

การสังเคราะห์วัสดุผสมขนาดนาโนของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์
เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อม

Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for catalytic
photodegradation of dyes



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL - 2017-SC-M-012-018

การสังเคราะห์วัสดุผสมขนาดนาโนของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อม

Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for catalytic
photodegradation of dyes



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL – 2017-SC-M-012-018

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for catalytic
photodegradation of dyes



Patchara Pasupong

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

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2017

KMITL – 2017-SC-M-012-018

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ “การสังเคราะห์วัสดุผสมขนาดนาโนของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อม”
“SYNTHESIS OF $CeO_2-CoFe_2O_4$ NANOCOMPOSITES FOR CATALYTIC PHOTODEGRADATION OF DYES”

ชื่อนักศึกษา นางสาวพัชรา พสุพงศ์
รหัสประจำตัว 57605032
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาเคมี)
ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานไพลิน สีหาราช
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.กิตติศักดิ์ ชูจันทร์

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

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ พุธที่ 13 ธันวาคม พ.ศ. 2560 09.00-12.00 น.
สถานที่สอบ ณ ห้อง 305 อาคารพระจอมเกล้า

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.อิทธิพล แจ่มจัต)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
วันที่ 20 เดือน 12 พ.ศ. 60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์วัสดุผสมขนาดนาโนของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อม
ชื่อนักศึกษา	นางสาวพัชรา พสุพงศ์
รหัสประจำตัว	57605032
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีอินทรีย์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2560
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. กิตติศักดิ์ ชูจันทร์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($CeO_2-CoFe_2O_4$) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายสีย้อม โดยเริ่มจากการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ โดยวิธีโซโนเคมี โดยใช้ตัวกลางในการสังเคราะห์เป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5–20 โมลาร์ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึก พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ คือ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซึ่งมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 12–13 นาโนเมตร เมื่อนำไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยา พบว่าอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีลักษณะคล้ายทรงกลม มีการเกาะกลุ่มกัน โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 18–96 นาโนเมตร การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็ก พบว่ามีค่าแม่เหล็กอิ่มตัวอยู่ในช่วง 39–45 emu/g โดยผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่ส่งผลต่อสมบัติของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ชัดเจนนัก หลังจากนั้นนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์ มาเติมซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก 10 20 และ 30 ได้เป็นวัสดุผสม และนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต โดยได้ทำการศึกษากาย่อยสลายสีย้อมด้วยกัน 3 ชนิด คือ เมทิลีนบลู โรดามีนบี คองโกเรด พบว่าในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและสีย้อมโรดามีนบี ซึ่งเป็นสีที่มีประจุบวก มีอันดับประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมและค่าคงที่อัตราในการสลายสีย้อมเป็น 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, 10 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, 30 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, CeO_2 และ $CoFe_2O_4$ ตามลำดับ ในขณะที่สีย้อมคองโกเรดที่เป็นสีย้อมประจุลบมีอันดับเป็น CeO_2 , 30 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, 10 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$ และ $CoFe_2O_4$ ตามลำดับ จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของสีย้อมและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีต่อประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$ พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมลดลง เป็นผลจากการบดบังแสงจากสีย้อม และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่ง พบว่าประสิทธิภาพการสลายสีย้อมจะเพิ่มขึ้น โดยประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมทางแสงจะเข้าสู่สมดุลที่อัตราส่วน mg cat./ppm MB เท่ากับ 2.25 นอกจากนี้ยังได้ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อนำมาใช้งานซ้ำ พบว่าประสิทธิภาพการใช้งานลดลงมากถึงร้อยละ 78.38 เนื่องจากมีโมเลกุลของเมทิลีนบลูถูกดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมด้วยแสง วิธีโซโนเคมี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for catalytic photodegradation of dyes
Student Name	Patchara Pasupong
Student ID	57605032
Degree	Master of Science (Inorganic Chemistry)
Department	Chemistry
Year	2017
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Panpailin Seeharaj
Co-Advisor	Dr. Kittisak Choojun

Abstract

This research studied the synthesis of cerium oxide-cobalt ferrite ($\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) composite materials for the application in photodegradation of dyes. Firstly, cobalt ferrite was synthesized by the sonochemical method in 5-20 M sodium hydroxide (NaOH) medium. The XRD results show the main diffraction peaks corresponding to CoFe_2O_4 and the calculated crystallite size was 11-13 nm. The particle size evaluated SEM had uniform spherical shape and was increased upon increasing of NaOH concentration in which they were in the range of 18-96 nm. The maximum saturation magnetization (M_s) was found to depend on the crystallite size and varied from 39-44 emu/g CoFe_2O_4 prepared from 10 M NaOH was mixed with CeO_2 with different weight percentage at 10, 20, and 30. These composites were used as the catalysts for photodegradation of methylene blue (MB), rhodamine B (RhB) and congo red (CR) dyes comparing with pure CoFe_2O_4 and CeO_2 . The results showed that the activity of cationic MB and RhB dyes photodegradation was in the order of 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ > 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ > 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ > CeO_2 > CoFe_2O_4 , respectively. For anionic CR dye, the activity was CeO_2 > 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ > 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ > 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ > CoFe_2O_4 respectively. Upon the increasing of MB concentration, the activity 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ was decreased due to the lower light penetration towards catalysts surface and high adsorption of dyes. The optimum photodegradation rate of 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ was where the mg cat./ppm MB ratio was equal to 2.25. The efficiency of the reused 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ was decreased by 78.38% due to the residual adsorption of dyes on the catalyst surface.

Keywords : Photocatalyst, Photodegradation of dyes, Sonochemical

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีจากความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช และ ดร.กิตติศักดิ์ ชูจันทร์ ผู้ซึ่งคอยให้คำปรึกษา เสียสละเวลาในการชี้แนะแนวทาง แก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นและถ่ายทอดองค์ความรู้ที่ไม่สามารถประเมินค่าได้เพื่อเป็นประโยชน์ในการคิดวิเคราะห์การวางแผนการทำงานในงานวิจัยนี้ ตลอดจนสนับสนุนในการหาประสบการณ์ความรู้จากแหล่งศึกษาภายนอกเพื่อเป็นประโยชน์นอกเหนือจากงานวิจัยนี้ โดยข้าพเจ้าขอกล่าวขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ผู้จัดทำต้องขอขอบคุณ รศ.ดร.นราธิป วิทยากร ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ และ ผศ.ดร.วันดี อ่อนเรียบร้อย ผู้ซึ่งเสียสละเวลามาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์นี้และเป็นอาจารย์ผู้ซึ่งมอบความรู้ในด้านต่าง ๆ ให้แก่ตัวข้าพเจ้า

ขอขอบคุณคณาจารย์ในแขนงวิชาเคมีอินทรีย์และวัสดุศาสตร์ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ และคณาจารย์ท่านอื่นในภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้ซึ่งสั่งสอนและมอบความรู้ให้แก่ตัวของข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และสารเคมี อย่างเต็มประสิทธิภาพตลอดจนถ่ายทอดความรู้และแนะนำการใช้เครื่องมือ

ขอขอบคุณบุคคลผู้ซึ่งอยู่เบื้องหลังการทำวิจัยนี้ เพื่อนนักศึกษาปริญญาโท พี่ ๆ หน่วยวิจัยและพัฒนาวัสดุขั้นสูง (Advance Materials Research Unit) ที่คอยให้คำแนะนำและกำลังใจในการทำงาน ท้ายที่สุดนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และขอขอบคุณสมาชิกในครอบครัวที่มอบความรักอันเป็นกำลังใจที่ดีสำหรับข้าพเจ้า จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

พัชรา พสุพงศ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ปฏิกริยาเร่งทางแสง.....	4
2.1.1 กลไกการเกิดปฏิกริยาเร่งทางแสง.....	5
2.2 ตัวเร่งปฏิกริยาทางแสง.....	7
2.3 ซีเรียมออกไซด์.....	13
2.3.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	14
2.3.2 การนำตัวเร่งซีเรียมออกไซด์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม.....	14
2.4 โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	17
2.4.1 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	18
2.4.2 การนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม.....	22
2.5 การสังเคราะห์สารโดยกระบวนการโซลเคมี.....	25
2.6 สีย้อม.....	27
2.6.1 เมทิลีนบลู.....	28
2.6.2 โรดามีนบี.....	28
2.6.3 คองโกเรด.....	29
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	30
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	30
3.2 สารเคมี.....	31
3.3 วิธีการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกริยาทางแสง.....	32
3.3.1 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	32
3.3.2 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์33	
3.4 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม.....	34
3.4.1 การสร้างกราฟมาตรฐาน.....	34
3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ.....	35
3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อมด้วยปฏิกิริยาทางแสง.....	36
3.4.3.1 การศึกษาผลของชนิดสีย้อม.....	36
3.4.3.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม.....	37
3.4.3.3 การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	38
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	40
3.5.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	40
3.5.2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	42
3.5.3 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	43
3.5.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	44
3.5.5 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน.....	45
3.5.6 การตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น.....	46
3.5.7 การตรวจสอบปริมาณพื้นที่ผิวโดยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน โดยวิธีของ Brunauer Emmett และ Teller.....	47
3.5.8 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน.....	48
3.5.9 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	48
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	50
4.1 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์	50
4.1.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	50
4.1.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	53
4.1.3 การตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	54
4.2 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	56
4.2.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์.....	56
4.2.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของซีเรียมออกไซด์.....	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 การศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	58
4.3.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	58
4.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิวของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	63
4.3.3 การตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	65
4.4 การศึกษาประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	66
4.4.1 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู.....	66
4.4.1.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู.....	66
4.4.1.2 การศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู.....	67
4.4.1.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต.....	70
4.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบี.....	73
4.4.2.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อมโรดามีนบี.....	74
4.4.2.2 การศึกษาการดูดซับสีย้อมโรดามีนบี.....	74
4.4.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต.....	76
4.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรด.....	80
4.4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อมคองโกเรด.....	80
4.4.3.2 การศึกษาการดูดซับสีย้อมคองโกเรด.....	81
4.4.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต.....	84
4.4.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม.....	88
4.4.5 การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู.....	89
4.4.6 การศึกษาผลของการย่อยสลายสีย้อมเมื่อใช้ตัวปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄ ซ้ำ.....	91
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	94
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	94
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	96
ภาคผนวก ก.....	102
ภาคผนวก ข.....	104
ภาคผนวก ค.....	105
ประวัติผู้เขียน.....	10



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
2.1	ค่าความเป็นแม่เหล็กของตัวอย่างที่ปั่นกวนสารผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส.....	20
3.1	สถานะที่ใช้เตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคขนาดนาโนเมตร.....	33
3.2	อัตราส่วนของวัสดุตัวเร่งผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	34
3.3	ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลลิบลูและ สารละลายมาตรฐานโรดามีนบี.....	35
3.4	ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานคองโกเรด.....	35
3.5	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ.....	36
3.6	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อม.....	37
3.7	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่ใช้ศึกษาผลของความเข้มข้นของการสลายสีย้อม.....	37
3.8	ปริมาณตัวเร่งที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	38
4.1	ค่าคงที่ของผลึก ขนาดผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	51
4.2	ขนาดผลึก ค่าแม่เหล็กหักล้าง ความเป็นแม่เหล็กอิมิตัว และค่าแม่เหล็กคงค้าง ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	56
4.3	ปริมาณธาตุองค์ประกอบที่ตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDXRF.....	63
4.4	พื้นที่ผิว และขนาดอนุภาคของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	64
4.5	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลิบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	71
4.6	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	76
4.7	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	85
4.8	ค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมทางแสงในการสลายสีย้อม 3 ชนิด.....	88
4.9	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลิบลูที่ความเข้มข้นแตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	89
4.10	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลิบลูเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄ แตกต่างกันที่เวลา 150 นาที.....	90
4.11	อัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลิบลูเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄ ซ้ำ.....	92

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	การเกิดกระบวนการปฏิกิริยาเร่งทางแสง..... 7
2.2	การดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 8
2.3	ไอโซเทอมการดูดซับ..... 11
2.4	ทฤษฎีแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดสารตัวนำและสารกึ่งตัวนำ..... 12
2.5	ลักษณะทางกายภาพของผงซีเรียมออกไซด์ 13
2.6	โครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรด์ของซีเรียมออกไซด์..... 14
2.7	โครงสร้างแบบเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล..... 15
2.8	การย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีของซีเรียมออกไซด์และซีเรียมออกไซด์บนซิลิกา..... 16
2.9	อัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ของไนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์..... 16
2.10	โครงสร้างผลึกแบบอินเวอร์สสปินเนลของโคบอลต์เฟอร์ไรต์..... 17
2.11	ผล XRD ของผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคนาโนเมตรที่สังเคราะห์จากการปั่นกว สารละลายผสมที่อุณหภูมิ 20 40 60 และ 80 องศาเซลเซียส..... 18
2.12	ภาพถ่าย TEM ของผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคนาโนเมตรที่เผาที่อุณหภูมิ (a) 500 (b) 700 (c) 800 และ (d) 900 องศาเซลเซียส..... 19
2.13	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเผาและขนาดอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์..... 19
2.14	ภาพถ่าย SEM แสดงรูปร่างอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (a) ไม่มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก 60 วัตต์..... 21
2.15	ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ ได้โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก โดยใช้กำลังไฟฟ้า (A) 40 วัตต์ และ (b) 75 วัตต์..... 21
2.16	ค่าความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์..... 22
2.17	อัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่เวลาต่าง ๆ และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโคบอลต์ เฟอร์ไรต์-กราฟีนออกไซด์ ที่อัตราส่วนของกราฟีนออกไซด์ต่อโคบอลต์เฟอร์ไรต์ต่างกัน 23
2.18	อัตราการสลายของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เวลาต่าง ๆ เมื่อใช้ตัวเร่งทางแสงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และ โคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน..... 24
2.19	แบบจำลองกลไกการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน..... 24
2.20	กระบวนการเกิดอะคูสติค คาวิตชัน..... 26
2.21	เครื่องโซโนเคมี..... 27
2.22	โครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู..... 28
2.23	โครงสร้างของสีย้อมโรดามีนบี..... 28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.24 โครงสร้างของสีย้อมคองโกเรด..... 29

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคขนาดนาโนเมตร.....	38
3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	39
3.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	39
3.4	การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์.....	40
3.5	เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	41
3.6	เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์	42
3.7	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	43
3.8	ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	44
3.9	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน.....	45
3.10	เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็ก	46
3.11	เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบปริมาณพื้นที่ผิว โดยวิธีของ Brunauer Emmett และ Teller.....	47
3.12	เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน	48
3.13	ระบบการทำงานและภาพเครื่องมือยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	49
4.1	(A) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 5 10 15 และ 20 โมลาร์ (B) เป็นรูปขยายที่ระนาบ (311).....	50
4.2	อินฟราเรดสเปกตรัมของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารละลายตัวกลาง โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน a) ความเข้มข้น 5 โมลาร์ b) ความเข้มข้น 10 โมลาร์ c) ความเข้มข้น 15 โมลาร์ d) ความเข้มข้น 20 โมลาร์.....	52
4.3	การสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 25-800 องศาเซลเซียส ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์.....	52
4.4	ภาพถ่าย SEM ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียม- ไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน a) ความเข้มข้น 5 โมลาร์ b) ความเข้มข้น 10 โมลาร์ c) ความเข้มข้น 15 โมลาร์ d) ความเข้มข้น 20 โมลาร์.....	53
4.5	ภาพถ่าย TEM ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์โดยใช้ตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความ เข้มข้น 10 โมลาร์.....	54
4.6	สมบัติแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ ความเข้มข้นแตกต่างกัน.....	55
4.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์.....	56
4.8	การสลายตัวทางความร้อนของซีเรียมออกไซด์.....	57
4.9	ภาพถ่าย SEM และ TEM ของซีเรียมออกไซด์.....	58
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกพันหาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.11	อินฟราเรดสเปกตรัมของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซีเรียมออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่อัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 20 และ 30.....	59
4.12	SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 10 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	60
4.13	SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	61
4.14	SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 30 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	62
4.15	ภาพถ่าย SEM ของ CeO ₂ - CoFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ และ CeO ₂	63
4.16	SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ในวัสดุผสม	64
4.17	สมบัติแม่เหล็กของ CoFe ₂ O ₄ และ 20 wt% CeO ₂ - CoFe ₂ O ₄	65
4.18	แบบจำลองกลไกการสลายสีย้อมของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	66
4.19	กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลู.....	67
4.20	กราฟการดูดซับของ CoFe ₂ O ₄ ในสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 2.5 5 และ 10 ppm.....	68
4.21	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับ (q) กับค่าความเข้มข้น (Ce).....	69
4.22	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log q กับ log Ce.....	69
4.23	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูกับระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	70
4.24	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที).....	71
4.25	a) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมกับค่าการดูดซับ b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าการดูดซับ.....	72
4.26	ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์.....	73
4.27	กราฟมาตรฐานของสารละลายโรดามีนบี.....	74
4.28	กราฟการดูดซับของ CoFe ₂ O ₄ ในสารละลายสีย้อมโรดามีนบีความเข้มข้น 10 20 และ 30 ppm.....	75
4.29	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับ (q) กับค่าความเข้มข้น (Ce).....	75
4.30	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log q กับ log Ce.....	76
4.31	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบีกับระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	77

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.32	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที)..... 78
4.33	a) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมกับค่าการดูดซับ b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าการดูดซับ..... 79
4.34	ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมโรดามีนบีและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์..... 79
4.35	กราฟมาตรฐานของสารละลายคองโกเรด..... 81
4.36	กราฟการดูดซับของ CoFe_2O_4 ในสารละลายสีย้อมคองโกเรดความเข้มข้น 10 20 และ 30 ppm..... 82
4.37	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับ (q) กับค่าความเข้มข้น (Ce)..... 83
4.38	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$ 83
4.39	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายคองโกเรดกับระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต..... 84
4.40	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที)..... 85
4.41	a) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมกับค่าการดูดซับ b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าการดูดซับ..... 86
4.42	ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์..... 87
4.43	a) การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ b) ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที)..... 89
4.44	การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ในปริมาณแตกต่างกัน..... 90
4.45	a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู..... 91
4.46	การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ซ้ำ 92
4.47	อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ที่ใช้ซ้ำ และสีย้อมเมทิลีนบลู..... 93

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมได้ทวีความรุนแรงเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะปัญหามลพิษทางน้ำ เนื่องจากความเจริญของอุตสาหกรรมที่สูงขึ้น เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมสิ่งทอที่มีการขยายตัวและการแข่งขันที่สูง จึงมีการพัฒนาทั้งทางด้านกระบวนการผลิต และการเพิ่มอัตราการผลิตเพื่อเพิ่มปริมาณสินค้าและผลิตภัณฑ์ให้มากขึ้น อุตสาหกรรมฟอกย้อมเป็น อุตสาหกรรมประเภทที่มีการใช้น้ำและสารเคมีเป็นจำนวนมาก ปัญหาใหญ่ที่พบและน่าจะมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรง คือ การปล่อยน้ำเสียจากโรงงานลงสู่สิ่งแวดล้อม น้ำเสียที่ปล่อยออกมา มักปนเปื้อนสีย้อม สารเคมี และอื่น ๆ ซึ่งมีผลต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ และทำให้ไม่สามารถนำน้ำไปใช้ในการอุปโภคและบริโภคได้ การวางแผนการจัดการและบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เพื่อให้ได้คุณภาพน้ำทิ้งที่ได้มาตรฐานตามเกณฑ์ที่กำหนดจึงถือว่ามีความจำเป็นและสำคัญเป็นอย่างมาก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจการพัฒนาตัวเร่งเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการสลายสีย้อมด้วยแสง อีกทั้งยังสนใจจะพัฒนาตัวเร่งที่มีสมบัติแม่เหล็ก เพื่อให้สามารถแยกตัวเร่งออกจากสารละลายสีย้อมได้ง่ายขึ้น โดยอาศัยคุณสมบัติแม่เหล็กในการแยกตัวเร่งออกจากผลิตภัณฑ์ [1]

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (cerium oxide-cobalt ferrite; $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการสลายสีย้อมด้วยแสง ที่สามารถแยกออกด้วยแม่เหล็กได้ โดยซีเรียมออกไซด์มีข้อดี คือ มีความเสถียรทางความร้อนและทางเคมีสูง เนื่องจากโครงสร้างผลึกของซีเรียมออกไซด์เป็นโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (fluorite) [2] เป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสีย้อมได้ โดยมีค่าพลังงานช่องว่าง (band gap energy) 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ที่มีความสามารถในการดูดซับรังสียูวี [3] ส่วนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (cobalt ferrite; CoFe_2O_4) มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กถาวร โดยมีค่าของแม่เหล็กหักล้าง (coercivity; Hc) สูงประมาณ 5,400 Oe ค่าการอิ่มตัวทางแม่เหล็ก (saturation magnetization; Ms) ปานกลางประมาณ 80 emu/g อีกทั้งยังมีแสดงสมบัติขึ้นอยู่กัทิศทาง (anisotropic) ทำให้สามารถถูกเหนี่ยวนำจากสนามแม่เหล็กภายนอกได้ [4] ดังนั้นเมื่อนำไปใช้งานร่วมกับซีเรียมออกไซด์แล้วจึงสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้ง่ายด้วยการใช้แม่เหล็ก โดยการใช่วัสดุตัวเร่งผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่มีอนุภาคนาโนเมตรยังส่งผลดีในแง่ของการเพิ่มพื้นที่ผิว (surface area) ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซโนเคมี (sonochemical method) ซึ่งวิธีนี้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะใช้คลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic wave) ซึ่งมีพลังงานสูงเพื่อกระตุ้นทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาแล้วได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรและมีขนาดที่สม่ำเสมอ [5] จากนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบปฏิกิริยาการสลายสีย้อมด้วยแสง ซึ่งงานวิจัยนี้มีความมุ่งหวังในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ขนาดอนุภาคนาโนเมตรที่มีประสิทธิภาพสูงในการสลายสีย้อมด้วยแสงและหลังจากการทำปฏิกิริยาแล้วสามารถแยกตัวเร่งออกได้ง่ายโดยใช้แม่เหล็ก

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (cerium oxide-cobalt ferrite; $CeO_2-CoFe_2O_4$) ด้วยวิธีโซโนเคมี
- 2) เพื่อศึกษาอัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต
- 3) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่ใช้ในปฏิกิริยาการสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) การสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคนาโนเมตร โดยวิธีโซโนเคมี
 - 1.1) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ที่มีผลต่อสมบัติของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (cobalt ferrite; $CoFe_2O_4$) โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5, 10, 15 และ 20 โมลาร์
- 2) การตรวจสอบประสิทธิภาพของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคนาโนเมตรในปฏิกิริยาการสลายสีย้อม
 - 2.1) การศึกษาผลของอัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์ ที่ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนักของโคบอลต์เฟอร์ไรต์
 - 2.2) การศึกษาผลของชนิดของสีย้อม คือ เมทิลีนบลู โรดามีนบี และ คองโกเรด
 - 2.3) การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับที่เวลา 30 นาที
 - 2.4) การศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมด้วยปฏิกิริยาทางแสงที่เวลา 240 นาที
 - 2.5) การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม โดยการใช้สารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 5, 10, 15 และ 20 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 14 มิลลิกรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2.6) การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 7, 14 และ 21 มิลลิกรัม ต่อสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
- 3) การตรวจสอบสมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์
 - 3.1) ตรวจสอบพิกัดของเอกภพด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) และเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR)
 - 3.2) ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM)
 - 3.3) ตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM)
 - 3.4) ตรวจสอบวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์พลังงานสูง (energy dispersive X-ray fluorescence; XRF) และเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)
 - 3.5) ตรวจสอบวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนจากเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2) ด้วยวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)
 - 3.6) ตรวจสอบวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analyzer; TGA)
 - 3.7) ตรวจสอบวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงแสงที่มองเห็น (UV-visble spectrophotometer)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทราบถึงวิธีการและขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์-เฟอร์ไรต์ขนาดอนุภาคนาโนเมตร โดยวิธีโซโนเคมี
- 2) ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ในปฏิกิริยาการสลายสีย้อม
- 3) สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ออกได้โดยใช้แม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาและรวบรวมเอกสารทางวิชาการที่มีความเกี่ยวข้องกับวัสดุซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในกระบวนการสลายสีย้อม ซึ่งประกอบไปด้วยเนื้อหาเกี่ยวกับทฤษฎีพื้นฐาน หลักการในการสังเคราะห์ การประยุกต์ใช้งาน รวมไปถึงงานวิจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ปฏิกิริยาเร่งทางแสง (Photocatalytic reaction)

ปฏิกิริยาเร่งทางแสง (Photocatalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร่วมกับการกระตุ้นด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอน (Photon) ซึ่งจะทำหน้าที่ลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยา (activation energy; EA) การเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงต้องอาศัยองค์ประกอบสองอย่าง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และพลังงานแสง (energy) นอกจากนี้ยังมีปัจจัยของสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำ อากาศ ตัวออกซิแดนต์ (oxidant) มาเกี่ยวข้องกับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เนื่องจากสารกึ่งตัวนำส่วนใหญ่มีระยะห่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) และแถบการนำไฟฟ้า (conduction band; CB) หรือที่เรียกว่า แถบช่องว่างพลังงาน (energy band gap; E_g) ที่เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยาทางแสง กระบวนการในปฏิกิริยาเร่งทางแสงแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ในช่วงแรกจะเกิดกระบวนการดูดซับ (adsorption) ซึ่งเป็นความสามารถเฉพาะตัวในการดักจับโมเลกุลของสารอินทรีย์ซึ่งกระจายตัวอยู่ในของเหลวมาเกาะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับติดอยู่กับผิวของตัวเร่ง เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนตัวเร่งที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่าตัวดูดซับ (absorbent) การดูดซับจะเกิดขึ้นระหว่างสถานะต่าง ๆ ทั้ง 3 สถานะ ได้แก่ ของเหลว (liquid) ของแข็ง (solid) และแก๊ส (gas) ซึ่งการดูดซับเกิดขึ้นได้หลายแบบ เช่น ของเหลว-ของเหลว ของเหลว-ของแข็ง แก๊ส-ของเหลว และ แก๊ส-ของแข็ง โดยการดูดซับของโมเลกุลของสารอินทรีย์บนผิวของตัวเร่งอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพ แรงทางเคมี หรือทั้งสองแรงร่วมกัน โดยในส่วนของกระบวนการเร่งทางแสงส่วนใหญ่จะเป็นการดูดซับด้วยแรงทางเคมี หลังจากเกิดกระบวนการดูดซับแล้ว ขั้นตอนต่อไปจะเป็นการเกิดกระบวนการย่อยสลาย (degradation) จะเริ่มขึ้นเมื่อให้พลังงานแสงแก่อนุภาคของสารตัวเร่ง ซึ่งแสงที่ให้ต้องมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงาน (energy band gap; E_g) ของสารตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงนั้น ๆ โดยแสงจะส่งผ่านพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบวาเลนซ์ (valence band; VB) และกระตุ้นอิเล็กตรอนขึ้นไปยังแถบการนำไฟฟ้า (conduction band; CB) ทำให้แถบวาเลนซ์เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนเกิดเป็นช่องว่างประจุบวกหรือโฮล (hole; h^+) จากนั้นอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้าและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่องว่างที่แถบวาเลนซ์ จะคอยทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนกับน้ำ (water; H₂O) ในสารละลาย รวมไปถึง ออกซิเจน (oxygen; O₂) ในอากาศ เพื่อเปลี่ยนเป็นอนุพันธ์ของสารที่มีความสามารถในการย่อยสลาย สารอินทรีย์ได้[6]

2.1.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งทางแสง

กระบวนการปฏิกิริยาเร่งทางแสง เป็นกระบวนการการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalyst) ที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะทำหน้าที่ในการลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา (activation energy; E_a) โดยการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (photon energy) ที่มากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางแสง (activation energy) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1

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

โดยที่

E คือ พลังงานควอนตัม (quantum energy) (จูล)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.625×10^{-34} (จูล-วินาที)

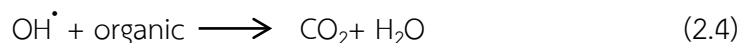
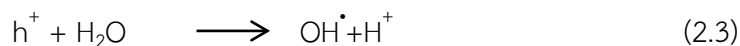
ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิร์ตซ์ หรือ ต่อวินาที)

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)

λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

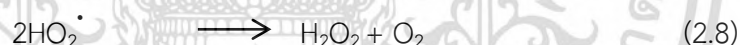
ปฏิกิริยาเร่งทางแสงเป็นกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดหรือสลายสารพิษต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อม โดยนิยมใช้สารกึ่งตัวนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานแสงมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ๆ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า แล้วเกิดโฮลในชั้นในบริเวณแถบวาเลนซ์ขึ้นแทนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไป โดยที่โฮลซึ่งมีประจุบวกจะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแถบชั้นวาเลนซ์ ส่วนแถบการนำไฟฟ้าที่มีอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไป อิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระทั่วทั้งแถบการนำไฟฟ้าเช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนกับโฮล (electron-hole pair) ในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและเกิดกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในลำดับถัดมา แต่ธรรมชาติของอิเล็กตรอนกับโฮลโดยทั่วไปกลับมารวมตัวกันด้วยแรงดึงดูดของประจุ เมื่ออิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปแถบการนำไฟฟ้ากลับมารวมตัวกันกับโฮลที่แถบวาเลนซ์ กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ก็จะหยุดลง [7]

ในกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาเร่งทางแสงนั้น โฮลประจุบวกที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี จึงทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากสารประกอบอินทรีย์ (organic) เกิดปฏิกิริยาฟิโตออกซิเดชัน (photooxidation) ดังแสดงในสมการที่ 2.2 - 2.4



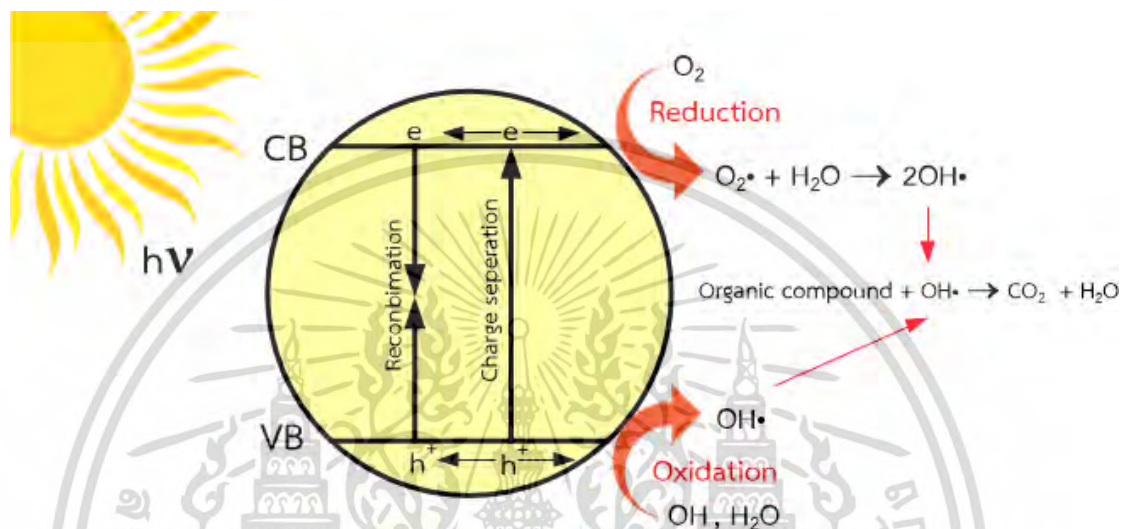
โดยกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาเร่งทางแสงในการกำจัดหรือสลายสารประกอบอินทรีย์จะเกิดผ่านไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\cdot) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของโฮลประจุบวก กับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) หรือน้ำ (H_2O) ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัล เป็นตัวกลางและมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากและยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ ดังนั้นจึงเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (strong oxidation) สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ที่มาดูดซับที่ผิว ทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัวได้

ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำไฟฟ้าสามารถทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่ดี จึงทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนกับสารประกอบอินทรีย์เกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน (photoreduction) ของการสลายสารประกอบอินทรีย์ดังแสดงในสมการที่ 2.5 - 2.12



จากสมการที่ 2.5 - 2.12 จะเห็นได้ว่าอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะมีออกซิเจนมาจับ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล (superoxide anion radical; O_2^-) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์โดยตรงหรืออาจไปรับโปรตอน (H^+) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxide radicals; OH^\cdot) ซึ่งเป็นการป้องกันการเกิดการรวมกันใหม่ของโฮลประจุบวกและอิเล็กตรอน (recombination) ที่ถูกกระตุ้นที่เกิดขึ้นจากการถูกกระตุ้นด้วยแสง (charge recombination) ที่จะไปทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเร่งทางแสงซึ่งเป็นกลไกในการกำจัดหรือสลายสารประกอบอินทรีย์ ทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัว ถ้าไฮดรอกซิลเรดิคัลรวมตัวกัน เกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogenperoxide; H_2O_2) และออกซิเจน (oxygen; O_2) ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถ

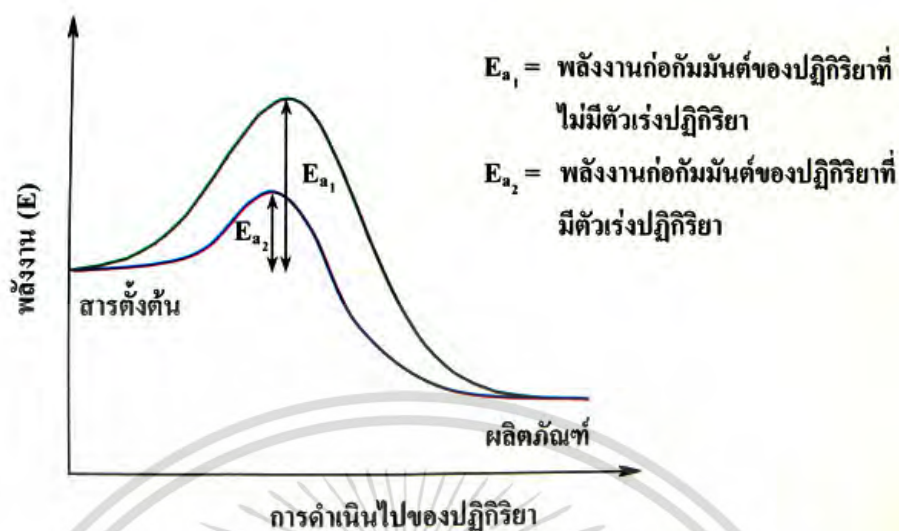
รับอิเล็กตรอนจากแถบการนำไฟฟ้าหรือจากซูปเปอร์ออกไซด์เรดิคัล และกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ ดังนั้นไฮดรอกซิลเรดิคัลอาจเกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้เช่นกัน และผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม [8] ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การเกิดกระบวนการปฏิกิริยาเร่งทางแสง

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือ สารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาตัวเร่งเหล่านี้จะมีต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดการเส้นทางการดำเนินไปของปฏิกิริยา (pathway) ใหม่ ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy; E_a) ของปฏิกิริยาต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์ใหม่จำนวนมากขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แผนภาพแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว (homogeneous catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น และชนิดที่ 2 คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม (heterogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสมไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวมีข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม คือ มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active site) มากกว่า มีโอกาสเจอสารตั้งต้นมากกว่า จึงให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงกว่า แต่ปัญหาที่สำคัญของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ที่ทำได้ยากและโดยส่วนใหญ่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นเพื่อลดปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า และโดยส่วนมากจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมที่อยู่ในสถานะของแข็ง ซึ่งตัวเร่งที่อยู่ในสถานะของแข็งจะแสดงประสิทธิภาพที่ดีเมื่อมีพื้นที่ผิวสูง ดังนั้นจึงสามารถปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยการเพิ่มพื้นที่ผิว โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปกระจายตัวอย่างบนตัวรองรับที่มีความเสถียรและสามารถทนต่อสารเคมีและความร้อนได้ดี [9]

การดูดซับ (adsorption) เป็นวิธีการอย่างหนึ่งที่ใช้ในการแยกโมเลกุลของสารที่ต้องการ ออกจากสารผสมในวัฏภาคของไหล (แก๊ส, ของเหลว) นอกเหนือจากวิธีการแยกอื่น ๆ เช่น การกลั่น (distillation) การสกัดสาร (extraction) และการตกผลึก (crystallization) เป็นต้น โดยอาศัยการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารที่ต้องการแยก หรือสารถูกดูดซับ (adsorbate) ไปสะสมอยู่บนพื้นผิว ภายในของแข็งซึ่งทำหน้าที่เป็นสารดูดซับ (adsorbent) โดยการดูดซับแบ่งได้ตามแรงกระทำ (interaction forces) ระหว่างสารดูดซับกับสารถูกดูดซับได้เป็น 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) ประเภทของการดูดซับจะพิจารณาจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับ ถ้าเกิดแรงดึงดูดอย่างอ่อนที่เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der waals force) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ แต่ถ้าโมเลกุลของสารถูกดูดซับถูกดูดซับไว้ที่พื้นผิวภายในของสารดูดซับ โดยพันธะเคมีจะจัดเป็นการดูดซับทางเคมี โดยมีรายละเอียดดังนี้

การดูดซับทางกายภาพ เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับ โดยแรงยึดเหนี่ยวเป็นแบบแวนเดอร์วาลส์ จึงเป็นการยึดเหนี่ยวที่ไม่แข็งแรง และไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิปกติ ให้ความร้อนออกมาเล็กน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล แต่มากกว่าความร้อนของการควบแน่น สามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่กรณีที่สารดูดซับมีความพรุนสูง อัตราการดูดซับจะช้าลง เพราะถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ภายในรูพรุน การดูดซับทางกายภาพเกิดขึ้นได้บนพื้นผิวทั้งหมดของสารดูดซับทำให้ปริมาณการดูดซับสูงมากต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ การดูดซับอาจเกิดขึ้นได้ มากกว่าหนึ่งชั้นของตัวดูดซับ การลดความดันหรือเพิ่มอุณหภูมิของระบบจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง และทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเคลื่อนที่ออกจากตัวดูดซับ ปรากฏการณ์ช่วงนี้เรียกว่า การคายซับ (desorption) ซึ่งเป็นวิธีการนำสารดูดซับกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง

การดูดซับทางเคมี เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง ซึ่งแตกต่างกับการดูดซับทางกายภาพโดยจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับ และให้ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีออกมาสูงมากประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล สำหรับวิธีนี้ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับค่อนข้างน้อย เนื่องจากการดูดซับเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิวของตัวดูดซับ เพียงบางส่วนเท่านั้น การดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น แต่การดูดซับทางกายภาพเกิดได้ทั่วถึงบนพื้นผิวทั้งหมด การดูดซับทางเคมีจะไม่เกิดการคายสาร เพราะองค์ประกอบที่ถูกดูดซับมีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible) ปรากฏการณ์นี้จะขึ้นกับองค์ประกอบและสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสม เช่น องค์ประกอบบางชนิดไม่เกิดการดูดซับทางเคมีที่อุณหภูมิปกติ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะสามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้ โดยทั่วไปแล้ว การประยุกต์ใช้ระบบดูดซับสารเพื่อการแยกและการทำบริสุทธิ์ ในกระบวนการต่าง ๆ จะใช้หลักการของการดูดซับทางกายภาพเป็นหลัก เนื่องจากมีค่าความจุต่อน้ำหนักของตัวดูดซับที่สูงกว่าการดูดซับทางเคมี และเนื่องจากการดูดซับทางกายภาพเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้จึงสามารถนำสารดูดซับที่ใช้งานจนอิ่มตัวแล้วกลับมาใช้ใหม่ได้อีก

สมดุลการดูดซับ การดูดซับทางกายภาพเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ ความดันหรือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ อุณหภูมิ ชนิดของสารถูกดูดซับ และสารดูดซับ ดังนั้นในการดูดซับจะต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย โดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ โดยเส้นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า “ไอโซเทอม (isotherm)” ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งเป็นการจำแนกไอโซเทอมการดูดซับแก๊สตามระบบ IUPAC โดยไอโซเทอรัม 5 ชนิดแรก (Type I ถึง Type V) ได้ถูกจำแนกไว้ตั้งแต่ ปี ค.ศ 1940 โดยนักวิทยาศาสตร์ 4 ท่าน ได้แก่ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller หรืออาจเรียกการจำแนกไอโซเทอม 5 ชนิดแรกว่าเป็นการจำแนกตามแบบของ BDDT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Type I เป็นไอโซเทอมสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงมัวร์ (langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุดเป็นปรากฏการณ์การดูดซับของสารที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์ หรือซีโอไลต์ พบทั้งในการดูดซับทางเคมี และการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (relative pressure) ต่ำ ๆ และที่ความดันสัมพัทธ์สูงเข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

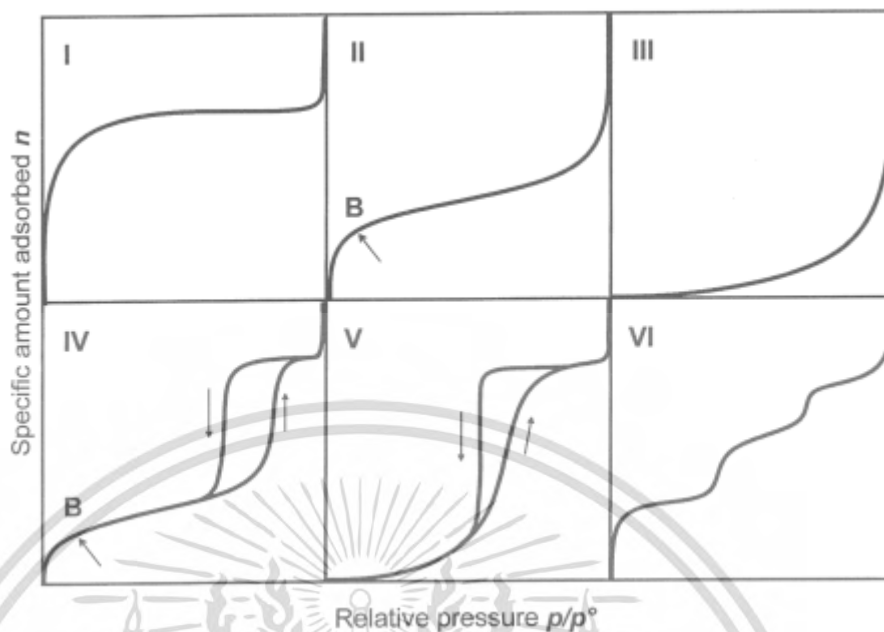
Type II ไอโซเทอมรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) ที่จุดเปลี่ยนกราฟ จุด B (inflection point or knee of isotherm) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้น ดังนั้นการดูดซับแบบนี้จึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption)

Type III เป็นไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเงา ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบมากนักจะเกิดกับการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (nonporous solid) และของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูด ระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับที่ไม่แข็งแรงทำให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเองทำให้ดูดซับได้มากขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง

Type IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลลารี (capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง Desorption ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลลารีสามารถนำมาคำนวณหา การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลลารีทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

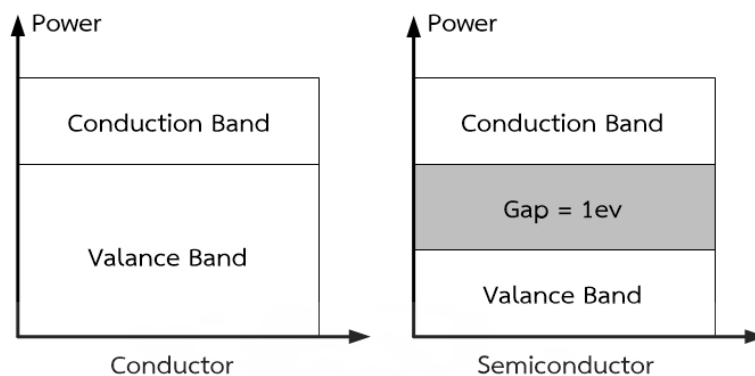
Type V เหมือนไอโซเทอมชนิด Type IV ต่างกันเพียงเกิดการควบแน่นในรูพรุน (มี hysteresis loop) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก

Type VI เป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก โดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นบนพื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอของพลังงานการดูดซับ (uniform surface) โดยรูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นอยู่กับระบบและอุณหภูมิในการดูดซับ



รูปที่ 2.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถแบ่งเป็นตัวเร่งทางแสงชนิดสารตัวนำ (conductor) และชนิดสารกึ่งตัวนำ (semi-conductor) ตัวเร่งทางแสงชนิดสารตัวนำ (conductor) ส่วนมากเป็นพวกโลหะทรานซิชัน (transition metal) เช่น ทองแดง (Cu) โครเมียม (Cr) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยแถบวาเลนซ์ของโลหะเหล่านี้มีลักษณะเป็นแถบที่เต็มบางส่วน ดังนั้นในออร์บิทัล (orbital) จึงมีทั้งส่วนที่ว่างและส่วนที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ซึ่งลักษณะเช่นนี้เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากไฟฟ้าหรือแสง จึงสามารถเคลื่อนที่ไปอยู่ในส่วนที่ว่างของออร์บิทัลได้ ทำให้โลหะนำไฟฟ้าได้ อย่างไรก็ตามนอกจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นจากการที่โลหะมีแถบวาเลนซ์ที่มีลักษณะเป็นแถบที่เต็มบางส่วนแล้ว การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโลหะยังสามารถเกิดจากการที่แถบวาเลนซ์ที่เต็มแล้วสามารถเกิดการซ้อนเหลื่อมกับแถบการนำไฟฟ้า ที่มีพลังงานสูงกว่า จึงทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้าที่ยังว่างอยู่ได้จึงเกิดการนำไฟฟ้างดแสดงในรูปที่ 2.4 ที่แสดงทฤษฎีแถบพลังงานสารตัวนำ ถึงแม้ว่าโลหะตัวนำจะสามารถนำไฟฟ้าได้ดี แต่ไม่เป็นที่นิยมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากโลหะตัวนำมีสมบัติการดูดซับแสงได้ไม่ดีนัก



รูปที่ 2.4 ทฤษฎีแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดสารตัวนำและสารกึ่งตัวนำ

ตัวเร่งทางแสงชนิดสารกึ่งตัวนำ เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากไฟฟ้าหรือแสงที่มีค่าสูงกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ซึ่งโดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำจะมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานน้อยกว่า 2 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นเมื่อได้รับพลังงานอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะสามารถถูกกระตุ้นไปอยู่ในแถบการนำไฟฟ้าได้ ทำให้สารกึ่งตัวนำสามารถนำไฟฟ้าได้ เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เป็นต้น โดยในสารกึ่งตัวนำจะสามารถเจือสารอื่นเข้าไป (dope) ซึ่งจะทำให้เกิดอิเล็กตรอน และโฮลประจุบวกจำนวนมาก ส่งผลให้โครงสร้างของแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไป โดยสามารถแบ่งชนิดสารกึ่งตัวนำได้ 2 ประเภท ดังนี้

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) เกิดจากสารเจือ (dopant) ที่เติมลงไปนในสารกึ่งตัวนำนั้นมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) ที่มากกว่า เช่น การเจือพลวง (Sb) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 5 ลงในซิลิกอน (Si) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 จะทำให้มีอิเล็กตรอนเหลืออีกหนึ่งตัวที่ไม่ได้สร้างพันธะ แต่จะถูกดึงดูดไว้ด้วยแรงดึงดูดแบบหลวม ๆ ดังนั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนตัวที่เกินมานั้นสามารถหลุดออกจากอะตอมกลางเกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่มีประจุเป็นลบเป็นพาหะ (negative charge carrier) และเกิดการนำไฟฟ้าบริเวณแถบการนำไฟฟ้าของวัสดุ

สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) เกิดจากรสารเจือที่เติมลงไปนในสารกึ่งตัวนำมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่า เช่น การเจือโบรอน (B) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 3 ลงในซิลิกอน (Si) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 จะทำให้ขาดอิเล็กตรอนไปหนึ่งตัวจึงเกิดเป็นโฮลประจุบวกแทนที่ โดยจะยึดติดกับอะตอมไว้ด้วยแรงดึงดูดแบบหลวม ๆ ซึ่งหากมีอิเล็กตรอนเข้ามาอยู่บริเวณนี้จะทำให้โฮลหลุดออก นั่นคือการสลับตำแหน่งกันของอิเล็กตรอนกับโฮล ซึ่งหากอิเล็กตรอนนั้นมาจากแถบวาเลนซ์จะทำให้เกิดโฮลในแถบวาเลนซ์แทน โดยโฮลจะเป็นพาหะ (positive charge carrier) ทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ที่สามารถรับอิเล็กตรอนที่เรียกว่าแถบผู้รับ (acceptor level) ที่อยู่ใกล้กับแถบวาเลนซ์ [10] โดยงานวิจัย

นี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติการสลายสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงผสมระหว่าง ซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ โดยข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์และการนำไปใช้งานของ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 2.3 และ 2.4

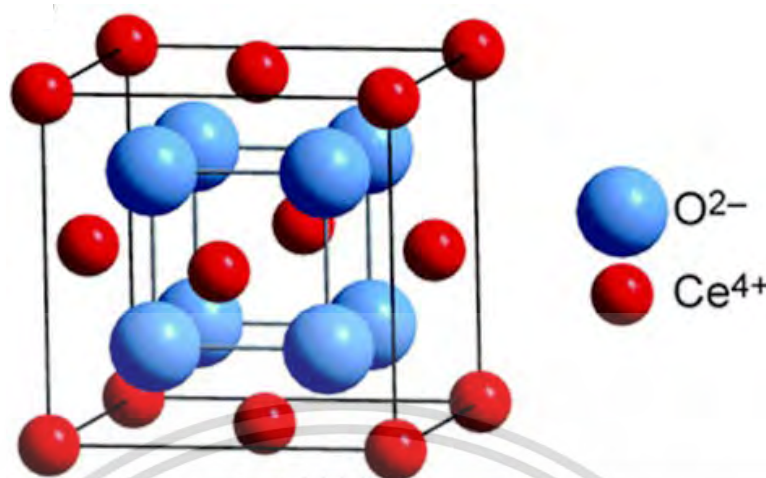
2.3 ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂)

ซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide; CeO₂) หรือซีเรีย (ceria) มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีเหลืองซีด ดังแสดงในรูปที่ 2.5 มีน้ำหนักโมเลกุล 172.11 กรัมต่อโมล มีความหนาแน่น 7.65 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลว 2400 องศาเซลเซียส มีจุดเดือด 3500 องศาเซลเซียส และมีโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ (fluorite) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 มีการจัดเรียงตัวแบบโครงสร้างการบรรจุชิดสุดรูปลูกบาศก์ (cubic closed packing; ccp) ซึ่งในโครงสร้างผลึกของซีเรียมออกไซด์ มีออกซิเจนไอออน (O²⁻) บรรจุอยู่ในช่องว่างแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral sites) รอบไอออนของซีเรียม (Ce⁴⁺) จากการที่โครงสร้างของผลึกซีเรียมออกไซด์เป็นโครงสร้างในรูปแบบของฟลูออไรต์ทำให้มีอะตอมของออกซิเจนอยู่ในทุกระนาบของโครงสร้างผลึก ดังนั้นเมื่อเกิดช่องว่างของออกซิเจนไอออนแล้วออกซิเจนไอออนในโครงสร้างจะสามารถหมุนเวียนไปตามช่องว่างต่าง ๆ ได้ดี [11] โดยการที่ซีเรียมออกไซด์มีออกซิเจนไอออนในโครงสร้างผลึกที่สามารถถ่ายเทออกไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่ายและรวดเร็วจึงทำให้มีค่าการนำออกซิเจนไอออนที่สูง (high oxygen ion conductivity) อีกทั้งซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์กลายเป็นซีเรียมออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น 3+ ได้ เมื่อถูกรีดิวซ์แล้วจะทำให้ออกซิเจนไอออนเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น จึงมีค่าการนำออกซิเจนไอออนที่สูง นอกจากนี้สมบัติเฉพาะที่สำคัญของซีเรียมออกไซด์ คือ มีความเสถียรตัวต่อความร้อนที่สูง และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 500-800 องศาเซลเซียส จากลักษณะและสมบัติเฉพาะดังกล่าวของซีเรียมออกไซด์จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ในเซลล์เชื้อเพลิงในรูปของแข็ง (solid oxide fuel cell; SOFC) ที่ใช้ในอุตสาหกรรม [12]



รูปที่ 2.5 ลักษณะทางกายภาพของผงซีเรียมออกไซด์ [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



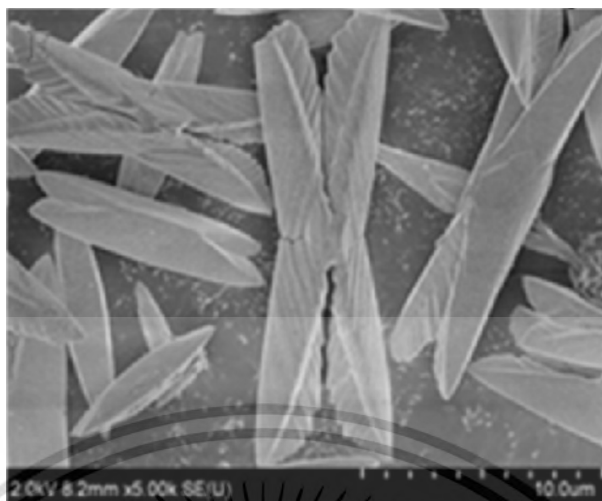
รูปที่ 2.6 โครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรด์ (fluorite) ของซีเรียมออกไซด์ [14]

2.3.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

การศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ สามารถทำได้หลายวิธี ดังเช่นในงานวิจัยของ จตุรงค์ สวัสดิ์ และคณะ [15] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตร โดยใช้สารตั้งต้น คือ แอมโมเนียม(IV) ไนเตรต ตกตะกอนร่วมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5 โมลาร์ ที่มีค่า pH เท่ากับ 12 พบว่าเกิดเป็นซีเรียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ละมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร ซึ่งพบว่าวิธีการตกตะกอนเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย และได้สารที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร โดยไม่ต้องผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง

2.3.2 การนำซีเรียมออกไซด์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม

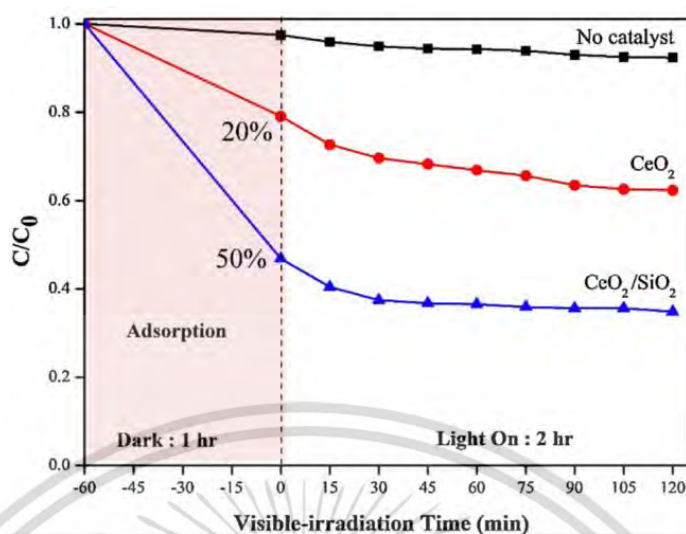
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์ในการสลายสีย้อม มีดังเช่นงานวิจัยของ Xiangang Zheng และคณะ [16] ได้ทำการศึกษการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet; UV) โดยการใชซีเรียมออกไซด์ที่มีจุลภาคแบบเอ็กซ์ (X-architecture) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ที่เตรียมได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) เทียบกับอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยในการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์ปริมาณ 0.2 กรัม ในสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 40 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าซีเรียมออกไซด์ทั้งสองแบบสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ โดยที่ซีเรียมออกไซด์ที่มีจุลภาคแบบเอ็กซ์สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่า เนื่องจากซีเรียมออกไซด์ที่มีจุลภาคแบบเอ็กซ์ มีลักษณะพื้นผิวที่มีรูพรุนขนาดเล็กที่แตกต่างกัน (micro/mesopore surface)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างแบบเอ็กซ์ (X-architecture) ของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [16]

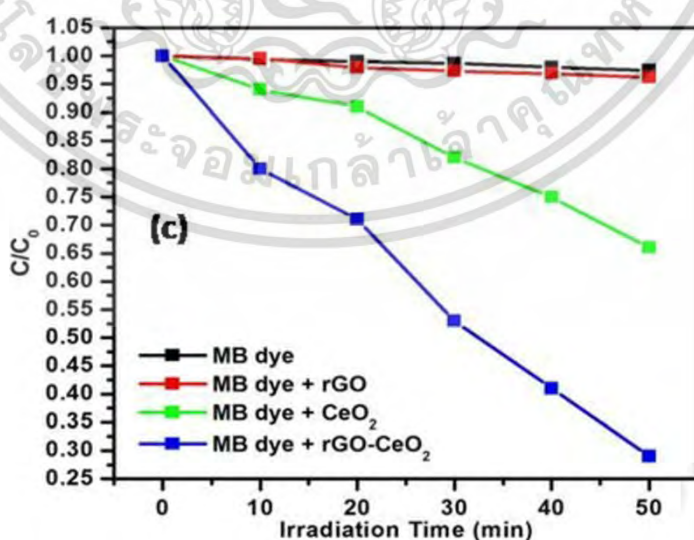
งานวิจัยของ H.R. Pouredal [17] และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต โดยการใช้ตัวเร่งซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส ปริมาณ 0.5 กรัม ในสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 20 ppm ปริมาตร 1 ลิตร ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมื่อให้แสงอัลตราไวโอเล็ตและเวลาผ่านไปมากขึ้นมีการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถสามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากถึงร้อยละ 45

งานวิจัยของ Sukon Phanichphant และคณะ [18] ได้ทำการสังเคราะห์และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์บนซิลิกา ($\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$) สำหรับใช้สลายสีย้อมโรดามีนบี (Rhodamine B) ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น (visible) โดยใช้ตัวเร่งปริมาณ 0.1 กรัม ในสารละลายโรดามีนบี 100 มิลลิลิตร ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งซีเรียมออกไซด์บนซิลิกามีการดูดซับและการสลายสีย้อมโรดามีนบีมากกว่าตัวเร่งซีเรียมออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยร้อยละการดูดซับของตัวเร่งซีเรียมออกไซด์มีค่ามากถึงร้อยละ 50 ส่วนตัวเร่งซีเรียมออกไซด์มีค่าการดูดซับเพียงร้อยละ 20 และเมื่อให้แสงช่วงที่ตามองเห็นจนครบเวลา 2 ชั่วโมง สารละลายโรดามีนบีที่มีตัวเร่งซีเรียมออกไซด์บนซิลิกามีการสลายตัวประมาณร้อยละ 65 และสารละลายโรดามีนบีที่มีตัวเร่งซีเรียมออกไซด์มีการสลายตัวอยู่ที่ร้อยละ 40 ดังแสดงในภาพที่ 2.8 ซึ่งทั้งนี้เป็นผลมาจากพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนที่มากกว่าของซีเรียมออกไซด์บนซิลิกา



รูปที่ 2.8 การสลายสีย้อมโรดามีนบีของซีเรียมออกไซด์และซีเรียมออกไซด์บนซิลิกา [18]

งานวิจัยของ Sumeet Kumar และคณะ [19] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงผสมนาโนริตซ์ กราฟีนออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์ สำหรับสลายสีย้อมภายใต้แสงอาทิตย์ โดยได้สังเคราะห์วัสดุผสมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากผลการทดลองพบว่าสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูสามารถถูกย่อยสลายได้ดีภายใต้แสงอาทิตย์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นซีเรียมออกไซด์ และวัสดุผสมนาโนริตซ์ กราฟีนออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยให้เหตุผลว่าแผ่นกราฟีนออกไซด์ในวัสดุผสมนาโนริตซ์กราฟีนออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์ จะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากซีเรียมออกไซด์ ก่อนที่จะกลับไปรวมตัวกับโฮล ซึ่งช่วยลดการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อมได้มากขึ้น

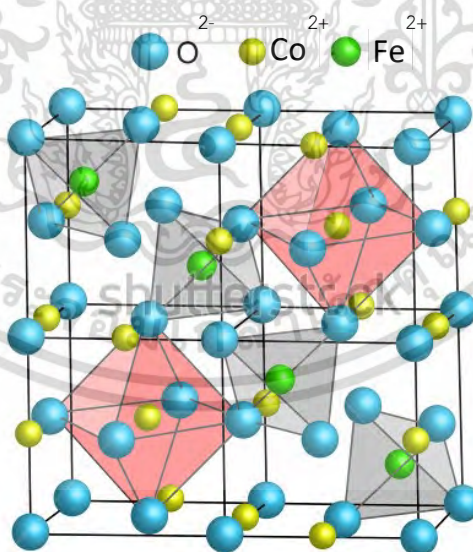


รูปที่ 2.9 อัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของโนริตซ์กราฟีนออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์ [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4)

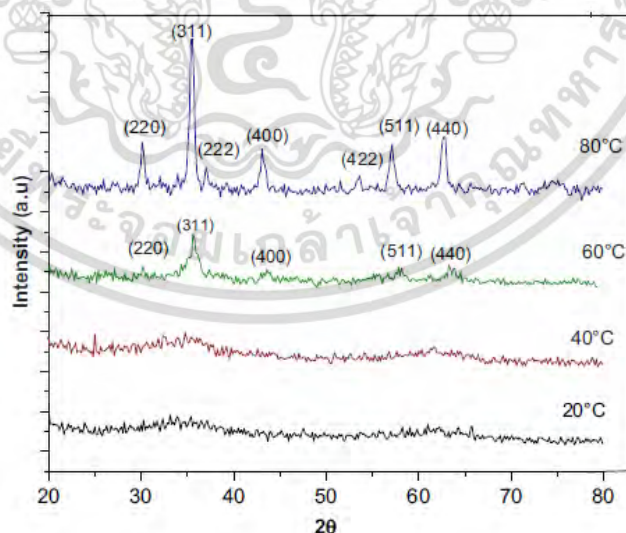
โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นวัสดุฮาร์ดเฟอร์ไรต์ (hard ferrite) ที่มีความเป็นแม่เหล็กถาวร โดยมีค่าของแม่เหล็กหักล้าง (coercivity) สูงประมาณ 5,400 Oe มีค่าการอิ่มตัวทางแม่เหล็ก (saturation magnetization) ปานกลางประมาณ 80 emu/g มีความเป็นแม่เหล็กไฟฟ้าสูง และแสดงสมบัติขึ้นอยู่กัทิศทาง (anisotropic) โคบอลต์เฟอร์ไรต์มีโครงสร้างผลึกแบบอินเวอร์สสปินเนล (inverse spinel) โดยไอออนบวกของโคบอลต์ (Co^{2+}) จะอาศัยอยู่ในครึ่งหนึ่งของช่องว่างแบบออกตะฮีดรอล (octahedral sites) ของออกซิเจนแอนไอออน (O^{2-}) ส่วนไอออนบวกของเหล็ก (Fe^{3+}) ครึ่งหนึ่งจะอาศัยอยู่ในช่องว่างแบบออกตะฮีดรอลและอีกครึ่งหนึ่งจะอาศัยอยู่ในช่องว่างแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral sites) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โคบอลต์เฟอร์ไรต์มีอุณหภูมิคูรีที่สูงที่ 520 องศาเซลเซียส มีเสถียรภาพทางเคมีสูง มีสมบัติเชิงกลที่ดี อีกทั้งยังมีความต้านทานการสึกหรอและเป็นฉนวนไฟฟ้า จึงทำให้โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นวัสดุสำคัญที่นำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น ใช้ในเครื่องบันทึกเสียงและวีดีโอ แผ่นบันทึกภาพ และเสียงแบบดิจิตอล แม่เหล็กเหลว อุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล อุปกรณ์เตาไมโครเวฟ อุปกรณ์กำเนิดไฟฟ้าของกล้องขนาดเล็ก เช่น เซอร์ และยังถูกนำมาใช้งานทางการแพทย์ คือ ใช้เป็นตัวนำส่งยาที่มีสมบัติแม่เหล็ก (drug delivery) ใช้ในการรักษาโรคมะเร็งด้วยวิธีให้ความร้อนเฉพาะที่จากคลื่นวิทยุ (hyperthermia) ใช้ในเครื่องสร้างภาพด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้าใช้ในการตรวจวินิจฉัยโรคของผู้ป่วย (magnetic resonance imaging; MRI) อีกทั้งยังถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีอีกด้วย [4]



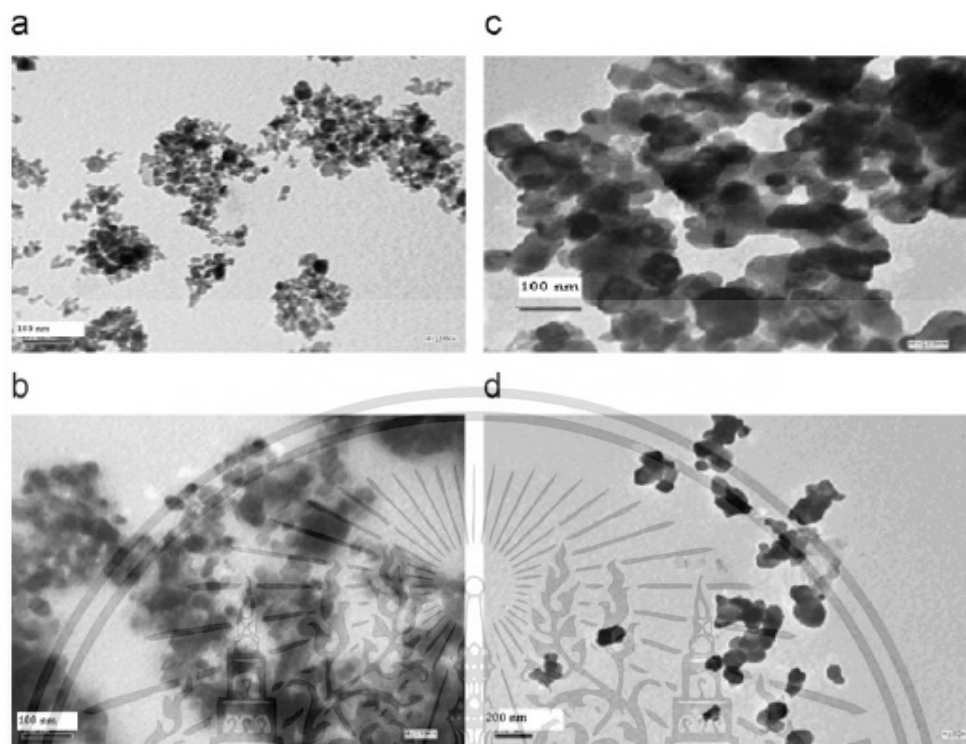
รูปที่ 2.10 โครงสร้างผลึกแบบอินเวอร์สสปินเนล (inverse spinel) ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ [20]

2.4.1 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์

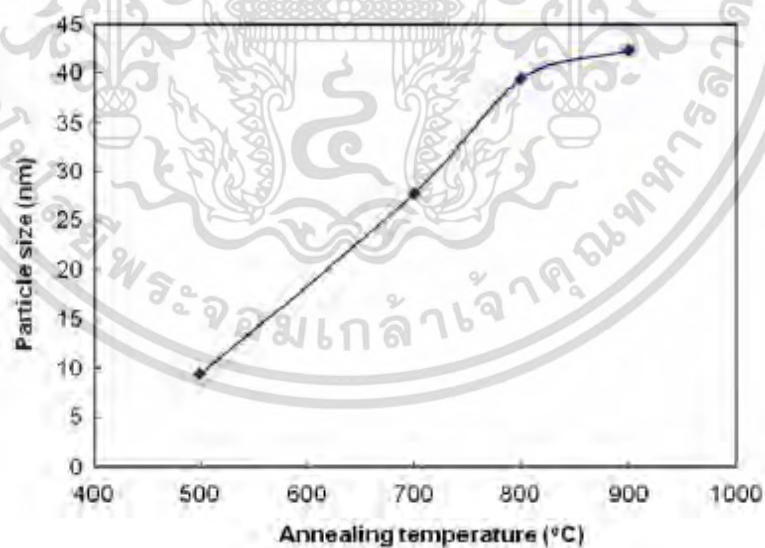
การศึกษาการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ดังเช่นงานวิจัยของ M.M. El-Okr และคณะ [21] ได้ทำการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคนาโนเมตร โดยใช้สารตั้งต้น คือ โคบอลต์คลอไรด์เตรต-ไตรไฮเดรต ($\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และเหล็กคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ตกตะกอนร่วมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) วิธีการสังเคราะห์เริ่มจากนำสารตั้งต้นทั้งสองละลายในน้ำปราศจากไอออนจากนั้นนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยให้มีสภาวะอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ 20, 40, 60 และ 80 องศาเซลเซียส เมื่อครบเวลาแล้วทำการหยดสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงไปจนเกิดเป็นตะกอนของแข็ง จากนั้นนำตะกอนของแข็งที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนซ้ำหลาย ๆ ครั้ง และสุดท้ายล้างด้วยเอทานอล นำตะกอนที่ได้ไปอบที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ผลการทดลองพบว่าสารผสมไปทำการตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ทำการปั่นกวนพร้อมทั้งให้อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 20 และ 40 องศาเซลเซียส ไม่เกิดเป็นผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ โดยผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์จะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.11 เมื่อนำผลึกที่ได้จากตะกอนของสารผสมที่ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มาเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 500, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส และเมื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) พบว่าอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาเพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และ 2.13



รูปที่ 2.11 ผล XRD ของผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์จากการปั่นกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 20, 40, 60 และ 80 องศาเซลเซียส [21]



รูปที่ 2.12 ภาพถ่าย TEM ของผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคขนาดนาโนเมตรที่เผาที่อุณหภูมิ (a) 500 (b) 700 (c) 800 และ (d) 900 องศาเซลเซียส [21]



รูปที่ 2.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเผาและขนาดอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ค่าความเป็นแม่เหล็กของตัวอย่างที่ปั่นจนสารผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส [21]

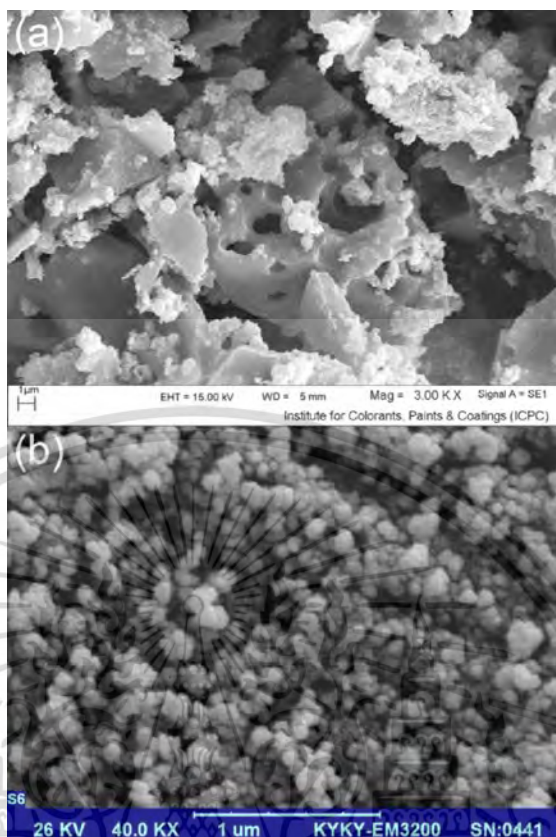
Samples (°C)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	Particle size (nm)	Specific surface area (m^2/g)	M_r/M_s	K_{eff} ($\times 10^6$ ergs/cm ³)
60	5.54	341	0.68	7.4	76.0	0.12	–
500	36.00	400	8.0	9.4	75.0	0.22	1.80
700	42.38	650	16.5	27.7	35.0	0.39	1.70
800	65.58	525	32.0	39.4	31.5	0.49	1.96
900	66.80	395	34.0	42.3	30.5	0.51	1.93

เมื่อตรวจสอบค่าความเป็นแม่เหล็กโดยใช้เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (vibration sample magnetometer; VSM) พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีค่าของแม่เหล็กหักล้าง (coercivity; H_c) ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นโดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิเผา 700 องศาเซลเซียส และขนาดอนุภาค คือ 27.7 นาโนเมตร จากนั้นค่าแม่เหล็กหักล้างมีแนวโน้มลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น 800 องศาเซลเซียส และ 900 องศาเซลเซียส ส่วนค่าแม่เหล็กคงค้าง (Magnetic remanence; M_r) และค่าแม่เหล็กอิ่มตัว (Magnetic saturating; M_s) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และค่าพื้นที่ผิวมีแนวโน้มลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มสูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.1

นอกจากนี้ยังมีศึกษาการสังเคราะห์นาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์โดยใช้เทคนิคโซโนเคมี ดังงานวิจัยของ Jilla Saffari และคณะ [22] ใช้สารตั้งต้นจากโคบอลต์ไนเตรท ($Co(NO_3)_2$) และเฟอร์ริกไนเตรท ($Fe(NO_3)_3$) ละลายในน้ำกลั่น ทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกโดยใช้กำลังไฟฟ้า (watt; W) 60 วัตต์ ลงไปในสารละลายผสมเป็นเวลา 30 นาที โดยในระหว่างการให้คลื่นอัลตราโซนิกจะทำการปั่นจนสารละลายและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ลงไป 20 มิลลิลิตร ควบคู่ไปด้วย จากนั้นทำการแยกตะกอนที่ได้ด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge) ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง (pH=7) และทิ้งตะกอนให้แห้ง

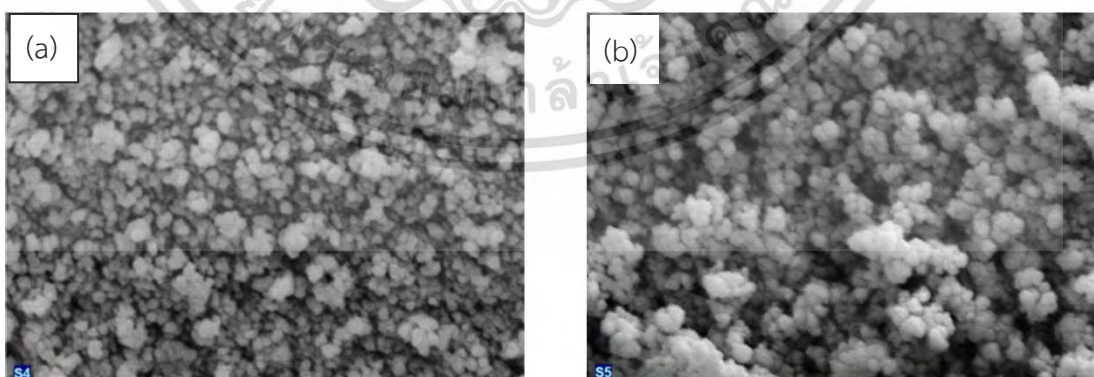
เมื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้เทคนิค SEM โดยได้ทำการเปรียบเทียบลักษณะของอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก และไม่มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก โดยพบว่าอนุภาคที่มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกจะมีลักษณะกลม และมีขนาดใกล้เคียงกันโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 60 นาโนเมตร ซึ่งต่างจากอนุภาคที่ไม่มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกที่มีรูปร่างเป็นแผ่น ดังแสดงในรูปที่ 2.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ภาพถ่าย SEM แสดงรูปร่างอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (a) ไม่มีการผ่านเคลือบอัลตราไซนิก (b) มีการผ่านเคลือบอัลตราไซนิก 60 นาโนเมตร [22]

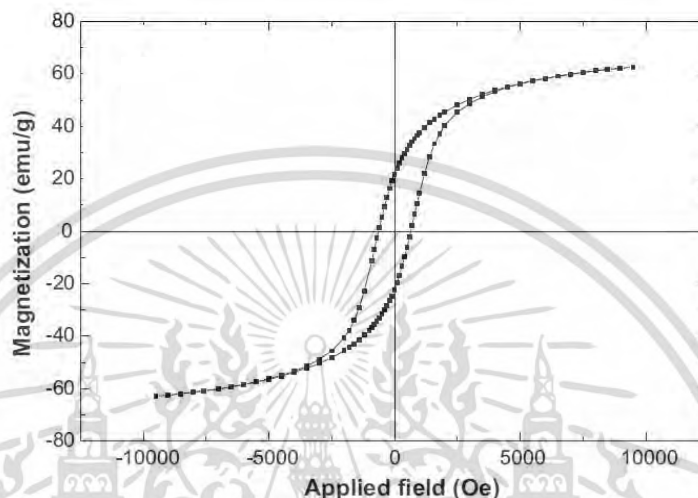
จากงานวิจัยนี้ยังพบว่าการใช้กำลังไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้นจาก 40 วัตต์ เป็น 7 วัตต์ ในการผ่านเคลือบอัลตราไซนิกส่งผลให้อนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยการผ่านเคลือบอัลตราไซนิก โดยใช้กำลังไฟฟ้า (a) 40 วัตต์ และ (b) 75 วัตต์ [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

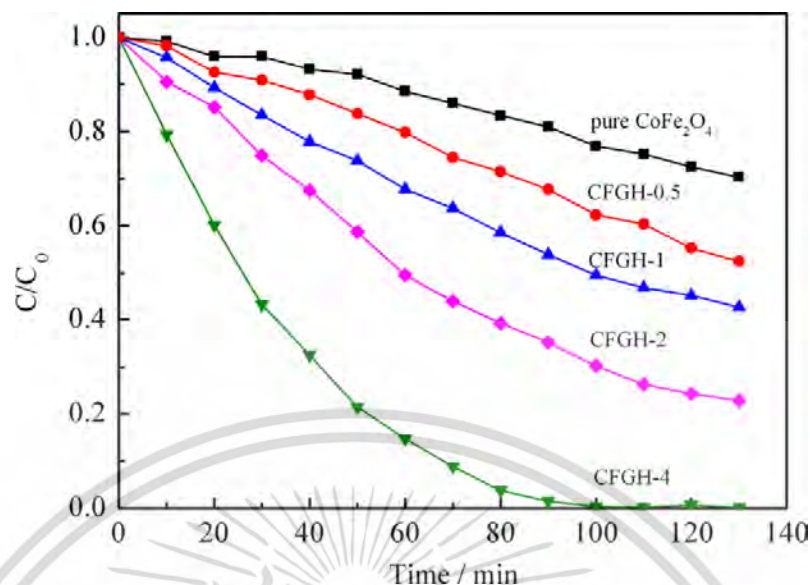
รูปที่ 2.16 แสดงการวัดค่าความเป็นแม่เหล็กโดยใช้เครื่อง alternating gradient force magnetometer (AGFM) พบว่าอนุภาคของนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกโดยใช้กำลังไฟฟ้า 60 วัตต์ มีค่าความเป็นแม่เหล็กอิ่มตัว (magnetization) เท่ากับ 62 emu/g



รูปที่ 2.16 ค่าความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ [22]

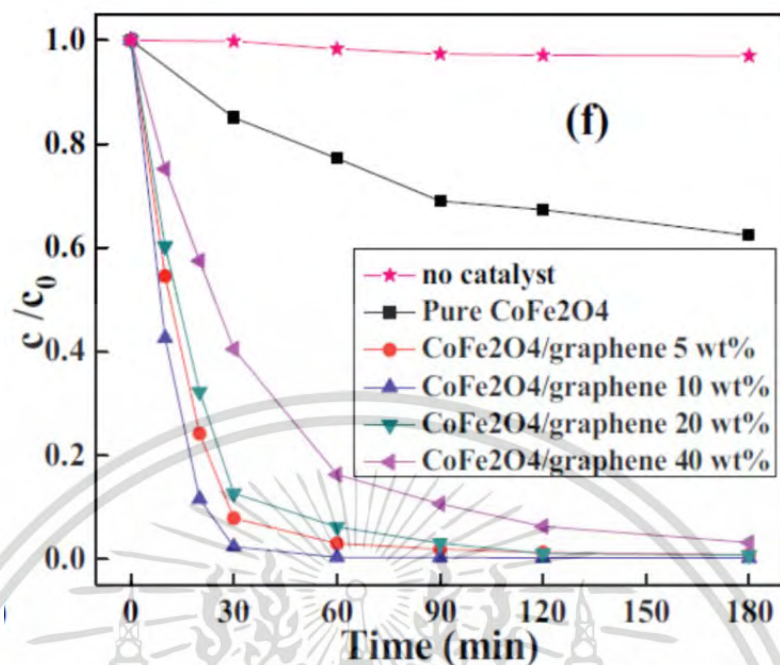
2.4.2 การนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายสีย้อมนั้นมีหลากหลาย ดังเช่นงานวิจัยของ Dafeng Zhang และคณะ [23] ได้ศึกษาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล ของวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีนออกไซด์ (CoFe₂O₄ – graphene hybrid materials; CFGHs) โดยได้ทำการสังเคราะห์วัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีนออกไซด์ด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion) โดยใช้อัตราส่วนแตกต่างกันของกราฟีนออกไซด์ต่อโคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นร้อยละ 0.5, 1, 2, และ 4 ซึ่งผลการทดลองการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูแสดงดังรูปที่ 2.17 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของกราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้น อัตราการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่อัตราส่วนของกราฟีนออกไซด์ต่อโคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นร้อยละ 4 ให้ผลการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 20 โมลาร์ ที่ดีที่สุด เนื่องจากกราฟีนออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนได้จึงช่วยลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลได้

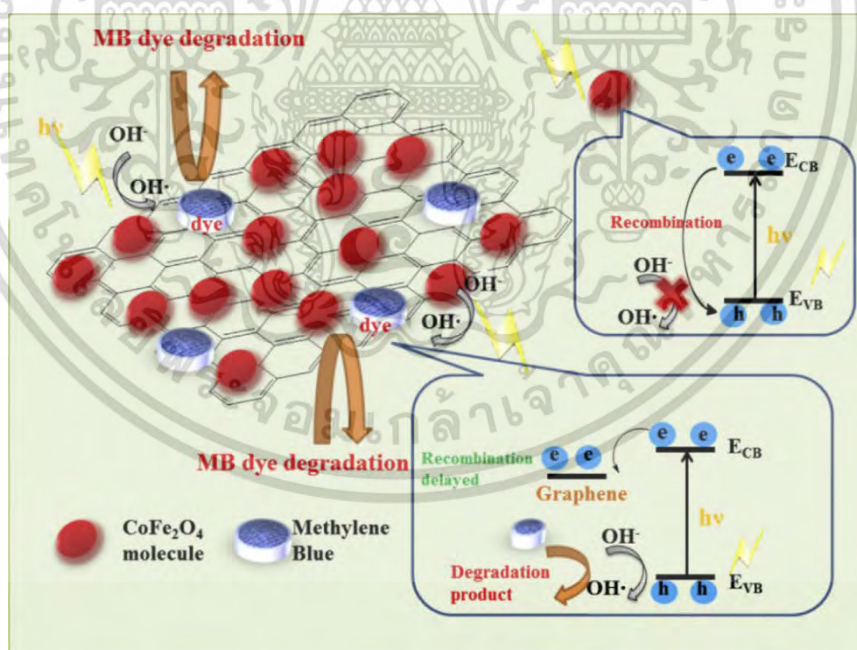


รูปที่ 2.17 อัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่เวลาต่าง ๆ และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีนออกไซด์ ที่อัตราส่วนของกราฟีนออกไซด์ต่อโคบอลต์เฟอร์ไรต์ต่างกัน [23]

งานวิจัยของ Lu Gan [24] และคณะ ได้ทำการศึกษาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน ภายใต้แสงวิสิเบิล ซึ่งทำการสังเคราะห์วัสดุแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยได้เตรียมวัสดุแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน โดยได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณการเติมโคบอลต์เฟอร์ไรต์ลงบนกราฟีนที่ปริมาณแตกต่างกัน คือร้อยละ 5, 10, 20 และ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เวลา 2 ชั่วโมง สลายได้ร้อยละ 34 วัสดุแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน ที่มีโคบอลต์เฟอร์ไรต์ร้อยละ 10 สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 100 ในเวลา 1 ชั่วโมง วัสดุแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน ที่มีโคบอลต์เฟอร์ไรต์ร้อยละ 5 และร้อยละ 20 สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 100 ในเวลา 2 ชั่วโมง วัสดุแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน ที่มีโคบอลต์เฟอร์ไรต์ร้อยละ 40 ใช้เวลาในการสลายสีย้อมมากกว่า 3 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.18 โดยที่กราฟีนทำหน้าที่ช่วยลดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นผลทำให้เมทิลีนบลูถูกย่อยสลายได้มากขึ้น ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งทางแสงแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน แสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.18 อัตราการสลายของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เวลาต่าง ๆ เมื่อใช้ตัวเร่งทางแสงโคบอลต์เฟอร์ไรต์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน [24]



รูปที่ 2.19 แบบจำลองกลไกการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของโคบอลต์เฟอร์ไรต์-กราฟีน[24]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 กระบวนการโซโนเคมี

โซโนเคมี (sonochemistry) คือ การนำพลังงานเสียงมาใช้งานทางเคมี โดยการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ (ultrasound wave) หรือที่เรียกว่าคลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic wave) หรือคลื่นเหนือเสียง ซึ่งมีความถี่ในช่วง 20 kHz–10 MHz ร่วมกับปฏิกิริยาและกระบวนการทางเคมี โดยคลื่นเสียงที่มนุษย์สามารถได้ยินได้ซึ่งมีความถี่อยู่ที่ 16 Hz ถึง 16 kHz และคลื่นเสียงเหนือการได้ยินของมนุษย์ มีความถี่มากกว่า 16 kHz ถึง 10 MHz คลื่นอัลตราซาวด์ถูกแบ่งย่อยออกเป็น 3 ย่านด้วยกัน ดังนี้

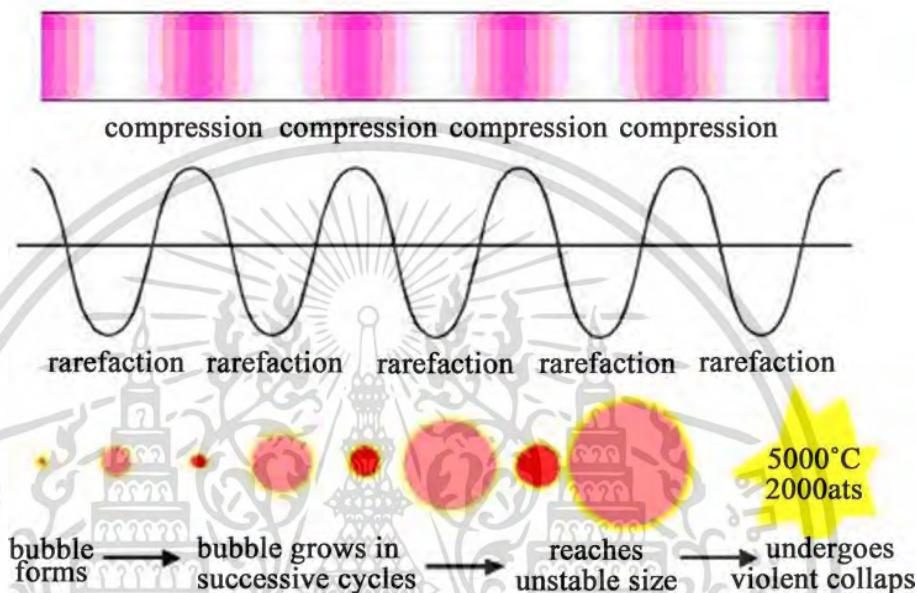
1. ย่านความถี่ต่ำ-พลังงานสูง มีความถี่อยู่ที่ 20 kHz–100 kHz เรียกว่า ย่านอัลตราซาวด์กำลังสูง (power ultrasound) ซึ่งย่านนี้จะใช้สำหรับการทำความสะอาดเครื่องมือหรืออุปกรณ์ต่าง ๆ ใช้งานด้านการเชื่อมพลาสติก และใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ทางโซโนเคมี

2. ย่านกลาง (extended range) มีความถี่อยู่ที่ 100 kHz–2 MHz เป็นย่านที่ใช้ประโยชน์สำหรับการสังเคราะห์ทางโซโนเคมี

3. ย่านความถี่สูง (high frequency) มีความถี่อยู่ที่ 2 MHz–10 MHz เป็นย่านที่ใช้ประโยชน์ด้านการแพทย์ การรักษาโรค และใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมี

เมื่อปล่อยคลื่นอัลตราซาวด์ในช่วงความถี่ 20 kHz–1 MHz ซึ่งเป็นช่วงความถี่ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ทางโซโนเคมี ผ่านตัวกลางที่เป็นของเหลว คลื่นอัลตราซาวด์ที่ผ่านเข้าไปในตัวกลางนั้นจะไม่สามารถเกิดอันตรกิริยาโดยตรงกับโมเลกุลได้ เนื่องจากคลื่นอัลตราซาวด์มีความเร็วเสียงในตัวกลางของเหลวอยู่ที่ 1,500 เมตรต่อวินาที และมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง $10\text{--}10^{-4}$ เซนติเมตร ซึ่งไม่ใช่ช่วงพลังงานที่โมเลกุลสามารถดูดกลืนหรือเกิดอันตรกิริยาได้ จึงไม่สามารถเกิดอันตรกิริยาโดยตรงระหว่างคลื่นอัลตราซาวด์และโมเลกุลได้ แต่การเกิด อันตรกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้ผ่านกระบวนการที่เรียกว่า “อะคูสติก คาวิตേഷัน (acoustic cavitation)” ดังแสดงในรูปที่ 2.20 ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ของการเกิด การเติบโตและการแตกสลายของฟองอากาศ โดยเมื่อคลื่นอัลตราซาวด์ถูกผ่านมายังตัวกลางที่เป็นของเหลว โดยคลื่นอัลตราซาวด์ที่ผ่านลงมานั้นก่อให้เกิดการกดอัดกันระหว่างคลื่นเสียงกับของเหลว เป็นผลทำให้เกิดเป็นฟองอากาศซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 170–300 ไมโครเมตร เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก โดยฟองอากาศแต่ละฟองจะเติบโตขึ้นพร้อมทั้งเก็บสะสมพลังงานไประหว่างการเติบโตนี้ด้วย ทำให้ภายในฟองอากาศอาจมีอุณหภูมิสูง 5,000 เคลวิน และความดันประมาณ 100 atm โดยใช้เวลาในการเติบโตประมาณ 300 μs โดยธรรมชาติแล้วฟองอากาศเหล่านี้จะไม่เสถียร จึงเกิดการระเบิดออกพร้อมทั้งถ่ายเทพลังงานออกมาอย่างมหาศาลจึงกลายเป็นจุดกำเนิดพลังงานหรือความร้อนที่เรียกว่า “จุดรวมความร้อน (hot spot)” ซึ่งปรากฏการณ์ลักษณะนี้จะเกิดขึ้นเป็นวัฏจักรไปตลอดระยะเวลาที่มีการให้คลื่นอัลตราซาวด์ไปยังของเหลว ดังนั้นเมื่อฟองอากาศเหล่านี้เกิดการระเบิดหรือแตกออกจะปลดปล่อยพลังงานภายในออกมา และหากพลังงานที่เกิดขึ้นเพียงพอที่จะเอาชนะค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy; E_a) ของไอออนที่อยู่ใน

สารละลายได้ จะส่งผลทำให้ไอออนในสารละลายเกิดปฏิกิริยาทางเคมีต่อกันได้สารใหม่เกิดขึ้น อีกทั้งการระเบิดของฟองอากาศจำนวนมากเกิดขึ้นเป็นวัฏจักรตลอดระยะเวลาและเกิดทั่วทั้งบริเวณ (homogeneous system) จึงส่งผลให้สารที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคโซโนเคมี มีความสม่ำเสมอขององค์ประกอบ รูปร่าง และขนาดอนุภาค [25-26] นอกจากนี้เทคนิคโซโนเคมียังมีข้อดี คือ เป็นเทคนิคการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างสะดวก ใช้เวลาน้อย สารที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 2.20 กระบวนการเกิดอะคูสติค คาวิเตชัน [27]

ในส่วนเครื่องโซโนเคมีที่ใช้ในการผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ลงไปในตัวกลาง โดยทั่วไปประกอบไปด้วยส่วนเครื่องผลิตกระแสไฟฟ้าซึ่งทำมาจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric materials) มีหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นคลื่นอัลตราซาวด์ โดยคลื่นอัลตราซาวด์จะถูกส่งออกมาบริเวณด้านล่างสุดของโพรบ (probe) เข้าสู่สารละลายที่เตรียมไว้ ในการสังเคราะห์สารโดยกระบวนการโซโนเคมีจะต้องคำนึงถึงค่าพลังงาน (power) ค่าความเข้ม (intensity) ของคลื่นอัลตราซาวด์ รวมทั้งจังหวะของการส่งผ่านของอัลตราซาวด์ (pulse) ที่ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อการผลิตฟองอากาศ รูปเครื่องโซโนเคมีแสดงดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 เครื่องโซโนเคมี [28]

จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องทำให้งานวิจัยมีความนี้สนใจที่จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม สำหรับใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาละลายสีด้วยแสง โดยจะทำการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซโนเคมี สังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม แล้วนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมออกไซด์มาผสมกันด้วยวิธีโซโนเคมี เนื่องจากซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดี อีกทั้งโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีสมบัติแม่เหล็กที่สามารถช่วยทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นได้ง่ายหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้ว และยังพบว่ายังไม่มีการศึกษาสมบัติการย่อยสลายสีด้วยแสงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์มาก่อน โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยเทคนิคโซโนเคมี เนื่องจากเทคนิคโซโนเคมีเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการเตรียมสารที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร มีพื้นที่ผิวสูง มีความสม่ำเสมอทั้งขนาดและรูปร่าง มีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งยังเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย สะดวก และใช้เวลาสั้น นอกจากนั้นยังได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการละลายสีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ อันประกอบไปด้วย อัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์ ที่ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนักของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ชนิดของสีย้อม คือ เมทิลีนบลู โรดามีนบี และคองโกเรด ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

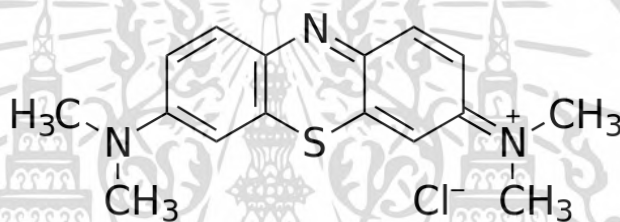
2.6 สีย้อม (Dyes)

สีย้อมที่ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมโดยทั่วไปจะเป็นเกลือ ซึ่งจะประกอบไปด้วยไอออนที่มีทั้งประจุบวกและประจุลบ โดยที่ไอออนตัวใดตัวหนึ่งจะเป็นตัวให้สี ซึ่งไอออนนี้จะต้องมีประจุตรงข้ามกับประจุในส่วนของวัสดุที่ต้องการจะย้อมให้ติดสี ดังนั้นสีย้อมจึงแบ่งออกได้เป็น 2 พวกคือ สีย้อมที่เป็นต่าง

(basic dye) เป็นตัวให้สี และสีย้อมที่เป็นกรด (acid dye) เป็นตัวให้สี [29] ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ในการสลายสีย้อมที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ เมทิลีนบลู โรดามีนบี และคองโกเรด

2.6.1 เมทิลีนบลู (Methylene blue)

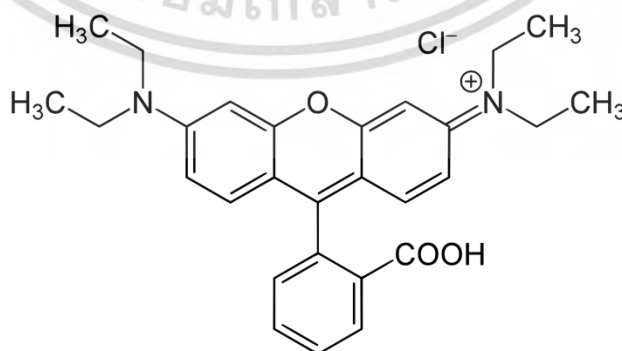
เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมที่เป็นด่าง ซึ่งมีไอออนบวกเป็นตัวให้สี น้ำหนักโมเลกุล 319.85 กรัมต่อโมล ช่วงการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูอยู่ที่ 664 นาโนเมตร เมทิลีนบลูมีสูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.22 มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงสีเขียวเข้ม ละลายได้ดีในน้ำและละลายได้เล็กน้อยในแอลกอฮอล์เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม เมทิลีนบลูเป็นสารอินทรีย์ที่มีการนำไปใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ใช้เป็นสีย้อมในการย้อมเส้นใยประเภทโปรตีน ไนลอน โยอะคริลิก ใช้ในทางการแพทย์ เช่น ใช้เป็นยารักษาโรคในมนุษย์ และยารักษาโรคในปลา เป็นต้น [30]



รูปที่ 2.22 โครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู [31]

2.6.2 โรดามีนบี (Rhodamine B)

โรดามีนบีเป็นสีย้อมที่เป็นด่าง ซึ่งมีไอออนบวกเป็นตัวให้สี น้ำหนักโมเลกุล 479.02 กรัมต่อโมล ช่วงการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูอยู่ที่ 544 นาโนเมตร นิยมใช้ในการย้อมเส้นใยประเภทโปรตีน ไนลอน โยอะคริลิก และอุตสาหกรรมย้อมผ้า ที่โรดามีนบีมีสูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.23 มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงสีเขียวเข้ม ละลายได้ดีในน้ำเมื่อละลายน้ำจะได้ สารละลายสีชมพู [32]

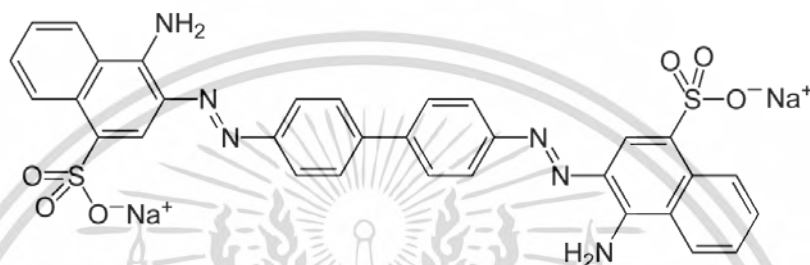


รูปที่ 2.23 โครงสร้างของสีย้อมโรดามีนบี [32]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.3 คองโกเรด (Congo red)

คองโกเรดเป็นสีย้อมที่เป็นกรด (acid dye) ซึ่งมีไอออนลบป็นตัวให้สี น้ำหนักโมเลกุล 696.665 กรัมต่อโมล ช่วงการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูอยู่ที่ 493 นาโนเมตร คองโกเรดมีลักษณะเป็นผงสีแดงส้ม มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.24 เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีแดง ความสามารถในการละลายสูงกว่าตัวทำละลายอินทรีย์ คองโกเรดเป็นสารก่อมะเร็ง [33]



รูปที่ 2.24 โครงสร้างของสีย้อมคองโกเรด [34]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

การศึกษาการการย่อยสลายสีย้อมโดยใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคนาโนเมตร ประกอบไปด้วยขั้นตอนดังนี้ คือ การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ และทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการสลายสีย้อม ซึ่งมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 ปีกเกอร์
- 3.1.2 แท่งแก้วคนสาร
- 3.1.3 กระจกนาฬิกา
- 3.1.4 กระจกบอกลง
- 3.1.5 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.1.6 ซ้อนตักสารอลูมิเนียม
- 3.1.7 เทอร์โมมิเตอร์
- 3.1.8 หลอดเซนติฟิวส์
- 3.1.9 แท่งแม่เหล็ก
- 3.1.10 กระจกบอกลง
- 3.1.11 จานเพาะเชื้อ
- 3.1.12 ขวดปรับปริมาตร
- 3.1.13 เครื่องให้ความร้อนพร้อมปั่นกวน
- 3.1.14 อะลูมิเนียมฟอยล์
- 3.1.15 ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 3.1.16 ตู้อบ
- 3.1.17 เครื่องชั่งดิจิตอลทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 3.1.18 เครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอน (centrifuge) รุ่น EBA 20 บริษัท HETTICH
- 3.1.19 เครื่องโซโนเคมี (sonicator) รุ่น SONICs บริษัท VIBRACELL
- 3.1.20 ตู้ให้แสงพร้อมหลอดยูวีซี (ultraviolet-C lamp, UVC) บริษัท TOKIVA ความยาวคลื่น 247 นาโนเมตร
- 3.1.21 เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น D8 ADVANCE บริษัท BRUKER AXS GMBH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.1.22 เครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR) รุ่น 8900 บริษัท PHILIPS
- 3.1.23 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) รุ่น SU3500 บริษัท HITACHI และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) รุ่น X-MAX 20 บริษัท OXFORD INSTRUMENT
- 3.1.24 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy; TEM) รุ่น TECNAI G2 20 บริษัท FEI
- 3.1.25 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM) ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- 3.1.26 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุน (surface area and porosity analyzer; BET) รุ่น AUTOSORB-1 บริษัท AUTOSORB
- 3.1.27 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer; UV-VIS) รุ่น EVOLUTION 201 บริษัท THERMO SCIENTIFIC
- 3.1.28 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (energy dispersive X-ray fluorescence; EDXRF) รุ่น NEXCG บริษัท RIGAKU
- 3.1.29 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (thermal gravity analysis; TGA) รุ่น PYRIS 1 TGA บริษัท PERKIN ELMER
- 3.1.30 เครื่องวิเคราะห์การกระจายและสะท้อนของแสงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล (Ultraviolet-visible diffuse-reflectance spectrophotometer; DRS)

3.2 สารเคมี

- 3.2.1 โคบอลต์(II) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ 99.0% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.2 เฟอริก(III) ไนเตรทโนนะไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ 99.0% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริสุทธิ์ 98.0% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.4 แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรท ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) บริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Acros Organics
- 3.2.5 เมทิลีนบลู ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ 95% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.6 โรดามีน บี ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) บริสุทธิ์ 95 % บริษัท Sigma-Aldrich
- 3.2.7 คองโกเรด ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) บริสุทธิ์ 35% บริษัท Sigma-Aldrich
- 3.2.8 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Carlo Erba
- 3.2.9 น้ำกลั่น (distilled water)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

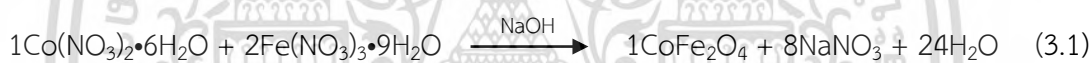
3.3 วิธีการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) อนุภาคขนาดนาโนเมตรโดยวิธีโซโนเคมี โดยเริ่มจากทำการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์โดยใช้สารละลายตัวกลาง คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน จากนั้นนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ได้ไปเตรียมเป็นวัสดุตัวเร่งผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

3.3.1 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4)

งานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคขนาดนาโนเมตร โดยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารตั้งต้นในสารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมีเพื่อช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาและทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดและลักษณะเดียวกัน โดยทำการปรับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 5, 10, 15 และ 20 โมลาร์ ตามลำดับ

การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ทำได้โดยใช้โคบอลต์ไนเตรท ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และเฟอร์ริกไนเตรท ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้น และมีสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา สมการในการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์แสดงได้ดังสมการที่ 3.1



การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคขนาดนาโนเมตรประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- 1) ทำการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.1
- 2) ชั่งสารโคบอลต์ไนเตรท สัดส่วน 0.1 โมล และชั่งสารเฟอร์ริกไนเตรท สัดส่วน 0.2 โมล ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.1 นำไปละลายในน้ำกลั่นและทำการปรับปริมาตรของสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
- 3) นำสารละลายผสมที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 4) นำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมที่ความเข้มข้นต่างๆ ตามสภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.1 ได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ไปผ่านคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูงกำลัง 60 วัตต์ ด้วยระยะเวลาผ่านคลื่นและหยุดคลื่น (pulse) เป็น 2 ต่อ 1 เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายผสมที่เตรียมได้จากข้อ 3) ลงไป พร้อมกับทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคจนครบเวลา 30 นาที
- 5) นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทำการหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน พร้อมล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนตะกอนที่ได้มีค่า $\text{pH} = 7$ และล้างอีกครั้งด้วยสารละลายเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6) นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
แผนภาพการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์แสดงในรูปที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้เตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคขนาดนาโนเมตร

สภาวะ	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		ความเข้มข้น NaOH (M)
	mol	น้ำหนัก (g)	mol	น้ำหนัก (g)	
CoFe ₂ O ₄ 5 NaOH					5
CoFe ₂ O ₄ 10 NaOH					10
CoFe ₂ O ₄ 15 NaOH	0.1000	2.9104	0.2000	0.0800	15
CoFe ₂ O ₄ 20 NaOH					20

3.3.2 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂)

วิธีการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนได้อ้างอิงมาจากงานวิจัยของ จตุรงค์ สวัสดิ์ และคณะ [15] ซึ่งพบว่าทำให้ได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 1) ชั่งแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต จำนวน 6.3706 กรัม ทำการละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
- 2) เทสารที่เตรียมในข้อ 1) ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วทำการปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวนจากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ลงไปเพื่อปรับค่า pH จนสารละลายที่ได้มี pH = 12 ซึ่งจะใช้ประมาณ 80 มิลลิลิตร
- 3) นำสารละลายที่ผ่านการปรับค่า pH แล้วมาทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์
- 4) นำสารที่ได้มาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายที่ถูกล้างออกมีค่า pH เท่ากับ 7 และล้างอีกครั้งด้วยสารละลายเอทานอล
- 5) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
แผนภาพการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์แสดงในรูปที่ 3.2

3.3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CeO₂-CoFe₂O₄)

- 1) ชั่งสารโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เตรียมได้จากสภาวะที่เหมาะสมในตอนๆ 3.3.1 มา 2 กรัม และชั่งซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากตอนๆ 3.3.2 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 จากนั้นนำสารทั้งสองมากระจายตัวในน้ำกลั่น ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 2) นำสารผสมแขวนลอยไปผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงเป็นเวลา 15 นาที
- 3) นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน พร้อมล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนตะกอนมีค่า pH = 7 และล้างอีกครั้งด้วยสารละลายเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4) นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคนาโนเมตร

แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์แสดงในรูปที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนของวัสดุตัวเร่งผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

สภาวะ	CoFe ₂ O ₄		CeO ₂	
	wt %	น้ำหนัก (g)	wt %	น้ำหนัก (g)
10 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	90	2	10	0.2222
20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	80	2	20	0.5000
30 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	70	2	30	0.8571

3.4 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม

ทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ในการสลายสีย้อมที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ เมทิลีนบลู (MB) โรดามีนบี (RhB) และคองโกเรด (CR) โดยแบ่งเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

3.4.1. การสร้างกราฟมาตรฐาน

1) เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูและโรดามีนบีเข้มข้น 5 ppm (mg/L) และสารละลายมาตรฐานคองโกเรดเข้มข้น 10 ppm (mg/L) โดยการชั่งเมทิลีนบลู 0.0050 กรัม โรดามีนบี 0.0050 กรัม และคองโกเรด 0.0100 กรัม แล้วนำมาละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรที่หุ้มแผ่นอะลูมิเนียมขนาด 1 ลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2) เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูและโรดามีนบีที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm โดยการปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูมาตรฐาน 5 ppm ปริมาตรต่าง ๆ ตามตารางที่ 3.3 สารละลายมาตรฐานคองโกเรดที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm โดยการปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูมาตรฐาน 10 ppm ปริมาตรต่าง ๆ ตามตารางที่ 3.4 มาเติมในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร และทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

3) นำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมได้ในข้อ 2) มาตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer, UV-VIS) ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร สำหรับเมทิลีนบลู 544 นาโนเมตร สำหรับโรดามีนบีและ 493 นาโนเมตร สำหรับคองโกเรด จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน

ตารางที่ 3.3 ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลลีนบลูและสารละลายมาตรฐานโรดามีนบี

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

ตารางที่ 3.4 ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานคองโกเรด

ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม (ppm)	ปริมาตรสารละลายสีย้อม ความเข้มข้น 10 ppm ที่ต้องปิเปต (ml)
0.5	1.25
1	2.5
2	5
4	10
6	15
8	20
10	25

3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ

1) ชั่งวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ 14 มิลลิกรัม จากนั้นเติมสารละลายสีย้อมดังแสดงในตารางที่ 3.5 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์

2) บั่นกวนโดยไม่ฉายแสง (ในที่มืด) เป็นเวลา 150 นาที โดยทำการเก็บสารละลายสีย้อม 2 มิลลิลิตร ทุก ๆ 30 นาที จากนั้นทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออก

3) นำสารละลายสีย้อมไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นตามที่ได้กำหนดไว้ในตารางที่ 3.5 โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ไปหาความเข้มข้นโดยการเทียบจากกราฟมาตรฐาน เพื่อหาประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตารางที่ 3.5 ความเข้มข้นของสารละลายที่ย้อมที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ

สีย้อม	ความเข้มข้น (ppm)	ตรวจวัดที่ความยาวคลื่น (nm)
เมทิลีนบลู	2.5	664
	5	
	10	
โรดามีนบี	10	544
	20	
	30	
คองโกเรด	10	493
	20	
	30	

โดยความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถคำนวณได้จากปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ (mg/L) [35] จากสมการที่ 3.2

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3.2)$$

q คือ ความสามารถในการดูดซับ

V คือ ปริมาตรของสารผสม (L)

C₀ คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่เวลาเริ่มต้น (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ ภาวะสมดุล (mg/L)

W คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (g)

3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อมด้วยปฏิกิริยาทางแสง

3.4.3.1 การศึกษาผลของชนิดสีย้อม

- 1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 14 มิลลิกรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 2) ตวงสารละลายสีย้อมที่ความเข้มข้นตามตารางที่ 3.6 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เทลงในบีกเกอร์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากนั้นนำเข้าไปในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงแล้วทำการปั่นกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที โดยยังไม่ทำการฉายแสงยูวีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ
- 3) เมื่อครบเวลา 30 นาทีเก็บสารละลายสีย้อมมา 2.0 มิลลิลิตร และนำสารละลายไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นตามตารางที่ 3.6 โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
- 4) ทำการปั่นกวนและให้แสงอัลตราไวโอเลตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อจนครบเวลา 4 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อเวลาผ่านไป ทุก ๆ 30 นาที เพื่อไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง
- 5) นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ไปหาความเข้มข้นโดยการเทียบจากกราฟมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.6 ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อม

สีย้อม	ความเข้มข้น (ppm)	ตรวจวัดที่ความยาวคลื่น (nm)
เมทิลีนบลู	10	664
โรดามีนบี	10	544
คองโกเรด	30	493

โดยค่าคงที่การสลายสีย้อมสามารถหาได้จากสมการที่ 3.3 [36]

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{app} \quad (3.3)$$

k_{app} คือ ค่าคงที่การสลายสีย้อม

C_t คือ ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่เวลาต่าง ๆ หลังการให้แสง

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมก่อนการให้แสง (หลังการดูดซับ)

โดยการพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ (แกน y) และเวลา (แกน x) แล้วหาค่าคงที่การสลายสีย้อมได้จากความชัน (slope) ของกราฟ

3.4.3.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม

1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 14 มิลลิกรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

2) ตวงสารละลายสีย้อมความเข้มข้นตามตารางที่ 3.6 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เทลงในบีกเกอร์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากนั้นนำเข้าไปในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงแล้วทำการปั่นกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที โดยยังไม่ทำการฉายแสงยูวีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ

3) เมื่อครบเวลา 30 นาทีดูดสารละลายมา 2.0 มิลลิลิตร และนำสารละลายไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นตามตารางที่ 3.7 โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

4) ทำการปั่นกวนและให้แสงอัลตราไวโอเลตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อจนครบเวลา 4 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อเวลาผ่านไป ทุก ๆ 30 นาที เพื่อไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง

5) นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ไปหาความเข้มข้นโดยการเทียบจากกราฟมาตรฐาน

ตารางที่ 3.7 ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่ใช้ศึกษาผลของความเข้มข้นของการสลายสีย้อม

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ปริมาณ (mg)	สีย้อม	ความเข้มข้น (ppm)	ตรวจวัดที่ความยาวคลื่น (nm)
20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	14	เมทิลีนบลู	5	664
			10	
			15	
			20	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3.3 การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

- 1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ตามตารางที่ 3.8 ลงในบีกเกอร์
- 2) ตวงสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เทลงในบีกเกอร์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากนั้นนำเข้าไปในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงแล้วทำการปั่นกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที โดยยังไม่ทำการฉายแสงยูวีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ
- 3) เมื่อครบเวลา 30 นาทีเก็บสารละลายมา 2.0 มิลลิลิตร และนำสารละลายไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นตามตารางที่ 3.7 โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
- 4) ทำการปั่นกวนและให้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อจนครบเวลา 4 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อเวลาผ่านไป ทุก ๆ 30 นาที เพื่อไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง
- 5) นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ไปหาความเข้มข้นโดยการเทียบจากกราฟมาตรฐาน

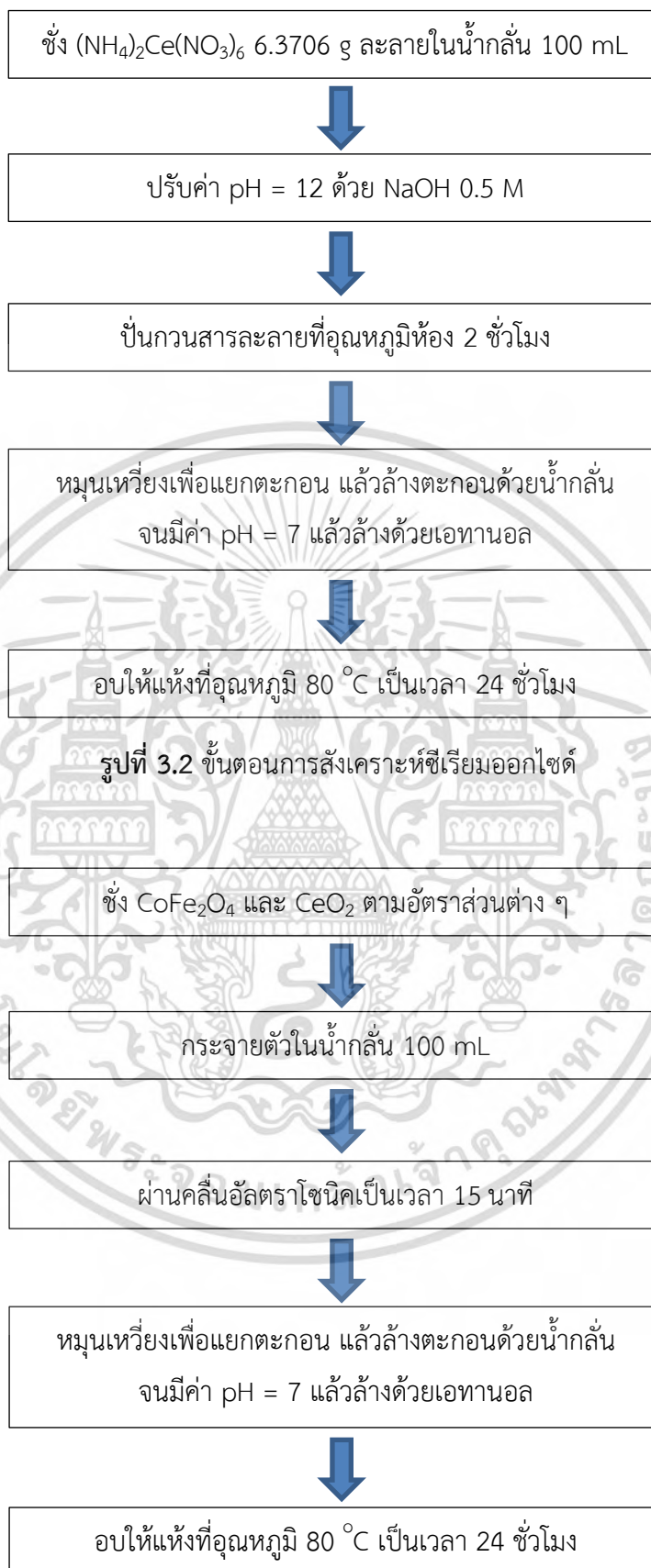
ตารางที่ 3.8 ปริมาณตัวเร่งที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ปริมาณ (mg)	สีย้อม	ความเข้มข้น (ppm)	ตรวจวัดที่ความยาวคลื่น (nm)
20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	7 14 21	เมทิลีนบลู	10	664



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์อนุภาคขนาดนาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลเฟอร์ไรต์

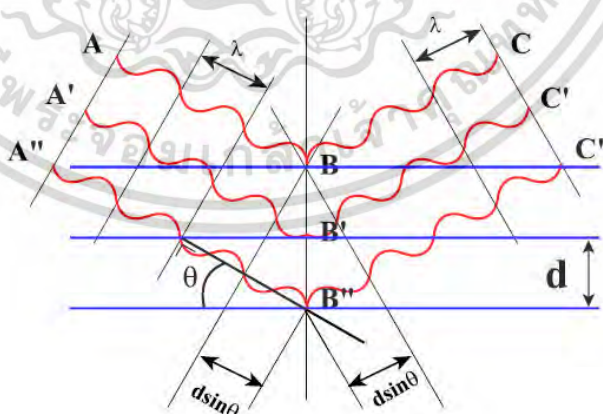
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการเรียนการสอน โดยผู้จัดทำเห็นว่าเป็นประโยชน์ในการศึกษา
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์-เฟอร์ไรต์

เมื่อสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซีเรียมออกไซด์และวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ได้แล้ว จะนำสารที่ได้นำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

3.5.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) เป็นเทคนิควิเคราะห์เชิงคุณภาพ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น อยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร จึงเป็นคลื่นที่มีพลังงานมาก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่างเพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างหรือวิภาคของผลึก ดังนั้น สารตัวอย่างต้องมีโครงสร้างที่มีรูปผลึกหรือโครงสร้างแบบสัณฐาน (crystalline) โดยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือ เมื่อลำของรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบดังแสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law แสดงดังสมการที่ 3.4 [37] เทคนิคนี้มีข้อดี คือ เป็นเทคนิคที่ใช้ตัวอย่างปริมาณน้อยและไม่ยุ่งยากในการเตรียม วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถบ่งชี้ถึงองค์ประกอบและโครงสร้างของธาตุในตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้ นอกจากนี้ประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้ว ยังสามารถใช้วิเคราะห์ขนาดของผลึก (crystallite size) ของวัสดุที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) แสดงดังสมการที่ 3.5



รูปที่ 3.4 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

- โดยที่ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ถ้าใช้คอปเปอร์ ($\text{CuK}\alpha$) จะมีค่า 0.154 นาโนเมตร
 n คือ ลำดับการสะท้อน
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
 θ คือ มุมของแบรค (Bragg's angle) (องศา)

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.5)$$

- เมื่อ t คือ ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
 λ คือ ค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ถ้าใช้คอปเปอร์ ($\text{CuK}\alpha$) จะมีค่า 0.154 นาโนเมตร
 β คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงของพีก (full width at half maximum; FWHM) (เรเดียน)
 θ คือ มุมของแบรค (Bragg's angle) (องศา)
 k คือ ค่าคงที่ ซึ่งเมื่อพิสูจน์ด้วยสมการของ Scherrer จากเส้นกราฟแบบ Gaussian โดยถ้าผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ (cubic) ที่มีขนาดสม่ำเสมอจะได้ว่า $k=0.94$ โดยค่า k สามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วง 0.89 ถึง 1.39 ขึ้นอยู่กับลักษณะของผลึก ทั้งนี้เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีความคลาดเคลื่อนอยู่ที่ $\pm 10\%$ ดังนั้นจึงสามารถอนุมานให้ใช้ $k=1$ ได้ เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงดังรูปที่ 3.5 [38]



รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (Energy dispersive X-ray fluorescence; EDXRF)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง ทั้งในสารตัวอย่าง ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลวและสารแขวนลอย โดยใช้การวัดปริมาณธาตุรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง มีหลักการและวิธีการวิเคราะห์ คือ เมื่อรังสีเอ็กซ์ปฐมภูมิ (primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอ็กซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างในวงอิเล็กตรอนนั้น ซึ่งสภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียร และอะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ช่องว่างที่เกิดขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิ (secondary X-ray photo) ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สามารถตรวจวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างที่มีปริมาณตั้งแต่ 0.1 ppm ขึ้นไปในสารตัวอย่าง เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ แสดงดังรูปที่ 3.6 [40]



รูปที่ 3.6 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.3 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR)

ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 3.7 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบโครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (wave number) ประมาณ $14300-10\text{ cm}^{-1}$ โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ อินฟราเรดย่านใกล้ (near infrared) อยู่ในช่วงเลขคลื่น $14300-4000\text{ cm}^{-1}$ อินฟราเรดย่านกลาง (middle infrared) อยู่ในช่วงเลขคลื่น $4000-200\text{ cm}^{-1}$ และอินฟราเรดย่านไกล (far infrared) อยู่ในช่วงเลขคลื่น $200-10\text{ cm}^{-1}$ ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ ช่วงอินฟราเรดย่านกลาง เนื่องจากมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล โดยการที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับค่าการสั่นของโมเลกุลของสารนั้น ๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป ทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (wave number) กับร้อยละการส่องผ่าน (transmittance) เรียกว่าอินฟราเรดสเปกตรัม (infrared spectrum) [41]



รูปที่ 3.7 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ [42]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 3.8 เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาคซึ่งเป็นรายละเอียด ที่เล็กมากได้ เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น พลังงานสูง โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า ถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียด ของภาพ อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น energy dispersive spectrometry (EDS) และ wavelength dispersive spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี ได้ หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่ง ด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) ทำให้กลุ่ม อิเล็กตรอนเกิดเป็นลำอิเล็กตรอน หากต้องการภาพที่มีความคมชัดสูงจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาด เล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบน ผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา เมื่อลำอิเล็กตรอนถูกส่องกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอน- ทุติยภูมิขึ้น (secondary electron) โดยอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะย้อนกลับไปที่ตัวรับสัญญาณ และ แปลงสัญญาณออกมาเป็นภาพบนหน้าจอประมวลผล [43]



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.5 ตรวจสอบสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงดังรูปที่ 3.9 เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบางที่ลำอนุภาคอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านได้ ภาพที่ได้จากกล้องชนิดนี้เกิดจากการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขนาดเล็ก เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนให้ใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ ลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะแบนและบางมากอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร อนุภาคจะเกิดการกระเจิงเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเลนส์นี้ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะรับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับภาพ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสงสุดท้ายจะเกิดภาพขึ้นมาได้ [44]



รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน [45]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.6 การตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (Vibrating sample magnetometer; VSM)

การวัดสมบัติการเป็นแม่เหล็กสามารถทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (VSM) แสดงดังรูปที่ 3.10 การตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างโดยเทคนิคนี้ สารตัวอย่างจะถูกบรรจุในแท่งใส่สารตัวอย่างทรงกระบอก จากนั้นนำไปวางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กส่งผ่านตลอดเวลา โดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnet) ที่อยู่ด้านข้างเป็นตัวสร้างและควบคุมสนามแม่เหล็กนี้ เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เกิดสภาพแม่เหล็ก หรือเรียกว่า ถูกแมกนีไทซ์ (magnetized) สารตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน (ตามกฎของฟาราเดย์) โดยความต่างศักย์ที่ได้นี้จะถูกนำมาใช้ในการค้นหา และวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ผลจากการวัดด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์กับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป หากวัสดุมีสมบัติความเป็นแม่เหล็กระหว่างทำการวิเคราะห์วัสดุจะเกิดการสั่นหรือการเคลื่อนที่ทำให้เกิดค่าโมเมนต์แม่เหล็กขึ้น ส่วนการรายงานผลจะแสดงในค่าแมกนีไทซ์แม่เหล็กของวัสดุ โดยคิดจากน้ำหนักของวัสดุที่ทำการวิเคราะห์หารด้วยค่าแม่เหล็กที่วัดได้ รูปที่ 3.11 แสดงรูปเครื่องทดสอบความเป็นแม่เหล็ก [46]



รูปที่ 3.10 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็ก [47]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.7 การตรวจสอบปริมาณพื้นที่ผิวโดยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน โดยวิธีของ Brunauer Emmett และ Teller (BET)

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและค่าพื้นที่ผิวทั้งหมดของวัสดุ สามารถหาได้จากการดูดซับที่พื้นผิววัสดุ ด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยหลักการของ Brunauer Emmett และ Teller ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความดันและน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับไว้บริเวณพื้นผิววัสดุ โดยแก๊สที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์คือแก๊สไนโตรเจน ในการทดสอบจะใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ใส่วัสดุตัวอย่างทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น เมื่อแก๊สถูกนำเข้าสู่ระบบพื้นผิวของวัสดุที่ทำการวัดจะดูดซับแก๊สไว้ที่พื้นผิว พื้นที่ผิวทั้งหมดไม่ได้ถูกแทนที่ด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ใส่เข้าไป โดยการวัดค่าจะพิจารณาจากปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่หายไปตอนใส่แก๊สเข้าสู่ระบบหรืออาจวัดจากปริมาณแก๊สที่คายออกมาหลังจากการไล่แก๊สออกด้วยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง โดยปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่พื้นผิวจะสามารถบอกปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและพื้นที่ผิวทั้งหมด ขนาดและปริมาตรรูพรุนของวัสดุได้ รูปเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบปริมาณพื้นที่ผิวแสดงดังรูปที่ 3.11 [48]



รูปที่ 3.11 เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบปริมาณพื้นที่ผิวโดยวิธีของ Brunauer Emmett และ Teller [48]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.8 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analyzer; TGA)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะเมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส หรือการระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนวัฏภาค การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน และปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค TGA ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ และบรรยากาศได้ โดยบรรยากาศภายในที่ใช้ อาจจะเป็นก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือก๊าซที่มีความว่องไว เช่น ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง [49] รูปที่ 3.12 จะแสดงเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบในช่วงอุณหภูมิ 25-900 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน และใช้อัตราการให้ความร้อนเป็น 10 °C/min

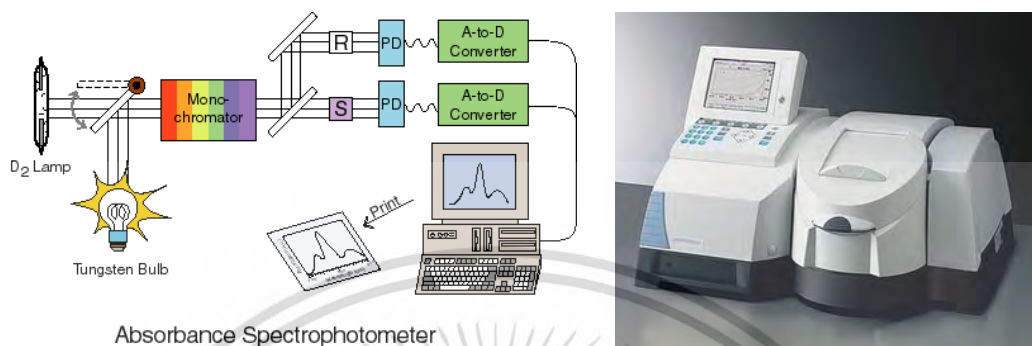


รูปที่ 3.12 เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน [49]

3.5.9 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)

เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี เป็นการศึกษาการดูด (absorption) และการคาย (emission) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) ความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร และช่วงแสงที่มองเห็น (visible) ความยาวคลื่น 400 ถึง 700 นาโนเมตร ที่สามารถใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารและปริมาณสารได้ หลักการทำงานของเครื่องจะมีแหล่งกำเนิดแสงที่จะให้รังสีในช่วงที่ต้องการอย่างต่อเนื่อง จากนั้นแสงจะถูกส่องผ่านตัวเลือกแสง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(monochromator) เมื่อได้แสงที่มีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอนแล้ว แสงจะส่องผ่านตัวอย่างที่ความเข้มแสงเริ่มต้น (A_0) ตัวอย่างจะดูดกลืนแสงช่วงหนึ่งเอาไว้และปล่อยแสงในช่วงที่ไม่ดูดกลืน (A) หรือช่วงแสงที่ผ่านออกมา (T) เข้าสู่ตัวตรวจวัด (detector) เพื่อคำนวณหาความเข้มของแสงสุดท้าย [50] ดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ระบบการทำงานและภาพเครื่องมือยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [50]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

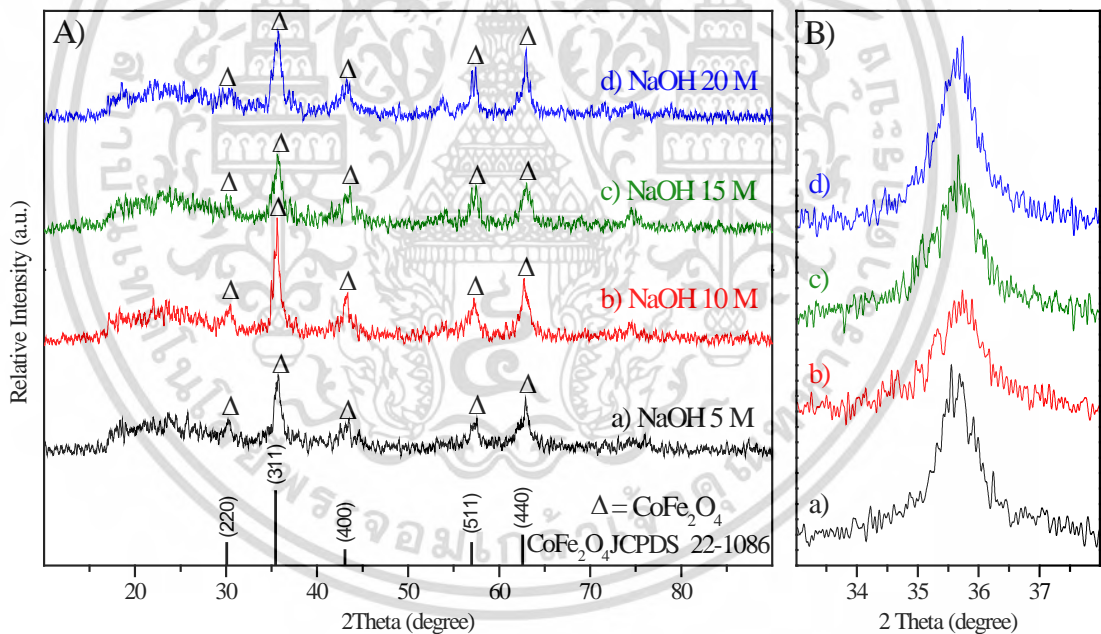
ผลการวิจัยและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงผลการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ สันฐานวิทยา สมบัติความเป็นแม่เหล็ก และประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู โรดามีนบี และคองโกเรด

4.1 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4)

4.1.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4)

โคบอลต์เฟอร์ไรต์สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงเป็นเวลา 30 นาที ด้วยการหยุดสารผสมของเหล็กไนเตรทกับโคบอลต์ไนเตรทลงในสารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 5 10 15 และ 20 โมลาร์ เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 (A) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ a) 5 b) 10 c) 15 และ d) 20 โมลาร์ (B) เป็นรูปขยายที่ระนาบ (311)

จากรูปที่ 4.1 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรงกับไฟล์มาตรฐานของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (JCPDS No. 22-1086) [21] ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ อินเวอร์ส สปิเนล (cubic inversed spinel) โดยพบว่ามีพีคตรงกันที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 30.44

เอกสารนี้เป็นเอกสารผลงานวิจัยหรือการรายงานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่แจ้งชื่อของนักวิจัย
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

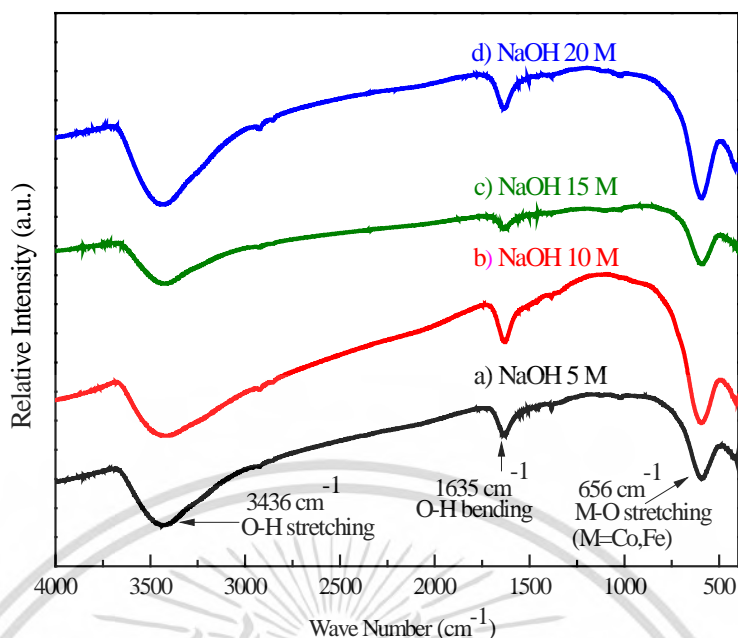
35.95 43.40 57.14 และ 63.16 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (220) (311) (400) (511) และ (440) ตามลำดับ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ คือ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ จากผล XRD นำมาคำนวณค่าคงที่ผลึก (lattice parameter) และขนาดผลึก (crystallite size) โดยวิธีของเชอร์เรอร์ (Sherrer's method) ด้วยการคำนวณจากพีคของระนาบ (311) (511) และ (440) ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ของผลึก ขนาดผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี

NaOH concentration [M]	Lattice parameter [Å]	Crystallite size [nm]
5	8.33	12.74±1.05
10	8.37	11.75±1.26
15	8.32	12.84±1.66
20	8.36	13.15±1.10

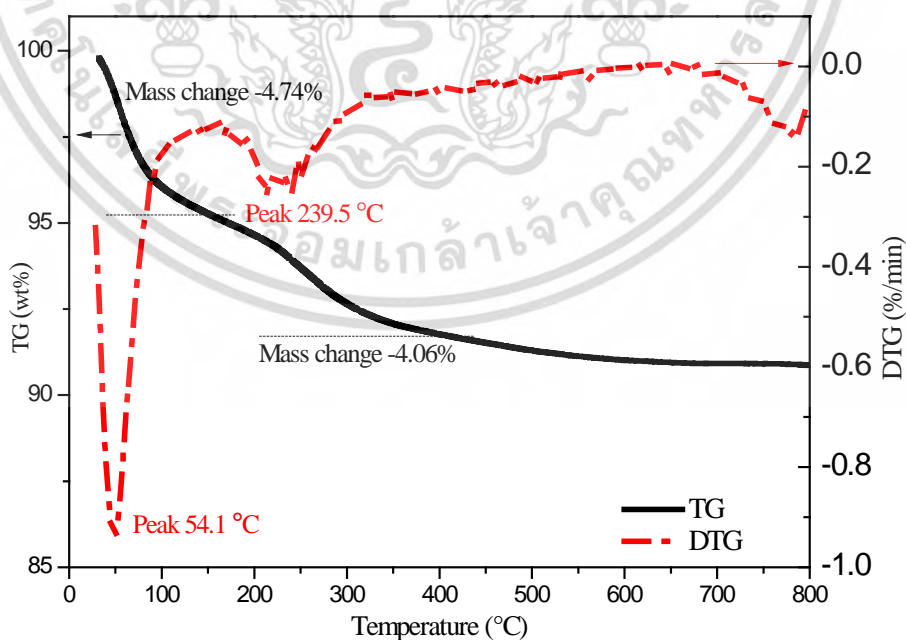
เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลาง โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 5-20 โมลาร์ มีค่าคงที่ของผลึกอยู่ในช่วง 8.321-8.369 อังสตรอม ซึ่งค่าคงที่ของผลึกที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ตามไฟล์มาตรฐานที่มีค่าเท่ากับ 8.391 อังสตรอม [21] นอกจากนี้ขนาดของผลึกที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันซึ่งอยู่ในช่วง 12-13 นาโนเมตร โดยที่โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลาง โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ให้ค่าขนาดผลึกที่เล็กที่สุด คือ 11.75 นาโนเมตร

เมื่อนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 5, 10, 15 และ 20 โมลาร์ มาวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค FT-IR ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า สเปกตรัมของของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยการใส่สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน มีลักษณะเหมือนกัน โดยพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 656 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นแบบยืดหด (stretching) ของพันธะ Co-O และ Fe-O ที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ นอกจากนี้ยังพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 3436 cm^{-1} และที่เลขคลื่น 1635 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะระหว่าง O-H แบบยืด-หด และการสั่นแบบงอ (bending) ตามลำดับ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความชื้นที่ดูดซับที่ผิวของโคบอลต์เฟอร์ไรต์



รูปที่ 4.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน a) 5 b) 10 c) 15 และ d) 20 โมลาร์

เมื่อนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ไปศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (thermogravimetric analyzer; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวและการสูญเสียน้ำหนักของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ โดยได้ทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 25–800 องศาเซลเซียส ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 การสลายตัวทางความร้อนของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์

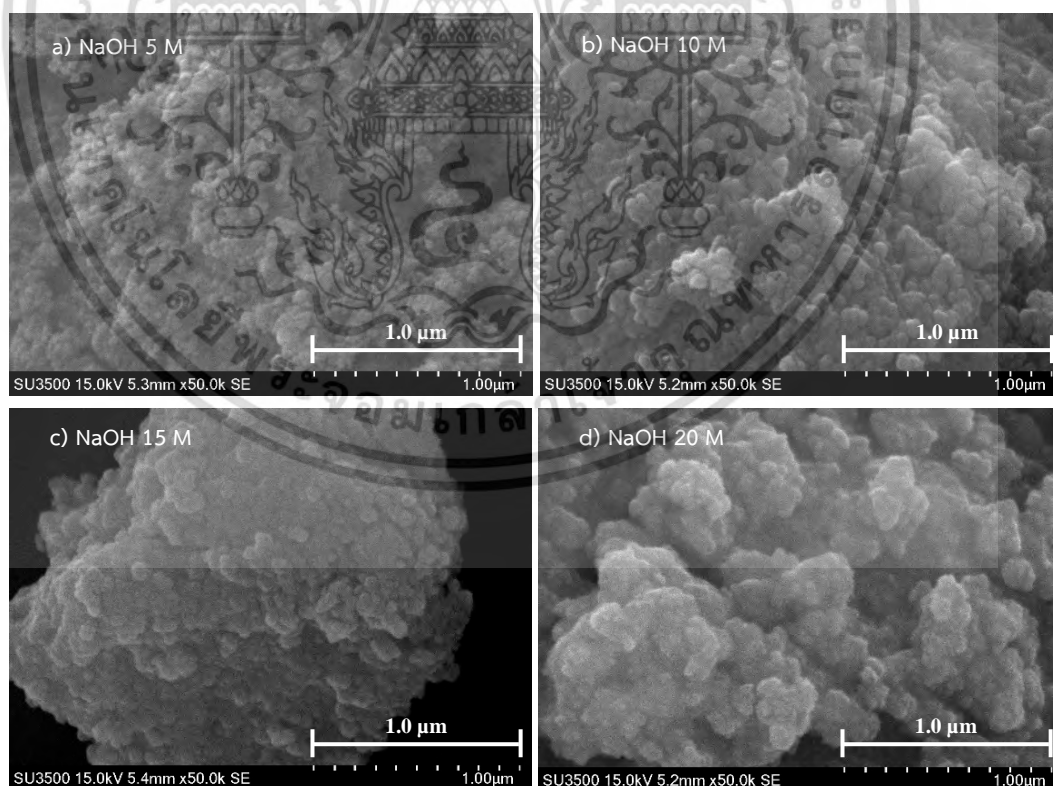
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.3 มีการสูญเสียน้ำหนัก 2 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิ 60–150 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 4.74 ซึ่งเป็นผลมาจากการเสียน้ำหนักของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซึ่งสอดคล้องกับผล FT-IR การสูญเสียน้ำหนักช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 200–250 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 4.06 ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (OH) ที่เหลือจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ จากนั้นน้ำหนักของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จะคงที่จนถึง 800 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ทำให้ทราบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ผลที่ได้จากเทคนิค XRD, FT-IR และ TGA แสดงให้เห็นว่า สามารถสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ได้โดยตรงจากการใช้วิธีโซโนเคมี ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง และการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันในช่วง 5–20 โมลาร์ ไม่ส่งผลที่ชัดเจนต่อโครงสร้างและขนาดผลึก

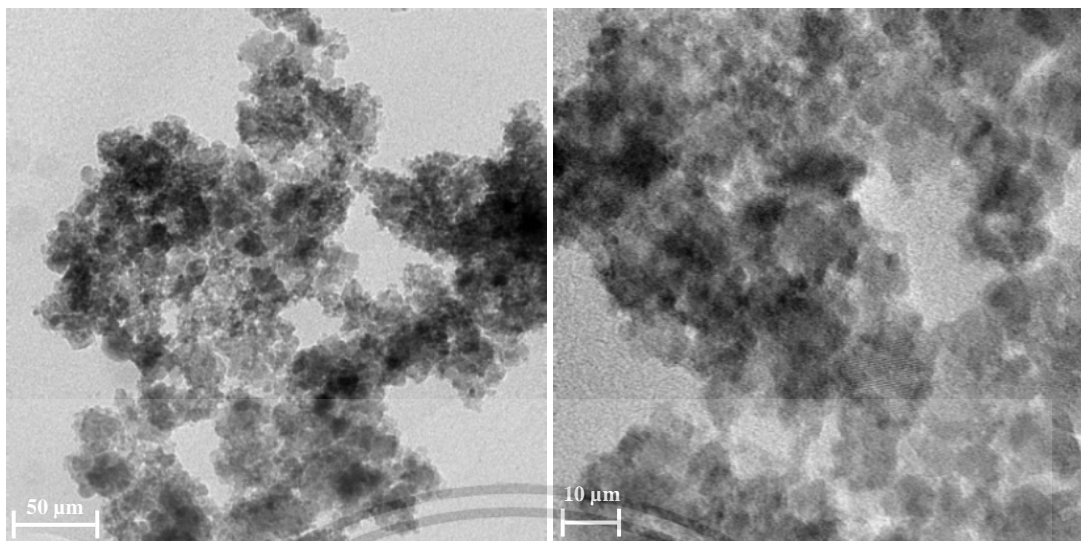
4.1.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์

เมื่อนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 5-20 โมลาร์ ไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน a) 5 b) 10 c) 15 และ d) 20 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

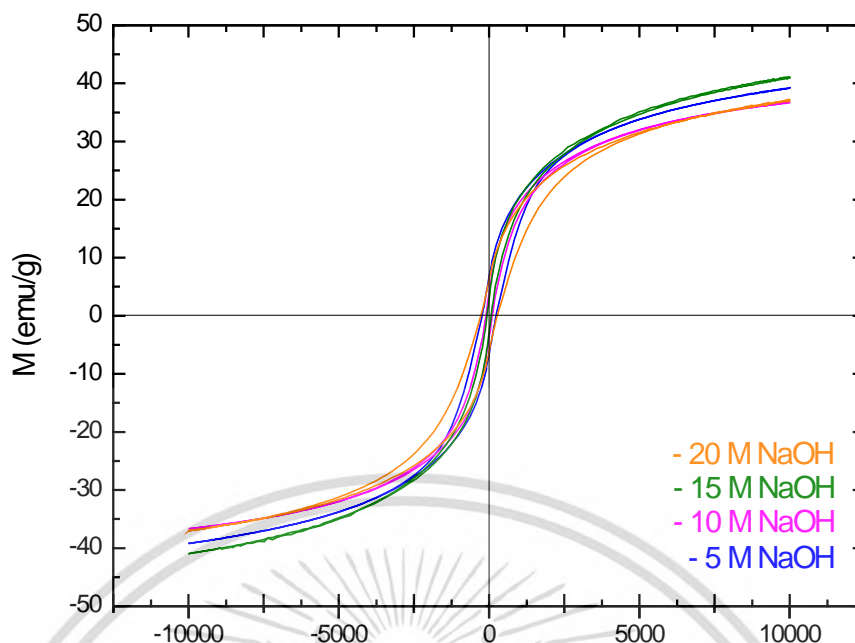


รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย TEM ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์โดยใช้ตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ที่กำลังขยายแตกต่างกัน

จากภาพถ่าย SEM และ TEM พบว่าอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีลักษณะคล้ายทรงกลมมีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร และเกาะรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ไม่สามารถหาขนาดอนุภาคที่แน่นอนจากภาพ SEM ได้ พบว่าขนาดอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันในช่วง 5–20 โมลาร์ มีค่าอยู่ในช่วง 18–96 นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากความเป็นเบสที่มากจะส่งผลให้เกิดการตกตะกอนที่เร็วและเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ เนื่องจากบนพื้นผิวที่มีไฮดรอกไซด์ไอออน (OH) เกาะอยู่มากจึงทำให้อนุภาคเกิดการเกาะรวมตัวกันที่มากขึ้นในรูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่าย TEM อนุภาคโคบอลต์-เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 7.99 ± 1.16 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกจากผล XRD และแสดงให้เห็นว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีการเกาะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่เกิดจากอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะรวมกันเป็นกลุ่ม

4.1.3 การตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์

เมื่อนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10, 15 และ 20 โมลาร์ มาตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั่น (Vibrating sample magnetometer; VSM) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 สมบัติแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.6 โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้โดยสารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทุกความเข้มข้น แสดงลักษณะเส้นโค้งฮิสเตอร์เรซิส (hysteresis loops) แบบซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic) [51] โดยค่าความเป็นแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization; M_s) ค่าแม่เหล็กหักล้าง (coercivity; H_c) และค่าแม่เหล็กคงค้าง (remanence; M_r) แสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งค่าความเป็นแม่เหล็กอิ่มตัวของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกัน มีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 39-45 emu/g ซึ่งสอดคล้องกับกับค่าขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันที่คำนวณได้จากเทคนิค XRD โดยการที่ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวมีค่าที่ไม่แตกต่างกันเนื่องจากขนาดผลึกที่ได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเล็กมาก ขนาดผลึกวิกฤต (critical size) ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่รายงานไว้โดย Yuqiu Qu และคณะ [52] ที่ 34 นาโนเมตร จึงทำให้ค่าสมบัติแม่เหล็กที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยค่าขนาดวิกฤต คือ 9 นาโนเมตร

โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10, 15 และ 20 โมลาร์ จากผลการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ตามที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วจึงเลือกโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ มาผสมกับซีเรียมออกไซด์ เนื่องจากโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ มีขนาดผลึกและขนาดอนุภาคที่เล็ก และยังมีค่าความเป็นแม่เหล็กอิ่มตัวสูง

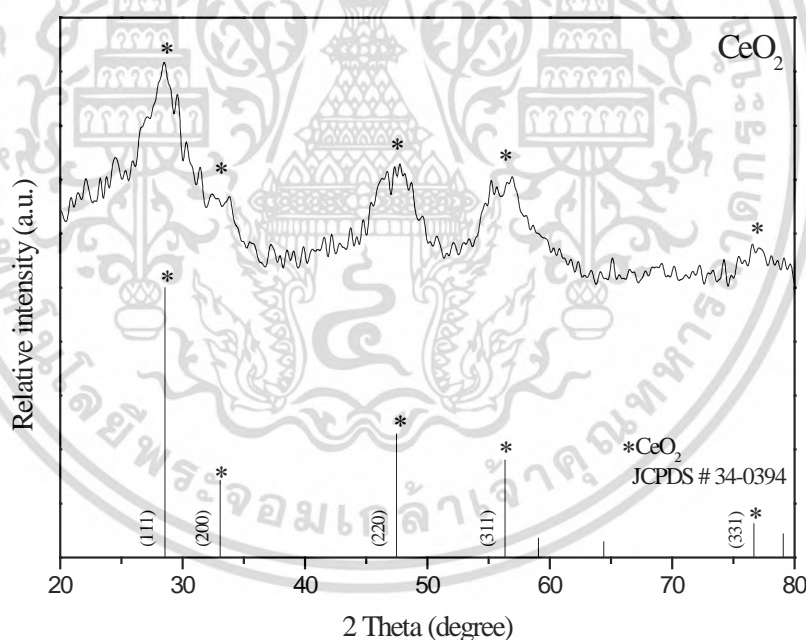
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึก ค่าแม่เหล็กหักล้าง (H_c) ความเป็นแม่เหล็กอิมตัว (M_s) และค่าแม่เหล็กคงค้าง (M_r) ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์

NaOH concentration [M]	Crystallite size จาก XRD [nm]	H_c [Oe]	M_s [emu/g]	M_r [emu/g]
5	12.74	231.25	39.25	6.65
10	11.75	106.40	44.11	4.66
15	12.84	68.60	41.17	2.89
20	13.15	274.00	44.62	7.37

4.2 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

4.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนร่วมของสารละลายแอมโมเนียมซีเรียม(IV)ในเตรต กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.7

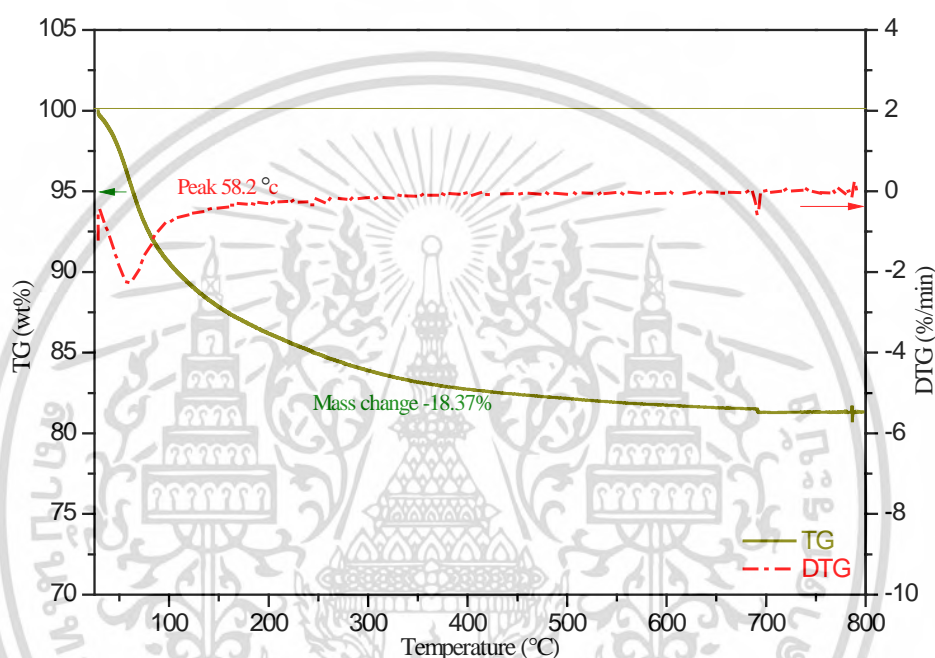


รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์

จากรูปที่ 4.7 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนร่วม มีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรงกับไฟล์มาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (JCPDS No. 34-0394) [16] ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite) โดยพบว่ามีพีคตรงกันที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 28.5 33.0 47.4 56.3 และ 76.4 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (111) (200) (220) (311) และ (331) ตามลำดับ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ คือ ซีเรียมออกไซด์ และจากการคำนวณขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สมการของเชอร์เรอร์ ที่คำนวณจากพีคในระนาบ (111) (220) และ (311) มีขนาดผลึกเป็น 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร

เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิควิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวและการสูญเสียน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ โดยได้ทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 25–800 องศาเซลเซียส ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.8

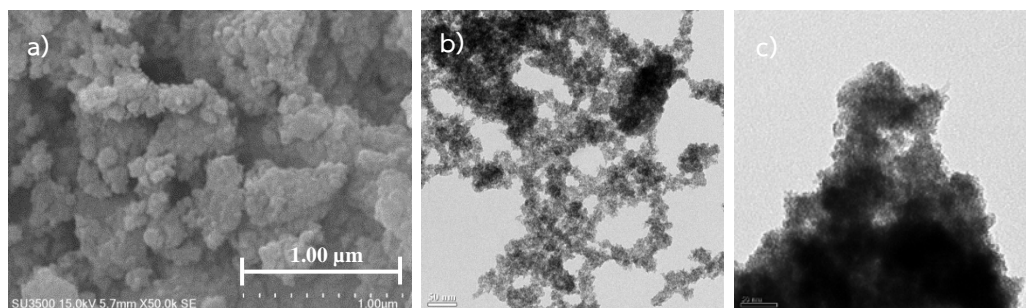


รูปที่ 4.8 การสลายตัวทางความร้อนของซีเรียมออกไซด์

จากรูปที่ 4.8 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 60–200 องศาเซลเซียส ร้อยละ 18.37 เป็นผลมาจากการสูญเสียน้ำหนักของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ จากนั้นน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้คงที่จนถึง 800 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ทำให้ทราบว่าซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Minori Taguchi และคณะ [53]

4.2.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของซีเรียมออกไซด์

เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย a) SEM และ TEM b), c) ที่กำลังขยายแตกต่างกัน ของซีเรียออกไซด์

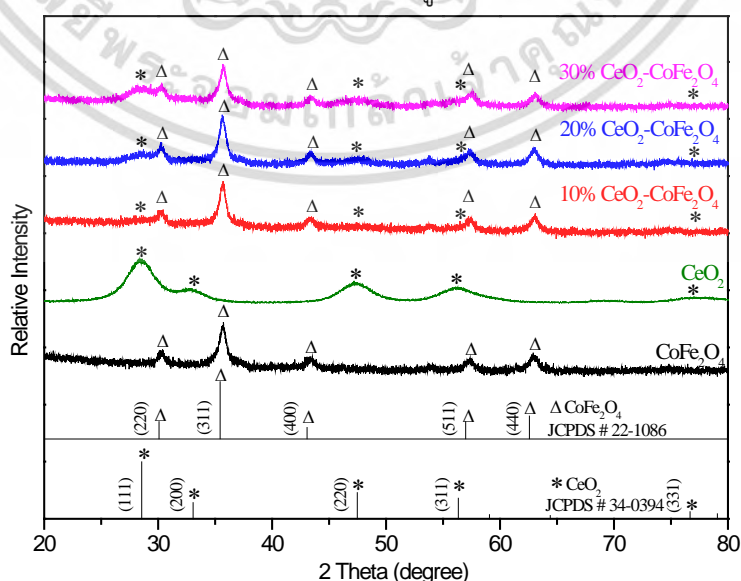
จากภาพถ่าย SEM และ TEM พบว่าอนุภาคซีเรียออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กและเกาะกลุ่มกัน เมื่อหาขนาดอนุภาคจากภาพ TEM มีขนาดอยู่ในช่วง 1–3 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับค่าของขนาดผลึกที่คำนวณได้จากเทคนิค XRD ที่มีขนาดเป็น 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคเกาะกลุ่มกันจึงไม่สามารถบอกถึงลักษณะและวัดขนาดอนุภาคที่แน่นอนจากภาพถ่าย SEM และ TEM ได้ ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบขนาดซีเรียออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ จะพบว่าทั้งขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีขนาดใหญ่กว่าซีเรียออกไซด์

4.3 การศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$)

เมื่อทำการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และซีเรียออกไซด์ได้แล้วนั้นทำการผสมซีเรียออกไซด์ลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 15 นาที โดยใช้อัตราส่วนของซีเรียออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก (wt%) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

4.3.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของซีเรียออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

เมื่อนำวัสดุผสมซีเรียออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.10

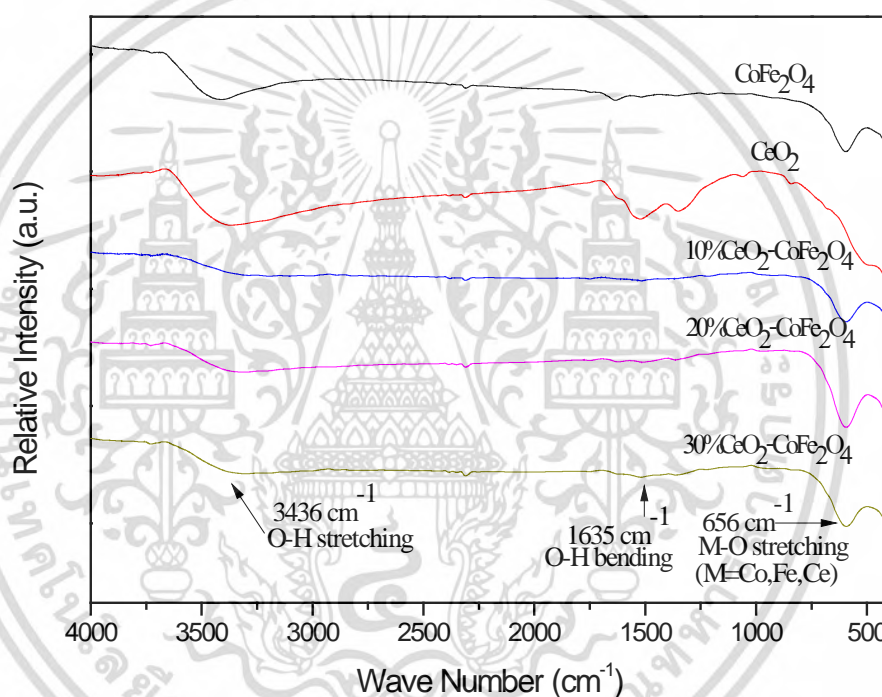


รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมซีเรียออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.10 พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรงกับไฟล์มาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (JCPDS No. 34-0394) [16] และไฟล์มาตรฐานของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (JCPDS No. 22-1086) [21] โดยพีคที่ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของระนาบ (111) (220) (311) และ (331) ตามลำดับ เป็นพีคเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์ พีคตรงที่การเลี้ยวเบนของระนาบ (220) (311) (400) (511) และ (440) ตามลำดับ เป็นพีคเอกลักษณ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ นอกจากนี้ไม่ปรากฏพีคแปลกปลอมระหว่างวิภาคของซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เมื่อผ่านการโชนเคมี ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ วัสดุผสมระหว่างซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และเมื่อนำมาหาขนาดผลึก ได้ค่าขนาดผลึกอยู่ในช่วง 10-12 นาโนเมตร

เมื่อนำวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค FT-IR ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.11

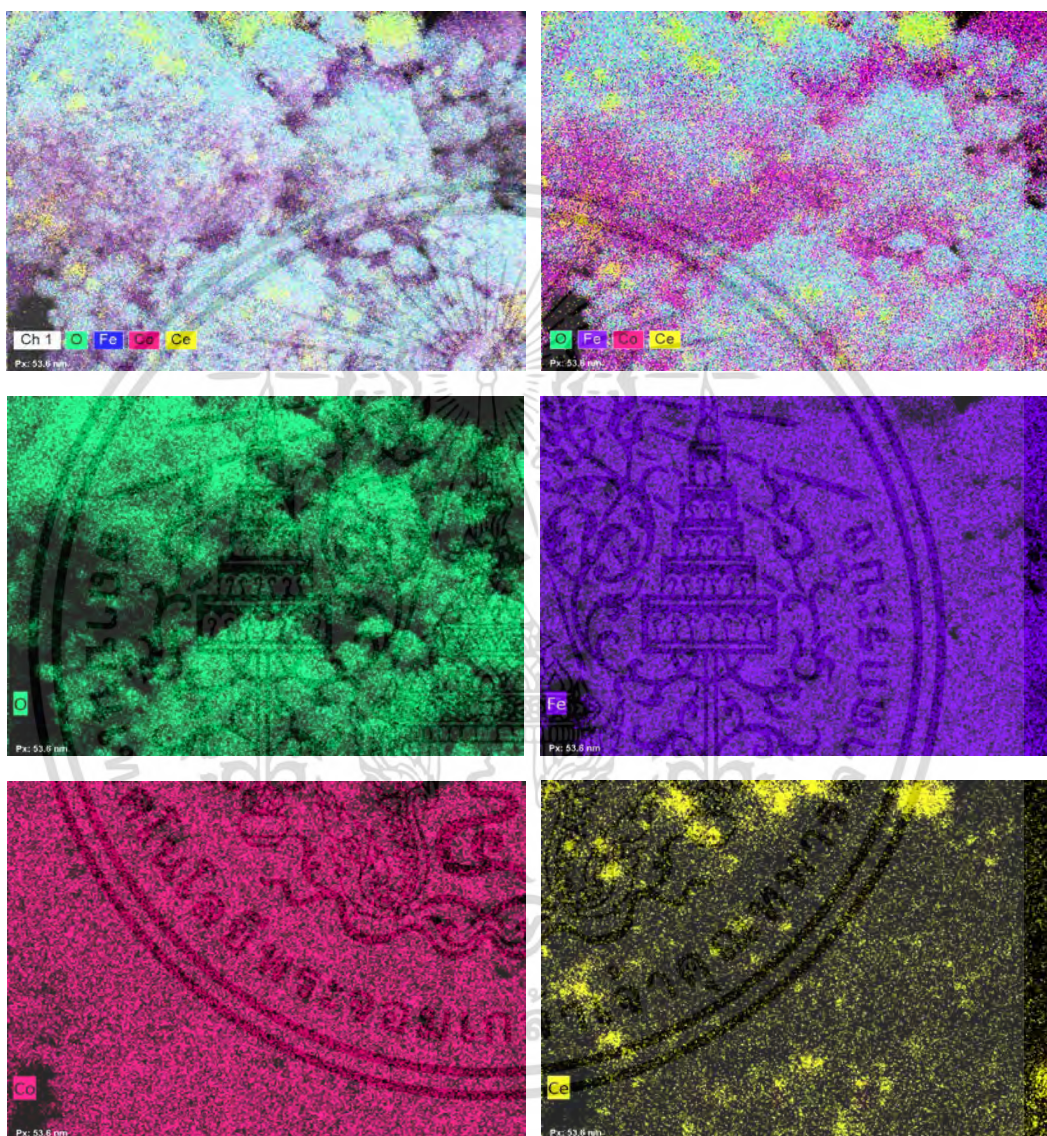


รูปที่ 4.11 อินฟราเรดสเปกตรัมของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซีเรียมออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์-เฟอร์ไรต์ที่อัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 20 และ 30

จากรูปที่ 4.11 พบว่าสเปกตรัมของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่มีซีเรียมออกไซด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นในช่วง $600-700\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตรงกับการสั่นแบบยืดหด ของพันธะ Co-O, Fe-O และ Ce-O ซึ่งแสดงถึงเอกลักษณ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ นอกจากนี้ยังพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 3436 cm^{-1} และที่เลขคลื่น 1635 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะระหว่าง O-H แบบยืดหด และการสั่นแบบงอ ตามลำดับ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความชื้นที่ดูดซับที่ผิวของวัสดุผสม

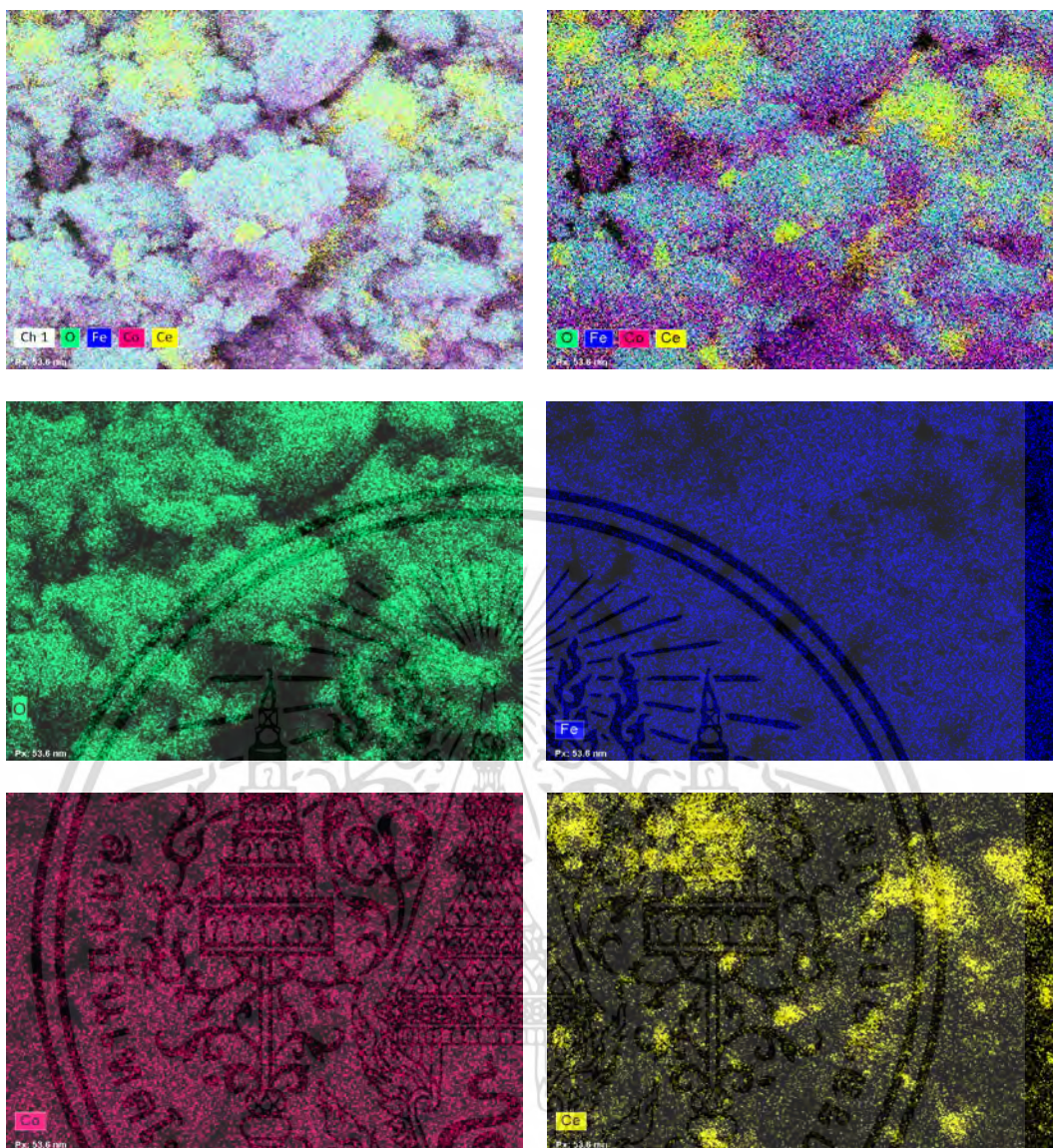
เมื่อนำซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ไปตรวจวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณธาตุองค์ประกอบ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (EDXRF) โดยไม่ได้นำค่าของออกซิเจน (O) มาคำนวณ โดยผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.12-4.14 และปริมาณธาตุแสดงในตารางที่ 4.3

และได้นำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุโดยเทคนิค SEM-EDX ผลที่ได้แสดงดังรูป



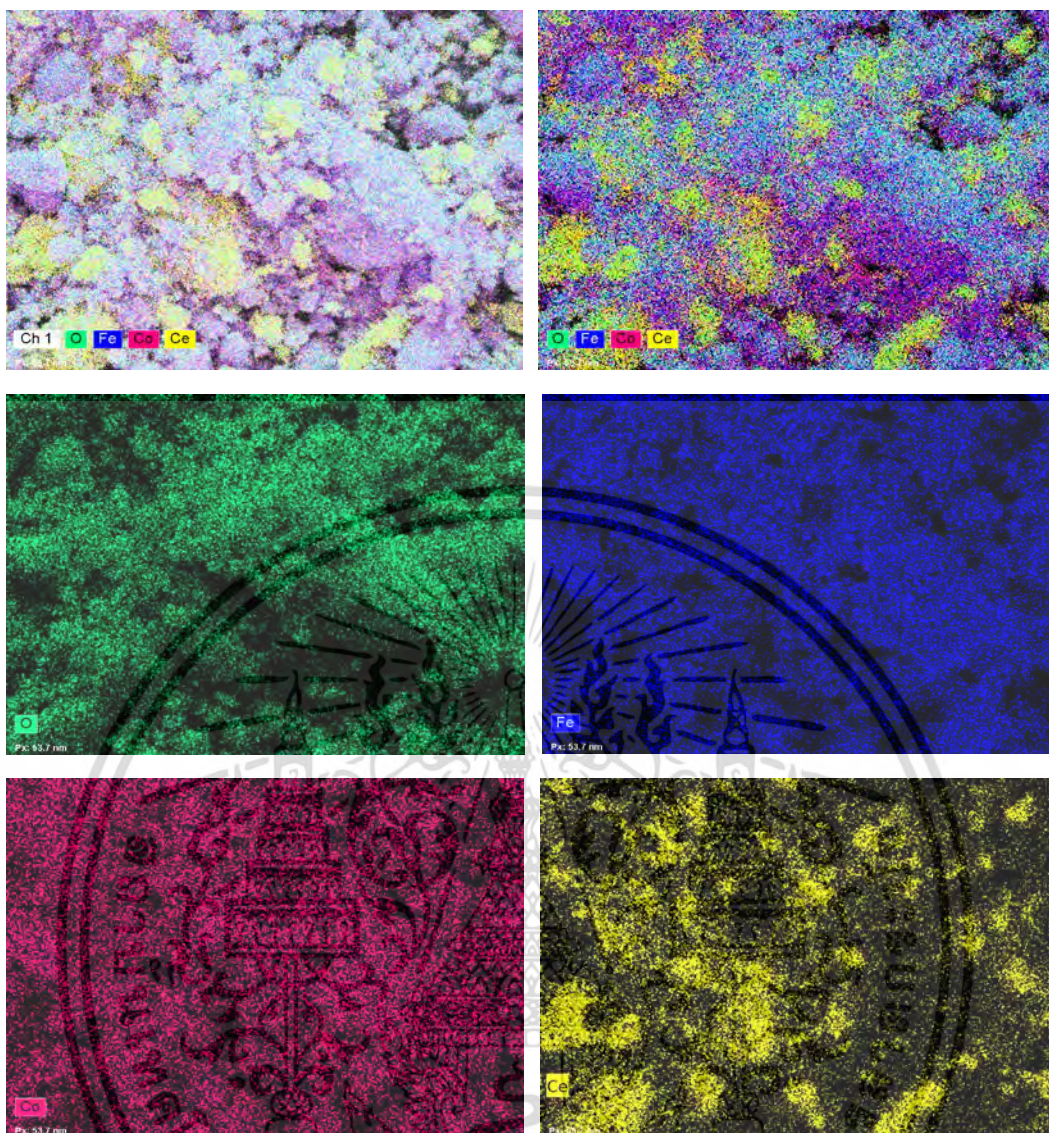
รูปที่ 4.12 SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 20 wt% CeO_2 - CoFe_2O_4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$

จากรูปที่ 4.12-4.14 เป็นการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซึ่งจากรูปจะเห็นการกระจายตัวของโคบอลต์ และเหล็ก ที่มีปริมาณมาก และกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ส่วนซีเรียมออกไซด์มีการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น เมื่อปริมาณซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในวัสดุผสมที่มีซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30

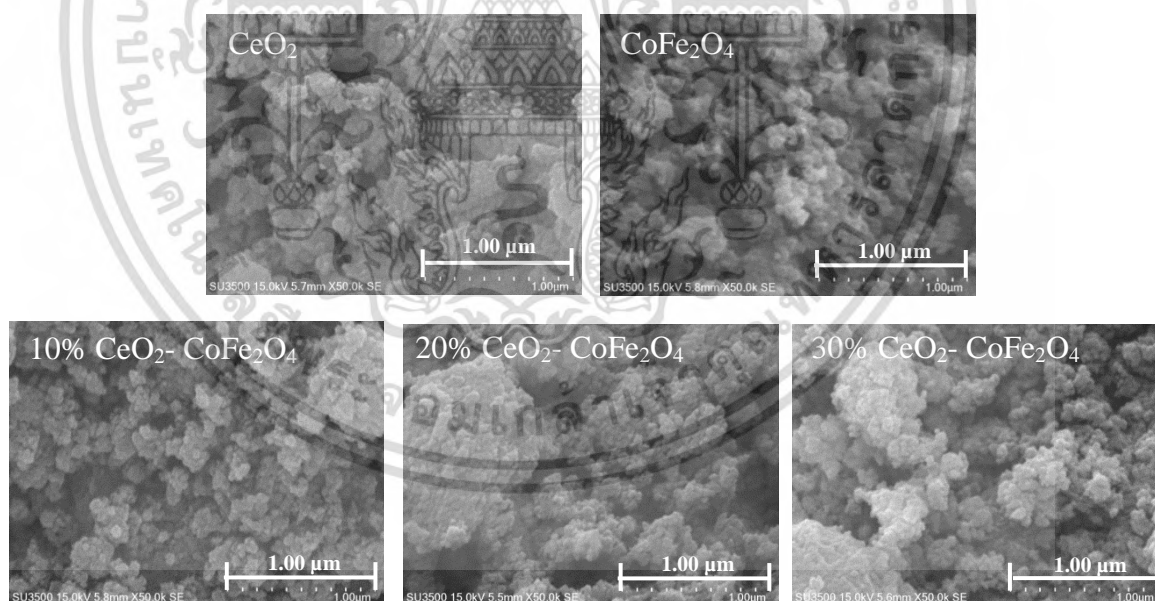
ตารางที่ 4.3 ปริมาณธาตุองค์ประกอบที่ตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDXRF

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)					
	Ce		Co		Fe	
	ทฤษฎี	การทดลอง	ทฤษฎี	การทดลอง	ทฤษฎี	การทดลอง
CeO ₂	100	95.5	0	0	0	0
CoFe ₂ O ₄	0	0	34.54	34.9	65.46	65.1
10 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	7.59	8.44	31.92	36.4	60.49	54.2
20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	14.11	12.1	29.67	29.9	56.23	56.1
30 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	19.77	25.1	27.71	24.6	52.52	46.8

จากผลการหาปริมาณของธาตุซีเรียม (Ce) โคบอลต์ (Co) และ เหล็ก (Fe) ของทั้งซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และวัสดุซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ใสสัดส่วนต่าง ๆ พบว่าค่าที่ได้สอดคล้องกับค่าตามทฤษฎี

4.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิวของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

เมื่อนำวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของ CeO₂-CoFe₂O₄, CoFe₂O₄ และ CeO₂

จากรูปที่ 4.15 พบว่าอนุภาคของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีลักษณะคล้ายทรงกลมมีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร และมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาครวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ผลหาขนาดอนุภาคจากภาพ SEM และผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET แสดงในตารางที่

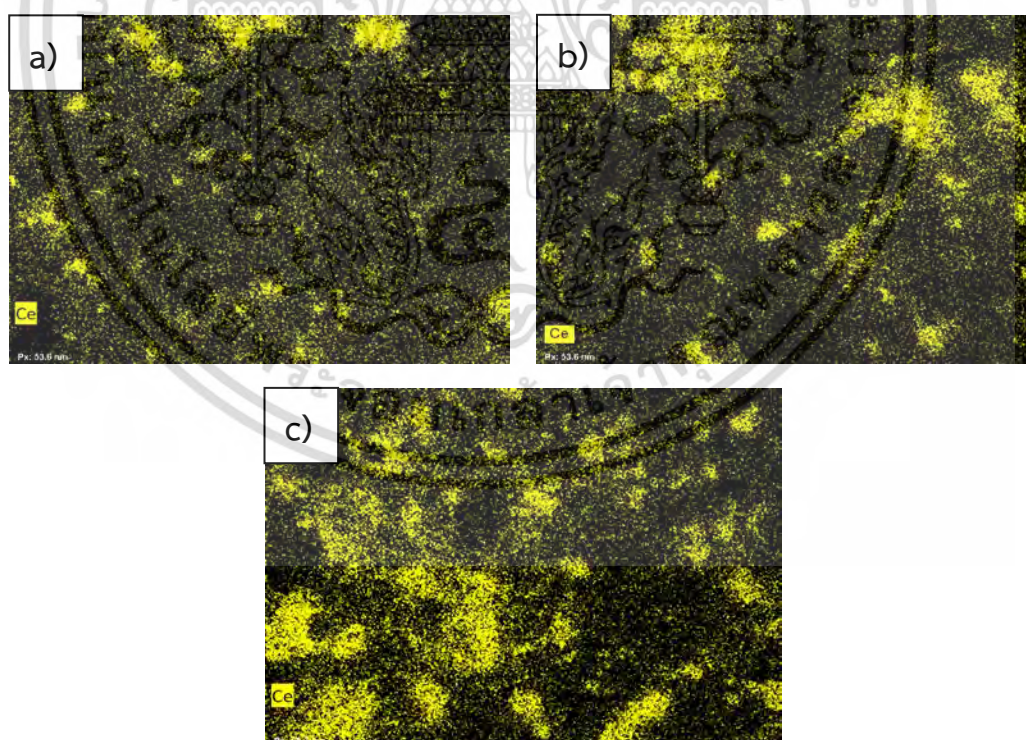
4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิว และขนาดอนุภาคของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	Surface area (m ² /g) BET	Particle size from SEM [nm]
CeO ₂	227.63	66.67±18.53
CoFe ₂ O ₄	162.80	42.50±5.89
10 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	115.94	47.22±9.77
20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	117.20	35.44±6.16
30 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	142.27	68.38±13.19

จากตารางที่ 4.4 ขนาดอนุภาคของวัสดุผสมสามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบ โดย 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ มีขนาดใกล้เคียงกับ CoFe₂O₄ ในขณะที่ 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ มีขนาดใกล้เคียงกับ CeO₂ แต่ในขณะที่ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด แสดงให้เห็นว่าในอัตราส่วนนี้ CeO₂ และ CoFe₂O₄ มีการผสมกันได้ดี เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวพบว่า CeO₂ มีพื้นที่ผิวสูงสุดซึ่งสอดคล้องกับ XRD ที่พบว่าผลึกของ CeO₂ มีขนาดเล็กที่สุด ในขณะที่ CoFe₂O₄ ให้ค่าพื้นที่ผิวที่ 162.8 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งสูงกว่าวัสดุผสม เมื่อทำการผสมซีเรียมออกไซด์ พบว่าพื้นที่ผิวของวัสดุผสมลดลง ทั้งนี้อาจจะเกิดจากซีเรียมออกไซด์ที่เติมเข้าไปกระจายตัวและบดบังพื้นที่ผิวบางส่วน แต่เมื่อเติมในปริมาณร้อยละ 30 การกระจายตัวของซีเรียมอาจจะไม่ดี และเกิดการรวมกลุ่มของขนาดอนุภาคซีเรียมออกไซด์ทำให้มีขนาดเหมือนกับซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ แสดงดังรูปที่ 4.16

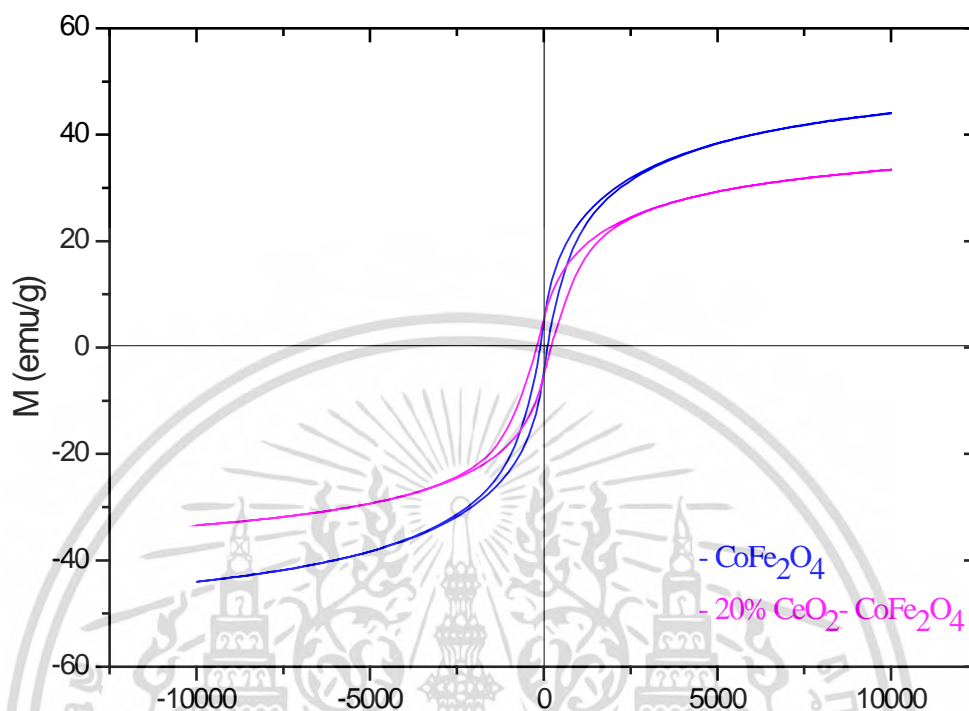


รูปที่ 4.16 SEM-EDX แสดงการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ในวัสดุผสม a) 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, b) 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, c) 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 การตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

เมื่อนำวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ ไปตรวจสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วย เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น (VSM) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.17



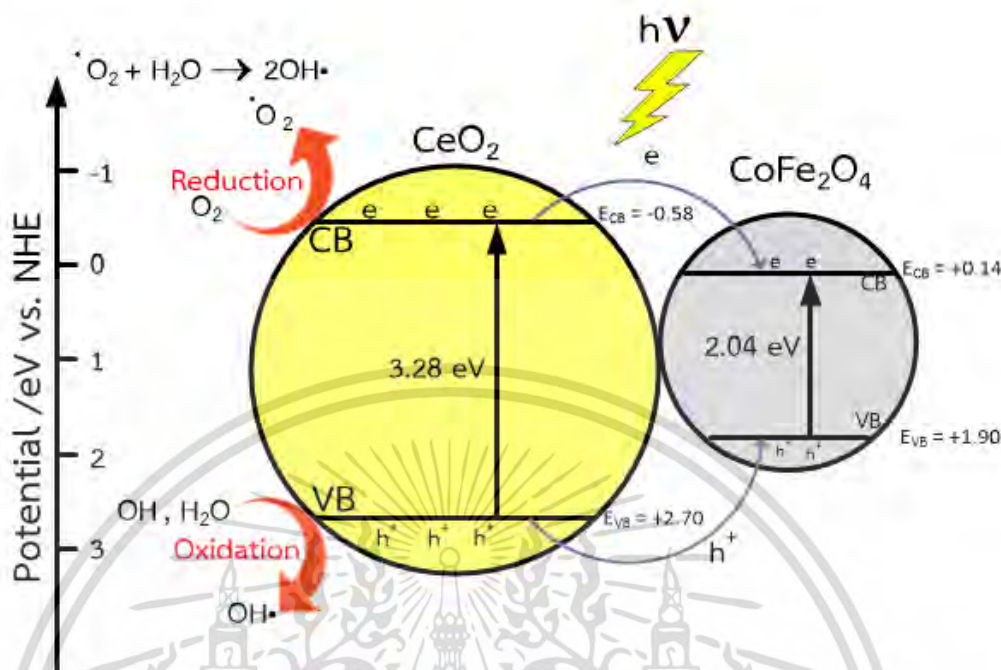
รูปที่ 4.17 สมบัติแม่เหล็กของ CoFe_2O_4 และ 20 wt% CeO_2 - CoFe_2O_4

พบว่าซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ แสดงลักษณะเส้นโค้งฮิสเตอร์เรซิส (hysteresis loops) เป็นแม่เหล็กแบบแม่เหล็กชั่วคราว มีค่าความเป็นแม่เหล็กอิ่มตัว (M_s) 33.42 emu/g ค่าแม่เหล็กหักล้าง (H_c) 209.1 Oe และค่าแม่เหล็กคงค้าง (M_r) 5.253 emu/g โดยเมื่อเทียบกับสมบัติแม่เหล็กต่าง ๆ ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กลดลงเล็กน้อยเนื่องจากมีองค์ประกอบของซีเรียมออกไซด์ที่ไม่แสดงสมบัติแม่เหล็กอยู่

การศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสม ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 3.28 eV และ 2.04 eV ตามลำดับ เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานกระตุ้นในค่าพลังงานของแสงอัลตราไวโอเลตจะเกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนในซีเรียมออกไซด์แล้วส่งต่อไปยังแถบตัวนำของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ส่งผลทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีเวลาในการคงอยู่ในแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้นานเพิ่มขึ้นก่อนตกกลับมารวมตัวกับโฮลในแถบวาเลนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.18 โดยที่ค่า $E_{0 \text{ cell } \text{O}_2/\text{O}_2}$ ของปฏิกิริยารีดักชัน คือ -0.33 ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเกิดได้เมื่อมีค่าน้อยกว่าค่า $E_{0 \text{ cell } \text{O}_2/\text{O}_2}$ และ $E_{0 \text{ cell } \text{OH}^+/\text{OH}^-}$ ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ 2.27 ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกซิลจะเกิดได้เมื่อมีค่ามากกว่าค่า $E_{0 \text{ cell } \text{OH}^+/\text{OH}^-}$ โดยค่า E_{CB} และ E_{VB} ของซีเรียมออกไซด์ คือ -0.58 และ +2.70 ตามลำดับ ส่วนค่า E_{CB} และ E_{VB} ของโคบอลต์เฟอร์-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไรต์ คือ +0.14 และ +1.90 ตามลำดับ [54-56] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารหลักที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน คือ ซีเรียมออกไซด์



รูปที่ 4.18 แบบจำลองกลไกการสลายสีย้อมของวัสดุผสม ซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์

4.4 การศึกษาประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม 3 ชนิด คือ เมทิลีนบลู โรดามีนบี และคองโกเรด โดยใช้โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซีเรียมออกไซด์ และวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

4.4.1 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

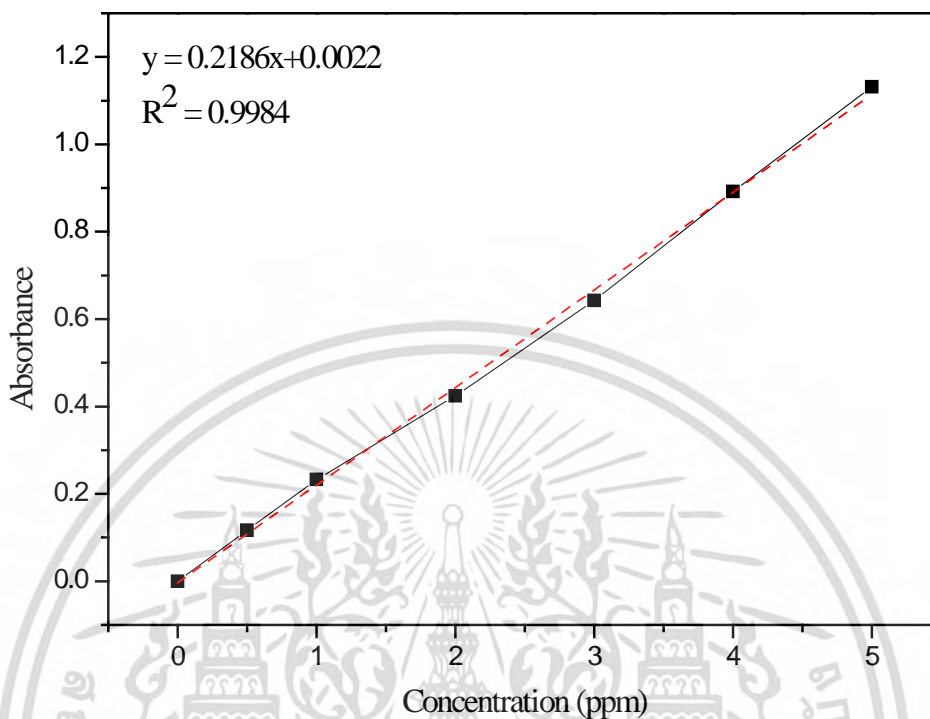
การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ช่วง คือ การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง และการศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

4.4.1.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูและความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูดังแสดงในรูปที่ 4.19 ได้เตรียมขึ้นเพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังการย่อยสลายสีย้อมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm ตามลำดับ และวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร จากกราฟมาตรฐานเมทิลีนบลูที่แสดงความเข้มข้นในช่วง 0.5–5 ppm กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูเป็นสัดส่วนโดยตรงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู โดยความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงได้โดยสมการเส้นตรงได้เป็น $y = 0.2186x + 0.0022$ และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกมัดให้หน่วยงานราชการ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

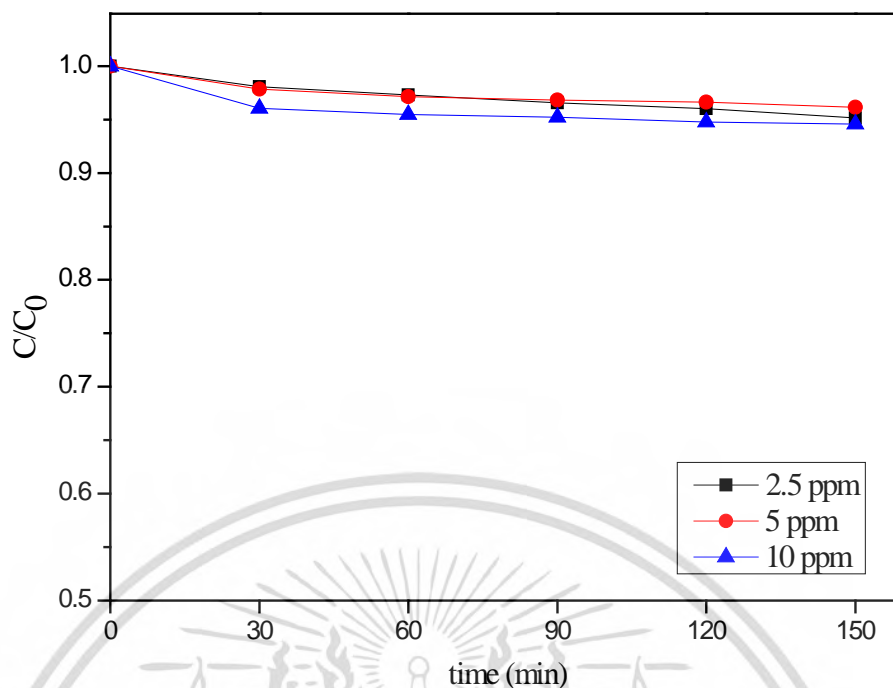
ค่า $R^2 = 0.9984$ ซึ่งแสดงถึงความแม่นยำของสมการเส้นตรงสำหรับใช้หาความเข้มข้นของสารละลาย โดยค่า R^2 มีค่าเข้าใกล้ 1



รูปที่ 4.19 กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลู

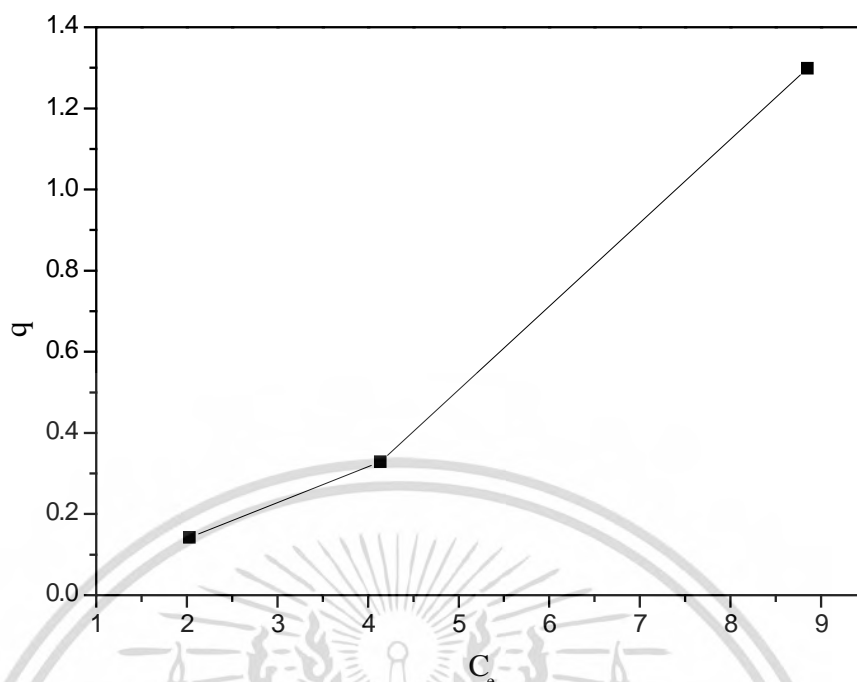
4.4.1.2 การศึกษาการดูดซับสีของเมทิลีนบลู

การศึกษาการดูดซับสีของเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เป็นการศึกษาสภาวะการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับสีเพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาทางแสงในตอนต่อไป โดยใช้โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นตัวแทนในการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ เนื่องจากเป็นสารประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ทำการสังเคราะห์ ซึ่งการทดสอบจะใช้สารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 2.5 5 และ 10 ppm โดยทำการทดสอบการดูดซับได้โดยทำการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูในที่มีดเป็นเวลา 150 นาที ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.20



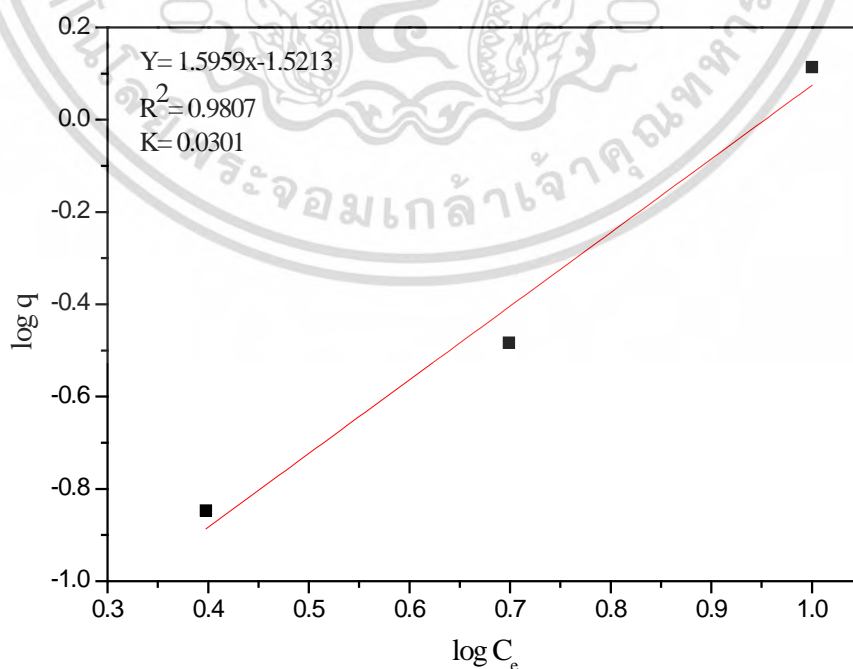
รูปที่ 4.20 กราฟการดูดซับของ CoFe_2O_4 ในสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 2.5 5 และ 10 ppm

จากรูปที่ 4.20 แสดงความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เหลือกับเวลา พบว่าการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เข้าสู่สมดุลหลังจากเวลาผ่านไป 30 นาที โดยเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 2.5 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุลร้อยละ 1.92 เมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุลร้อยละ 2.17 และเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 10 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุลร้อยละ 3.95 ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับที่สมดุลจะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเพิ่มขึ้น ปริมาณของสีเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้สมดุลเปลี่ยนไปทางการดูดซับมากขึ้น โดยความสัมพันธ์ของค่าการดูดซับ (q) กับความเข้มข้นของสีย้อม (C_e) ดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับ (q) กับค่าความเข้มข้น (C_e)

จากรูปที่ 4.21 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วย และจากลักษณะของกราฟที่ปรากฏสามารถบอกได้ว่าการดูดซับมีโอกาสเป็นรูปแบบไอโซเทอมของฟรอนด์ลิคซ์ (Freundlich adsorption isotherm) ซึ่งเป็นการดูดซับแบบผันกลับได้ และไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นที่ผิวของวัสดุเพียงชั้นเดียว [57] หลังจากนั้นนำมาหาค่าคงที่การดูดซับ (K) จากการพลอตกราฟระหว่างค่าล็อกความเข้มข้น ($\log C_e$) กับล็อกค่าการดูดซับ ($\log q$) ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ได้ค่าคงที่การดูดซับเท่ากับ 0.0301

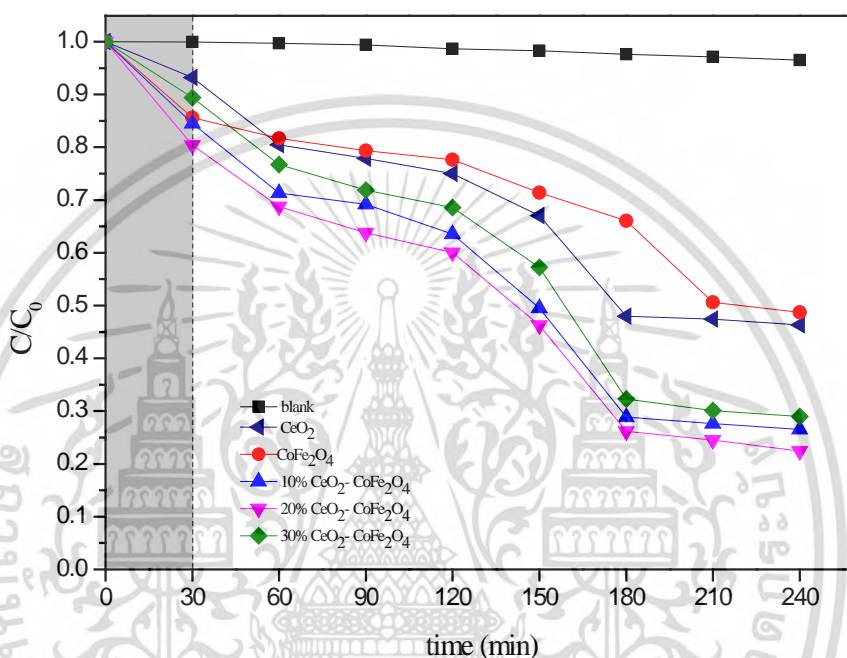


รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตให้เผยแพร่เป็นการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.1.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

ในการศึกษาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ใช้สารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตรต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 14 มิลลิกรัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ใช้ คือ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่อัตราส่วนซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 267 นาโนเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยในช่วง 30 นาทีแรก ทำการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูในที่มืดเพื่อให้เข้าสู่สมดุล ดังที่ได้ศึกษาในหัวข้อ 4.4.1.2 หลังจากนั้นจึงเริ่มฉายแสง ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูกับระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

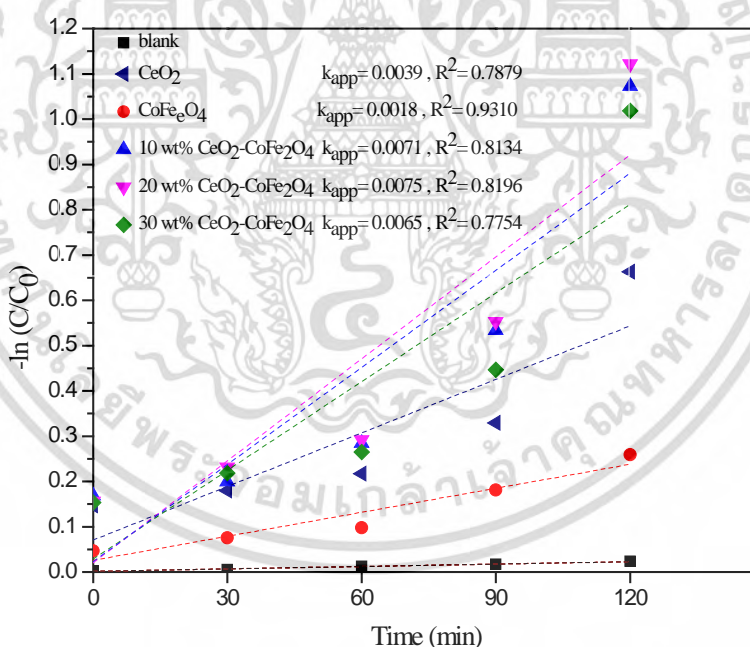
จากรูปที่ 4.23 พบว่าสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ไม่มีการสลายตัว ในช่วงการดูดซับสีย้อม 30 นาทีแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกตัวสามารถดูดซับสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ไม่เท่ากัน โดยแสดงในตารางที่ 4.5 เรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, CoFe₂O₄, 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ และ CeO₂ ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นเพราะ CeO₂ และ CoFe₂O₄ มีสภาพพื้นผิวเป็นบวกภายใต้สภาวะการทดลอง โดย CeO₂ มีพื้นที่ผิวสูงสุด ทำให้มีการดูดซับน้อยสุด เพราะมีความเป็นบวกสูงสุด

เมื่อฉายแสงเริ่มการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกตัวสามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ โดยค่าประสิทธิภาพรวมในการสลายสีย้อม (การดูดซับสีย้อมและการเกิดปฏิกิริยาทางแสง) แสดงในตารางที่ 4.5 โดยค่าการดูดซับสามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพรวมในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูจากมากไปน้อย คือ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, CeO₂ และ CoFe₂O₄ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ร้อยละการดูดซับ (30 นาที)	ค่าการดูดซับ (30 นาที)	ประสิทธิภาพรวม (150 นาที)	ร้อยละปฏิกิริยาทางแสง (150 นาที)	ค่าคงที่อัตรา (150 นาที)	R ²
CeO ₂	6.83	2.2300	32.96	26.13	0.0039	0.7879
CoFe ₂ O ₄	14.43	4.7093	28.59	14.16	0.0018	0.9310
10 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	15.53	5.0700	50.47	34.94	0.0071	0.8134
20 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	19.64	6.4096	53.76	34.12	0.0075	0.8196
30 wt% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	10.59	3.568	42.78	32.19	0.0065	0.7754

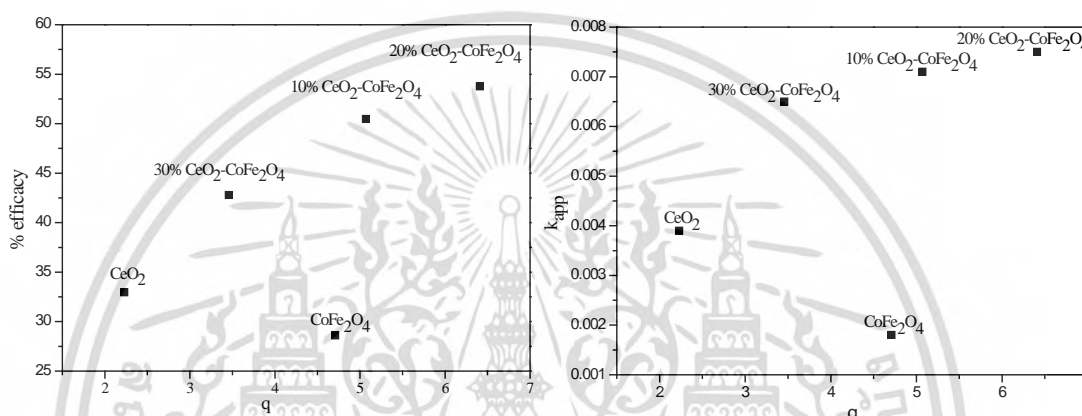
เนื่องด้วยประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเป็นผลรวมมาจากการดูดซับและปฏิกิริยาทางแสง การหาประสิทธิภาพที่เกิดจากปฏิกิริยาทางแสงที่แท้จริง สามารถหาได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง $-\ln(C/C_0)$ กับเวลา โดยให้เวลาที่ 30 นาที จะเป็นวินาทีที่ 0 (normalized kinetic) ที่ทำการเริ่มให้แสงอัลตราไวโอเล็ต เพื่อหาค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมทางแสง (rate constant, k_{app}) ดังแสดงในรูปที่ 4.24 ซึ่งค่าคงที่อัตราสามารถหาได้จากความชัน (slope) ของกราฟ และร้อยละการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตแสดงในตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.24 ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที)

จากรูปที่ 4.24 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์แบบเส้นตรงของ $-\ln(C/C_0)$ และเวลา โดยค่าความชันแสดงถึงค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อม (k_{app}) โดยความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงเพื่อสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, CeO₂ และ CoFe₂O₄ ตามลำดับ โดยอันดับนี้เหมือนกับอันดับเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกต่อนโยบายวิชาการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

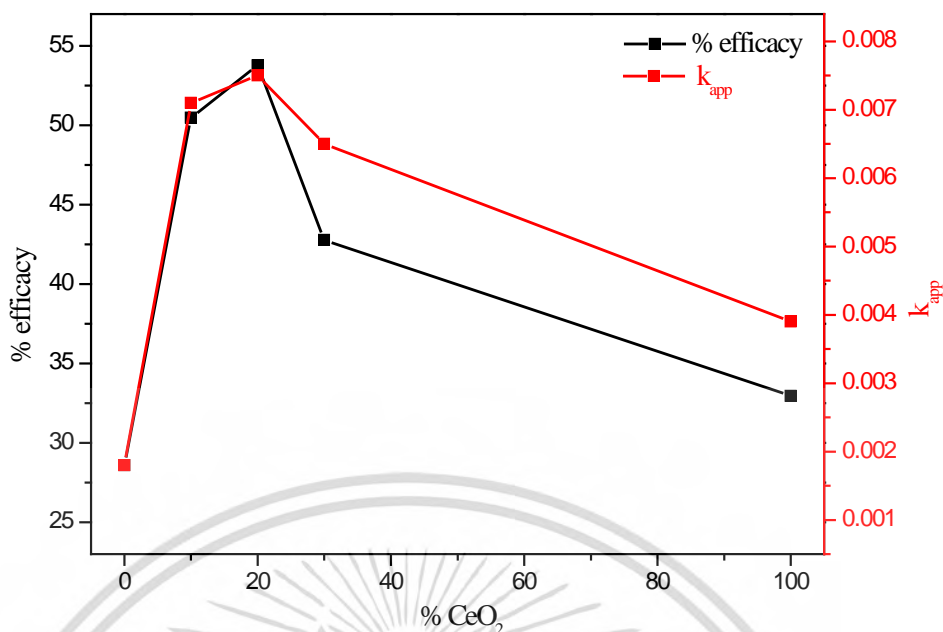
ของประสิทธิภาพรวมของการสลายสีย้อม ทั้งนี้จะเห็นได้ว่า CoFe_2O_4 มีค่าการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่ดีกว่า CeO_2 แต่กลับมีค่าการสลายสีย้อมทางแสงที่ต่ำกว่า อาจจะเป็นผลมาจาก band gap energy ทำให้เกิดการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาสลายสีย้อมทางแสงได้น้อย เมื่อผสมสารทั้งสองเป็นวัสดุผสมในทุกสัดส่วน (ร้อยละ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก) มีค่าการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่สูงกว่า CeO_2 ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากสมบัติการกระจายตัวที่ดีของซีเรียมออกไซด์ในวัสดุผสม ซึ่งสอดคล้องกับผล SEM-EDX และนอกจากนี้อาจจะเป็นผลมาจากการดูดซับสีย้อมเนื่องด้วยหากมีการดูดซับได้ดี จะมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดี เพื่อศึกษาถึงปัจจัยนี้ จึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและค่าการดูดซับ และค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูกับค่าการดูดซับดังแสดงในรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 a) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมกับค่าการดูดซับ b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าการดูดซับ

จากรูปที่ 4.25 แสดงให้เห็นว่าในกรณีของเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและมีค่าคงที่อัตราการสลายตัวทางแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เพิ่มขึ้นตามค่าความสามารถในการดูดซับ ทั้งนี้สำหรับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์มีความสามารถในการดูดซับที่ดีแต่มีค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงที่ไม่ดี

เนื่องจากวัสดุผสมในทุกอัตราส่วนร้อยละ มีทั้งประสิทธิภาพและคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสงที่ดีขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจาก CeO_2 มี band gap energy ที่มากกว่า ทำให้วัสดุผสมมีการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลน้อยลง ทำให้ปฏิกิริยาสลายสีย้อมทางแสงดีขึ้น เพื่อศึกษาหาปริมาณอัตราส่วนที่เหมาะสม จึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมและค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูกับสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสี้อมเมทิลีนบลูและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสี้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับคาร์ร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์

จากรูปที่ 4.26 แสดงให้เห็นว่าทั้งประสิทธิภาพในการสลายสี้อมเมทิลีนบลูและค่าคงที่อัตราการสลายตัวของสี้อมเมทิลีนบลูมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 และ 20 ตามลำดับ โดยมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 20 ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่ซีเรียมออกไซด์มีคุณสมบัติทางแสงที่ดีกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ แต่เมื่อเพิ่มเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะมีค่าทั้งสองลดลง ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ในช่วงร้อยละ 20 ดีที่สุดทำให้มีคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสงได้ดีที่สุด แต่เมื่อเพิ่มมากขึ้นจะมีการรวมตัวกันของซีเรียมออกไซด์ที่มากขึ้น ดังที่ได้กล่าวในการหาขนาดอนุภาคโดยการใช้ SEM ทำให้มีคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสงที่ลดลง

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดีที่สุดคือ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ มีค่าคงที่การสลายสี้อมเมทิลีนบลู (k_p) 0.0268 M⁻¹s⁻¹ กับงานวิจัยของ Song Bai และคณะ [58] ซึ่งใช้ตัวเร่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์-แมงกานีสเฟอร์ไรต์ (RGO-MnFe₂O₄) มีค่าคงที่การสลายสี้อมเมทิลีนบลู 0.0582 M⁻¹s⁻¹ พบว่าค่าคงที่การสลายสี้อมของ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ มีค่าน้อยกว่าเนื่องจากในงานวิจัยของ Song Bai มีการเติม 30% H₂O₂ ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาซึ่งมีผลต่อการสลายสี้อมที่มากขึ้น

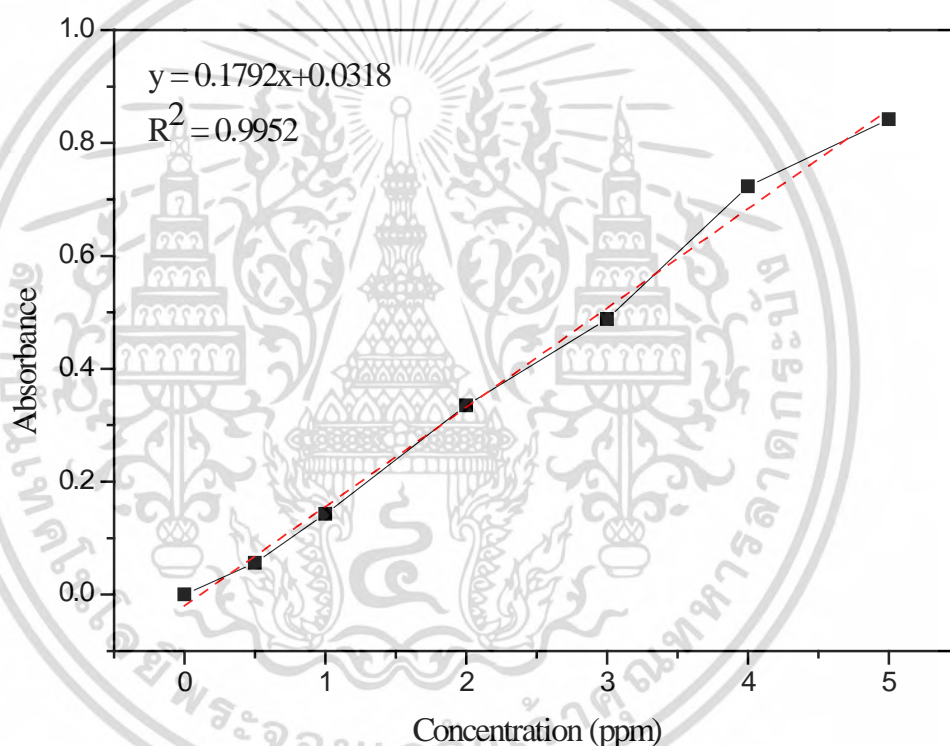
4.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสี้อมโรดามีนบี

การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสี้อมโรดามีนบีแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ช่วง คือ การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายโรดามีนบี การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสี้อมโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสี้อมโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.2.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อมโรดามีนบี

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีและความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบี ดังแสดงในรูปที่ 4.27 ได้เตรียมขึ้นเพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบีหลังการย่อยสลายสีย้อมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยเตรียมสารละลายโรดามีนบีมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm ตามลำดับ และวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่ความยาวคลื่น 544 นาโนเมตร จากกราฟมาตรฐานโรดามีนบีที่แสดงความเข้มข้นในช่วง 0.5–5 ppm กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีเป็นสัดส่วนโดยตรงต่อความเข้มข้นของสารละลาย โดยความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงได้โดยสมการเส้นตรงได้เป็น $y = 0.1792x + 0.0318$ และค่า $R^2 = 0.9952$ ซึ่งแสดงถึงความแม่นยำของสมการเส้นตรงสำหรับใช้หาความเข้มข้นของสารละลาย โดยค่า R^2 มีค่าเข้าใกล้ 1

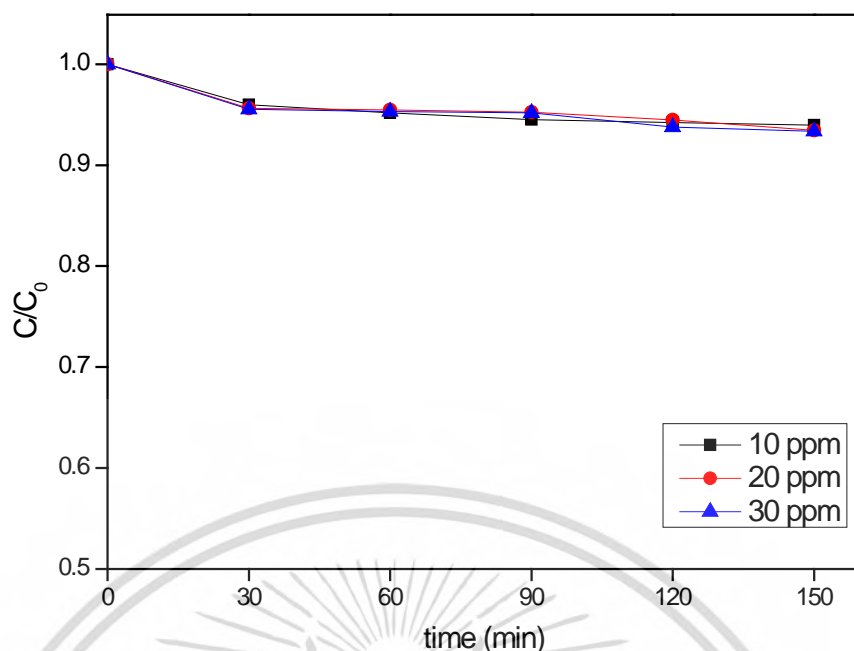


รูปที่ 4.27 กราฟมาตรฐานของสารละลายโรดามีนบี

4.4.2.2 การศึกษาการดูดซับสีย้อมโรดามีนบี

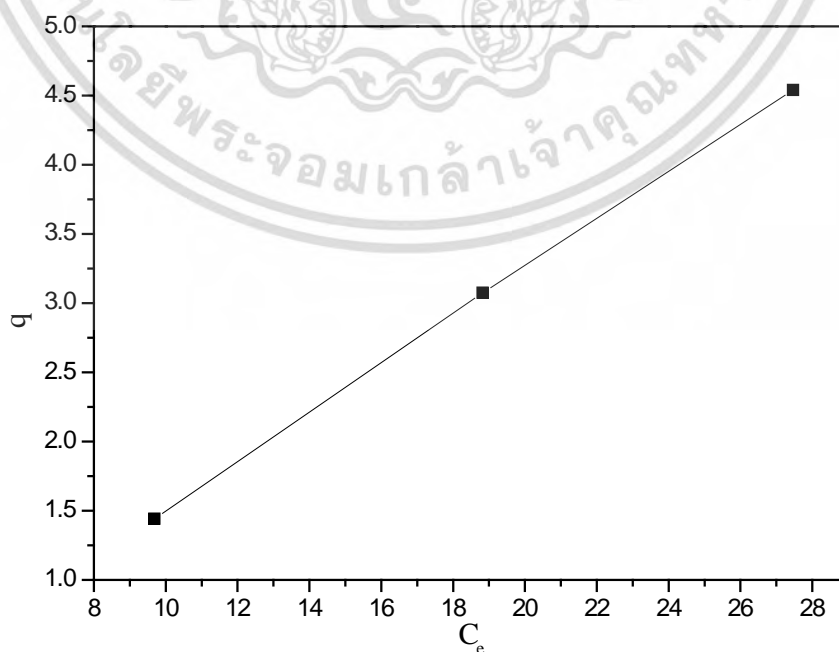
การศึกษาการดูดซับสีย้อมโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เป็นการศึกษาสภาวะการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับสีย้อมเพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาทางแสงในขั้นตอนต่อไป โดยใช้โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นตัวแทนในการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ เนื่องจากเป็นสารประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ทำการสังเคราะห์ ซึ่งการทดสอบจะใช้สารละลายโรดามีนบีความเข้มข้น 10 20 และ 30 ppm โดยทำการทดสอบการดูดซับได้โดยทำการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีในที่มีดเป็นเวลา 150 นาที ผลการทดลองแสดงในรูป 4.28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



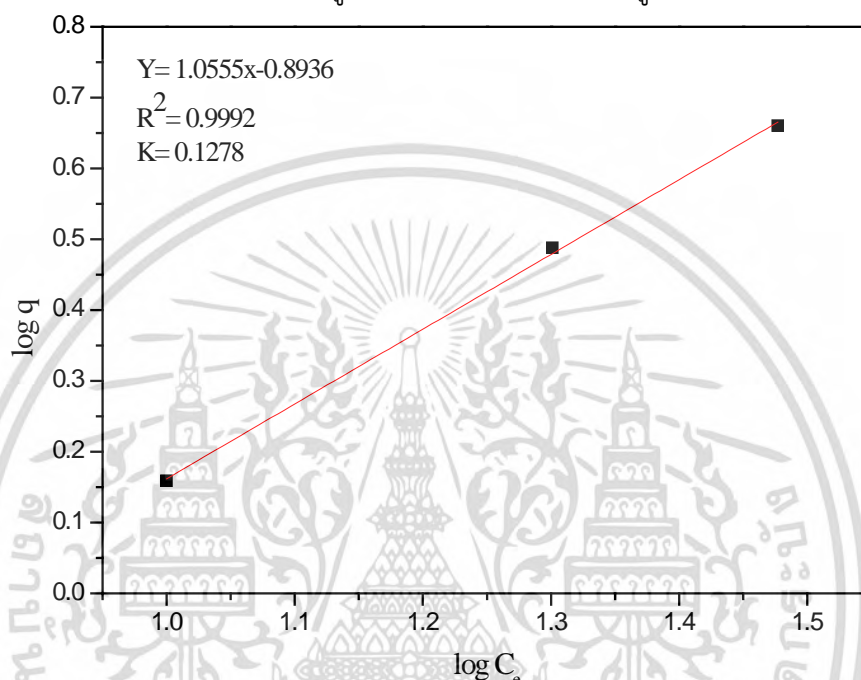
รูปที่ 4.28 การดูดซับของ CoFe_2O_4 ในสารละลายสีย้อมโรดามีนบีความเข้มข้น 10 20 และ 30 ppm

จากรูปที่ 4.28 พบว่าการดูดซับสีย้อมโรดามีนบีของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เข้าสู่สมดุลหลังจากเวลาผ่านไป 30 นาที โดยโรดามีนบีที่ความเข้มข้น 10 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุลร้อยละ 4.00 โรดามีนบีที่ความเข้มข้น 20 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุลร้อยละ 4.38 และเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 30 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุลร้อยละ 4.45 ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมโรดามีนบีเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับที่สมดุลจะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเพิ่มขึ้น ปริมาณของสีเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้สมดุลเปลี่ยนไปทางการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยความสัมพันธ์ของค่าการดูดซับ (q) กับความเข้มข้นของสีย้อม (C_e) ดังแสดงในรูปที่ 4.29



รูปที่ 4.29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับ (q) กับค่าความเข้มข้น (C_e)

จากรูปที่ 4.29 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบีเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วย และจากลักษณะของกราฟที่ปรากฏสามารถบอกได้ว่าการดูดซับมีโอกาสเป็นรูปแบบไอโซเทอมของฟรุนดลิคซ์ (Freundlich adsorption isotherm) ซึ่งเป็นการดูดซับแบบผันกลับได้ และไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นที่ผิวของวัสดุเพียงชั้นเดียว [52] หลังจากนั้นนำมาหาค่าคงที่การดูดซับ (K) จากกราฟพลอตกราฟระหว่างค่าล็อกความเข้มข้น ($\log C_e$) กับล็อกค่าการดูดซับ ($\log q$) ดังแสดงในรูปที่ 4.30 ได้ค่าคงที่การดูดซับเท่ากับ 0.1278 ซึ่งมีค่ามากกว่าของเมทิลีนบลูที่มีค่า 0.0301 ทั้งนี้อาจเป็นเพราะโรดามีนมีลักษณะโครงสร้างที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มากกว่าเมทิลีนบลู

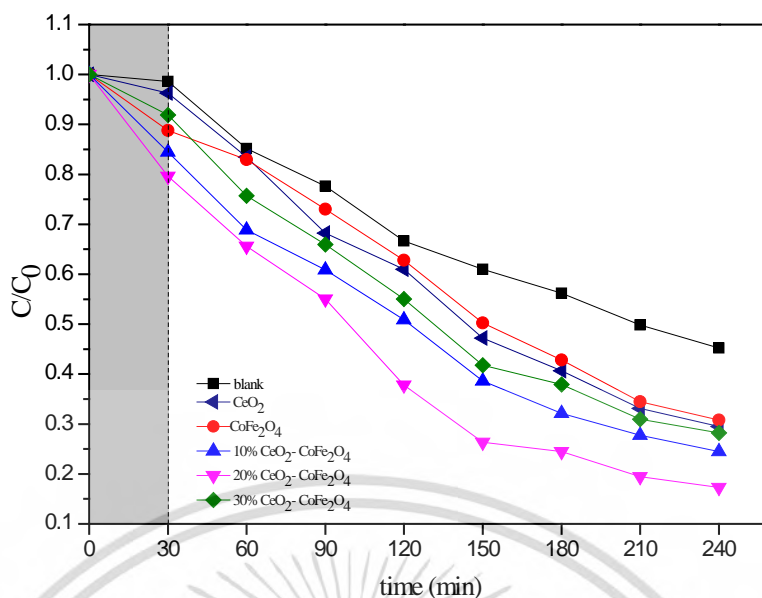


รูปที่ 4.30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$

4.4.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

ในการศึกษาการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบี ใช้สารละลายโรดามีนบีเข้มข้น 10

Ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตรต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 14 มิลลิกรัม โดยตัวเร่งที่ใช้ คือ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่อัตราส่วนซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 267 นาโนเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยในช่วง 30 นาทีแรก ทำการดูดซับสีย้อมโรดามีนบีในที่มืดเพื่อให้เข้าสู่สมดุล ดังที่ได้ศึกษาในหัวข้อ 4.4.2.2 หลังจากนั้นจึงเริ่มฉายแสง ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.31



รูปที่ 4.31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบีกับระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

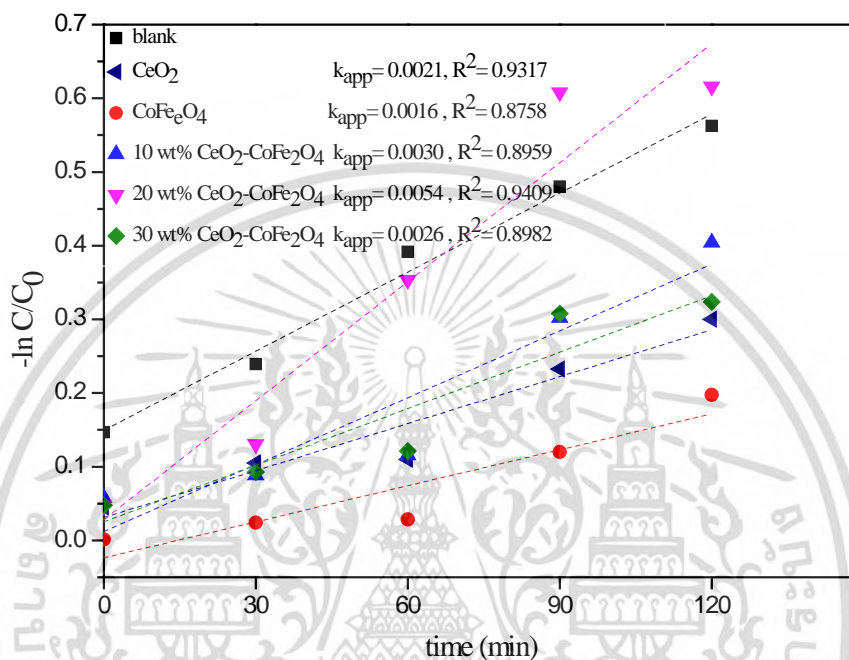
จากรูปที่ 4.31 พบว่าสารละลายสีย้อมโรดามีนบีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถถูกย่อยสลายด้วยแสงได้ เมื่อพิจารณาในช่วงการดูดซับ 30 นาทีแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกตัวสามารถดูดซับสารละลายสีย้อมโรดามีนบีได้ไม่เท่ากัน โดยค่าการดูดซับแสดงในตารางที่ 4.6 เรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 , 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ และ CeO_2 ตามลำดับ โดยลำดับเหมือนกันกับการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ซึ่งเป็นผลมาจากสภาพพื้นที่ผิวของ CeO_2 และ CoFe_2O_4 มีสภาพพื้นที่ผิวเป็นบวกภายใต้สภาวะการทดลองโดย CeO_2 มีพื้นที่ผิวสูงสุด ทำให้มีการดูดซับน้อยที่สุด เพราะมีความเป็นบวกสูงสุด

เมื่อฉายแสงเริ่มการสลายสีย้อมโรดามีนบี ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกตัวสามารถสลายสีย้อมโรดามีนบีได้ โดยค่าประสิทธิภาพรวมในการสลายสีย้อม (การดูดซับสีและการเกิดปฏิกิริยาทางแสง) แสดงในตารางที่ 4.6 โดยสามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพรวมในการสลายสีย้อมจากมากไปน้อย คือ 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, CeO_2 และ CoFe_2O_4 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ร้อยละการดูดซับ (30 นาที)	ค่าการดูดซับ (30 นาที)	ประสิทธิภาพรวม (150 นาที)	ร้อยละปฏิกิริยาทางแสง (150 นาที)	ค่าคงที่อัตรา (150 นาที)	R^2
CeO_2	2.35	0.8754	13.81	11.46	0.0021	0.9317
CoFe_2O_4	7.11	2.6443	10.79	3.68	0.0016	0.8758
10% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	14.13	5.255	22.38	8.25	0.0030	0.8959
20% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	19.00	7.0636	34.19	15.19	0.0054	0.9409
30% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	6.70	2.4914	19.21	12.51	0.0026	0.8982

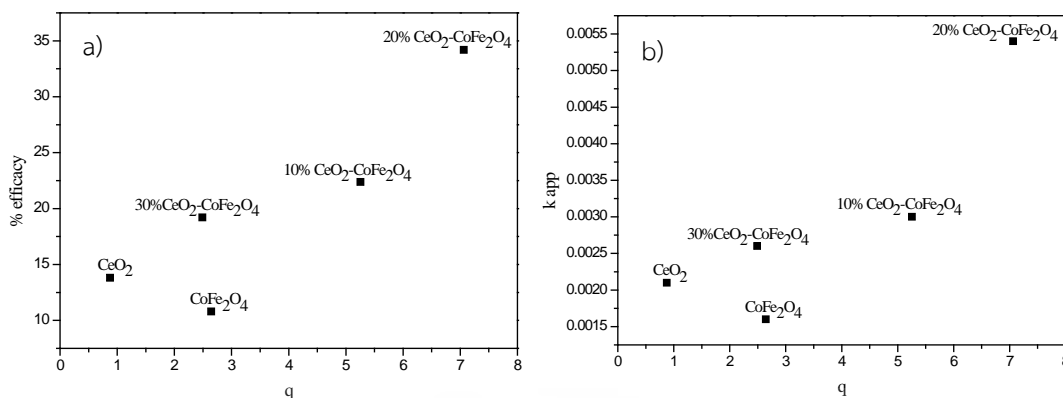
เนื่องด้วยประสิทธิภาพการสลายสีย้อมโรดามีนบีเป็นผลรวมมาจากการดูดซับและปฏิกิริยาทางแสง การหาประสิทธิภาพที่เกิดจากปฏิกิริยาทางแสงที่แท้จริง สามารถหาได้โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $-\ln(C/C_0)$ กับเวลา โดยให้เวลาที่ 30 นาที จะเป็นวินาทีที่ 0 (normalized kinetic) ที่ทำการเริ่มให้แสงอัลตราไวโอเล็ต เพื่อหาค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมทางแสง (rate constant, k_{app}) ดังแสดงในรูปที่ 4.32 ซึ่งค่าคงที่อัตราสามารถหาได้จากความชัน (slope) ของกราฟ และร้อยละการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตแสดงในตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.32 ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที)

จากรูปที่ 4.32 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์แบบเส้นตรงของ $-\ln(C/C_0)$ และเวลา โดยค่าความชันแสดงถึงค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อม (k_{app}) โดยความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงเพื่อสลายสีย้อมโรดามีนบีเรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, 10 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, 30 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$, CeO_2 และ $CoFe_2O_4$ ตามลำดับ โดยอันดับนี้เหมือนกับอันดับของประสิทธิภาพรวมของการสลายสีย้อมโรดามีนบี ทั้งนี้จะเห็นได้ว่า $CoFe_2O_4$ มีค่าการดูดซับสีย้อมโรดามีนบีที่ดีกว่า CeO_2 แต่กลับมีค่าการสลายสีย้อมทางแสงที่ต่ำกว่า เมื่อผสมสารทั้งสองเป็นวัสดุผสมในทุกสัดส่วน (ร้อยละ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก) มีค่าการสลายสีย้อมโรดามีนบีสูงกว่า CeO_2

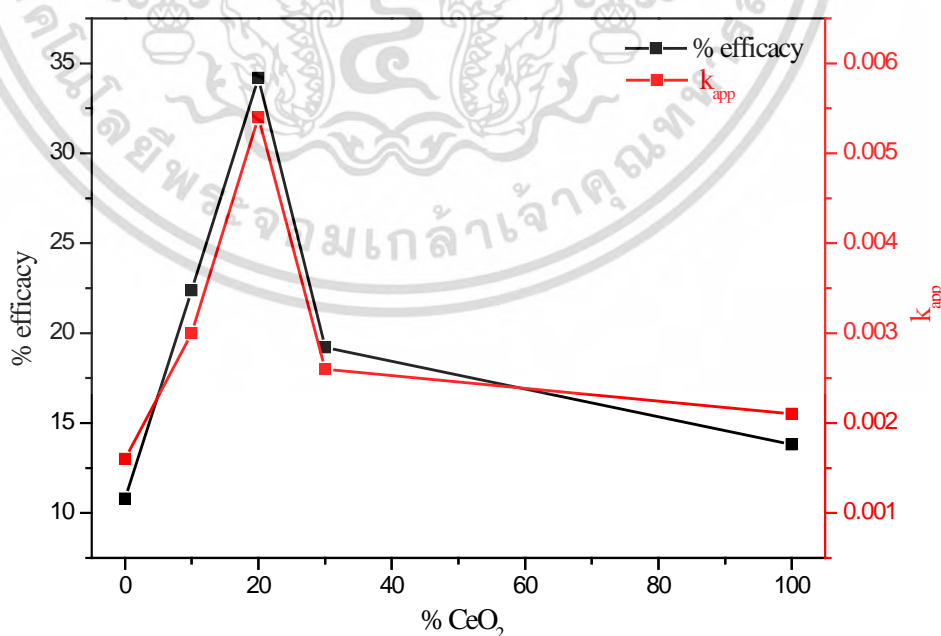
ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากสมบัติการกระจายตัวที่ดีของซีเรียมออกไซด์ในวัสดุผสม ซึ่งสอดคล้องกับผล SEM-EDX และนอกจากนี้อาจจะเป็นผลมาจากการดูดซับสีย้อมเนื่องด้วยหากมีการดูดซับได้ดี จะมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดี เพื่อศึกษาถึงปัจจัยนี้ จึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมโรดามีนบีและค่าการดูดซับ และค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมโรดามีนบีกับค่าการดูดซับดังแสดงในรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 a) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับกับประสิทธิภาพการสลายสีย้อม b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับกับค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

จากรูปที่ 4.33 แสดงให้เห็นว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมโรดามีนบีและมีค่าคงที่อัตราการสลายตัวทางแสงของสีย้อมโรดามีนบีที่เพิ่มขึ้นตามค่าความสามารถในการดูดซับ ทั้งนี้สำหรับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์มีค่าความสามารถในการดูดซับที่ดีแต่มีค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงที่ไม่ดี

เนื่องจากวัสดุผสมในทุกอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก มีทั้งประสิทธิภาพและคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสงที่ดีขึ้น เพื่อศึกษาหาปริมาณอัตราส่วนที่เหมาะสม จึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมและค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมโรดามีนบีกับสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.34



รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมโรดามีนบีและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกมัดเห็นาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.34 แสดงให้เห็นว่าทั้งประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมโรดามีนบีและค่าคงที่อัตราการสลายตัวของแสงของสีย้อมโรดามีนบีมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 20 ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่ซีเรียมออกไซด์มีคุณสมบัติทางแสงที่ดีกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ แต่เมื่อเพิ่มเป็นร้อยละ 30 จะมีค่าทั้งสองลดลง ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ในช่วงร้อยละ 20 ดีที่สุดทำให้มีคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสงได้ดีที่สุด แต่เมื่อเพิ่มมากขึ้นจะมีการรวมตัวกันของซีเรียมออกไซด์ที่มากขึ้น ดังที่ได้กล่าวในการหาขนาดอนุภาคโดยการใช้ SEM ทำให้มีคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสงที่ลดลง

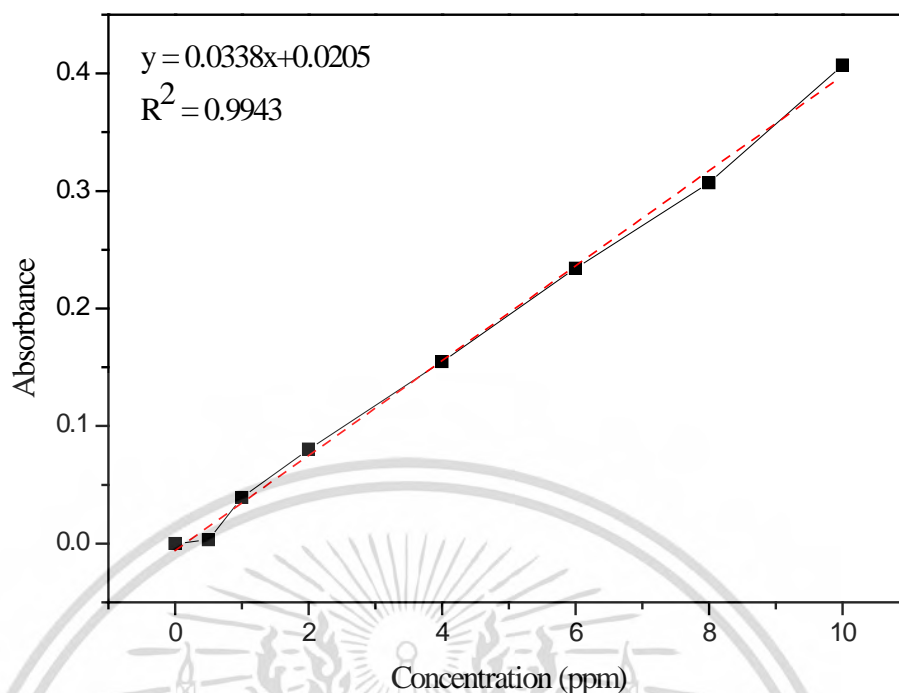
เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดีที่สุดคือ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ มีค่าคงที่การสลายสีย้อมโรดามีนบี (k_p) 0.0268 M⁻¹s⁻¹ กับงานวิจัยของ Bhanudas Naik และคณะ [59] ซึ่งใช้ตัวเร่ง Ag@CoFe₂O₄ มีค่าคงที่การสลายสีย้อมโรดามีนบี 14.2 M⁻¹s⁻¹ และงานวิจัยของ Song Bai และคณะ ซึ่งใช้ตัวเร่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์-แมงกานีสเฟอร์ไรต์ (RGO-MnFe₂O₄) มีค่าคงที่การสลายสีย้อมโรดามีนบี 0.0582 M⁻¹s⁻¹ พบว่าค่าคงที่การสลายสีย้อมของ 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ มีค่าน้อยกว่าเนื่องจากในงานวิจัยของ Bhanudas Naik มีการเติม NaBH₄ งานวิจัยของ Song Bai มีการเติม 30% H₂O₂ ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาซึ่งมีผลต่อการสลายสีย้อมที่มากขึ้น

4.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรด

การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ช่วง คือ การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายคองโกเรด การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมคองโกเรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมคองโกเรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

4.4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อมคองโกเรด

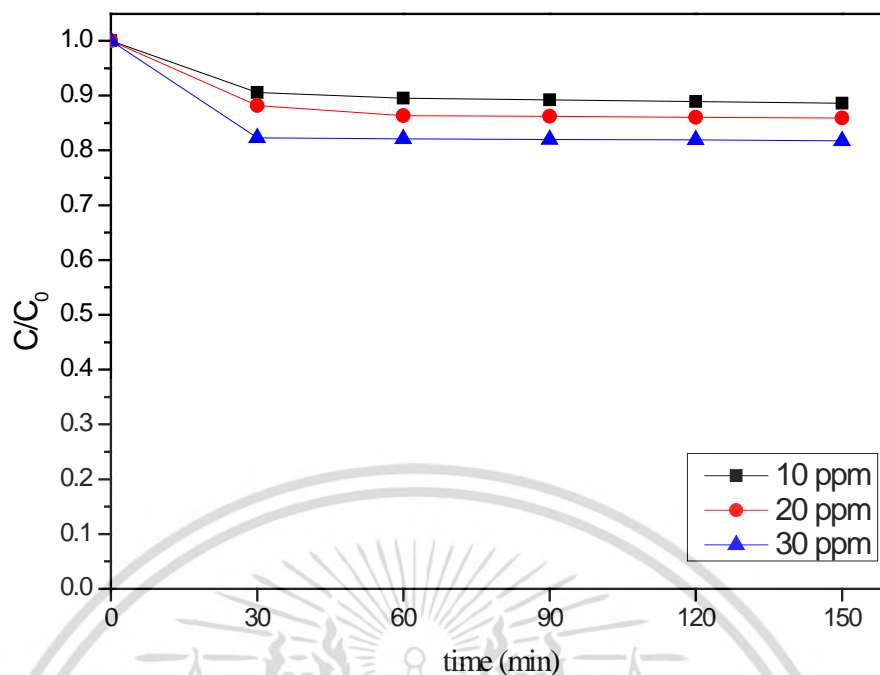
กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายคองโกเรดและความเข้มข้นของสารละลายคองโกเรด ดังแสดงในรูปที่ 4.35 ได้เตรียมขึ้นเพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารละลายคองโกเรดหลังการย่อยสลายสีย้อมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยเตรียมสารละลายคองโกเรดมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm ตามลำดับ และวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายคองโกเรดที่ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่ความยาวคลื่น 493 นาโนเมตร จากกราฟมาตรฐานคองโกเรดที่แสดงความเข้มข้นในช่วง 0.5–10 ppm กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายคองโกเรดเป็นสัดส่วนโดยตรงต่อความเข้มข้นของสารละลาย โดยความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงได้โดยสมการเส้นตรงได้เป็น $y = 0.0338x + 0.0205$ และค่า $R^2 = 0.9943$ ซึ่งแสดงถึงความแม่นยำของสมการเส้นตรงสำหรับใช้หาความเข้มข้นของสารละลาย โดยค่า R^2 มีค่าเข้าใกล้ 1



รูปที่ 4.35 กราฟมาตรฐานของสารละลายคองโกเรด

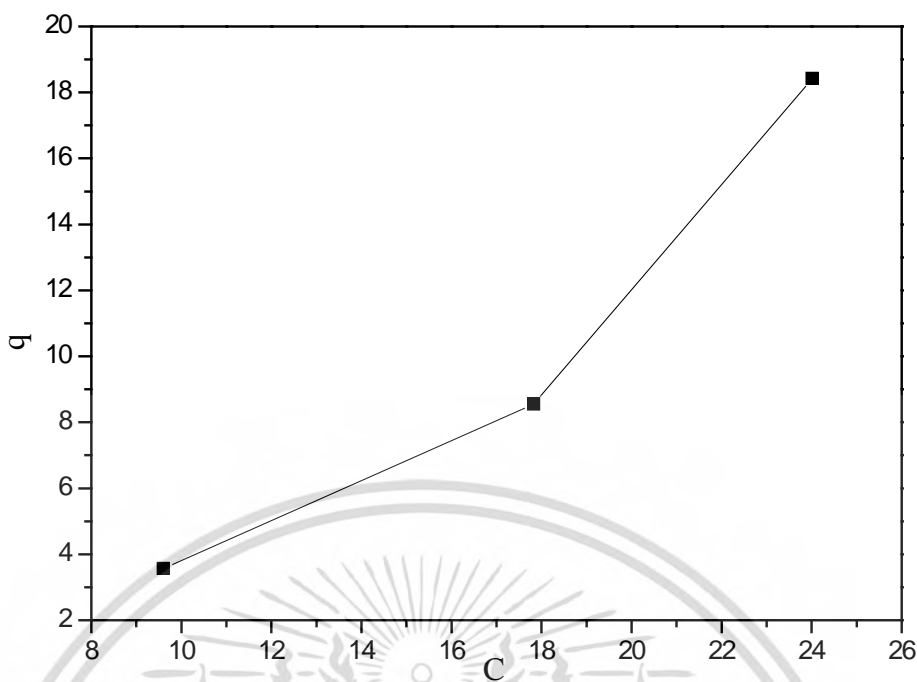
4.3.3.2 การศึกษาการดูดซับสีย้อมคองโกเรด

การศึกษาการดูดซับสีย้อมคองโกเรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เป็นการศึกษาสภาวะการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับสีย้อมเพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาทางแสงในขั้นตอนต่อไป โดยใช้โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นตัวแทนในการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ เนื่องจากเป็นสารประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ทำการสังเคราะห์ ซึ่งการทดสอบจะใช้สารละลายคองโกเรดความเข้มข้น 10 20 และ 30 ppm โดยทำการทดสอบการดูดซับได้โดยทำการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดในที่มีดเป็นเวลา 150 นาที ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.36



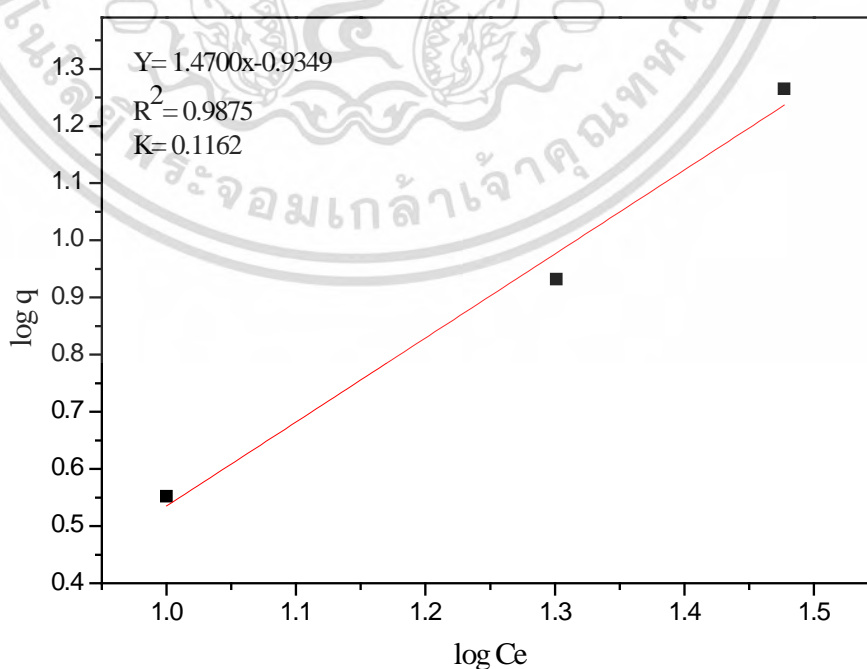
รูปที่ 4.36 การดูดซับของ CoFe_2O_4 ในสารละลายสีย้อมคองโกเรตความเข้มข้น 10 20 และ 30 ppm

จากรูปที่ 4.36 พบว่าการดูดซับสีย้อมโรดามีนบีของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เข้าสู่สมดุหลังจากเวลาผ่านไป 30 นาที โดยคองโกเรตที่ความเข้มข้น 10 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุร้อยละ 9.42 คองโกเรตที่ความเข้มข้น 20 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุร้อยละ 11.84 และคองโกเรตที่ความเข้มข้น 30 ppm มีค่าการดูดซับที่สมดุร้อยละ 17.68 ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมโรดามีนบีเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับที่สมดุจะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเพิ่มขึ้น ปริมาณของสีเพิ่มขึ้นด้วย ปริมาณของสีเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้สามารถดูดซับได้เพิ่มขึ้น โดยความสัมพันธ์ของค่าการดูดซับ (q) กับความเข้มข้นของสีย้อม (C_e) ดังแสดงในรูปที่ 4.37



รูปที่ 4.37 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับ (q) กับค่าความเข้มข้น (C_e)

จากรูปที่ 4.37 แสดงกราฟการดูดซับ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายคองโกเรดเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วย และจากลักษณะของกราฟที่ปรากฏสามารถบอกได้ว่าการดูดซับมีโอกาสเป็นรูปแบบไอโซเทอมของฟรุนดลิช (Freundlich adsorption isotherm) ซึ่งเป็นการดูดซับแบบผันกลับได้ และไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นที่ผิวของวัสดุเพียงชั้นเดียว [52] หลังจากนั้นนำมาหาค่าคงที่การดูดซับ (K) จากการพลอตกราฟระหว่างลอการิทึมค่าการดูดซับ ($\log q$) กับค่าลอการิทึมความเข้มข้น ($\log C_e$) ดังแสดงในรูปที่ 4.38 ได้ค่าคงที่การดูดซับเท่ากับ 0.1162

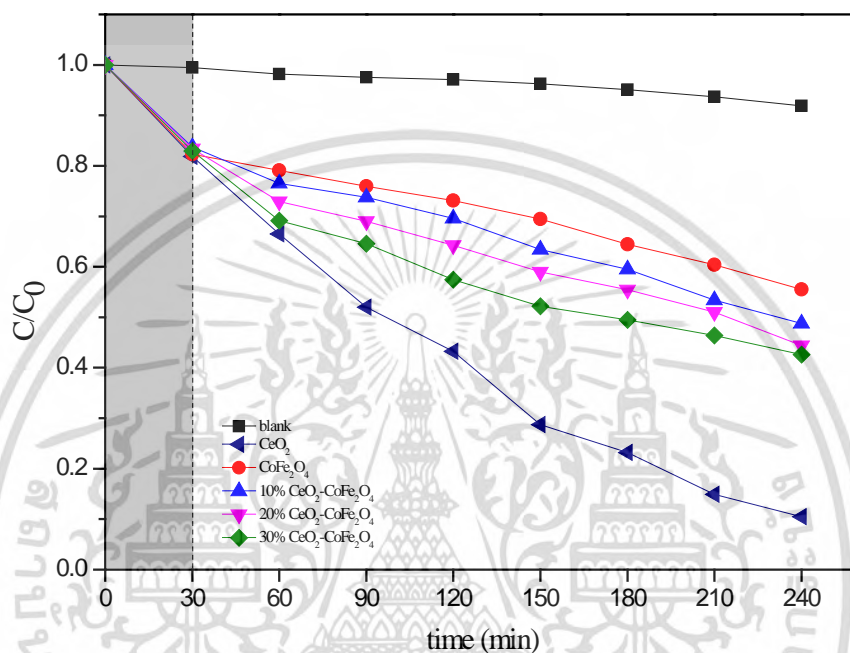


รูปที่ 4.38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตเผยแพร่ไปเชิงประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

ในการศึกษาการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรด ทำการทดลองโดยใช้สารละลายคองโกเรดเข้มข้น 30 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตรต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 14 มิลลิกรัม โดยตัวเร่งที่ใช้คือ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่อัตราส่วนซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 267 นาโนเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยในช่วง 30 นาทีแรก ทำการดูดซับสีย้อมคองโกเรดในที่มืดเพื่อให้เข้าสู่สมดุลดังที่ได้ศึกษาในหัวข้อ 4.4.3.2 หลังจากนั้นจึงเริ่มฉายแสง ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.39



รูปที่ 4.39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายคองโกเรดกับระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

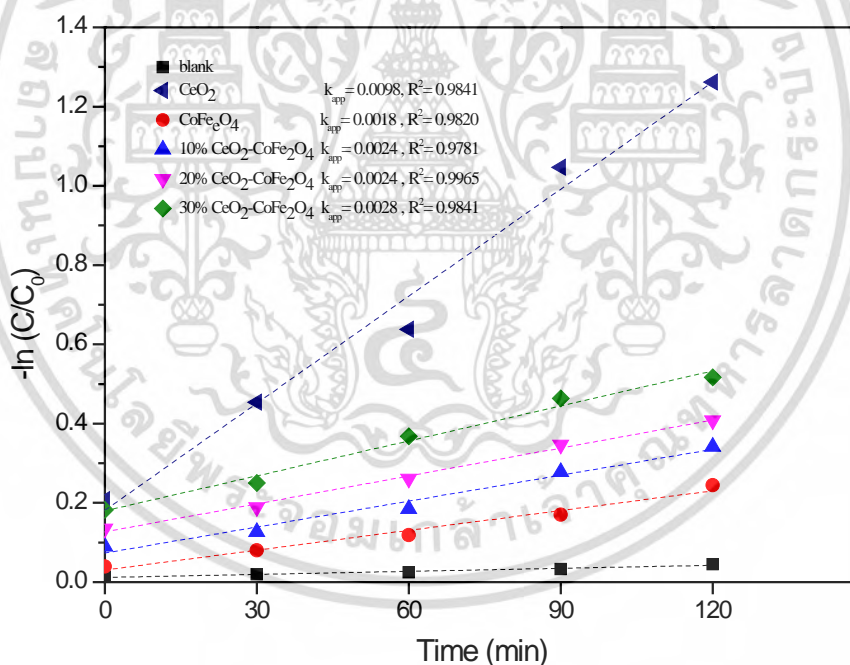
จากรูปที่ 4.39 พบว่าสารละลายสีย้อมคองโกเรดที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง มีการสลายตัวน้อยมาก เมื่อพิจารณาในช่วงการดูดซับสีย้อม 30 นาทีแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกตัวสามารถดูดซับสารละลายสีย้อมคองโกเรดได้ไม่เท่ากัน โดยแสดงในตารางที่ 4.7 เรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ CeO₂, CoFe₂O₄, 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ และ 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ ตามลำดับ โดยหนึ่งในปัจจัยที่ทำให้ค่าการดูดซับสีย้อมคองโกเรดของซีเรียมออกไซด์มากกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์เนื่องจากซีเรียมออกไซด์มีพื้นที่ผิวที่มีความเป็นบวกและมีพื้นที่สูงที่สุด ทำให้มีค่าการดูดซับสีย้อมคองโกเรดที่มีคุณสมบัติเป็นลบได้มากที่สุด

เมื่อฉายแสงเริ่มการสลายสีย้อมคองโกเรด ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกตัวสามารถสลายสีย้อมคองโกเรดได้ โดยค่าประสิทธิภาพรวมในการสลายสีย้อม (การดูดซับสีย้อมและการเกิดปฏิกิริยาทางแสง) แสดงในตารางที่ 4.7 โดยสามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพรวมในการสลายสีย้อมจากมากไปน้อย คือ CeO₂, 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ และ CoFe₂O₄ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.7 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ร้อยละการดูดซับ (30 นาที)	ค่าการดูดซับ (30 นาที)	ประสิทธิภาพรวม (150 นาที)	ร้อยละปฏิกิริยาทางแสง (150 นาที)	ค่าคงที่อัตรา (150 นาที)	R ²
CeO ₂	18.16	18.9032	71.27	53.11	0.0098	0.9841
CoFe ₂ O ₄	17.69	18.4104	30.57	12.88	0.0018	0.9820
10% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	16.25	16.9132	36.56	20.31	0.0024	0.9781
20% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	16.58	17.2586	41.01	24.43	0.0024	0.9965
30% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	17.05	17.7446	47.84	30.79	0.0028	0.9849

เนื่องด้วยประสิทธิภาพการสลายสีย้อมคองโกเรดเป็นผลรวมมาจากการดูดซับและปฏิกิริยาทางแสง การหาประสิทธิภาพที่เกิดจากปฏิกิริยาทางแสงที่แท้จริง สามารถหาได้โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $-\ln(C/C_0)$ กับเวลา โดยให้เวลาที่ 30 นาที จะเป็นวินาทีที่ 0 (normalized kinetic) ที่ทำการเริ่มให้แสงอัลตราไวโอเล็ต เพื่อหาค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมทางแสง (rate constant, k_{app}) ดังแสดงในรูปที่ 4.40 ซึ่งค่าคงที่อัตราสามารถหาได้จากความชัน (slope) ของกราฟ และร้อยละการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตแสดงในตารางที่ 4.7



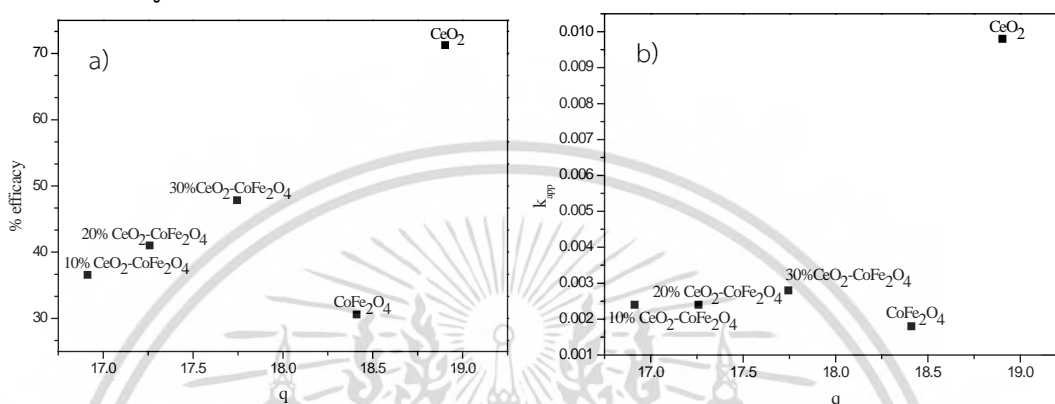
รูปที่ 4.40 ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรดภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที)

จากรูปที่ 4.40 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์แบบเส้นตรงของ $-\ln(C/C_0)$ และเวลา โดยค่าความชันแสดงถึงค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อม (k_{app}) โดยความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงเพื่อสลายสีย้อมคองโกเรดเรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ CeO₂, 30 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄, 10 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ และ CoFe₂O₄ ตามลำดับ โดยอันดับนี้เหมือนกับอันดับของประสิทธิภาพรวมของการสลายสีย้อมคองโกเรด ทั้งนี้จะเห็นได้ว่า CeO₂ มีค่าการดูดซับสีย้อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คองโกเรตและค่าการสลายสีย้อมทางแสงที่ดีที่สุด เมื่อผสมสารทั้งสองเป็นวัสดุผสมค่าการดูดซับสีย้อมคองโกเรตและค่าการสลายสีย้อมทางแสง เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น

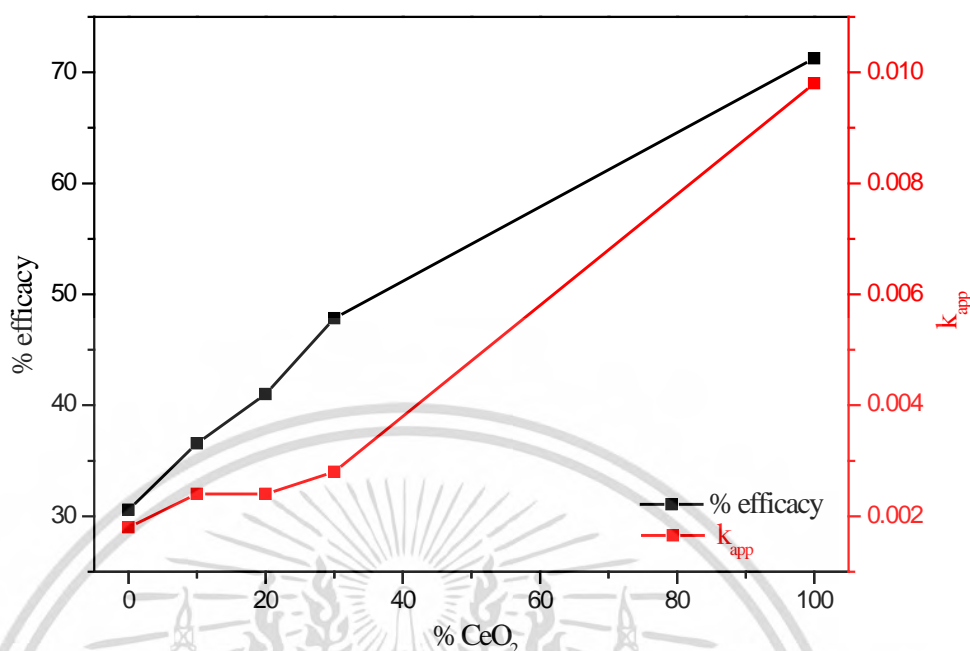
ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากสมบัติการกระจายตัวที่ดีของซีเรียมออกไซด์ในวัสดุผสม และนอกจากนี้อาจจะเป็นผลมาจากการดูดซับสีย้อมเนื่องด้วยหากมีการดูดซับได้ดี จะมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดี เพื่อศึกษาถึงปัจจัยนี้ จึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมคองโกเรตและค่าการดูดซับ และค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมคองโกเรตกับค่าการดูดซับดังแสดงในรูปที่ 4.41



รูปที่ 4.41 a) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมกับค่าการดูดซับ b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าการดูดซับ

จากรูปที่ 4.41 แสดงให้เห็นว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมคองโกเรตและมีค่าคงที่อัตราการสลายตัวทางแสงของสีย้อมคองโกเรตที่เพิ่มขึ้นตามค่าความสามารถในการดูดซับ ทั้งนี้สำหรับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์มีความสามารถในการดูดซับที่ดีแต่มีค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงที่ไม่ดี

เนื่องจากวัสดุผสมในทุกอัตราส่วนร้อยละ มีทั้งประสิทธิภาพและคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสงที่ดีขึ้น เพื่อศึกษาหาปริมาณอัตราส่วนที่เหมาะสม จึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมและค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมคองโกเรตกับสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.42



รูปที่ 4.42 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลินบลูและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตกับค่าร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์

จากรูปที่ 4.42 แสดงให้เห็นว่าทั้งประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมคองโกเรตและค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมคองโกเรตเพิ่มขึ้นเมื่อค่าร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งผลที่ได้แตกต่างจากการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลู และสีย้อมโรดามีนบี เนื่องจากประจุของสีที่แตกต่างกัน โดยที่สีย้อมคองโกเรตเป็นสีย้อมที่มีไอออนลบเป็นตัวให้สี จึงจับกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์ที่มีความเป็นบวกสูงได้ดีกว่าสีย้อมเมทิลินบลู และสีย้อมโรดามีนบีที่เป็นสีย้อมที่มีไอออนบวกเป็นตัวให้สี

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดีที่สุดคือ CeO₂ มีค่าคงที่การสลายสีย้อมคองโกเรต (k_p) $0.0350 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ กับงานวิจัยของ Bhanudas Naik และคณะ [59] ซึ่งใช้ตัวเร่ง Ag@CoFe₂O₄ มีค่าคงที่การสลายสีย้อมคองโกเรต $6.4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ พบว่าค่าคงที่การสลายสีย้อมของ CeO₂ มีค่าน้อยกว่าเนื่องจากในงานวิจัยของ Bhanudas Naik มีการเติม NaBH₄ ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาซึ่งมีผลต่อการสลายสีย้อมที่มากขึ้น

จากการสลายสีย้อมทั้ง 3 ชนิด คือ เมทิลินบลู โรดามีนบี และคองโกเรต สรุปได้ว่าเมื่อทำการสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต ตัวเร่ง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ ให้ค่าคงที่อัตราสูงที่สุดสำหรับการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลู และสีย้อมโรดามีนบี โดยมีค่าคงที่อัตราในการสลายสีย้อมเมทิลินบลูมากกว่าสีย้อมโรดามีนบี และตัวเร่ง CeO₂ ให้ค่าคงที่อัตราสูงที่สุดสำหรับการย่อยสลายสีย้อมคองโกเรต ซึ่งค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมทางแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกตัวในการสลายสีย้อมเมทิลินบลู โรดามีนบี และคองโกเรต สรุปดังตารางที่ 4.8

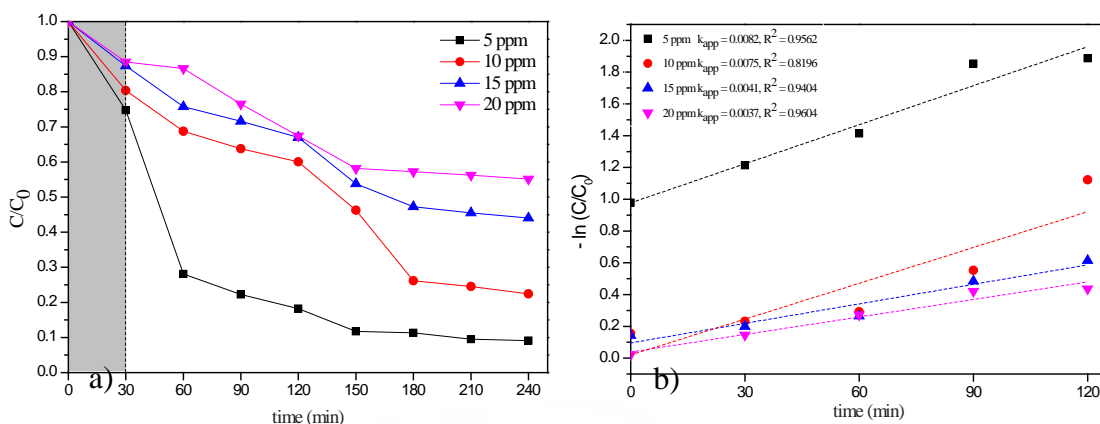
ตารางที่ 4.8 ค่าคงที่อัตราการสลายสีของสีย้อมทางแสงในการสลายสีของ 3 ชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีของสีย้อมทางแสง		
	เมทิลีนบลู	โรดามีนบี	คองโกเรด
CeO ₂	0.0039	0.0021	0.0098
CoFe ₂ O ₄	0.0018	0.0016	0.0018
10% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	0.0071	0.0030	0.0024
20% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	0.0075	0.0054	0.0024
30% CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	0.0065	0.0026	0.0028

จากการทำการศึกษการย่อยสลายสีของสีย้อมทั้งสามชนิดคือ เมทิลีนบลู โรดามีนบี และคองโกเรด สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20% CeO₂-CoFe₂O₄ สามารถย่อยสลายสีของสีย้อมที่มีไอออนบวกเป็นตัวให้สีได้ดีที่สุด คือสีย้อมเมทิลีนบลู และสีย้อมโรดามีนบี ซีเรียมออกไซด์สามารถย่อยสลายสีของสีย้อมที่มีไอออนลบเป็นตัวให้สีได้ดี จากนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ ซึ่งเป็นตัวเร่งที่สามารถย่อยสลายสีของสีย้อมที่มีไอออนบวกเป็นตัวให้สีได้ดีที่สุดมาศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างกัน ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่ง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ ที่มีผลต่อการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู และศึกษาผลของการย่อยสลายสีของเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ ซ้ำ

4.4.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีของ

การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู ต่าง ๆ โดยได้ทำการศึกษาโดยใช้สารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5, 10, 15 และ 20 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ 14 มิลลิกรัม ทำการปั่นควมอย่างต่อเนื่องภายใต้การให้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยในช่วง 30 นาทีแรก ทำการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูในที่มีตเพื่อใหเข้าสู่สมดุล หลังจากนั้นจึงเริ่มฉายแสง ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.39 (a) การหาประสิทธิภาพที่เกิดจากปฏิกิริยาทางแสงที่แท้จริง สามารถหาได้โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $-\ln(C/C_0)$ กับเวลา โดยให้เวลาที่ 30 นาที จะเป็นวินาทีที่ 0 (normalized kinetic) ที่ทำการเริ่มให้แสงอัลตราไวโอเล็ต เพื่อหาค่าคงที่อัตราการสลายสีของทางแสง (rate constant, k_{app}) ดังแสดงในรูปที่ 4.43 ซึ่งค่าคงที่อัตราสามารถหาได้จากความชัน (slope) ของกราฟ โดยสรุปรวมในตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.43 a) การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$ b) ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ไม่รวมการดูดซับ 30 นาที)

ตารางที่ 4.9 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นแตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$

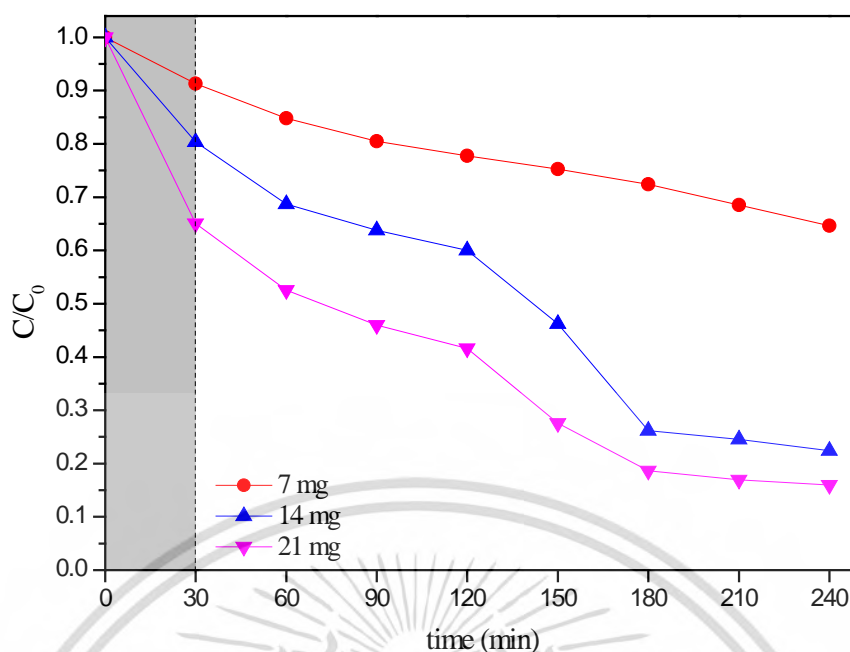
ความเข้มข้นสารละลาย เมทิลีนบลู	ประสิทธิภาพรวม	ค่าคงที่อัตรา	R^2
5 ppm	88.27	0.0082	0.9562
10 ppm	53.76	0.0075	0.8196
15 ppm	46.18	0.0041	0.9404
20 ppm	41.85	0.0037	0.9604

จากรูปที่ 4.9 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมทางแสงของเมทิลีนบลูลดลง โดยจากตารางที่ 4.9 ที่ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู 5 ppm สามารถถูกตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$ ย่อยสลายได้มากที่สุด และที่ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเป็น 10 15 และ 20 ppm สามารถถูกตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$ ย่อยสลายได้ลดลงตามลำดับ เนื่องจากสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะมีการบดบังกันของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู และบดบังแสงอัลตราไวโอเล็ตที่จะส่องไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ลดลง

4.4.5 การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อทำการเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$ โดยได้ทำการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $CeO_2-CoFe_2O_4$ ที่ 7 14 และ 21 มิลลิกรัม สารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวอย่างต่อเนื่องภายใต้การให้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยในช่วง 30 นาทีแรก ทำการดูดซับสีย้อมในที่มืดเพื่อให้เข้าสู่สมดุล หลังจากนั้นจึงเริ่มฉายแสง ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.44 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ ในปริมาณแตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.44 ผลการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ สามารถย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากขึ้นเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ เพิ่มขึ้น เมื่อคำนวณหาค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมทางแสงดังแสดงในตารางที่ 4.10

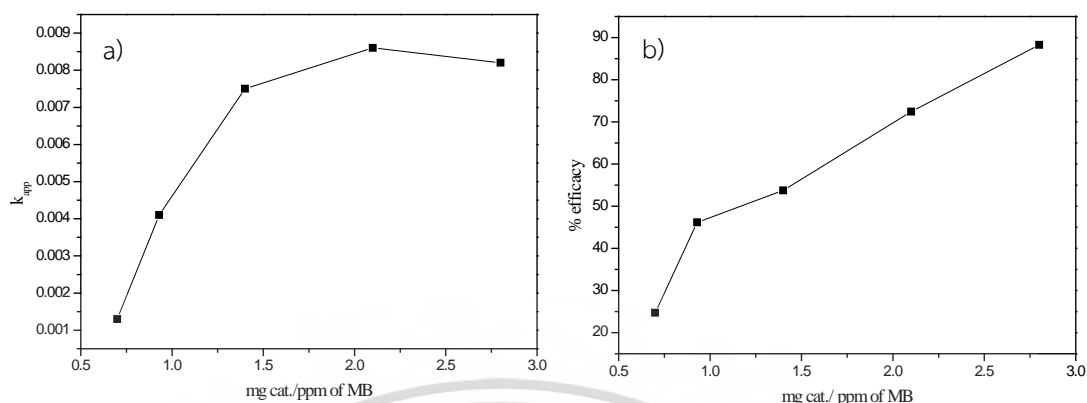
ตารางที่ 4.10 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ แตกต่างกัน ที่เวลา 150 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt % CeO ₂ -CoFe ₂ O ₄	ประสิทธิภาพรวม	ค่าคงที่อัตรา	R ²
7 mg	17.55	0.0013	0.9919
14 mg	42.46	0.0075	0.8196
21 mg	57.06	0.0086	0.9236

จากตารางที่ 4.10 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% CeO₂-CoFe₂O₄ ที่ปริมาณ 21 มิลลิกรัม สามารถย่อยสลายได้มากที่สุด และที่ปริมาณ 14 และ 7 มิลลิกรัม สามารถย่อยสลายได้ลดลงตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นผลโดยตรงจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มขึ้น

ทั้งนี้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มขึ้นอาจจะเป็นผลมาจากอัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู และนอกจากนี้อาจจะเป็นผลมาจากการดูดซับสีย้อมเนื่องด้วยหากมีการดูดซับได้ดี จะมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดี เพื่อศึกษาถึงปัจจัยนี้ จึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูกับอัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู และเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสัมพันธ์ระหว่างและประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลินบลูและอัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลินบลู ดังแสดงในรูปที่ 4.45

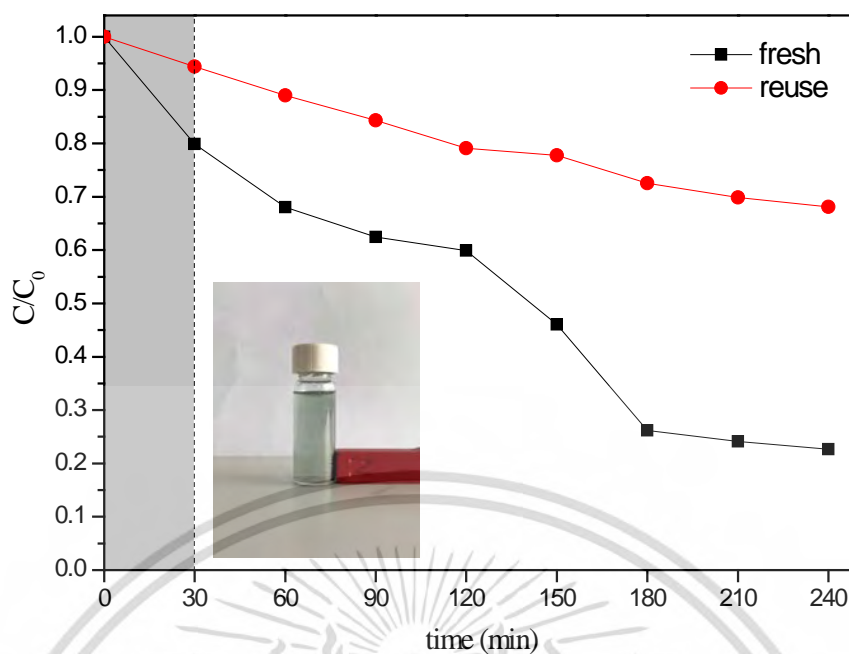


รูปที่ 4.45 a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการสลายสีย้อมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต กับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลินบลู b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลินบลู

จากรูปที่ 4.45 กราฟความสัมพันธ์ทั้งสองสามารถสรุปได้ว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลินบลูเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพรวมของการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูจะเพิ่มขึ้น และอัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตเพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูทางแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตมีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลินบลูมีค่า 2.25 และคงที่เมื่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลินบลูมีค่าเกิน 2.25 แต่ประสิทธิภาพรวมการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลินบลูเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการดูดซับสีย้อมไม่ใช่สมบัติการสลายสีย้อมทางแสง

4.4.6 การศึกษาผลของการย่อยสลายสีย้อมเมื่อใช้ตัวปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ซ้ำ

การศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ซ้ำ โดยได้ทำการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 7 มิลลิกรัม สารละลายเมทิลินบลูความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องภายใต้การให้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยในช่วง 30 นาทีแรกทำการดูดซับสีย้อมในที่มืดเพื่อให้เข้าสู่สมดุลหลังจากนั้นจึงเริ่มฉายแสง ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.46 และนำมาหาค่าอัตราการสลายสีย้อมซึ่งแสดงในตารางที่ 4.11

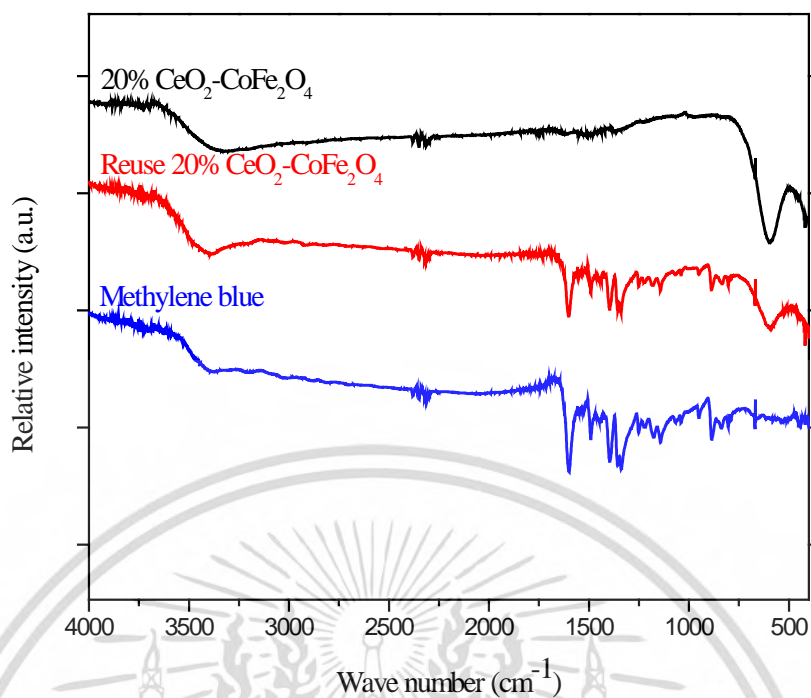


รูปที่ 4.46 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ซ้ำ

ตารางที่ 4.11 อัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ซ้ำ

Sample name	k_{app}	R^2
fresh	0.0074	0.8147
reuse	0.0016	0.9784

พบว่าอัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตลดลงมากถึงร้อยละ 78.38 และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ หลังจากการใช้งานในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูแล้ว 1 ครั้ง ไปทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR แสดงในรูปที่ 4.47 ปรากฏว่าพบพีคของเมทิลีนบลู ซึ่งคาดว่าเกิดจากการดูดซับของเมทิลีนบลูที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ เป็นสาเหตุให้การสลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง



รูปที่ 4.47 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ที่ใช้ซ้ำ และสีย้อมเมทิลีนบลู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้สารละลายตัวกลางในการสังเคราะห์เป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 10 15 และ 20 โมลาร์ พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดเมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และเมื่อนำมาคำนวณหาขนาดผลึกอยู่ช่วง 12-13 นาโนเมตรเมื่อนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายทรงกลม มีการเกาะกลุ่มกันเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 18 – 96 นาโนเมตร วิเคราะห์สมบัติแม่เหล็ก มีค่าแม่เหล็กอิ่มตัวอยู่ในช่วง 39 – 45 emu/g หลังจากนั้นนำโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์ มาเติมซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักดังนี้ 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$

การย่อยสลายสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยทำการศึกษาศักยภาพของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซีเรียมออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่มีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมที่แตกต่างกัน คือ 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ และ 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ในสีย้อม 3 ชนิด คือ เมทิลีนบลู โรดามินบี และคองโกเรด ทั้งนี้ได้ทำการศึกษากการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงก่อนการให้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและสีย้อมโรดามินบี ซึ่งเป็นสีที่มีประจุบวก มีอันดับประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมและค่าคงที่อัตราในการสลายสีย้อมเป็น 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, CeO_2 และ CoFe_2O_4 ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลจากการกระจายตัวของ CeO_2 ในวัสดุผสม และยังอาจมีผลมาจากการดูดซับสีย้อมได้ดี จะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้ดี ในขณะที่สีย้อมคองโกเรดอันดับเป็น CeO_2 , 30 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ และ CoFe_2O_4 ตามลำดับซึ่งเป็นผลจากการกระจายตัวของ CeO_2 ในวัสดุผสม และยังอาจมีผลมาจากการดูดซับสีย้อมได้ดีของซีเรียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวที่มีความเป็นบวกและมีพื้นที่ผิวสูงที่สุด จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของสีย้อมและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีต่อประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20 wt% $\text{CeO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมลดลงเป็นผลจากการบดบังแสงจากสีย้อม และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่ง ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมจะเพิ่มขึ้น โดยประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมทางแสงจะเข้าสู่สมดุลที่อัตราส่วน mg cat./ppm MB เท่ากับ 2.25 นอกจากนี้ยังได้ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อนำมาใช้งานซ้ำ พบว่าประสิทธิภาพการใช้งานลดลงมากถึงร้อยละ 78.38 เนื่องจากมีโมเลกุลของเมทิลีนบลูถูกดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 กระบวนการเตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีขั้นตอนหลายขั้นตอนและใช้เวลานาน ควรวางแผนการเตรียมให้รอบคอบ

5.2.2 ศึกษาปรับปรุงวิธีการเตรียมซีเรียมออกไซด์ลงไปในวัฏภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์เพื่อให้มีการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์อย่างสม่ำเสมอในวัฏภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์

5.2.3 ศึกษาการย่อยสลายสีย้อมชนิดอื่น ๆ เพิ่มขึ้น เพื่อให้มีความหลากหลายของสีย้อมที่ใช้

5.2.4 ควรลดระยะเวลาการโซโนเคมีในขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์โคบอลต์เฟอร์ไรต์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Retrieved September 11, 2017 from <http://www.tpa.or.th.writer/read> this book topic.
- [2] Retrieved August 30, 2015 from <http://eb.eng.nu.ac.th/eng2012/ceri>
- [3] Mohammad Mansoob Khant, Saji Ali Ansarit, Debabrata Pradhan, Do Hung Hant, Jintae Leet, and Moo Hwan Cho. 2014. "Defect-Induced Band Gap Narrowed CeO₂ Nanostructures for Visible Light Activities" Industrial & Engineering Chemistry Research (53) : 9754-9763
- [4] Jeremy K. Burdett, Geoffrey D. Price, Sarah L. Price. 1982. "Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels" Journal of the American chemical society (104) : 92-95
- [5] Retrieved August 30, 2015 from http://www.hielscher.com/th/sonohem_01.html
- [6] M. Qamar, M. Muneer. 2009. "A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin." Desalination. 249: 535-540.
- [7] Retrieved November 14, 2016 from <http://chem.libretexts.org/@api/deki/file>
- [8] Retrieved November 14, 2016 from <http://www.betterscienceinstrumentcoltd>
- [9] Retrieved August 30, 2015 from <http://th.wikipedia.org/wiki/การเร่งปฏิกิริยา>
- [10] Retrieved November 14, 2016 from <http://en.wikipedia.org/wiki/photocatalytic>
- [11] Retrieved August 30, 2015 from <http://eb.eng.nu.ac.th/eng2012/ceri/nandatabase>
- [12] Sameer Deshpande, Swanand Patil, Satyanarayana VNT Kuchibhatla, and Sudipta Seal. 2005. "Size dependency variation in lattice parameter and valency state in nanocrystalline cerium oxide" Applied physics letters (87) 133113
- [13] Retrieved August 30, 2015 from <http://thai.alibaba.com/product-free/cerium-oxide115658307.html>
- [14] Roger A. De Souza, Amr Ramadan and Stefanie Horner 2012. "Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO₂ electrolytes through strain : a computer simulation study" Energy environment science (5) 5445-5453
- [15] จตุรงค์ สวัสดิ์, พิชรพร วุฒิยานันท์, ศรัญญา สานคำใจ. 2558. "การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง" โครงการพิเศษ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [16] Xiaogang Zhang, Sha Huang, Dongmei Yang, Haoying Zhai, Yaohui You, Xiaojing Fu, Jinhai Yuan, Xiankun Zhou, Jing Wen, Yong Liu. 2017 “Synthesis of X-architecture CeO₂ for the photodegradation of methylene blue under UV-light irradiation” Journal of Alloys and Compounds (705) : 131-137
- [17] H.R. Pouretedal. 2010. “Synthesis CO₂ Nanoparticle Catalysis of Methylene Blue Photodegradation: Kinetics and Mechanism” Chinese Journal of Catalyst (31) 1328-1334
- [18] Sukon Phanichphant, Auppatham Nakaruk, Duangdao Chaneei. 2016. “Photocatalytic activity of the binary composite CeO₂/SiO₂ for degradation of dye” Applied Surface Science (387) : 214—220
- [19] Sumeet Kumar, Ashok Kumar. 2017. “Enhanced photocatalytic activity of rGO-CeO₂ nanocomposites driven by sunlight” Materials Science and Engineering (223) :98-108
- [20] Retrieved August 30, 2015 from <http://www.shutterstock.com/s/cation/serch.html>
- [21] M.M. El-Okr, M.A. Salem, M.S. Salim, R.M. El-Okr, M. Ashoush, H.M. Talaat. 2011. “Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization” Journal of Magnetism and Magnetic Materials (323) : 920-926
- [22] Jilla Saffari, Davood Ghanbari, Noshi Mir, Khatereh Khandan-Barani. 2014. “Sonochemical synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles and their application in magnetic polystyrene nanocomposite” Journal of Industrial and Engineering Chemistry (20) : 4119-4123
- [23] Defeng Zhang, Xipeng Pu, Yanyan Gao, Changhua Su, Hong Li, Huaiyong Li, Wenxian Hang. 2013. “One-step combustion synthesis of CoFe₂O₄-graphene hybrid materials for photodegradation of methylene blue” Materials Letter (113) : 179-181
- [24] Lu Gan, Songmin Shang, Chun Wah Marcus Yuen, Shou-xiang Jiang, Enling Hu. 2015. “Hydrothermal synthesis of magnetic CoFe₂O₄/graphene nanocomposites with improved photocatalytic activity” Applied Surface Science (351) : 140-147
- [25] Jin Ho Bang, Kenneth S. Suslick. 2010. “Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials” Advanced Materials (22) : 1039-1059
- [26] Kenneth S. Suslick. 1989. “The Chemical Effects of Ultrasound” Scientific American (62) 1039-1059

- [27] Sariah Sana, Katamala Rajanna, Kanchalar Rajender. 2012. "Ultrasonically Assisted Regioselective Nitration of Aromatic Compounds in Presence of Certain Group V and VI Metal Salts." Green and Sustainable Chemistry. (2) 1-15.
- [28] Retrieved August 30, 2015 http://www2.kfupm.edu.sa/cent/research_facilities.aspx
- [29] Retrieved November 10, 2017 <http://www.vcharkarn.com/vcafe/43097>
- [30] Retrieved November 10, 2017 <http://haamor.com/th/เมทิลีนบลู>
- [31] Retrieved November 10, 2017 http://common.wikimedia.org/wiki/Fil:Methylene_blue.svg
- [32] Retrieved November 10, 2017 https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_B
- [33] Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Engel: "Azo Dyes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim
- [34] Retrieved November 10, 2017. https://en.wikipedia.org/wiki/Congo_red
- [35] Salwa M. Al-Rashed, Amani A Al-Gaid. 2012. "Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin" Journal of Saudi Chemical Society (16) : 209-215
- [36] Lejin Xu, Jianlong Wang. 2012. "Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol" Environmental Science & Technology (46) : 10145-10153
- [37] Retrieved August 30, 2015 <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์-xrd.html>
- [38] Retrieved August 30, 2015 from <http://www.r-expo.jp/mar2011/exhiSerch/BJ>
- [39] Retrieved September 7, 2015 from <http://www.0.tint.or.th>
- [40] Retrieved September 7, 2015 from <http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStart>
- [41] Retrieved September 7, 2015 from <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/-chemical-instrument-mnu/item/139-ftir-raman-spectrometer.html>
- [42] Retrieved September 7, 2015 from <http://andersonmaterials.com/ftir.html>
- [43] Retrieved September 7, 2015 from <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/-micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html>
- [44] Retrieved September 7, 2015 from <https://th.wikipedia.org/wiki/กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน>

- [45] Retrieved September 7, 2015 from http://www.hitachi-hightech.com/eu/product_List
- [46] Retrieved September 7, 2015 <http://www.lot-qd.de/no/en/home/vsm/>
- [47] Retrieved September 10, 2015 from http://www.rexpo.jp/mar2011/exhiSearch/-BJ/en/search_detail.php?id=328
- [48] Retrieved September 10, 2015 from http://www.rexpo.jp/mar2011/exhiSearch/-BJ/en/search_detail.php?id=328
- [49] Retrieved September 10, 2015 from <https://staff.aist.go.jp>
- [50] Retrieved September 10, 2015 from https://en.wikipedia.org/wiki/uv_spectroscopy
- [51] Y. Cedeno- Mattei, O.Perales-Perez, O.N.C. Uwakweh. 2012. "Synthesis of high-coercivity non-stoichiometric cobalt ferrite nanocrystals: Structure and magnetic characterization" *Materials Chemistry and Physics* (132) : 999-1006
- [52] Yuqiu Qu, Haibin Yang, Nan Yang, Yuzun Fan, Hongyang Zhu, Guangtian Zou. 2006. "The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles" *Materials Letters* 60 : 3548-3552
- [53] Minori Taguchi, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, Takayuki Nakane, Koichi Sato, Takashi Naka 2011 "Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water dispersible CeO_2 nanoparticles" *CrystEngComm* 13 : 2841-2848
- [54] R. Saravanan, S. Joicy, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen. 2013 "Visible light induced degradation of methylene blue using $\text{CeO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ and CeO_2/CuO catalysts" 33 : 4725-4731
- [55] Eslam Aboushan, Saeed Farhadi, Abedien Zabardasti 2017 " $\text{AgPO}_4/\text{CoF}_2\text{O}_4$ magnetic nanocomposite: synthesis, characterization and applications in catalytic reduction of nitrophenols and sunlight assisted photocatalytic degradation of organic dye pollutants" *Royal Society of Chemistry* 7 : 18293 - 18304
- [56] G. Mamba, A.K. Mishra. 2016 "Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation" *Applied Catalysis B: Environmental* 198 : 347-377
- [57] Retrieved October 5, 2017 from <http://www.faculty.washington.edu>
- [58] Song Bai, Xiaoping Shen, Xin Zhong, Yang Liu, Guoxig Zhu, Xiang Xu, Kangmin Chen. 2012 "One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal" *Carbon* 50 : 2337 – 2346

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[59] Bhanudas Naik, Subhenjit Hazra, Dayananda Desagni, Barun Kumar Ghosh, Manoj Kumar Patra, Sampat Raj Vadera, Narendra Nath Ghosh. 2012 “Preparation of magnetically separable CoFe_2O_4 supported Ag nanocatalysts and catalysis reaction towards decolorization of variety of dyes” Royal Society of Chemistry 00 : 1-5



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

1. การสังเคราะห์ CeO_2

1.1 สารเคมีที่เกี่ยวข้อง

1.1.1 แอมโมเนียม(IV) ซีเรียมไนเตรต $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ น้ำหนักโมเลกุล 548.2 กรัมต่อโมล

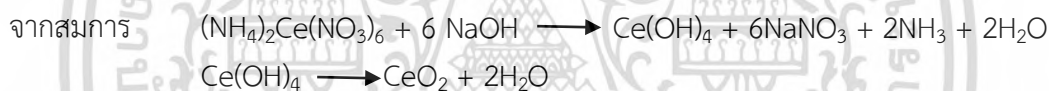
1.1.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) น้ำหนักโมเลกุล 40 กรัมต่อโมล

1.1.3 ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) น้ำหนักโมเลกุล 172.11 กรัมต่อโมล

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

โดยที่ mol คือ จำนวนโมลของสาร โมล (mol)
 g คือ น้ำหนักของสาร กรัม (g)
 MW คือ มวลโมเลกุลของสาร กรัมต่อโมล (g/mol)

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม CeO_2 2 กรัม จากสารตั้งต้นแอมโมเนียม-ซีเรียม(IV) ไนเตรต $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ มีดังต่อไปนี้



สารตั้งต้น $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 1 โมลทำปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ CeO_2 1 โมล

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

ดังนั้นต้องชั่งสาร $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 = 6.3710$ กรัม

2. การสังเคราะห์วัสดุผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การคำนวณน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก มีดังต่อไปนี้

2.1 การเตรียม 10% CeO₂-CoFe₂O₄

อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเตรียมคือ CoFe₂O₄ : CeO₂ เท่ากับ 90 : 10

ถ้าใช้ CoFe₂O₄ 2 กรัมจะต้องใช้ CeO₂ คือ $\frac{2 \times 10}{90} = 0.2222$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้ คือ CoFe₂O₄ 2 กรัม และผสมด้วย CeO₂ 0.2222 กรัม

2.2 การเตรียม 20% CeO₂-CoFe₂O₄

อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเตรียมคือ CoFe₂O₄ : CeO₂ เท่ากับ 80 : 20

ถ้าใช้ CoFe₂O₄ 2 กรัมจะต้องใช้ CeO₂ คือ $\frac{2 \times 20}{80} = 0.500$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้ คือ CoFe₂O₄ 2 กรัม และผสมด้วย CeO₂ 0.500 กรัม

2.3 การเตรียม 30% CeO₂-CoFe₂O₄

อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเตรียมคือ CoFe₂O₄ : CeO₂ เท่ากับ 70 : 30

ถ้าใช้ CoFe₂O₄ 2 กรัมจะต้องใช้ CeO₂ คือ $\frac{2 \times 30}{70} = 0.8571$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้ คือ CoFe₂O₄ 2 กรัม และผสมด้วย CeO₂ 0.8571 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง
สูตรความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3.2)$$

q คือ ความสามารถในการดูดซับ

V คือ ปริมาณของสารผสม (L)

C₀ คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่เวลาเริ่มต้น (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ ภาวะสมดุล

W คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (g)

ตัวอย่างการคำนวณความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20% CeO₂-CoFe₂O₄

$$q = \frac{0.05(9.1388 - 7.3441)}{0.014} \times 100$$

$$= 6.4096$$

สูตรการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

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

โดยที่

C₀ คือ ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น (ppm)

C₁ คือ ความเข้มข้นของสีย้อมหลังทำปฏิกิริยา (ppm)

ตัวอย่างการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 20% CeO₂-CoFe₂O₄

$$\text{แทนค่า ; ร้อยละประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม} = \frac{9.1388 - 4.2261}{9.1388} \times 100 \quad \dots\dots\dots(จ-2)$$

$$= 48.4\%$$

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูร้อยละ 48.4 %

ภาคผนวก ค

ผล EDXRF

Page 1/2

Analyzed result

Sample Information

Sample name CeO2
 File name CeO2
 Application Powder Catalyst
 Date 10/6/2017 3:16 PM
 Analyzed by Sunisa
 Counts I
 Comment Cobalt Ferrite

Analyzed result(FP method)

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ	Element line	Intensity(cps/μA)
1	Na	ND	mass%					
2	Mg	ND	mass%					
3	Al	1.13	mass%	0.0373	0.0913	0.274	3: Al-Kα	0.117
4	Si	0.197	mass%	0.0071	0.0171	0.0514	3: Si-Kα	0.100
5	P	ND	mass%					
6	S	0.175	mass%	0.0019	0.0039	0.0118	3: S-Kα	0.771
7	Cl	0.164	mass%	0.0022	0.0060	0.0181	3: Cl-Kα	1.655
8	K	ND	mass%					
9	Ca	ND	mass%					
10	Ti	ND	mass%					
11	V	0.308	mass%	0.0268	0.0796	0.239	2: V-Kα	0.393
12	Cr	2.16	mass%	0.0146	0.0378	0.113	2: Cr-Kα	4.223
13	Mn	(0.0502)	mass%	0.0064	0.0186	0.0557	2: Mn-Kα	0.057
14	Fe	0.186	mass%	0.0085	0.0236	0.0708	2: Fe-Kα	0.238
15	Ni	ND	mass%	0.0007	0.0020	0.0060	2: Ni-Kα	0.000
16	Cu	0.0056	mass%	0.0006	0.0015	0.0045	2: Cu-Kα	0.019
17	Zn	ND	mass%	0.0004	0.0011	0.0034	2: Zn-Kα	0.000
18	As	0.0095	mass%	0.0003	0.0005	0.0016	2: As-Kα	0.106
19	Br	ND	mass%					
20	Rb	ND	mass%					
21	Sr	ND	mass%					
22	Y	ND	mass%					
23	Zr	ND	mass%					
24	Mo	0.0209	mass%	0.0004	0.0003	0.0008	1: Mo-Kα	0.723
25	Ru	ND	mass%					
26	Rh	ND	mass%					
27	Pd	ND	mass%					
28	Ag	0.0319	mass%	0.0004	0.0011	0.0034	1: Ag-Kα	1.488
29	Cd	ND	mass%					
30	Sn	0.0491	mass%	0.0005	0.0004	0.0011	1: Sn-Kα	2.380
31	Sb	ND	mass%					
32	Ba	ND	mass%					
33	La	ND	mass%					
34	Ce	95.5	mass%					
35	Pr	ND	mass%					
36	Nd	ND	mass%					
37	W	ND	mass%					
38	Ir	ND	mass%					
39	Pt	ND	mass%					
40	Au	ND	mass%					
41	Hg	ND	mass%					
42	Pb	ND	mass%	0.0005	0.0016	0.0049	2: Pb-Lα	0.000
43	Th	ND	mass%					
44	U	ND	mass%					
45	O	0.0058	mass%					
46	Co	ND	mass%					

NEX DE **Rigaku**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Analyzed result

Sample Information

Sample name CoFe2O4
 File name CoFe2O4
 Application Powder Catalyst
 Date 10/6/2017 2:12 PM
 Analyzed by Sunisa
 Counts 1
 Comment Cobalt Ferrite

Analyzed result(FP method)

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	L.L.D	L.L.Q	Element line	Intensity(cps/ μ A)
1	Fe	65.1	mass%	0.0868	0.0043	0.0128	2: Fe-K α	646.544
2	Ce	ND	mass%					
3	O	<0.0001	mass%					
4	Co	34.9	mass%	0.0326	0.0229	0.0687	2: Co-K α	483.706

NEX DE

Rigaku

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Analyzed result

Page 1/2

Sample Information

Sample name 10 % wt CeO₂-CoFe₂O₄
 File name 10 % wt CeO₂-CoFe₂O₄
 Application Powder Catalyst
 Date 10/6/2017 2:43 PM
 Analyzed by Sunisa
 Counts I
 Comment Cobalt Ferrite

Analyzed result(FP method)

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ	Element line	Intensity(cps/μA)
1	Na	ND	mass%					
2	Mg	ND	mass%					
3	Al	0.344	mass%	0.0209	0.0564	0.169	3: Al-Kα	0.051
4	Si	0.0671	mass%	0.0043	0.0116	0.0347	3: Si-Kα	0.051
5	P	ND	mass%					
6	S	0.0285	mass%	0.0013	0.0037	0.0111	3: S-Kα	0.215
7	Cl	0.108	mass%	0.0014	0.0040	0.0119	3: Cl-Kα	1.793
8	K	ND	mass%					
9	Ca	ND	mass%					
10	Ti	0.163	mass%	0.0048	0.0114	0.0342	2: Ti-Kα	0.420
11	V	0.0525	mass%	0.0045	0.0128	0.0385	2: V-Kα	0.231
12	Cr	0.0830	mass%	0.0051	0.0084	0.0251	2: Cr-Kα	0.574
13	Mn	ND	mass%	0.0018	0.0055	0.0164	2: Mn-Kα	0.000
14	Fe	54.2	mass%	0.0582	0.0373	0.112	2: Fe-Kα	305.216
15	Ni	0.102	mass%	0.0044	0.0120	0.0359	2: Ni-Kα	0.444
16	Cu	ND	mass%					
17	Zn	ND	mass%	0.0006	0.0017	0.0052	2: Zn-Kα	0.000
18	As	ND	mass%					
19	Br	ND	mass%					
20	Rb	0.0102	mass%	0.0006	0.0018	0.0053	2: Rb-Kα	0.289
21	Sr	ND	mass%	0.0002	0.0006	0.0017	2: Sr-Kα	0.000
22	Y	ND	mass%					
23	Zr	0.0074	mass%	<0.0001	0.0002	0.0006	1: Zr-Kα	0.188
24	Mo	0.0064	mass%	0.0002	0.0002	0.0005	1: Mo-Kα	0.201
25	Ru	ND	mass%					
26	Rh	ND	mass%					
27	Pd	ND	mass%					
28	Ag	(0.0009)	mass%	0.0002	0.0005	0.0014	1: Ag-Kα	0.043
29	Cd	ND	mass%					
30	Sn	ND	mass%					
31	Sb	0.0141	mass%	0.0003	0.0006	0.0018	1: Sb-Kα	0.695
32	Ba	ND	mass%					
33	La	ND	mass%					
34	Ce	8.44	mass%	0.0101	0.0018	0.0054	1: Ce-Kα	136.501
35	Pr	ND	mass%					
36	Nd	ND	mass%					
37	W	ND	mass%					
38	Ir	ND	mass%					
39	Pt	ND	mass%	0.0010	0.0030	0.0089	2: Pt-Lβ1	0.000
40	Au	ND	mass%	0.0009	0.0027	0.0082	2: Au-Lβ1	0.000
41	Hg	ND	mass%					
42	Pb	(0.0034)	mass%	0.0011	0.0032	0.0097	2: Pb-Lβ1	0.027
43	Th	(0.0027)	mass%	0.0007	0.0020	0.0061	2: Th-Lα	0.039
44	U	ND	mass%					
45	O	<0.0001	mass%					
46	Co	36.4	mass%	0.0336	0.0108	0.0324	2: Co-Kα	272.579

NEX DE

Rigaku

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Analyzed result

Page 1/2

Sample Information

Sample name 20% wt CeO₂-CoFe₂O₄
 File name 20% wt CeO₂-CoFe₂O₄
 Application Powder Catalyst
 Date 10/6/2017 3:06 PM
 Analyzed by Sunisa
 Counts 1
 Comment Cobalt Ferrite

Analyzed result(FP method)

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ	Element line	Intensity(cps/μA)
1	Na	ND	mass%					
2	Mg	ND	mass%	0.363	1.09	3.27	3: Mg-Kα	0.000
3	Al	0.318	mass%	0.0231	0.0632	0.190	3: Al-Kα	0.047
4	Si	0.0624	mass%	0.0047	0.0130	0.0389	3: Si-Kα	0.047
5	P	ND	mass%	0.0012	0.0037	0.0112	3: P-Kα	0.000
6	S	0.0534	mass%	0.0014	0.0040	0.0120	3: S-Kα	0.397
7	Cl	0.102	mass%	0.0015	0.0042	0.0125	3: Cl-Kα	1.663
8	K	ND	mass%					
9	Ca	ND	mass%	0.0042	0.0127	0.0382	2: Ca-Kα	0.000
10	Ti	ND	mass%					
11	V	0.499	mass%	0.0059	0.0147	0.0442	2: V-Kα	1.520
12	Cr	0.916	mass%	0.0056	0.0129	0.0386	2: Cr-Kα	4.399
13	Mn	ND	mass%	0.0022	0.0065	0.0194	2: Mn-Kα	0.000
14	Fe	56.1	mass%	0.0342	0.0079	0.0237	2: Fe-Kα	205.556
15	Ni	0.0524	mass%	0.0026	0.0026	0.0071	2: Ni-Kα	0.187
16	Cu	ND	mass%	0.0007	0.0020	0.0061	2: Cu-Kα	0.000
17	Zn	ND	mass%	0.0004	0.0013	0.0038	2: Zn-Kα	0.000
18	As	ND	mass%					
19	Br	ND	mass%					
20	Rb	ND	mass%	0.0003	0.0009	0.0026	2: Rb-Kα	0.007
21	Sr	ND	mass%	0.0001	0.0003	0.0010	2: Sr-Kα	0.000
22	Y	ND	mass%					
23	Zr	0.0057	mass%	<0.0001	0.0006	0.0017	1: Zr-Kα	0.277
24	Mo	0.0052	mass%	0.0002	0.0005	0.0014	1: Mo-Kα	0.309
25	Ru	ND	mass%					
26	Rh	ND	mass%					
27	Pd	ND	mass%					
28	Ag	0.0026	mass%	0.0002	0.0006	0.0018	1: Ag-Kα	0.225
29	Cd	ND	mass%					
30	Sn	0.0081	mass%	0.0003	0.0007	0.0022	1: Sn-Kα	0.748
31	Sb	ND	mass%					
32	Ba	ND	mass%					
33	La	ND	mass%					
34	Ce	12.1	mass%	0.0188	0.0220	0.0661	1: Ce-Kα	274.691
35	Pr	ND	mass%					
36	Nd	ND	mass%					
37	W	ND	mass%					
38	Ir	ND	mass%					
39	Pt	ND	mass%					
40	Au	ND	mass%					
41	Hg	ND	mass%					
42	Pb	ND	mass%					
43	Th	ND	mass%	0.0003	0.0009	0.0026	2: Th-Lα	0.000
44	U	ND	mass%					
45	O	<0.0001	mass%					
46	Co	29.9	mass%	0.0197	0.0185	0.0555	2: Co-Kα	143.281

NEX DE

Rigaku

Quick Notes Page 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Analyzed result

Page 1/2

Sample Information

Sample name 30% wt CeO₂-CoFe₂O₄
 File name 30% wt CeO₂-CoFe₂O₄_201710061642
 Application Powder Catalyst
 Date 10/6/2017 4:42 PM
 Analyzed by Sunisa
 Counts I
 Comment Cobalt Ferrite

Analyzed result(FP method)

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ	Element line	Intensity(cps/μA)
1	Na	ND	mass%					
2	Mg	ND	mass%					
3	Al	0.531	mass%	0.0254	0.0663	0.199	3: Al-Kα	0.074
4	Si	0.100	mass%	0.0050	0.0130	0.0390	3: Si-Kα	0.071
5	P	0.0136	mass%	0.0014	0.0040	0.0119	3: P-Kα	0.034
6	S	0.0847	mass%	0.0016	0.0044	0.0132	3: S-Kα	0.579
7	Cl	0.127	mass%	0.0016	0.0045	0.0134	3: Cl-Kα	1.898
8	K	ND	mass%					
9	Ca	ND	mass%	0.0048	0.0144	0.0432	2: Ca-Kα	0.000
10	Ti	ND	mass%					
11	V	0.831	mass%	0.0081	0.0204	0.0613	2: V-Kα	1.960
12	Cr	1.68	mass%	0.0080	0.0183	0.0550	2: Cr-Kα	6.190
13	Mn	ND	mass%	0.0028	0.0085	0.0255	2: Mn-Kα	0.000
14	Fe	46.8	mass%	0.0296	0.0108	0.0324	2: Fe-Kα	126.305
15	Ni	(0.0134)	mass%	0.0023	0.0066	0.0199	2: Ni-Kα	0.044
16	Cu	ND	mass%	0.0006	0.0018	0.0054	2: Cu-Kα	0.000
17	Zn	ND	mass%	0.0004	0.0012	0.0035	2: Zn-Kα	0.000
18	As	ND	mass%					
19	Br	0.0035	mass%	0.0002	0.0005	0.0016	2: Br-Kα	0.063
20	Rb	ND	mass%					
21	Sr	ND	mass%	<0.0001	0.0003	0.0009	2: Sr-Kα	0.000
22	Y	ND	mass%					
23	Zr	0.0089	mass%	<0.0001	0.0006	0.0018	1: Zr-Kα	0.378
24	Mo	0.0076	mass%	0.0003	0.0005	0.0016	1: Mo-Kα	0.397
25	Ru	ND	mass%					
26	Rh	ND	mass%					
27	Pd	ND	mass%					
28	Ag	0.0063	mass%	0.0003	0.0006	0.0019	1: Ag-Kα	0.463
29	Cd	ND	mass%					
30	Sn	0.0135	mass%	0.0003	0.0007	0.0022	1: Sn-Kα	1.072
31	Sb	0.0138	mass%	0.0003	0.0008	0.0023	1: Sb-Kα	1.078
32	Ba	ND	mass%					
33	La	ND	mass%					
34	Ce	25.1	mass%	0.0435	0.0263	0.0788	1: Ce-Kα	384.092
35	Pr	ND	mass%					
36	Nd	ND	mass%					
37	W	ND	mass%					
38	Ir	ND	mass%					
39	Pt	ND	mass%					
40	Au	ND	mass%					
41	Hg	ND	mass%					
42	Pb	ND	mass%					
43	Th	ND	mass%	0.0002	0.0007	0.0022	2: Th-Lα	0.000
44	U	ND	mass%					
45	O	<0.0001	mass%					
46	Co	24.6	mass%	0.0183	0.0185	0.0556	2: Co-Kα	86.016

NEX DE

Rigaku

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวพัชรา พสุพงศ์
วัน เดือน ปีเกิด	26 กันยายน พ.ศ. 2534
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 8/2 หมู่ 12 ตำบลคลองเปรง อำเภอมือง จังหวัดฉะเชิงเทรา
ประวัติการศึกษา	(2557) วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เกรตเฉลี่ย 2.88 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (2560) วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมี (เคมีอินทรีย์) เกรตเฉลี่ย 3.68 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนอุดหนุนการศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ-ทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1) Patchara Pasupong, Kittisak Choojun, Naratip Vittayakorn, Panpailin Seeharaj. (2017) Synthesis of Nanocrystallin Cobalt Ferrite by the Sonochemical Method in Highly Basic Aqueous Solution . Key Engineering Materials. (751) : 368-373 นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย ชื่อบทความวิจัย : Synthesis of Nanocrystalline Cobalt Ferrite by the Sonochemical Method in Highly Basic Aqueous Solution ชื่อการประชุมวิชาการ : 9 th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT9) วันที่/สถานที่ : 14-15 ธันวาคม 2560 โรงแรม Swissotel Le Concord กรุงเทพมหานคร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis of Nanocrystalline Cobalt Ferrite by the Sonochemical Method in Highly Basic Aqueous Solution

Patchara Pasupong^{1, a}, Kittisak Choojun^{2, b}, Naratip Vittayakorn^{1, c}
and Panpailin Seeharaj^{1, d*}

¹Advanced Materials Research Unit and ²Catalytic Chemistry Research Unit,
Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^appasupong@gmail.com, ^bkittisak.ch@kmitl.ac.th, ^cnaratip.vi@kmitl.ac.th
^{d*}panpailin.se@kmitl.ac.th

Keywords: Cobalt ferrite, Nanocrystalline materials, Sonochemical method, Magnetic property

Abstract. This study reported the preparation of nanocrystalline CoFe_2O_4 in single step by the sonochemical method in highly basic aqueous solution without requiring of high temperature calcination process. To prepare nanocrystalline CoFe_2O_4 , the mixed solution of the required molar ratio of cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ferric nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) was precipitated in high concentration of sodium hydroxide medium solution (NaOH) under high intensity ultrasonic irradiation (20 kHz, 150 W/cm²). The effect of NaOH concentration (5, 10, 15 and 20 M) on phase formation, microstructure and magnetic property of CoFe_2O_4 was investigated. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA) results showed that the as-prepared powders were single phase CoFe_2O_4 with cubic spinel structure. Transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) study showed that nanocrystalline CoFe_2O_4 had monosized distorted spherical morphology and an agglomeration of the nanocrystalline CoFe_2O_4 into nanoparticles was observed when increasing the NaOH concentration. The nanocrystalline CoFe_2O_4 exhibited superparamagnetic property and the saturation magnetization (M_s) obtained from vibrating sample magnetometry (VSM) was found to correlate with the crystallite size and varied from 39-45 emu/g.

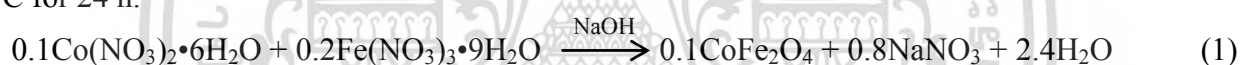
Introduction

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) is an interesting material to be used in many scientific and technological applications due to their excellent optical, magnetic and electrical properties [1]. Magnetic nanocrystalline CoFe_2O_4 is a hard ferromagnetic material which exhibit high magnetocrystalline anisotropy, high magnetostriction and high Curie temperature, T_c at 520 °C [2]. Furthermore, nanocrystalline CoFe_2O_4 possesses high chemical stability, high mechanical hardness, high wear resistance and good electrical insulation [3] making it suitable for using as high-density recording media, data storage, magnetic fluids, magnetic drug delivery, photomagnetic devices, medical diagnostic devices, magneto-optic devices, microwave devices, sensors and catalysis [2-3]. The magnetic property of nanocrystalline CoFe_2O_4 is found to depend on many factors including crystallite size, morphology, chemical composition and cation distribution [4]. The saturation magnetization (M_s) of nanocrystalline CoFe_2O_4 was reported between 35-80 emu/g [5] which is smaller than that of the bulk CoFe_2O_4 . The M_s of nanocrystalline CoFe_2O_4 generally decreases with decreasing its crystallite and/or particle size due to the disorder canting spins (anti-ferromagnetism) on the surface [6]. It is known that the crystal and particle formation of materials is related to the interdependence between the nucleation and growth steps, which is in turn affected by the reacting solution and synthesis conditions. The properties of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized from various methods including co-precipitation [7], auto-combustion [8], sol-gel method [9], hydrothermal synthesis [10] and solid state reaction [11] have been investigated. Among these synthesis methods, the sonochemical method based on the ultrasonic assisted co-precipitation method seems to be an interesting method for preparing of magnetic nanoparticles as it can provide materials with uniform shape and size. Moreover, this method is simple and suitable for a large-

scale production [12]. The sonochemical synthesis makes use of the acoustic cavitation process, i.e. the formation, growth, and implosive collapse of bubbles (microjet effect), generating by irradiating liquid medium with high intensity ultrasonic wave over a frequency range of 20 kHz to 15 MHz which can create extreme synthesis condition (localized hot spot with a temperature of ~5000 K, a pressure of more than 20 MPa and a high cooling rate of 10^{10} Ks^{-1}) to promote many chemical reactions. The synthesis solution also plays an important role on the phase formation and morphology of the products prepared by the sonochemical method. The use of the medium solution containing high hydroxide ion (OH^-) concentration was suggested to result in high purity materials with the proper morphology, size, shape and texture for desired application [13]. This present work, therefore, investigated the synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles by the sonochemical method in highly aqueous basic solution. The effect of the concentration of basic medium solution on phase formation, morphology and magnetic property was reported in this study.

Experimental Methods

0.1 mol (2.91 g) of cobalt(II) nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, purity 99%, Carlo Erba) and 0.2 mol (8.08 g) of ferric(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, purity 99%, Carlo Erba) were dissolved in 100 ml of deionized water to produce a solution with a mole ratio of 1:2 (Co:Fe) as presented in Eq. 1. The mixed solution was magnetic stirred at 80 °C for 2 h. 100 ml of sodium hydroxide solution (NaOH, purity 98%, Carlo Erba), 5, 10 15 and 20 M, was added into the sonochemical chamber followed by ultrasonication with high intensity ultrasonic wave (20 kHz, 150 W/cm^2) for 5 min. Then the mixed solution was added dropwise into the chamber while kept ultrasonication until reached 30 min. The black precipitated were centrifugal separated from the solution and washed with distilled water until neutralized (pH 7) followed by drying in oven at 80 °C for 24 h.



Crystal structure of product was characterized by X-ray powder diffractometry (XRD, Bruker, AXS D8 Advance). The data was collected at the 2θ of 10° to 90° with a scanning rate of $0.02^\circ/\text{sec}$. The expanded scan at the prominent diffraction peak of (311) in narrow range of 2θ of 31° to 41° was performed with a scanning rate of $0.002^\circ/\text{sec}$. The lattice parameter 'a' was calculated from the (311) peak by assuming a cubic symmetry using Bragg's equation, $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ when d is average crystal size and $h k l$ is miller indices [9]. The crystallite size was estimated using the Debye-Scherrer equation [4], $D = K\lambda/\beta \cos\theta$, where K is taken as 0.9, β is the full width at half maximum intensity (FWHM) of the observed diffraction peak (311) and λ is the X-ray wavelength (CuK_α radiation = 1.5406 \AA). Molecular structure was studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Philips, 8900) measuring in range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ with potassium bromide (KBr) as binder. Thermal property was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) measuring between $25\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ in nitrogen (N_2) atmosphere at heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The specific surface area and pore size were evaluated by adsorption-desorption of N_2 using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) model. Microstructure was examined by transmission electron microscopy (FEI, TECNAI G2 20) and scanning electron microscopy (Hitachi, SU 3500). Magnetic characterization was carried out at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM, in-house Kasetsart University; Thailand) at a maximum applied field of 10,000 Oe.

Results and Discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of as-prepared products obtained from the sonochemical method using different concentration of NaOH medium solution (5, 10, 15 and 20 M). The XRD patterns of all samples showed diffraction peaks at 2θ of 30.44, 35.95, 43.40, 57.14, 63.16 for (220), (311), (400), (511) and (440) planes, respectively, which matched well with the standard XRD pattern of CoFe_2O_4 , cubic spinel type structure (JCPDS No: 22-1086). No other impurity peaks were observed

in the XRD patterns. The lattice parameters 'a' of cubic CoFe_2O_4 calculated from the prominent diffraction peak of (311) plane using Bragg's equation are listed in Table 1. According to Table 1, the lattice parameters of CoFe_2O_4 obtained from using different NaOH concentration were 8.321-8.356 Å. These values were close to that was reported in the literature (CoFe_2O_4 JCPDS No: 22-1086, $a = 8.391$ Å). The crystallite size estimated from the main diffraction peak of (311) using the Debye-Scherrer equation [4] (Table 1) showed that the crystallite size of CoFe_2O_4 prepared by using different NaOH concentration was similar and ranged from 12-13 nm. These results indicated that using different NaOH concentration had no significant effect on the lattice parameter and the crystallite size of CoFe_2O_4 .

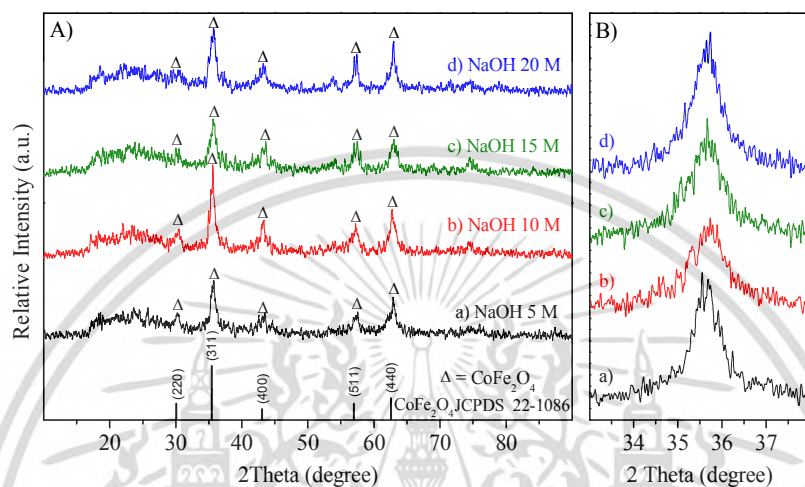


Figure 1. A) XRD pattern of CoFe_2O_4 prepared by the sonochemical method using different NaOH concentration and B) expanded XRD pattern of CoFe_2O_4 at diffraction peak of (311).

Table 1. Summary of lattice parameter, crystallite size, particle size, surface area, pore size and magnetic property of CoFe_2O_4 .

NaOH concentration [M]	Lattice parameter [Å]	Crystallite size from XRD [nm]	Particle size from SEM [nm]	Surface area [m^2/g]	Pore size [nm]	M_s [emu/g]	H_c [Oe]	M_r [emu/g]
5	8.332	12.74	18.95 ± 3.41	181.02	57.58	39.25	231.25	6.65
10	8.369	11.75	42.50 ± 5.89	162.80	71.63	44.11	106.40	4.66
15	8.321	12.84	41.10 ± 4.03	163.24	76.45	41.17	68.60	2.89
20	8.355	13.15	95.59 ± 11.46	142.69	88.60	44.62	274.00	7.37

FT-IR spectra of CoFe_2O_4 obtained from using different NaOH concentration (Fig. 2) showed IR absorption bands at 656 cm^{-1} associated with the stretching vibration of the metal-oxygen (M-O; when $M = \text{Co}$ or Fe) which are the characteristic absorption band of CoFe_2O_4 [2]. The broad absorption bands centered at 3436 cm^{-1} and the bands at 1635 cm^{-1} were assigned to the stretching and bending vibration of hydroxyl groups (-OH) of physically absorbed water and chemically bonded water molecules [1].

The TGA measurement carried out from room temperature to $800 \text{ }^\circ\text{C}$ is presented in Fig. 3. The TG-DTG curves of the as-prepared CoFe_2O_4 using 10 M NaOH showed two major weight losses. The first weight loss of 4.74 wt% was observed around $50\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$ (DTG endothermic peak centered at $54.1 \text{ }^\circ\text{C}$) corresponding to the releasing of physical absorbed water and the second weight loss of 4.06 wt% appeared around $200\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ (DTG endothermic peak centered at $239.5 \text{ }^\circ\text{C}$) associated with the decomposition of the chemically bonded water. The FT-IR and TGA results are in good agreement with the XRD analysis by confirming that the high purity single phase nanocrystalline CoFe_2O_4 can be obtained in single step using the sonochemical method in highly aqueous basic solution without requiring of high temperature calcination process. This could be benefit of the acoustic cavitation generated from the high intensity ultrasonic irradiation that can accelerate the chemical reactions for the formation of CoFe_2O_4 .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

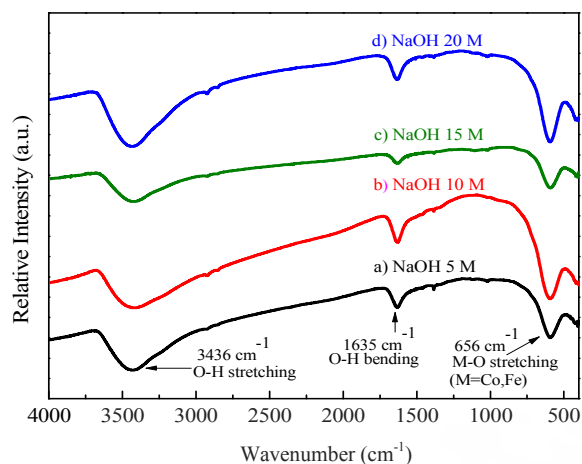


Figure 2. FT-IR spectra of CoFe_2O_4 prepared using different NaOH concentration.

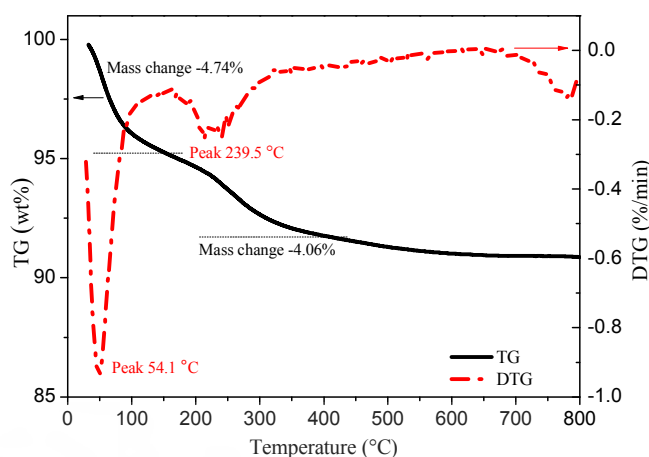


Figure 3. TG and DTG curves of CoFe_2O_4 prepared using 10 M NaOH.

TEM images of CoFe_2O_4 prepared using 10 M NaOH are presented in Fig. 4. As can be seen; nanocrystalline CoFe_2O_4 had monosized distorted spherical morphology. The average single size of the nanocrystalline CoFe_2O_4 estimated from the TEM image was 7.99 ± 1.16 nm, this value is in reasonable agreement with those of the crystallite sizes calculated from the XRD data (12-13 nm, listed Table 1). The agglomeration of the primary nanocrystalline CoFe_2O_4 into nanoparticles was also observed in the TEM images. SEM images and particle size of CoFe_2O_4 prepared by using different NaOH concentration are shown in Fig. 5 and Table 1, respectively. It was found that the particles size of CoFe_2O_4 tended to increase with increasing NaOH concentration, from 19 to 96 nm when increasing the NaOH concentration from 5 M to 20 M. The high degree of particle agglomeration in environment containing higher hydroxide ion ($-\text{OH}$) concentration could be because the higher degree of weakly bond OH^- species adsorbed on the polar faces of the growing particle surfaces promoted the chemical bonding between the adjacent particles [13].

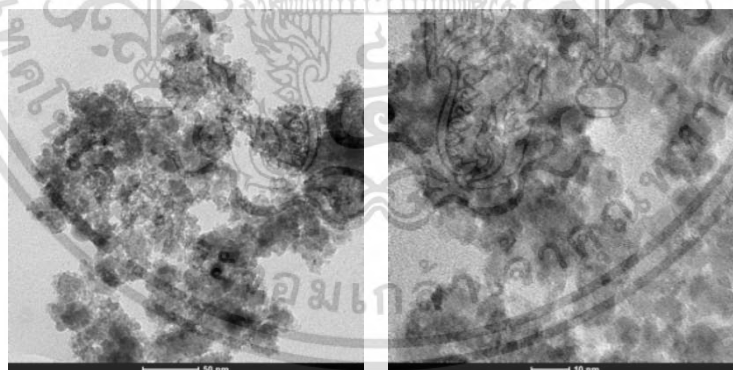


Figure 4. TEM images of CoFe_2O_4 prepared using 10 M NaOH (different magnification).

The specific surface area and pore size of CoFe_2O_4 characterized by BET method are presented in Table 1. By increasing NaOH concentration, the specific surface area of CoFe_2O_4 tended to decrease while the pore size tended to increase. These results agreed well with the SEM analysis in which increasing the NaOH concentration led to the agglomeration of CoFe_2O_4 nanoparticles into the larger size resulting in lowering of the specific surface area.

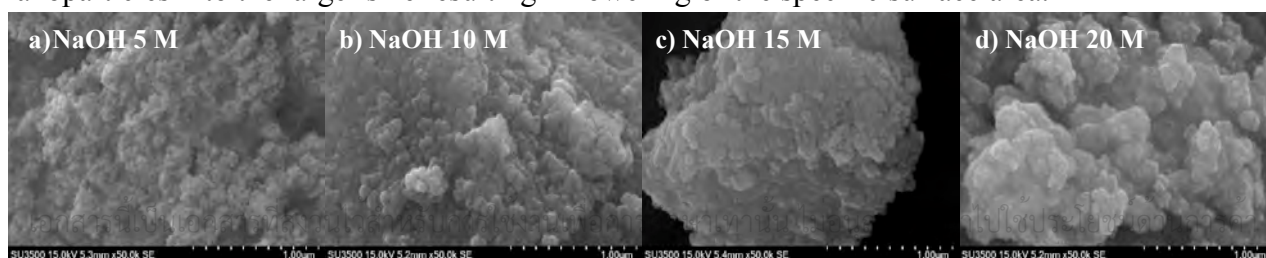


Figure 5. SEM images of CoFe_2O_4 prepared using different NaOH concentration.

Fig. 6 and Table 1 show the room temperature hysteresis loops (M-H loops) and the magnetic property, i.e. saturated magnetization (M_s), coercivity (H_c) and remanent magnetization (M_r), of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by using different NaOH concentration. The formulations of all samples demonstrated a typical superparamagnetic behavior which nearly no hysteresis loops and close to zero of the H_c and M_r values were observed [7, 14]. The M_s values of CoFe_2O_4 prepared using different NaOH concentration were in close proximity and ranged from 39-45 emu/g. The insignificant change in the magnetic property upon varying the NaOH concentration was correlation with the insignificant variation of the crystallite size. Since the crystallite size of nanocrystalline CoFe_2O_4 obtained from this study (12-13 nm) was much smaller than that of the critical single domain size of CoFe_2O_4 nanoparticles reported by Qu et al. [14], at 34 nm, therefore, the magnetic property of the nanocrystalline CoFe_2O_4 in this study was probably controlled by the numbers of magnetic moments containing in the small nanocrystal (single domain) and the high spin canting and spin disorder occurring at the nanocrystal surface.

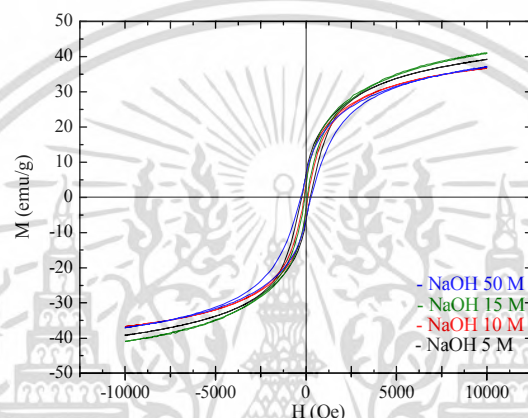


Figure 6. Room temperature hysteresis loops of CoFe_2O_4 prepared using different NaOH concentration.

Summary

Nanocrystalline CoFe_2O_4 was successfully synthesized directly by using the sonochemical method in highly basic aqueous NaOH solution, without the requirement of calcination step. XRD, FT-IR and TGA results showed that the as-prepared powders were high purity single phase cubic spinel CoFe_2O_4 . TEM and SEM images showed that nanocrystalline CoFe_2O_4 had monosized distorted spherical morphology and aggregation of the nanocrystals into nanoparticles was observed. Increasing concentration of NaOH medium solution had no significant effect on the crystal structure, crystallite size and magnetic property but it could lead to the agglomeration of CoFe_2O_4 nanoparticles into the larger size.

Acknowledgements

This study was supported by Department of Chemistry, Faculty of Science, KMITL and Thailand Research Fund (TRG58800270).

References

- [1] S. Pauline, A.P. Amaliya, Synthesis and characterization of high monodisperse CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles by hydrothermal chemical route, Arch. Appl. Sci. Res. 3 (2011) 213-223.
- [2] R.M. Mohamed, M.M. Rashad, F.A. Haraz, W. Sigmund, Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 2058-2064.
- [3] Z. Zi, Sun, X. Zhu, Z. Yang, J. Dai, W. Song, Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 1251-1255.

- [4] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceeylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 289-295.
- [5] J.G. Lee, J.Y. Park, C.S. Kim, Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3965-3968.
- [6] M.M. El-Okr, M.A. Salem, M.S. Salim, R.M. El-Okr, M. Ashoush, H.M. Talaat, Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 920-926.
- [7] Y.C. Mattei, O.P. Pérez, O.N.C. Uwakweh, Synthesis of high-coercivity non-stoichiometric cobalt ferrite nanocrystals: Structure and magnetic characterization, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 999-1006.
- [8] S.H. Xiao, W.F. Jiang, L.Y. Li, X.J. Li, Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 82-87.
- [9] S. Motemayor, L. Cerda, J. Lubian, O. Fernandez, Comparative study of the synthesis of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 in silica through the polymerized complex route of the sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 42.2 (2007) 181-186.
- [10] L. Zhao, H. Zhang, Y. Xing, S. Song, S. Yu, W. Shi, X. Guo, J. Yang, Y. Lei, F. Cao, Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 245-252.
- [11] M.H. Khedr, A.A. Omar, S.A. Abdel-Moaty, Magnetic nanocomposites: Preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 281 (2006) 8-14.
- [12] J. Saffari, D. Ghanbari, N. Mir, K. Khandan-Barani, Sonochemical synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and their application in magnetic polystyrene nanocomposites, *J. Indust. Eng. Chem.* 20 (2014) 4119-4123.
- [13] S. Wirunchit, T. Charoonsuk, N. Vittayakorn, Facile sonochemical synthesis of near spherical barium zirconate titanate ($\text{BaZr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$; BZT); perovskite stability and formation mechanism, *RSC Adv.* 5 (2015) 38061-38074.
- [14] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3548.