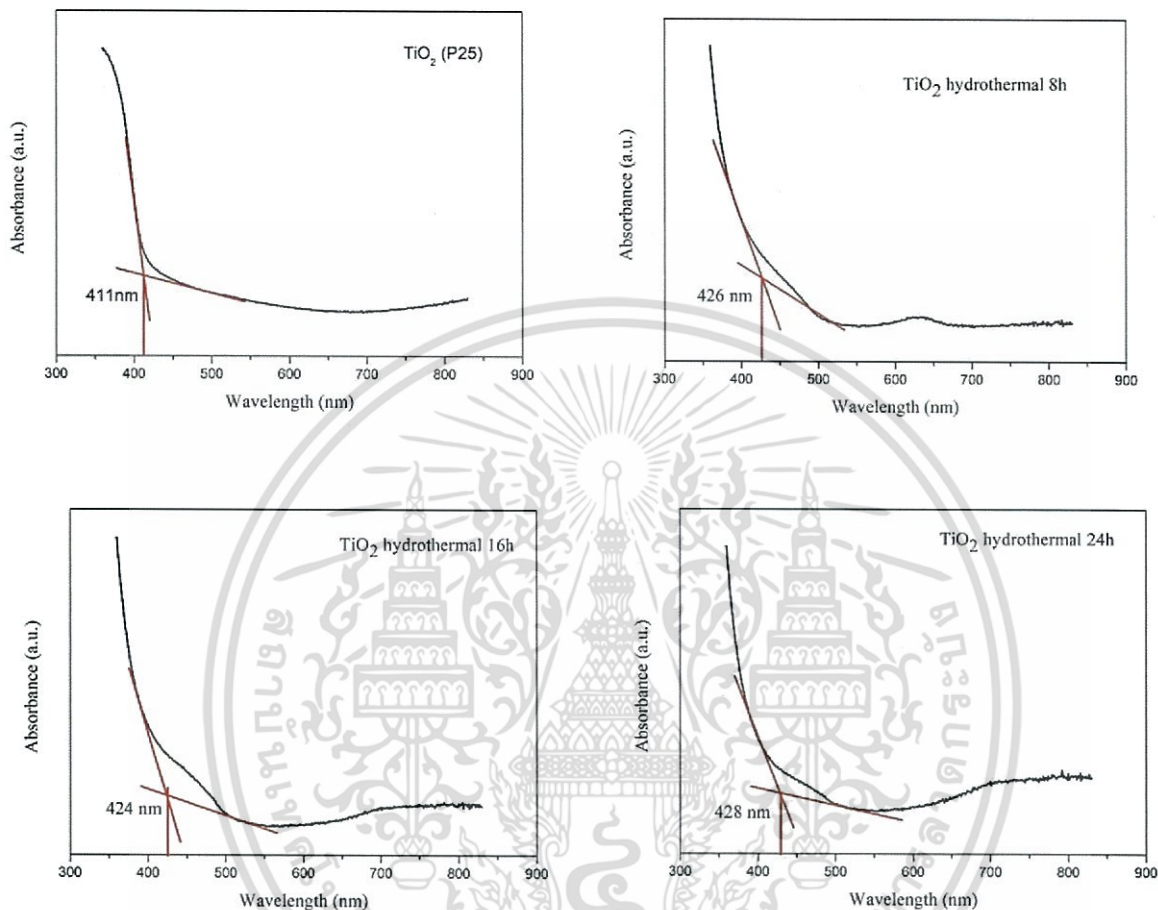
## ภาคผนวก จ

การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

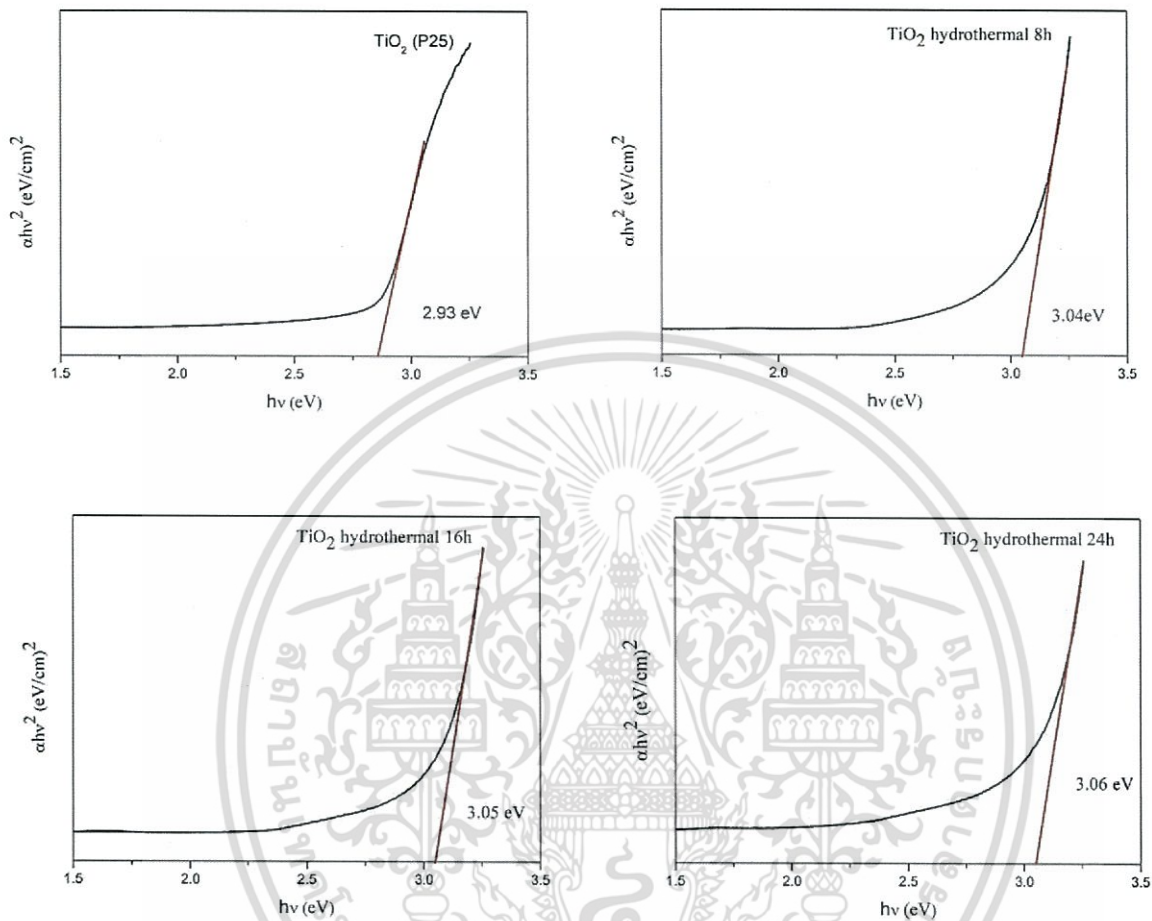
จากสูตร		$\alpha hv = B(hv - E_g)^n$	(จ-1)
		$\alpha = (2.303)A / l$	(จ-2)
		$v = c/\lambda$	(จ-3)
โดยที่	$\alpha$	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน	
	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.626 \times 10^{-34}$ J . s)	
	v	คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ ( $s^{-1}$ )	
	B	คือ ค่าคงที่	
	$E_g$	คือ ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างพลังงาน (eV)	
	N	คือ ค่าคงที่; 1/2 เป็นการยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง หรือ 2 เป็นการยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม หรือ 3/2 ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้	
	A	คือ ค่าดูดกลืนแสง	
	L	คือ ความกว้างของเซลล์ (cm) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า 1 cm	
	c	คือ ความเร็วแสง ( $2.98 \times 10^8$ m/s)	
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่น (nm)	

ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน ( $E_g$ ) ได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง  $h\nu$  (แกน x) กับ  $(\alpha hv)^2$  ยกตัวอย่างการคำนวณจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียม (P25) ที่ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 330 นาโนเมตรมีค่าการดูดกลืนแสง (A) 1.225277

หาค่า $\alpha$ โดยแทนค่าในสมการ (2)		$\alpha = \frac{2.303 \times 1.2252}{1}$	
		$\alpha = 2.8218$	
หาค่า v โดยแทนค่าในสมการ (3)		$v = \frac{2.98 \times 10^8}{330 \times 10^{-9}}$	
		$v = 9.030 \times 10^{-4} s^{-1}$	
หาค่า hv โดยการแทนค่า		$hv = (6.626 \times 10^{-34}) \times (9.0303 \times 10^{-4})$	
		$hv = 5.9834 \times 10^{-19} J$	
เปลี่ยนหน่วยเป็น eV		$hv = \frac{5.9834 \times 10^{-19}}{1.61 \times 10^{-19}}$	
		$hv = 3.7350 eV$	
หาค่า $\alpha hv$ โดยการแทนค่า		$\alpha hv = 2.8218 \times (6.626 \times 10^{-34}) \times (9.0303 \times 10^{-4})$	
		$\alpha hv = 111.0808 eV/cm^2$	



รูปที่ จ-1 กราฟแสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) TiO<sub>2</sub> (P25) (ข) ไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง (ค) ไฮโดรเทอร์มอล 16 ชั่วโมง และ (ง) ไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง



รูปที่ จ-2 กราฟแสดงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก)  $\text{TiO}_2$  (P25) (ข) ไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมง (ค) ไฮโดรเทอร์มอล 16 ชั่วโมง และ (ง) ไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง

## ภาคผนวก ฉ

### การคำนวณหาปริมาณเมทานอลจากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

$$\text{สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐานเมทานอล } Y = 246.16X - 0.0622 \quad (\text{ฉ-1})$$

โดยที่ Y คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

X คือ ความเข้มข้นของเมทานอล มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (V/V%)

$$\text{สมการหาปริมาณเมทานอล } V = \frac{CD}{MW \times 0.15} \times 10^3 \quad (\text{ฉ-2})$$

โดยที่

V คือ ปริมาณของสาร มีหน่วยเป็นไมโครต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงหนึ่งกรัม ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )

C คือ ความเข้มข้นของสาร มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (v/v%)

D คือ ความหนาแน่นของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร (g/ml)

MW คือ เลขมวลโมเลกุลของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อโมล (g/mol)

ยกตัวอย่างการคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3% CuO/1% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

จากเทคนิค GC ได้ค่า Y เท่ากับ 4.116 จากนั้นแทนค่าลงในสมการ (1)

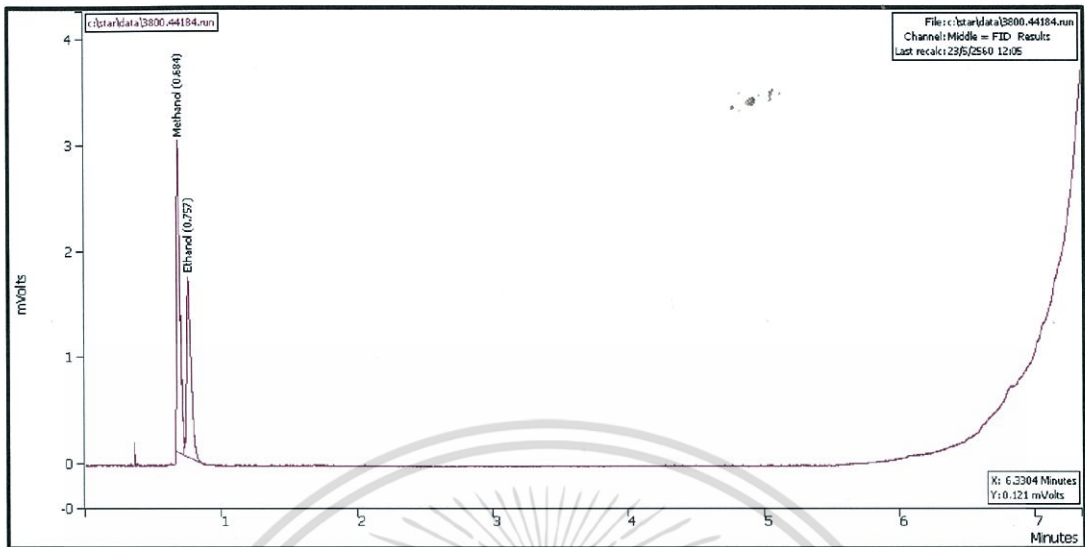
$$4.116 = 246.16X - 0.0622$$

$$X = 0.0017 \text{ v/v\%}$$

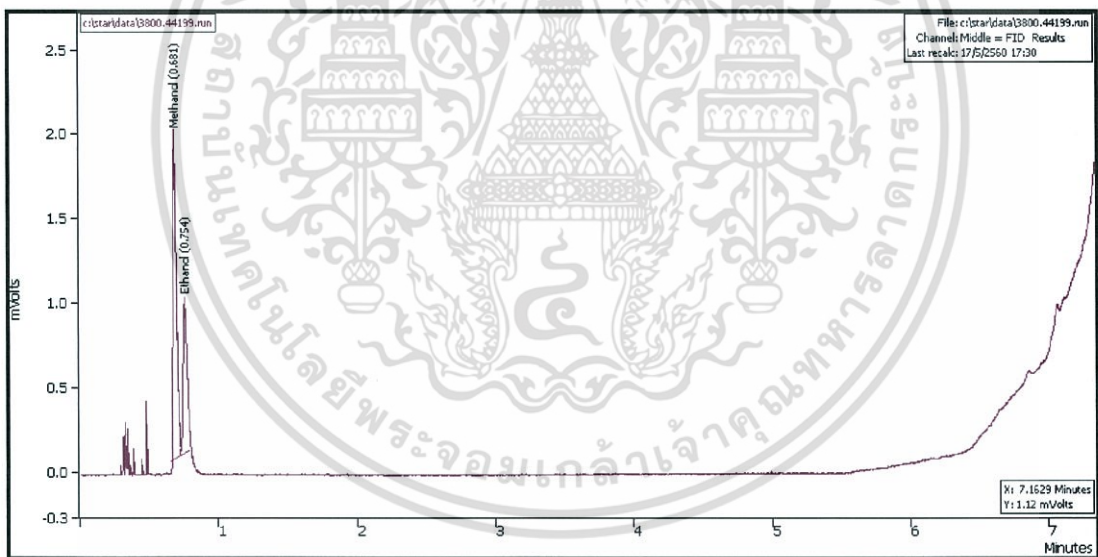
จากนั้น นำค่า X แทนลงในสมการ (2)

$$V = \frac{0.0017 \times 0.7918}{32.04 \times 0.15} \times 10^3$$

$$V = 0.28 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$$



รูปที่ ฉ-1 โครมาโทแกรมของสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005 โดยปริมาตร



รูปที่ ฉ-2 โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 8 ชั่วโมงและเจือ ด้วยซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาทางแสง 6 ชั่วโมง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

