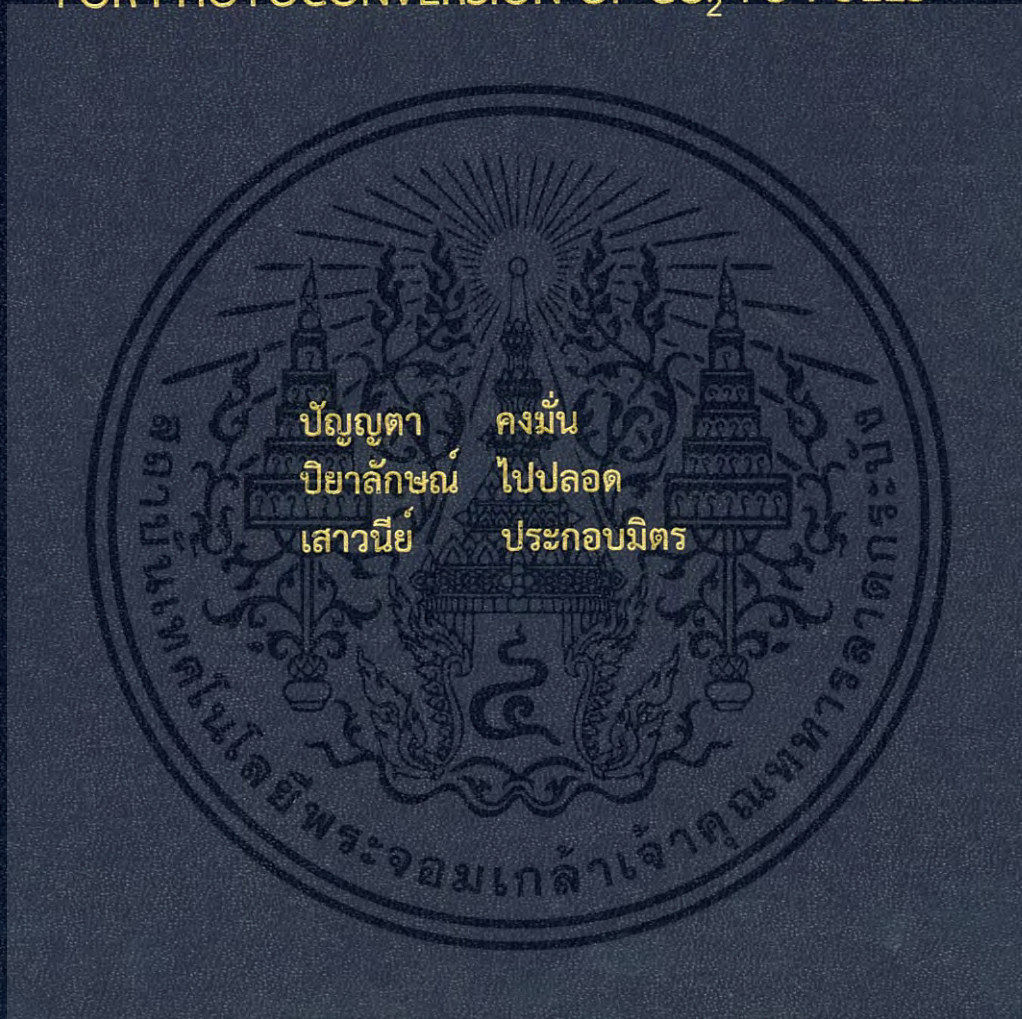


การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีน  
ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊ส  
คาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง  
DEVELOPMENT OF  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$  PHOTOCATALYSTS  
FOR PHOTOCONVERSION OF  $\text{CO}_2$  TO FUELS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2560

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีน  
ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊ส  
คาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

DEVELOPMENT OF  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$  PHOTOCATALYSTS  
FOR PHOTOCONVERSION OF  $\text{CO}_2$  TO FUELS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEVELOPMENT OF  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$  PHOTOCATALYSTS  
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 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/ริตวิซแกรฟีนออกไซด์/  
ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น  
เชื้อเพลิง

Development of  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$  photocatalysts for photo-  
conversion of  $\text{CO}_2$  to fuels

ชื่อนักศึกษา นางสาวปัญญดา คงมัน รหัสนักศึกษา 57050456  
นางสาวปิยาลักษณ์ ไปปลอด รหัสนักศึกษา 57050462  
นางสาวเสาวนีย์ ประกอบมิตร รหัสนักศึกษา 57050546

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา เคมี

คณะ วิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)

ปีการศึกษา 2560

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
(เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2560

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	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง			
ชื่อนักศึกษา	นางสาวปัญญาดา	คงมัน	รหัสนักศึกษา	57050456
	นางสาวปิยาลักษณ์	ไปปลอด	รหัสนักศึกษา	57050462
	นางสาวเสาวนีย์	ประกอบมิตร	รหัสนักศึกษา	57050546
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)			
ภาควิชา	เคมี			
คณะ	วิทยาศาสตร์			
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)			
ปีการศึกษา	2560			
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ปานไพลิน	สีหาราช		

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ , P25) เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) เป็นเชื้อเพลิง โดยเริ่มจากการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ด้วยวิธีโซโนเคมี (sonochemistry) ร่วมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ที่ 20 kHz 750 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นนำ  $\text{TiO}_2$  ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมาทำให้เป็นวัสดุผสมโดยการเติมซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ร้อยละ 1 และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) ร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี แสดงให้เห็นว่าวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและเติม  $\text{CeO}_2$  และ rGO มีรูปแบบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุลที่ใกล้เคียงกับอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ตั้งต้น การศึกษาสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยวิธีของบรูน่าวอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (BET) พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวบางส่วนมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จากนั้นได้ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) และเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ พบว่าวัสดุผสมมีค่าพลังงานช่องว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างแถบ (band gap energy,  $E_g$ ) ลดลง และมีอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่ต่ำลง เมื่อนำไปศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) พบว่าวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลได้ดีที่สุด โดยมีค่า 0.641 และ 0.271  $\text{mmol}/\text{g}_{\text{cat}}\text{hr}$  ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้เกิดจากการที่อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และการเติม  $\text{CeO}_2$  และ rGO ช่วยลดอัตราการรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล และเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง

**คำสำคัญ :** ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง วัสดุผสม โซโนเคมี ไทเทเนียมไดออกไซด์ รีดิซแกรฟีนออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Title</b>	Development of CeO <sub>2</sub> /rGO/TiO <sub>2</sub> photocatalysts for photo-conversion of CO <sub>2</sub> to fuels		
<b>Students</b>	Miss Panyata	Kongmun	Student ID 57050456
	Miss Piyalak	Paiplod	Student ID 57050462
	Miss Saowanee	Prakobmit	Student ID 57050546
<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>	2017		
<b>Advisor</b>	Assistant Professor Dr.Panpailin Seeharaj		

### Abstract

This research studied to enhance photocatalytic performance of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>, P25). Firstly, TiO<sub>2</sub> particles were surface modified in 10 M sodium hydroxide (NaOH) by irradiation with high intensity ultrasonic wave (20 kHz, 750 W/cm<sup>2</sup>) for 60 min. Then TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared by adding of 1 %wt cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) and 0.75 %wt reduced graphene oxide (rGO). TEM and BET analyses indicated that surface area of the modified TiO<sub>2</sub> was increased due to formation of nanosheets. XRD and FT-IR results showed that the modified TiO<sub>2</sub> and the composites exhibited the major phase of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. Raman spectroscopy showed the characteristic bands of rGO. The optical properties examined by UV-vis and fluorescence spectroscopy showed that the band gap energy (E<sub>g</sub>) and the electron-hole recombination rate of the composites decreased. CO<sub>2</sub> photoconversion of CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts exhibited the highest photoconversion efficiency of 0.6414 and 0.2708 mmol/g<sub>cat</sub>hr for methanol and ethanol production, respectively. The incorporation of CeO<sub>2</sub> and rGO into the modified TiO<sub>2</sub> led to the increase of active surface area and number of participated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

electrons and decrease of electron-hole recombination rate with prolonged the CO<sub>2</sub> photoconversion.

**Keywords:** Photocatalytic, CO<sub>2</sub> photoconversion, nanocomposites, sonochemistry, titanium dioxide, reduced graphene oxide, cerium oxide



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์จากผู้มีอุปการคุณหลายท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษาของโครงการพิเศษ ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาคอยให้คำปรึกษา แก้ไขปัญหาต่าง ๆ ตลอดจนคอยช่วยให้คำชี้แนะแนวทางหลักการและวิธีการต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างสูง จนทำให้โครงการพิเศษเล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือในวิธีการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ การให้คำปรึกษาในขั้นตอนการเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ตลอดจนการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจนโครงการพิเศษสามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ รศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการให้ใช้เครื่องโซโนเคมีและช่วยให้คำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างสูงต่อโครงการพิเศษเล่มนี้

ขอขอบคุณพี่ ๆ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ที่ดูแลเครื่องมือทุกท่าน พี่ปริญาโทที่จบไปแล้วและที่กำลังศึกษาอยู่ที่คอยให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ คอยให้คำแนะนำ ช่วยสอนการใช้เครื่องมือทุกอย่างเป็นอย่างดี ขอขอบคุณบิดา มารดา และเพื่อน ๆ ที่ได้ให้กำลังใจที่ดีในการทำโครงการพิเศษนี้เสมอมา

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่าโครงการพิเศษเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อท่านผู้อ่านไม่ว่ามากหรือน้อยเพียงใด ผู้จัดทำขอยกความดีความชอบนี้ให้แก่คณาจารย์ทุกท่านที่คอยดูแลช่วยเหลือจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี หากเกิดความผิดพลาดประการใดผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ ที่นี้

ปัญญาดา คงมั่น

ปิยาลักษณ์ ปลอด

เสาวนีย์ ประกอบมิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป .....	ฎ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>4</b>
2.1 กระบวนการกระตุ้นด้วยแสง.....	4
2.1.1 ปฏิกริยาการเปลี่ยนด้วยแสง.....	5
2.1.1.1 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกริยาทางแสงในการย่อยสลาย	
สารอินทรีย์.....	5
2.1.1.2 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกริยาด้วยแสงในการเปลี่ยนแก๊ส	
คาร์บอนไดออกไซด์.....	6
2.2 ตัวเร่งปฏิกริยาทางแสง.....	8
2.2.1 วัสดุสารกึ่งตัวนำ.....	9
2.3 วัสดุตัวเร่งปฏิกริยาทางแสงที่ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแสง.....	10
2.3.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	10
2.3.2 การปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกริยาทางแสงของไทเทเนียมได-	
ออกไซด์.....	14
2.3.2.1 การปรับปรุงพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาค.....	14
2.3.2.2 การเติมสารเติมแต่ง.....	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.2.2.1 ซีเรียมออกไซด์.....	18
2.3.2.2.2 ริดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	22
2.4 วิธีการปรับปรุงวัสดุตัวเร่งทางแสง.....	28
2.4.1 เทคนิคโซโนเคมี.....	28
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>31</b>
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	31
3.2 สารเคมี.....	32
3.3 การสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	33
3.3.1 การปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ให้มีลักษณะเป็นแผ่น ขนาดนาโนเมตร .....	32
3.3.2 การเตรียมวัสดุซีเรียมออกไซด์/ริดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	33
3.3.2.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) .....	34
3.3.2.2 การเตรียมริดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) .....	35
3.3.2.3 การเตรียมวัสดุซีเรียมออกไซด์/ริดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมได- ออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	37
3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น เชื้อเพลิง.....	38
3.4.1 การศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	38
3.4.2 การเตรียมกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอล.....	40
3.5 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/ริดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	41
3.5.1 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	41
3.5.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	42
3.5.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	44
3.5.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5.5 การตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุน โดยใช้สมการของ BET.....	46
3.5.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์.....	49
3.5.7 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของสารประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี....	51
3.5.8 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี..	52
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....</b>	<b>55</b>
4.1 การศึกษาการปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยวิธี โซโนเคมี.....	55
4.1.1 การศึกษาชั้นฐานวิทยา.....	55
4.1.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุล.....	58
4.1.3 การศึกษาพื้นที่ผิวและรูพรุน.....	61
4.1.4 การศึกษาสมบัติทางแสง.....	62
4.2 การเตรียมวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	64
4.2.1 การศึกษาชั้นฐานวิทยา.....	64
4.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบ.....	65
4.2.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุล.....	68
4.2.4 การศึกษาพื้นที่ผิวและรูพรุน.....	71
4.2.5 การศึกษาสมบัติทางแสง.....	72
4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	76
4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอล.....	76
4.3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง....	77
<b>บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>82</b>
5.1 บทสรุป.....	82
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	84
เอกสารอ้างอิง.....	85
ภาคผนวก ก.....	95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ข.....	96
ภาคผนวก ค.....	98
ภาคผนวก ง.....	100
ภาคผนวก จ.....	103
ภาคผนวก ฉ.....	104
ภาคผนวก ช.....	107



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงอัตราส่วน (wt%) และปริมาณ (g, ml) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	38
3.2 อัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล.....	40
4.1 ปริมาณพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของวัสดุ.....	61
4.2 ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นที่ผิว.....	63
4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	66
4.4 ปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	72
4.5 ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์และวัสดุผสม.....	73
4.6 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	79

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	5
2.2 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	7
2.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชัน.....	7
2.4 ทฤษฎีแถบพลังงานของวัสดุ.....	8
2.5 สารกึ่งตัวนำประเภท n-type.....	9
2.6 สารกึ่งตัวนำประเภท p-type.....	10
2.7 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทส.....	11
2.8 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบรูไทล์.....	11
2.9 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบบรูคไคท์.....	12
2.10 ลักษณะผงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 และลักษณะโครงสร้างผลึกที่เชื่อมกันระหว่างวัฏภาคอนาเทสกับวัฏภาครูไทล์.....	13
2.11 แผนภาพกลไกการกระตุ้นด้วยแสงที่เกิดขึ้นจากการผสมกันระหว่างวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	13
2.12 พื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสที่แตกออกเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร..	15
2.13 ปริมาณของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตรแบบท่อขนาดนาโนเมตรและแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	16
2.14 ลักษณะการกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมโลหะหรือโลหะออกไซด์และการทำงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแผ่นแกรฟีน.....	17
2.15 ลักษณะผงและสีของซีเรียมออกไซด์.....	17
2.16 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์.....	18
2.17 ช่วงการดูดกลืนแสงของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	19
2.18 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงและ (b) แสดงค่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน.....	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.19 แผนภาพแสดงการกระตุ้นด้วยแสงแบบขึ้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์กับซีเรียมออกไซด์.....	21
2.20 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอล.....	21
2.21 แสดงลักษณะของแกรไฟีน.....	21
2.22 โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ และแกรไฟีนออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชันซึ่งแสดงจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ลดลง.....	22
2.23 แสดงโครงสร้างแผ่นคาร์บอนในกระบวนการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของแกรไฟต์ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดแก่จากแบบจำลองของ Lorf-Klinowski.....	23
2.24 แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์แกรไฟีนด้วยวิธีโซนิเคชัน (Sonication).....	23
2.25 แสดงประโยชน์ของการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้รีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์.....	25
2.26 แผนภาพการถ่ายโอนประจุและการแยกประจุของวัสดุผสมในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้แสงยูวีในระดับชั้นพลังงาน.....	26
2.27 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นมีเทน.....	26
2.28 ขั้นตอนการระเบิดเย็นของฟองอากาศในกระบวนการโซโนเคมี.....	27
2.29 เทคนิคโซโนเคมี.....	28
3.1 แผนผังการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25).....	32
3.2 แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ).....	33
3.3 แผนผังการเตรียมรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์.....	34
3.4 ภาพแสดงการให้ความร้อนแก่สารแขวนลอยในการเตรียมสารแขวนลอยรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ (rGO).....	35
3.5 แผนผังการเตรียมวัสดุซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	36
3.6 แผนผังการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7 ระบบการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.....	38
3.8 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	40
3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	40
3.10 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	41
3.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	41
3.12 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	42
3.13 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	44
3.14 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ.....	44
3.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์.....	45
3.16 เครื่องตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุน.....	47
3.17 การเกิดฟลูออเรสเซนซ์.....	47
3.18 เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์.....	48
3.19 การแยกสารผสมในคอลัมน์ระหว่างวัฏภาคคงที่ (stationary phase) และวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ของเครื่อง GC.....	48
3.20 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	49
3.21 ลักษณะการถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสง.....	50
3.22 แสดงตำแหน่งการกระเจิงแสงที่มีพลังงานต่างกัน ในเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี.....	51
3.23 ภาพเครื่องรามานสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	51
4.1 a) และ b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีที่กำลังขยายต่างกันและ (c) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	56
4.2 a) และ b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์หลังผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีที่กำลังขยายต่างกันและ (c) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	57
4.3 กลไกการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจากการแตกออกของพันธะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมี .....	59
4.5 อินฟราเรดสเปกตร้าของ (a) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (b) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	60
4.6 รามานสเปกตร้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว .....	61
4.7 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตร้าของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมี .....	62
4.8 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีของ Tuac's .....	63
4.9 แสดงฟลูออเรสเซนส์สเปกตร้าของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	64
4.10 ภาพถ่าย TEM a) และ b) อนุภาค $CeO_2/rGO/TiO_2$ และ c) และ d) $CeO_2/rGO/modified TiO_2$ ที่กำลังขยายต่างกัน .....	65
4.11 EDS สเปกตรัมของ $CeO_2/rGO/modified TiO_2$ .....	66
4.12 a) ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผสม $CeO_2/rGO/modified TiO_2$ และภาพการกระจายของธาตุองค์ประกอบ b) ธาตุไทเทเนียม (Ti) c) ออกซิเจน (O) d) ซีเรียม (Ce) และ e) คาร์บอน (C).....	67
4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสม a) $rGO/TiO_2$ b) $CeO_2/rGO/TiO_2$ c) $rGO/modified TiO_2$ และ d) $CeO_2/rGO/modified TiO_2$ .....	69
4.14 อินฟราเรดสเปกตร้าของวัสดุผสม .....	70
4.15 รามานสเปกตร้าของวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง .....	71
4.16 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตร้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุผสม	73
4.17 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุผสมด้วยวิธีของ Tuac's .....	74
4.18 ฟลูออเรสเซนส์สเปกตร้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและวัสดุผสม.....	75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 แผนภาพการกระตุ้นของอิเล็กตรอนในวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบชั้นบันได.....	76
4.20 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วย เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารละลายเมทานอล .....	76
4.21 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วย เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารละลายเอทานอล.....	77
4.22 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อ ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ .....	78
4.23 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ .....	78
4.24 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทาง แสง.....	79

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuel) ถือเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตพลังงานปริมาณร้อยละ 80 ที่ใช้กันในโลก เมื่อเชื้อเพลิงฟอสซิลเกิดการเผาไหม้จะปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO<sub>2</sub>) เข้าสู่ชั้นบรรยากาศ ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของปัญหาภาวะโลกร้อน (green house effect) จากการสำรวจพบว่าในแต่ละปีมีอัตราการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่บรรยากาศในปริมาณที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยองค์การอุตุนิยมวิทยาโลกได้เปิดเผยว่าในปี 2015 นับเป็นครั้งแรกในประวัติศาสตร์ที่อัตราการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงเกินค่ามาตรฐานที่ 400 (ppm) และอัตราการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ชั้นบรรยากาศมีแนวโน้มที่จะเพิ่มสูงขึ้น เรื่อย ๆ ในทุก ๆ ปี [1] ดังนั้นโครงการพิเศษนี้จึงได้พยายามคิดค้นหาวัสดุที่จะเป็นทางเลือกที่ช่วยในการจัดการกับปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีมากในบรรยากาศ โดยการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นเชื้อเพลิง เช่น เมทานอล (methanol, CH<sub>3</sub>OH) เอทานอล (ethanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) ฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde, HCHO) และมีเทน (methane, CH<sub>4</sub>) โดยอาศัยปฏิกิริยาการเร่งทางแสง (photocatalytic conversion) [2]

ในโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาและพัฒนาวัสดุที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยเลือกใช้วัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>) ซึ่งเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ที่มีเสถียรภาพทางเคมีสูง ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ราคาถูก และมีสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสูง [3] จึงได้ถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์และใช้ในการบำบัดมลพิษในน้ำและอากาศ รวมถึงการกำจัดและต้านเชื้อจุลินทรีย์ โครงการพิเศษนี้จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มาปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยวิธีโซโนเคมี (sonochemistry) ที่สภาวะเบส เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาทางแสงที่มากขึ้น โดยได้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้าชนิด P25 ที่มีวัฏภาคผสมระหว่างอนาเทส (anatase) และรูไทล์ (rutile) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 3:1 ของวัฏภาคอนาเทสต่อรูไทล์ ซึ่งมีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดี เนื่องจากวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy, E<sub>g</sub>) ที่แตกต่างกัน โดยวัฏภาคอนาเทสมีค่าเป็น 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) และวัฏภาครูไทล์มีค่าเป็น 3.0 eV ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

hole recombination) ที่ลดลง ส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดีขึ้น [4] อย่างไรก็ตามเพื่อปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จึงได้ทำการเติมธาตุโลหะออกไซด์ คือ ซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide,  $\text{CeO}_2$ ) ที่มีแถบช่องว่างพลังงานเป็น 2.26 eV ซึ่งมีค่าต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อช่วยลดอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล พร้อมทั้งเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide, rGO) ที่มีสภาพความคล่องในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนถึง  $200,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง [5] ทำให้สามารถส่งต่ออิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้มากขึ้น อีกทั้งการเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ยังสามารถดูดซับแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นกว้าง ในช่วงตั้งแต่อัลตราไวโอเล็ต ช่วงที่ตามองเห็นจนถึงอินฟราเรดได้ ทำให้สามารถช่วยลดพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงได้อีกด้วย ดังนั้นในโครงการพิเศษนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) โดยการปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้วิธีโซโนเคมี และการทำให้เป็นวัสดุผสมโดยการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ทำให้ได้เป็นวัสดุผสมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (rGO/ $\text{TiO}_2$ ) และซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ ) เพื่อใช้ในปฏิกิริยาเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาการปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$  P25) โดยวิธีโซโนเคมี
- 2) ศึกษาผลของการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว ที่มีผลต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1) ศึกษาการปรับปรุงพื้นที่ผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมี
- 2) ศึกษาการเตรียมวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักร้อยละ 1 ของซีเรียมออกไซด์และร้อยละ 0.75 ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์
- 3) ศึกษาการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติต่าง ๆ ด้วยเทคนิคดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM)

3.2 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และเครื่องรามานสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer)

3.3 ตรวจสอบสมบัติทางแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-vis spectrophotometer) และเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer)

3.4 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR)

3.5 ตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยการดูดซับและคายซับของไนโตรเจน (surface area and porosity analyzer) โดยวิธีของ Brunauer Emmett Teller (BET)

3.6 ตรวจสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1) สามารถปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ได้โดยใช้วิธีโซโนเคมี
- 2) สามารถเตรียมวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว
- 3) สามารถนำวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ประเภทเชื้อเพลิงได้ และสามารถต่อยอดใช้ในการผลิตระดับภาคอุตสาหกรรมได้ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

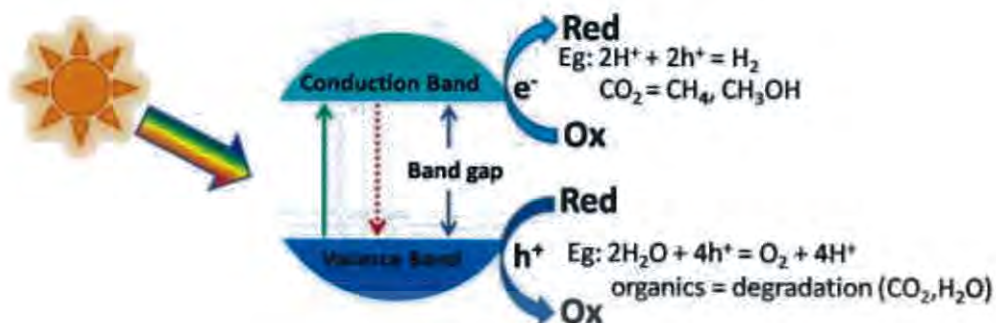
เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีพื้นฐาน วิธีในการสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ ) ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง (photoconversion) และได้รวบรวมเอกสารทางวิชาการ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 2.1 กระบวนการกระตุ้นด้วยแสง (photoexcitation)

เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อวัสดุได้รับแสงและมีพลังงานมากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานภายในที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้นสถานะพื้นหรือแถบวาเลนซ์ (ground state หรือ valence band, VB) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้นที่เรียกว่าชั้นสถานะถูกกระตุ้นหรือแถบตัวนำ (excited state หรือ conduction band, CB) ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปสู่ชั้นแถบตัวนำ ทำให้เกิดที่ว่างในแถบวาเลนซ์ที่เรียกว่า หลุมประจุบวกหรือโฮล (positive hole,  $h^+$ ) ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำจะเรียกว่า อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (negative electron,  $e^-$ ) จากนั้นที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalyst) จะสามารถเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำจะสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน (photoreduction) กับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide radical,  $\cdot\text{O}_2^-$ ) ซึ่งซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ส่วนโฮลซึ่งมีประจุบวกที่แถบวาเลนซ์นั้นสามารถทำปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photooxidation) กับน้ำและสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) ทำให้เกิดการสลายตัวหรือเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์อื่นของสารประกอบอินทรีย์ได้ โดยปัจจัยที่ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงคือการที่อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นลดพลังงานลง เพื่อให้มีความเสถียรมากขึ้น โดยการคายพลังงาน (emission) ออกมาเพื่อลดระดับพลังงานกลับมาสู่ที่ว่างหรือโฮลในแถบวาเลนซ์อีกครั้ง จากการตกกลับมายังสถานะพื้นของอิเล็กตรอนทำให้เกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) ที่แถบวาเลนซ์ทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำและโฮลในแถบวาเลนซ์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงลดลง ส่งผลให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันและปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงลดลงตามไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ [6]

### 2.1.1 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสง (Photoconversion)

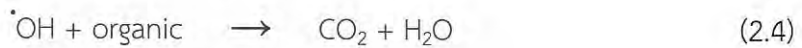
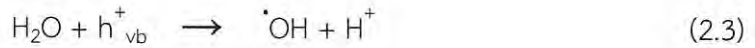
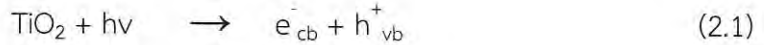
ปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงเป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนสารโดยใช้แสงซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันและปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยในปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงนิยมใช้วัสดุโลหะตัวนำ (transition metal) หรือวัสดุกึ่งตัวนำ (semiconductor) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงนั้นวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะทำหน้าที่รับพลังงานแสงเพื่อใช้ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสถานะพื้นหรือแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) ไปสู่สถานะตัวนำหรือแถบการนำ (conduction band, CB) ซึ่งค่าพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นจะขึ้นกับค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบตัวนำ ( $E_g$ ) ของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

#### 2.1.1.1 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์

โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดหรือสลายสารพิษต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อมโดยการนำสารกึ่งตัวนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลักการของการกระบวนการนี้แสดงในสมการที่ 2.1–2.4 [7] เมื่อมีการให้พลังงานที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานของช่องว่างแถบพลังงาน (band gap energy,  $E_g$ ) ของสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนจะมีพลังงานเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้นหรืออิเล็กตรอนในแถบตัวนำ (excited electron,  $e_{cb}^-$ ) ทำให้ในแถบวาเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น (hole,  $h_{vb}^+$ ) จากนั้นเมื่อหลุมประจุบวกสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล ( $\cdot OH$ ) เป็นตัวกลางและมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากและเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ที่ดีสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ที่มาดูดซับที่ผิว ทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัวได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

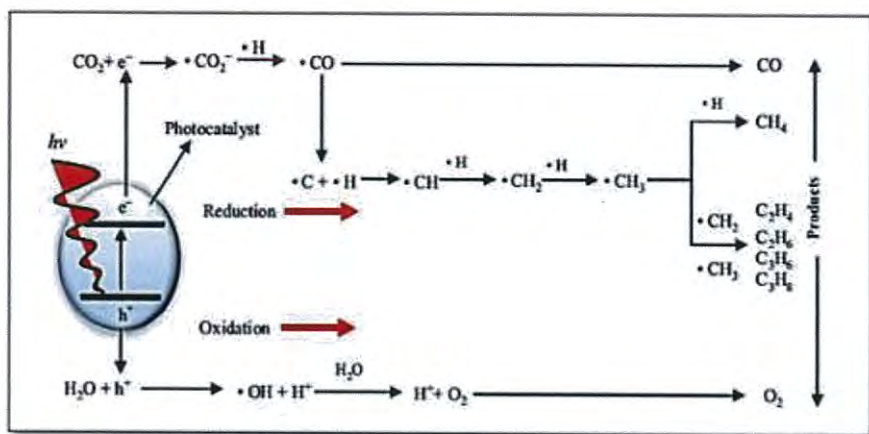
และอิเล็กตรอนในแถบตัวนำสัมผัสกับแก๊สออกซิเจนสามารถเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน ( $\text{O}_2^-$ ) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้โดยตรง ทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัวและจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม



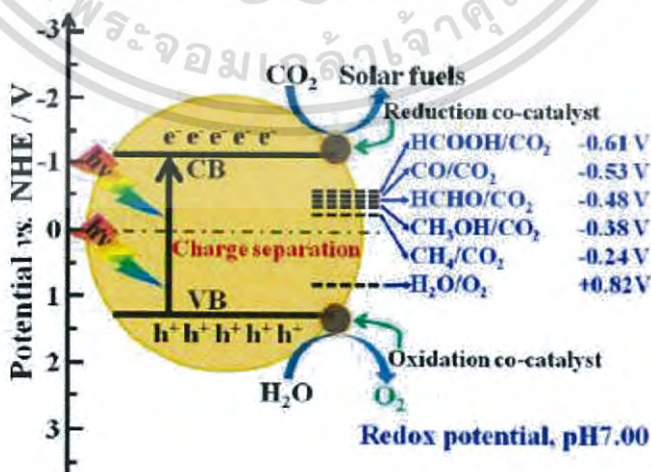
### 2.1.1.2 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

กระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชัน (photoconversion process) ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [8] โดยใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การให้พลังงานทางแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และสมการที่ (2.5) - (2.14) โดยกระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นนั้นต้องอาศัยปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันและปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานจากการฉายแสง อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำและจะเกิดเป็นโฮล ( $h^+_{vb}$ ) ที่แถบวาเลนซ์ โดยพลังงานแสง ( $h\nu$ ) ที่ให้ไปนั้นต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ จากนั้นโฮลที่มีอยู่แถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน โดยโฮลที่มีประจุเป็นบวกจะรับอิเล็กตรอนจากน้ำ ทำให้พันธะไฮโดรเจนของน้ำจะถูกทำลายโมเลกุลของน้ำแตกตัวเป็นโปรตรอน ( $\text{H}^+$ ) และไฮดรอกไซด์เรดิคัล ( $\cdot\text{OH}$ ) ดังสมการที่ (2.5) ส่วนอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชันกับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เรดิคัล (carbon-dioxide radical,  $\cdot\text{CO}_2$ ) ดังสมการที่ (2.6) ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์เรดิคัลจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมื่อรวมตัวกับโปรตรอนเรดิคัล ( $\text{H}^+$ ) ที่ได้จากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น กรดฟอร์มิก ( $\text{CHCOOH}$ ) และคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO}$ ) ดังสมการที่ (2.7) และ (2.8) ตามลำดับ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นยังสามารถรวมตัวกันเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์ ( $\text{HCHO}$ ) แก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) เมทานอล ( $\text{CH}_3$ ) และเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ดังสมการที่ (2.9), (2.10), (2.11) และ (2.12) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้ คือจำนวนโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จำนวนโมลโปรตรอน จำนวนโมลของอิเล็กตรอน และค่าศักย์ไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [8]



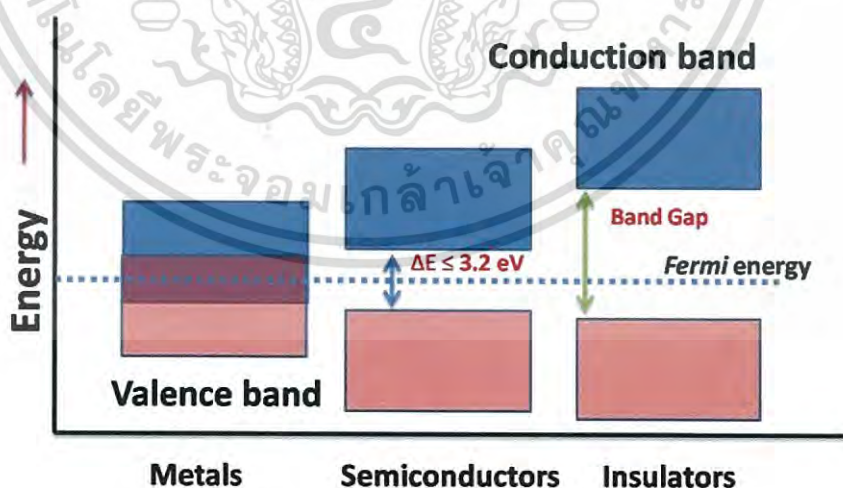
รูปที่ 2.3 ผลลัพธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชัน [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst)

การเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เป็นกระบวนการที่อนุภาคของสารมีส่วนร่วมในการทำให้เกิดอัตราการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยที่ตัวเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดกระบวนการ และเรียกรวมที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีโดยการลดพลังงานกระตุ้นว่า สารเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalyst) [10] ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น การบำบัดน้ำเสีย การย่อยสลายสารอินทรีย์ วัสดุกึ่งตัวนำ และใช้เป็นวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่นิยมใช้ส่วนใหญ่มักจะเป็นกลุ่มสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เนื่องจากสารกึ่งตัวนำจะมีแถบช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) ที่สูง เมื่อได้รับพลังงานแสงที่มีค่าพลังงานเพียงพอในการกระตุ้นอิเล็กตรอน (electron,  $e^-$ ) จะทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบตัวนำ ซึ่งจะนำไปใช้ในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ แต่ถ้าเป็นกลุ่มโลหะตัวนำ (transition metal) เช่น ทองแดง แถบวาเลนซ์และแถบตัวนำจะอยู่ติดกัน ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงไปยังแถบตัวนำมีโอกาสตกกลับมาที่แถบวาเลนซ์ได้อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยานั้นลดลง ดังนั้นกลุ่มโลหะตัวนำจึงไม่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ซึ่งการเลือกใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะต้องคำนึงถึงความสามารถของการเกิดการกระตุ้นด้วยแสงเป็นหลัก ซึ่งจะพิจารณาจากพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) โดยอธิบายจากทฤษฎีแถบพลังงานของวัสดุ (energy band theory) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



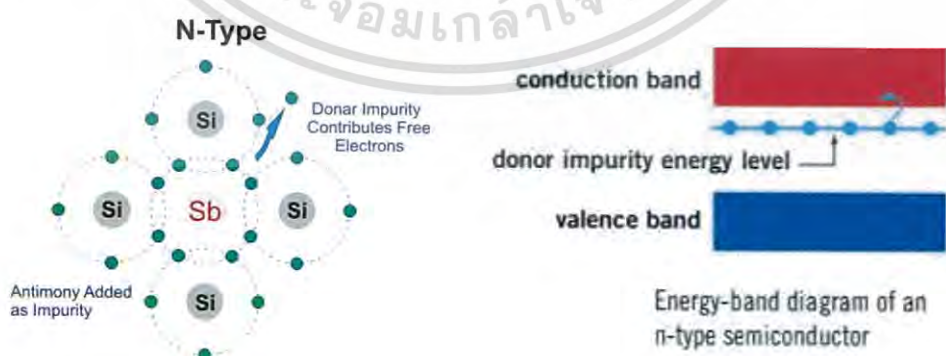
รูปที่ 2.4 ทฤษฎีแถบพลังงานของวัสดุ [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.1 วัสดุสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor materials)

วัสดุสารกึ่งตัวนำคือ วัสดุที่มีสมบัติของการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิเข้าใกล้ศูนย์เคลวิน สารกึ่งตัวนำจะไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ เนื่องจากเนื้อวัสดุกึ่งตัวนำจะเป็นผลึกโควาเลนต์ อิเล็กตรอนทั้งหมดที่อยู่ในเนื้อวัสดุจะถูกตรึงอยู่ในพันธะโควาเลนต์ ซึ่งเป็นพันธะที่ทำให้อะตอมสามารถยึดเหนี่ยวอยู่ด้วยกันได้ ทำให้ไม่มีอิเล็กตรอนอิสระอยู่ในผลึก เมื่อไม่มีอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเคลื่อนที่ได้จึงทำให้สารกึ่งตัวนำไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ แต่ในอุณหภูมิที่สูงกว่าปกติ อิเล็กตรอนบางส่วนจะได้รับพลังงานจากความร้อนเพียงพอที่จะทำให้หลุดออกจากพันธะกลายเป็นอิเล็กตรอนที่อิสระและสามารถเคลื่อนที่ได้ สารกึ่งตัวนำจึงสามารถนำไฟฟ้าได้ [12] เนื่องจากคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระอยู่น้อยจึงมีคุณสมบัติที่ไม่เหมาะแก่การใช้งาน ดังนั้นจึงต้องมีการปรุงแต่งโดยการเติม (doping) อะตอมของธาตุอื่นลงไปเนื้อสารหรือเอาอะตอมของธาตุบางชนิดมาทำปฏิกิริยากันให้ได้สารประกอบที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการ จึงสามารถแบ่งประเภทสารกึ่งตัวนำได้เป็น 2 ประเภทคือ สารกึ่งตัวนำชนิดพี และสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

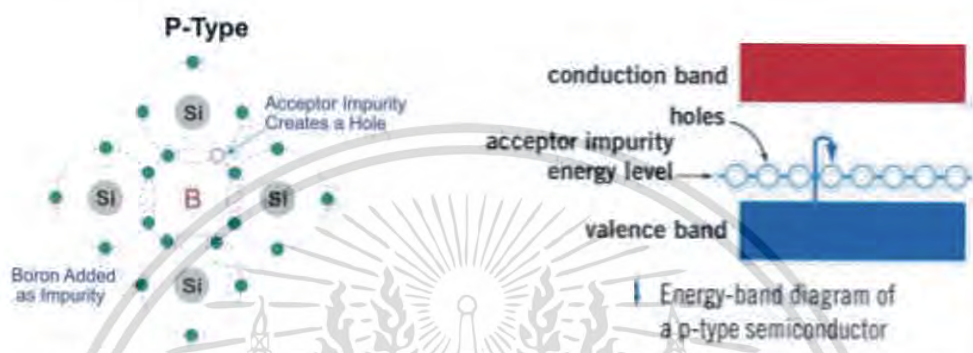
สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) คือการเติมสารที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่าลงไปเนื้อวัสดุตัวกึ่งตัวนำ เช่น เติมนแอนติโมนี (Sb) ที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 5 ลงไปในซิลิกอน (Si) ที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 4 ซึ่งจะมีอิเล็กตรอนเหลือที่ไม่ได้สร้างพันธะ กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระทำหน้าที่ในการนำไฟฟ้า ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกินมาจะทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ในวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เรียกว่าแถบผู้ให้ (donor level) ที่อยู่ใกล้กับแถบตัวนำ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ทำให้การกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบผู้ให้ไปสู่แถบตัวนำใช้พลังงานที่น้อยลง ส่งผลให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของวัสดุกึ่งตัวนำเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.5 สารกึ่งตัวนำประเภท n-type [13,14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) คือการเติมสารที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่าลงไปในตัวสารกึ่งตัวนำ เช่น เติมโบรอน (B) ที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 3 ลงไปใน ซิลิกอน (Si) ที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 4 ซึ่งจะขาดอิเล็กตรอนไปหนึ่งตัวทำให้เกิดเป็นโฮล (hole,  $h^+$ ) เกิดขึ้น ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นนั้นจะทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ในตัวสารกึ่งตัวนำที่เรียกว่าแถบผู้รับ (acceptor level) ที่อยู่ใกล้กับแถบวาเลนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ทำให้การกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์เพื่อเข้าสู่สภาวะตัวนำทำได้โดยใช้พลังงานที่น้อยลง



รูปที่ 2.6 สารกึ่งตัวนำประเภท p-type [13,14]

## 2.3 วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแสง

วัสดุสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมสูงสุดสำหรับการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงในปัจจุบัน คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide,  $TiO_2$ ) เนื่องจากสามารถดูดซับแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ได้ดี มีความเสถียรทางแสงและทางเคมี ไม่มีความเป็นพิษและมีราคาค่อนข้างถูกเมื่อเทียบกับวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดอื่น และสามารถเตรียมในรูปผลึกขนาดเล็กได้ง่าย [15]

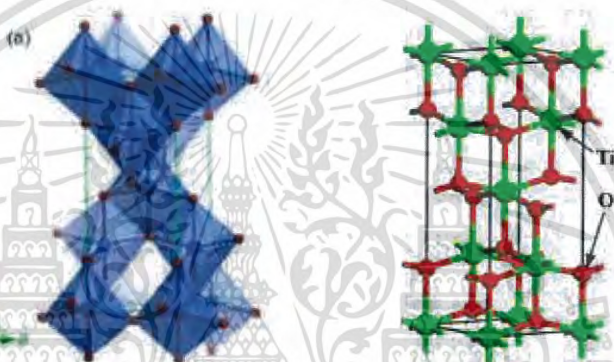
### 2.3.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, $TiO_2$ )

ไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมตัวกันของโลหะไทเทเนียม (Ti) 1 อะตอม กับออกซิเจน (O) 2 อะตอม มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาว มีจุดเดือด 2,500 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลว 1,850 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบขึ้นจากหน่วยพื้นฐานรูปทรงแปดหน้า (octahedral) โดยมีอะตอมไทเทเนียมไอออน ( $Ti^{4+}$ ) 1 อะตอม เป็นอะตอมกลาง ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) 6 อะตอม การบิดเบี้ยวเนื่องจากการจัดเรียงรูปทรงแปดหน้าบริเวณขอบมุมและหน้าที่ต่างกันจะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

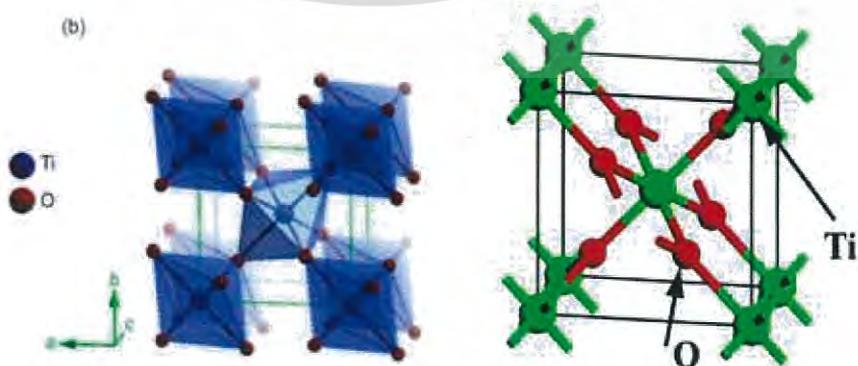
มีรูปแบบโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน ในธรรมชาติโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์จะอยู่ 3 รูป คือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูคไคท์ (brookite) [16] การที่ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันจะส่งผลให้มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ที่แตกต่างกัน ส่งผลให้การนำไปใช้งานแตกต่างกัน

วิถุภาคแบบอนาเทส (anatase) เป็นโครงสร้างผลึกแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) การเชื่อมต่อกันของโครงสร้างจะมีการเชื่อมต่อบริเวณขอบและมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่เป็นตำแหน่งของออกซิเจนเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วิถุภาคแบบอนาเทสมีเสถียรภาพทางความร้อนปานกลาง เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 915 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นแบบรูไทล์ มีค่า  $E_g$  3.2 eV [17]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วิถุภาคแบบอนาเทส [18]

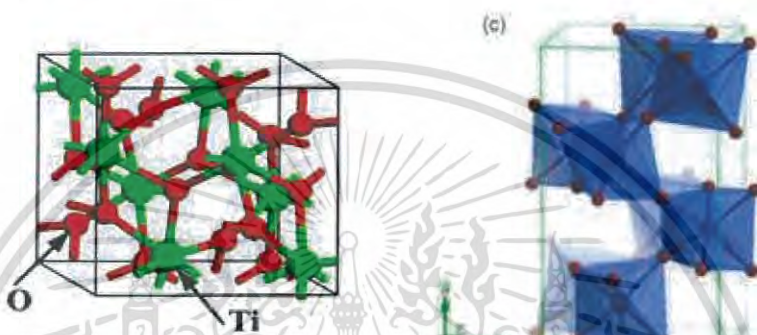
วิถุภาคแบบรูไทล์ (rutile) เป็นโครงสร้างผลึกแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) เหมือนกับวิถุภาคอนาเทสแต่แตกต่างกันตรงการเชื่อม โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์จะใช้ออกซิเจนบริเวณมุมของหน่วยเซลล์ในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงกันข้ามกับทรงแปดหน้าจะเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 เป็นโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สามารถพบได้มากที่สุด ในธรรมชาติ เนื่องจากเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดัน และมีค่า  $E_g$  3.0 eV [17]



รูปที่ 2.8 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์วิถุภาคแบบรูไทล์ [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิภาคแบบบรูคไคท์ (brookite) เป็นโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกันที่บริเวณมุมของโครงสร้างแบบทรงแปดหน้าที่ยึดเบี้ยว (distorted) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 [20] เป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบได้น้อยที่สุดตามธรรมชาติ เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ หากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 750 องศาเซลเซียส โครงสร้างจะเปลี่ยนไปเป็นวิภาคแบบรูไทล์ ซึ่งถือว่าเป็นช่วงที่แคบมากจึงเป็นเหตุผลที่ทำให้วิภาคบรูคไคท์ไม่เสถียร จึงไม่เป็นที่นิยมในการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง วิภาคแบบบรูคไคท์มีค่า  $E_g$  3.14 eV [17]



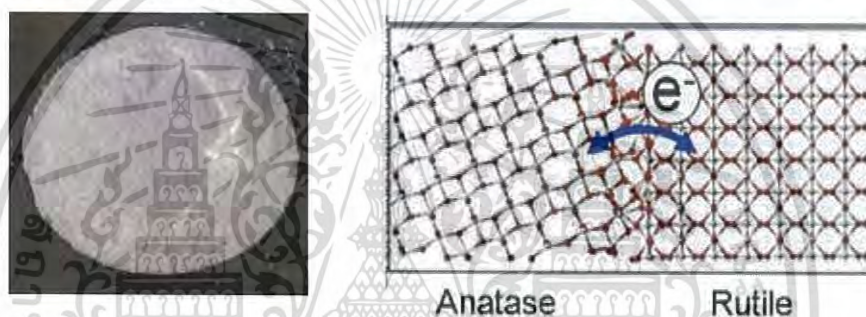
รูปที่ 2.9 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคแบบบรูคไคท์ [21]

การนำวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จะนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภาคอนาเทส เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง ทำให้มีอัตราการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลในอัตราที่ต่ำกว่า ทำให้มีประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมากกว่า นอกจากนี้โครงสร้างผลึกแบบอนาเทส สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ที่พื้นผิวมีไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ ) มากกว่า ซึ่งจะสามารถผลิตไฮดรอกซิลไอออนแรดิคัล (hydroxyl radical,  $\cdot\text{OH}$ ) ได้มาก ซึ่งไฮดรอกซิลไอออนแรดิคัลเป็นตัวที่จะทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดได้ดี อีกทั้งโครงสร้างแบบอนาเทสมีแถบช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) 3.2 eV ส่วนรูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.0 eV โดยโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 นาโนเมตร ในขณะที่โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 นาโนเมตร ส่งผลกระทบโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและโครงสร้างแบบอนาเทสยังมีความสามารถในการดึงดูดติดผิวที่สูงกว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ส่วนวิภาคบรูคไคท์นั้นไม่เสถียรและทำการสังเคราะห์ได้ยากจึงไม่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง [15]

จากการศึกษาพบว่าการผสมไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคอนาเทสกับวิภาครูไทล์ใน

อัตราส่วนเล็กน้อยจะส่งผลให้ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด เพราะในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างกระบวนการกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบตัวนำของรูไทล์จะถูกส่งผ่านไปยังแถบตัวนำของวิภาคอนาเทส เนื่องจากแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำของวิภาคอนาเทสกับวิภาครูไทล์มีการซ้อนเหลื่อมกันอยู่ในลักษณะที่เป็นชั้นบันได ซึ่งจะเป็นการลดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนกับโฮลจากการสร้างประจุโดยพลังงานจากแสง เนื่องจากแถบการนำไฟฟ้าของวิภาคอนาเทสอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานสูงกว่าแถบการนำไฟฟ้าของวิภาครูไทล์ประมาณ 0.20 eV ส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยในโครงการงานพิเศษนี้ได้เลือกใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า P25 ซึ่งมีองค์ประกอบคือ วิภาคอนาเทสต่อวิภาครูไทล์เป็นร้อยละ 80:20 ลักษณะทางกายภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า P25 และลักษณะโครงสร้างผลึกที่เชื่อมต่อกันระหว่างวิภาคอนาเทสกับวิภาครูไทล์ดังแสดงในรูปที่ 2.10

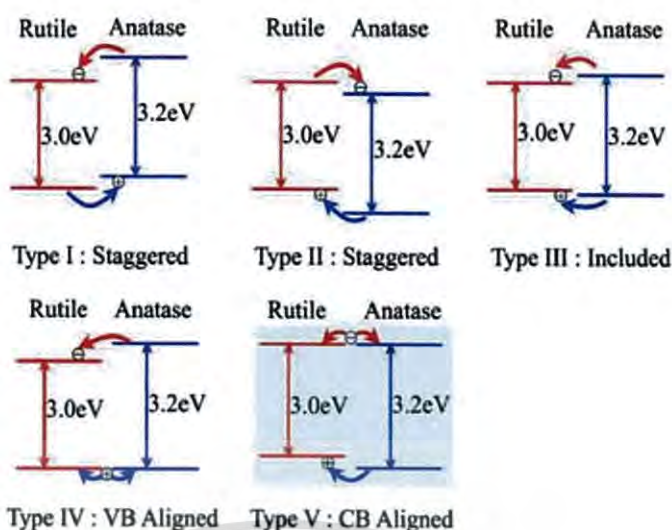


รูปที่ 2.10 ลักษณะผงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 และลักษณะโครงสร้างผลึกที่เชื่อมกันระหว่างวิภาคอนาเทสกับวิภาครูไทล์ [22]

ความเป็นไปได้ของการซ้อนเหลื่อมกันของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำของวิภาคอนาเทสและวิภาครูไทล์ และกลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ที่มีอยู่ 5 แบบ คือ

1. การซ้อนเหลื่อมกันของแถบตัวนำและแถบวาเลนซ์โดยที่แถบวาเลนซ์และแถบตัวนำของวิภาคอนาเทสอยู่สูงกว่าแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำวิภาครูไทล์
2. การซ้อนเหลื่อมกันของแถบตัวนำและแถบวาเลนซ์โดยที่แถบวาเลนซ์และแถบตัวนำของวิภาครูไทล์อยู่สูงกว่าแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำของวิภาคอนาเทส
3. การซ้อนเหลื่อมกันโดยที่แถบตัวนำและแถบวาเลนซ์ของวิภาคอนาเทสอยู่ค่อมแถบตัวนำและแถบวาเลนซ์ของวิภาครูไทล์
4. การซ้อนเหลื่อมกันโดยที่แถบวาเลนซ์ของวิภาคอนาเทสและรูไทล์อยู่ในระดับเดียวกัน
5. การซ้อนเหลื่อมกันโดยที่แถบตัวนำของวิภาคอนาเทสและรูไทล์อยู่ในระดับเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แผนภาพกลไกการกระตุ้นด้วยแสงที่เกิดขึ้นจากการผสมกันระหว่างวัสดุภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [23]

### 2.3.2 การปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์

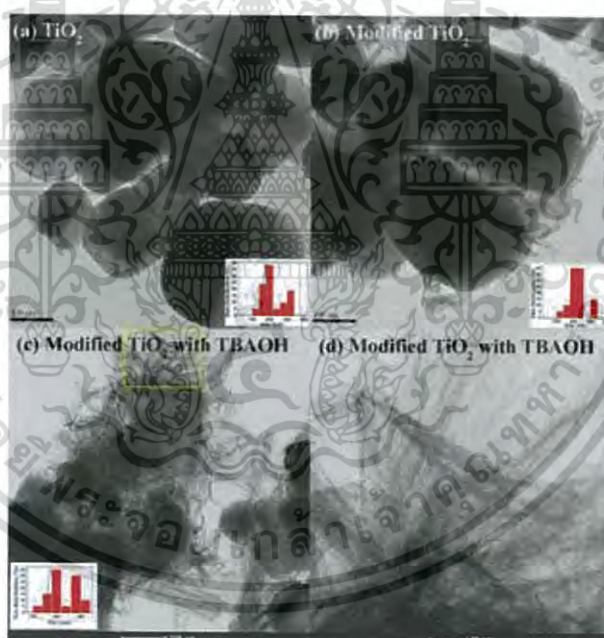
การปรับปรุงโครงสร้างทางจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาและปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยลักษณะสัญญาณที่แตกต่างกันของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลทำให้สมบัติในการใช้งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงแตกต่างกันไปด้วย

#### 2.3.2.1 การปรับปรุงพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาค

จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างจุลภาคที่มีลักษณะแบบ 2 มิติ เช่น โครงสร้างแบบแผ่นในแต่ระยะนาบของไทเทเนียมไดออกไซด์จะแสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบอนาเทสจะมีระนาบที่เสถียรที่สุดคือ  $\{101\}$  และระนาบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดคือ  $\{001\}$  เนื่องจากการเกิดระนาบ  $\{001\}$  ของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นจะทำให้อะตอมของไทเทเนียมแคทไอออน ( $\text{Ti}^{4+}$ ) และอะตอมของออกซิเจนแอนไอออน ( $\text{O}^{2-}$ ) อยู่บริเวณพื้นผิวระนาบเดียวกันทั้งหมดทำให้สารประกอบอินทรีย์สามารถเข้ามาดูดซับที่บริเวณพื้นผิวได้อย่างทั่วถึง [24] วิธีการสังเคราะห์วัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกันนั้น จะทำให้ได้ลักษณะสัญญาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ต่างกัน จากการศึกษพบว่าการใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร ( $\text{TiO}_2$  nanosheet) แสดงผลที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากการมีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่าลักษณะสัญญาณแบบอื่น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเกิดการกระตุ้นด้วยแสงทำให้อะตอมทั้งสองชนิด คือ ไทเทเนียมได-

ออกไซด์แคโทไอออน ( $Ti^{4+}$ ) และออกซิเจนแอนไอออน ( $O^{2-}$ ) ที่กล่าวมาแล้วสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอื่นที่บริเวณพื้นผิวได้โดยตรง

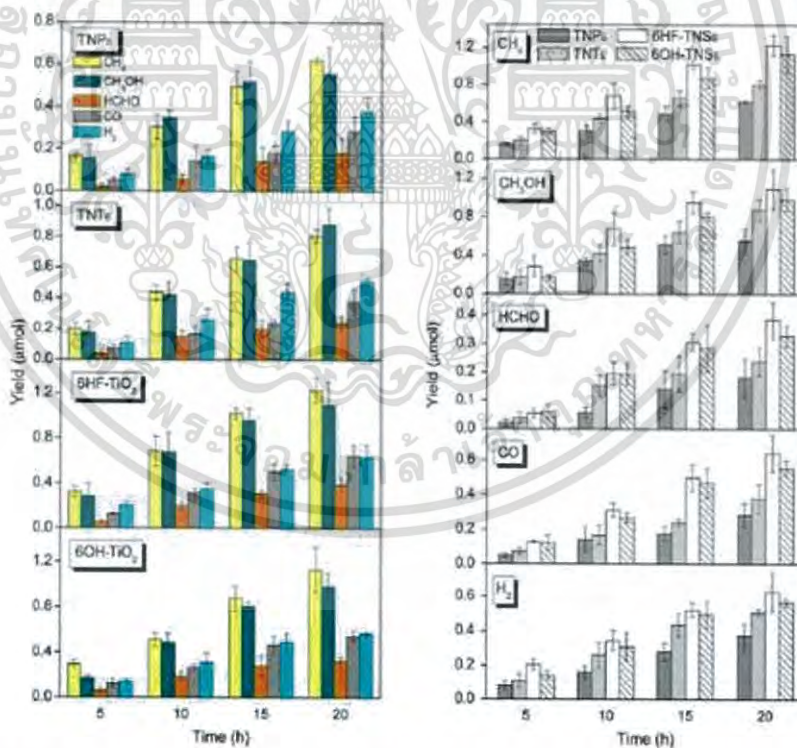
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงดังเช่นงานวิจัยของ Eakkasit Thasirisap และคณะ [25] ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) วัสดุภาคแบบอนาเทส ให้มีพื้นผิวเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.12 เพื่อพัฒนาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยวิธีการโซโนเคมีในสภาวะเบสร่วมด้วยการใส่สารลดแรงตึงผิวเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetrabutylammonium hydroxide, TBAOH) และใช้คลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง (20 kHz, 150  $W/cm^2$ ) ส่งผลให้พื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แตกออกเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรและไม่เกิดการรวมตัวของแผ่น ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นเป็น  $93.65 \text{ m}^2/g$  ส่งผลให้พลังงานแถบช่องว่าง ( $E_g$ ) และการตกกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.12 พื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคอนาเทสที่แตกออกเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร [25]

Zhiqiao He และคณะ [26] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง โดยในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุตัวเร่งไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตร (titanium dioxide nanosheet, TNS) ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบอนาเทส คือ สารละลายเตตระบิวทิลไททาเนต (tetrabutyl titanate, เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Ti(Oc<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> ทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวกลางภายใต้สารละลายที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบผลของการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลระหว่างการใช้สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ จากนั้นจึงได้นำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่มีระนาบเป็น {001} ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลางเป็นสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก (6HF-TNSs) และสารละลายตัวกลางเป็นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (6OH-TNSs) ไปทดสอบการผลิตเชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะพื้นฐานอื่น คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตร (TNPs) และไทเทเนียมออกไซด์แบบท่อขนาดนาโนเมตร (TNTs) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรทั้งสองชนิดสามารถผลิตเชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์รูปแบบอนุภาคขนาดนาโนเมตร โดยอัตราการผลิตเชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 2.13



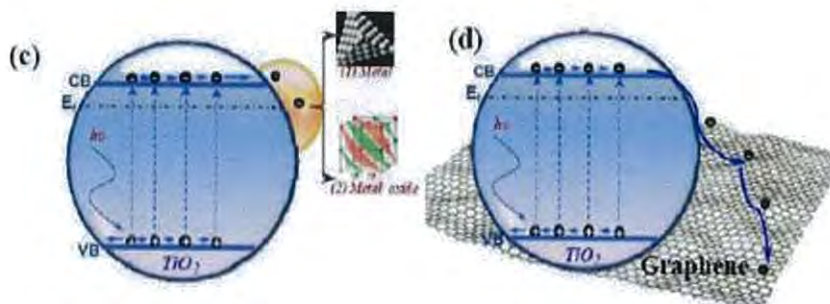
รูปที่ 2.13 ปริมาณของเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตร แบบท่อขนาดนาโนเมตรและแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การที่พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรสามารถผลิตเชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสงได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะสัณฐานอื่น เป็นผลเนื่องมาจากไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแผ่นขนาดนาโนเมตรมีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาได้มาก

### 2.3.2.2 การเติมสารเติมแต่ง

การปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง นอกเหนือจากการใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวให้มีลักษณะแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรนั้น ยังสามารถทำการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเติมสารเติมแต่งด้วยการผสมโลหะออกไซด์ชนิดอื่นลงบนวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อมุ่งหวังในการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น การลดการใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางแสง ลดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล และทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดี ถึงแม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง แต่มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าพลังงานระหว่างชั้นพลังงาน ( $E_g$ ) ที่มากจึงจำเป็นต้องใช้แสงที่มีค่าพลังงานสูงในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ให้เกิดการเคลื่อนที่ไปสู่แถบตัวนำ ดังนั้นโครงงานพิเศษนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยเติมซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) เพื่อเพิ่มอิเล็กตรอนทำให้มีอิเล็กตรอนปริมาณมากจากโลหะหรือโลหะออกไซด์ที่มีระดับชั้นพลังงานใกล้เคียงกับแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้อิเล็กตรอนจากโลหะสามารถส่งต่อมายังแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้ต่อไป และสามารถลดพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนลงด้วย อีกทั้งยังเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งพบว่าเมื่ออิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดกระบวนการกระตุ้นด้วยแสงไปสู่แถบตัวนำจะสามารถส่งต่อไปยังโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยการส่งต่อของอิเล็กตรอนไปสู่โครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์นั้นสามารถลดอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ลักษณะการกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมโลหะหรือโลหะออกไซด์และการใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแผ่นแกรฟีน [27]

### 2.3.2.2.1 ซีเรียมออกไซด์ (Cerium oxide, $\text{CeO}_2$ )

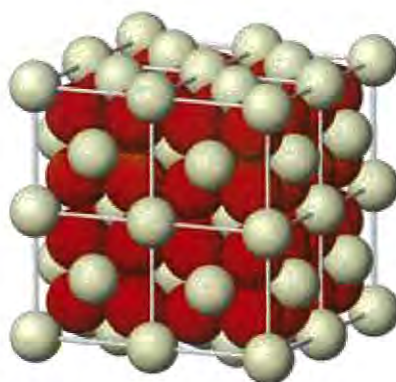
ซีเรียมออกไซด์ สูตรโมเลกุลคือ  $\text{CeO}_2$  มีน้ำหนักโมเลกุล 172.11 กรัมต่อโมล ความหนาแน่น 7.65 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว  $2400\text{ }^\circ\text{C}$  และจุดเดือด  $3500\text{ }^\circ\text{C}$  ลักษณะทั่วไปของซีเรียมออกไซด์จะเป็นผงสีเหลืองซีด เป็นสารที่ไม่ละลายน้ำ และไม่ลุกติดไฟ (non-flammable) [28] ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ลักษณะผงและสีของซีเรียมออกไซด์ [29]

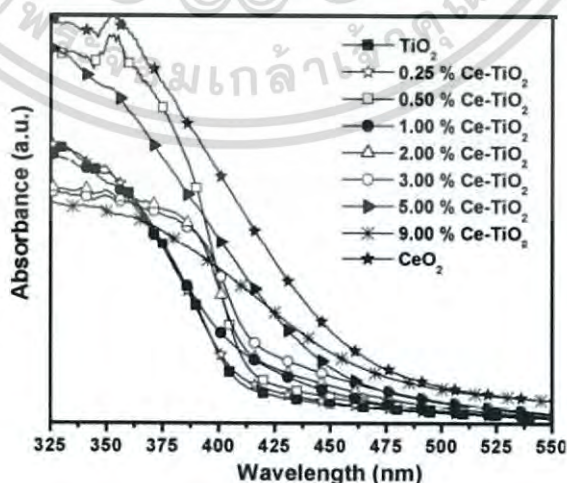
ซีเรียมออกไซด์เป็นวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำและมีสมบัติที่ทนความร้อนสูง [30] เนื่องจากซีเรียมออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ (fluorite,  $\text{AO}_2$  เมื่อ A คือ ซีเรียม และ O คือ ออกซิเจน) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 จากลักษณะโครงสร้างทำให้พบอะตอมของออกซิเจนในทุกระนาบของผลึก โดยออกซิเจนในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์สามารถถ่ายเทไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย (high oxygen ion conductivity) เนื่องจากซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์จาก  $\text{Ce}^{4+}$  ให้มีเลขออกซิเดชัน  $\text{Ce}^{+3}$  จึงทำให้ซีเรียมออกไซด์มีจำนวนอิเล็กตรอนลดลง เมื่ออะตอมของออกซิเจนหลุดออกไปทำให้เกิดเป็นช่องว่างในระนาบผลึกหมุนเวียนในตำแหน่งต่าง ๆ ได้ จากสมบัติเฉพาะดังกล่าวทำให้ซีเรียมออกไซด์สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายเช่นการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ [30]

ปัจจุบันซีเรียมออกไซด์ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ 2.8-3.0 eV ทำให้สามารถใช้พลังงานในช่วงแสงที่มองเห็นในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงวิภาคของโครงสร้าง จึงนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่อาศัยพลังงานต่ำในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงและใช้เป็นวัสดุผสมร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ดังเช่นในงานวิจัยของ Magesh G และคณะ [31] ที่ได้ศึกษาพฤติกรรมการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับใช้เป็นวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue) พบว่าเมื่อมีการเติมซีเรียมออกไซด์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำให้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีช่วงการดูดกลืนแสงที่ขยับเข้าใกล้แสงที่ตามองเห็นมากขึ้น การดูดกลืนแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเติมซีเรียมออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.17

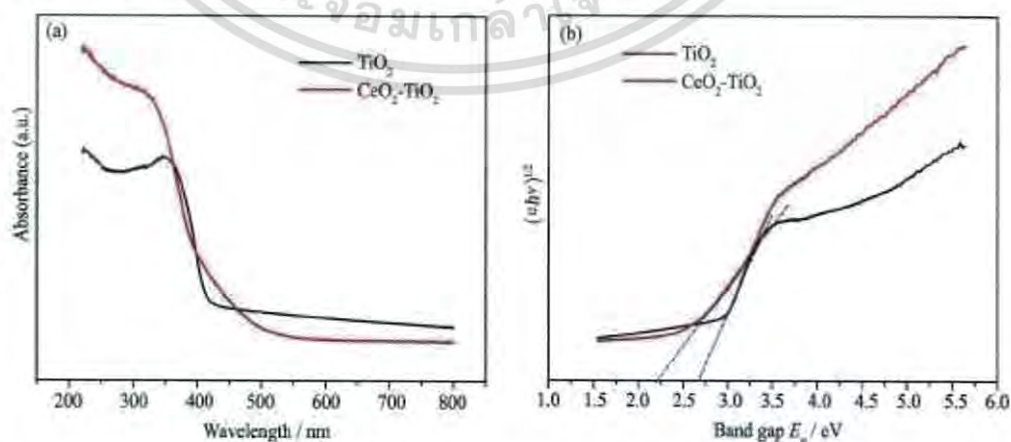


รูปที่ 2.17 ช่วงการดูดกลืนแสงของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์[31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

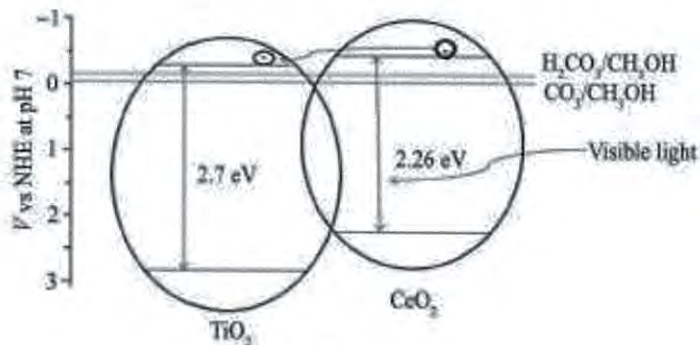
ผลการศึกษาพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีอัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมากที่สุด เนื่องมาจากซีเรียมออกไซด์จะมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เมื่อวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานแสงจะเกิดการกระตุ้นในส่วนของซีเรียมออกไซด์ จากนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์จะถ่ายโอนไปสู่แถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้จะช่วยลดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้ระยะเวลาที่อิเล็กตรอนจะอยู่ในแถบตัวนำมีระยะเวลาที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

งานวิจัยของ Hamidah Abdullah และคณะ [32] ได้ศึกษาการเติมซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นผลิตภัณฑ์เมทานอล (methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) พบว่าได้ผลผลิตของเมทานอลมากถึง 18.6 ไมโครโมลต่อกรัมซึ่งมากกว่า 3 เท่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ปกติ และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าการเติมซีเรียมออกไซด์ลงไปทำให้สารที่ได้มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นถึงการใช้จ่ายพลังงานในการกระตุ้นที่ต่ำลง นอกจากนี้ยังมีค่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลงจาก 2.7 eV เป็น 2.26 eV ดังแสดงในรูปที่ 2.18 และมีอัตราการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลลดต่ำลง เนื่องจากเกิดการกระตุ้นด้วยแสงแบบขึ้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์กับซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ทำให้สามารถดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็น ส่งผลให้อิเล็กตรอนของซีเรียมออกไซด์ที่อยู่ในแถบตัวนำสามารถถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ และนอกจากนี้ซีเรียมออกไซด์ไปทำให้ขนาดของผลึกลดลงและมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ยังพบว่าการเติมซีเรียมออกไซด์ที่มากขึ้น ทำให้ไทเทเนียมที่มีโครงสร้างอนาเทสมีเสถียรภาพมากขึ้น



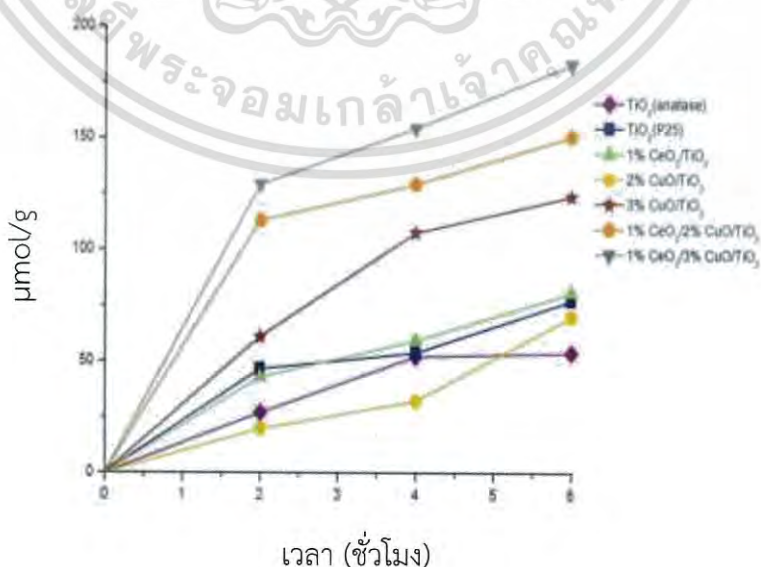
รูปที่ 2.18 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [32] (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงและ (b) แสดงค่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงการกระตุ้นด้วยแสงแบบขึ้นบันไดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์กับซีเรียมออกไซด์ [32]

จตุรงค์ สวัสดิ์ และคณะ [33] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ได้จากการปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักต่าง ๆ ด้วยวิธีการบดผสมด้วยลูกบอล (ball milling) พบว่าเมื่อทำการตรวจสอบเอกลักษณ์วัสดุพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์จะทำให้มีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้น คือ ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลลดลง และเมื่อนำไปทดสอบการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงสุด และมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงประเภทเอทานอลได้สูงสุดที่ 182.84 ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 6 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอล [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูญาติเนาไปไซประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

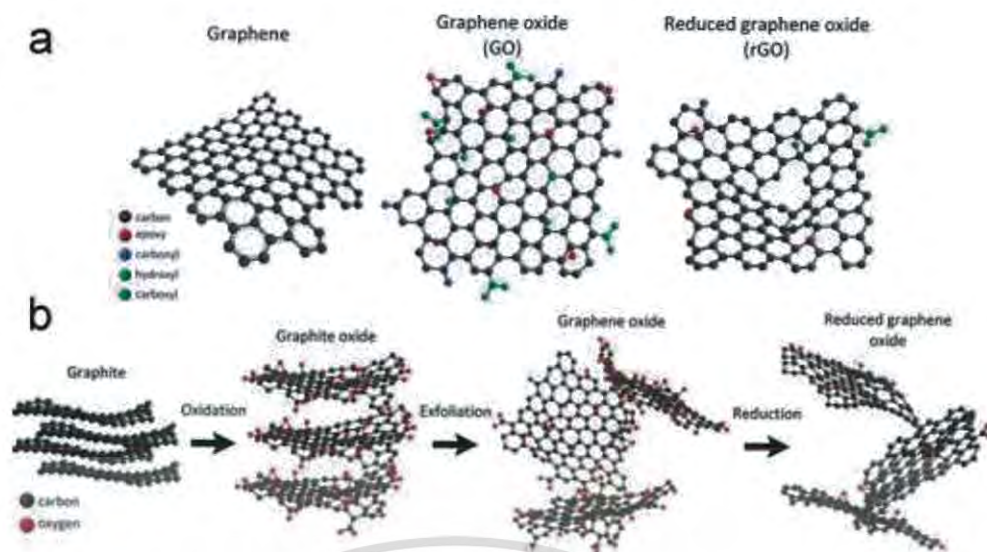
### 2.3.2.2.2 รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide, rGO)

แกรฟีนเป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอน เช่นเดียวกับเพชร แกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอนและฟูลเลอร์ริน โดยที่แกรฟีนเป็นชั้นหนาเพียงอะตอมเดียวของแร่แกรไฟต์ที่มีอะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวต่อกันเป็นโครงสร้างหกเหลี่ยม (hexagonal) เมื่อนำแกรฟีนมาวางซ้อนกันหลาย ๆ ชั้นและแต่ละชั้นมีแรงดึงดูดระหว่างกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) จะได้เป็นแกรไฟต์ [34] แกรฟีนมีความแข็งแรงมาก น้ำหนักเบา เกือบโปร่งใส และเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี การที่แกรฟีนมีธรรมชาติเป็นโครงสร้างแบบสองมิติและมีปฏิสัมพันธ์ที่ดีกับวัสดุอื่น ๆ และแสง ทำให้มีคุณสมบัติเฉพาะตัว แกรฟีนที่มีความหนา เพียงหนึ่งชั้นอะตอมประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงตัวต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยมด้วยพันธะโคเวเลนต์ที่มีความแข็งแรง และเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.21 ทำให้แกรฟีนมีความแข็งแรงกว่าเพชรและแข็งแรงกว่าเหล็กกล้าถึง 200 เท่า



รูปที่ 2.21 แสดงลักษณะของแกรฟีน [35]

การผลิตแกรฟีนโดยกระบวนการทางเคมี สามารถทำได้โดยการออกซิไดซ์แกรไฟต์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่ไปแทรกอยู่ในระหว่างชั้นของแกรไฟต์ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นแยกออกจากกัน (exfoliation) ดังแสดงในรูปที่ 2.22 และเรียกผลผลิตที่ได้ว่าแกรไฟต์ออกไซด์หรือแกรฟีนออกไซด์ ขึ้นอยู่กับความหนาของวัสดุ (แกรฟีนออกไซด์ 1 ชั้นมีความหนาประมาณ 0.9 นาโนเมตร) จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง และเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้มากขึ้น ซึ่งวิธีการทางเคมีมีข้อดี คือ สามารถผลิตแกรฟีนได้ในจำนวนมาก ๆ และต้นทุนต่ำ



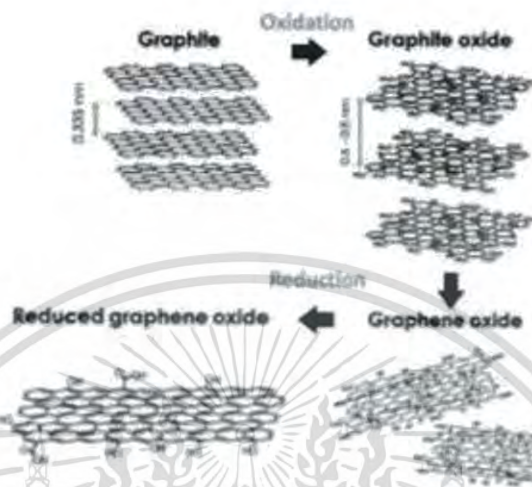
รูปที่ 2.22 โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์และแกรฟีนออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชันซึ่งแสดงจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ลดลง [36]

จากคุณสมบัติของแกรฟีนทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่าง ๆ ได้ [37] เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำจากแกรฟีนสามารถที่จะถูกทำให้โค้งงอได้ นาโนอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุผสม เซ็นเซอร์ แผ่นบางเพื่อการคัดแยกสาร อุปกรณ์ทางแสง เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี สารหล่อลื่น รวมถึงงานวิจัยเกี่ยวกับตัวเก็บพลังงาน เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวด เซลล์เชื้อเพลิงแบบไฮโดรเจนแบดเตอร์ เป็นต้น

แกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) เป็นอนุพันธ์รูปแบบหนึ่งของแกรฟีนที่มีการดัดแปลงทางเคมี (Chemically modified graphene) เตรียมจากกระบวนการปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ และลอกเป็นชั้นเดียวของแกรฟีน ซึ่งสัดส่วนของปริมาณอะตอมของคาร์บอนต่อออกซิเจน (C/O) น้อยกว่า 3.0 และสัดส่วนที่ดีที่สุดมีค่าใกล้เคียง 2.0 รูปที่ 2.23 แสดงโครงสร้างแผ่นคาร์บอนในกระบวนการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของแกรไฟต์ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดแก่จากแบบจำลองของ Lerf-Klinowski [37-38] แสดงหมู่ออกไซด์แทรกระหว่างชั้นของแกรไฟต์หรือบนผิวของแผ่นแกรไฟต์ โดยเฉพาะกลุ่ม 1,2-อีพอกไซด์ (epoxides) และไฮดรอกซิล ส่วนบริเวณขอบจะมีกลุ่มคาร์บอกซิล และไฮดรอกซิลเกาะเป็นส่วนใหญ่ และอาจมีวง 5 เหลี่ยมและ 6 เหลี่ยมของเลคทอล (membered lactols) ทำให้ค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) จาก 0.335 nm ขยายเพิ่มขึ้นถึง 2-3 เท่า เรียกว่าแกรไฟต์ออกไซด์ (graphite oxide) จากนั้นสามารถแยกชั้นของแกรไฟต์-ออกไซด์ในน้ำหรือในตัวทำละลายเป็นชั้นเดียวเรียก แกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide) เมื่อทำปฏิกิริยารีดักชันกับสารรีดิวซ์ (reducing agent) เช่น ไฮดราซีนไฮเดรต ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) จะได้

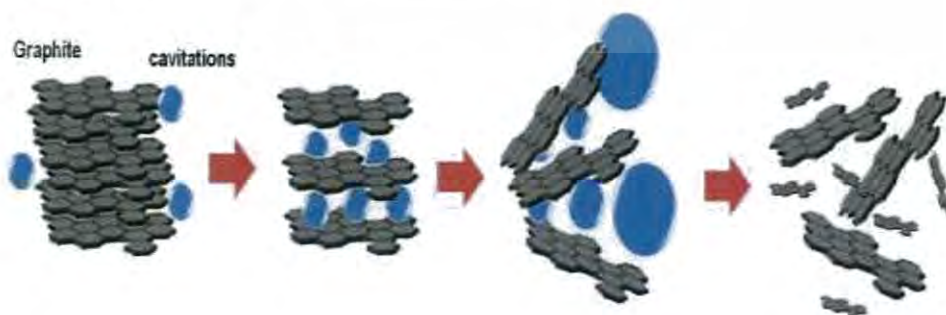
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide) ซึ่งหมู่ออกไซด์ส่วนใหญ่ที่อยู่บริเวณผิวของแผ่นแกรฟีนหลุดออก โดยอาจมีหลงเหลือตามขอบบ้าง โดยการทำการดักชั้นสามารถทำได้ด้วยการให้อุณหภูมิสูง เพื่อกำจัดออกซิเจนที่สร้างพันธะกับกลุ่มอะโรมาติกคาร์บอนหรือการใช้คลื่นไมโครเวฟ การใช้แสง และการใช้สารเคมีรีดิวซ์ เป็นต้น



รูปที่ 2.23 แสดงโครงสร้างแผ่นอนุพันธ์ของคาร์บอนในกระบวนการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของแกรไฟต์ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดแก่จากแบบจำลองของ Lerf-Klinowski [37,39-41]

ซึ่งการใช้สารเคมีในการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์นั้นสามารถทำได้ง่าย ดังแสดงในรูปที่ 2.24 และทำให้ได้แกรฟีนปริมาณมาก แต่วิธีนี้จะมีข้อเสียในการใช้สารเคมีอันตราย เช่น ไฮดราซีน (hydrazine) ไฮโดรควิโนน (hydroquinone) และโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride) ซึ่งมีความเป็นพิษ และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยจึงจำเป็นต้องหาสารที่ไม่เป็นพิษและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมาใช้ในการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จากการศึกษพบว่ามีการใช้สารไม่เป็นพิษชนิดต่าง ๆ มาใช้ในการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เช่น วิตามินซี ฟลาโวนอยด์ หรือ โพลีฟีนอล และน้ำตาล



รูปที่ 2.24 แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีโซนิเคชัน (Sonication) [42]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประโยชน์ของการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ [43]

1. ยับยั้งการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีอะตอมของคาร์บอนซึ่งเรียงตัวในรูปแบบหกเหลี่ยมเรียงเรียงเป็นชั้นแผ่นหนาขนาดนาโนเมตร ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี สามารถเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดีในปฏิกิริยาทางแสง และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีระดับพลังงานแฟร์มิ (Fermi level) ต่ำกว่าแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทำให้สามารถส่งต่ออิเล็กตรอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไปให้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ได้ ทำให้มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปอยู่บนแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ขนาดนาโนเมตรมากขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแสงอย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

2. ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะ เนื่องจากโครงสร้างรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีความหนาเพียงหนึ่งอะตอมทำให้มีพื้นที่ผิวมาก เมื่อเติมร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงอื่น ๆ จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแสงมากขึ้นไปด้วย

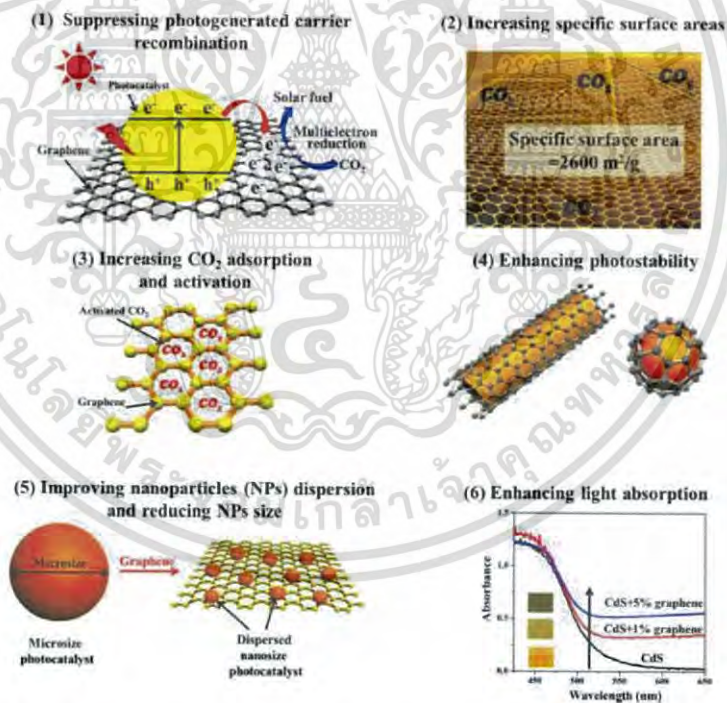
3. เพิ่มอัตราการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีโครงสร้างเป็น 2 มิติ มีคอนจูเกตจากพันธะคู่ ในขณะที่คาร์บอนไดออกไซด์ก็มีคอนจูเกตเช่นกัน ทำให้อิเล็กตรอนในออร์บิทัลสามารถรองตำแหน่งพื้นที่ในพันธะ (delocalized) ได้ การมีคอนจูเกตของทั้งรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้สามารถเกิดอัตรากันได้ และประโยชน์ที่โดดเด่นเป็นอย่างมากคือการที่มีคอนจูเกตนั้นจะทำให้โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่เสถียร ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่ายขึ้นอีกด้วย

4. ช่วยให้ความเสถียรทางแสงมากขึ้น เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนจึงสามารถห่อหุ้มตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ทำให้หลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยากับ  $\cdot\text{OH}$  ในปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง การเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะช่วยให้มีความเสถียรและสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแสงมากขึ้น

5. ลดขนาดอนุภาคและปรับปรุงการกระจายตัวของอนุภาคขนาดนาโน รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะมีหมู่ฟังก์ชันอยู่ที่ผิวของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ทำให้มีช่องว่างให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเข้าไปแทรกและกระจายตัวตามช่องว่างที่ผิวของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ อีกทั้งยังทำหน้าที่เป็นสารให้ความคงตัว (capping agent) ดังนั้นอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจึงมีขนาดที่จำกัด ทำให้อนุภาคของตัวเร่งมีขนาดเล็กลง ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. เพิ่มการดูดกลืนแสงมากขึ้น เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีสีดำ มีแถบพลังงานเท่ากับศูนย์ ทำให้สามารถดูดกลืนแสงได้ทุกความยาวคลื่นแสง แม้ว่าการดูดกลืนแสงจะไม่มีผลต่อการกระตุ้นอิเล็กตรอน แต่สามารถทำให้อุณหภูมิรอบ ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสูงขึ้นได้ ทำให้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเคลื่อนย้ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา นอกจากนี้การดูดกลืนพลังงานแสงแล้วเปลี่ยนไปเป็นความร้อน ยังสามารถช่วยแยกประจุตัวนำโดยความร้อนที่เกิดขึ้นจะทำให้อิเล็กตรอนได้รับพลังงานที่มากขึ้นภายใต้การฉายแสง อิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงจะสามารถถ่ายโอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไปสู่รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลลดลงตามไปด้วย แต่ถ้าหากใส่รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในปริมาณที่มากเกินไป รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะไปห่อหุ้มตัวเร่งปฏิกิริยาทางมากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถดูดซับแสงได้ ดังนั้นการใส่รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จึงต้องคำนวณปริมาณที่เหมาะสมให้สัมพันธ์กับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ใช้ รูปที่ 2.25 แสดงประโยชน์ของการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



รูปที่ 2.25 แสดงประโยชน์ของการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ [43]

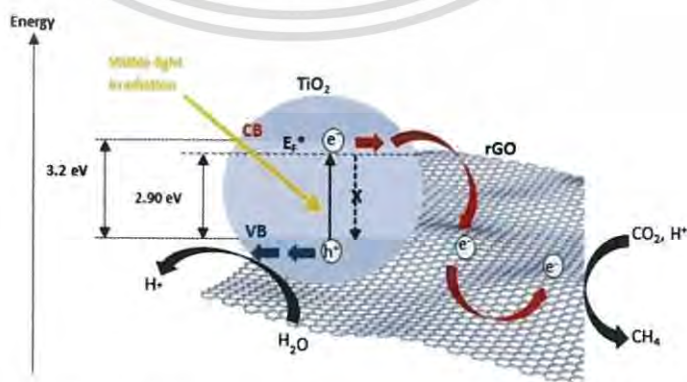
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ดังเช่น Min Shi และคณะ [44] ได้ทำการศึกษาวินิจฉัยเรื่องการเตรียม

ไทเทเนียมไดออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลจากเปอร์ออกไซด์ไทเทเนียม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(peroxotitanium) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดีขึ้น เพราะรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์สามารถช่วยลดการตกกลับของอิเล็กตรอน (recombination) ได้ ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น

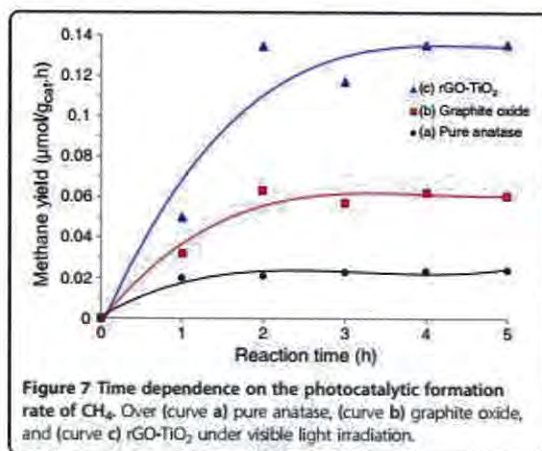
Hao Zhang และคณะ [45] ได้ศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์-รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (P25-GR) ที่เตรียมผ่านวิธีไฮโดรเทอร์มอลแบบขั้นตอนเดียว พบว่าวัสดุผสมดังกล่าวสามารถดูดซับสี้อมเมทิลีนบลู (MB) ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ปกติและวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์-ท่อนาโนคาร์บอน (P25-CNTs) และช่วงการดูดกลืนแสงเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้สมบัติการแยกประจุและการถ่ายโอนประจุที่เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งทั้งสองเป็นผลมาจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์-รีดิวซ์แกรฟีน (P25-GR) มีโครงสร้างเป็นแบบ 2 มิติขนาดใหญ่ ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้

Lling-Ling Tan และคณะ [46] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นพลังงานเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยาเปลี่ยนด้วยแสง โดยสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์-รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) ขึ้นด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) ซึ่งเป็นวิธีที่ใหม่และง่าย พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 12 นาโนเมตร กระจายตัวและยึดตัวแน่นอยู่บนแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เกิดการแยกประจุและสามารถถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากไทเทเนียมไดออกไซด์ไปยังรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นผลให้อัตราการตกกลับของอิเล็กตรอนและโฮลลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 2.26 และส่งผลให้วัสดุวงไวต่อแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น ทำให้ใช้พลังงานกระตุ้นต่ำลงในการเกิดปฏิกิริยา และได้ผลิตภัณฑ์มีเทนเท่ากับ 0.135 ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 1 ชั่วโมง ซึ่งให้ผลผลิตดีกว่าแกรไฟต์ออกไซด์และไทเทเนียมวัฏภาคอนาเทส ดังแสดงในรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.26 แผนภาพการถ่ายโอนประจุและการแยกประจุของวัสดุผสมในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้แสงยูวีในระดับชั้นพลังงาน [46]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นมีเทน [46]

## 2.4 วิธีการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

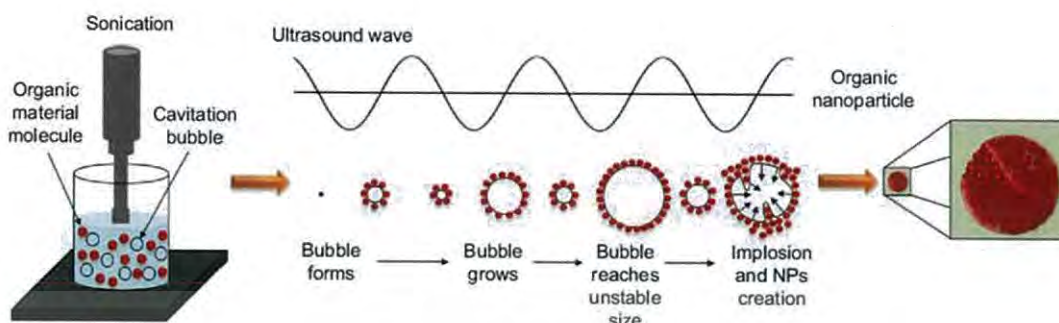
จากการศึกษารายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงพื้นผิววัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีลักษณะแผ่นขนาดนาโนเมตร การปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โครงงานพิเศษนี้มีความสนใจที่จะปรับปรุงพื้นผิวนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโซโนเคมี (sonochemical technique) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและใช้เวลาน้อยในการปรับปรุงพื้นผิวนุภาคและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ ส่วนการเตรียมวัสดุผสมจะทำการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวนั้นจะทำโดยวิธีการปั่นกวน (stirring) เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายต่อการเตรียมและทำให้ได้วัสดุผสมที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของแต่ละวัสดุ

### 2.4.1 เทคนิคโซโนเคมี (Sonochemical technique)

โซโนเคมี คือ การใช้อัลตราซาวด์กับปฏิกิริยาและกระบวนการทางเคมี กลไกนี้ทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า อคูสติคคาวิตชัน (acoustic cavitation process) ซึ่งกระบวนการคาวิตชันคือการเกิดการชนกันอย่างรุนแรงของฟองในของเหลว ทำให้เกิดความร้อนประมาณ 5000 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 1000 บรรยากาศ อีกทั้งยังก่อให้เกิดการเพิ่มหรือการลดความร้อนด้วยอัตราที่มากกว่า 10<sup>9</sup> องศาเซลเซียสต่อวินาที และเกิดไมโครเจ็ต (microjet) ที่ความเร็วประมาณ 400 กิโลเมตรต่อชั่วโมง โดยฟองอากาศที่เกิดคาวิตชันเป็นฟองของสุญญากาศ โดยภาวะสุญญากาศจะเกิดจากการที่พื้นผิวที่เคลื่อนที่เร็ว (fast moving surface) ด้านหนึ่งสวนทางกับของเหลวที่เฉื่อย (inert liquid) ทำให้เกิดผลต่างของความดันที่มหาศาลที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของ

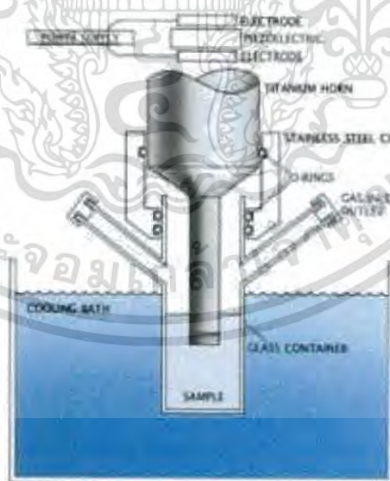
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของเหลวควิเตชัน ซึ่งเกิดจากหัวฉีดความดันสูงจากการหมุนอย่างรวดเร็วหรือจากการเหนี่ยวนำด้วยอัลตราซาวด์ แสดงดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 ขั้นตอนการระเบิดเย็นของฟองอากาศในกระบวนการโซโนเคมี [47]

ในเครื่องโซโนเคมีเมื่อทำการให้กระแสไฟฟ้า (power supply) กับขั้วไฟฟ้า (electrode) จะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) แล้วเกิดการสั่นสะเทือนในลักษณะขึ้นลงทำให้เกิดคลื่นการสั่นสะเทือนของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกคล้ายกับการเคลื่อนที่ของลูกสูบ ทำให้เกิดคลื่นเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกันเป็นลำขนาดเท่ากับขนาดของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้น แต่เมื่อคลื่นเคลื่อนที่ต่อไปได้อีกระยะหนึ่งพบว่าลักษณะการเคลื่อนที่แบบลูกสูบ (piston-movement) อ่อนกำลังลง แล้วจะพบว่าคลื่นอัลตราโซนิคเริ่มแตกกระจายตัวบานออกจากกันลงสู่ภาชนะที่บรรจุสารละลายที่ต้องการสังเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 เทคนิคโซโนเคมี [48]

ในการทำโซโนเคมีจะต้องคำนึงถึงค่าพลังงานของคลื่นเหนือเสียง (power) และค่าความเข้ม (intensity) ที่ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อการผลิตฟองอากาศ โดยค่ากำลังของการให้คลื่นเหนือเสียง (acoustic power, P (watt)) สามารถคำนวณได้โดยอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงของค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานความร้อน (calories method) ที่เกิดขึ้นในระบบเมื่อระยะเวลาของการทำโซโนเคมีเพิ่มขึ้น โดยสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.15

$$P = [m \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)] / t \quad (2.15)$$

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

ค่าความเข้มของคลื่นเหนือเสียง คือ ปริมาณของคลื่นเสียงที่ผ่านลงไปในพื้นที่หนึ่ง สำหรับค่าความเข้มของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ในการทำโซโนเคมี สามารถคำนวณได้จากค่ากำลังของการให้คลื่นเหนือเสียงต่อหน่วยพื้นที่ ดังแสดงในสมการที่ 2.16

$$I = P / A \quad (2.16)$$

- เมื่อ  $I$  คือ ค่าความเข้มของคลื่นเหนือเสียง (watt/cm<sup>2</sup>)  
 $P$  คือ กำลังของคลื่นเหนือเสียง (watt)  
 $A$  คือ พื้นที่ที่รับคลื่นเหนือเสียง (cm<sup>2</sup>)

การเกิดปรากฏการณ์อคูสติกคาวิตีชัน (acoustic cavitation) จากการใช้วิธีโซโนเคมีจะทำให้ได้สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous solution) โดยมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในทางด้านองค์ประกอบของสารที่สังเคราะห์ได้ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่สั้น วิธีการไม่ซับซ้อน อุณหภูมิที่เกิดขึ้นไม่สูงและสามารถสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนได้ อีกทั้งยังได้ร้อยละของผลผลิตในปริมาณที่มากขึ้น

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการศึกษาศึกษาการสังเคราะห์และทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร ซึ่งประกอบไปด้วยขั้นตอนดังนี้ คือ การปรับปรุงพื้นผิววัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า (P25) ให้มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตร การปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และการทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 บีกเกอร์ขนาด 1000 600 250 และ 50 มิลลิลิตร
- 3.1.2 กระจกตวงสารขนาด 100 50 10 มิลลิลิตร
- 3.1.3 ขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.1.4 ปีเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
- 3.1.5 ไมโครปีเปต
- 3.1.6 แผ่นอลูมิเนียมฟลอยด์
- 3.1.7 ขวดสามคอสำหรับทำโซโนเคมี
- 3.1.8 ซ้อนตักสารอลูมิเนียม
- 3.1.9 หลอดเซนตริฟิวจ์
- 3.1.10 กระจดาษุณีเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 3.1.11 หลอดหยด
- 3.1.12 ตู้อบ
- 3.1.13 เครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่ง
- 3.1.14 ชุดควบคุมการไหลของแก๊ส
- 3.1.15 ขวดรูปชมพู่
- 3.1.16 เครื่องเขย่าผสมสาร (orbital shaker) บริษัท GALLENKAMP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.1.17 ตู้ให้แสงพร้อมหลอดยูวีซี (ultraviolet-C lamp, UVC) บริษัท TOKIVA ความยาวคลื่น 247 นาโนเมตร และหลอดแสงที่ตามองเห็นบริษัท LAMPTON ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร
- 3.1.18 เครื่องโซโนเคมี (sonicator) รุ่น SONICS บริษัท VIBRACELL
- 3.1.19 เครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอน (centrifuge) รุ่น EBA 20 บริษัท HETTICH
- 3.1.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) รุ่น TECNAI 20 TWIN บริษัท FEI และรุ่น JEM-400 บริษัท JEOL
- 3.1.21 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น XRD-6100 บริษัท SHIMADZU
- 3.1.22 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR) รุ่น IR Tracer-100 บริษัท SHIMADZU
- 3.1.23 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและรูพรุนโดยวิธีของ Brunauer Emmett Teller (BET) รุ่น autosorb 1 บริษัท AUTOSORB
- 3.1.24 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น EVOLUTION 201 บริษัท THERMO SCIENCTIFIC
- 3.1.25 เครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) รุ่น FP 6300 บริษัท JASCO
- 3.1.26 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph, GC) รุ่น CP-3800 บริษัท VARIAN คอลัมน์ชนิด DB-WAX
- 3.1.27 เครื่องรามานสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer) รุ่น DXR บริษัท THERMO SCIENCTIFIC

## 3.2 สารเคมี

- 3.2.1 ผงไทเทเนียมออกไซด์เกรดการค้า (P25) บริสุทธิ์ 99.5% บริษัท SIGMA ALDRICH
- 3.2.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริสุทธิ์ 98% บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.3 กรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) บริสุทธิ์ 65% บริษัท MERCK
- 3.2.4 น้ำกลั่น (distilled water)
- 3.2.5 แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรท ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) บริสุทธิ์ 99% บริษัท ACROS ORGANICS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.6 กรดไฮโดรคลอริก (HCl) บริสุทธิ์ 35.4% บริษัท LOBA CHEMIE
- 3.2.7 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท PRAXAIR
- 3.2.8 เมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.9 เอทานอล (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.10 รีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) สังเคราะห์ขึ้นโดย ดร. ขวาลย์ ศรีวงษ์
- 3.2.11 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) บริสุทธิ์ 30% บริษัท CARLO ERBA
- 3.1.12 ไฮดรอกซีไนเตรต (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O) บริสุทธิ์ 50-60% บริษัท SIGMA ALDRICH

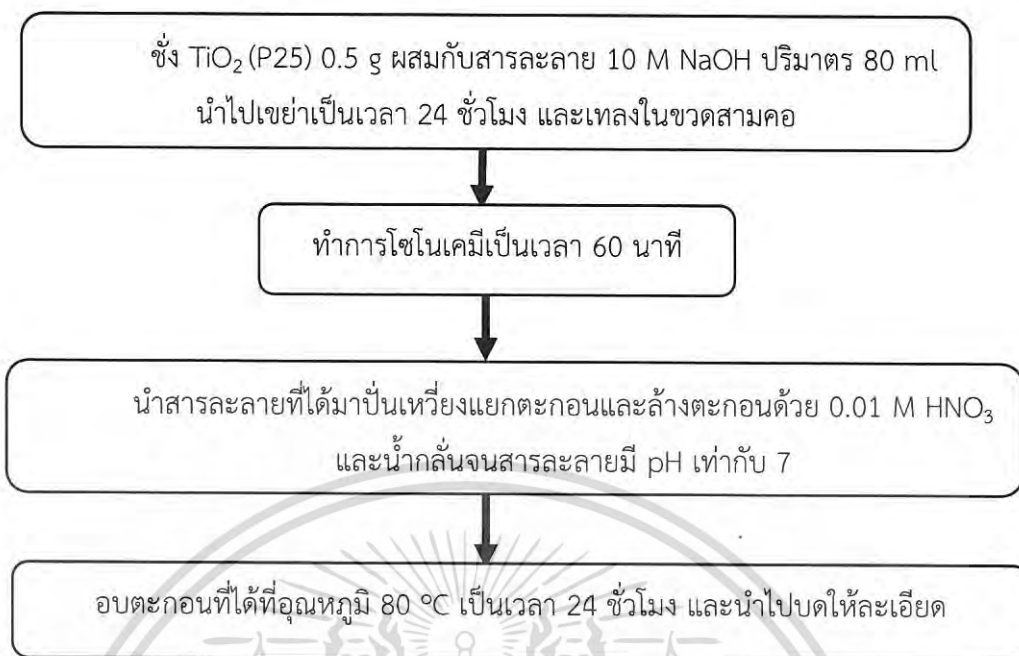
### 3.3 การสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

#### 3.3.1 การปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25)

- 1) ชั่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) จำนวน 0.5 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่แล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 80 มิลลิลิตร
- 2) นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเทสารที่เขย่าแล้วใส่ในขวดสามคอสำหรับทำปฏิกิริยาโซโนเคมี
- 3) ทำการโซโนเคมีด้วยกำลังไฟฟ้า 750 วัตต์ ที่จังหวะของการให้สัญญาณต่อจังหวะหยุดให้สัญญาณ 2:1 วินาที เป็นเวลา 60 นาที
- 4) นำสารแขวนลอยที่ได้จากการโซโนเคมีมาทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนที่ความเร็วของการปั่นเหวี่ยง 8,000 รอบต่อนาที
- 5) แยกตะกอนที่ได้จากการปั่นเหวี่ยงและทำการล้างตะกอนด้วยสารละลายกรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ 2 ครั้ง
- 6) ล้างตะกอนซ้ำด้วยน้ำกลั่น จนสารละลายที่ได้จากการแยกตะกอนมีค่า pH เท่ากับ 7
- 7) อบตะกอนที่ได้ให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 8) นำตะกอนที่ได้มาบดให้ละเอียดด้วยโม่ร่งบดสารจะได้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (modified TiO<sub>2</sub>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แผนผังแสดงการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25)

3.3.2 การเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/ริตซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

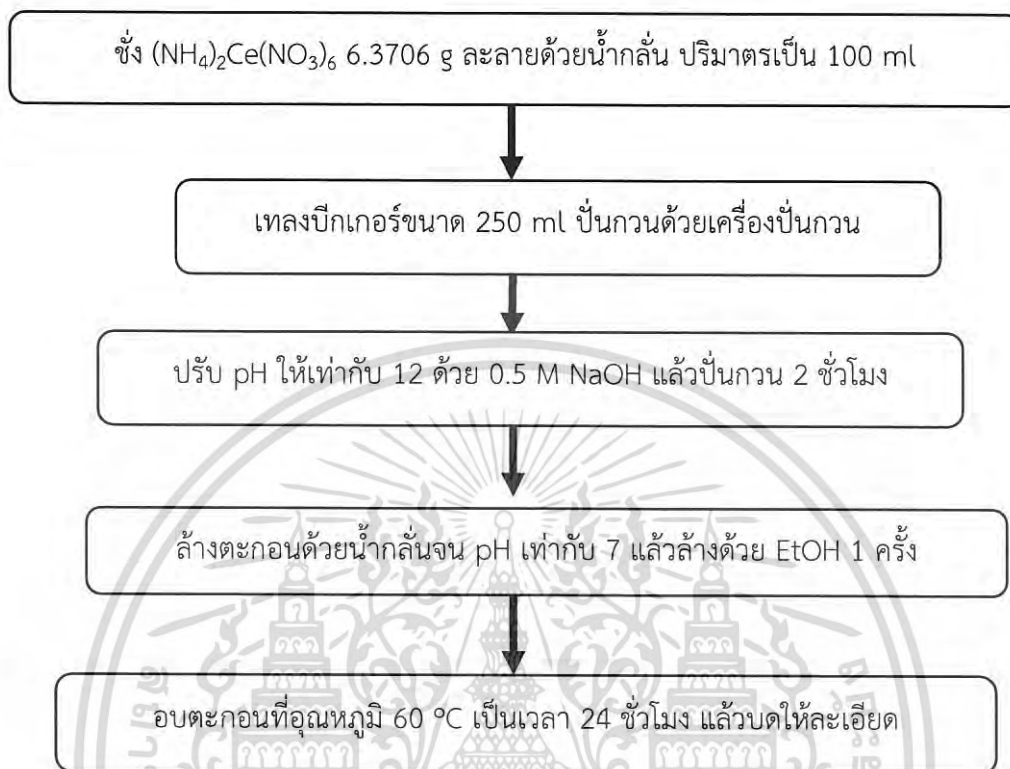
#### 3.3.2.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>)

- 1) ชั่งผงแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต จำนวน 6.3706 กรัม มาทำการละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
- 2) เทสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1) ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วทำการปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวน จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ลงไปเพื่อปรับค่า pH จนสารละลายที่ได้มี pH เท่ากับ 12 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 147 มิลลิลิตร
- 3) นำสารละลายที่ผ่านการปรับค่า pH แล้วมาทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 4) นำสารที่ได้มาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 7
- 5) ล้างตะกอนด้วยสารละลายเอทานอลจำนวน 1 รอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6) นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสาร

แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ )

### 3.3.2.2 การเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO)

การเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ได้รับความอนุเคราะห์จาก ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ โดยเตรียมขึ้นตามวิธีที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยของอนุสรุ กุลนอก และคณะ [49] จากการตรวจสอบพบว่าสารแขวนลอย rGO 1 มิลลิลิตร มี rGO อยู่ 1 มิลลิกรัม

1) ปิเปตแกรฟีนออกไซด์ (GO) : ไฮดรารซีน ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) : แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ตามอัตราส่วน 1 มิลลิกรัม : 0.001 มิลลิลิตร : 0.01 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้วขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วทำการปิดฝา โดยได้ทำการเตรียมโดยใช้สารแขวนลอย GO ครั้งละ 50 มิลลิลิตร (เข้มข้น 1 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร) หรือคิดเป็น 50 มิลลิกรัม

2) ให้ความร้อนแก่ขวดที่มีสารแขวนลอยที่อุณหภูมิประมาณ 95 องศาเซลเซียส ผ่านตัวกลางที่เป็นน้ำที่บรรจุอยู่ในปิกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร แสดงดังรูปที่ 3.4

3) ปั่นกวนและให้ความร้อนแก่สารแขวนลอยเป็นเวลา 45 นาที สังเกตสีของสารละลายที่เปลี่ยนไปและนำสารละลายที่เตรียมได้ไปวัดค่าดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis และ UV-Vis สเปกตรัมของ rGO ที่เตรียมได้แสดงในภาคผนวก ข และเก็บสารที่เตรียมได้ในตู้เย็น

แผนผังการเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนผังการเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO)



รูปที่ 3.4 ภาพแสดงการให้ความร้อนแก่สารแขวนลอยในการเตรียมสารแขวนลอยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO)

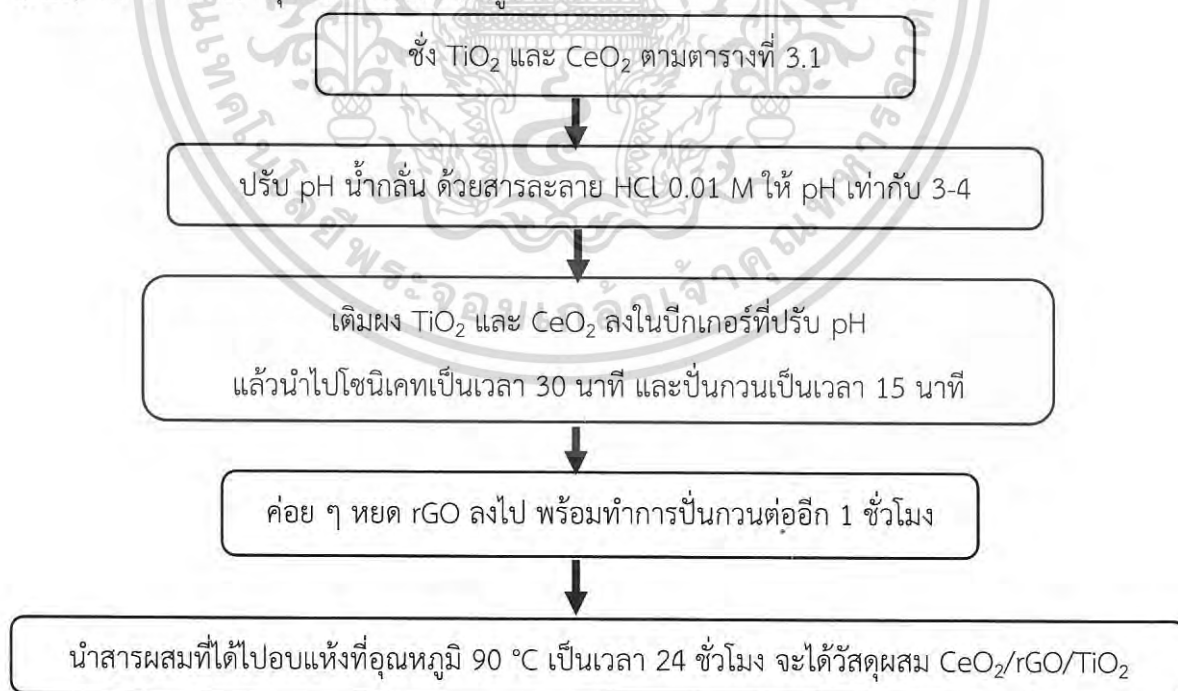
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.2.3 การเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

ในการเตรียมวัสดุผสมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะเตรียมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 1 ของซีเรียมออกไซด์และร้อยละ 0.75 ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิว (modified TiO<sub>2</sub>) โดยมีวิธีการเตรียมดังนี้

- 1) ชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.1
- 2) เติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วปรับ pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 M จนสารละลายที่ได้มี pH เท่ากับ 3-4
- 3) เติมผงไทเทเนียมไดออกไซด์พร้อมกับซีเรียมออกไซด์ที่ชั่งเตรียมไว้แล้วลงในบีกเกอร์ที่ปรับ pH แล้วนำไปโซนิเคตประมาณ 30 นาที หลังจากนั้นทำการปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาที
- 4) ค่อย ๆ หยดรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.1 พร้อมทำการปั่นกวนช้า ๆ ต่ออีก 1 ชั่วโมง
- 5) นำสารผสมที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสาร จะได้เป็นวัสดุผสม CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub>

แผนผังการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนผังการเตรียมวัสดุซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนัก (wt%) และปริมาณ (g, ml) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	TiO <sub>2</sub> (P25)		CeO <sub>2</sub>		rGO	
	wt%	ปริมาณ (g)	wt%	ปริมาณ (g)	wt%	ปริมาณ (ml)
TiO <sub>2</sub>	100	2	-	-	-	-
modified TiO <sub>2</sub>	100	2	-	-	-	-
rGO/TiO <sub>2</sub>	99.25	1.9849	-	-	0.75	15.11
rGO/modified TiO <sub>2</sub>	99.25	1.9849	-	-	0.75	15.11
CeO <sub>2</sub> /rGO/TiO <sub>2</sub>	98.25	1.9643	1	0.0204	0.75	15.30
CeO <sub>2</sub> /rGO/modified TiO <sub>2</sub>	98.25	1.9643	1	0.0204	0.75	15.30

### 3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

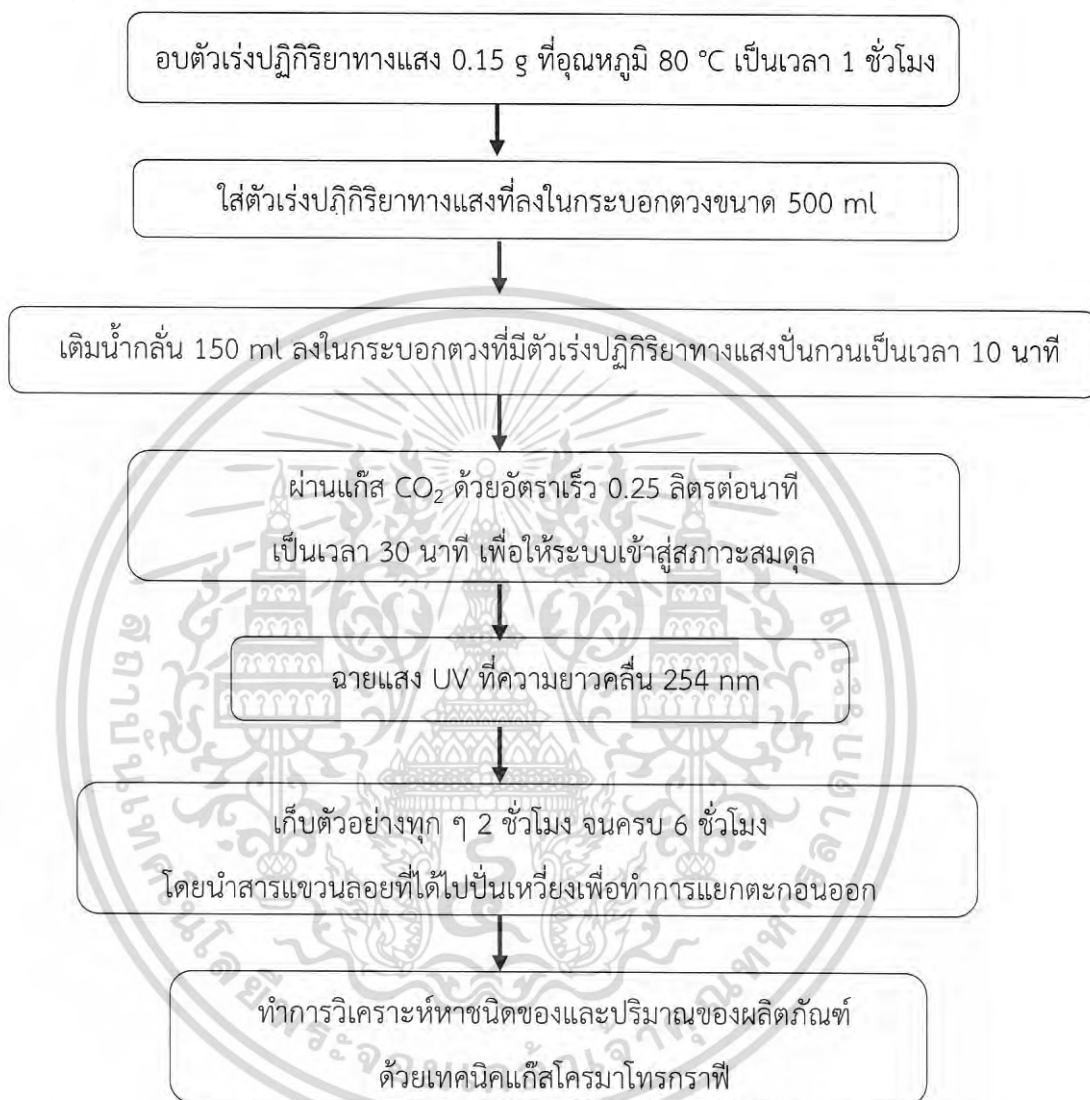
#### 3.4.1 การศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

- 1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงปริมาณ 0.15 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วใส่ลงในกระบอกตวงขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3) เติมน้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร ลงในกระบอกตวงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง บั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงกระจายตัวอย่างทั่วถึง
- 4) ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ด้วยอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาที ลงในน้ำกลั่นภายในกระบอกตวงที่ปิดสนิทเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะการสมดุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
- 5) เริ่มฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายในกระบอกตวง โดยทำการทดลองในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ปิดมิดชิดและมีการหล่อเย็นเพื่อลดอุณหภูมิของระบบ
- 6) เก็บตัวอย่างเมื่อทำการทดลองผ่านไปทุก ๆ 2 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง โดยนำสารแขวนลอยที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงเพื่อทำการแยกตะกอนออก

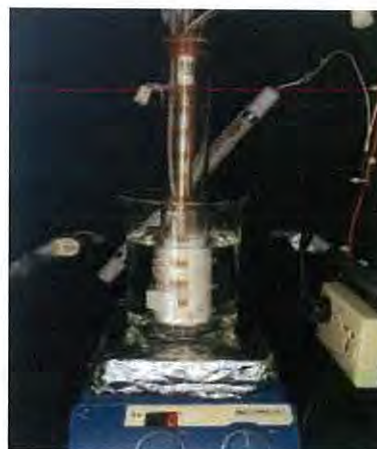
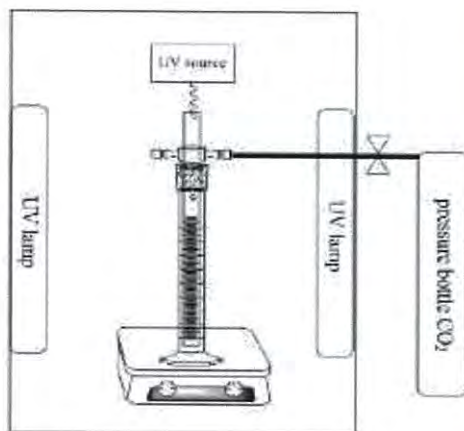
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7) ทำการวิเคราะห์หาชนิดของและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) และรูปที่ 3.7 แสดงการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

แผนผังการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แผนผังการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง



รูปที่ 3.7 ระบบการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง [50]

### 3.4.2 การเตรียมกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอล

1) เตรียมสารมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) โดยปิเปตสารละลายเมทานอลและเอทานอลตามอัตราส่วนและปริมาตร ดังแสดงในตารางที่ 3.2 แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2) นำสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มาตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟไปสร้างกราฟมาตรฐานจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟ

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล

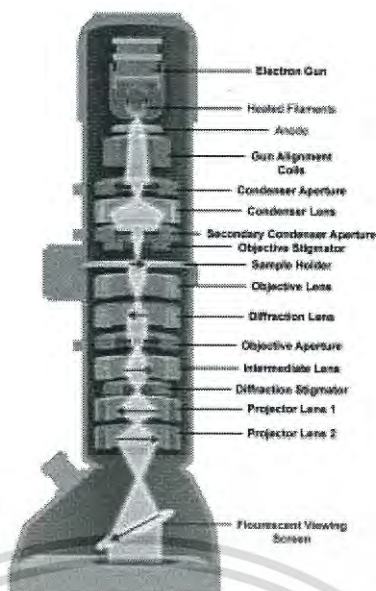
ร้อยละความเข้มข้น (v/v%)	ปริมาตรที่ปิเปต (ml)		ขนาดขวดปรับ ปริมาตร (ml)
	สารละลายเมทานอล	สารละลายเอทานอล	
0.005	0.025	0.025	500
0.01	0.05	0.05	500
0.02	0.10	0.10	500
0.03	0.15	0.15	500
0.04	0.20	0.20	500

### 3.5 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งที่เป็นวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งที่เป็นวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่าน การปรับปรุงพื้นผิวเรียบร้อยแล้วนั้น จะถูกนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์สัณฐานวิทยาและสมบัติในด้านต่างๆดังนี้

#### 3.5.1 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

การศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ซึ่งเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง เพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้โดยหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นจะอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนวิ่งไปชนกับวัตถุที่ต้องการจะตรวจสอบ โดยอาศัยการป้อนพลังงานไฟฟ้าไปยังขดลวดที่เป็นขั้วแคโทด เมื่อพลังงานมากพออิเล็กตรอนจะถูกปลดปล่อยออกมา แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนเป็นขั้วประจุไฟฟ้า มันก็จะวิ่งเข้าไปหาอนุภาคที่มีขั้วประจุต่างกันเช่นในอากาศ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถวิ่งเข้าไปชนเป้าชิ้นตัวอย่างได้ ดังนั้นภายในกล้องจุลทรรศน์จะต้องทำให้เป็นระบบสุญญากาศและจะมีเลนส์รวมรังสี (condenser) เป็นตัวเพิ่มความเข้มแสง โดยการทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนผ่านขดลวดที่พันรอบแท่งเหล็กเพื่อเหนี่ยวนำให้ทิศทางของลำอิเล็กตรอนอยู่ในทิศทางเดียวกัน ทำให้กลายเป็นลำอิเล็กตรอนเกิดขึ้นซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่ หรือเล็กได้ตามต้องการ [51] จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (specimen) ไป ซึ่งวัสดุที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบน และบางมาก จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสงสุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมา ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นภาพสองมิติ [52] รูปที่ 3.8 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และรูปที่ 3.9 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 3.8 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [53]



รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [54]

### 3.5.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

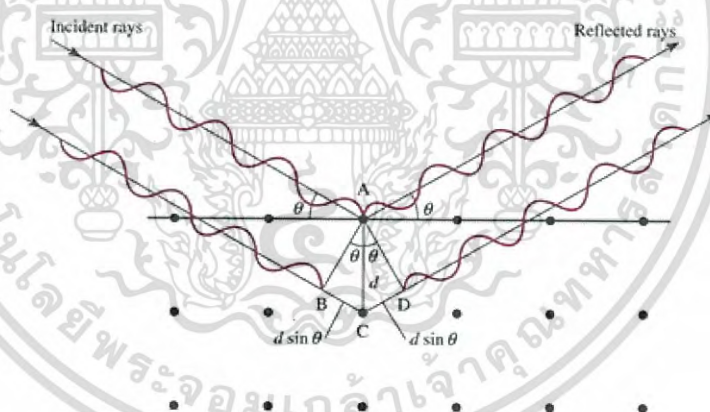
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 3.10 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ ผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD Pattern) ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่าง ๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งทำให้ทราบว่าในตัวอย่างนั้น ๆ มีสารประกอบอะไรบ้าง [55] กล่าวคือเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม  $\theta$  ที่ชั้นของอะตอมบนผิวหน้า ทำให้รังสีเอ็กซ์บางส่วนเกิดการกระเจิง อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอ็กซ์จะผ่านไปยังชั้นถัดไปของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะเกิดการกระเจิง ส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นถัดไปของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.10 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [55]



รูปที่ 3.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [55]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลำแสงของรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบ และห่างเท่า ๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) สิ่งสำคัญในการเกิดเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสถานะ 2 ประการ คือ

- รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
- ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อคลื่นแสงเกิดอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (constructive interference) ที่มุม  $\theta$  ได้เป็นสมการเรียกว่า Bragg equation แสดงดังสมการที่ 3.1 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ [56]

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

โดย  $n$  คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน (order of reflection)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ( $\text{CuK}\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ )

$d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

$\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

โดยในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการตรวจวัดสารตัวอย่างโดยใช้อัตราเร็วในการตรวจสอบ 1.2 องศาต่อวินาที โดยตรวจวัดตั้งแต่ 20 ถึง 80 องศา ( $2\theta$ )

### 3.5.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)

ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้ม (intensity) ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงที่ตามองเห็น ซึ่งมีช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร ที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างซึ่งต้องสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้รูปที่ 3.12 แสดงภาพเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 3.12 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [57]

คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสาร เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ [58] และสามารถหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy,  $E_g$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.2 ได้โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสง ( $A$ ) เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient,  $\alpha$ ) โดยใช้สมการของ Beer-Lambert

$$\alpha = (2.303) A / l \quad (3.2)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.626 \times 10^{-34}$  J.s)

$\nu$  คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (Hz)

$l$  คือ ความกว้างของคิวเวตต์ที่ใช้ใส่สารตัวอย่างโดยทั่วไปจะเป็น 1 cm

เมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนออกมาแล้ว จึงนำไปสร้างกราฟระหว่างค่า  $h\nu$  ในแกน X และค่า  $(\alpha h\nu)^2$  ในแกน Y จะได้กราฟดังรูปที่ 3.13 [59] แล้วทำการลากเส้นสัมผัสกับกราฟในบริเวณที่มีความชันของกราฟมีค่ามากที่สุดมาตัดกับแกน x จะทำให้ทราบถึงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) โดยเมื่อวัสดุมีโครงสร้างต่างกันจะส่งผลโดยตรงต่อค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทำให้สามารถบอกถึงความเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้จากการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุแต่ละชนิดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

เทคนิคทางด้านอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร โดยอาศัยหลักการเกี่ยวกับการสั่น (vibration) ของโมเลกุล โดยแสงอินฟราเรดช่วงกลาง (มีความยาวคลื่นเป็น 2.5-25  $\mu\text{m}$ ) มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของสาร โดยจะทำการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ย่านความถี่ตั้งแต่ 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะ จะเกิดการสั่นของโมเลกุล ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสง [60] แล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมาแสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือเลขคลื่น  $\text{cm}^{-1}$  (wave number) กับค่าการส่งผ่านของแสง (transmittance) เรียกว่า อินฟราเรดสเปกตรัม (IR Spectrum) ซึ่งลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเฉพาะโมเลกุลของสารจึงสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ที่ความถี่ต่างกันขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะ และน้ำหนักของอะตอมของหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) ในโมเลกุลนั้น ๆ ข้อดีอีกประการหนึ่งของการใช้เทคนิคนี้ คือการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ไม่มีความยุ่งยากซับซ้อน ทำให้สามารถใช้ในการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างแบบไม่ทำลาย (non-destructive) ได้

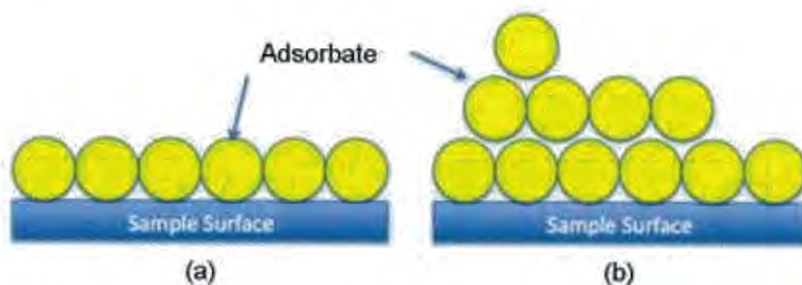


รูปที่ 3.13 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [61]

### 3.5.5 การตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุน โดยใช้สมการของ BET (Surface area and porosity analyzer, BET)

เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่างโดยวิธีของบรูน่าวอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller, BET) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น [60]



รูปที่ 3.14 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ [62]

ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถ เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) กับความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” ดังแสดงในสมการที่ 3.3

$$\frac{1}{w \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{w_m C} + \frac{C-1}{w_m C} \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (3.3)$$

โดย  $W$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$

$W_m$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

$P$  = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

$P_0$  = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

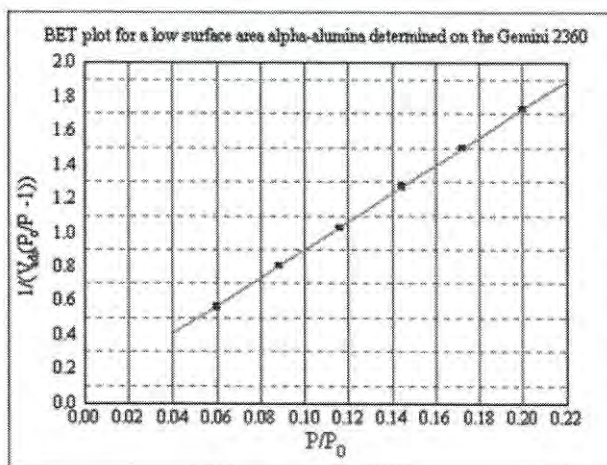
จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $1/W [(P_0/P)-1]$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟเส้นตรง มีความชัน (slope,  $s$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.4

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

และจุดตัดแกน  $y$  ( $y$ -intercept,  $i$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.5

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [60]

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุใน ลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ( $W_m$ ) คำนวณโดยนำ  $s$  และ  $i$  แทนค่าในสมการที่ 3.6

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (3.6)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุคำนวณโดยนำ  $W_m$  แทนค่าในสมการที่ 3.7

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (3.7)$$

โดย  $S_t$  = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

$N$  = เลขอาโวกราโดร ( $6.023 \times 10^{23}$ ) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)

$M$  = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

$A_{cs}$  = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-23}$ ) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า  $S_t$  ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ ( $w$ ) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม แสดงดังในสมการที่ 3.8

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (3.8)$$

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุน ใช้เซลล์สำหรับใส่สารตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิว

จำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก๊สเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ ( $P_0$ ) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือ ค่าความดันสัมพันธ์ ( $P/P_0$ ) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีก เป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ( $P/P_0 \approx 1$ ) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพันธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน รูปที่ 3.16 แสดงภาพเครื่องตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุน



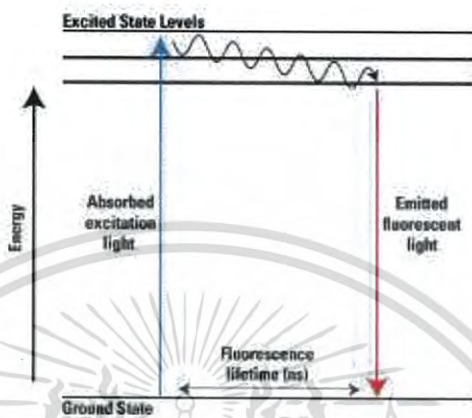
รูปที่ 3.16 เครื่องตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุน [63]

### 3.5.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fluorescence spectrophotometer)

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์คุณสมบัติของสารโดยการอาศัยการดูดกลืนรังสียูวีที่ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้นและมีการสั่นภายในโมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (excited state) เรียกว่าการดูดพลังงาน (excite energy) โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับของชั้นพลังงานที่สูงจะไม่มีเสถียร จึงมีการปลดปล่อยพลังงานและตกลงมาในชั้นระดับพลังงานที่ต่ำกว่า พลังงานที่ไม่ถูกปลดปล่อยจากระดับชั้นพลังงานกระตุ้นชั้นที่หนึ่งสู่ระดับชั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การเข้าถึงเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปยังบุคคลอื่นโดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานสถานะพื้นจะทำให้เกิดการคายโฟตอน (emission of photon) ทำให้เกิดสเปกตรัมในช่วงฟลูออเรสเซนซ์ ณ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด [64] ที่มีความเร็วในการเกิดน้อยกว่า  $10^{-5}$  วินาที จึงเรียกว่าการวาวแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ดังแสดงในรูปที่ 3.17 และรูปที่ 3.18 แสดงภาพเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์



รูปที่ 3.17 การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ [65]



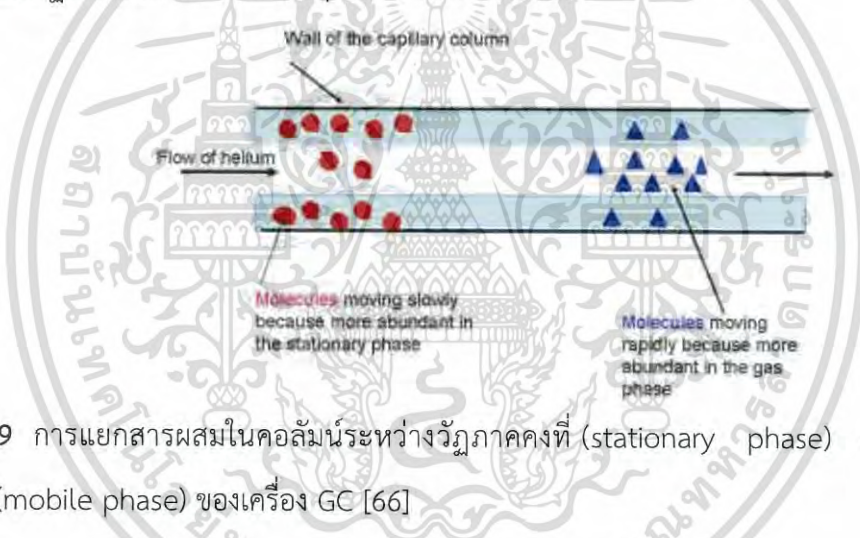
รูปที่ 3.18 เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์

โดยในโครงการพิเศษนี้ได้ให้พลังงานกระตุ้นสารตัวอย่างในสถานะของแข็งในช่วงความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร เริ่มตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 350 ถึง 550 นาโนเมตร และใช้อัตราเร็วในการสแกนเก็บค่าการปล่อยพลังงานที่ 20 นาโนเมตรต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5.7 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของสารประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC)

หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ใช้เทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนวัฏภาคคงที่ (stationary phase) ภายใต้การพาของวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) สำหรับเครื่อง GC วัฏภาคคงที่ คือ สารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนวัฏภาคเคลื่อนที่ คือ แก๊สฮีเลียม หรือ ไนโตรเจน เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่อง GC สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (Liquid) เป็นแก๊ส (Gas) และส่วนแก๊สของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สตัวพา ซึ่งภายในคอลัมน์จะเกิดการแยกสารผสม (separation) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (interaction) ระหว่างวัฏภาคที่อยู่ภายในคอลัมน์และสารผสม รูปที่ 3.19 แสดงการแยกสารผสมในคอลัมน์ระหว่างวัฏภาคคงที่ (stationary phase) และวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ของเครื่อง GC



รูปที่ 3.19 การแยกสารผสมในคอลัมน์ระหว่างวัฏภาคคงที่ (stationary phase) และวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ของเครื่อง GC [66]

ทั้งนี้ในแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวนั้น อาศัยความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมีในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วน ๆ จะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (detector) และ แปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยวแต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้พีค (peak) ของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (calibration curve) จะทำให้ทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้ [67]

ในโครงการงานพิเศษนี้จะใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารที่อยู่ในสารละลายของผลิตภัณฑ์โดยใช้สภาวะในการทดสอบตามมาตรฐาน EPA 308 ในการหาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณเมทานอลและเอทานอล โดยใช้สภาวะ คือ ฉีดสารปริมาณ 0.5 ไมโครลิตร อุณหภูมิบริเวณจุดฉีดสาร (injector) ที่อุณหภูมิ 200 °C โดยอุณหภูมิของเตาเริ่มที่ 45 °C และค้างไว้เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิถึง 70 °C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 °C/min และเพิ่มต่อไปที่อุณหภูมิ 200 °C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 70 °C/min และใช้คอลัมน์ชนิด DB-WAX บริษัท Alligent ที่มีแก๊สฮีเลียม (He) เป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) รูปที่ 3.20 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



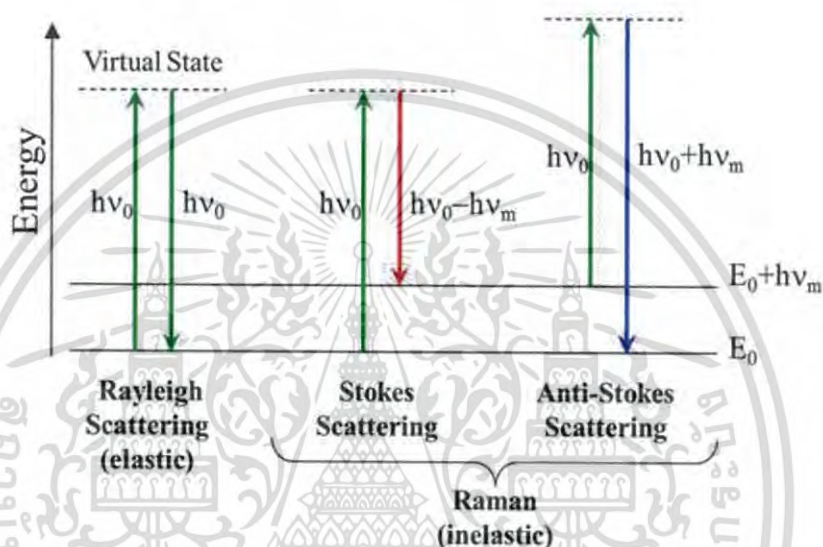
รูปที่ 3.20 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี [68]

### 3.5.8 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรวจยืนยันเอกลักษณ์ของสาร โดยอาศัยหลักการทางแสง โดยที่สารแต่ละตัวจะมีลักษณะการกระเจิงแสงไม่เหมือนกัน ข้อดีของเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี คือไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-Destructive) และไม่ต้องสัมผัสสารโดยตรง [68] ซึ่งการกระเจิงแสงเกิดจากการที่แสงตกกระทบกับวัตถุและส่งผลทำให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า พันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลถูกชักนำให้มีสภาพขั้ว (polarizability) เปลี่ยนแปลงไป และเมื่อโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สถานะปกติ (และไม่มี dipole moment ในพันธะเคมี) จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง (scattered light) ออกมา โดยที่แสงที่กระเจิงออกมาอาจมีพลังงานแสงที่ไม่เปลี่ยนแปลง (Rayleigh scatter) ซึ่งจัดเป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่น (elastic scattering) คือ พลังงานหลังการชนไม่สูญเสียไปลักษณะของพีคที่ได้จะมีความเข้มสูงสุด และเมื่อพลังงานแสงที่กระเจิงออกมาเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่น

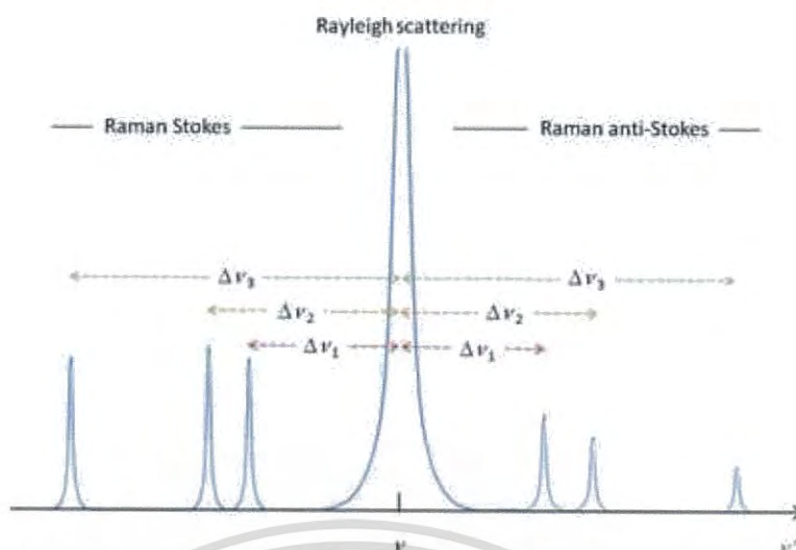
เริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบไปนั้นอาจจะเป็นได้ทั้งแบบเพิ่มขึ้น (anti-stoke scatter) หรือลดลง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(stoke scatter) ซึ่งเป็นการกระเจิงแสงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic) จัดเป็นการกระเจิงแบบรามาน ดังแสดงในรูปที่ 3.21 เมื่อวัดพลังงานของแสงที่กระเจิงในระดับพลังงานช่วงหนึ่ง จะเกิดรูปแบบที่เรียกว่า รามานสเปกตรัม ซึ่งจะเป็นสิ่งสำคัญในการบ่งชี้องค์ประกอบและพันธะของสารนั้น โดยผลต่างของพลังงาน (หรือความถี่) ของแสง ที่ตกกระทบกับพลังงานแสงที่กระเจิง (เรียกว่า Raman shift) จะมีค่าตรงกันกับพลังงาน (หรือความถี่) ของพันธะในการสั่นของโมเลกุลที่วัดได้จากเทคนิค อินฟราเรด [69]



รูปที่ 3.21 ลักษณะการถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสง [70]

แสงที่ใช้สำหรับเทคนิควิเคราะห์นี้จะเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นที่แน่นอน (monochromatic light) โดยส่วนมากนิยมใช้แสงเลเซอร์ (LASER) ที่มีความยาวคลื่น 488 นาโนเมตร โดยแสงเลเซอร์ที่ตกกระทบจะทำให้เกิดการกระเจิงของแสงและมีพลังงานที่ต่างกันส่งผลให้ตำแหน่งของพีคมีรูปแบบแตกต่างกันออกไปดังรูปที่ 3.22 และรูปที่ 3.23 แสดง



รูปที่ 3.22 แสดงตำแหน่งการกระเจิงแสงที่มีพลังงานต่างกันในเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี [71]



รูปที่ 3.23 ภาพเครื่องรามานสเปกโทรโฟโตมิเตอร์[72]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยวิธีโซโนเคมี และการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง

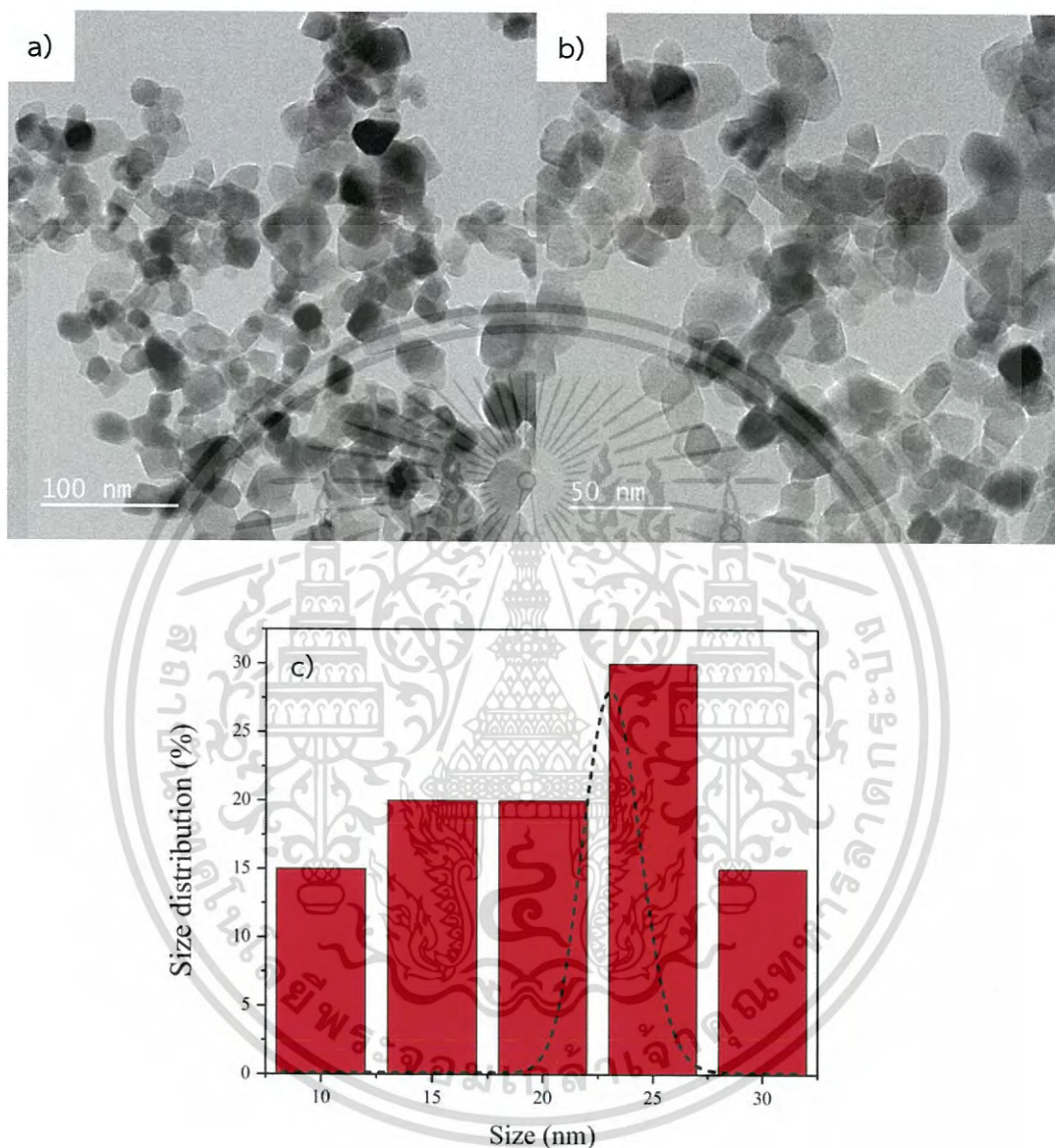
#### 4.1 การปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยวิธีโซโนเคมี

##### 4.1.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีวัฏภาคอนาเทสต่อวัฏภาครูไทล์เป็นร้อยละโดยน้ำหนัก 80:20 ก่อนการปรับปรุงพื้นผิว พบว่ามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $23.30 \pm 7.16$  นาโนเมตร มีขนาดกระจายตัวอยู่ในช่วง 10 ถึง 30 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เมื่อนำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มาผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมี (modified  $\text{TiO}_2$ ) พบว่าบริเวณขอบของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตร (nanosheet) ที่แยกออกมาจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ตั้งต้นโดยขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านวิธีโซโนเคมีอยู่ที่  $36.07 \pm 8.90$  นาโนเมตร และการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วง 15 ถึง 50 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งแผนภาพกลไกการแยกออกของโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรที่พบบริเวณพื้นผิวโดยรอบของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 เกิดขึ้นจากการที่โซเดียมแคทไอออน ( $\text{Na}^+$ ) แยกตัวจากสารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) เข้าไปแทรกตัว (intercalation) ในชั้นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยชั้นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบขึ้นจากหน่วยผลึกแบบทรงแปดหน้า (octahedral) โดยแต่ละหน่วยผลึกจะมีไทเทเนียมแคทไอออน ( $\text{Ti}^{4+}$ ) อยู่ตรงกลาง และล้อมรอบด้วยออกซิเจนแอนไอออน ( $\text{O}^{2-}$ ) ผลจากการแทรกตัวจะทำให้โครงสร้างผลึกไม่เสถียรเนื่องจากมีระยะห่างระหว่างชั้นผลึกเพิ่มขึ้นจากการแทรกตัวของ  $\text{Na}^+$  และเมื่อได้รับพลังงานจากคลื่นเสียงอัลตราโซนิกความถี่สูงจึงเกิดการแตกออกของพันธะระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจน (Ti-O-Ti) หลังจากนั้น  $\text{Na}^+$  จะเข้าไปจับกับชั้นผลึกที่แตกเกิดเป็นโครงสร้าง Ti-O-Na ด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุ (electrostatic attraction) [73] และสามารถทำการกำจัด  $\text{Na}^+$  และ  $\text{H}^+$  ออกจากโครงสร้าง

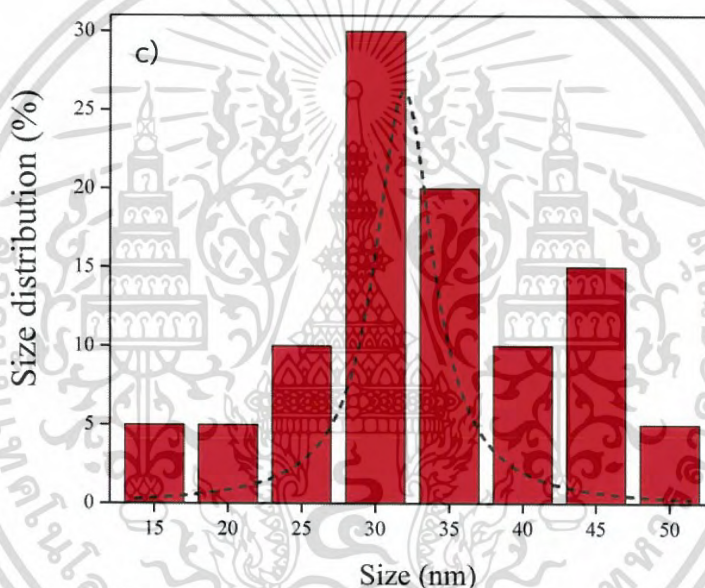
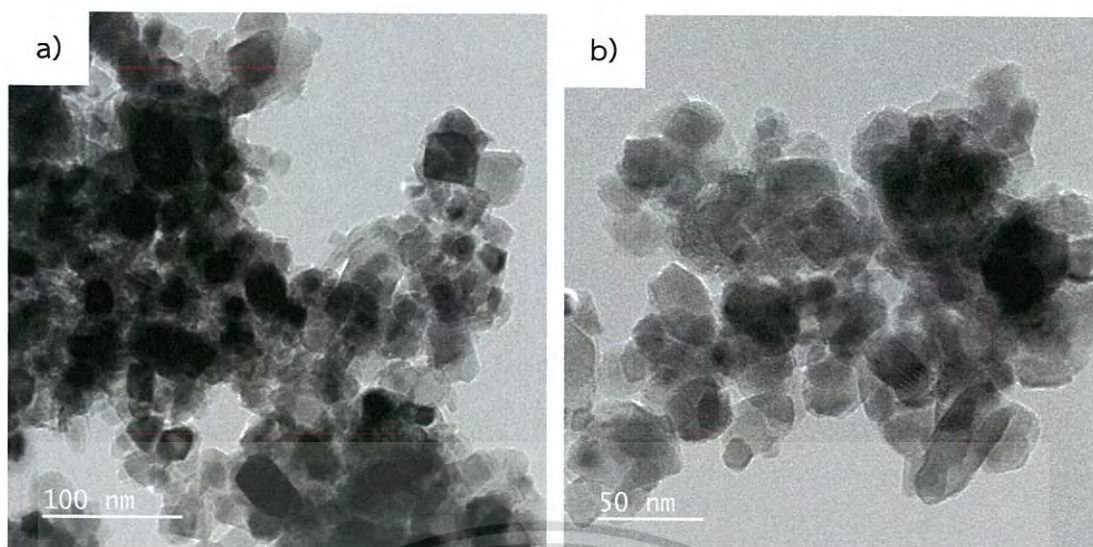
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ด้วยกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) จึงเกิดเป็นอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรแตกออกจากพื้นผิว



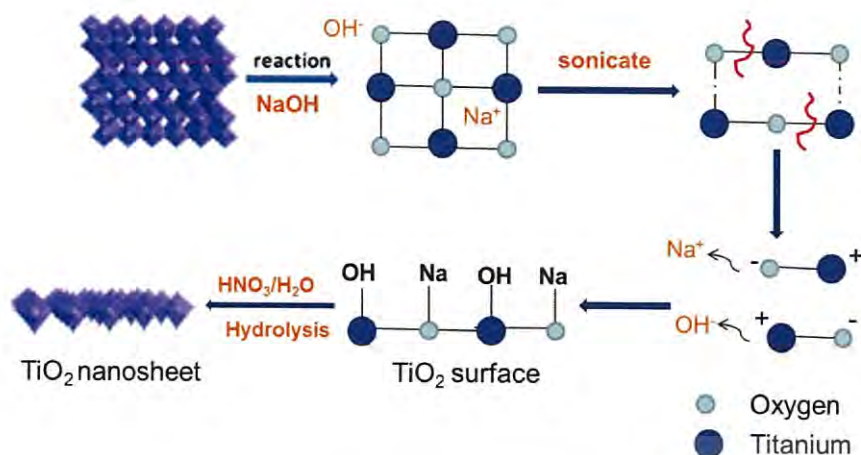
รูปที่ 4.1 a) และ b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีที่กำลังขยายต่างกันและ (c) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 a) และ b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์หลังผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีที่กำลังขยายต่างกันและ (c) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



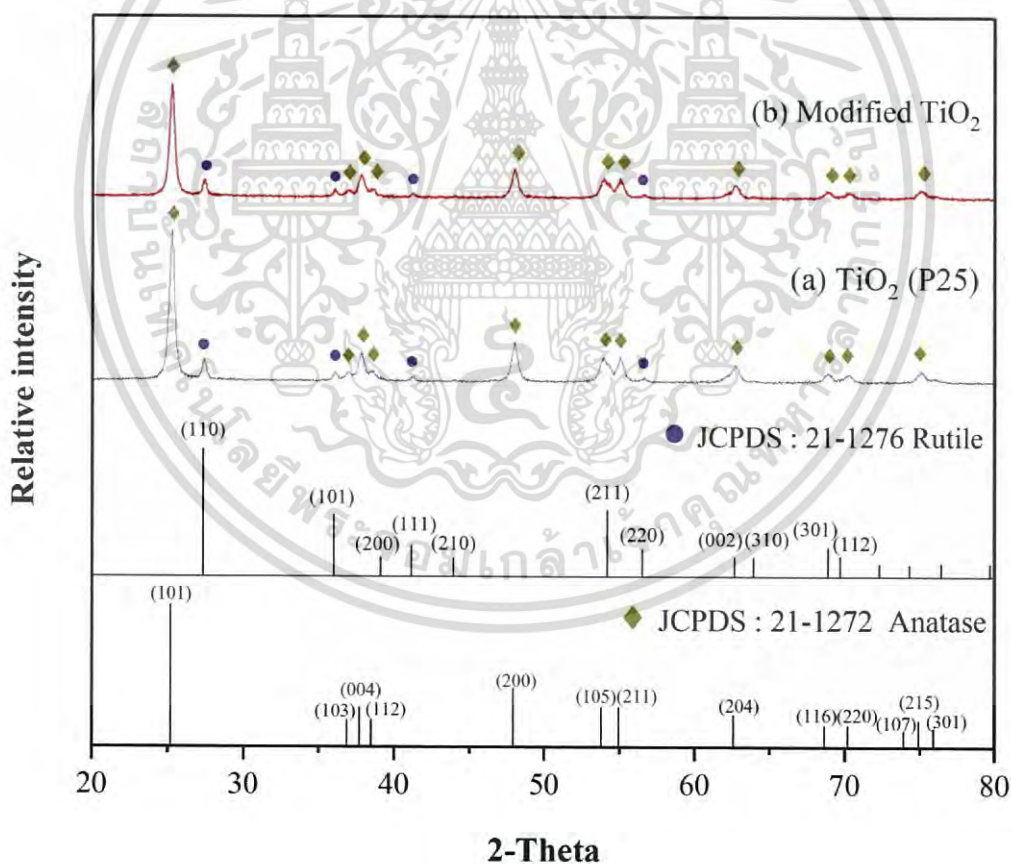
รูปที่ 4.3 กลไกการเกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจากการแตกออกของพื้นระของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมี

#### 4.1.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุล

เมื่อนำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมีไปทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry, XRD) พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ที่คล้ายคลึงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.4 โดยพบพีคหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 25.2, 37.8, 48.5, 53.8 และ 55.0 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (101), (004), (200), (105) และ (211) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบอนาเทส (anatase TiO<sub>2</sub>, JCPDS เลขที่ 21-1272) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) [33] และพบพีคหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 27.4, 36.1, 44.1 และ 56.6 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (110), (101), (111) และ (220) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบรูไทล์ (rutile TiO<sub>2</sub>, JCPDS เลขที่ 21-1276) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล [33] แสดงให้เห็นว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นที่ผิวแล้วนั้นมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรงกับทั้งวัฏภาคแบบอนาเทสและวัฏภาครูไทล์ เมื่อทำการเปรียบเทียบความเข้มของพีค (intensity) แล้ว พบว่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของวัฏภาคแบบอนาเทสมีค่ามากกว่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของวัฏภาครูไทล์ โดยสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนจากความเข้มของพีคที่มีความเข้มสูงสุดของวัฏภาคทั้งสองวัฏภาคที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 25.2 (101) ของวัฏภาคแบบอนาเทสมีความเข้มสูงกว่าที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 27.4 (110) ของวัฏภาครูไทล์ ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนปริมาณของวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

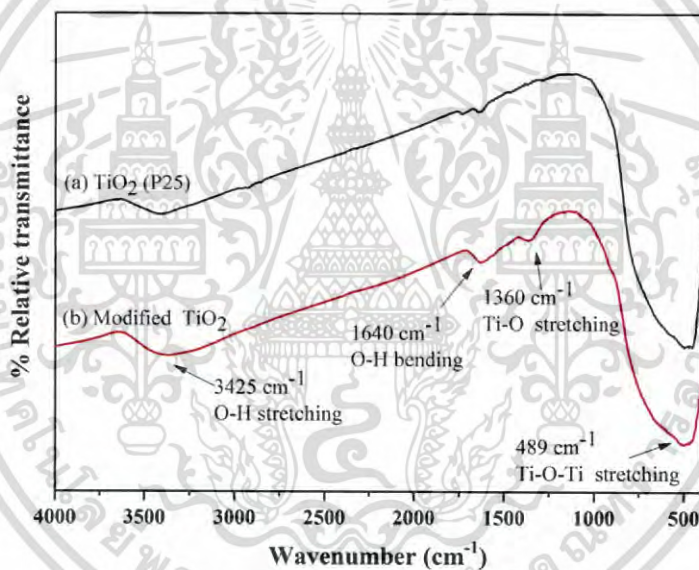
องค์ประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีองค์ประกอบของวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ ร้อยละ 80 ต่อ 20 โดยน้ำหนักตามลำดับ และเมื่อทำการเปรียบเทียบความเข้มของพีครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นที่ผิว พบว่าความเข้มพีค การเลี้ยวเบนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวแล้วมีค่าต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวน้อย โดยได้ทำการหาขนาดเฉลี่ยของผลึก (crystallite size) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีของเชอร์เรอร์ (Scherrer's method) วิธีการคำนวณดังแสดงในภาคผนวก ฉ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการปรับปรุงพื้นที่ผิวปรับมีขนาดเฉลี่ยของผลึกเท่ากับ  $19.05 \pm 3.316$  นาโนเมตร ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการปรับปรุงพื้นที่ผิวมีขนาดเฉลี่ยของผลึกเท่ากับ  $20.82 \pm 3.379$  นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าการแตกออกของอนุภาคเกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจะส่งผลทำให้ความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลงเล็กน้อย



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

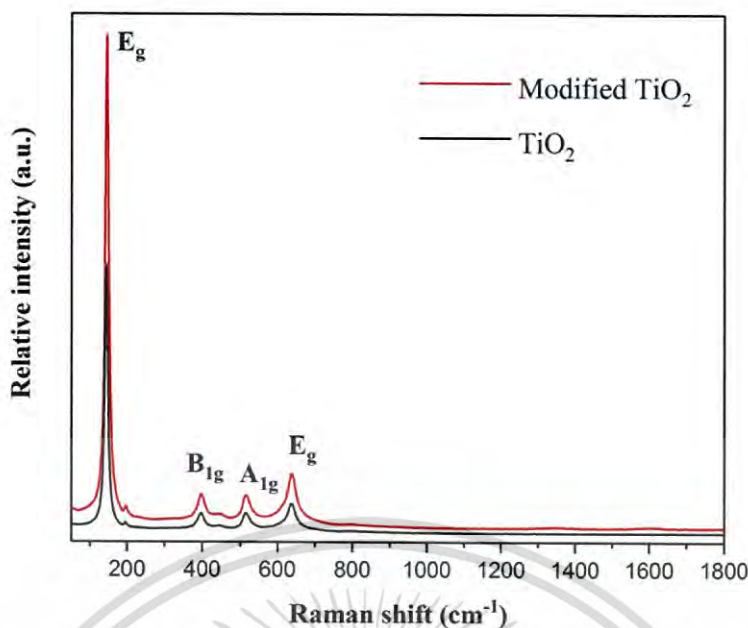
จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometry, FT-IR) แสดงดังรูป 4.5 พบอนุภาคทั้งก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมี มีช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ มีการสั่นแบบยืดหด (stretching) ของพันธะ Ti-O-Ti พันธะ O-H และพันธะ Ti-O ที่ช่วง  $489\text{ cm}^{-1}$  [74]  $3425\text{ cm}^{-1}$  [75] และ  $1360\text{ cm}^{-1}$  [50] ตามลำดับ และยังพบการสั่นแบบบิดงอ (bending) ของพันธะ O-H ในช่วงการดูดกลืนแสงที่  $1640\text{ cm}^{-1}$  [75] โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะพบว่ามีค่าความเข้มของการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงการสั่นของพันธะ Ti-O และ O-H มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกออกของพันธะ Ti-O-Ti เป็น Ti-O และ Ti-OH ได้บางส่วน ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าบริเวณพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถแตกออกเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรเมื่อได้ทำการโซโนเคมี



รูปที่ 4.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (b) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องรามานสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer) พบว่ารามานสเปกตรัมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีร่วมกับเบสนั้น มีช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น  $144$ ,  $397$ ,  $517$  และ  $638\text{ cm}^{-1}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งตรงกับรามานโหมด (Raman active mode)  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  และ  $E_g$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการตอบสนองของช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีส่วนผสมระหว่างวัฏภาคแบบอนาเทสและวัฏภาคแบบรูไทล์ [76]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 รามานสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว

#### 4.1.3 การศึกษาพื้นที่ผิวและรูพรุน

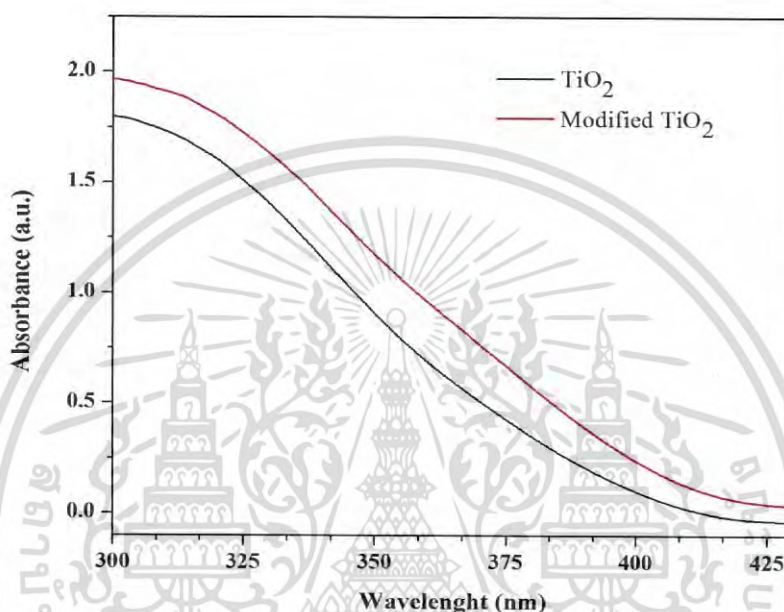
เมื่อนำวัสดุที่ได้ไปทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนจากวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนการปรับปรุงพื้นที่ผิวมีปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) 67.88 ตารางเมตรต่อกรัม ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) โดยค่าพื้นที่ผิวที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับที่ได้รายงานไว้ โดยบริษัทผู้ผลิตที่มีค่าอยู่ที่  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  [77] เมื่อทำการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีการโซโนเคมี พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นเป็น  $101.4 \text{ m}^2/\text{g}$  โดยพบว่าขนาดรูพรุนที่วิเคราะห์ได้มีค่าลดลงเล็กน้อย เมื่อผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว คือมีค่าลดลงจาก  $269.9 \text{ \AA}$  เป็น  $247.7 \text{ \AA}$  ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่เมื่อนำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มาทำการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมี จะทำให้เกิดโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรแตกออกมาจากพื้นที่ผิวของอนุภาคจึงส่งผลให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ปริมาณพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของวัสดุ

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ขนาดรูพรุน ( $\text{\AA}$ )
$\text{TiO}_2$	67.88	269.9
Modified $\text{TiO}_2$	101.4	247.7

#### 4.1.4 การศึกษาสมบัติทางแสง

ผลการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) แสดงดังรูป 4.7 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อได้ทำการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมี มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น (red shift) โดยมีค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสง (onset absorption) เพิ่มขึ้นจาก 385 เป็น 395 นาโนเมตร



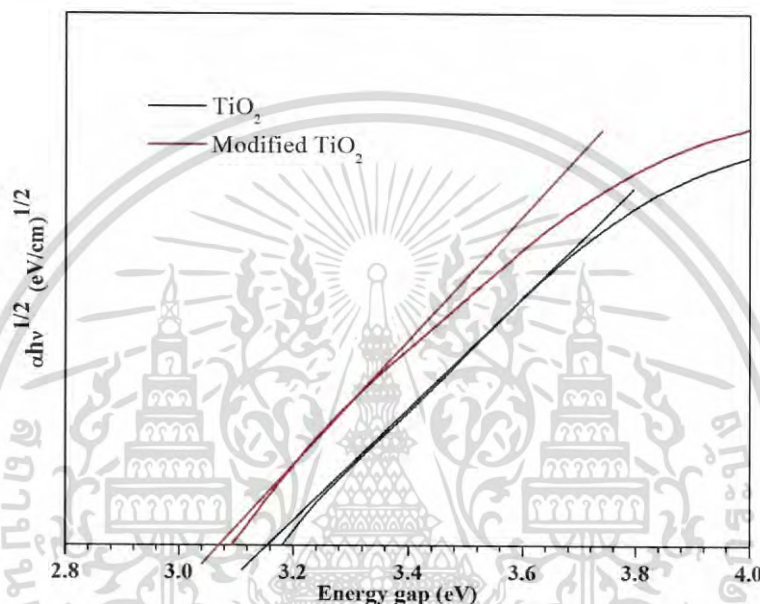
รูปที่ 4.7 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมี

เมื่อนำสเปกตรัมที่ได้มาคำนวณค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap,  $E_g$ ) จากสมการของ Tuac's [78] วิธีคำนวณดังแสดงในภาคผนวก ง ผลดังแสดงในรูปที่ 4.8 และ ตารางที่ 4.2 พบว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการปรับปรุงพื้นที่ผิวมีค่าเป็น 3.16 eV และเมื่อทำการปรับปรุงพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ที่พื้นผิวบางส่วนมีการแตกออกป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรจึงทำให้ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าลดลงเป็น 3.07 eV ซึ่งส่งผลดีในแง่ของการใช้พลังงานในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงที่ต่ำลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิว

ตัวอย่าง	ค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสง (nm)	Energy gap (eV)
TiO <sub>2</sub>	385	3.16
Modified TiO <sub>2</sub>	395	3.07

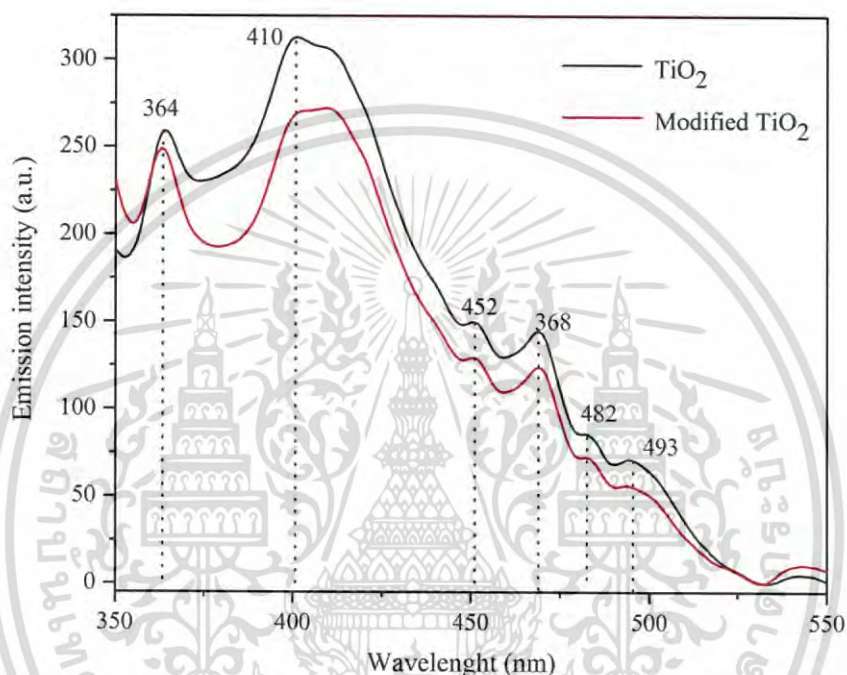


รูปที่ 4.8 การหาพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีของ Tuac's

จากนั้นได้นำสารที่ได้ไปศึกษาสมบัติทางแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (fluorescence spectroscopy) ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการให้พลังงานแสงเพื่อกระตุ้น (excitation energy) ให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเกิดการคายพลังงานโดยการเปล่งแสงออกมา (emission energy) และตกกลับมารวมกับโฮลในแถบวาเลนซ์ โครงงานพิเศษนี้ให้พลังงานกระตุ้นแก้ววัสดุที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร และเก็บข้อมูลการคายพลังงานในช่วง 350 ถึง 550 นาโนเมตร ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่นใกล้เคียงกับช่วงความยาวคลื่นของไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า P25 ที่เคยได้มีการรายงานไว้ [33] คือที่ความยาวคลื่น 364, 410, 452, 368, 482 และ

493 นาโนเมตร โดยพบว่าความเข้มของการคายพลังงานแสงหลักในสเปกตรัมของอนุภาคไทเทเนียม-เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีความเข้มแสงลดลงกว่าอนุภาคก่อนปรับปรุงพื้นผิว แสดงให้เห็นถึงการลดลงของอัตราการตกกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) ซึ่งการลดลงเป็นผลมาจากการเปลี่ยนโครงสร้างของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บริเวณพื้นผิวที่เป็นโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตรจากการแตกออกของพันธะ Ti-O-Ti และเกิดการขาดหายไปของออกซิเจนไอออนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง [79] จึงส่งผลให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถอยู่บนแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้นานขึ้น



รูปที่ 4.9 ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

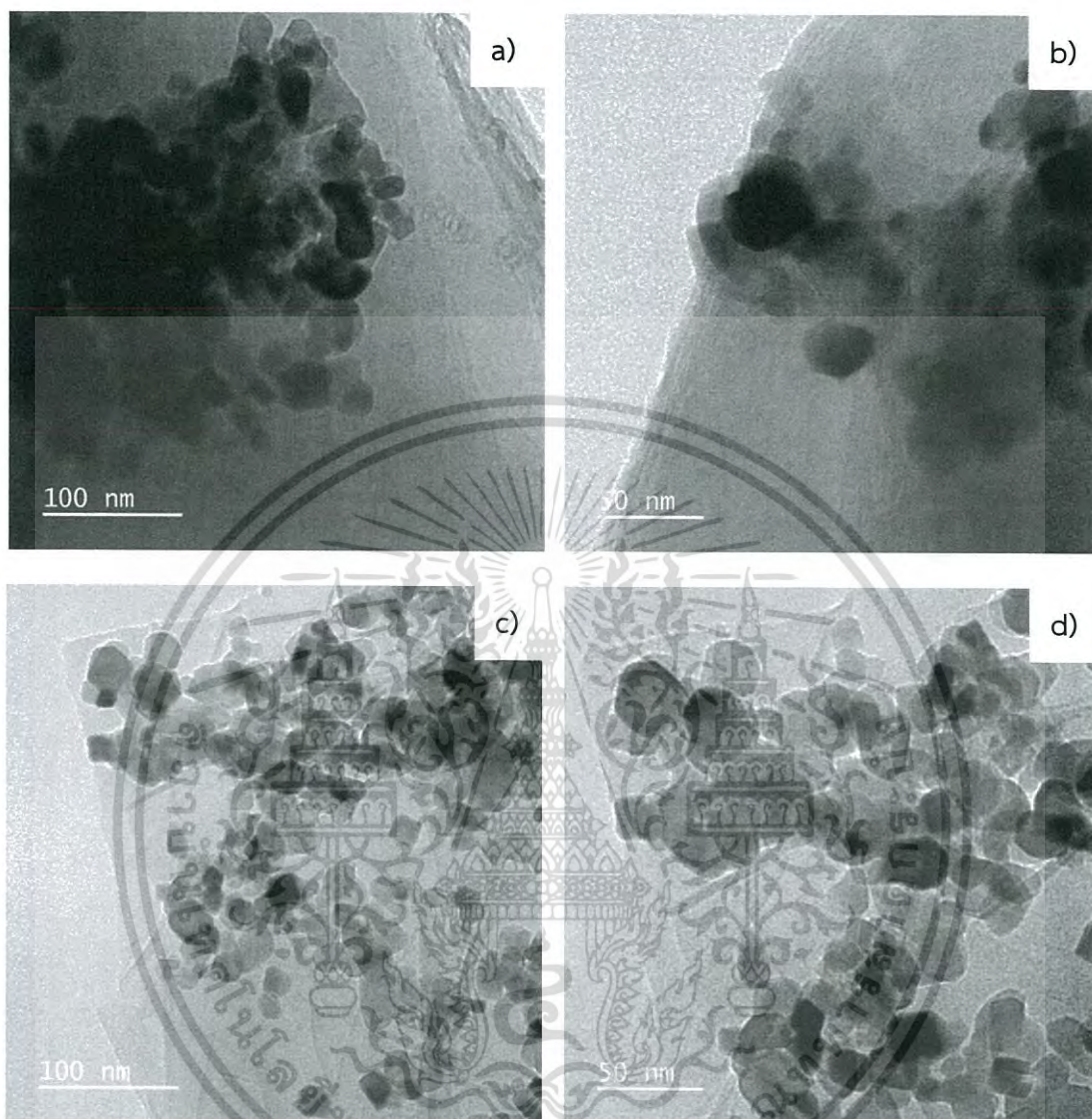
## 4.2 การเตรียมวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีน-ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

### 4.2.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 0.75 โดยน้ำหนักตามลำดับ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าวัสดุผสมมีอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายตัวอยู่บนแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยจากภาพถ่าย

TEM ไม่สามารถระบุถึงรูปร่างและการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ได้อย่างชัดเจน เนื่องจากซีเรียมออกไซด์เป็นอนุภาคที่เล็กกว่าและมีความหนาแน่นต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ การกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ยังขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมอีกด้วย ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกไซด์มีขนาดอนุภาคที่เล็กและมีการเกาะกลุ่มกันเองของอนุภาค อีกทั้งยังเติมซีเรียมออกไซด์ลงไป ในปริมาณที่น้อยจึงไม่สามารถสังเกตเห็นได้



รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย TEM a) และ b) อนุภาค  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$  และภาพ c) และ d)  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$  ที่กำลังขยายต่างกัน

#### 4.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ

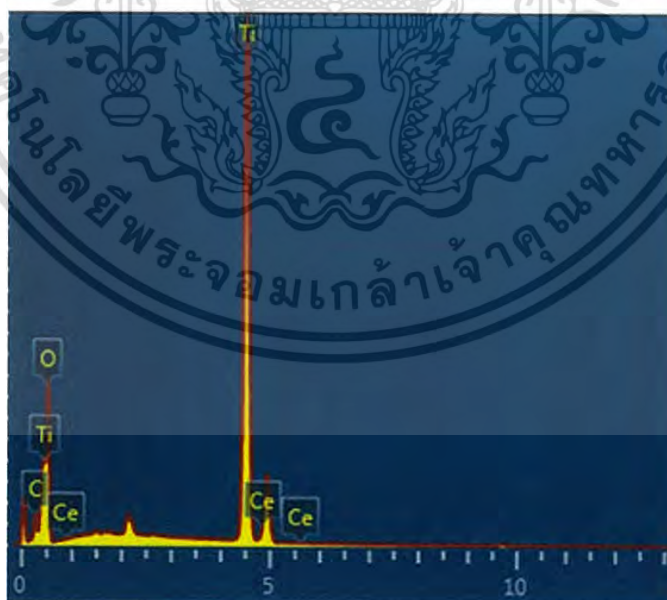
ผลการศึกษาธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และริตวิซแกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 0.75 โดยน้ำหนัก ( $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$ ) ด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุในวัสดุ

ผสม ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.11 และ 4.12 และตารางที่ 4.3 พบว่าสเปกตรัมและแผนภาพการเอกซเรย์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจายตัวแสดงถึงองค์ประกอบของธาตุผสมที่เติมลงไป คือ ไทเทเนียม (Ti) ออกซิเจน (O) ซีเรียม (Ce) และคาร์บอน (C) โดยปริมาณของธาตุหลักที่พบ คือ Ti และ O นั้นมีแนวโน้มที่มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักที่ใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎี ส่วนปริมาณของธาตุ Ce และ C นั้นแตกต่างจากค่าทางทฤษฎี ซึ่งผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่ทั่วถึงของวัสดุผสมที่เติมลงไปและการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ อีกทั้งปริมาณของธาตุ C ที่สูงกว่าค่าทางทฤษฎีเป็นผลมาจากการตรวจวัดธาตุคาร์บอนที่ใช้เป็นตัวรองรับ (substrate) ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

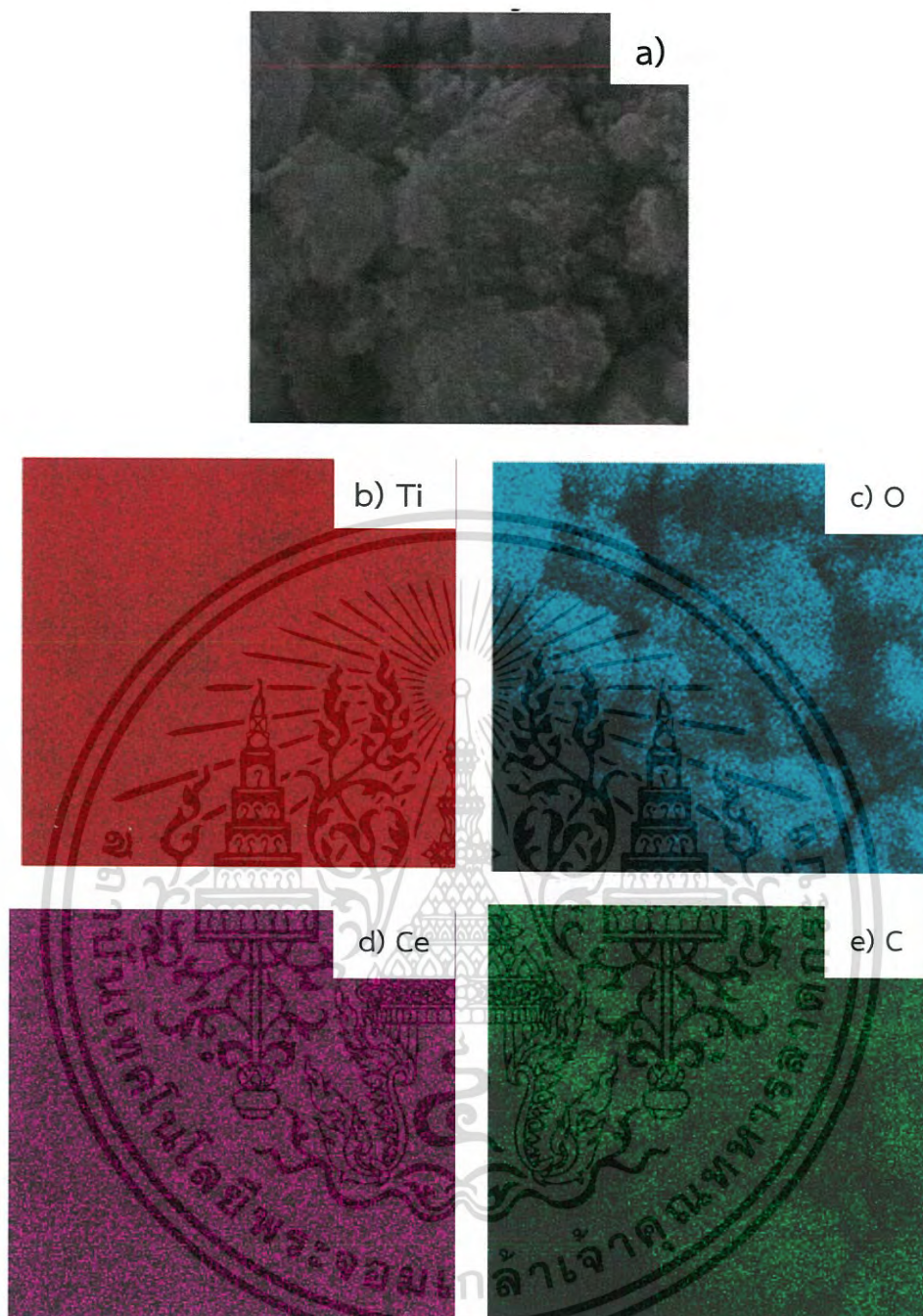
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยา ทางแสง	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)							
	Ti		O		Ce		C	
	การ ทฤษฎี	การ ทดลอง	การ ทฤษฎี	การ ทดลอง	การ ทฤษฎี	การ ทดลอง	การ ทฤษฎี	การ ทดลอง
CeO <sub>2</sub> /rGO/ modified TiO <sub>2</sub>	58.89	48.99	39.55	46.27	0.81	0.23	0.75	4.51



รูปที่ 4.11 a) EDS สเปกตรัมของวัสดุผสม CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

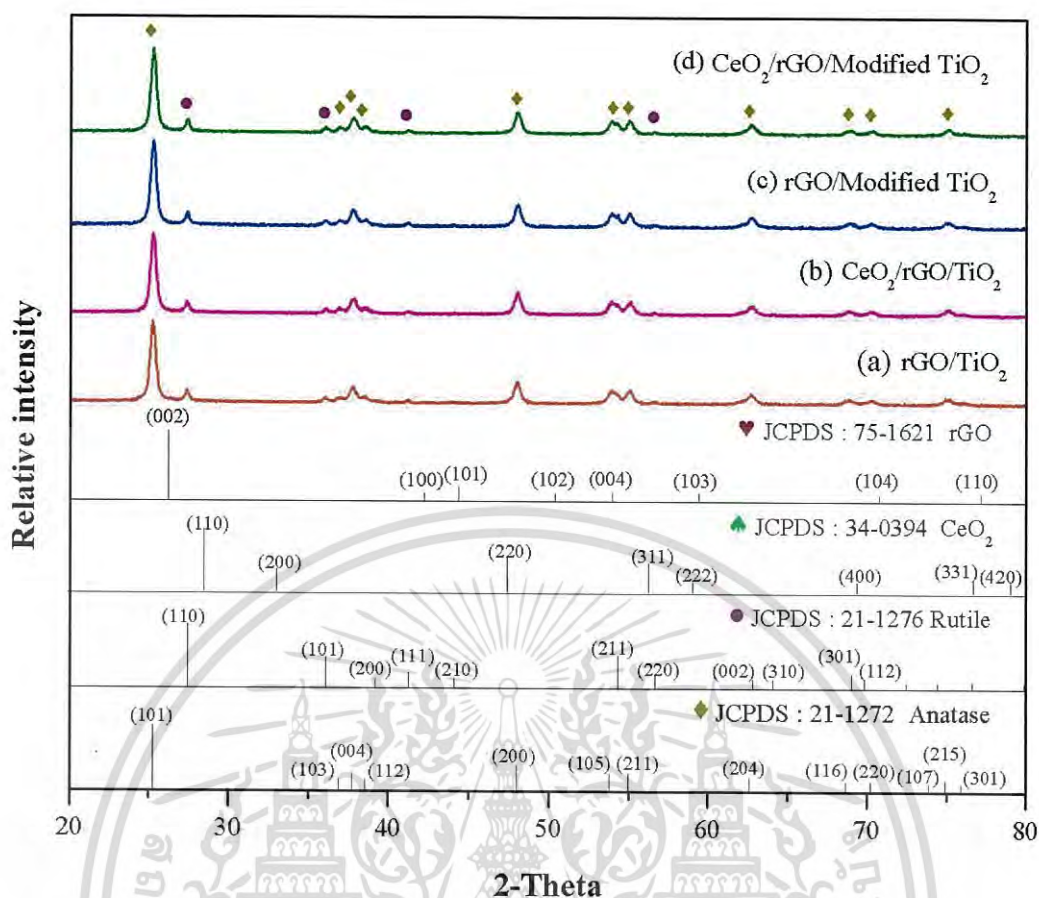


รูปที่ 4.12 a) ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผสม  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$  และภาพการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ b) ไทเทเนียม (Ti) c) ออกซิเจน (O) d) ซีเรียม (Ce) และ e) คาร์บอน (C)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

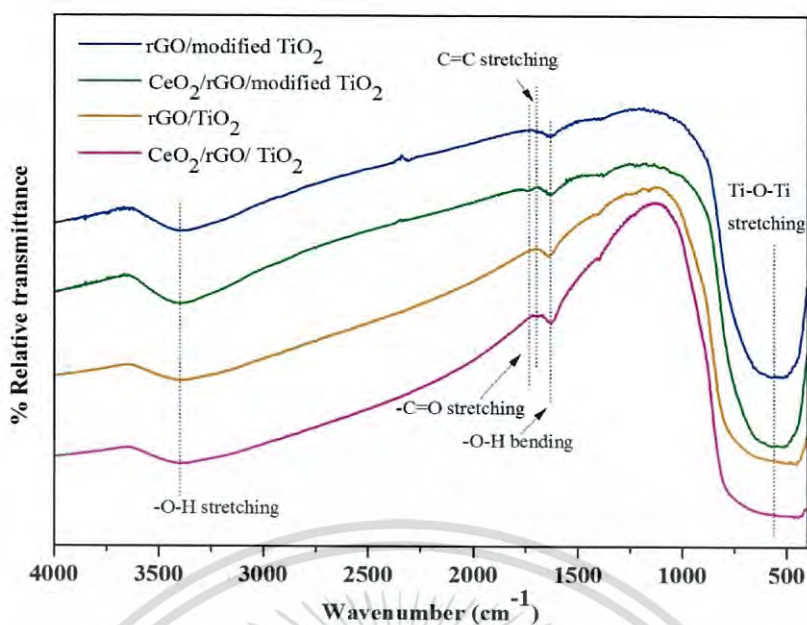
#### 4.2.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุล

เมื่อนำวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าวัสดุผสมทั้ง 4 ตัวอย่างที่เตรียมตามอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.1 ได้แก่ rGO/TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub>, rGO/modified TiO<sub>2</sub> และ CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ดังแสดงในรูปที่ 4.13 โดยทั้ง 4 ตัวอย่างจะพบพีคหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta เช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวแล้ว (modified TiO<sub>2</sub>) คือ 25.2, 37.8, 48.5, 53.8 และ 55.0 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (101), (004), (200), (105) และ (211) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบอนาเทส (anatase TiO<sub>2</sub>, JCPDS เลขที่ 21-1272) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) และพบพีคหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 27.4, 36.1, 44.1 และ 56.6 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (110), (101), (111) และ (220) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบรูไทล์ (rutile TiO<sub>2</sub>, JCPDS เลขที่ 21-1276) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงวัฏภาคหลัก คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ โดยไม่พบพีคที่ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) ที่เติมลงไป เนื่องจากปริมาณของซีเรียมออกไซด์ (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (ร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก) ที่เติมลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีปริมาณที่น้อยกว่าค่าจำกัดการตรวจวัด (detection limit) ซึ่งค่าจำกัดการตรวจวัดของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือ ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของสารตัวอย่าง [33] และอาจเป็นผลมาจากความเข้มของพีคของซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีความเข้มต่ำเมื่อเทียบกับความเข้มของพีคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) จึงทำให้ไม่สามารถตรวจพบได้โดยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



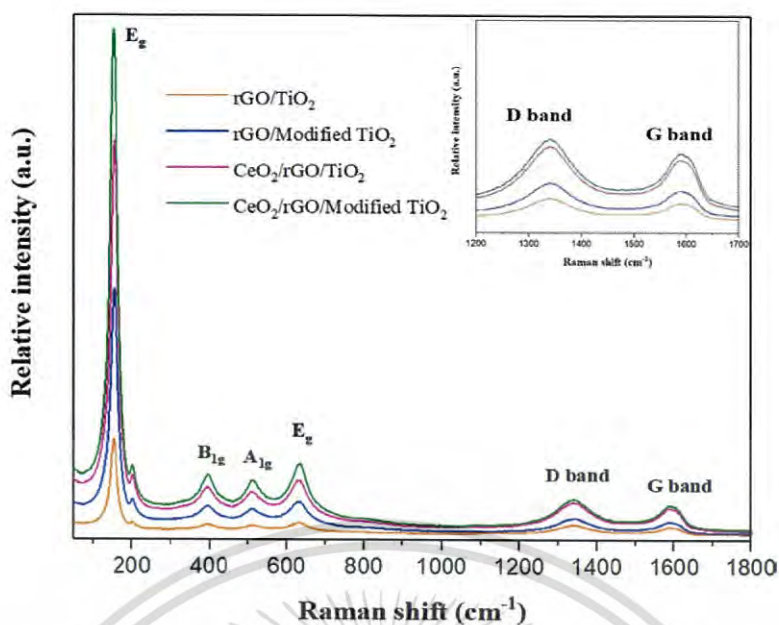
รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสม a) rGO/TiO<sub>2</sub> b) CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub> c) rGO/modified TiO<sub>2</sub> และ d) CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub>

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่าวัสดุผสมทั้ง 4 ตัวอย่างมีช่วงการสั่นแบบยืดหดที่เป็นเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ตามผลที่กล่าวมาในตอน 4.1.2 คือที่  $489-496\text{ cm}^{-1}$  ของ Ti-O-Ti และ  $1360\text{ cm}^{-1}$  ของ Ti-O เมื่อทำเป็นวัสดุผสมโดยการเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์พบว่ามีช่วงเอกลักษณ์ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ช่วง  $1620$  และ  $1670\text{ cm}^{-1}$  ที่เป็นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=C และ C=O ตามลำดับ [74] แต่ความเด่นชัดของพีคค่อนข้างไม่ชัดเจน เนื่องจากการเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในปริมาณที่น้อยมาก คือ ร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นเช่นเดียวกับซีเรียมออกไซด์ที่มีปริมาณเพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อีกทั้งช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์อยู่ที่  $700\text{ cm}^{-1}$  (Ce-O) ซึ่งอาจซ้อนทับกับช่วงการดูดกลืนของไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงไม่สามารถพบช่วงเอกลักษณ์ที่ชัดเจนของซีเรียมออกไซด์ได้



รูปที่ 4.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุผสม

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องรามานสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer) พบว่ารามานสเปกตรัมของวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทั้ง 4 ชนิด ซึ่งได้แก่ rGO/TiO<sub>2</sub>, rGO/modified TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub> และ CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> มีช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 144, 397, 517 และ 638 cm<sup>-1</sup> ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งตรงกับรามานโหมด (Raman active mode) E<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> และ E<sub>g</sub> ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการตอบสนองของช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และจะพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 1340 และ 1590 cm<sup>-1</sup> ซึ่งตรงกับรามานโหมด D band และ G band ตามลำดับ ที่แสดงถึงการตอบสนองของช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) [81] ซึ่งเป็นการยืนยันว่าวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทั้ง 4 ชนิดนั้นมีรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อยู่ในองค์ประกอบ สำหรับช่วงการดูดกลืนแสงของซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>) จะมีช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นประมาณ 400 cm<sup>-1</sup> ซึ่งตรงกับรามานโหมด F<sub>2g</sub> [81] แต่เนื่องจากเป็นช่วงการดูดกลืนแสงที่ซ้อนทับกับช่วงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้ไม่สามารถเห็นช่วงการดูดกลืนแสงของซีเรียมออกไซด์ที่ชัดเจน



รูปที่ 4.15 รามานสเปกตรัมของวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

#### 4.2.4 การศึกษาพื้นที่ผิวและรูพรุน

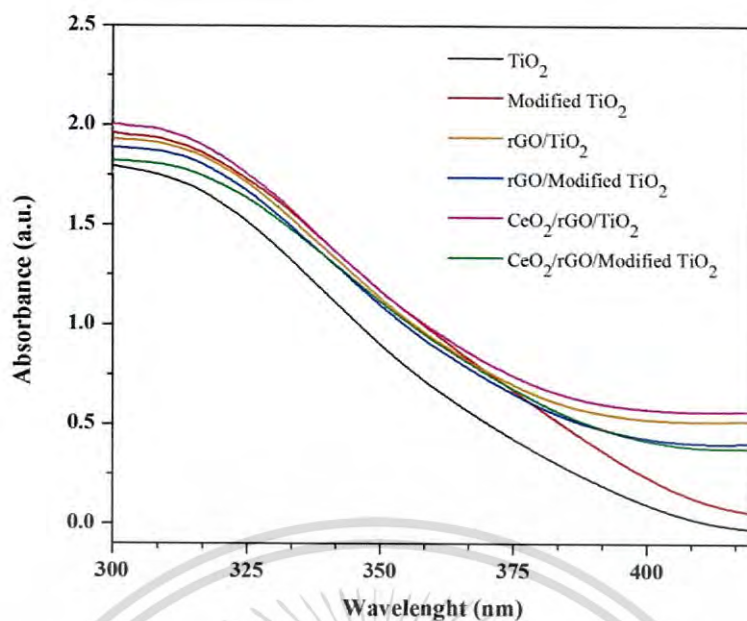
ผลการวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุผสมด้วยวิธีของ Brunauer-Emmett-Telle (BET) ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าวัสดุผสม rGO/TiO<sub>2</sub>, rGO/modifiedTiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub> และ CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 102.3, 70.85, 92.1 และ 82.90 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ และขนาดของรูพรุนมีค่า 277.9, 256.3, 303.3, 218.4 Å ตามลำดับ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมที่มีรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีลักษณะเป็นแผ่น 2 มิติ และเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจึงส่งผลทำให้วัสดุผสมมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น สำหรับวัสดุผสมที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะมีค่าพื้นที่ผิวที่มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เนื่องจากขนาดของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดเล็กมากและเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนจึงทำให้วัสดุผสมมีพื้นที่ผิวที่ลดลง

ตารางที่ 4.4 ปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว ( $m^2/g$ )	ขนาดรูพรุน ( $\text{\AA}$ )
rGO/TiO <sub>2</sub>	102.3	277.9
rGO/modified TiO <sub>2</sub>	70.85	256.3
CeO <sub>2</sub> /rGO/TiO <sub>2</sub>	92.1	303.3
CeO <sub>2</sub> /rGO/modified TiO <sub>2</sub>	82.90	218.4

#### 4.2.5 การศึกษาสมบัติทางแสง

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.16–4.17 และตารางที่ 4.5 พบว่าเมื่อเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมมีค่าเพิ่มมากขึ้นในช่วง 400-550 นาโนเมตร อันเนื่องมาจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีสีดำทำให้สามารถดูดกลืนแสงได้ทุกช่วงแสง และยังพบว่าวัสดุผสม rGO/TiO<sub>2</sub>, rGO/modified TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub> และ CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น (red shift) และมีค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน ( $E_g$ ) ที่ลดลงเมื่อเทียบกับอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งผลที่ได้เกิดจากการเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เป็นตัวนำไฟฟ้า และซีเรียมออกไซด์ที่มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 2.19 eV [32] ซึ่งน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้แถบพลังงานซ้อนเหลื่อมกันกับไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุผสมลดลง โดยวัสดุผสมที่เตรียมจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการปรับปรุงผิวจะมีค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าก่อนการปรับปรุงผิว และวัสดุผสมที่มีการเติมทั้งซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะให้ค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าที่เติมเฉพาะรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เล็กน้อย

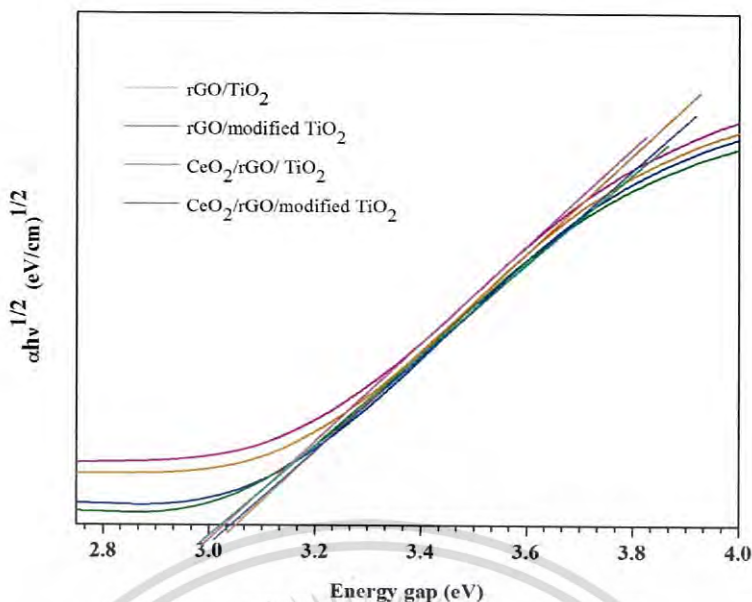


รูปที่ 4.16 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตร้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวและวัสดุผสม

ตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธีของ Tuac's และค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์และวัสดุผสม

ตัวอย่าง	ค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสง (nm)	Energy gap (eV)
TiO <sub>2</sub>	385	3.16
Modified TiO <sub>2</sub>	395	3.07
rGO/TiO <sub>2</sub>	387	3.05
rGO/Modified TiO <sub>2</sub>	396	3.04
CeO <sub>2</sub> /rGO/TiO <sub>2</sub>	392	3.03
CeO <sub>2</sub> /rGO/Modified TiO <sub>2</sub>	398	3.02

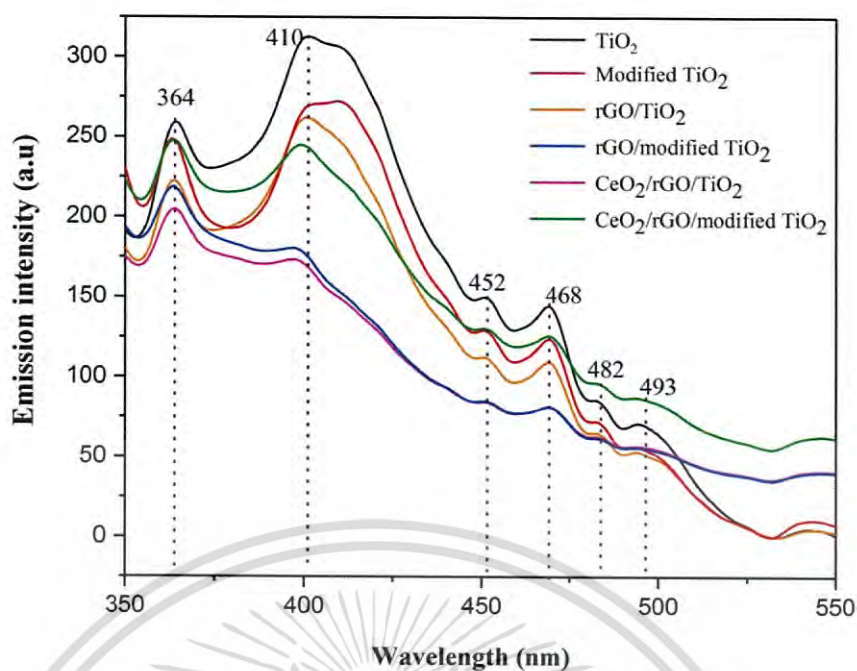
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุผสมด้วยวิธีของ Tuac's

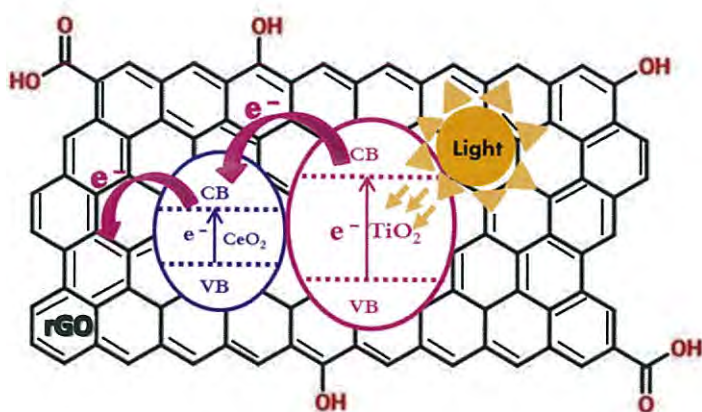
การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมเมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จากการวัดค่าการคายพลังงานแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดที่เตรียมได้มีการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่นใกล้เคียงกับช่วงความยาวคลื่นที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) [33] ที่ความยาวคลื่น 364, 410, 452, 468, 482 และ 493 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.18 โดยวัสดุผสมที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีค่าความเข้มของการคายพลังงานที่มีแนวโน้มที่ต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ เป็นผลมาจากเมื่อให้พลังงานแสงแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำแล้วส่งต่ออิเล็กตรอนไปยังแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อไป ทำให้สามารถช่วยลดอัตราการรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) ได้ อีกทั้งรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ทำให้ช่วยลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลได้ดีมากขึ้น เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีความสามารถในการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนที่สูง ณ อุณหภูมิห้อง โดยมีค่ามากกว่า  $15,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและวัสดุผสม

จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงสามารถแสดงแผนภาพการเกิดการกระตุ้นทางแสงของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์ ไรต์วังก์แกรฟีนออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ดังรูปที่ 4.19 โดยเมื่ออิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานกระตุ้นจากพลังงานแสงจะทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำแล้วถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์หรือเคลื่อนที่ไปยังไรต์วังก์แกรฟีนออกไซด์เพื่อมีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาได้นานขึ้น จึงสามารถลดอัตราการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ อีกทั้งวัสดุผสมยังมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ที่ต่ำจึงมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงที่มากขึ้น ส่งผลให้วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์ ไรต์วังก์แกรฟีนออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางแสงที่ดีกว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

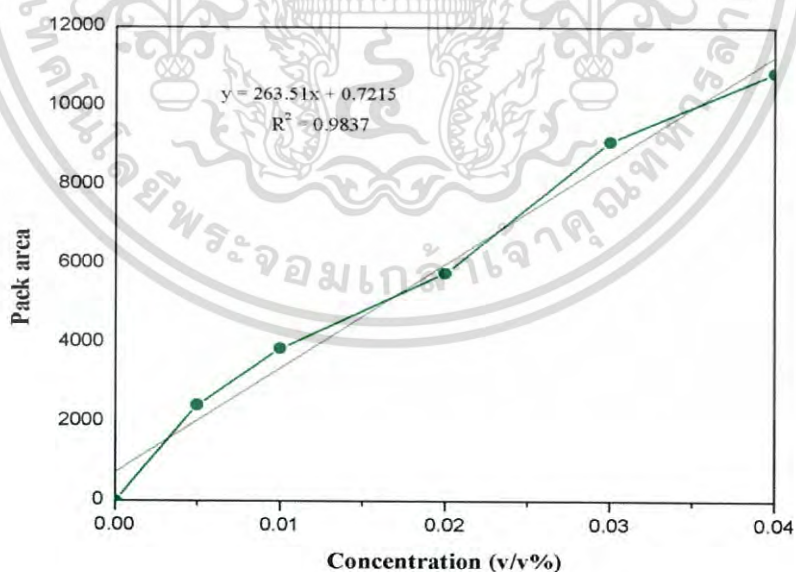


รูปที่ 4.19 แผนภาพการกระตุ้นของอิเล็กตรอนในวัสดุผสมซีเรียออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบชั้นบันได

### 4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

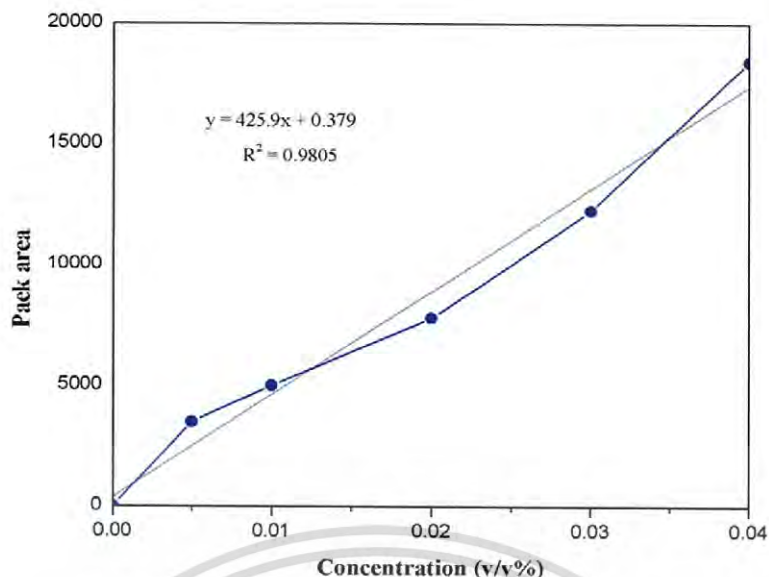
#### 4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอล

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานและค่าพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) ของสารละลายเมทานอลและสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.20 และ 4.21 ตามลำดับ



รูปที่ 4.20 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารละลายเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

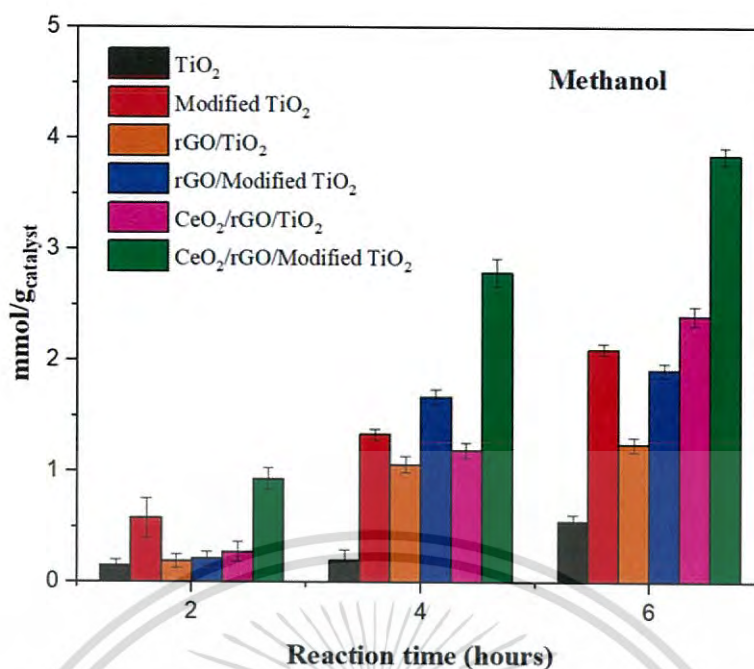


รูปที่ 4.21 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารละลายเอทานอล

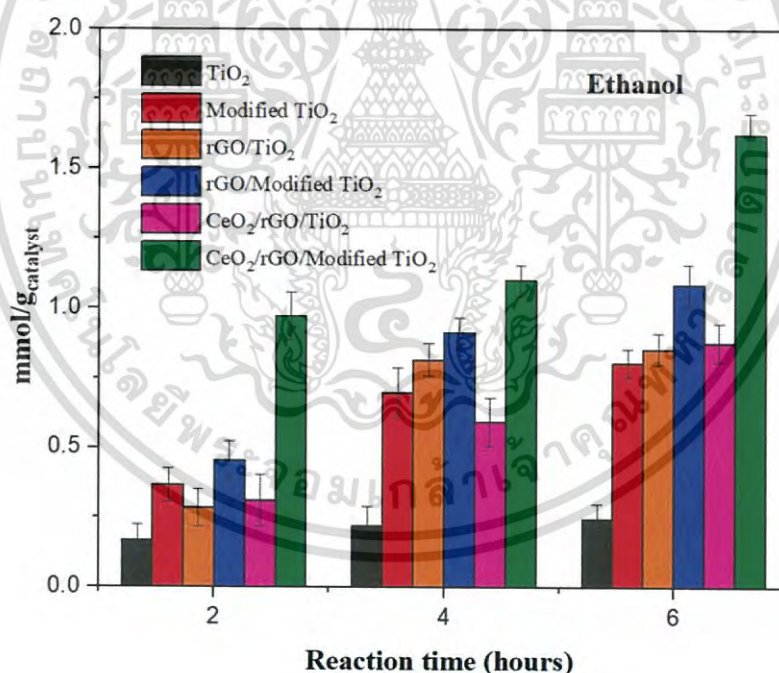
รูปที่ 4.20 และ 4.21 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.005 ถึง 0.04 v/v% โดยกราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงถึงสัดส่วนโดยตรงระหว่างความเข้มข้นต่อพื้นที่ใต้กราฟ ซึ่งกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทานอลมีความสัมพันธ์ ดังสมการเส้นตรง  $y = 263.51x + 0.7215$  และมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9837 และกราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอลซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการเส้นตรง  $y = 425.9x + 0.379$  และมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9805

#### 4.3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

ผลจากการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.15 กรัม กระจายตัวในน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตร จากนั้นผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ด้วยอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาที แล้วทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยได้ศึกษาชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี และผลการทดลองที่ได้รายงานผลเป็นจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1 กรัม ที่เวลาต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.22 และ 4.23 ส่วนตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.24 แสดงปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงในหน่วยจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1 กรัมต่อเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.22 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ

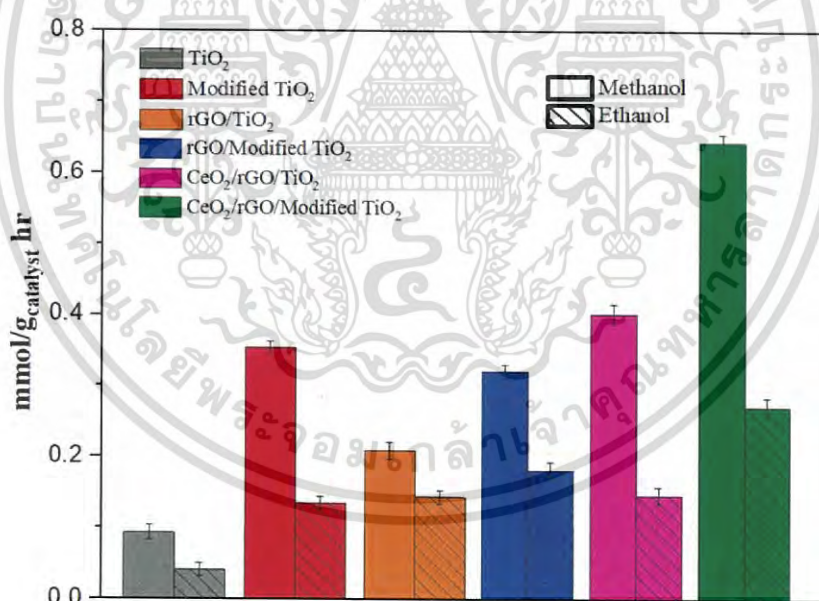


รูปที่ 4.23 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	
	เมทานอล	เอทานอล
	(mmol/g <sub>cat</sub> ·hr)	(mmol/g <sub>cat</sub> ·hr)
TiO <sub>2</sub> (P25)	0.092	0.041
Modified TiO <sub>2</sub>	0.351	0.134
rGO/TiO <sub>2</sub>	0.208	0.143
rGO/modifiedTiO <sub>2</sub>	0.320	0.181
CeO <sub>2</sub> /rGO/TiO <sub>2</sub>	0.401	0.147
CeO <sub>2</sub> /rGO/modified TiO <sub>2</sub>	0.641	0.271



รูปที่ 4.24 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

จากผลที่ได้พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดต่าง ๆ ในเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง คือ เมทานอลและเอทานอล ซึ่งจะพบว่าวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกชนิดมีแนวโน้มที่สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลได้เพิ่มขึ้นเมื่อเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 6 ชั่วโมง เมื่อทำการเปรียบเทียบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีโซโนเคมีนั้นมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลที่สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิว โดยปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) เป็นเมทานอลและเอทานอลของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีค่า 0.351 และ 0.134  $\text{mmol/g}_{\text{cat}}\text{hr}$  ตามลำดับ ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิวมีปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลเท่ากับ 0.092 และ 0.041  $\text{mmol/g}_{\text{cat}}\text{hr}$  ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับที่ได้รายงานไว้โดย Slamet และคณะ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลเท่ากับ 0.135  $\text{mmol/g}_{\text{cat}}\text{hr}$  [82] ซึ่งผลที่ได้เกิดจากที่อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นและมีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้น จึงทำให้สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงได้มากขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของวัสดุผสมพบว่าวัสดุผสมที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีประสิทธิภาพมากกว่าที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิว และวัสดุผสมที่เตรียมจากการเติมทั้งซีเรียมออกไซด์และริตซ์แกรไฟีนออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีกว่าการเติมริตซ์แกรไฟีนออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงสูงที่สุด คือ  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$  โดยสามารถผลิตเมทานอลและเอทานอลได้ 0.641 และ 0.271  $\text{mmol/g}_{\text{cat}}\text{hr}$  ตามลำดับ โดยค่าที่ได้มีค่าสูงกว่าวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 3 %wt  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  (P25) ที่สามารถผลิตเมทานอลได้ 0.443  $\text{mmol/g}_{\text{cat}}\text{hr}$  ที่รายงานไว้โดย Slamet และคณะ [82] และวัสดุผสม  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ที่ได้จากงานวิจัยของ Hamidah และคณะ [32] สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลได้ 0.0186  $\text{mmol/g}_{\text{cat}}$  ซึ่งการที่วัสดุผสม  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงที่สูง เป็นผลรวมมาจากการที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้นและมีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้น และการเติมริตซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีสภาพคล่อง (mobility) ร่วมกับการเติมซีเรียมออกไซด์ที่มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้เกิดกลไกการกระตุ้นและการเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบซันบันด์ตามที่ได้อธิบายไว้ในรูปที่ 4.19 ที่

เมื่อวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานกระตุ้นที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่าง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างแถบพลังงาน จะทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำและเกิดถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์หรือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งสามารถลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ จึงส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้น อีกทั้งวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$  ยังมีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ที่ต่ำจึงมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นเพื่อไปเกิดปฏิกิริยาทางแสงที่มากขึ้น

หมายเหตุ : ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงภายใต้แสงวิสิเบิล (visible) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร แต่ไม่พบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายในระบบ เนื่องจากแสงวิสิเบิลมีพลังงานต่ำจึงไม่สามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เคลื่อนที่ไปที่แถบตัวนำเพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงกับคาร์บอนไดออกไซด์ได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากศึกษาการปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ , P25) และผลของการเติมซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) ลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสามารถสรุปผลได้ดังนี้

การปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมี เมื่อทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าบริเวณขอบของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีโครงสร้างแบบแผ่นขนาดนาโนเมตร (nanosheet) ที่แตกออกมาจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ตั้งต้น การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี แสดงให้เห็นว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการปรับปรุงพื้นผิวยังคงมีวัฏภาคแบบอนาเทส (JCPDS เลขที่ 21-1272) และวัฏภาคแบบรูไทล์ (JCPDS เลขที่ 21-1276) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่าหลังการปรับปรุงพื้นผิวดังกล่าวแล้วพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ มีความเข้มของการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงการสั่นของพันธะ Ti-O และ O-H เพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกออกของพันธะ Ti-O-Ti เป็น Ti-O และ Ti-OH ได้บางส่วน แสดงให้เห็นว่าบริเวณพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถแตกออกเป็นแผ่นขนาดนาโนเมตรได้ การศึกษาพื้นที่ผิวของวัสดุด้วยวิธีของ BET แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มีปริมาณพื้นที่ผิวมากขึ้นจากเดิม 68.88 เป็น 101.4  $\text{m}^2/\text{g}$  เมื่อนำวัสดุที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวไปวิเคราะห์สมบัติทางแสงพบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ลดลงจาก 3.16 eV เป็น 3.07 eV การวัดการคายพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว มีอัตราการตกกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่ลดลง จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมี

พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและมีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้นซึ่งเป็นผลดีกับการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การศึกษาการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยการเติมซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ร้อยละ 0.5 ได้เป็นวัสดุผสม rGO/TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub>, rGO/modified TiO<sub>2</sub> และ CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> เมื่อทำการศึกษาสัญญาณ-วิทยาด้วยเทคนิค TEM และตรวจสอบธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS พบว่าธาตุที่เติมลงไปกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคหลัก คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วย XRD พบว่าวัสดุผสม rGO/TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub>, rGO/modified TiO<sub>2</sub> และ CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัฏภาคหลัก คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค FT-IR พบว่ามีช่วงการสั่นแบบยืดหดที่เป็นเอกลักษณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค รามานสเปกโตรสโกปีพบว่าวัสดุผสมแสดงช่วงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ และรามานโหมด D band และ G band ซึ่งแสดงถึงการตอบสนองของช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และการศึกษาพื้นที่ผิวของวัสดุด้วยวิธี BET พบว่าวัสดุผสมที่มีองค์ประกอบของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น เมื่อนำวัสดุผสมไปศึกษาสมบัติทางแสงพบว่าวัสดุผสมมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงเล็กน้อย โดย rGO/TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub>, rGO/modified TiO<sub>2</sub> และ CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> มีค่า 3.05, 3.04, 3.03 และ 3.02 eV ตามลำดับ และมีอัตราการตกกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่ลดลง

จากการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ เมทานอลและเอทานอล เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์พบว่า อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวสามารถผลิตเชื้อเพลิงได้มากกว่าที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิว เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีสมบัติทางแสงที่ดีขึ้น ส่วนวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เติมทั้งซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงที่ดีกว่าการเติมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เพียงอย่างเดียว เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีปริมาณอิเล็กตรอนในระบบที่จะทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น อีกทั้งซีเรียมออกไซด์ยังมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เมื่อวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง CeO<sub>2</sub>/rGO/modified TiO<sub>2</sub> ได้รับพลังงานแสงแล้วอิเล็กตรอนจะถูก

กระตุ้นในปริมาณที่มากขึ้นและเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบขั้นบันไดขึ้น ซึ่งจะทำให้มีจำนวนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาทางแสงกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้นและนานขึ้น โดยวัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{modified TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลและเอทานอลที่ดีที่สุดเท่ากับ 0.641 และ 0.271  $\text{mmol}/\text{g}_{\text{cat}}\text{hr}$  ตามลำดับ เนื่องจากเหตุผลดังที่กล่าวมาข้างต้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การใช้งานเครื่องโซโนเคมีควรมีระยะห่างระหว่างสารละลายกับหัวโพรบที่เหมาะสม โดยสารละลายควรท่วมหัวโพรบในระยะ 3 ส่วน 4 ของหัวโพรบ เพื่อให้คลื่นกระจายได้อย่างทั่วถึง และหลังจากใช้งานเสร็จ 1 ครั้งควรพักเครื่องครึ่งชั่วโมง เพื่อให้อุณหภูมิหัวโพรบลดลงก่อนการใช้งานครั้งต่อไป

5.2.2 ศึกษาเพิ่มเติมการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงวิสิเบิล โดยการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจากการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เติมลงในไทเทเนียมไดออกไซด์

5.2.3 ศึกษาเพิ่มเติมเพื่อปรับปรุงสถานะในการตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการตรวจวัดหาปริมาณผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น ๆ ที่เกิดขึ้น และเพื่อเพิ่มความแม่นยำในการตรวจวัด

5.2.4 ศึกษาวิธีการเติมซีเรียมออกไซด์ลงในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เพื่อให้ซีเรียมออกไซด์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้นและไม่เกาะกลุ่มกันเองของอนุภาค

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ปี 2016 คือปีที่ปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด. 2559. [Online]. Available : <https://themomentum.co/momentum-feature-world-environment/>. เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2560
- [2] K. Kamila, O Lucie and L Zdenek. 2008. “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub> based catalysts.” Chemical Paper. (2) : 1-9.
- [3] A. Deaw, W. Thanakorn , N. Sutham, P. Sorapong and L. Pichet. 2014. “Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes derived from a natural leucoxene mineral by the hydrothermal method. ” Ceramics International. (40) : 9241-9247
- [4] ปิยะ สรณาคมน์, พิเชษฐ์ เกิดสมบุญณ์ และ มณฑล แสงสว่าง. 2559. “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์และนาโนซิลเวอร์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.” วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [5] K.I. Bolotina, K.J. Sikesb, Z. Jianga,d, M. Klimac, G. Fudenberg, J. Honec, P. Kima, and H.L. Stormer. 2008. “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene.” Solid State Communications. (146) : 351–355
- [6] กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์. 2554. [Online]. Available : [https://www3.nd.edu/~kamatlab/research\\_photocatalysis.html](https://www3.nd.edu/~kamatlab/research_photocatalysis.html) 2.554. เข้าถึงเมื่อ 7 พฤศจิกายน 2560
- [7] กาญจนา ลือพงศ์ และนงนุช ศศิธร. การบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการฟอกย้อมด้วยเทคนิคโฟโตแคตตาไลติคร่วมกับกระบวนการดูดซับ. 2553. [Online]. Available : [https://repository.rmutp.ac.th/bitstream/handle/123456789/953/itfd\\_54\\_05.pdf](https://repository.rmutp.ac.th/bitstream/handle/123456789/953/itfd_54_05.pdf). เข้าถึงเมื่อ 7 พฤศจิกายน 2560
- [8] การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์. 2559. [Online]. Available : <http://kb.psu.ac.th>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO<sub>2</sub> Conversion to Solar Fuels.2016. [Online]. Available : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.6b02089>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2560
- [10] สรรค์ จิตรไคร์ครวญ. การทำความสะอาดโดยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยไททาเนียมไดออกไซด์. 2558. [Online]. Available : [http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss\\_j/2552\\_57\\_179\\_P21\\_24.pdf](http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2552_57_179_P21_24.pdf). เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2560
- [11] ทฤษฎีแถบพลังงานของวัสดุ. 2560. [Online]. Available : <https://nirajchawake.wordpress.com/2014/10/20/semiconductors-why-%E2%88%86e%E2%89%A43-2-ev/>. เข้าถึงเมื่อ 11 พฤศจิกายน 2560
- [12] สารกึ่งตัวนำ. 2560. [Online]. Available : <https://medium.com/vcharkarndotcom/สารกึ่งตัวนำ-หนึ่งในส่วนประกอบสำคัญของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในวงจรคอมพิวเตอร์-3cb6ddb5cb26>. ค้นหามือ 11 พฤศจิกายน 2560
- [13] Extrinsic vs Intrinsic Semi-conductor. 2017. [Online]. Available : <https://dc.edu.au/dot-point-summary-ideas-to-implementation/>. เข้าถึงเมื่อ 11 พฤศจิกายน 2560
- [14] Extrinsic Semiconductor. 2016. [Online]. Available : <http://semesters.in/introduction-semiconductor-notes-engineering-electronics-b-tech-st-year/>. เข้าถึงเมื่อ 11 พฤศจิกายน 2560
- [15] ดร.นัตตา เวชชากุล. 2555. ไทเทเนียมไดออกไซด์กับการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ. [Online]. Available : [file:///C:/Users/user/Downloads/269\\_25-30.pdf](file:///C:/Users/user/Downloads/269_25-30.pdf). เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2560
- [16] ดร.นัตตา เวชชากุล. 2555. การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์. [Online]. Available : [http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/tn221A\\_p53-55.pdf](http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/tn221A_p53-55.pdf). เข้าถึงเมื่อ 15 พฤศจิกายน 2560
- [17] O. Oluwafunmilola and M.Mercedes. 2015. “Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO reduction.” Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 24 : 16-42.
- [18] วัฏภาคแบบอนาเทส (anatase). 2561. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Anatase>. เข้าถึงเมื่อ 17 พฤศจิกายน 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [19] University of Colorado. 2015. “Mineral Structure and Property Data TiO<sub>2</sub> Group”. [Online]. Available : <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2>. เข้าถึงเมื่อ 17 พฤศจิกายน 2560
- [20] ไททาเนียมไดออกไซด์/TiO<sub>2</sub> และประโยชน์ไททาเนียมไดออกไซด์. 2561. [Online]. Available : <http://www.siamchemi.com/>. เข้าถึงเมื่อ 17 พฤศจิกายน 2560
- [21] นราธิป วิทยากร. 2559. เอกสารประกอบการเรียนวิชาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์. กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [22] 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 17 พฤศจิกายน 2560
- [23] Scientific Reports. 2016. **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 17 พฤศจิกายน 2560
- [24] L.Tsai, W. Yuqi and J. Zhiliang. 2010. “Structural-Dependent Photoactivities of TiO<sub>2</sub> Nanoribbon for Visible-Light-Induced H<sub>2</sub> Evolution: The Roles of Nanocavities and Alternate Structures.” *Langmuir*. (26) : 447-455
- [25] T. Eakkasit, V. Naratip and S. Panpailin. 2017. “Ultrasonics – Sonochemistry.” *Advanced Materials Research Unit*. (39) : 733-740
- [26] H. Zhiqiao, W. Lina, W. Da, X. Yijun and S. Shuang. 2014. “Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solution on Surface-Fluorinated Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets.” *Energy and Fuel*. (28) : 3982-3993.
- [27] X. Tian-Hua, S. Chen and L. Yong. 2006. “Band structure of TiO<sub>2</sub> doped with N, C and B.” *Journal of Zhejiang University Science*. (4) : 299-303.
- [28] Nanosafety Database. 2559. **ซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>)**. [Online]. Available : [http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info2.php?cat\\_id=4&p\\_id](http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info2.php?cat_id=4&p_id). เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [29] Cerium oxide. 1999. [Online]. Available : [https://www.alibaba.com/product-detail/Ceria-CeO2-Powder-with-High-Purity\\_60478158821.html](https://www.alibaba.com/product-detail/Ceria-CeO2-Powder-with-High-Purity_60478158821.html) . เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560
- [30] Cerium(IV) oxide. 2018. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium\(IV\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium(IV)_oxide). เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560
- [31] G. Magesh, B. Wisvanathan, R. Viswanath and T. Varadarajan. 2009. “Photocatalytic behavior of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system for the degradation of methylene blue.” Indian Journal of Chemistry. (48) : 480-488
- [32] H. Abdullah, M. Khan, M. Pudukudy, Z. Yaakob and N. 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) : 115-1161
- [33] จตุรงค์ สวัสดิ์, พัชรพร วุฒิชยานันท์ และ ศรัณญา สานใจคา. 2558. “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.” วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [34] แกรฟีน. [Online]. Available : <https://th.wikipedia.org/wiki/แกรฟีน>. เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560
- [35] Know about Graphene. [Online]. Available : <http://www.rtoz.org/know-about-graphene/>. เข้าถึงเมื่อ 10 พฤษภาคม 2561
- [36] Edgar Jimenez-Cervantes Amieva, Juventino López-Barroso, Ana Laura Martínez-Hernández and Carlos Velasco-Santos1. 2016. “Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules” [Online]. Available : <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-graphene-research/graphene-based-materials-functionalization-with-natural-polymeric-biomolecules>. เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560
- [37] C. Chun Kiang and P. Martin. 2014. “Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint.” Chemical Society Reviews. (43) : 291-312

- [38] P. Songfeng and H. MingChen. 2012. “The reduction of graphene oxide”. Carbon, 9 (50) : 3210-3228
- [39] V. Singh, D.Joung, L. Zhai, S. Das , S. Khondaker and S. Seal. 2011. “Graphene based materials: Past, present and future Progress in Materials Science”, 56 (8) : 1178
- [40] W. Gao, L. Alemany, L. Ci and P. Ajayan. 2009. “New insights into the structure and reduction of graphite oxide.” Nature Chemistry. 1 : 403
- [41] W. Hummers and R. Offeman. 1958. “Preparation of graphitic oxide”. Journal of the American Chemical Society. 80 : 1339.
- [42] แกรฟีน 2 มิติ. 2560. [Online]. Available : [http://www.science.cmu.ac.th/prsci/upload/science\\_news/11-04-2017-229695541.pdf](http://www.science.cmu.ac.th/prsci/upload/science_news/11-04-2017-229695541.pdf). เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560
- [43] L. Jingxiang , Y. Jiaguo and H. Wingkei . 2015. “Graphene-Based Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to Solar Fuel.” Journal of Physics Chemical. 6 (21) : 4244–4251
- [44] S. Min, S. Jianfeng, M. Hongwei, L. Zhiqiang, L. Xin, L. Na and Y. Mingxin. 2012. “Preparation of graphene-TiO<sub>2</sub> composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties.” Physico-chem Engineer Aspects. 405 : 30–37
- [45] Z. Hao, L. Xiaojun , L. Yueming, W. Ying, and L. Jinghong . 2009. “P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst.” American Chemical Society. 4(1) : 380-386
- [46] T. Lling-Lling, O. Wee- Jun, C. Siang-Piao and M. Abdul Rahman. 2013. “Reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide.” Nanoscale Research Letters. 1-9
- [47] S. Kenneth. 1989. The Chemical Effects of Ultrasound. Scienfic American. 80-86

- [48] S. Kenneth. 1994. THE CHEMISTRY OF ULTRASOUND. [Online]. Available : <http://www.scs.illinois.edu/suslick/sonochembrittanica.html>. เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560
- [49] อนุสรุ กุลนอก, อภิสิตธี กลั่นแก้ว และอุกฤษฏ์ จิรพรเจริญ. 2560. “การเตรียมการพิสูจน์เอกลักษณ์และการศึกษาประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์-รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นาโนคอมโพสิต.” วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [50] เอกศิษฐ์ ฐาศิริทรัพย์. 2559. “ การสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยพลังงานแสง.” ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [51] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน. [Online]. Available : <http://www.microscopes.in.th/422>. เข้าถึงเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2560
- [52] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. 2558. [Online]. Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>. เข้าถึงเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2560
- [53] Microscopes. [Online]. Available : <http://library.open.oregonstate.edu/microbiology/chapter/microscopes/>. เข้าถึงเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2560
- [54] Products - Transmission Electron Microscope (TEM). [Online]. Available : [https://www.jeol.co.jp/en/products/list\\_tem.html](https://www.jeol.co.jp/en/products/list_tem.html). เข้าถึงเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2560
- [55] Xray Diffraction (XRD). [Online]. Available : <http://research.kingston.ac.uk/kas/xrd.html>. เข้าถึงเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2560
- [56] เครื่องมือในการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา. [Online]. Available : [file:///C:/Users/user/Downloads/Fulltext%234\\_183577.pdf](file:///C:/Users/user/Downloads/Fulltext%234_183577.pdf). เข้าถึงเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2560
- [57] Microprocessor-uv-vis-spectrophotometer-2371. 2016. [Online]. Available : <http://www.ei-instrument.com/microprocessor-uv-vis-spectrophotometer-2371.html>. เข้าถึงเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2560
- [58] หลักการ uv-vis spectrophotometer. 2558. [Online]. Available : <http://glasswarechemical.com/scientific-instrument/>. เข้าถึงเมื่อ 23 พฤศจิกายน 2560
- [59] FTIR Validation. [Online]. Available : <https://www.shimadzu.com/an/ftir/support/tips/letter4/validation.html>. เข้าถึงเมื่อ 24 พฤศจิกายน 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [60] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. 2560. [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 26 พฤศจิกายน 2560
- [61] ดร. กาญจนา ธรรมนุ. เทคนิค FTIR Spectrometer และ Microscope ในงานวิเคราะห์และวิจัย. [Online]. Available : [http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/TN212A\\_p95-96.pdf](http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/TN212A_p95-96.pdf). เข้าถึงเมื่อ 26 พฤศจิกายน 2560
- [62] BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. 2010. [Online]. Available : <https://archive.cnx.org/contents/f5c058e0-41f-4ef6-878b-2fdc07760129@1/bet-surface-area-analysis-of-nanoparticles>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2560
- [63] Products. 2004. [Online]. Available : <http://www.cjwgb.com/Products.php>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2560
- [64] Fluorescence Spectroscopy. [Online]. Available : [https://www2.nanotec.or.th/th/?page\\_id=565](https://www2.nanotec.or.th/th/?page_id=565). เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2560
- [65] Fluorescent Probes. 2553. [Online]. Available : <https://www.thermofisher.com/us/en/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/fluorescent-probes.html>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2560
- [66] Gas Chromatography, GC. 2560. [Online]. Available : <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatography-gc>. เข้าถึงเมื่อ 26 พฤศจิกายน 2560
- [67] เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี. 2558. [Online]. Available : [http://www.ubu.ac.th/web/files\\_up/48f2018031608494667.pdf](http://www.ubu.ac.th/web/files_up/48f2018031608494667.pdf). เข้าถึงเมื่อ 26 พฤศจิกายน 2560
- [68] HANDHELD RAMAN SPECTROMETER. 2017. [Online]. Available : <http://www.scispec.co.th/raman.html>. เข้าถึงเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2560
- [69] รศ.ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ คณะพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ (มจร). บทที่ 2 การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี. [Online]. Available : <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter%20%20Polymer%20Spectroscopy.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 26 พฤศจิกายน 2560
- [70] A. David. Raman scattering and spectral interpretation. 2014. [Online]. Available : <http://iopscience.iop.org/book/978-1-627-05288-7/chapter/bk978-1-627-05288-7ch8>. เข้าถึงเมื่อ 26 พฤศจิกายน 2560
- [71] Theory of Raman Scattering. 2015. [Online]. Available : <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>. เข้าถึงเมื่อ 21 มีนาคม 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [72] เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี. 2557. [Online]. Available : <https://hackaday.io/project/1279-ramanpi-raman-spectrometer/details>. เข้าถึงเมื่อ 21 มีนาคม 2561
- [73] T. Zhenquan, S. Kazuyoshi and O. Satoshi. 2015. “Synthesis of layered nano-structured TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method.” *Advance Powder Technology*. (26) : 296–302.
- [74] S. Sumio. 2004. *Processing, Characterization and Applications*. HANDBOOK of SOLGEL SCIENCE and TECHNOLOGY. [Online]. Available : <https://books.google.co.th/books?id=BBlxie4p6wAC&pg=PA85&lpg=PA85&dq=tiOti%20stretc hing%20IR%20spectrA&source>. เข้าถึงเมื่อ 20 มีนาคม 2561
- [75] Pore size and surface charge control in mesoporous TiO<sub>2</sub> using post-grafted SAMs. [Online]. Available : <http://www.rsc.org/suppdata/cp/b9/b921743f/b921743f.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 20 มีนาคม 2561
- [76] Z. Zhengfeng, Z. Xiaoxia, Z. Min, X. Jing and W. Yang. 2016. “Dealloying induced plasmonic Au nanoparticle modified mesoporous TiO<sub>2</sub> for enhanced visible light photocatalysis.” *CrystEngComm*, 18, 1636-1644
- [77] EVONIK Industries. AEROXIDE, AERODISP and AEROPERL Titanium Dioxide as Photocatalyst. Technical Information 1243.
- [78] Vidya, S. Sam and T. J. 2013. “Synthesis of Nanocrystalline CaWO<sub>4</sub> as Low-Temperature Co-fired Ceramic Material: Processing, Structural and Physical Properties.” *Journal of Electronic Materials*. (42) : 129-137.
- [79] L. Shengwei, Y. Jiagao and J. Mietek. 2010. “Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO<sub>2</sub> microspheres composed of anatase polyhedra with exposed 001 facets.” *Journal of the American Chemical Society*. (132) : 11914–11916.
- [80] Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups. 2004. [Online]. Available : <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>. เข้าถึงเมื่อ 20 มีนาคม 2561
- [81] J. Linhai, Y. Mingguang, L. Bo, L. Qunjun, L. Ran, Y. Zhen, L. Shuangchen, C. Wen, H. Xing, Z. Bo, C. Tian and L. Bingbing. 2013. “Shape-selective synthesis and optical performance of ceria nanocrystal/graphene hybrid composites.” *CrystEngComm*. (15) : 3739–3743

- [82] H. Slamet , W. Nasution , P. Ezza, K. Soleh, and G. Jarnuzi. 2005. “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method.” Catalysis communications. (6) : 313-319



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

#### 1. การคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การคำนวณน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

##### 1.1 การเตรียม 0.75%rGO/TiO<sub>2</sub>

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO<sub>2</sub> : rGO เท่ากับ 99.25 : 0.75

ถ้าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงปริมาณ 2 g

$$\text{ใช้ปริมาณ rGO เป็น } \frac{0.75 \times 2}{99.25} = 0.0151 \text{ g}$$

$$\text{ใช้ปริมาณ TiO}_2 \text{ เป็น } 2 - 0.0151 = 1.9849 \text{ g}$$

ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ TiO<sub>2</sub> 1.9849 g เติมด้วย rGO 0.0151 g

##### 1.2 การเตรียม 1%CeO<sub>2</sub>/0.75%rGO/TiO<sub>2</sub>

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO<sub>2</sub> : rGO : CeO<sub>2</sub> เท่ากับ 98.25 : 0.75 : 1

ถ้าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงปริมาณ 2 g

$$\text{ใช้ปริมาณ rGO เป็น } \frac{0.75 \times 2}{98.25} = 0.0153 \text{ g}$$

$$\text{ใช้ปริมาณ CeO}_2 \text{ เป็น } \frac{1 \times 2}{98.25} = 0.0204 \text{ g}$$

$$\text{ใช้ปริมาณ TiO}_2 \text{ เป็น } 2 - 0.0153 - 0.0204 = 1.9643 \text{ g}$$

ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ TiO<sub>2</sub> 1.9643 g เติมด้วย rGO 0.0153 g และเติมด้วย CeO<sub>2</sub> 0.0204 g

## ภาคผนวก ข

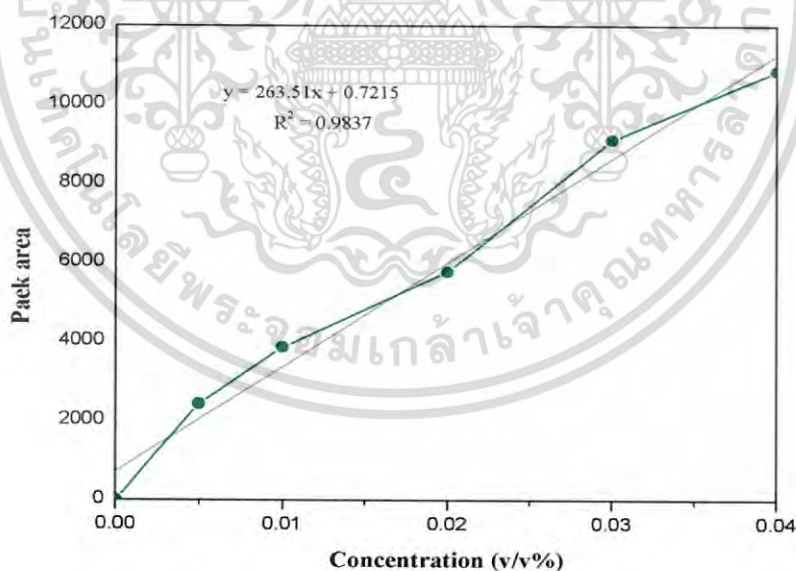
### การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลจากสารละลายเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.04 โดยปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร

จากสูตร	$C_1V_1 = C_2V_2$
แทนค่า	$99.99\% \times V_1 = 0.04\% \times 500 \text{ (ml)}$
จะได้	$V_1 = 0.2 \text{ ml}$

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.2 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรให้เป็น 500 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร



รูปที่ ข-1 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอล

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลจากสารละลายเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

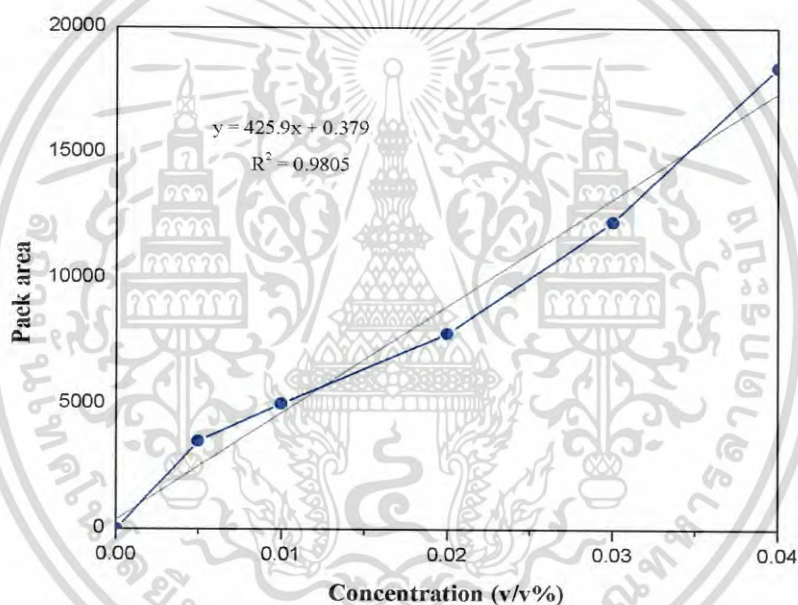
ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้น 0.04 โดยปริมาตรในขวด  
ปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร

จากสูตร  $C_1V_1 = C_2V_2$

แทนค่า  $99.99\% \times V_1 = 0.04\% \times 500 \text{ (ml)}$

จะได้  $V_1 = 0.2 \text{ ml}$

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.2  
มิลลิลิตร และปรับปริมาตรให้เป็น 500 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร



รูปที่ ข-2 กราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี

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

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ

ไทเทเนียม (Ti) มีเลขมวลเท่ากับ 47.87 g/mol ออกซิเจน (O) มีเลขมวลเท่ากับ 16 g/mol

ซีเรียม (Ce) มีเลขมวลเท่ากับ 140.12 g/mol และคาร์บอน (C) มีเลขมวลเท่ากับ 12 g/mol

หาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.75%wt rGO/TiO<sub>2</sub>

คำนวณร้อยละธาตุไทเทเนียม

แทนค่า ;  $\frac{47.87}{79.87} \times 99.25 = 59.49\%$

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

แทนค่า ;  $\frac{32}{79.87} \times 99.25 = 39.76\%$

คำนวณร้อยละธาตุคาร์บอน

แทนค่า ;  $\frac{12}{12} \times 0.75 = 0.75\%$

หาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1%wt CeO<sub>2</sub>/0.75%wt rGO/TiO<sub>2</sub>

แยกคิด TiO<sub>2</sub> ร้อยละ 98.25

คำนวณร้อยละธาตุไทเทเนียม

แทนค่า ;  $\frac{47.87}{79.87} \times 98.25 = 58.89\%$

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

แทนค่า ;  $\frac{32}{79.87} \times 98.25 = 39.36\%$

แยกคิด CeO<sub>2</sub> ร้อยละ 1

คำนวณร้อยละธาตุซีเรียม

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

คำนวณร้อยละธาตุคาร์บอน

$$\text{แทนค่า ; } \frac{12}{12} \times 0.75 = 0.75\%$$

ดังนั้น 0.75%rGO/TiO<sub>2</sub> และ 1%CeO<sub>2</sub>/0.75%rGO/TiO<sub>2</sub> ประกอบด้วยธาตุองค์ประกอบดัง  
แสดงในตารางที่ ค-1

ตารางที่ ค-1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักตามทฤษฎีของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทาง  
แสงที่เติมสารเติม

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (wt%)	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)			
	Ti	O	Ce	C
0.75%rGO/TiO <sub>2</sub>	59.49	39.76	-	0.75
1%CeO <sub>2</sub> /0.75%rGO/TiO <sub>2</sub>	58.89	39.55	0.81	0.75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ง

การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

$$\text{จากสูตร} \quad \alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{จ-1})$$

$$\alpha = (2.303)A / I \quad (\text{จ-2})$$

$$\nu = c/\lambda \quad (\text{จ-3})$$

$\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.626 \times 10^{-34}$  J . s)

$\nu$  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 Energy gap (แกน x) ที่คำนวณจาก  $h\nu$  กับ  $(\alpha h\nu)^2$  ยกตัวอย่างการคำนวณจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 395 นาโนเมตร มีค่าการดูดกลืนแสง (A) 0.1526

$$\text{หาค่า } \alpha \text{ โดยแทนค่าในสมการ (จ-2)} \quad \alpha = \frac{2.303 \times 0.1526}{1}$$

$$\alpha = 0.3514$$

$$\text{หาค่า } \nu \text{ โดยแทนค่าในสมการ (จ-3)} \quad \nu = \frac{2.98 \times 10^8}{395 \times 10^{-9}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิได้อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\nu = 7.5443 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

หาค่า  $h\nu$  โดยการแทนค่า

$$h\nu = (6.626 \times 10^{-34}) \times (7.5443 \times 10^{14}) \text{ J}$$

$$h\nu = 4.9989 \times 10^{-19} \text{ J}$$

เปลี่ยนหน่วยเป็น eV

$$h\nu = \frac{4.9989 \times 10^{-19}}{1.61 \times 10^{-19}}$$

$$h\nu = 3.1049 \text{ eV}$$

หาค่า  $\alpha h\nu$  โดยการแทนค่า

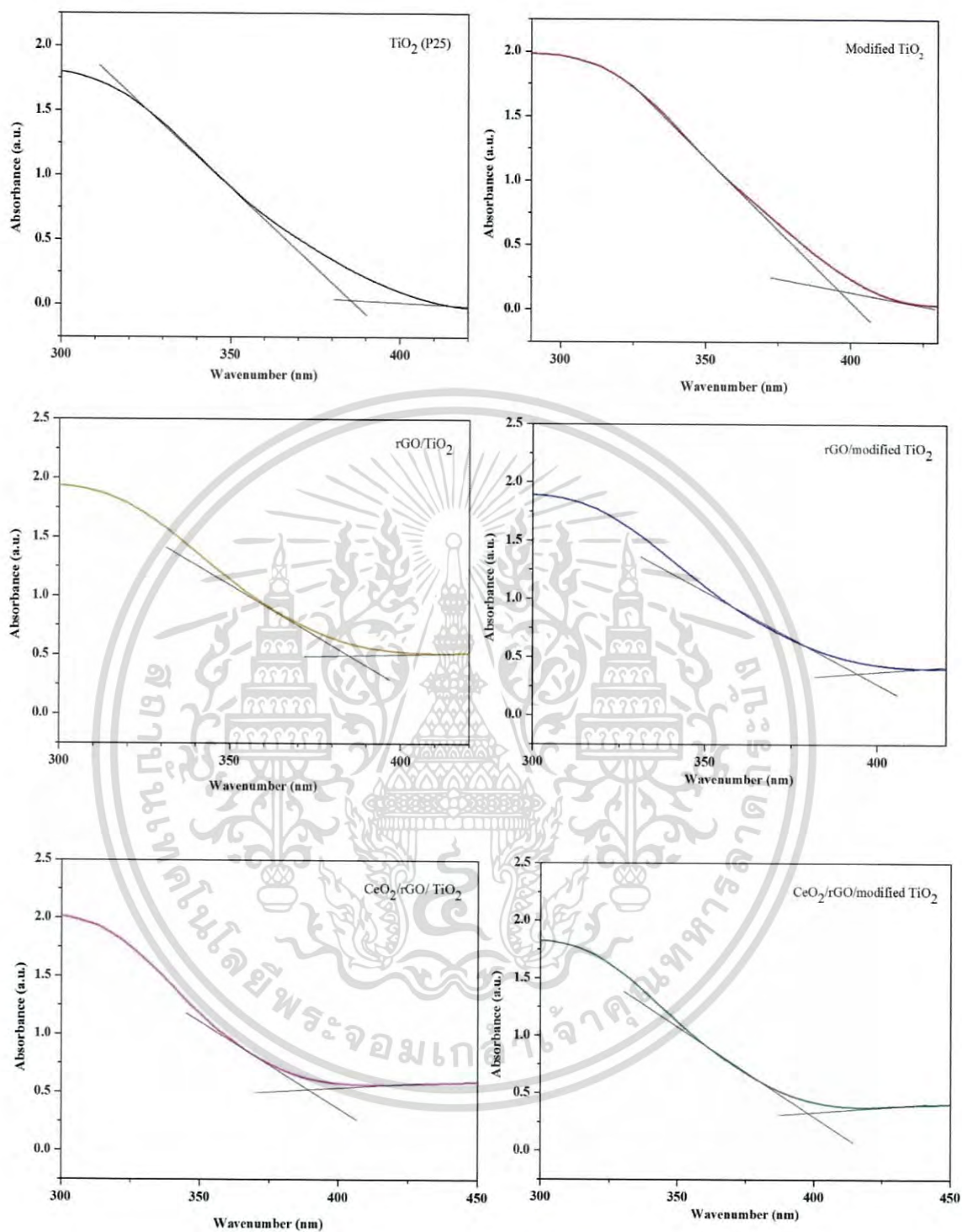
$$\alpha h\nu = 0.3514 \times (6.626 \times 10^{-34}) \times 7.5443 \times 10^{14}$$

$$\alpha h\nu = 1.09 \text{ eV/cm}$$

หาค่า  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  จะได้

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = 1.04 \text{ (eV/cm)}^{1/2}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1-1 กราฟแสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (a)  $\text{TiO}_2$   
 (b)  $\text{ModifiedTiO}_2$  (c)  $\text{rGO/TiO}_2$  (d)  $\text{rGO/ModifiedTiO}_2$  (e)  $\text{CeO}_2/\text{rGO/TiO}_2$  (f)  
 $\text{CeO}_2/\text{rGO/ModifiedTiO}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

### การคำนวณหาปริมาณเมทานอลจากเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

$$\text{สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐานเมทานอล } y = 263.51x + 0.7215 \quad (\text{จ-1})$$

โดยที่ Y คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

X คือ ความเข้มข้นของเมทานอล มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (V/V%)

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

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

C คือ ความเข้มข้นของสาร มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (v/v%)

D คือ ความหนาแน่นของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร (g/ml)

MW คือ เลขมวลโมเลกุลของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อโมล (g/mol)

ยกตัวอย่างการคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง  $\text{TiO}_2$  เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาไป 2 ชั่วโมง จากเทคนิค GC ได้ค่า Y เท่ากับ 2.779 จากนั้นแทนค่าลงในสมการ (จ-1)

$$2.779 = 263.51x + 0.7215$$

$$X = 0.0078 \text{ v/v\%}$$

จากนั้นนำค่า X แทนลงในสมการ (2)

$$V = \frac{0.0078 \times 0.9837}{32.04 \times 0.15} \times 10^3$$

$$V = 1.596 \text{ mmol}/\text{g}_{\text{cat}} = 0.266 \text{ mmol}/\text{g}_{\text{cat}}\text{hr}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ฉ

### การคำนวณหาขนาดผลึก

การคำนวณหาขนาดผลึก (crystallize size) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นที่ผิว ทำได้โดยการใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

$$\text{สูตร} \quad D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{ฉ-1})$$

- โดยที่ D คือ ขนาดอนุภาค  
 k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.94  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $\text{CuK}\alpha$ ) มีค่าเท่ากับ 0.1540 นาโนเมตร  
 $\beta$  คือ ค่าความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีค (Full width at half maximum; FWHM) ของพีคในมุมเรเดียนที่  $2\theta$   
 $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน (เรเดียน)

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมี จากรูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมีเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภูภาคแบบอนาเทส (JCPDS เลขที่ 21-1272) และวิภูภาคแบบรูไทล์ (JCPDS เลขที่ 21-1276)

$$\text{โดยที่} \quad 2\theta = 25.2802^\circ$$

$$\text{จะได้} \quad \theta = 12.64^\circ$$

จากผลการวิเคราะห์เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 21-1272 และ JCPDS เลขที่ 21-1276 วิเคราะห์ได้ค่าความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีค (FWHM) ของแต่ละพีค โดยที่  $2\theta = 25.2802^\circ$  มีค่าความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีคเท่ากับ  $0.4209^\circ$

จาก  $180^\circ$  เท่ากับ  $\pi \text{rad}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้า  $0.4209^\circ$  จะเท่ากับ 
$$\frac{\pi \text{ (rad)} \times 0.4209^\circ}{180^\circ} = 0.00735 \text{ rad}$$

จากสูตร 
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$D = \frac{0.94 \text{ cm} \times 0.15405}{0.00735 \text{ (rad)} \times \cos(\text{rad}(12.64))}$$

$$D = 20.19 \text{ nm}$$

ที่  $2\theta = 25.2802^\circ$  สามารถคำนวณขนาดผลึกได้เท่ากับ 20.19 nm

ตารางที่ ฉ-1 ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25)

Peak	$2\theta$	FWHM	$\beta$	$\beta \cos\theta$	L (nm)
1	25.28	0.421	0.007	0.007	20.19
2	27.41	0.331	0.006	0.006	25.82
5	37.8	0.492	0.009	0.008	17.83
8	48	0.462	0.008	0.007	19.64
10	53.93	0.563	0.01	0.009	16.53
12	54.99	0.527	0.009	0.008	17.75
14	62.69	0.473	0.008	0.007	20.53
15	68.84	0.541	0.009	0.008	18.58
16	70.26	0.598	0.01	0.009	16.96
17	75.03	0.625	0.011	0.009	16.72
ขนาดผลึกเฉลี่ย					19.05
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					3.316

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ฉ-2 ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยวิธีโซโนเคมี

Peak	$2\theta$	FWHM	$\beta$	$\beta\cos\theta$	L (nm)
1	25.28	0.42	0.007	0.007	20.24
2	27.41	0.32	0.006	0.005	26.69
5	37.8	0.477	0.008	0.008	18.39
8	48	0.454	0.008	0.007	20.01
10	53.93	0.496	0.009	0.008	18.75
12	54.99	0.503	0.009	0.008	18.57
14	62.69	0.462	0.008	0.007	21.02
15	68.84	0.537	0.009	0.008	18.72
16	70.26	0.558	0.01	0.008	18.18
17	75.03	0.615	0.011	0.009	16.99
ขนาดผลึกเฉลี่ย					20.82
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					3.379

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### การเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

การเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ 50 มิลลิลิตร จากแกรฟีนออกไซด์ที่อนุเคราะห์โดย ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่ในปริมาตร 1 มิลลิลิตร จะมีแกรฟีนออกไซด์อยู่ 1 มิลลิกรัม

จากอัตราส่วน

GO :  $\text{N}_2\text{H}_4$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$

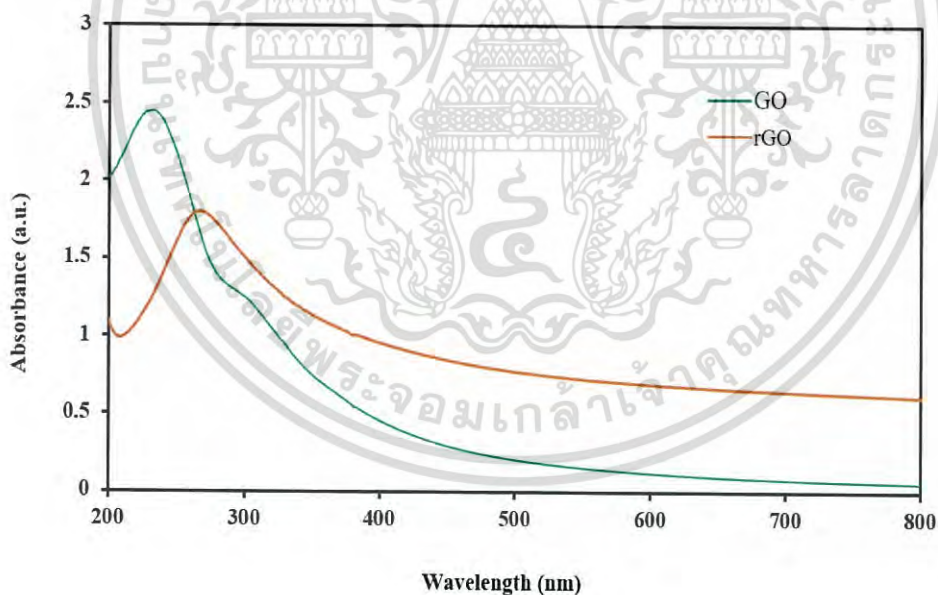
1 ml : 0.001 ml : 0.01 ml

การเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ 50 มิลลิลิตรจะต้องเตรียมตามอัตราส่วนดังนี้

GO :  $\text{N}_2\text{H}_4$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$

50 ml : 0.05 ml : 0.5 ml

จากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีจะได้ค่าการดูดแสงที่มีช่วงความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ดังแสดงในรูป ข



รูป ข ยูวี-วิสิเบิลสเปกตร้าของแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



งานทะเบียนคณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ

วันที่ 1 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2561

ข้าพเจ้า	นางสาวปัญญาดา คมมัน	คงมัน	รหัสนักศึกษา 57050456
	นางสาวปิยาลักษณ์	ไปพลอด	รหัสนักศึกษา 57050462
	นางสาวเสาวนีย์	ประกอบมิตร	รหัสนักศึกษา 57050546

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม ภาควิชา เคมี

ขอรับรองว่าโครงการพิเศษ เรื่อง

ชื่อภาษาไทย การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/ริโดซ์แกรฟีนออกไซด์/ โทเทเนียมได-ออกไซด์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

ชื่อภาษาอังกฤษ Development of CeO<sub>2</sub>/rGO/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for photoconversion of CO<sub>2</sub> to fuels

ปีการศึกษา 2560

เป็นผลงานวิจัยที่มีได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อนเรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่มโครงการพิเศษฉบับสมบูรณ์แล้ว

โปรแกรมอักขราวิสุทธิ 0.74 %

ลงชื่อ <u>ปัญญาดา คมมัน</u>	ลงชื่อ <u>ปิยาลักษณ์ ไปพลอด</u>	ลงชื่อ <u>เสาวนีย์ ประกอบมิตร</u>
(นางสาวปัญญาดา คมมัน)	(นางสาวปิยาลักษณ์ ไปพลอด)	(นางสาวเสาวนีย์ ประกอบมิตร)
นักศึกษา	นักศึกษา	นักศึกษา

ข้าพเจ้า ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ได้ตรวจสอบโครงการพิเศษของนักศึกษาข้างต้นแล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริงและมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึงลงชื่อไว้เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ <u>ปานไพลิน</u>	ลงชื่อ.....	ลงชื่อ.....
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

# Plagiarism Checking Report

Created on May 23, 2018 at 14:28 PM

## Submission Information

ID	SUBMISSION DATE	SUBMITTED BY	ORGANIZATION	FILENAME	STATUS	SIMILARITY INDEX
835301	May 23, 2018 at 14:28 PM	57050462@kmitl.ac.th	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	เล่มจบ.pdf	Completed	0.74 %

## Match Overview

NO.	TITLE	AUTHOR(S)	SOURCE	SIMILARITY INDEX
1	แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจล	สุทัชชา รื่นรส	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	0.49 %
2	การเพิ่มประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยการบดด้วยลูกบดและการเจือเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสงย่านมองเห็น, Efficiency enhancement of TiO <sub>2</sub> by ball-milling process and doping for visible light-activated catalyst.	จิรวัดน์ รัตนรักษ์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	0.25 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Match Details

TEXT FROM SUBMITTED DOCUMENT

ที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมากจากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไปและอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ objective lens ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุดจากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอร์น projector lens และปรับโฟกัสของลาอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสงสุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพ

ของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$  ปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว  $P$  ความดันของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลองหน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท  $P_0$  ความดันอิ่มตัวของแก๊สในโตรเจนหน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอทจากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $1/(W/P_0) - 1$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟเส้นตรงมีความชัน slope  $s$  ดังแสดงในสมการที่ 3.4.1.3.4 และ

ภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่  $P$  ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สในโตรเจนจะคงที่  $P_0$  ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$  และปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับ  $W$  โดยวัสดุตัวอย่างจากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สในโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สในโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง  $P/P_0 = 1$  แสดงว่าไม่

TEXT FROM SOURCE DOCUMENT(S)

ผ่าน [ 36 ] \ n 40 \ n หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะมีหลักการคล้ายกับกล้อง \ n จุลทรรศน์แบบธรรมดาเพียงแต่ใช้ลาอิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า \ n ( Electromagnetic Lenses ) การทำงานของอุปกรณ์นี้จะเริ่มจากการที่ลาอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มี \ n พลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสงกลายเป็นลาอิเล็กตรอนที่ขนานกันจะเข้ากระทบกับ \ n วัสดุตัวอย่างการลดลงของความเข้มแสงที่ผ่านออกมาจะขึ้นอยู่กับความหนาของวัสดุตัวอย่างและ \ n ความเข้มของลาอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดภาพฉาย ( Projection ) แบบส่องมิติขึ้นซึ่งถูกขยายต่อไป \ n ด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน ( Electron Optics ) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่าภาพสนามสว่าง ( Bright Field \ n Image ) ส่วนภาพสนามมืดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกัน \ n เมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไปและอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพ \ n โดยเลนส์ใกล้วัตถุซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุดจากนั้นจะได้รับการ \ n ขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอร์น ( projector lens ) และปรับโฟกัสของลาอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาว \ n พอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง

กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้นซึ่งจากการศึกษานี้สามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (  $W$  ) กับความดันสัมพัทธ์ (  $P/P_0$  ) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้นเป็นสมการที่เรียกว่า "สมการของ BET " ( ดังนี้ )  $[( 1 / ( 1 - P/P_0 ) ) - 1] / [ ( P/P_0 ) - 1 ] = C / ( W - W_0 )$  โดย  $W$  คือปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$   $W_0$  คือปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว  $C$  คือความดันของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ใช้ในขณะทำการทดลอง ( mmHg )  $P_0$  คือความดันอิ่มตัวของแก๊สในโตรเจน ( mmHg )  $C$  คือค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับรูปที่ 2.8 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $1/(W/P_0) - 1$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน ( Slope ,  $s$  ) ดังสมการ  $C/W_0 = s + 1$  และจุดตัดแกน  $y$  ดังสมการ  $C/W_0 = 1 - s$  ( 2.3 )

ในโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์จะถูกดูดซับบนผิววัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (  $P$  ) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันแก๊สคงที่ (  $P_0$  ) เครื่องบันทึกผลค่าความดันสัมพัทธ์ (  $P/P_0$  ) และปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับ (  $W$  ) โดยวัสดุตัวอย่างจากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สในโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สในโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง (  $P/P_0 = 1$  ) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สในโตรเจนอีกแล้วจากข้อมูลความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับเครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการ BET แสดงผลเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน 2.6.2 การดูดซับ ( Adsorption ) [ 14 ] การที่โมเลกุลของสารถูกดึงเข้ามาติดผิวของสารดูดซับหรือการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารดูดซับ ( adsorbate ) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารดูดซับ ( adsorbent ) ในการดูดซับผิวโมเลกุลของสารละลายหรือสารแขวนลอยจะเกาะที่ผิวของตัวดูดซับซึ่งโมเลกุลส่วนใหญ่จะเกาะที่ผิวภายในรูพรุนของตัวดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้