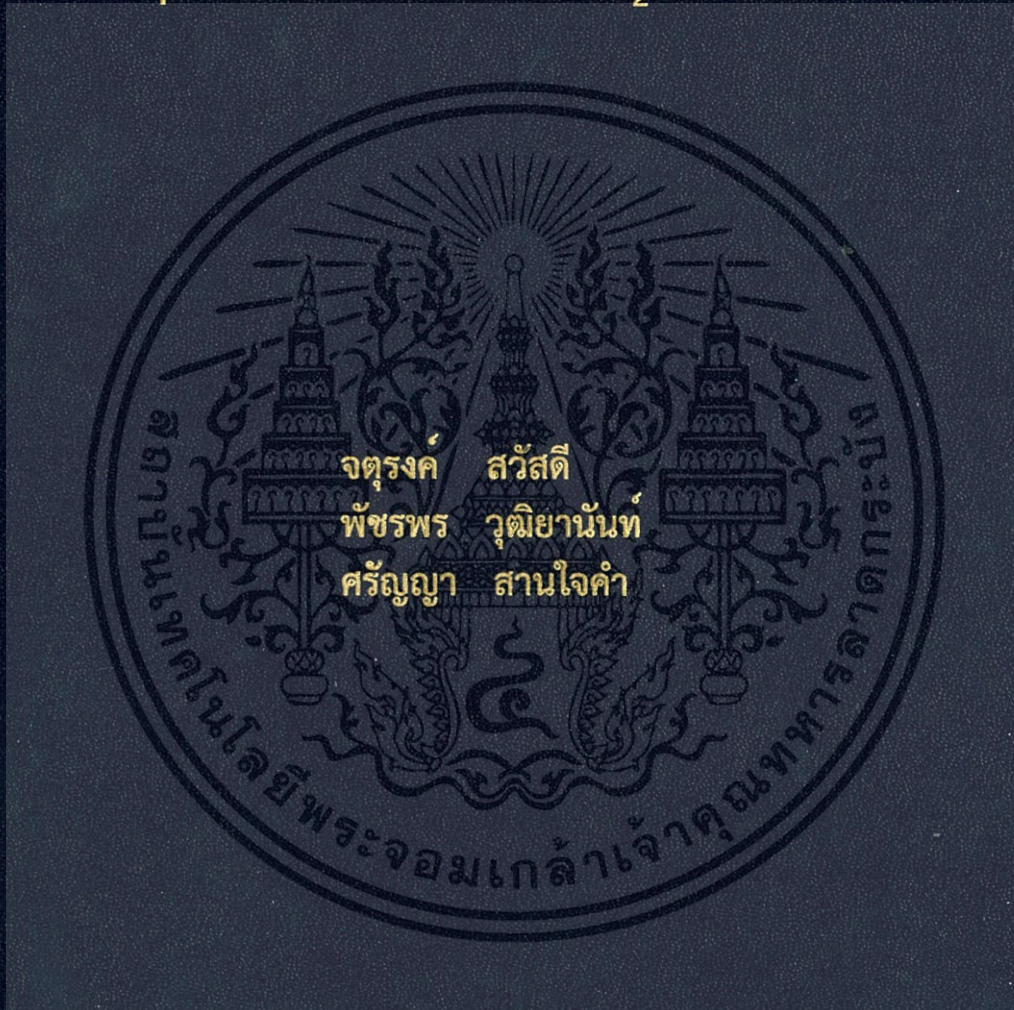


การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์-
ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการเปลี่ยน
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

The synthesis of $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ photocatalyst for
photoconversion of CO_2 to fuels



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์-
ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการเปลี่ยน
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

The synthesis of $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ photocatalyst for
photoconversion of CO_2 to fuels

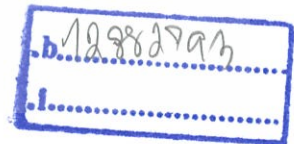


จตุรงค์ สวัสดิ์

พัชรพร วุฒิยานันท์

ศรัญญา สานใจคำ

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 149304
รับ เดือน พ. 12 ปี 2561



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ปีการศึกษา 2558
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THE SYNTHESIS OF $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ PHOTOCATALYSTS
FOR PHOTOCONVERSION OF CO_2 TO FUELS



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในสถาบันเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์-ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอน-ไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

The synthesis of CeO₂/CuO/TiO₂ Photocatalyst for photoconversion of CO₂ to fuels

ชื่อนักศึกษา

นายจตุรงค์ สวัสดิ์ 55050591

นางสาวพัชรพร วุฒิยานันท์ 55050748

นางสาวศรัญญา สานใจคำ 55050811

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

| คณะกรรมการสอบ | ลายมือชื่อ |
|---|--|
| รศ.ดร. นราธิป วิทยานกร ประธานกรรมการ |  |
| ดร. ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ |  |
| ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา |  |

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| | | | |
|--------------------------|---|-------------|----------|
| หัวข้อโครงการพิเศษ | การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์-ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอน-ไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง | | |
| ชื่อนักศึกษา | จตุรงค์ | สวัสดิ์ | 55050591 |
| | พัชรพร | วุฒิยานันท์ | 55050748 |
| | ศรัญญา | सानใจคำ | 55050811 |
| ปริญญา ภาควิชา คณะ | วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) เคมี วิทยาศาสตร์ | | |
| มหาวิทยาลัย | สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) | | |
| ปีการศึกษา | 2558 | | |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช | | |

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์-ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$) เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอน-ไดออกไซด์ (CO_2) เป็นเชื้อเพลิงด้วยพลังงานแสง (photoconversion of CO_2) เริ่มจากการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25, ซึ่งประกอบด้วยวัฏภาคแบบอนาเทสร้อยละ 80 และวัฏภาคแบบรูไทล์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยวิธีการบดผสมโดยใช้ลูกบอล (ball milling) ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักดังนี้ $1\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ $2\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ $3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ $1\%\text{CeO}_2/2\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ และ $1\%\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\%\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงตามรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของวัฏภาคหลัก คือ TiO_2 (P25) การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าวัฏภาคหลัก TiO_2 (P25) มีรูปร่างค่อนข้างกลม และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 25.81 ± 2.04 นาโนเมตร การตรวจสอบธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\%\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีองค์ประกอบของธาตุไทเทเนียม (Ti) ออกซิเจน (O) ซีเรียม (Ce) และคอปเปอร์ (Cu) ในปริมาณใกล้เคียงกับองค์ประกอบเคมีตามทฤษฎี การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) และเครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) พบว่าเมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ด้วยการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ ส่งผลทำให้ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีแนวโน้มลดลงจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) และมีสเปกตรัมการคายพลังงานที่มีความเข้มแสงของการคายพลังงานต่ำลงในทุก ๆ ช่วงการดูดกลืน

แสง ซึ่งแสดงให้เห็นอัตราการกลับมารวมตัวกันของโฮลและอิเล็กตรอน (charge recombination ของคู่ $e^-_{c.b} - h^+_{v.b}$) ที่ลดลง จากนั้นนำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส) มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดทั้งภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible light) และแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) การตรวจสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\%CeO_2/3\%CuO/TiO_2$ มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ดีที่สุดเป็น $182.84 \mu\text{mol/g catalyst}$ ภายในเวลา 6 ชั่วโมง

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์ ปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| | | | |
|---------------|---|-------------|----------|
| Title | The synthesis of CeO ₂ /CuO/TiO ₂ photocatalyst for photoconversion of CO ₂ to fuels | | |
| Students | JATURONG | SAWASDEE | 55050591 |
| | PACHARAPORN | WUTTIYANAN | 55050748 |
| | SARUNYA | SARNJAIKHAM | 55050811 |
| Degree | Bachelor of Science (INDUSTRIAL CHEMISTRY) | | |
| Department | CHEMISTRY | | |
| Faculty | Science | | |
| University | King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) | | |
| Academic Year | 2016 | | |
| Advisor | Assistant Professor Dr. Panpailin Seeharaj | | |

Abstract

This research studied the synthesis of cerium oxide/copper oxide/titanium dioxide (CeO₂/CuO/TiO₂) photocatalyst for photoconversion of CO₂ to fuels. To improve the photocatalytic property, TiO₂ (commercial grade P25, consisting of 80 wt% anatase and 20 wt% rutile phases) was doped with CeO₂ and CuO with the weight percentage of 1%CeO₂/TiO₂ 2%CuO/TiO₂ 3%CuO/TiO₂ 1%CeO₂/2%CuO/TiO₂ and 1%CeO₂/ 3%CuO/TiO₂ by ball milling method. XRD study of 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ showed diffraction pattern corresponding to the major phase, TiO₂ (P25). SEM and TEM images showed that TiO₂ (P25) was round shaped particles and had average particle size of 25.81 ± 2.04 nm. EDS results showed 1%CeO₂ /3%CuO/TiO₂ was composed of titanium (Ti), oxygen (O), cerium (Ce) and copper (Cu) and had weight percentage of elements close to the theoretical chemical composition. The optical properties examined by UV-visible and fluorescence spectroscopy showed the improvement of photocatalytic properties in which the energy band gap and the rate of electron-hole recombination tended to decrease after doping TiO₂ (P25) with CeO₂ and CuO. The prepared photocatalyst could be used for decomposition of methylene blue and photoconversion of CO₂ to ethanol. GC results showed 1%CeO₂/3% CuO/TiO₂, had the highest photoconversion efficiency of 182.84 μmol of ethanol/g catalyst within six hours. This could be due to the benefit of doping TiO₂ (P25) with CeO₂ and CuO.

Keywords : Photocatalyst, Titanium dioxide, Photoconversion of CO₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ในการจัดทำโครงการพิเศษนี้ คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาในโครงการพิเศษนี้ ที่ได้ให้ความรู้ คำปรึกษา และเสียสละเวลาให้คำแนะนำในการปรับปรุงการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.นราธิป วิทยากร และ ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ผู้ร่วมเป็นคณะกรรมการตรวจสอบในโครงการพิเศษนี้ ที่ได้เสียสละเวลาให้คำแนะนำในการปรับปรุงการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี และ ศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์ และคณะวิศวกรรมศาสตร์ทุกท่านที่เอื้อเพื่อความสะดวกอย่างเต็มประสิทธิภาพในด้านอุปกรณ์ สารเคมี การดำเนินงานการวิเคราะห์ ตลอดจนให้คำแนะนำสำหรับการใช้เครื่องมือต่าง ๆ

นอกเหนือจากบุคคลที่ทางคณะผู้จัดทำได้กล่าวขอบพระคุณแล้วยังมีบุคคลอีกหลายท่านที่ทางคณะผู้จัดทำมิได้กล่าวถึง ซึ่งได้ให้ความอนุเคราะห์สำหรับโครงการพิเศษฉบับนี้ ทางคณะผู้จัดจึงใคร่ขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย



จตุรงค์
พัชรพร
ศรีัญญา

สวัสดิ์
วุฒิยานันท์
सानใจคำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

| | หน้า |
|--|-----------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ก |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ค |
| กิตติกรรมประกาศ | ง |
| สารบัญ | จ |
| สารบัญตาราง | ช |
| สารบัญรูป | ฉ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ | 2 |
| 1.3 ขอบเขต | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis process) | 4 |
| 2.1.1 หลักการของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง | 4 |
| 2.1.2 ชนิดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง | 7 |
| 2.1.3 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง | 7 |
| 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 11 |
| 2.2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) | 11 |
| 2.2.2 ซีเรียมออกไซด์ (Cerium oxide, CeO_2) | 15 |
| 2.2.3 คอปเปอร์ออกไซด์ (Copper oxide) | 16 |
| 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 17 |
| บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย | 26 |
| 3.1 สารเคมี | 26 |
| 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ | 26 |
| 3.3 วิธีการทดลอง | 27 |
| 3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 27 |
| 3.3.2 การศึกษาสมบัติการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 30 |
| 3.3.3 การศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงของตัวเร่ง | 31 |
| ปฏิกิริยาทางแสง | 31 |
| 3.4 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์ | 33 |
| /ไทเทเนียมไดออกไซด์ | 33 |
| 3.4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ | 33 |
| (X-ray Diffractometer, XRD) | 33 |
| 3.4.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด | 35 |
| (Scanning electron microscope, SEM) | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน . (Transmission electron microscope, TEM) | 36 |
| 3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer) | 37 |
| 3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (Fluorescence Spectrometer) | 40 |
| 3.4.6 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของสารประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC) | 40 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล | 43 |
| 4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมี | 43 |
| 4.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) | 43 |
| 4.1.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) | 46 |
| 4.1.3 การศึกษาธาตุองค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเครื่องวิเคราะห์ ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS) | 49 |
| 4.2 การศึกษาสมบัติทางแสง | 51 |
| 4.2.1 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) | 51 |
| 4.2.2 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (Fluorescence spectoscopy) | 54 |
| 4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู | 56 |
| 4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู | 56 |
| 4.3.2 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น | 56 |
| 4.3.3 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต | 58 |
| 4.4 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง | 60 |
| 4.4.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอล | 60 |
| 4.4.2 ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง | 62 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | 65 |
| 5.1 สรุปผลงานวิจัย | 65 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 67 |
| เอกสารอ้างอิง | 68 |
| ภาคผนวก | 71 |
| ภาคผนวก ก การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ | 72 |
| ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน | 74 |
| ภาคผนวก ค การคำนวณหาขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ (CeO ₂) | 77 |
| ภาคผนวก ง การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี | 79 |

ภาคผนวก จ การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 80

ภาคผนวก ฉ การคำนวณหาปริมาณเอทานอลจากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) 84

ภาคผนวก ช การคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 86



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 แสดงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีภูมิภาคแบบอนาเทส บรูไคท์ และรูไทล์ | 15 |
| 2.2 แสดงการเกิดของเมทานอลต่อจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลา 6 ชั่วโมงและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล | 18 |
| 2.3 แสดงผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยซีเรียม-ไดออกไซด์ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูหลังจากการให้แสงที่มองเห็นและรังสีอัลตราไวโอเลตนาน 90 นาที | 20 |
| 3.1 แสดงอัตราส่วน (wt%) และปริมาณ (g) ของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 30 |
| 3.2 แสดงความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู | 31 |
| 3.3 แสดงอัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล | 32 |
| 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา | 49 |
| 4.2 แสดงค่าร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 49 |
| 4.3 แสดงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด และค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 54 |
| 4.4 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 5 ppm | 57 |
| 4.5 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 59 |
| 4.6 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทาง เมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง | 64 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 แสดงทฤษฎีแถบพลังงานของตัวเร่งทางแสงชนิดสารตัวนำและสารกึ่งตัวนำ | 5 |
| 2.2 แสดงสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconduction) | 6 |
| 2.3 แสดงสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductors) | 6 |
| 2.4 แสดงกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 8 |
| 2.5 แสดงโครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู | 9 |
| 2.6 แสดงภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ | 10 |
| 2.7 แสดงการเกิดปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ | 11 |
| 2.8 แสดงโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบอนาเทส | 12 |
| 2.9 แสดงโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบรูไทล์ | 13 |
| 2.10 แสดงโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคแบบรูไทล์ | 13 |
| 2.11 แสดงแผนภาพกลไกการกระตุ้นด้วยแสงที่เกิดขึ้นจากการผสมกันระหว่างวัฏภาคแบบอนาเทส และรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ | 14 |
| 2.12 แสดงโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ | 16 |
| 2.13 แสดงโครงสร้างของคอปเปอร์(I) ออกไซด์ | 16 |
| 2.14 แสดงโครงสร้างของคอปเปอร์(II) ออกไซด์ | 17 |
| 2.15 การตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction; XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ที่ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ | 19 |
| 2.16 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ปรับปรุงสมบัติด้วย ซีเรียมออกไซด์ | 19 |
| 2.17 แสดงกลไกการเกิดการกระตุ้นด้วยแสงแบบชั้นบันไดของวัสดุตัวเร่งทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ | 21 |
| 2.18 ตรวจสอบสมบัติทางแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ | 22 |
| 2.19 กราฟแสดงผลผลิตในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็น เมทานอล (CH ₃ OH) พอร์มาลดีไฮด์ (HCHO) และมีเทน (CH ₄) | 22 |
| 2.20 กราฟแสดงผลผลิตในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็น CH ₃ OH HCHO และ CH ₄ ที่อุณหภูมิ 30 50 และ 70 องศาเซลเซียส | 23 |
| 2.21 แสดงชุดอุปกรณ์ติดตั้งสำหรับใช้ในปฏิกิริยาตัวเร่งทางแสง | 24 |
| 2.22 แสดงผลของปริมาณการเจือทองแดง ที่ส่งผลต่อการกระจายตัวบนไทเทเนียมไดออกไซด์และ ผลผลิตในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล (CH ₃ OH) โดยให้พลังงานแสงอัลตรา-ไวโอเลตนาน 6 ชั่วโมง | 24 |
| 2.23 แสดงปริมาณผลผลิตของเมทานอลที่ได้จากปฏิกิริยาทางแสงโดยใช้ตัวเร่งชนิดต่าง ๆ | 25 |
| 3.1 แสดงแผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ | 28 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 แสดงแผนผังการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์/
ไทเทเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์-
ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ 29

3.3 แสดงระบบการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการผลิตเชื้อเพลิงจาก
กระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 33

3.4 แสดงการตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ 34

3.5 แสดงเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) 34

3.6 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)
..... 35

3.7 แสดงองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) 36

3.8 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) 37

3.9 แสดงภาพระบบการทำงานและภาพเครื่องมือยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible
spectrophotometer) 38

3.10 แสดงเครื่องมือยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) 38

3.11 แสดงกราฟการหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 39

3.12 แสดงเครื่องเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) 40

3.13 แผนผังของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) 41

3.14 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) 41

4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์เทียบกับกราฟ
ข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ 44

4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่
ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3
โดยน้ำหนัก เทียบกับข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ 45

4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่
ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3
โดยน้ำหนัก 46

4.4 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่กำลังขยายต่างกัน ได้แก่ (ก)
กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า 47

4.5 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออก-
ไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนักที่กำลังขยายต่างกัน ได้แก่
(ก)กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10000 เท่า 47

4.6 แสดงภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาจากเทคนิค TEM ได้แก่ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมได-
ออกไซด์ (P25) และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือ
ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก 48

4.7 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ข)
ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์-
ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก 49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| | |
|--|----|
| 4.8 แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (ง) ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (ข) การกระจายตัวของไทเทเนียม (Ti) (ค) การกระจายตัวของออกซิเจน (O) | 50 |
| 4.9 แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (ง) ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (ข) การกระจายตัวของซีเรียม (Ce) (ค) การกระจายตัวของคอปเปอร์ (Cu) | 50 |
| 4.10 แสดง UV-vis สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 52 |
| 4.11 แสดงฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | 55 |
| 4.12 แสดงกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู | 56 |
| 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการฉายแสงที่ตามองเห็นกับความเข้มข้นในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู | 58 |
| 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตกับความเข้มข้นในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู | 60 |
| 4.15 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอล | 61 |
| 4.16 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอล | 61 |
| 4.17 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ | 62 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ภาวะโลกร้อนเป็นปัญหาที่สำคัญที่ต้องเร่งทำการแก้ไข เนื่องจากภาวะดังกล่าวส่งผลทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นและส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต สาเหตุที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนมีหลายสาเหตุ หนึ่งในสาเหตุที่สำคัญ คือ การเพิ่มขึ้นของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO₂) ในชั้นบรรยากาศ ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศเกิดขึ้นได้จากธรรมชาติและเกิดจากฝีมือมนุษย์ เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงที่ใช้ในการคมนาคมขนส่ง การเผาไหม้เชื้อเพลิงและกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม และการตัดไม้ทำลายป่าเพื่อใช้เป็นที่อยู่อาศัยหรือการเกษตรกรรม โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สเรือนกระจก (greenhouse gas) ที่ก่อให้เกิดพลังงานความร้อนสะสมในชั้นบรรยากาศของโลกมากที่สุดในบรรดาแก๊สเรือนกระจกชนิดอื่น ๆ [1] ในปัจจุบันการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ชั้นบรรยากาศโลก มีแนวโน้มเพิ่มปริมาณมากขึ้นกว่าแก๊สชนิดอื่น เนื่องจากการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมและชุมชน อีกทั้งการตัดไม้ทำลายป่ายังส่งผลต่อการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ชั้นบรรยากาศ เนื่องจากต้นไม้และป่าไม้สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไว้ก่อนที่จะลอยขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศ ดังนั้นเมื่อพื้นที่ป่าลดน้อยลงจึงทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ไม่ถูกดูดซับไว้ลอยขึ้นไปสะสมอยู่ในชั้นบรรยากาศได้มากขึ้น ซึ่งส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิของผิวโลก ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยเข้าสู่ชั้นบรรยากาศโดยการเปลี่ยนให้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นที่มีประโยชน์ เช่น เชื้อเพลิง โดยวิธีการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงนั้นสามารถทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาทางแสง (photoconversion) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO₂)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่มีความเสถียรทางเคมีและไม่เป็นพิษหรือก่ออันตรายต่อสิ่งมีชีวิต อีกทั้งยังมีสมบัติการเป็นตัวเร่งทางแสง (photocatalysts) จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน เช่น ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) ใช้ในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ใช้ในการเคลือบบนพื้นผิววัสดุและอุปกรณ์ เพื่อให้มีความสามารถในการทำความสะอาดด้วยตัวเองได้ (self cleaning) ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย การฟอกอากาศ การกำจัดกลิ่นและการทำลายจุลินทรีย์ เป็นต้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีข้อจำกัดในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คือ มีอัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและที่ว่างหรือโฮล (electron-hole recombination) ที่สูง ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ได้ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะหรือ

ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide, CuO) หรือ ซีเรียมออกไซด์ คำ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(cerium oxide, CeO_2) [2,3] เพื่อมุ่งหวังในการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น การลดพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางแสง การลดการกลับมารวมตัวกันของ อิเล็กตรอนและโฮล เป็นต้น โดยโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเจือคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ เนื่องจากการเจือคอปเปอร์ออกไซด์สามารถเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนในระบบที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบของธาตุในกลุ่มโลหะทรานซิชัน (transition metal) ที่มีอิเล็กตรอนปริมาณมาก ทำให้อิเล็กตรอนของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถส่งต่อไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในกระบวนการตัวเร่งทางแสงได้ [2] ส่วนซีเรียมออกไซด์นั้นได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสามารถใช้พลังงานในช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light) ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานได้ยังช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลทำให้อิเล็กตรอนมีระยะเวลาที่อยู่ในชั้นถูกกระตุ้นที่นานขึ้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มขึ้นและทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น [3]

โดยโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นสารเชื้อเพลิง เพื่อให้สามารถลดมลพิษทางอากาศที่เกิดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์ ศึกษาคุณลักษณะ และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียม-ออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์
- 2) เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์-ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษาและทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 2) ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีการบดผสมโดยใช้ลูกบอล (ball milling) ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่าง ๆ ดังนี้ TiO_2 (อนาเทส) TiO_2 (P25) 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 2% CuO/TiO_2 3% CuO/TiO_2 1% $\text{CeO}_2/2\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ และ 1% $\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$

- 3) ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียม-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไดออกไซด์ในการย่อยสลายสีย้อมและการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิง

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4) ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ดังนี้
 - 4.1) ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)
 - 4.2) ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
 - 4.3) ตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-vis spectrophotometer)
 - 4.4) การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence Spectrometer)
 - 4.5) ตรวจสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้
- 2) สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในกระบวนการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลที่ได้จากการศึกษาและรวบรวมเอกสารทางวิชาการที่มีความเกี่ยวข้องกับวัสดุตัวเร่งทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในกระบวนการสลายสารประกอบอินทรีย์ (photocatalysis) และกระบวนการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง (photoconversion process) ซึ่งประกอบไปด้วยเนื้อหาเกี่ยวกับทฤษฎีพื้นฐาน วิธีในการสังเคราะห์ การประยุกต์ใช้งาน รวมไปถึงงานวิจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis process)

2.1.1 หลักการของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalysis process) เป็นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสง (photocatalyst) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงนี้จะทำหน้าที่ในการลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา (activation energy, E_a) โดยการฉายแสงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง นั้นเป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปภาพของพลังงานโฟตอน (photon energy) ที่มากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานแสงที่ใช้ในกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางแสง (activation energy) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1

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

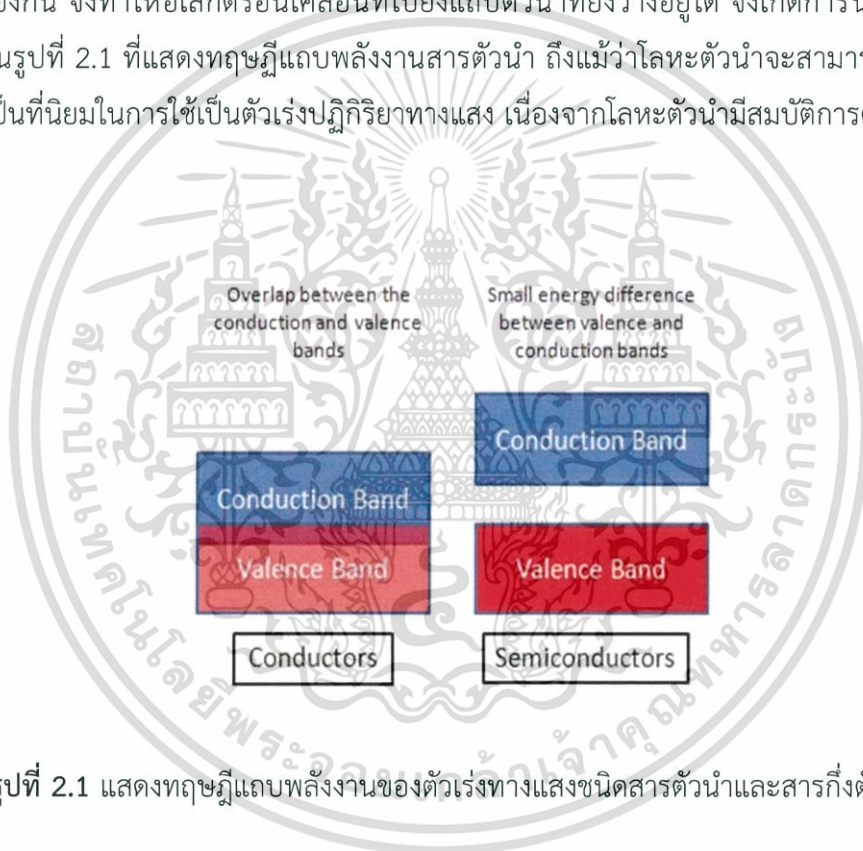
โดยที่

- E คือ พลังงานควอนตัม (quantum energy) (จูล)
- h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.625×10^{-34} (จูล-วินาที)
- v คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์ หรือ ต่อวินาที)
- c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)
- λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

โดยปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทางแสงประกอบไปด้วย ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-เบส เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสามารถแบ่งได้เป็นตัวเร่งทางแสงชนิดสารตัวนำ (conductor) และเอกสารชนิดสารกึ่งตัวนำ (semi-conduction) เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.1 ตัวเร่งทางแสงชนิดสารตัวนำ (conductor) ส่วนมากเป็นพวกโลหะทรานซิชัน (transition metal) เช่น ทองแดง (Cu) โครเมียม (Cr) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น ซึ่งจะเห็นว่าแถบวาเลนซ์ (valence band) ของโลหะเหล่านี้มีลักษณะเป็นแถบที่เต็มบางส่วน ดังนั้นในออร์บิทัล (orbital) จึงมีทั้งส่วนที่ว่างและส่วนที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ซึ่งลักษณะเช่นนี้เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากไฟฟ้าหรือแสงจึงสามารถเคลื่อนที่ไปอยู่ในส่วนที่ว่างของออร์บิทัลได้ ทำให้โลหะนำไฟฟ้าได้ อย่างไรก็ตาม นอกจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (e^-) เกิดขึ้นจากการที่โลหะจะมีแถบวาเลนซ์ที่มีลักษณะเป็นแถบที่เต็มบางส่วนแล้ว การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโลหะยังสามารถเกิดจากการที่แถบวาเลนซ์ที่เต็มแล้วสามารถเกิดการซ้อนเหลื่อมกับแถบตัวนำ (conduction band) ที่มีระดับพลังงานสูงกว่าแต่ใกล้เคียงกัน จึงทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำที่ยังว่างอยู่ได้ จึงเกิดการนำไฟฟ้า [4] ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ที่แสดงทฤษฎีแถบพลังงานสารตัวนำ ถึงแม้ว่าโลหะตัวนำจะสามารถนำไฟฟ้าได้ดีแต่ไม่เป็นที่นิยมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากโลหะตัวนำมีสมบัติการดูดซับแสงได้ไม่ดีนัก

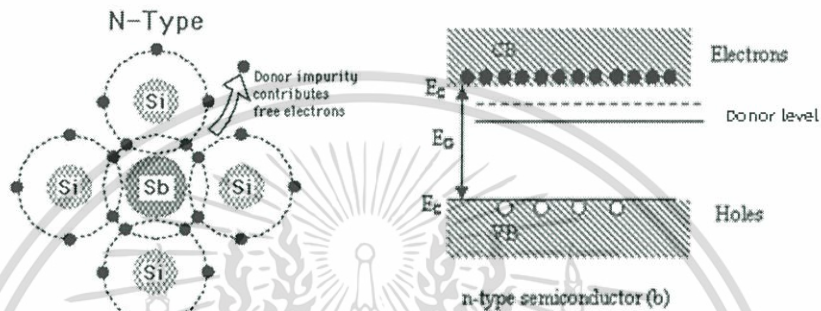


รูปที่ 2.1 แสดงทฤษฎีแถบพลังงานของตัวเร่งทางแสงชนิดสารตัวนำและสารกึ่งตัวนำ [5]

2.1.1.2 ตัวเร่งทางแสงชนิดสารกึ่งตัวนำ (semi-conductor) เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากสนามไฟฟ้าหรือแสงที่สูงกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap, E_g) ซึ่งโดยทั่วไปในสารกึ่งตัวนำจะมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานน้อยกว่า 2 อิเล็กตรอนโวลต์ [4] ดังนั้นเมื่อได้รับพลังงานอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะสามารถถูกกระตุ้นเข้าไปอยู่ในแถบตัวนำได้ ทำให้สารกึ่งตัวนำสามารถนำไฟฟ้าได้ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น [4] โดยในสารกึ่งตัวนำจะสามารถเจือสารอื่นเข้าไป (dope) ซึ่งจะทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e^-) และที่ว่างหรือโฮล (h^+) จำนวนมากส่งผลให้โครงสร้างของแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไป โดยสามารถแบ่งชนิดของสารกึ่งตัวนำได้ 2 ประเภท ดังนี้

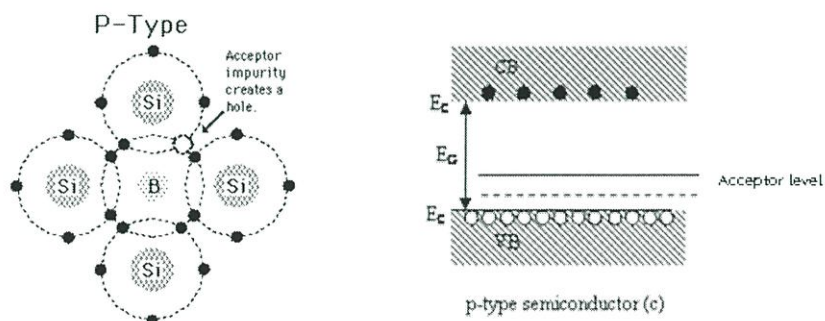
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) เกิดจากสารเจือ (dopant) ที่เติมลงไป ในสารกึ่งตัวนำนั้นมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) ที่มากกว่า เช่น การเจือพลวง (Sb) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 5 ลงในซิลิกอน (Si) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 จะทำให้มีอิเล็กตรอนเหลืออีกหนึ่งตัวที่ไม่ได้สร้างพันธะ แต่จะถูกดึงดูดไว้ด้วยแรงดึงดูดแบบหลวม ๆ ดังนั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนตัวที่เกินมานี้สามารถหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่มีประจุเป็นลบเป็นพาหะ (negative charge carrier) การนำไฟฟ้าบริเวณแถบตัวนำของวัสดุ



รูปที่ 2.2 แสดงสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) [6]

สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductors) เกิดจากสารเจือ (dopant) ที่เติมลงไป ในสารกึ่งตัวนำมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่า เช่น การเจือโบรอน (B) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 3 ลงในซิลิกอน (Si) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 ทำให้ขาดอิเล็กตรอนไปหนึ่งตัวจึงเกิดเป็นโฮล (hole) แทนที่ โดยจะยึดติดกับอะตอมไว้ด้วยแรงดึงดูดแบบหลวม ๆ ซึ่งหากมีอิเล็กตรอนเข้ามาอยู่บริเวณนี้จะทำให้โฮลหลุดออกไป นั่นคือการสลับตำแหน่งกันของอิเล็กตรอนกับโฮล ซึ่งหากอิเล็กตรอนนั้นมาจากแถบวาเลนซ์จะทำให้เกิดโฮลในแถบวาเลนซ์แทน โดยโฮลมีประจุเป็นบวกจะเป็นพาหะ (positive charge carrier) ของการเกิดกรนำไฟฟ้าบริเวณแถบตัวนำของวัสดุ โดยทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ที่สามารถรับอิเล็กตรอนที่เรียกว่าแถบผู้รับ (acceptor level) ที่อยู่ใกล้กับแถบวาเลนซ์ [4] รูปที่ 2.2 แสดงแสดงสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductors)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่รูปที่ 2.3 แสดงสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductors) [6] ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 ชนิดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถแยกได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [7] ดังนี้

2.1.2.1. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบเอกพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียวกัน (homogeneous photocatalysis) คือตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงอยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในการละลายตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2.1.2.2. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาต่างสถานะ (heterogeneous photocatalysis) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในสถานะที่แตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งสารตั้งและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบได้ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ อย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย ซึ่งในโครงการพิเศษนี้ใช้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์ เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

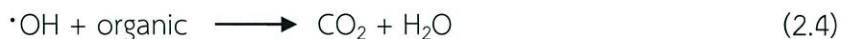
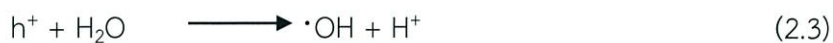
2.1.3 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

2.1.3.1 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการสลายสารประกอบอินทรีย์

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalysis process) โฟโตแคตตาลิสต์ เป็นคำที่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ “โฟโต (photo)” หมายถึง การใช้แสงมาเกี่ยวข้องในการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และ “แคตตาลิสต์หรือตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)” หมายถึง วัสดุหรือสารประกอบ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดหรือสลายสารพิษต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อม โดยการใช้สารกึ่งตัวนำ (semi-conductor) มาเป็นสารโฟโตแคตตาลิสต์ (photocatalyst) โดยหลักการของกระบวนการนี้ คือ โดยปกติอิเล็กตรอนจะอยู่เป็นชั้น ๆ ตามทฤษฎีอะตอมของบอร์ เมื่อมีการให้พลังงานที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy, E_g) ของสารกึ่งตัวนำ (photocatalyst) อิเล็กตรอนจะมีพลังงานเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้นหรือแถบตัวนำ (conduction band) ดังนั้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ที่หายไปเนื่องจากถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำทำให้เกิดที่ว่างหรือโฮล (hole, $h^+_{v,b}$) ในบริเวณแถบวาเลนซ์ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปสู่แถบตัวนำจะเรียกว่า อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron, $e^-_{c,b}$)

โดยโฮลจัดเป็นตัวออกซิไดซ์ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากสารประกอบอินทรีย์ เกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน (photoreduction) ดังแสดงในสมการ ที่ 2.2 – 2.4

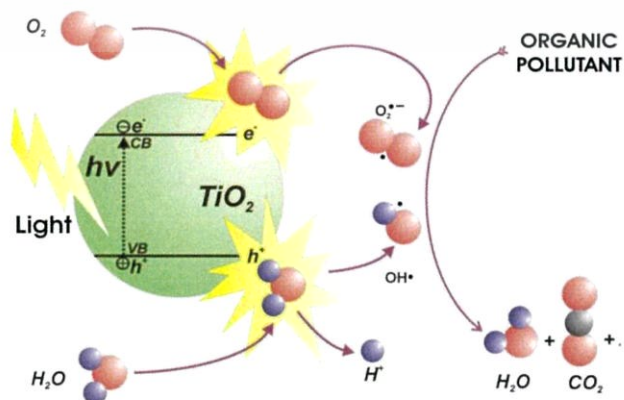
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



และอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ เกิดเป็นปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photooxidation) ของการสลายสารประกอบอินทรีย์ ดังแสดงตามสมการ 2.5 และ 2.6



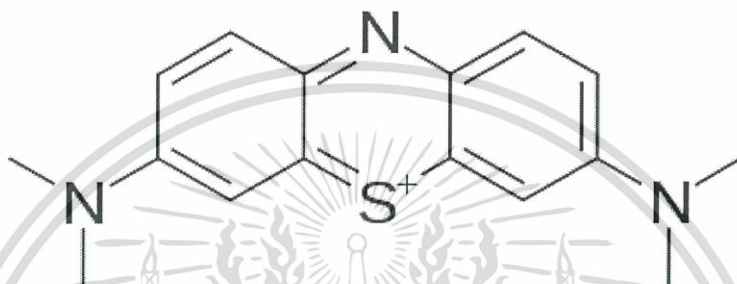
กระบวนการการเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการกำจัดหรือสลายสารประกอบอินทรีย์จะเกิดผ่านไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot OH$) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของโฮล (hole, $h^+_{v,b}$) กับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำ ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot OH$) เป็นตัวกลางและมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก และยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้หลายตัว ดังนั้นจึงเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ที่ดี สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ที่มาดูดซับที่ผิวทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัวได้ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron, $e^-_{c,b}$) จะมีออกซิเจนมาจับเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide radical, $\cdot O_2^-$) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์โดยตรง หรืออาจไปรีดิวซ์โปรตอน (H^+) เกิดเป็นไฮดรอกไซด์เรดิคัล (hydroxide radicals, $\cdot OH$) และไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radicals) ซึ่งเป็นการป้องกันการเกิดการควบคู่ของโฮลและอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นที่เกิดขึ้นตอนถูกกระตุ้นด้วยแสง (charge recombination ของคู่ $e^-_{c,b} - h^+_{v,b}$) ที่จะไปทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสซึ่งเป็นกลไกในการกำจัดหรือสลายสารประกอบอินทรีย์ [8] ดังรูปที่ 2.4 ทำให้สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัว และจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปัจจุบันสารประกอบอินทรีย์ที่ได้รับความนิยมในการศึกษา ได้แก่ สีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue dye, MB) เป็นสีย้อมชนิดประจุบวก (cationic dye) โครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อละลายในน้ำสีย้อมชนิดนี้มีสีน้ำเงินเข้มจึงถูกนำมาใช้งานทางด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นรงควัตถุสีน้ำเงินในอุตสาหกรรมฟอกย้อม ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในห้องปฏิบัติการ ใช้เป็นสีย้อมในห้องปฏิบัติการชีววิทยา และใช้ในอุตสาหกรรมหมึกพิมพ์ เป็นต้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการกำจัดหรือบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูก่อนที่จะปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม [8]

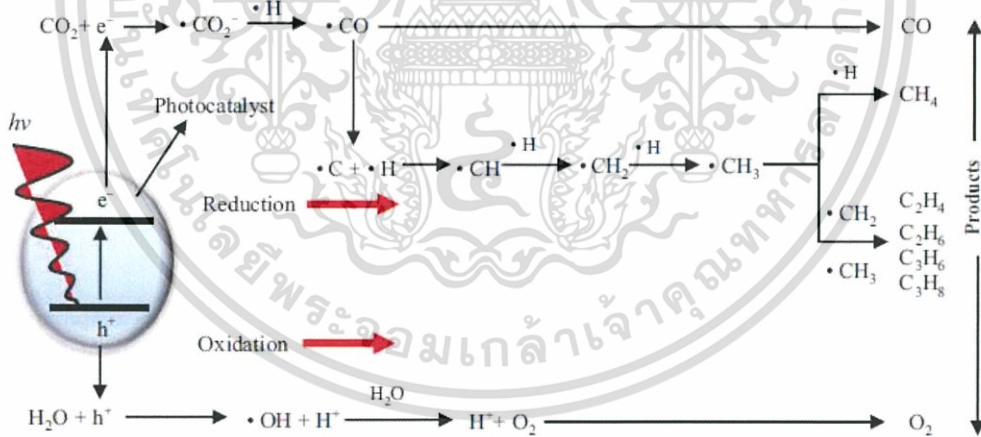


รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู [10]

2.1.3.2 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชัน (photoconversion process) ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.6 เป็นเชื้อเพลิงอื่น ๆ โดยใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การให้พลังงานทางแสง โดยกระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นนั้นต้องอาศัยปฏิกิริยาโฟโต-รีดักชันและปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้รับพลังงานจากการฉายแสง อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (valence band) ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำ (conduction band) และจะเกิดเป็น $h^+_{v.b.}$ (hole) และ $e^-_{c.b.}$ (electron) ในแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำตามลำดับ พลังงานแสง ($h\nu$) ที่ให้ไปนั้นต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ โสลที่อยู่แถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน โดยโสลที่มีประจุเป็นบวกจะรับอิเล็กตรอนจากน้ำ พันธะไฮโดรเจนของน้ำจะถูกทำลายโมเลกุลของน้ำแตกตัวเป็นโปรตรอน (H^+) และไฮดรอกไซด์เรดิคัล ($\cdot OH$) ดังสมการที่ 2.8 ส่วนอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเกิดปฏิกิริยาโฟโต-รีดักชันกับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เรดิคัล (carbon dioxide radical, $\cdot CO_2$) ดังสมการที่ 2.9 ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์เรดิคัลจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมื่อรวมตัวกับโปรตรอนเรดิคัล ($\cdot H^+$) ที่ได้จากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น กรดฟอร์มิก ($CHCOOH$) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังสมการที่ 2.10 และ 2.11 ตามลำดับ นอกจากนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นยังสามารถรวมตัวกันเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์ ($HCHO$) แก๊สมีเทน (CH_4) เมทานอล (CH_3OH) และ เอทานอล (C_2H_5OH) [11] ดังเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้นไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า สมการที่ 2.12 2.13 2.14 และ 2.15 ตามลำดับ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้ คือ ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำนวนโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จำนวนโมลของโปรตรอน จำนวนโมลของอิเล็กตรอน และค่าศักย์ไฟฟ้า

| ปฏิกิริยา | E° (V vs NHE) | |
|---|----------------------|--------|
| $\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ | - | (2.8) |
| $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^-$ | -1.90 | (2.9) |
| $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$ | -0.61 | (2.10) |
| $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | -0.53 | (2.11) |
| $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | -0.48 | (2.12) |
| $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -0.242 | (2.13) |
| $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | -0.3 | (2.14) |
| $2\text{CO}_2 + 9\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ | -0.33 | (2.15) |
| $\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ | +0.812 | (2.16) |
| $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ | -0.42 | (2.17) |



รูปที่ 2.6 แสดงภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [12]

Kimfung Li และคณะ [11] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้อธิบายการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคอนเวอร์ชันมี 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 เมื่อแสงตกกระทบที่ไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดการดูดกลืนพลังงานแสงที่เหมาะสมไปกระตุ้นให้อิเล็กตรอนมีพลังงานเพิ่มขึ้นและเกิดโฮลที่แถบวาเลนซ์ (valence band) ขั้นตอนที่ 2 อิเล็กตรอนและโฮลจะแยกตัวออกจากกัน โดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนไป

ยังแถบตัวนำ (conduction band) เนื่องจากมีพลังงานมากจากที่ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสง ทำให้ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดโฮลในแถบวาเลนซ์ ขั้นตอนที่ 3 ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลที่อยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน (photoreduction) เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล (CO_2^-) และน้ำทำปฏิกิริยากับโฮลที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดเป็นปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photooxidation) เกิดเป็นโปรตอน (H^+) ซึ่งเมื่อรวมปฏิกิริยาโฟตรีดักชัน และโฟโตออกซิเดชัน โดยคาร์บอนไดออกไซด์แอนไอออนเรดิคัลทำปฏิกิริยากับโปรตอนและอิเล็กตรอนสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) กรดฟอร์มิก (HCOOH) ฟอร์มัลดีไฮด์ (HCHO) และเมทานอล (CH_3OH) และน้ำ (H_2O) โดยผลการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาจะเกิดได้มากขึ้นขึ้นอยู่กับระยะเวลาของการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลในแถบวาเลนซ์ ซึ่งถ้ามีระยะเวลาานจะส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นสารเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.7 แสดงการเกิดปฏิกิริยาทางแสงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [11]

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

2.2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2)

ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนียม(IV) ออกไซด์หรือไทเทเนีย (titania) มีสูตรโมเลกุล คือ TiO_2 เป็นสารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชันไทเทเนียม (Ti) 1 อะตอมทำปฏิกิริยากับออกซิเจน 2 อะตอมเกิดเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ผงสีขาว โดยไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารตัวนำชนิด

เอ็น (n-type semiconductors) โดยปกติไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าตั้งแต่

+2 +3 และ +4 ซึ่งสมบัติทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ มีจุดหลอมเหลว 1870 องศาเซลเซียส

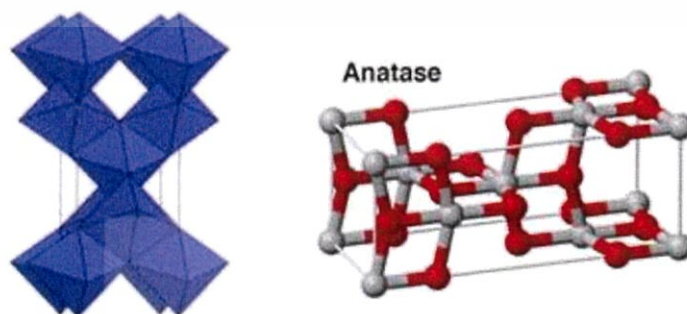
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และจุดเดือด 2972 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารเคมีที่มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมี ไม่มีความเป็นพิษ มีราคาถูก และไม่ดูดกลืนแสงช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light) เพราะ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมากกว่า 3 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้มีการนำมาใช้ประโยชน์ในหลายด้าน ที่นิยมมากที่สุดคือการนำไปใช้เป็นรงควัตถุสีขาว เพราะ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีความขาวและทึบแสง จึงได้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมยางและพลาสติก อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง และ อุตสาหกรรมเซรามิก เป็นต้น [4]

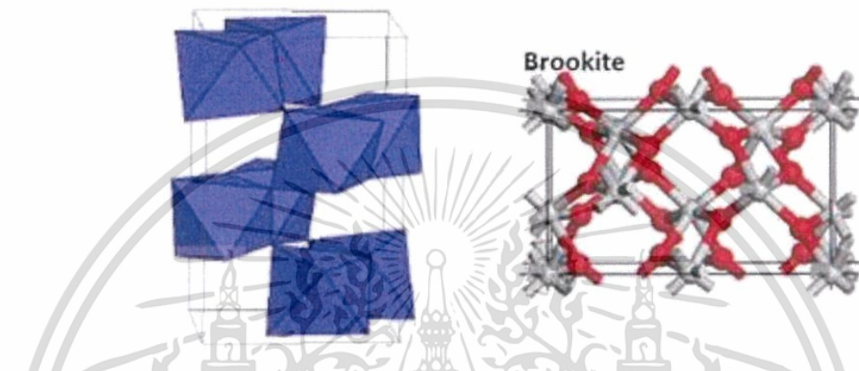
นอกจากนี้ยังมีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์ในด้านการกำจัดสารพิษต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อม เช่น การกำจัดน้ำเสียและสารปนเปื้อนในน้ำ การกำจัดกลิ่นและสารปนเปื้อนในอากาศ การกำจัดเชื้อโรคและแบคทีเรีย โดยอาศัยคุณสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductors) ของ ไทเทเนียมไดออกไซด์มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalysis process) ในการกำจัดสารพิษต่าง ๆ

โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบไปด้วย 1 อะตอมของไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) ที่ล้อมรอบด้วย 6 อะตอมของออกซิเจนไอออน (O^{2-}) แบบออกตะฮีดรอน (octahedral) เรียงต่อกันเกิดเป็นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์โดยมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน 3 แบบ คือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และ บรูไคท์ (brookite) [8] ดังแสดงในรูปที่ 2.8 2.9 และ 2.10 ตามลำดับ

2.2.1.1. วัสดุภาคแบบอนาเทส (anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) เป็นโครงสร้างที่พบในธรรมชาติเป็นอันดับสองรองลงมาจากวัสดุภาคแบบรูไทล์ (rutile) เพราะมีเสถียรภาพทางความร้อนระดับปานกลาง หากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 915 องศาเซลเซียส โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัสดุภาคแบบอนาเทสจะเปลี่ยนไปเป็นวัสดุภาคแบบบรูไคท์ และวัสดุภาคแบบรูไทล์ ตามลำดับ โดยการเชื่อมต่อกันของโครงสร้างแบบอนาเทสจะมีการเชื่อมต่อบริเวณมุมที่เป็นตำแหน่งของออกซิเจนเท่านั้น โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคแบบอนาเทส [13] ดังแสดงในรูปที่ 2.8

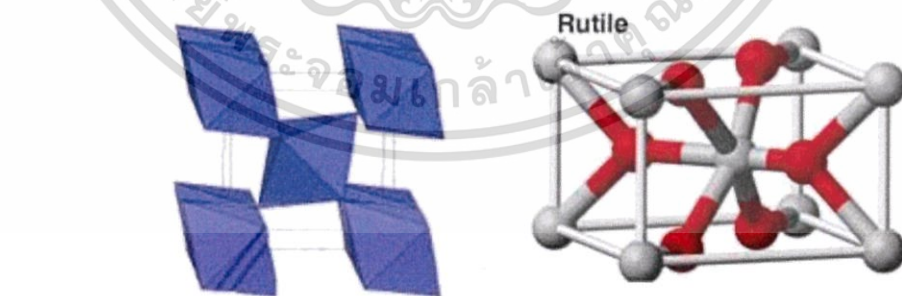


2.2.1.2. วัสดุประเภทแบบริ้วโคท (brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก (orthorhombic) เป็นโครงสร้างที่พบในธรรมชาติน้อยที่สุด เพราะมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ หากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 750 องศาเซลเซียส โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัสดุประเภทแบบริ้วโคทจะเปลี่ยนไปเป็นวัสดุประเภทแบบริ้วไทล์ โดยโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุประเภทแบบริ้วโคทจะเป็นการใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกันที่บริเวณมุมของโครงสร้างแบบทรงแปดหน้าที่บิดเบี้ยว (distorted) [13] ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัสดุประเภทแบบริ้วโคท [13]

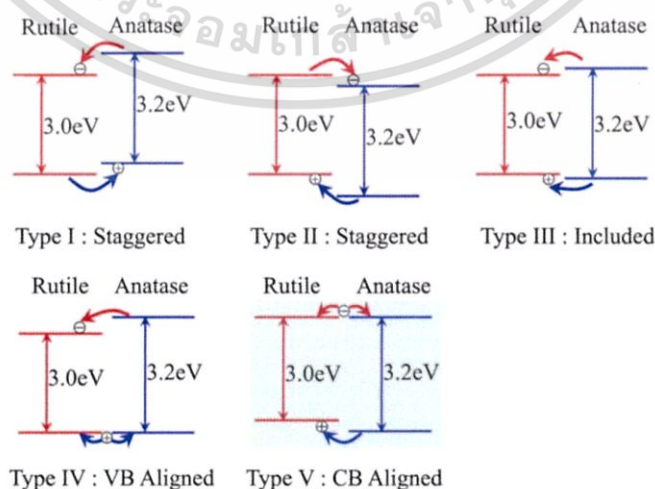
2.2.1.3. วัสดุประเภทแบบริ้วไทล์ (rutile) มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) เป็นโครงสร้างที่พบมากที่สุด ในธรรมชาติ เพราะมีความคงทน และเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่สูง โดยโครงสร้างแบบริ้วไทล์จะใช้ออกซิเจนบริเวณขอบและมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) ในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงกันข้ามกับทรงแปดหน้าจะเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรง [13] ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัสดุประเภทแบบริ้วไทล์ [13]

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัสดุประเภทแบบริ้วนาเทส บรูโคท และ ริวไทล์ จากการศึกษพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัสดุประเภทแบบริ้วนาเทสมีความเหมาะสมมากที่สุด สำหรับกระบวนการการเร่งปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำนวนมาก มีความเสถียร และมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุประเภทแบบริ้วไทล์ ส่วนวัสดุประเภทแบบริ้วโคทไม่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงเท่าที่ควร อีกทั้งยังมีให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเสถียรและทำการสังเคราะห์ได้ยาก จึงไม่นิยมใช้ในกระบวนการการเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยพบว่าการผสมไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคแบบอนาเทสด้วยวัฏภาคแบบรูไทล์ในอัตราส่วนเล็กน้อย ส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด โดยการผสมกันระหว่างวัฏภาคทั้งสองทำให้การเกิดการกลับมารวมตัวกันของโฮลและอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (charge recombination ของคู่ $e^-_{cb} - h^+_{vb}$) ลดลง ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปที่พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยในโครงการงานพิเศษนี้ได้เลือกใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 (TiO_2 เกรดการค้า P25) ซึ่งมีองค์ประกอบคือวัฏภาคแบบอนาเทสร้อยละ 80 และวัฏภาคแบบรูไทล์ร้อยละ 20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ คือ 3.20 และ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ [15] รูปที่ 2.11 แสดงแผนภาพแสดงความเป็นไปได้ของการเชื่อมต่อกันของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำ และกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ประกอบด้วยวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ที่มีอยู่ 5 แบบ คือ 1. การเชื่อมต่อกันของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำที่แถบวาเลนซ์ของวัฏภาคแบบอนาเทสอยู่เหนือกว่าวัฏภาคแบบรูไทล์ 2. การเชื่อมต่อกันของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำที่แถบวาเลนซ์ของวัฏภาคแบบรูไทล์ที่อยู่เหนือกว่าวัฏภาคแบบอนาเทส 3. การที่แถบตัวนำและแถบวาเลนซ์ของวัฏภาคแบบอนาเทสซ้อนทับตัวนำและแถบวาเลนซ์ของวัฏภาคแบบรูไทล์ 4. การที่แถบวาเลนซ์ของวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์อยู่ในระดับเดียวกัน 5. การที่แถบตัวนำของวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์อยู่ในระดับเดียวกัน [14] ถึงแม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง แต่มีข้อจำกัดในการใช้เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่กว้าง จึงจำเป็นต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาที่สูง ดังนั้นในโครงการงานพิเศษนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) โดยการเติมสารเจือสีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ [15]



รูปที่ 2.11 แสดงแผนภาพกลไกการกระตุ้นด้วยแสงที่เกิดขึ้นจากการผสมกันระหว่างวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [14] ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

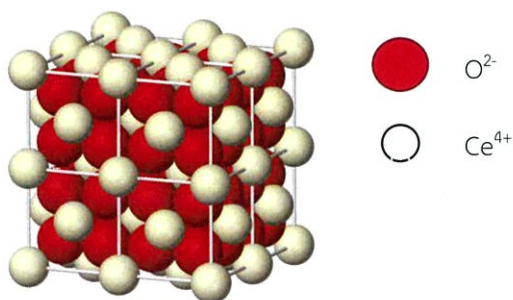
ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิภาคแบบอนาเทส บรูไคท์ และรูไทล์ [15]

| สมบัติ | วิภาค | | |
|--|------------------------------|--|------------------------------|
| | อนาเทส | บรูไคท์ | รูไทล์ |
| Crytalline structure | Tetragonal | Rhombohedral | Tetragonal |
| Lattice constants (nm) | a = b = 0.3733 c = 0.9370 | a = 0.5436 b = 0.9166 c = 0.5135 | a = b = 0.4584 c = 0.2953 |
| Bavais Lattice | Simple, Body centred | Simple | Simple, Body centred |
| Density (g/cm ⁻³) | 3.83 | 4.17 | 4.24 |
| Melting point (°C) | สามารถเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้ | สามารถเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้ | 1870 |
| Band gap (eV) | 3.2 | 3.14 | 3.0 |
| Refractive index (ng) | 2.5688 | 2.80090 | 2.9467 |
| Standard heat capacity, C ^o p | 55.52 | - | 55.60 |
| Dielectric constant | 55 | 78 | 110 - 117 |

2.2.2 ซีเรียมออกไซด์ (Cerium oxide, CeO₂)

ซีเรียมออกไซด์ เป็นประเภทสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการทนความร้อนสูง มีสูตรโมเลกุล คือ CeO₂ มีจุดหลอมเหลวที่ 2,400 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่ 3,500 องศาเซลเซียส ลักษณะทั่วไปมีสีเหลืองซีด ไม่ละลายน้ำและไม่ลุกติดไฟ ซีเรียมออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ (fluorite) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 จากลักษณะโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ ทำให้พบอะตอมของออกซิเจนอยู่ในทุกระนาบของโครงสร้างผลึก จึงทำให้เกิดการถ่ายเทออกซิเจนไอออนได้ง่ายและรวดเร็ว เนื่องจากช่องว่างของออกซิเจนไอออนที่เกิดขึ้นในโครงสร้างสามารถหมุนเวียนออกซิเจนไอออนไปตามช่องว่างต่าง ๆ ได้ โดยออกซิเจนไอออนในโครงสร้างผลึกสามารถถ่ายเทออกซิเจนไอออนออกไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย (high oxygen-ion conductivity) ที่อุณหภูมิประมาณ 500-800 องศาเซลเซียส ซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์ กลายเป็นซีเรียมออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น 3+ ได้ จากลักษณะสมบัติเฉพาะดังกล่าวทำให้ซีเรียมออกไซด์สามารถนำมาใช้งานได้หลากหลาย เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) และใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) เป็นต้น [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

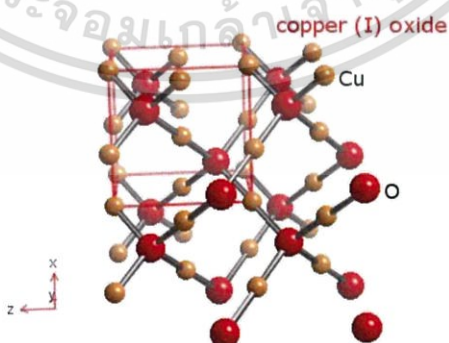


รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ [17]

2.2.3 คอปเปอร์ออกไซด์ (Copper oxide)

โลหะทองแดง (copper) คือ ธาตุในหมู่โลหะทรานซิชัน มีจุดหลอมเหลวที่ 1,083 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่ 2,582 องศาเซลเซียส โดยโลหะทองแดงมีเลขออกซิเดชันสองค่า คือ +1 และ +2 และสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะบางชนิดเกิดเป็นสารประกอบได้ โดยสารประกอบออกไซด์ของโลหะทองแดง เช่น คอปเปอร์(I) ออกไซด์ (copper(I) oxide) และ คอปเปอร์(II) ออกไซด์ (copper(II) oxide) [18]

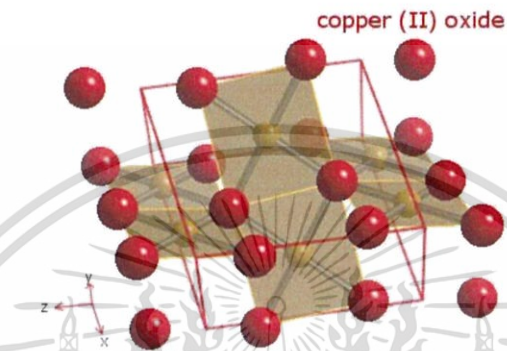
คอปเปอร์(I) ออกไซด์ เป็นกลุ่มของสารประกอบอนินทรีย์ที่มีสีแดง ไม่ละลายในน้ำ มีสูตรโมเลกุล คือ Cu_2O มีโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ (cubic) มีการจับพันธะโดยอะตอมโลหะทองแดงอยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนที่จับกันแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) ดังแสดงในรูปที่ 2.13 สารประกอบคอปเปอร์(I) ออกไซด์ มีข้อดี คือ เป็นสารราคาถูกแต่มีศักยภาพสูง จึงมีการนำคอปเปอร์(I) ออกไซด์มาประยุกต์ใช้งาน เช่น ใช้เคลือบเซรามิกให้เป็นสีแดง ผลิตภัณฑ์สีแดงที่นำไฟฟ้าได้และใช้เป็นสารกระตุ้นในปฏิกิริยาต่าง ๆ [19]



รูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้างของคอปเปอร์(I) ออกไซด์ [20]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอปเปอร์(II) ออกไซด์ เป็นสารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่งของโลหะ ทองแดงมีเลขออกซิเดชัน +2 และมีสูตรโมเลกุล คือ CuO มีจุดหลอมเหลวที่ 1,326 องศาเซลเซียสและจุดเดือดที่ 2,000 องศาเซลเซียส ซึ่งลักษณะทั่วไปเป็นของแข็งสีดำ มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ด้านทั้งสามด้านยาวไม่เท่ากัน (monoclinic) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 การประยุกต์ใช้งานคอปเปอร์(II) ออกไซด์ เช่น การใช้ทำโลหะผสม กลุ่มงานให้สี การใช้งานด้านการเก็บประจุและงานตัวเร่งปฏิกิริยา [19]



รูปที่ 2.14 แสดงโครงสร้างของคอปเปอร์(II) ออกไซด์ [21]

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Slamet และคณะ [2] ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ด้วยการเจือทองแดง (copper, Cu) คอปเปอร์(II) ออกไซด์ (copper(II) oxide, CuO) และคอปเปอร์(I) ออกไซด์ (copper(I) oxide, Cu_2O) โดยร้อยละการเจือแต่ละตัวโดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 2.2 การเตรียมทำโดยนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ละลายในสารละลายคอปเปอร์(II) ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) ที่เป็นสารตั้งต้นของทองแดง คอปเปอร์(II) ออกไซด์ และคอปเปอร์(I) ออกไซด์ แล้วทำการปั่นกวนนาน 4 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ได้เป็นคอปเปอร์(II) ออกไซด์บนไทเทเนียมออกไซด์ นำไปเผาในบรรยากาศรีดักชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ได้เป็นเป็นทองแดงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ นำไปเผาอีกครั้งในบรรยากาศออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ได้เป็นคอปเปอร์(I) ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อทำการทดลองโดยนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เตรียมได้มาละลายในน้ำกลั่น จากนั้นผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ลงในน้ำกลั่นแล้วให้รังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) ในขณะที่ ปั่นกวนสารละลาย ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยคอปเปอร์(II) ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล (CH_3OH) โดยเมื่อให้อุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส และในการทำปฏิกิริยาใช้เวลา 6 ชั่วโมง สามารถเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

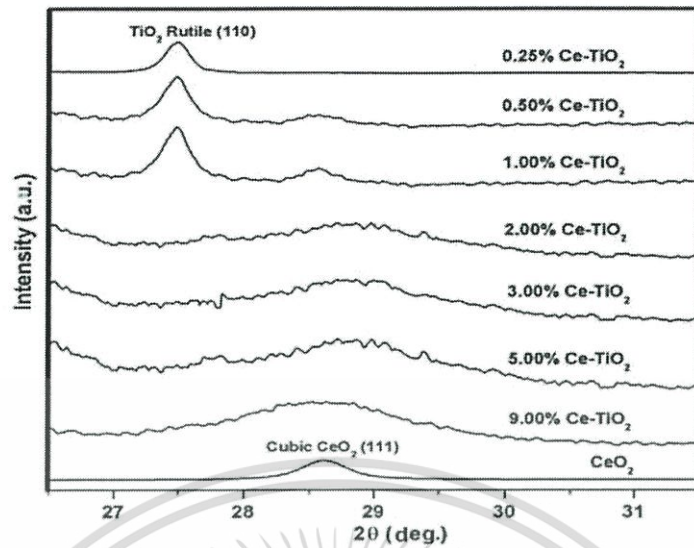
ได้สูงสุดที่คือ 2,655 ไมโครโมลต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งกรัม และมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล (ΦQ) ร้อยละ 19.23 ดังแสดงในตาราง 2.12

ตาราง 2.2 แสดงการเกิดของเมทานอลต่อจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลา 6 ชั่วโมง และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล [2]

| No. | Catalyst | 6 h methanol yield ($\mu\text{mol/g}$ catalyst) | ΦQ (%) |
|-----|---|--|--------|
| 1 | TiO ₂ (P25) | 809 | 5.86 |
| 2 | 0.5%CuO/ TiO ₂ | 1,184 | 8.58 |
| 3 | 1.0%CuO/ TiO ₂ | 1,592 | 11.53 |
| 4 | 3.0%CuO/ TiO ₂ | 2,655 | 19.23 |
| 5 | 5.0%CuO/ TiO ₂ | 1,279 | 9.26 |
| 6 | 10.0%CuO/ TiO ₂ | 767 | 5.55 |
| 7 | 3.0%Cu/ TiO ₂ | 1,164 | 8.43 |
| 8 | 3.0%Cu ₂ O/ TiO ₂ | 1,346 | 9.74 |

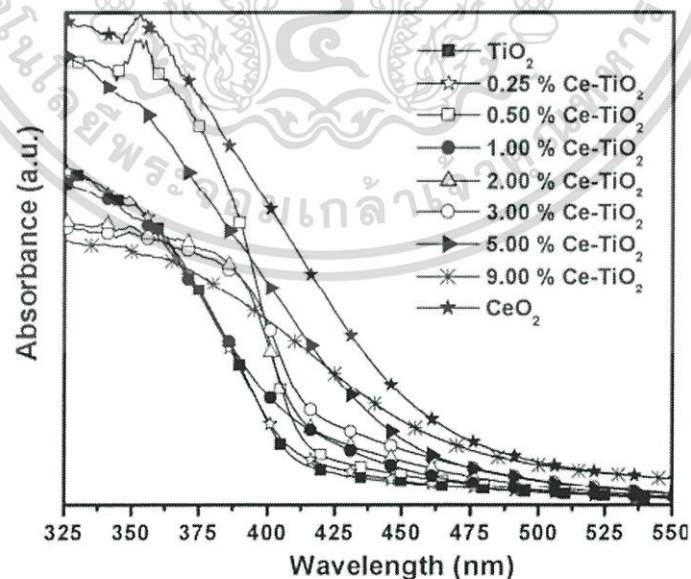
G Magesh และคณะ [3] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) ในอัตราร้อยละ 0.25 0.5 1.0 2.0 3.0 5.0 และ 9.0 โดยน้ำหนัก ซึ่งเตรียมได้ด้วยวิธีการโซลเจล (sol-gel) โดยนำไทเทเนียม(IV) ไอโซโพรพอกไซด์ (titanium(IV) isopropoxide) ละลายในไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) และนำแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต (ammonium cerium(IV) nitrate) ละลายในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำสารละลายไทเทเนียม(IV) ไอโซโพรพอกไซด์และแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต หยดลงสารละลายโพลีอะครีลาไมด์ (polyacrylamide) ด้วยอัตราการหยด 1.5 และ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ ในขณะที่ทำการปั่นกวน แล้วปั่นกวนต่อเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการแยกและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน 3 ครั้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมาตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์โดยการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction; XRD) พบว่าเมื่อทำการเจือซีเรียมออกไซด์ลงไปไนไทเทเนียมไดออกไซด์จะพบพีคของซีเรียมระนาบ (111) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.6 ดังแสดงในรูป 2.15 แสดงให้เห็นว่ามีซีเรียมออกไซด์อยู่ในองค์ประกอบของไทเทเนียม-ไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 การตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction; XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ [3]

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) พบว่าการปรับปรุงพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยซีเรียมออกไซด์ทำให้สารที่ได้มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นถึงการใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ต่ำลงดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectro photometer) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ปรับปรุงสมบัติ

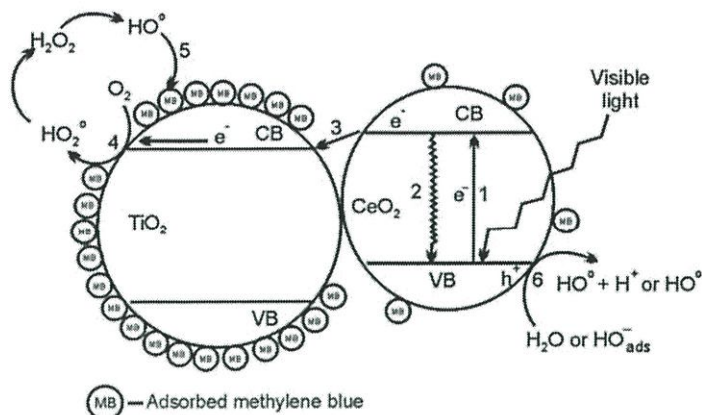
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อศึกษาประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงสมบัติด้วยซีเรียมออกไซด์ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue) โดยให้พลังงานแสงที่ตามองเห็นและรังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ต่อสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 53.49 ไมโครโมลต่อลิตร ปริมาตร 80 มิลลิลิตร พบว่าการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูโดยการให้พลังงานแสงที่ตามองเห็นและรังสีอัลตราไวโอเล็ต 16.80×10^{-7} และ 40.45×10^{-7} โมลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ตามลำดับ ภายในเวลา 90 นาที ดังแสดงในตาราง 2.3 ซึ่งประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งทางแสงที่ดีขึ้นเนื่องจากการที่ซีเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Eg) เท่ากับ 2.76 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) ที่มีค่าเท่ากับ 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นเมื่อซีเรียมได้รับพลังงานแสงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำ จากนั้นอิเล็กตรอนที่แถบตัวนำของซีเรียมจะถูกถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ และยังเพิ่มระยะเวลาที่โฮลและอิเล็กตรอนจะกลับมารวมกัน จึงส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปที่พื้นผิวของตัวเร่งเพื่อเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.17

ตารางที่ 2.3 แสดงผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยซีเรียมออกไซด์ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูหลังจากการให้แสงที่มองเห็นและรังสีอัลตราไวโอเล็ตนาน 90 นาที [3]

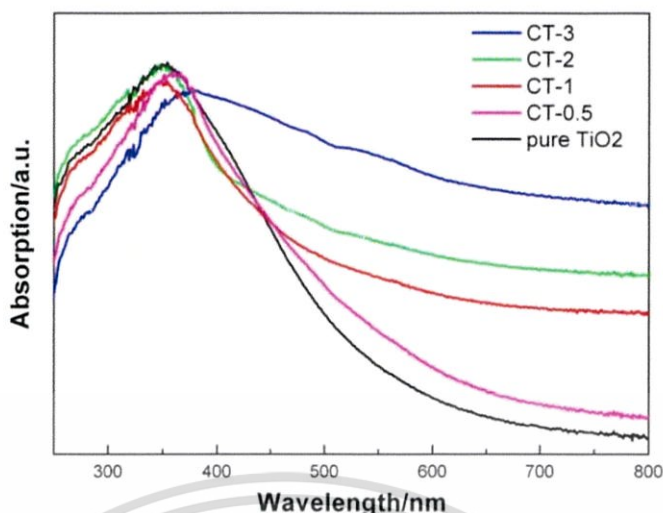
| Catalyst (wt%) | Amt reduced ($\times 10^{-7}$ mol/0.1 g cat.) | | | |
|---------------------------|--|----------------------|---------|----------------------|
| | Visible | | UV | |
| | Overall | Net photocatalyst | Overall | Net photocatalyst |
| TiO ₂ | 9.63 | 0.53 | 32.40 | 23.30 |
| 0.25% Ce/TiO ₂ | 14.65 | 6.31 | 34.56 | 26.22 |
| 0.50% Ce/TiO ₂ | 17.01 | 9.74 | 37.28 | 30.01 |
| 1.00% Ce/TiO ₂ | 16.80 | 10.27 | 40.45 | 33.92 |
| 2.00% Ce/TiO ₂ | 14.65 | 8.87 | 39.22 | 33.44 |
| 3.00% Ce/TiO ₂ | 14.12 | 8.66 | 31.61 | 26.18 |
| 5.00% Ce/TiO ₂ | 11.34 | 6.74 | 28.17 | 23.57 |
| 9.00% Ce/TiO ₂ | 9.73 | 5.55 | 26.83 | 22.65 |
| CeO ₂ | 8.66 | 5.24 | 5.18 | 1.76 |



รูปที่ 2.17 แสดงกลไกการเกิดการกระตุ้นด้วยแสงแบบชั้นบันไดของวัสดุตัวเร่งทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ [3]

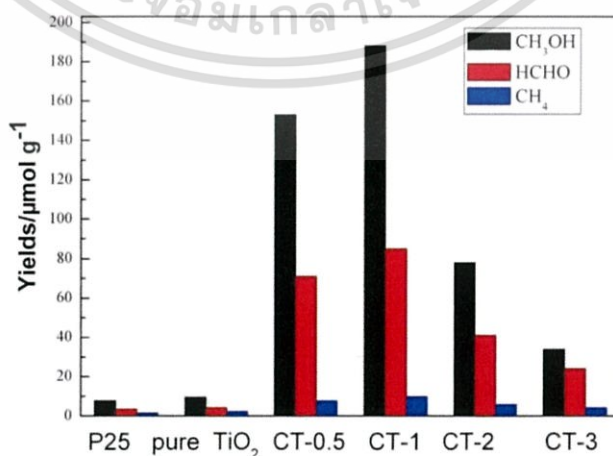
Zhuo Xiong และคณะ [22] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ร้อยละ 0.5 1.0 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการโซลเจล (sol-gel) เตรียมได้โดยนำไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ที่เป็นสารตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ละลายในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ในปริมาณที่มากพอที่จะทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ เพื่อให้เกิดการตกตะกอนแล้วทำการแยกตะกอน แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนปราศจากคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา นำตะกอนไปละลายด้วยกรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้นสูงได้เป็นสารละลายไทเทเนียม(IV) ออกซิไนเตรต (titanium(IV) oxynitrate) จากนั้นเตรียมกรดซิตริก (citric acid, CA) โดยการละลายในน้ำปราศจากไอออนแล้วเติมสารละลายไทเทเนียม(IV) ออกซิไนเตรต โดยคำนวณอัตราส่วนระหว่างกรดซิตริก 2 โมลต่อไทเทเนียม 1 โมล และไนเตรตไอออน 3 โมลต่อกรดซิตริก 1 โมล ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และควบคุมความเป็นกรดต่างให้อยู่ที่ 6 ถึง 7 แล้วเติมซีเรียม(III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ลงในสารละลายผสม จะเกิดเป็นสารละลายกึ่งของแข็งคล้ายวุ้นสีน้ำตาล แล้วทำการอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยซีเรียมออกไซด์เป็นผงสีเทา นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมาตรวจสอบพิกเซลเอกซิกซ์ทรักชันตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) พบว่าการปรับปรุงสมบัติไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยซีเรียมออกไซด์ทำให้ได้ตัวเร่งที่การดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้นซึ่งแสดงถึงการใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 2.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



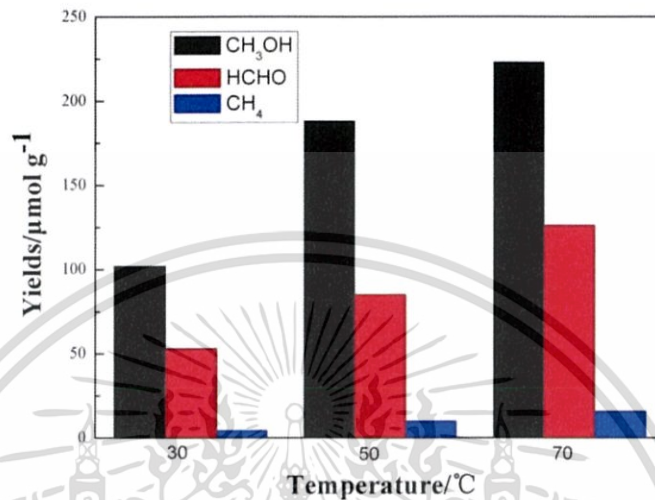
รูปที่ 2.18 ตรวจสอบสมบัติทางแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ [22]

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงสมบัติด้วยซีเรียมออกไซด์ โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สังเคราะห์ได้เติมลงในน้ำกลั่นแล้วทำการปั่นกรองอย่างต่อเนื่องด้วยแท่งแม่เหล็กเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาละลายอยู่ในตัวกลาง จากนั้นทำการผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ลงน้ำกลั่นที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงกระจายตัวอยู่อย่างต่อเนื่องพร้อมทั้งให้รังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) นาน 8 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ได้ผลผลิตจากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล (CH_3OH) พอร์มาลดีไฮด์ (HCHO) และมีเทน (CH_4) สูงที่สุดดังแสดงผลในรูปที่ 2.19 โดย CT-0.5 CT-1 CT-2 และ CT-3 คือไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 1.0 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักตามลำดับ



รูปที่ 2.19 กราฟแสดงผลผลิตในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล (CH_3OH) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่พอร์มาลดีไฮด์ (HCHO) และมีเทน (CH_4) [22] ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

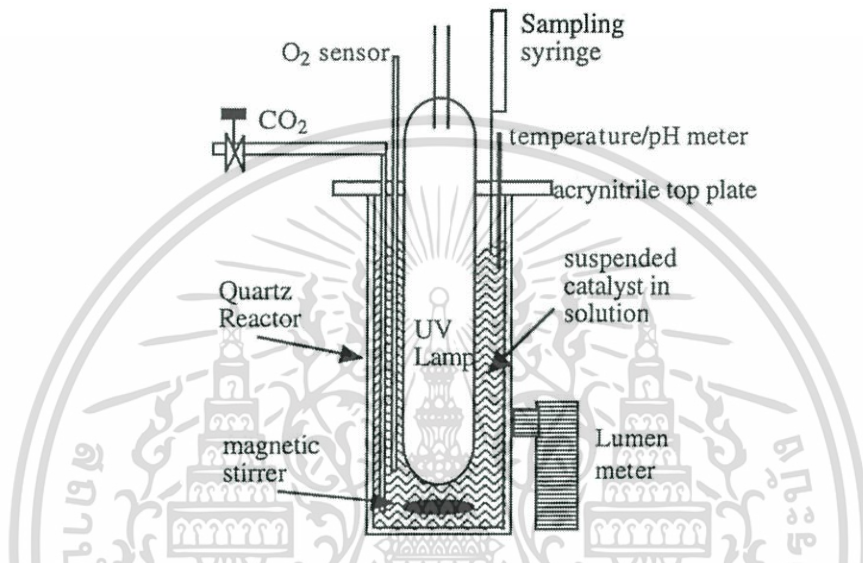
จากนั้นนำตัวเร่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก มาศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 30 50 และ 70 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ได้ผลผลิตสูงสุดดังแสดงผลในรูปที่ 2.20



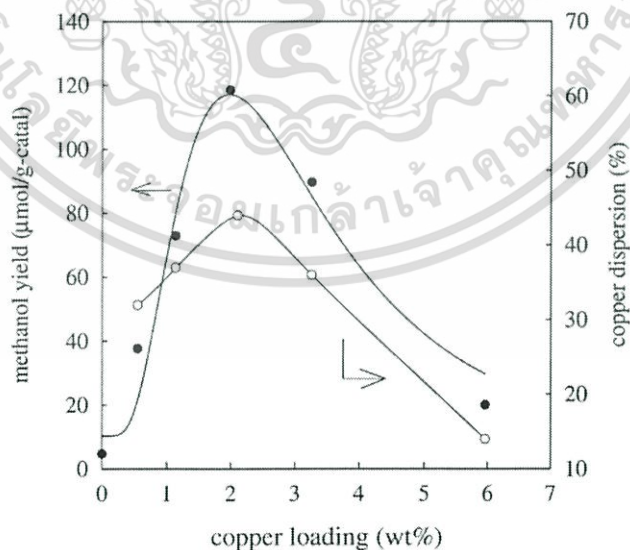
รูปที่ 2.20 กราฟแสดงผลผลิตในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็น CH₃OH HCHO และ CH₄ ที่อุณหภูมิ 30 50 และ 70 องศาเซลเซียส [22]

I-Hsiang Tseng และคณะ [23] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์ (TiO₂) ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยทองแดงร้อยละ 0.6 1.0 2.0 3.3 6.0 และ 6.7 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการโซลเจล (sol-gel) เตรียมได้โดยนำไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (Ti(OC₄H₉)₄) 0.02 โมล บิวทานอล (C₄H₉OH) 0.08 โมล และกรดอะซิติกเย็น 0.08 โมล ละลายในน้ำทำการปั่นกววนต่อเนื่องเป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นเติมคอปเปอร์(II) คลอไรด์ (CuCl₂) ปั่นกววนต่ออีกเป็นเวลา 30 นาที นำสารละลายที่ได้ทำให้โดยใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที และเผาในบรรยากาศรีดักชัน 300 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยทองแดง การสังเคราะห์นี้ต้องการเปรียบเทียบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้กับไทเทเนียมไดออกไซด์ Degussa P25 จากประเทศเยอรมนี เตรียมได้โดยนำไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มาปรับปรุงสมบัติด้วยทองแดงด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (incipient wetness impregnation) โดยใช้คอปเปอร์(II) คลอไรด์เป็นสารตั้งต้นของทองแดง นำไปอบและเผาโดยสภาวะเดียวกันกับการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยทองแดงข้างต้น จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงมาทดสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.15 ถึง 0.6 กรัม ละลายใน

ความดัน 125 กิโลปาสกาล (KPa) และให้พลังงานรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) อย่างต่อเนื่องนาน 6 ชั่วโมง โดยติดตั้งอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 2.21 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ปรับปรุงสมบัติด้วยทองแดงร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีการกระจายตัวของทองแดงมากที่สุดบนไทเทเนียมไดออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 2.22 และมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล (CH_3OH) ได้สูงสุดเมื่อเทียบกับการปรับปรุงสมบัติด้วยทองแดงในปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.21 แสดงชุดอุปกรณ์ติดตั้งสำหรับใช้ในปฏิกิริยาตัวเร่งทางแสง [23]



รูปที่ 2.22 แสดงผลของปริมาณการเจือทองแดง ที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของบนไทเทเนียมไดออกไซด์ และผลผลิตในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล (CH_3OH) โดยให้พลังงานแสงอัลตราไวโอเล็ตนาน 6 ชั่วโมง [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.23 แสดงปริมาณผลผลิตของเมทานอลที่ได้จากปฏิกิริยาทางแสงโดยใช้ตัวเร่งชนิดต่าง ๆ [23]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการศึกษาระยะแรกและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้ คือ การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ การปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ และการทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู และการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง ซึ่งมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมี

1. คอปเปอร์(II) ออกไซด์ (CuO) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Aldrich ขนาด 50 นาโนเมตร
2. แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Acros
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Carlo Erba
4. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ P25) ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Aldrich ขนาด 21 นาโนเมตร
5. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (วัฏภาคแบบอนาเทส) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Aldrich ขนาด 100 – 150 นาโนเมตร
6. เมทิลีนบลู (C₁₆H₁₈N₃SCl.3H₂O) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Carlo Erba
7. เมทานอล (CH₃OH) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Carlo Erba
8. เอทานอล (C₂H₅OH) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท องค์การสุรา กรมสรรพสามิต
9. เอทานอล (C₂H₅OH) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Carlo Erba
10. น้ำกลั่น
11. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
12. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ gas)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์ขนาด 250 100 และ 150 มิลลิลิตร
2. กระจกนาฬิกา
3. แท่งแก้ว
4. ซ้อนตักสาร
5. กระจกบดขนาด 250 50 และ 10 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
6. ขวดปรับปริมาตรขนาด 2,000 100 และ 25 มิลลิลิตร
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. กระจกบ่อน้ำกลั่น
8. หลอดหยด
9. ปีเปตขนาด 10 5 2 และ 1 มิลลิลิตร
10. กระจกยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
11. เครื่องชั่งน้ำหนักไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง
12. ตู้อบ
13. เต้าเผาสาร
14. เครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอน รุ่น EBA 20 บริษัท HETTICH
15. เครื่องปั่นกวนและแท่งแม่เหล็ก
16. ตู้ดูดควัน
17. ขวดบด
18. ลูกบิดแบบเซอร์โคเนีย (ZrO_2)
19. ตะแกรงร่อน
20. ตู้ปฏิบัติการเร่งปฏิกิริยาทางแสงขนาด 21.6 x 18.0 x 23.5 เมตร
21. หลอดกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ต (ยูวีชนิดซี (UV-C)) ยี่ห้อ TOKIVA ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร และหลอดกำเนิดแสงที่ตามองเห็น (visible light) ยี่ห้อ lampton ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร
22. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น EVO[®] HD บริษัท Carl Zeiss
- 2.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM)
24. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)
25. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น EVOLUTION 201 บริษัท THERMO
26. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) รุ่น CP-3800 บริษัท VARIAN คอลัมน์ DB-WAX

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

3.3.1.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

1. ชั่งแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต 6.3706 กรัม แล้วนำมาละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

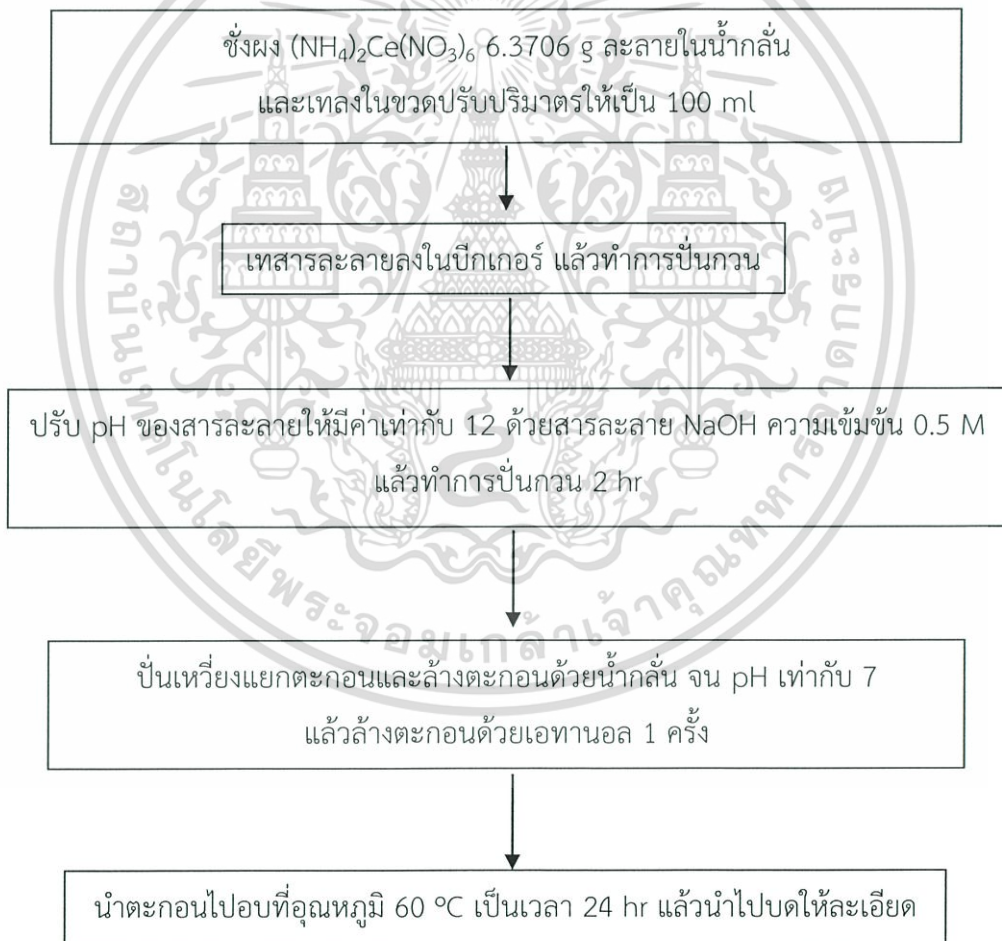
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เทสารที่เตรียมในข้อ 1. ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วทำการปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวนจากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ลงไปเพื่อปรับค่า pH จนได้สารละลายที่มี pH เท่ากับ 12 ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 100 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวนต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 2 ชั่วโมง ทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายที่ถูกล้างออกมีค่า pH เท่ากับ 7 แล้วล้างตะกอนด้วยเอทานอล 1 ครั้ง

4. นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปบดให้ละเอียด

แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงแผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

1. ชั่งซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ ตามอัตราส่วนและปริมาณตามที่แสดงในตารางที่ 3.1
2. ใส่ลงในขวดที่ใช้ในการบดผสมที่มีลูกบดบรรจุอยู่ 2/3 ของขวดบดผสม
3. เติมสารละลายเอทานอล ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 โดยเติมให้ระดับเอทานอลอยู่เหนือลูกบดเล็กน้อย จากนั้นนำไปบดผสมด้วยเครื่องบด (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. กรองและล้างตะกอนด้วยสารละลายเอทานอล ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปบดให้ละเอียด

แผนผังแสดงการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงแผนผังการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 3.1 แสดงอัตราส่วน (wt%) และปริมาณ (g) ของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
ทางแสง

| ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | TiO ₂ | | CeO ₂ | | CuO | |
|--|------------------|------------|------------------|------------|-----|------------|
| | wt% | ปริมาณ (g) | wt% | ปริมาณ (g) | wt% | ปริมาณ (g) |
| TiO ₂ (อนาเทส) | 100 | 3 | - | - | - | - |
| TiO ₂ (P25) | 100 | 3 | - | - | - | - |
| 1%CeO ₂ /TiO ₂ | 99 | 3 | 1 | 0.0303 | - | - |
| 2%CuO/TiO ₂ | 98 | 3 | - | - | 2 | 0.0612 |
| 3%CuO/TiO ₂ | 97 | 3 | - | - | 3 | 0.0928 |
| 1%CeO ₂ /2%CuO/TiO ₂ | 97 | 3 | 1 | 0.0309 | 2 | 0.0619 |
| 1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂ | 96 | 3 | 1 | 0.0313 | 3 | 0.0936 |

3.3.2 การศึกษาสมบัติการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

3.3.2.1 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสีย้อมเมทิลีนบลู

1. ชั่งเมทิลีนบลู 0.01 กรัม แล้วนำมาละลายและปรับปริมาตรในขวดปรับปริมาตรที่หุ้มแผ่นอะลูมิเนียมขนาด 2 ลิตร ด้วยน้ำกลั่นจะได้สารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร (ppm)

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 0.5 1 2 3 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยการเปิดสารละลายเมทิลีนบลูที่เตรียมได้จากข้อ 1. มาเติมในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร และทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น ความเข้มข้นและปริมาตรเมทิลีนบลูที่ต้องเปิดมาดังแสดงในตารางที่ 3.2 โดยต้องทำการหุ้มแผ่นอะลูมิเนียมที่บีกเกอร์และขวดปรับปริมาตรที่ใช้ใส่สารละลายเมทิลีนบลูด้วย เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับแสง

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

ตารางที่ 3.2 แสดงความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู

| ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (mg/L) | ปริมาตรสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 5 mg/L ที่ต้องปิเปต (mL) |
|---|---|
| 0.5 | 2.5 |
| 1 | 5 |
| 2 | 10 |
| 3 | 15 |
| 4 | 20 |
| 5 | 25 |

3.3.2.2 การศึกษาการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (ที่สังเคราะห์ได้จากตอนที่ 3.3.1) 0.04 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ตวงสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร (ที่เตรียมได้จากตอน 3.3.2.1) ปริมาตร 200 มิลลิลิตร แล้วเทลงในบีกเกอร์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากนั้นนำเข้าไปในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นเวลา 30 นาที โดยทำการปั่นกวนและยังไม่ให้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) หรือแสงที่ตามองเห็น (visible light)
3. เมื่อครบเวลา 30 นาทีดูดสารละลายมา 15 มิลลิลิตร ไปทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน และนำสารละลายเมทิลีนบลูไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร
4. ทำการปั่นกวนและให้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร หรือแสงที่ตามองเห็นในตู้เร่งปฏิกิริยาทางแสงต่อจนครบเวลา 6 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อเวลาผ่านไปทุก ๆ 1 ชั่วโมง เพื่อไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง
5. นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ไปหาความเข้มข้นโดยการเทียบจากกราฟมาตรฐาน แล้วจึงหาความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงยูวีและแสงที่ตามองเห็น

3.3.3 การศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

3.3.3.1 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทานอล (methanol) และเอทานอล (ethanol)

1. เตรียมสารมาตรฐานสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.0005 0.001 0.002 และ 0.005 โดยปริมาตร (v/v%) โดยปิเปตสารละลายเมทานอลและเอทานอลจาก

สารละลายเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 และสารละลายเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ด้วยไมโครปิเปต ตามอัตราส่วนและปริมาตรของสารละลายเมทานอลและเอทานอลที่ปิเปต ดังแสดงในตารางที่ 3.3 แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2. นำสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล (ความเข้มข้นร้อยละ 0.0005 0.001 0.002 และ 0.005 โดยปริมาตร) มาตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟไปสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟ

ตารางที่ 3.3 แสดงอัตราส่วนและปริมาตรที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอล

| ร้อยละความเข้มข้น (v/v%) | ปริมาตรที่ปิเปต (ml) | | ขนาดขวดปรับปริมาตร (ml) |
|-----------------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| | สารละลายเมทานอล | สารละลายเอทานอล | |
| 0.0005 | 0.01 | 0.01 | 2,000 |
| 0.001 | 0.01 | 0.01 | 1,000 |
| 0.002 | 0.02 | 0.02 | 1,000 |
| 0.005 | 0.05 | 0.05 | 1,000 |

3.3.3.2 การศึกษาเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารเชื้อเพลิง

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เตรียมได้จากตอนที่ 3.3.1 ปริมาณ 0.15 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาในการอบสารนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงนั้นใส่ลงในกระบอกตวงขนาด 500 มิลลิลิตร

2. เติมน้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร ลงในกระบอกตวงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงกระจายตัวทั่วทั้งขวดแก้ว

3. ติดตั้งระบบอุปกรณ์การทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 3.3

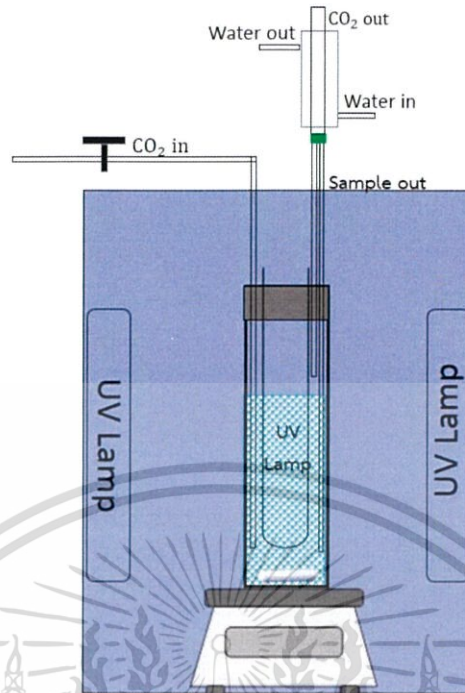
4. ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ด้วยอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาที ลงในน้ำกลั่นภายในกระบอกตวงที่ปิดสนิทเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะการอิ่มตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

5. เริ่มให้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ภายในกระบอกตวง โดยทำการทดลองในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

6. เก็บตัวอย่างสารละลายเมื่อทำการทดลองผ่านไปทุก ๆ 2 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง ไปปั่นเหวี่ยงเพื่อทำการแยกตะกอน จากนั้นไปทำการวิเคราะห์หาชนิดของและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 แสดงระบบการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการผลิตเชื้อเพลิงจากกระบวนการโฟโตคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

3.4 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

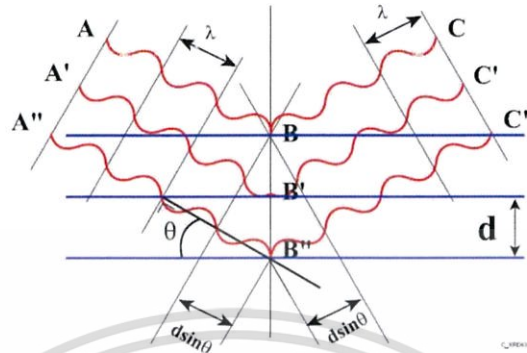
เมื่อทำการสังเคราะห์วัสดุตัวเร่งทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้แล้วนั้น จะนำวัสดุตัวเร่งทางที่สามารถสังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ โครงสร้างทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง และประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

3.4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกของวัสดุและการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ผ่านระนาบผลึกของวัสดุ ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อจำกัดของการใช้งาน คือ สามารถใช้กับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นผลึก (crystal) เท่านั้น โดยหลักการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือ เมื่อลำแสงของรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคก็จะเกิดการหักเหของลำแสงที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยมุมของการตกกระทบและการสะท้อนของรังสีสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law เทคนิคนี้เป็นที่นิยมใน

เอกสารนี้ การระบุชนิดและโครงสร้างของวัสดุเนื่องจากมีข้อดี คือ เป็นเทคนิคที่ใช้ตัวอย่างน้อยง่ายต่อการทำไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เตรียมตัวอย่าง ไม่ทำลายตัวอย่าง วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถบ่งชี้ถึงองค์ประกอบ [24]
เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.4 แสดงการตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ [24]

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

โดยที่

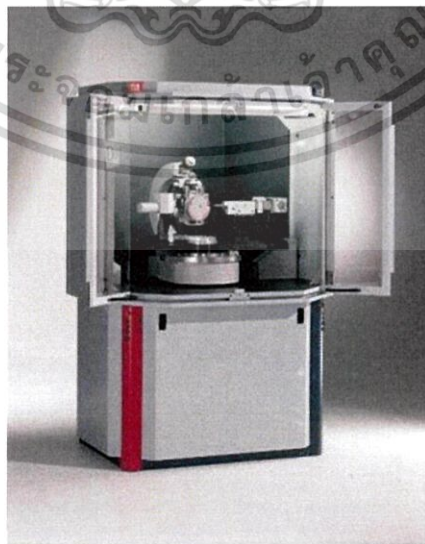
λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{CuK}\alpha = 1.540 \text{ \AA}$)

n คือ ลำดับการสะท้อน

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

θ คือ มุมที่รังสีตกกระทบ

โดยในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการตรวจวัดสารตัวอย่างโดยใช้อัตราเร็วในการตรวจสอบ 1.2 องศาต่อ
นาที โดยตรวจวัดตั้งแต่ 20 ถึง 90 องศา (2θ)

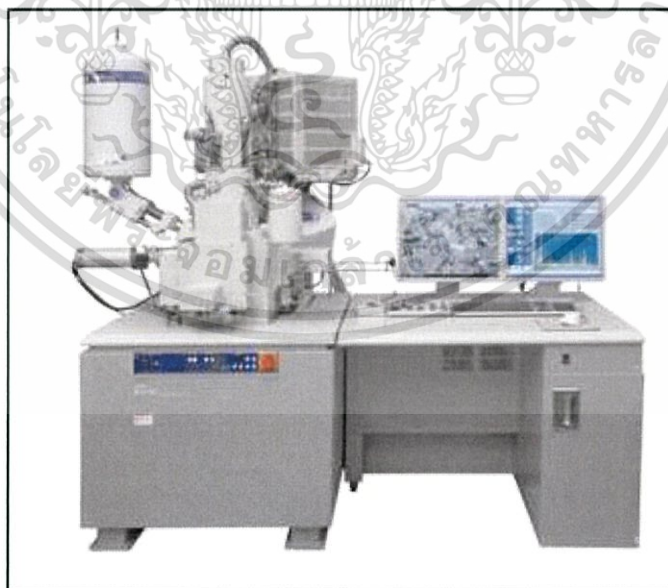


รูปที่ 3.5 แสดงเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

โครงการพิเศษนี้ได้นำวัสดุตัวเร่งทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนให้ใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา เมื่อลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย เทคนิคนี้สามารถใช้ในการศึกษาลักษณะบนพื้นผิว และหาองค์ประกอบทางเคมีได้จากสัญญาณของรังสีเอ็กซ์ [26] โดยใช้เทคนิค energy dispersive x-ray spectrometer (EDS) รูปภาพลักษณะของผลึกและสัณฐานทางวิทยา รูปที่ 3.6 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)



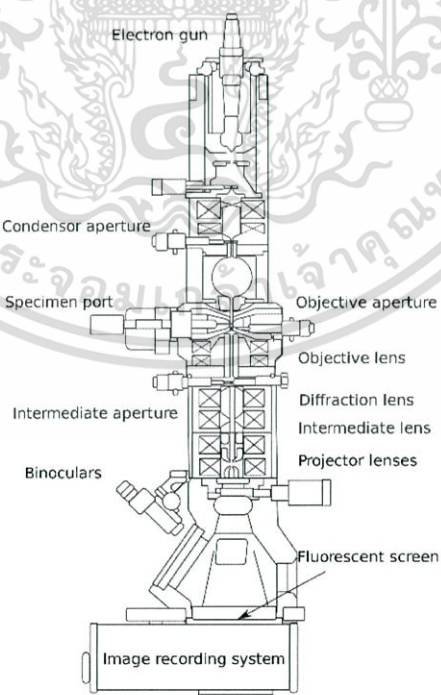
รูปที่ 3.6 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น ไปทำการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) โดยเครื่อง TEM เป็นกล้องที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนวิ่งผ่านตัวอย่างที่บางเหมาะสำหรับการศึกษาโครงสร้างภายในที่ต้องการกำลังขยายสูง โดยหลักการทำงานของเครื่องเริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะสร้างอิเล็กตรอนให้แก่ระบบ จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมรังสี (condenser lens) ที่ทำหน้าที่บีบกลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่สามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนได้ จากนั้นลำอิเล็กตรอนส่องผ่านชิ้นงานตัวอย่างเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนกับชิ้นงาน เช่น การกระเจิง การหักเหและการทะลุผ่าน ในส่วนของลำอิเล็กตรอนที่สามารถทะลุผ่านชิ้นงานมาได้นั้น จะถูกปรับโฟกัสของภาพด้วยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) และถูกขยายด้วยเลนส์ทอดภาพ (projector lens) ไปสู่จอ สูดท้ายจะเกิดภาพที่เรืองแสงของอิเล็กตรอนขึ้นบนจอภาพ [27] โดยลักษณะของภาพในแต่ละบริเวณจะขึ้นกับจำนวนของอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงาน หากในบริเวณใดที่อิเล็กตรอนไม่สามารถทะลุผ่านได้จะทำให้ได้ภาพที่มีมืดและบริเวณใดที่อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านได้ จะให้ภาพที่มีความสว่างมากกว่า ทำให้เราสามารถแยกแยะโครงสร้างของชิ้นงานในแต่ละบริเวณได้

รูปที่ 3.7 และ 3.8 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 3.7 แสดงองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) [27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

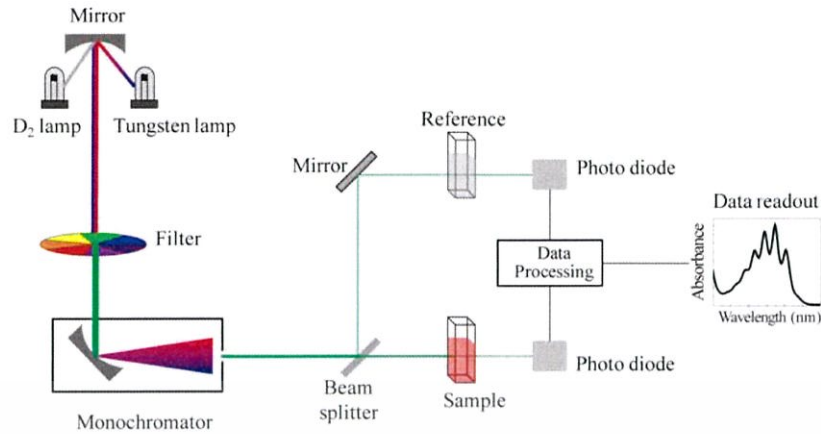


รูปที่ 3.8 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) [27]

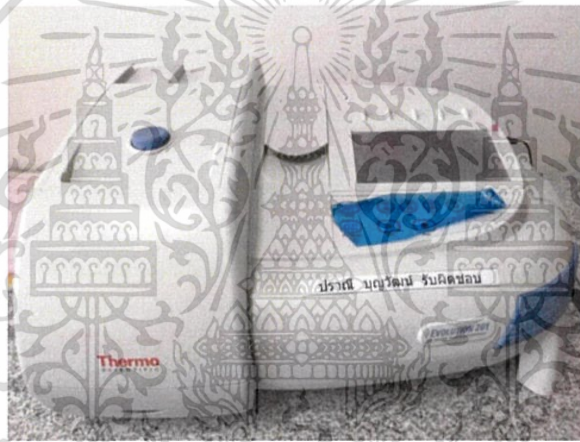
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer)

เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เป็นการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการดูดกลืนหรือทะลุผ่านของรังสีที่อยู่ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเลต (ultraviolet, UV) ความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร และช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light) ความยาวคลื่น 400 ถึง 700 นาโนเมตร เทคนิคนี้สามารถใช้หาปริมาณของสารตัวอย่างและวิเคราะห์ชนิดของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นต่างกันของสารแต่ละชนิด หลักการของเครื่องจะมีแหล่งกำเนิดแสงที่จะให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่อง จากนั้นแสงจะถูกส่องผ่านตัวเลือกแสง (monochromator) เมื่อได้แสงที่มีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอนแล้ว แสงจะส่องผ่านสารตัวอย่างที่ความเข้มแสงเริ่มต้น (A_0) สารตัวอย่างจะดูดกลืนแสงช่วงหนึ่งเอาไว้และปล่อยแสงในช่วงที่ไม่ดูดกลืน (A) หรือช่วงแสงที่ผ่านออกมา (T) เข้าสู่ตัวตรวจวัด (detector) เพื่อคำนวณหาความเข้มของแสงสุดท้ายที่เหลือจากการดูดกลืนของสารตัวอย่าง [28] รูปที่ 3.9 แสดงเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-visible spectrophotometer) รูปที่ 3.10 แสดงระบบการทำงานและภาพเครื่องมือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 แสดงภาพระบบการทำงานและภาพเครื่องมือยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) [28]



รูปที่ 3.10 แสดงเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer)

สมบัติทางแสงอีกแบบหนึ่งที่สามารถหาจากเทคนิค UV-Visible spectrophotometer คือ การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy, E_g) โดยวัดจากการหาช่วงความยาวคลื่นที่สารมีการดูดกลืนสูงสุด เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient, α) จากสมการของ Beer-Lambert ดังสมการที่ (3.3) [29]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (3.2)$$

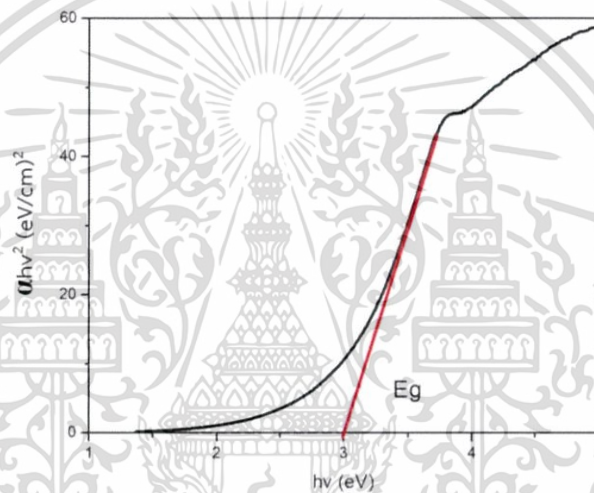
$$\alpha = (2.303)A / l \quad (3.3)$$

- เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.626×10^{-34} J.s)
 ν คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (s^{-1})

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- E_g คือ ค่าช่องว่างพลังงาน (eV)
 n คือ ค่าคงที่ โดย $n=1/2$ เมื่อสารที่วัดยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง $n=2$ เมื่อสารยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม และ $n=3/2$ สารไม่สามารถดูดกลืนแสงได้
 A คือ ค่าดูดกลืนแสง
 l คือ ความกว้างของเซลล์ (cm) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า 1 เซนติเมตร

จากนั้นทำการคำนวณ [29] ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) ที่ได้จากสมการที่ 3.2 แล้วทำการพล็อตกราฟโดยวิธีของจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ (แกน y) กับ hv (แกน x) จะได้กราฟดังรูปที่ 3.11 [29]



รูปที่ 3.11 แสดงกราฟการหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน [29]

เมื่อลากเส้นสัมผัสกับกราฟในบริเวณที่มีความชันของกราฟมีค่ามากที่สุดมาตัดกับแกน x จะทำให้ทราบถึงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) โดยเมื่อวัสดุมีโครงสร้างต่างกันจะส่งผลโดยตรงต่อค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทำให้สามารถบอกถึงเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้จากการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุแต่ละชนิด

โดยการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงและค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทำได้โดยการนำวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0008 กรัม กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยการทำให้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอด้วยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที แล้วจึงทำการวัดหาค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 900 นาโนเมตร โดยใช้อัตราการตรวจวัด 16 นาโนเมตรต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Fluorescence spectrometer)

ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์คุณสมบัติของสารโดยการอาศัยการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้นและมีการสั่นภายในโมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (excited state) เรียกว่าการดูดพลังงานหรือพลังงานกระตุ้น (excited energy) โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับของชั้นพลังงานที่สูงจะไม่มีเสถียร จึงมีการปลดปล่อยพลังงานและตกลงมาในชั้นระดับพลังงานที่ต่ำกว่า พลังงานที่โมเลกุลปลดปล่อยจากระดับชั้นพลังงานกระตุ้นชั้นที่หนึ่งสู่ระดับชั้นพลังงานในสถานะพื้น จะทำให้เกิดการคายโฟตอน (emission of photon) ทำให้เกิดสเปกตรัมในช่วงฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) หรือฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) ณ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด [30] โดยในโครงการพิเศษนี้ได้ให้พลังงานกระตุ้นสารตัวอย่างในสถานะของแข็งในช่วงความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร เริ่มตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 350 ถึง 550 นาโนเมตร และใช้อัตราเร็วในการตรวจวัด 20 นาโนเมตรต่อนาที รูปที่ 3.12 แสดงเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์

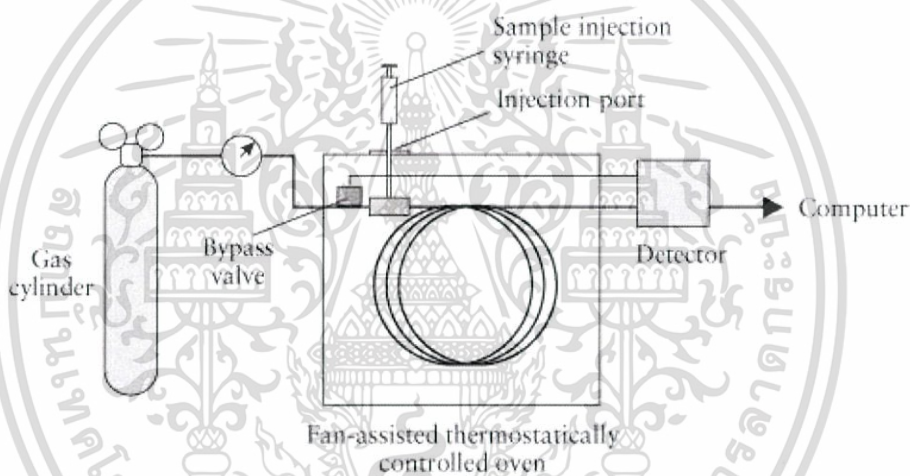


รูปที่ 3.12 แสดงเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer)

3.4.6 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของสารประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC)

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคหนึ่งที่มีความสามารถในการแยกแยะและวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ โดยสามารถแบ่งเทคนิคในการวิเคราะห์ได้ 2 แบบ คือ การใช้วัฏภาคอยู่กับที่เป็นของแข็งเรียกว่า แก๊ส-ของแข็ง โครมาโตกราฟี (gas-solid chromatography, GSC) และการใช้วัฏภาคอยู่กับที่เป็นของเหลวเรียกว่า แก๊ส-ของเหลว โครมาโตกราฟี (gas-liquid chromatography, GLC) หลักการทำงานของเครื่องดังแสดงในรูปที่ 3.13 โดยตัวอย่างจะถูกทำให้กลายเป็นไอที่ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิสูง แล้วให้อิของสารเหล่านั้นผ่านไปยังคอลัมน์ (column) ที่บรรจุด้วยวัฏภาคคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) องค์ประกอบของสารผสมที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่และกระจายตัวผ่านวัฏภาคคงที่ต่างกันจะแยกออกจากกัน ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าไปที่ส่วนฉีด (injection port) จากนั้นสารผสมจะถูกให้ความร้อนและกลายเป็นไอ แล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยวัฏภาคเคลื่อนที่ องค์ประกอบของสารผสมจะถูกแยกออกจากกันแล้วเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ และถูกตรวจวัดโดยตัวตรวจวัด (detector) สัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดจะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปแบบของโครมาโทแกรม (chromatogram) ที่แสดงผลการแยกสารต่าง ๆ ออกจากกัน เพื่อระบุชนิดและปริมาณสารต่าง ๆ ที่ได้ โดยสารแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเฉพาะตัว เช่น ความเร็วในการเดินทางผ่านตัวกลาง (retention time) รูปที่ 3.14 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC)



รูปที่ 3.13 แผนผังของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) [31]



รูปที่ 3.14 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) [32]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำออกเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยในโครงการพิเศษนี้ได้ใช้คอลัมน์ DB-WAX (บริษัท VARIAN คอลัมน์) ความยาว 30 เมตร และใช้ตัวตรวจวัด (detector) ชนิด flame ionization detector (FID) อุณหภูมิของตัวตรวจวัด FID ที่ 275 องศาเซลเซียส ซึ่ง FID เป็นตัวตรวจวัดที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปเนื่องจากมีความไวสูง โดยสารที่ถูกแยกที่เดินทางออกจากคอลัมน์จะถูกเผาไหม้ ภายใต้เปลวไฟของ H_2 และ O_2 แล้วเกิดการไอออนไนซ์ (ionize) ขึ้น และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะวิ่งเข้าสู่อิเล็กโทรด (electrode) ก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น โดยมีสถานะที่ใช้ คือ ไซแกสฮีเลียม (He) เป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) ใช้ อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้นที่ 35 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 นาที ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ปริมาณสารที่ใช้ในการฉีด คือ 0.5 ไมโครลิตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

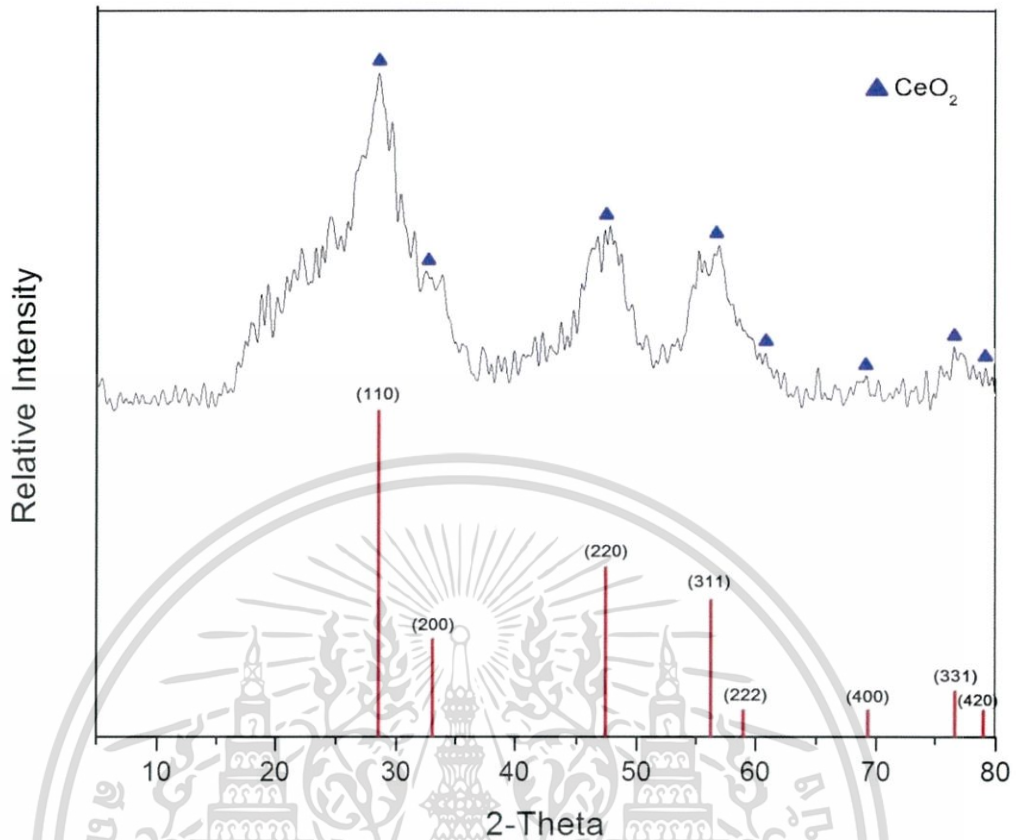
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองการสังเคราะห์วัสดุซีเรียออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ซึ่งประกอบด้วย ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) การศึกษาสมบัติทางแสงและผลของประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) และเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (fluorescence spectrometer) และผลของประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมี

4.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้เริ่มจากการสังเคราะห์ซีเรียออกไซด์จากสารตั้งต้นแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ ตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.1 โดยพบพีคหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 28.5 33.0 47.4 และ 56.3 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียออกไซด์ (CeO₂, JCPDS เลขที่ 34-0394) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (cubic fluorite) จึงสามารถยืนยันได้ว่าสารที่ได้จากการสังเคราะห์ คือ ซีเรียออกไซด์ และจากการคำนวณขนาดผลึกของซีเรียออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สมการของ Scherrer's ดังแสดงในภาคผนวก ค พบว่ามีขนาดผลึกเป็น 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร

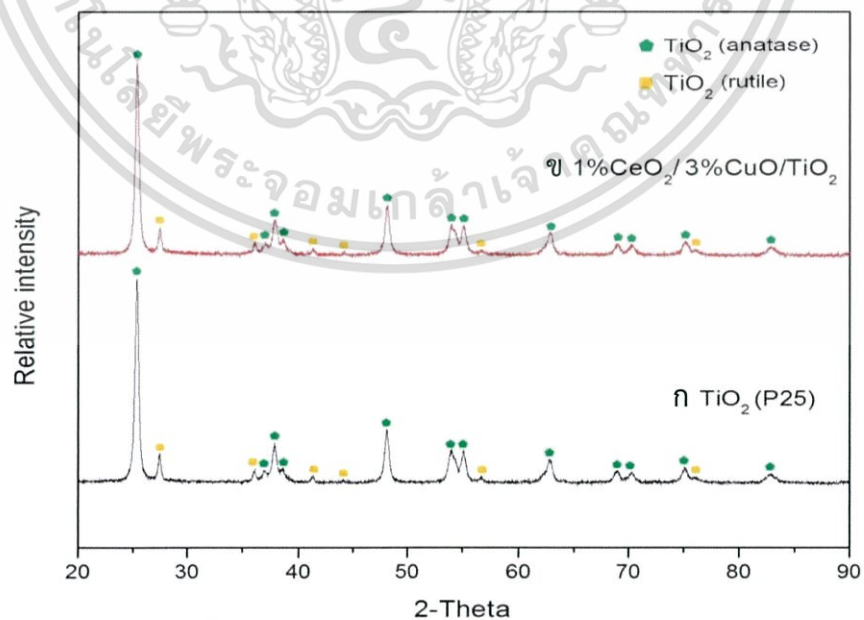


รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ เทียบกับกราฟข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์

จากนั้นได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ซึ่งมีองค์ประกอบของ ภูมิภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ร้อยละ 80 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ไปทำการศึกษาโครงสร้าง ผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูป ที่ 4.2 โดยพบพิกัดหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 25.2 37.8 48.5 53.8 55.0 และ 62.6 ซึ่งตรงกับ การเลี้ยวเบนของระนาบ (101) (004) (200) (105) (211) และ (213) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบ การเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีภูมิภาคแบบอนาเทส (TiO_2 , JCPDS เลขที่ 21-1272) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) และพบพิกัดหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 27.4 และ 37.0 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (110) และ (103) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับ รูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีภูมิภาคแบบรูไทล์ (TiO_2 , JCPDS เลขที่ 89-4921) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) แสดงให้เห็นว่าพบรูปแบบ การเลี้ยวเบนที่ตรงกับทั้งภูมิภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพิก (intensity) แล้ว พบว่าความเข้มของพิกการเลี้ยวเบนของภูมิภาคแบบอนาเทสมีความมากกว่าภูมิภาคแบบรูไทล์ โดย สามารถเทียบได้จากความเข้มของพิกที่มีความเข้มสูงสุดของภูมิภาคทั้งสองภูมิภาคที่ตำแหน่ง 2-theta

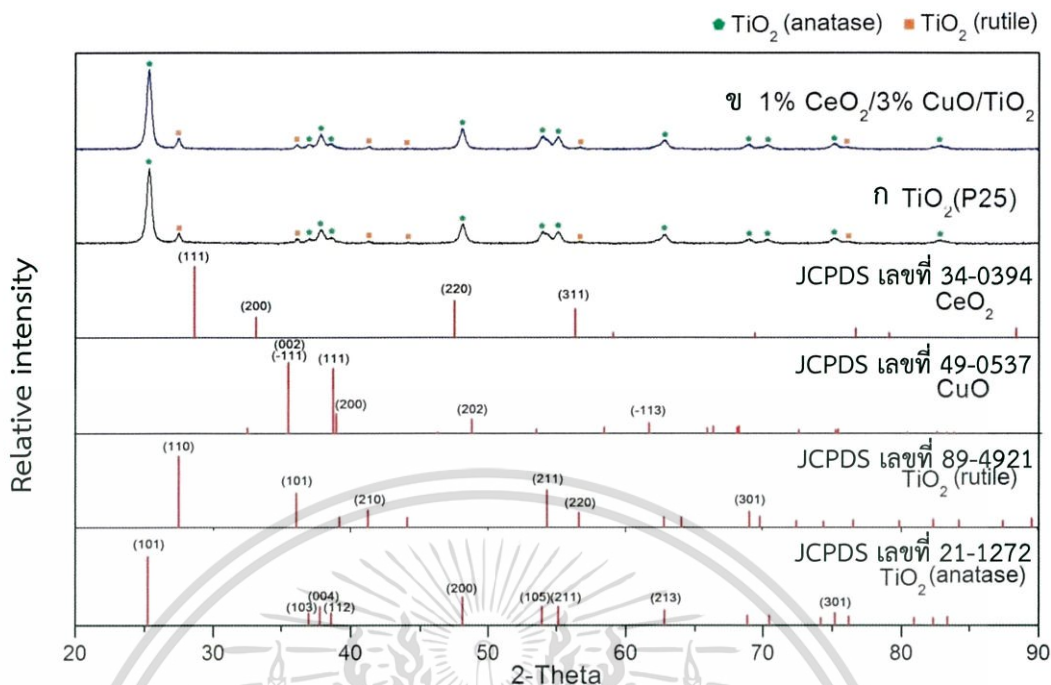
เอกสารนี้ 25.28 (101) ของภูมิภาคแบบอนาเทสมีความเข้มสูงกว่าที่ตำแหน่ง 2-theta 27.43 (110) ของ ภูมิภาคแบบรูไทล์ อย่างไรก็ตามมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาศาสตร์ ในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับปริมาณของวิทยาศาสตร์แบบอนาเทสและรูไทล์ในองค์ประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีองค์ประกอบของวิทยาศาสตร์แบบอนาเทสและรูไทล์ร้อยละ 80 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากนั้นได้ทำการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นเองและคอปเปอร์ออกไซด์ การลดค่าในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างผลึก พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 โดยพบพิกคหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 25.2 37.8 48.5 53.8 55.0 และ 62.6 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (101) (004) (200) (105) (211) และ (213) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิทยาศาสตร์แบบอนาเทส (TiO_2 , JCPDS เลขที่ 21-1272) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) และพบพิกคหลักที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta 27.4 และ 37.0 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (110) และ (103) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวิทยาศาสตร์แบบรูไทล์ (TiO_2 , JCPDS เลขที่ 89-4921) แต่ไม่พบพิกคที่ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้เจือลงไป ซึ่งผลที่ได้เกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่เจือลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) นั้นมีปริมาณที่น้อยกว่าค่าลิมิตการตรวจวัด (detection limit) ซึ่งค่าลิมิตการตรวจวัดของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือร้อยละ 2 ของสารตัวอย่าง [24] และอาจเป็นผลมาจากความเข้มของพิกคของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีความเข้มที่ต่ำ เมื่อเทียบกับความเข้มของพิกคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) จึงทำให้ไม่สามารถตรวจพบได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วน

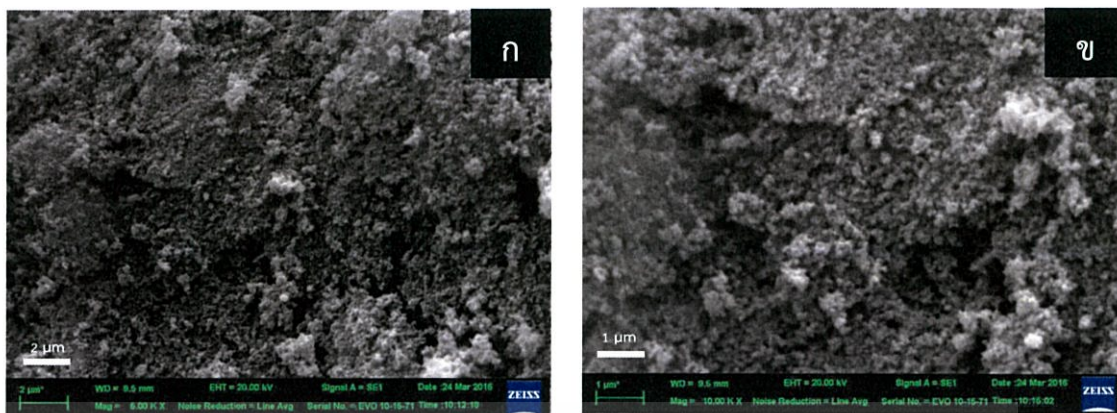
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



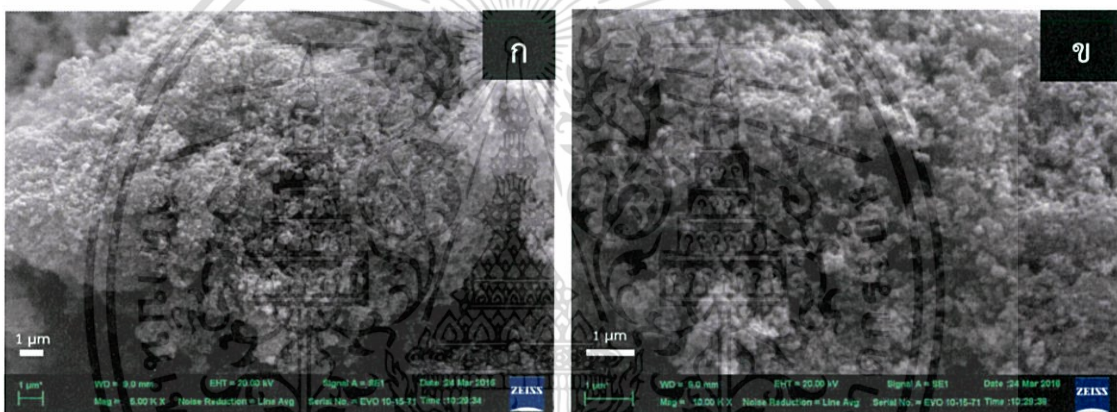
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก เทียบกับข้อมูลมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์

4.1.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ได้ทำการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.4 และ 4.5 โดยพบว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน คือ มีรูปร่างค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกัน



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่กำลังขยายต่างกัน ได้แก่ (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า

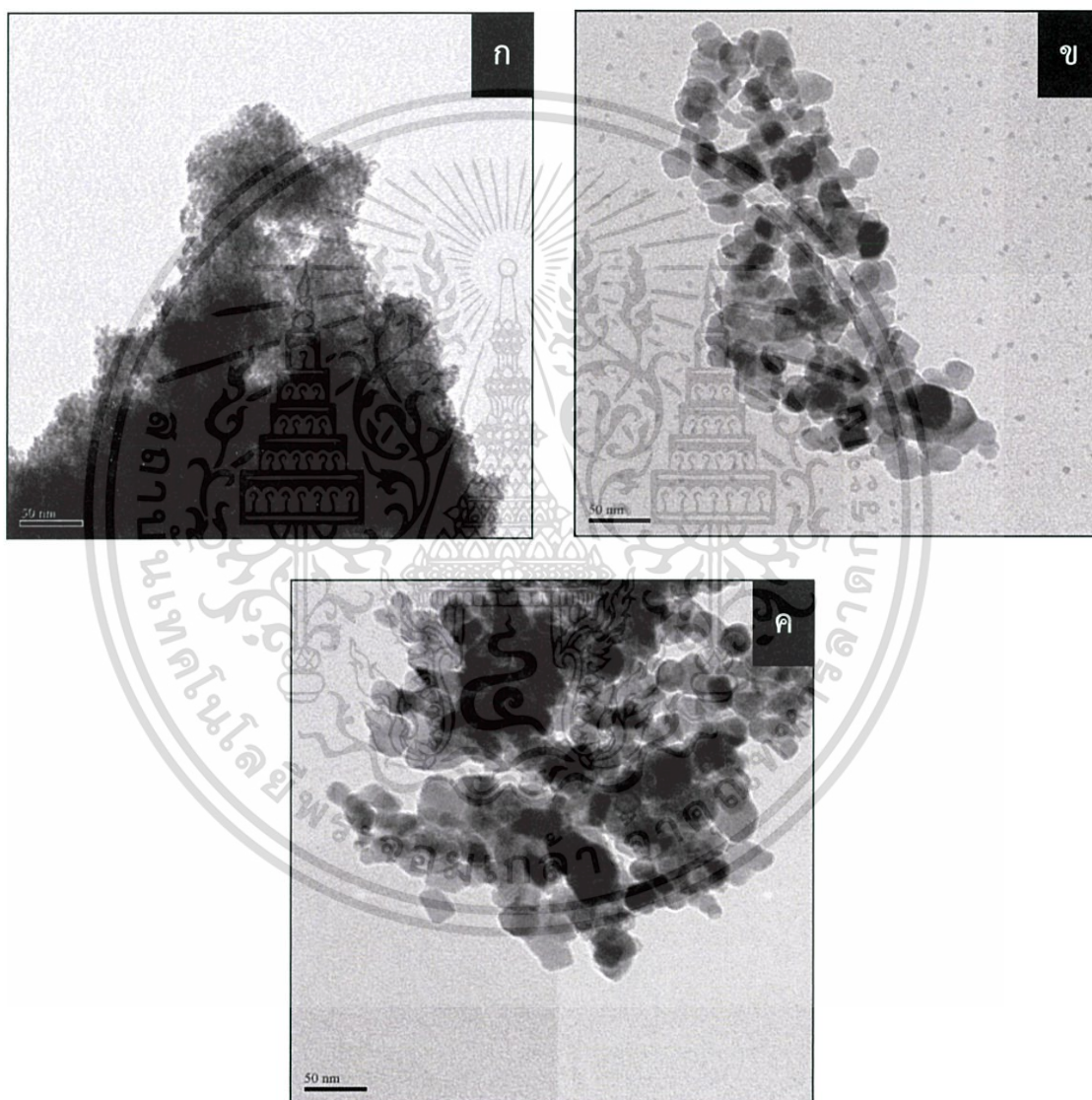


รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนักที่กำลังขยายต่างกัน ได้แก่ (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า

จากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีขนาดอนุภาคที่เล็กและเกาะกลุ่มกัน จึงไม่สามารถบอกถึงลักษณะและวัดขนาดอนุภาคได้จากโปรแกรม Image J [33] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีอนุภาคที่มีรูปร่างค่อนข้างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาค ที่วัดจากโปรแกรม Image J ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 25.81 ± 2.04 นาโนเมตร และภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก นั้นแสดงอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายคลึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารของสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา ซึ่งถือลิขสิทธิ์สงวนไว้ ไม่ให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใดโดยไม่ได้รับอนุญาตจากสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา จะถือว่าผิดกฎหมาย และต้องรับผิดชอบต่อเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นถึงวิฤภาคหลักคือไทเทเนียมไดออกไซด์ จากภาพถ่าย TEM ไม่สามารถระบุถึงรูปร่างและการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดผลึกจากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer's เป็น 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 50 นาโนเมตร ที่เจืออยู่ในไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ได้ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการมีปริมาณของสารเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ในปริมาณที่น้อย จึงไม่สามารถสังเกตเห็นอย่างชัดเจนในภาพถ่าย TEM



รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาจากเทคนิค TEM ได้แก่ (ก) ซีเรียมออกไซด์ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 การศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer : EDS)

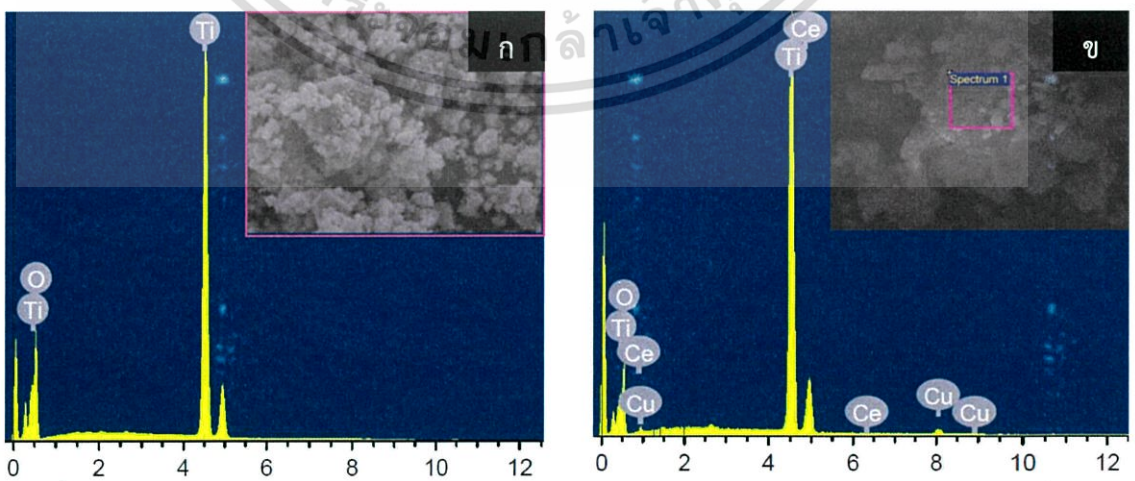
ได้ทำการศึกษาธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray spectroscopy ผลที่ได้ดังแสดงใน ตารางที่ 4.1 ตารางที่ 4.2 และ รูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

| ชนิดตัวเร่ง ปฏิกิริยาทางแสง (wt%) | ธาตุองค์ประกอบ (wt%) | | | | | | | |
|--|----------------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|
| | Ti | | O | | Cu | | Ce | |
| | การ ทดลอง | ทฤษฎี | การ ทดลอง | ทฤษฎี | การ ทดลอง | ทฤษฎี | การ ทดลอง | ทฤษฎี |
| TiO ₂ (P25) | 50.69 | 59.93 | 49.31 | 40.07 | - | - | - | - |
| 1% CeO ₂ / 3% CuO/TiO ₂ | 55.47 | 57.54 | 41.60 | 39.26 | 2.38 | 2.39 | 0.55 | 0.81 |

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

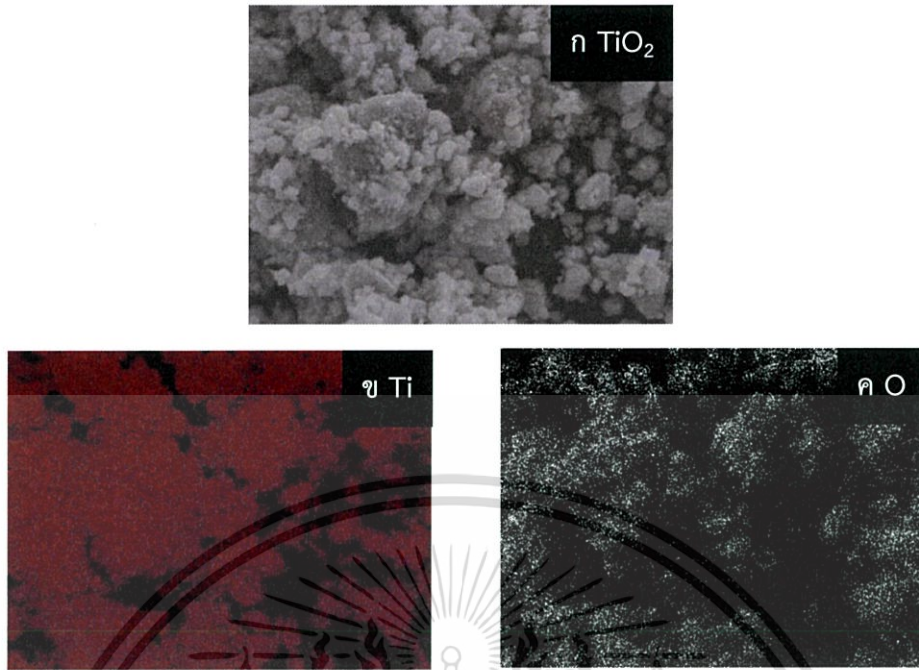
| ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (wt%) | ร้อยละอะตอม (Atomic %) | | | |
|--|------------------------|-------|------|------|
| | Ti | O | Ce | Cu |
| TiO ₂ (P25) | 25.28 | 74.72 | - | - |
| 1%CeO ₂ /CuO/TiO ₂ | 30.48 | 68.43 | 0.10 | 0.99 |



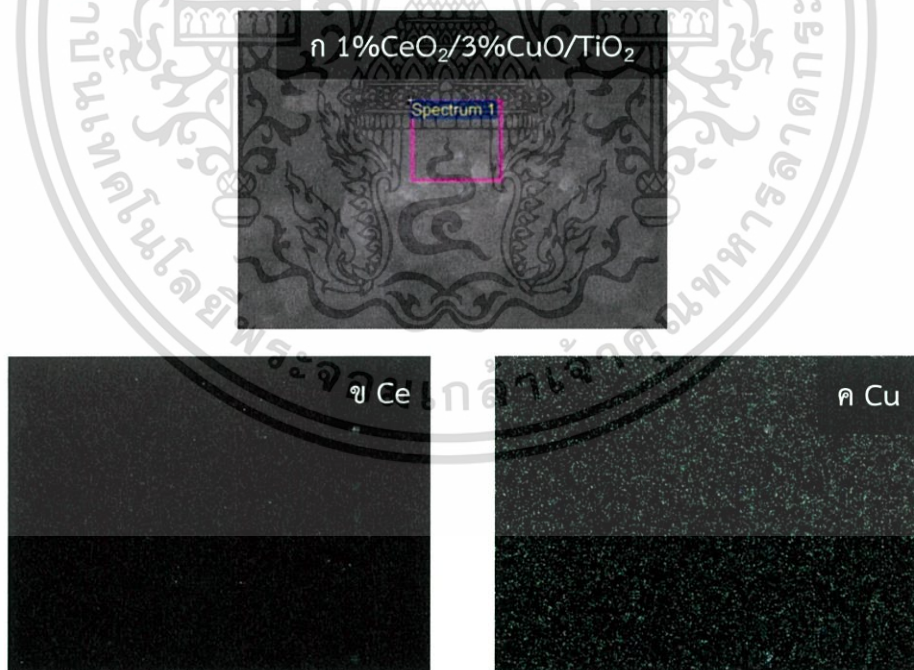
รูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25)

และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (ก) ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (ข) การกระจายตัวของไทเทเนียม (Ti) และ (ค) การกระจายตัวของออกซิเจน (O)



รูปที่ 4.9 แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ (ก) ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก (ข) การกระจายตัวของซีเรียม (Ce) และ (ค) การกระจายตัวของคอปเปอร์ (Cu)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

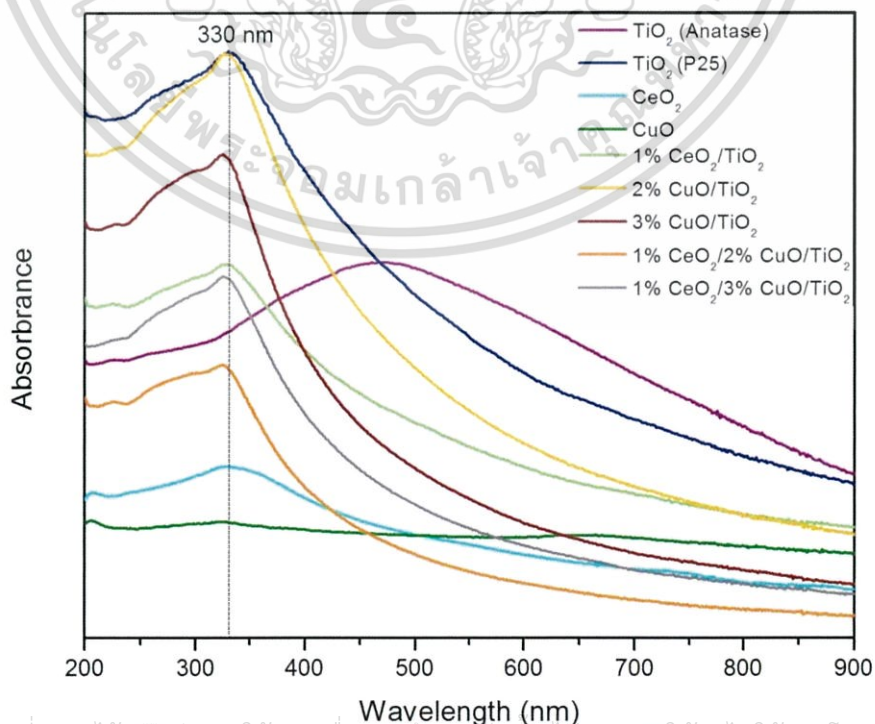
จาก EDS สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) พบธาตุไทเทเนียม (Ti) ปริมาณร้อยละ 50.69 โดยน้ำหนัก และธาตุออกซิเจน (O) ปริมาณร้อยละ 49.31 โดยน้ำหนัก ซึ่งธาตุที่พบนั้นมีปริมาณใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางเคมีตามทฤษฎีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ มีธาตุไทเทเนียม (Ti) ปริมาณร้อยละ 59.93 โดยน้ำหนัก และธาตุออกซิเจน (O) ปริมาณร้อยละ 40.07 โดยน้ำหนัก ดังแสดงผลในตารางที่ 4.1 และวิธีการคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎีดังแสดงผลในภาคผนวก ง ผลการศึกษาธาตุองค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก พบธาตุไทเทเนียม (Ti) ปริมาณร้อยละ 55.47 โดยน้ำหนัก ธาตุออกซิเจน (O) ปริมาณร้อยละ 41.60 โดยน้ำหนัก และพบองค์ประกอบของธาตุเจือคือธาตุคอปเปอร์ (Cu) ปริมาณร้อยละ 2.38 โดยน้ำหนัก และธาตุซีเรียม (Ce) ปริมาณร้อยละ 0.55 โดยน้ำหนัก ซึ่งธาตุที่พบทั้งหมดนั้นมีปริมาณใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางเคมีตามทฤษฎีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ดังแสดงผลในตารางที่ 4.1 แผนภาพการกระจายตัวของธาตุ (EDS mapping) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงการกระจายตัวธาตุซีเรียม (Ce) และคอปเปอร์ (Cu) บนไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์กระจายตัวอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25)

4.2 การศึกษาสมบัติทางแสง

4.2.1 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectrophotometry)

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.3 โดยแผนภาพและวิธีการหาค่าเริ่มต้นในการดูดกลืนแสง (onset adsorbtion adge) และค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Eg) แสดงในภาคผนวก จ ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่ความยาวคลื่น 474 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ซึ่งมีวัฏภาคแบบอนาเทสและรูไทล์ร้อยละ 80 และ 20 โดยน้ำหนัก มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 449 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 330 นาโนเมตร ส่วนซีเรียมออกไซด์ค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 447 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 327 นาโนเมตร และคอปเปอร์ออกไซด์ค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 445 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่าซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงและค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) เพียงเล็กน้อย เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์-ออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ได้มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงและค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) โดยมีแนวโน้มเลื่อนไปที่ความยาวคลื่นที่ลดลงเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์นั้นมีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงและค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่น้อยกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 433 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 326 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 432 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 327 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 414 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 2 มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 418 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 326 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 326 นาโนเมตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ที่ 4.10 แสดง UV-vis สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการคำนวณค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap, Eg) จากสเปกตรัมที่ได้ วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก จ ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.00 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.16 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) เล็กน้อย เป็นผลมาจากการที่มีองค์ประกอบของวัฏภาคแบบรูทูลอยอยู่ร้อยละ 20 ซึ่งค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่ได้ในโครงการพิเศษนี้ใกล้เคียงกับที่รายงานไว้ในงานวิจัยของ Slamet และคณะ เป็น 3.28 อิเล็กตรอนโวลต์ [2] ส่วนซีเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.60 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับที่รายงานไว้ในงานวิจัยของ G Magesh และคณะ คือ 2.76 อิเล็กตรอนโวลต์ [3] ส่วนคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.70 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีค่าเท่ากับที่รายงานไว้ในงานวิจัยของ Qiong Sun และคณะ คือ 1.70 อิเล็กตรอนโวลต์ [34] จากนั้นเมื่อทำการปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ได้มีแนวโน้มที่ลดลงต่ำกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่มีค่าเป็น 3.16 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยการเจือซีเรียมออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.86 อิเล็กตรอนโวลต์ การเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.00 และ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ส่วนการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 3.04 อิเล็กตรอนโวลต์ และการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.97 อิเล็กตรอนโวลต์

จะเห็นได้ว่าการปรับปรุงสมบัติไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าลดลง เนื่องจากซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ดังนั้นเมื่อมีซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) จะส่งผลให้ค่าพลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาบนอนุภาคซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ใช้พลังงานน้อยกว่าการกระตุ้นบนไทเทเนียมไดออกไซด์ คือเมื่อซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ได้รับพลังงานแสงที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์จะถูกถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ซึ่งกลไกที่เกิดขึ้นนี้จึงทำให้ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่เจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) เพียงอย่างเดียว

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสง (onset asorbtion adge) ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) และค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

| ลำดับที่ | ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (wt%) | ค่าเริ่มการดูดกลืนแสง | ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด | ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (eV) | |
|----------|--|-----------------------|------------------------|--|-----------|
| | | | | การทดลอง | งานวิจัย |
| 1 | TiO ₂ (anatase) | - | 474 | 3.00 | 3.2 [3] |
| 2 | TiO ₂ (P25) | 449 | 330 | 3.16 | 3.28 [2] |
| 3 | CeO ₂ | 447 | 327 | 2.60 | 2.76 [3] |
| 4 | CuO | 445 | 320 | 1.70 | 1.70 [34] |
| 5 | 1%CeO ₂ /TiO ₂ | 433 | 326 | 3.01 | - |
| 6 | 2%CuO/TiO ₂ | 414 | 327 | 3.00 | - |
| 7 | 3%CuO/TiO ₂ | 414 | 325 | 3.02 | 2.88 [2] |
| 8 | 1%CeO ₂ /2%CuO/TiO ₂ | 418 | 326 | 3.04 | - |
| 9 | 1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂ | 429 | 326 | 2.97 | - |

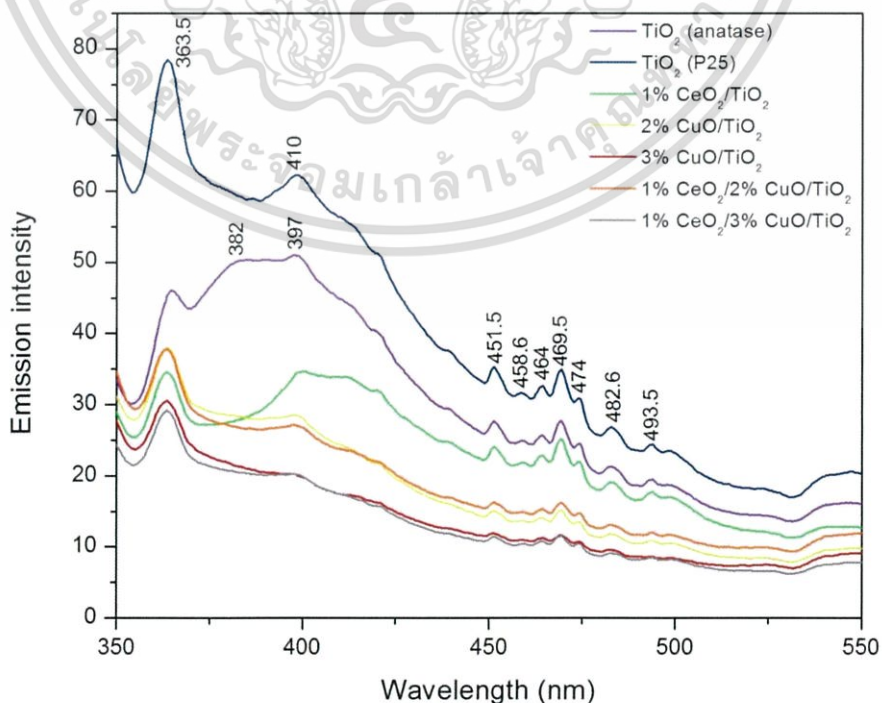
4.2.2 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Fluorescence spectroscopy)

จากการศึกษาการคายพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการให้พลังงานแสงเพื่อกระตุ้น (excitation energy) ให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเกิดการคายพลังงานโดยการเปล่งแสงออกมา (emission energy) และตกกลับมารวมกับโฮลในแถบวาเลนซ์ จากผลการทดลองเมื่อให้พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร พบว่าสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) มีการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่ 363.5 382 397 451.5 458.5 464 469.5 474 482.6 และ 493.5 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Fang Tian และคณะ [35] ที่ได้สเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) ที่มีการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่ 398 451 และ 468 นาโนเมตร ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของ

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ห้ามเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นาโนเมตร แต่มีความแตกต่างกันที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ไม่พบการคายพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่ 382 นาโนเมตร เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าสเปกตรัมที่ได้มีการคายพลังงานที่ตำแหน่งความยาวคลื่นในลักษณะที่คล้ายคลึงกับสเปกตรัมของวัสดุหลัก คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) แต่มีความเข้มแสงของการคายพลังงานต่ำลงในทุก ๆ ช่วงการดูดกลืนแสง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการลดลงของอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล โดยพบว่าการเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก มีความเข้มแสงของการคายพลังงานต่ำกว่าการเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และซีเรียมออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และพบว่าการเจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก มีความเข้มแสงของการคายพลังงานต่ำที่สุด ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่มีซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ดังนั้นเมื่อซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ได้รับพลังงานแสงที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์จะถูกถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ซึ่งกลไกที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถอยู่ในแถบตัวนำของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่เจือด้วยซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ได้นานขึ้น จึงเกิดการลดลงของอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล



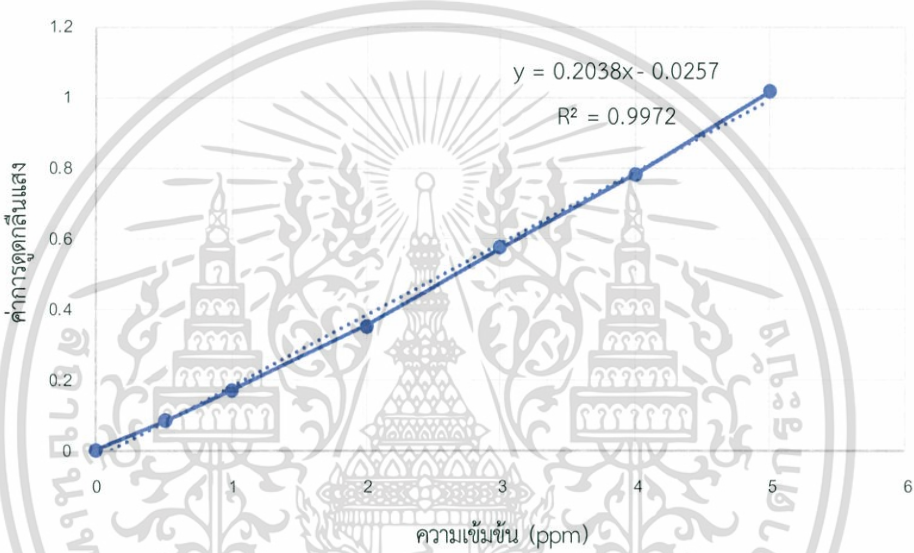
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ที่ 4.11 แสดงฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โยชนด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลู

ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยทำการทดลองภายใต้การฉายแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งแสดงผลดังต่อไปนี้

4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลินบลู

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลินบลูที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดของเมทิลินบลูที่ 664 นาโนเมตร แสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลินบลู

จากรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลินบลูและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลินบลูที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.50 ppm ถึง 5.00 ppm โดยกราฟมาตรฐานที่ได้มีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรง แสดงถึงการดูดกลืนแสงของสารละลายเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย โดยมีความสัมพันธ์ดังสมการเส้นตรง $y = 0.2038x - 0.0257$ และมีค่า $R^2 = 0.9972$ ซึ่งเป็นค่าที่บอกขอบเขตความแม่นยำสำหรับการใช้ในการหาความเข้มข้นของสารละลายและเพื่อให้ได้ผลที่ถูกต้อง R^2 ควรมีค่าใกล้เคียง 1

4.3.2 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น

ผลการทดลองปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูความเข้มข้น 5 ppm ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส) TiO_2 (P25) CeO_2 CuO $1\%CeO_2/TiO_2$ $2\%CuO/TiO_2$ $3\%CuO/TiO_2$ $1\%CeO_2/2\%CuO/TiO_2$ และ $1\%CeO_2/3\%CuO/TiO_2$ โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

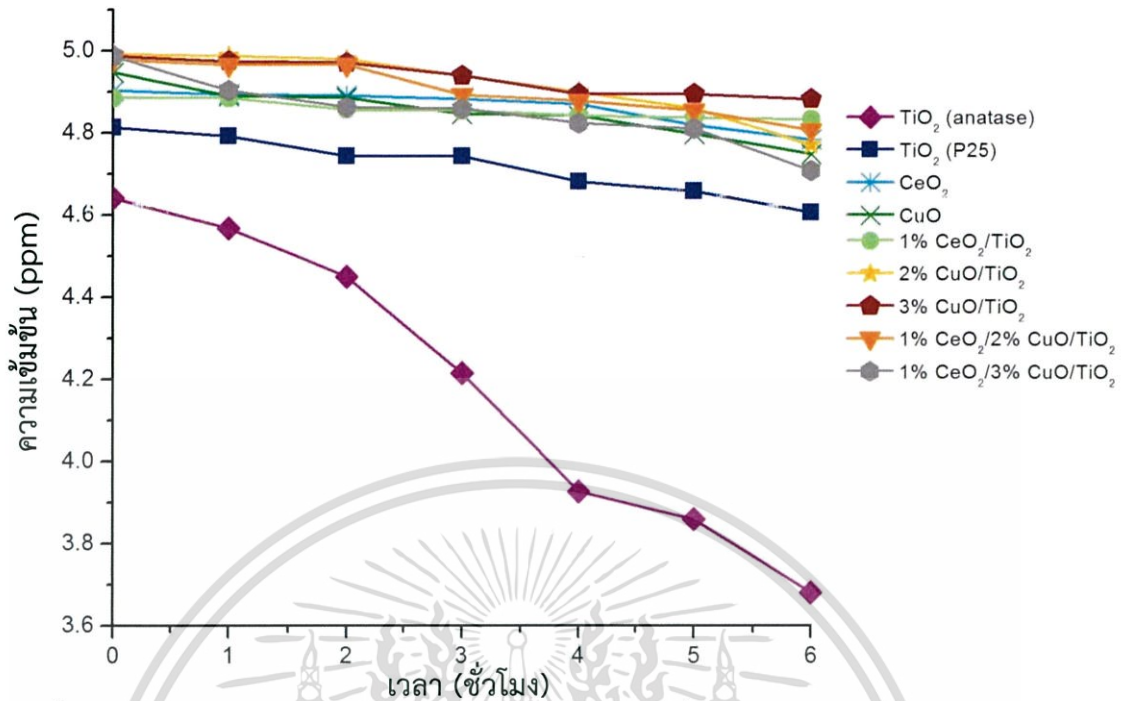
ทางแสง 0.04 กรัม ในสารละลายเมทิลินบลู 200 มิลลิลิตร ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นที่ความเข้มแสง 1000 ลักซ์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังในรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.4 โดยค่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูเนื่องจากการดูดซับที่เวลาการฉายแสง 0 นาที ได้จากการวัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากการปั่นกววนตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในสารละลายเมทิลีนบลูเป็นเวลา 30 นาที โดยไม่มีการฉายแสง ส่วนประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูจากปฏิกิริยาทางแสงได้จากความเข้มข้นหลังจากการฉายแสงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง หักลบจากความเข้มข้นที่หายไปเนื่องจากการดูดซับ ค่าประสิทธิภาพรวมวัดได้จากความเข้มข้นหลังการฉายแสงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส) มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดถึงร้อยละ 26.38 รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 7.90 เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ด้วยการเจือสีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการที่สีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ไปบดบังพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ซึ่งดูได้จากค่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู เนื่องจากการดูดซับที่มีค่าลดลงเมื่อมีการเจือสีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนพื้นผิวของ TiO_2 (P25) โดยผลจากการทดลองที่ได้นี้อาจมีความคลาดเคลื่อนจากการที่สภาวะที่ใช้ในการทดลองที่ไม่เหมาะสม เนื่องจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงปริมาณน้อยเกินไปในสารละลายเมทิลีนบลูที่มีปริมาณมากและมีความเข้มข้นสูง

ตารางที่ 4.4 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยความเข้มข้นเริ่มต้น 5 ppm

| ลำดับที่ | ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้แสงที่ตามองเห็น (ร้อยละ) | | |
|----------|--|---|-----------------|----------------|
| | | ค่าการดูดซับ | ปฏิกิริยาทางแสง | ประสิทธิภาพรวม |
| 1 | TiO_2 (อนาเทส) | 7.19 | 19.19 | 26.38 |
| 2 | TiO_2 (P25) | 3.71 | 4.19 | 7.90 |
| 3 | CeO_2 | 0.17 | 4.17 | 4.34 |
| 4 | CuO | 0.23 | 4.82 | 5.05 |
| 5 | 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ | 2.29 | 1.07 | 3.36 |
| 6 | 2% CuO/TiO_2 | 1.04 | 3.56 | 4.60 |
| 7 | 3% CuO/TiO_2 | 0.42 | 1.96 | 2.38 |
| 8 | 1% $\text{CeO}_2/2\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ | 0.26 | 3.63 | 3.89 |
| 9 | 1% $\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ | 0.24 | 5.61 | 5.85 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการฉายแสงที่ตามองเห็นกับความเข้มข้นในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลู

4.3.3 การย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

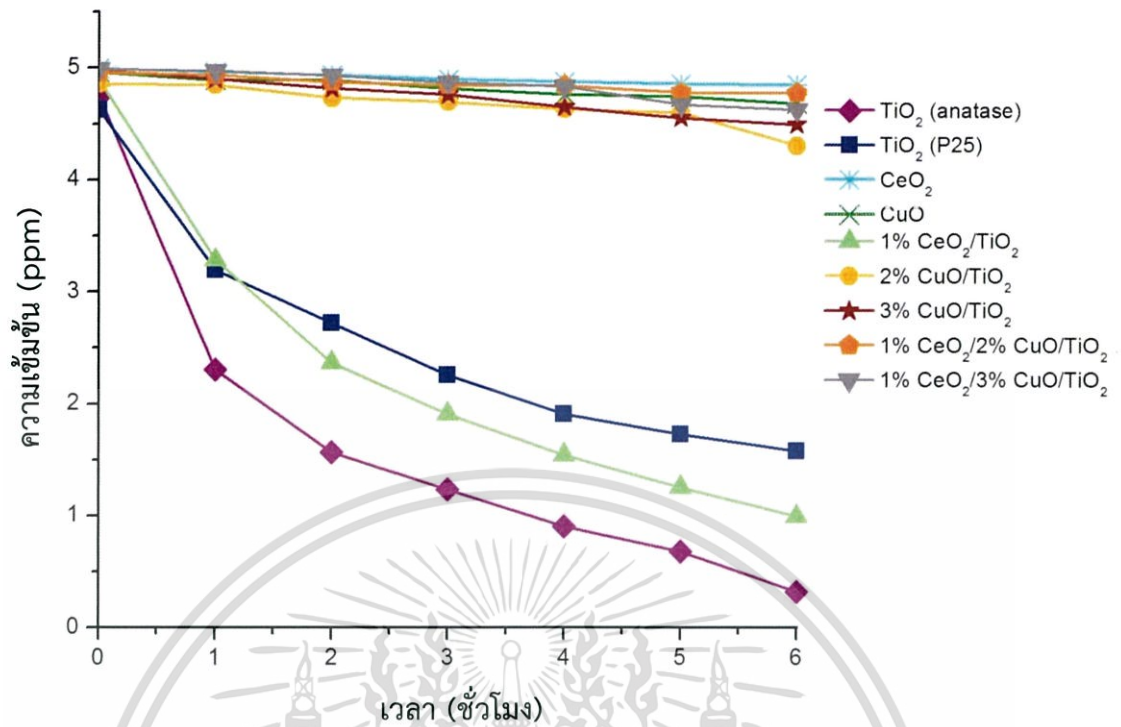
ผลการทดลองปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูความเข้มข้น 5 ppm ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (อนาเทส) TiO₂ (P25) CeO₂ CuO 1%CeO₂/TiO₂ 2%CuO/TiO₂ 3%CuO/TiO₂ 1%CeO₂/2%CuO/TiO₂ และ 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂ โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.04 กรัม ในสารละลายเมทิลินบลู 200 มิลลิลิตร ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังในรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.5 จากผลการทดลองพบว่า การย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีพลังงานสูงขึ้น ให้ผลการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูได้ดีกว่าภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นในทุก ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูได้ดีที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (อนาเทส) ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูได้สูงที่สุดถึงร้อยละ 93.64 ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (อนาเทส) สามารถดูดซับสีย้อมเมทิลินบลูได้มากที่สุด จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงที่ผิวได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงตัวอื่น ๆ ตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูรองลงมา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1%CeO₂/TiO₂ มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูร้อยละ 80.19 ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (P25) ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูร้อยละ 68.47 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากซีเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานน้อยกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ TiO₂ (P25) ดังนั้นเมื่อปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (P25)

ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1%CeO₂/TiO₂ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานน้อยกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (P25) ดังนั้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1%CeO₂/TiO₂ ไปทำปฏิกิริยาภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต จะทำให้ซีเรียมออกไซด์เมื่อได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำ จากนั้นอิเล็กตรอนที่แถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์จะถูกถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของ TiO₂ (P25) ทำให้ใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางแสงที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (P25) และเกิดการลดลงของอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล จึงส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (P25) เพื่อเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพิ่มมากขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (P25) ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ให้ผลประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ไม่ดี ซึ่งอาจเป็นผลมาจากคอปเปอร์ออกไซด์ไปบดบังพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂ (P25) ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับเมทิลีนบลูได้น้อยซึ่งดูได้จากผลการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู เนื่องจากการดูดซับที่ลดลงเมื่อมีการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ลงไปใน TiO₂ (P25) จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมที่ไม่ดี

ตารางที่ 4.5 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยความเข้มข้นเริ่มต้น 5 ppm

| ลำดับที่ | ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง | ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (ร้อยละ) | | |
|----------|--|---|-----------------|----------------|
| | | ค่าการดูดซับ | ปฏิกิริยาทางแสง | ประสิทธิภาพรวม |
| 1 | TiO ₂ (อนาเทส) | 7.59 | 86.05 | 93.64 |
| 2 | TiO ₂ (P25) | 3.61 | 64.86 | 68.47 |
| 3 | CeO ₂ | 0.15 | 2.90 | 3.05 |
| 4 | CuO | 0.23 | 6.19 | 6.42 |
| 5 | 1%CeO ₂ /TiO ₂ | 2.19 | 78.00 | 80.19 |
| 6 | 2%CuO/TiO ₂ | 1.00 | 12.91 | 13.91 |
| 7 | 3%CuO/TiO ₂ | 0.45 | 9.71 | 10.16 |
| 8 | 1%CeO ₂ /2%CuO/TiO ₂ | 0.25 | 4.25 | 4.50 |
| 9 | 1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂ | 0.22 | 7.25 | 7.47 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



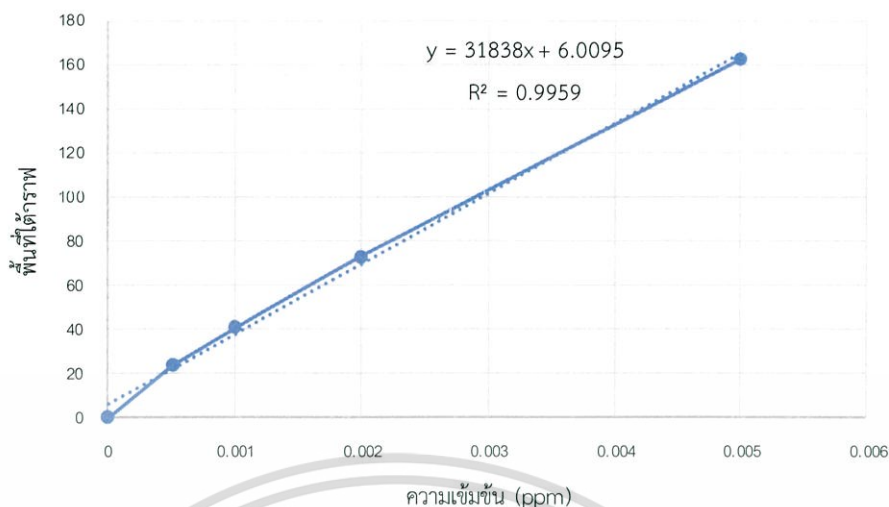
รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตกับความเข้มข้นในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

4.4 การศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

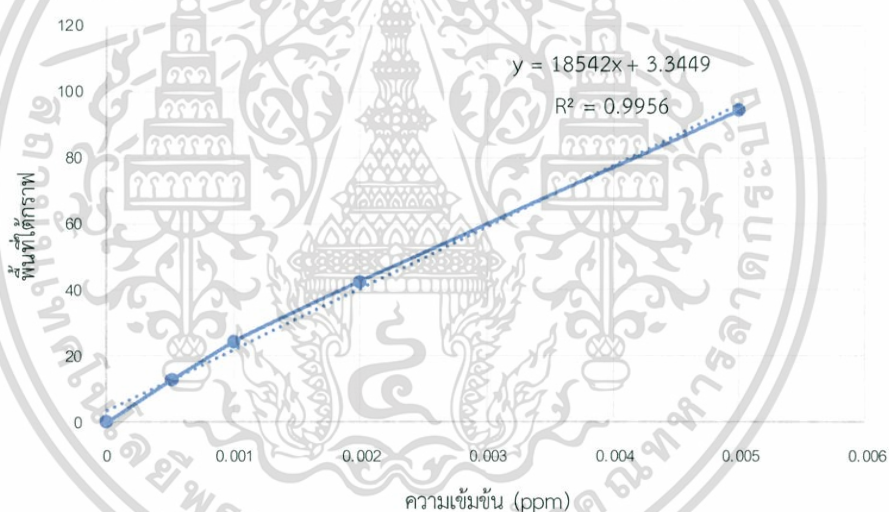
ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยทำการทดลองภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง แสดงผลดังต่อไปนี้

4.4.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอลและสารละลายเมทานอล

กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอลและสารละลายเมทานอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 4.15 และ 4.16 ตามลำดับ



รูปที่ 4.15 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ได้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอล



รูปที่ 4.16 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ได้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอล

จากรูปที่ 4.15 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ได้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.0005 ppm ถึง 0.005 ppm โดยมีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรง แสดงถึงพื้นที่ได้กราฟเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 31838x - 6.0095$ และมีค่า $R^2 = 0.9959$

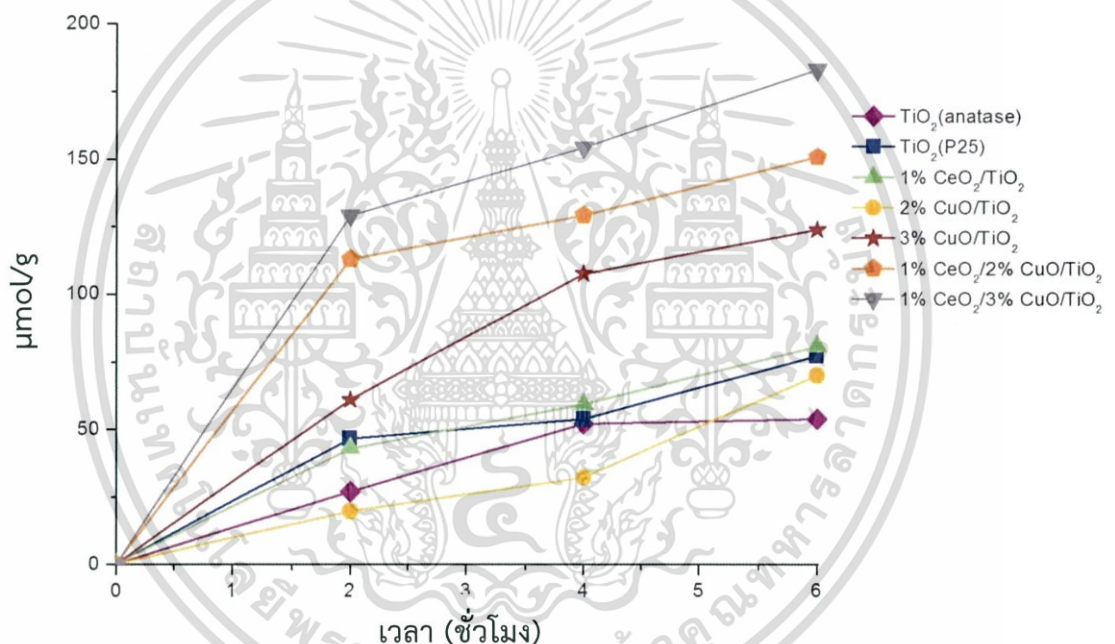
รูปที่ 4.16 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ได้กราฟจากการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีของสารละลายเมทานอลที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.0005 ppm ถึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.005 ppm โดยมีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรง แสดงถึงพื้นที่ใต้กราฟเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 18542x - 3.3449$ และมีค่า $R^2 = 0.9956$

4.4.2 ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง

ผลการทดลองประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากการศึกษาโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.15 กรัม ในน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตร จากนั้นผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราเร็ว 0.25 ลิตรต่อนาที แล้วทำการฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.5 วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ฉ



รูปที่ 4.17 กราฟปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่เวลาต่าง ๆ

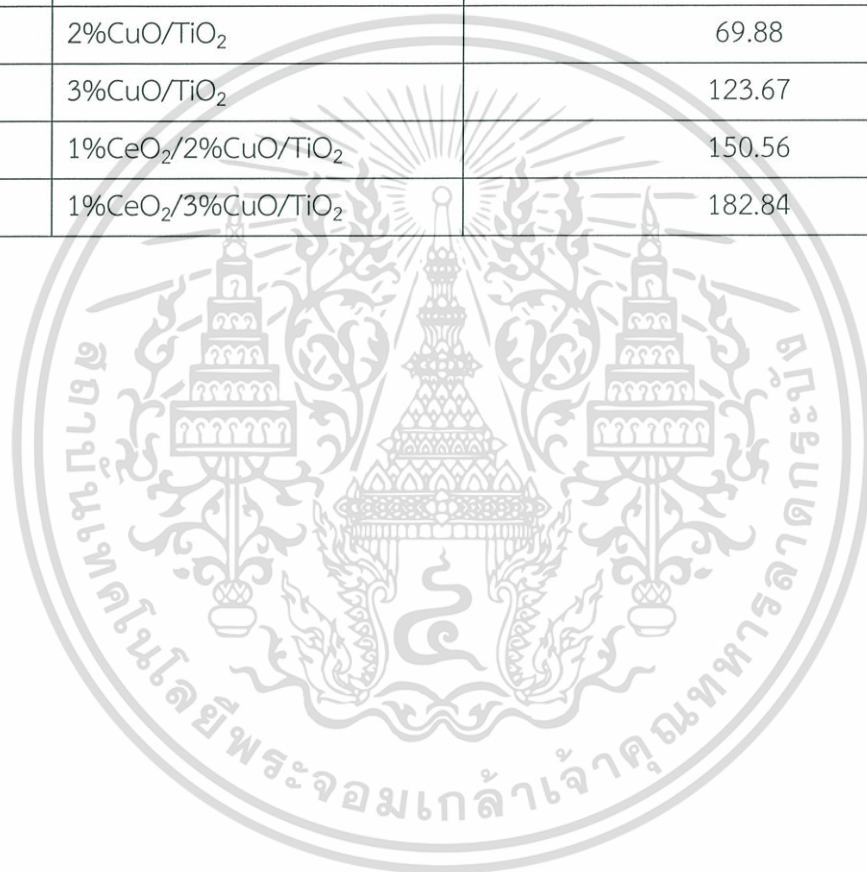
จากรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.6 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีเพียงเอทานอล โดยไม่พบเชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ เช่น เมทานอล และฟอร์มัลดีไฮด์ ดังที่ได้รายงานในงานวิจัยอื่น ๆ ซึ่งเป็นผลมาจากในระบบที่ใช้ในการทดลองที่มีความร้อนเกิดขึ้นสูงจากการฉายแสงอัลตราไวโอเลต จึงอาจส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น ๆ เช่น เมทานอล และฟอร์มัลดีไฮด์ เกิดการระเหยไปในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทุกชนิดสามารถใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ปริมาณที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 6 ชั่วโมง โดยเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 6 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส) ได้ผลิตภัณท์เอทานอลปริมาณ 53.74 ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ($\mu\text{mol/g}$) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ได้ผลิตภัณท์เอทานอลปริมาณ 77.05 $\mu\text{mol/g}$ เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าผลิตภัณท์เอทานอลที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเจือด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ได้ผลิตภัณท์เอทานอลที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 80.64 $\mu\text{mol/g}$ เมื่อเจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ผลิตภัณท์เอทานอลที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 69.88 และ 123.67 $\mu\text{mol/g}$ ตามลำดับ และเมื่อเจือด้วยสารเจือ 2 ชนิด คือ ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ผลิตภัณท์เอทานอลที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 150.56 และ 182.84 $\mu\text{mol/g}$ ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเจือสาร 2 ชนิด คือ ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ดีที่สุด ซึ่งผลที่ได้เกิดขึ้นจากการที่ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ จะทำให้ซีเรียมออกไซด์ไปเกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ดังนั้นเมื่อซีเรียมออกไซด์ได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน จะทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของซีเรียมออกไซด์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์จะถูกถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เพิ่มระยะเวลาที่โฮลและอิเล็กตรอนจะกลับมารวมกัน จึงส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) เพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้เพิ่มขึ้นและทำให้เกิดเป็นผลิตภัณท์ได้มากขึ้น ส่วนการเจือคอปเปอร์ออกไซด์จะเป็นการเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนในระบบที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทางแสง ซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบของธาตุในกลุ่มโลหะทรานซิชันที่มีอิเล็กตรอนปริมาณมาก โดยมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคอปเปอร์(II) ในคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีอิเล็กตรอน 29 อิเล็กตรอน เป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ ซึ่งการที่ Cu^{2+} ในคอปเปอร์ออกไซด์มีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน 3d ออร์บิทัล อยู่เป็นจำนวนมากจึงทำให้โครงสร้างการจัดเรียงอิเล็กตรอนมีผลจากการบิดเบี้ยวของ Jahn-Teller (Jahn-Teller effect) ทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและอิเล็กตรอนของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถส่งต่อไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\%\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ปริมาณสูงสุดถึง 182.84 $\mu\text{mol/g}$ ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\%\text{CeO}_2/2\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ ที่มีค่าการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ปริมาณ 150.56 $\mu\text{mol/g}$ ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ในปริมาณที่มากกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง

| ลำดับที่ | ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (wt%) | ปริมาณการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอล ($\mu\text{mol/g catalyst}$) |
|----------|--|--|
| 1 | TiO ₂ (อนาเทส) | 53.74 |
| 2 | TiO ₂ (P25) | 77.05 |
| 3 | 1%CeO ₂ /TiO ₂ | 80.64 |
| 4 | 2%CuO/TiO ₂ | 69.88 |
| 5 | 3%CuO/TiO ₂ | 123.67 |
| 6 | 1%CeO ₂ /2%CuO/TiO ₂ | 150.56 |
| 7 | 1%CeO ₂ /3%CuO/TiO ₂ | 182.84 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์/คอปเปอร์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถสรุปผลได้ดังนี้

การศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติของซีเรียมออกไซด์จากสารตั้งต้นแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต $(\text{NH}_3)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ไปตรวจโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (cubic fluorite) และมีขนาดผลึกคำนวณได้จากสมการของ Scherrer's เป็น 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร จากนั้นทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ $1\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ $2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ $3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ $1\% \text{CeO}_2/2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ และ $1\% \text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตรงตามรูปแบบของวัฏภาคหลักคือไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) จากผลการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\% \text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ พบว่ามีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นถึงวัฏภาคหลักคือไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดจากโปรแกรม Image J เป็น 25.81 ± 2.04 นาโนเมตร จากภาพถ่าย TEM ไม่สามารถระบุถึงรูปร่างและการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดผลึกจากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer's เป็น 1.85 ± 0.15 นาโนเมตร และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 50 นาโนเมตร ที่เจืออยู่ในไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ได้ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการมีปริมาณของสารเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ในปริมาณที่น้อย จากผลการศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\% \text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ พบธาตุไทเทเนียม (Ti) ปริมาณร้อยละ 55.47 โดยน้ำหนัก ธาตุออกซิเจน (O) ปริมาณร้อยละ 41.60 โดยน้ำหนัก และพบองค์ประกอบของธาตุเจือคือธาตุคอปเปอร์ (Cu) ปริมาณร้อยละ 2.38 โดยน้ำหนัก และธาตุซีเรียม (Ce) ปริมาณร้อยละ 0.55 โดยน้ำหนัก ซึ่งธาตุที่พบทั้งหมดนั้นมีปริมาณใกล้เคียงกับองค์ประกอบทางเคมีตามทฤษฎีของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง $1\% \text{CeO}_2/3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ และจากแผนภาพการกระจายตัวของธาตุพบว่า

ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ จากผล

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 449 นาโนเมตร มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 330 นาโนเมตร และมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 3.16 อิเล็กตรอนโวลต์ จากนั้นเมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ พบว่าค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสง ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดมีค่าที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) โดยมีแนวโน้มเลื่อนไปที่ความยาวคลื่นที่ลดลงเล็กน้อย ส่วนพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าที่ลดลงมาอยู่ในช่วง 2.97–3.04 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นผลมาจากการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีค่าพลังงานระหว่างแถบพลังงานที่ต่ำ

จากผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูภายในเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส) มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุดทั้งภายใต้แสงที่ตามองเห็น (visible light) และแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) โดยมีค่าร้อยละ 26.38 และ 93.64 ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส) สามารถดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ที่ปรับปรุงสมบัติพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ สามารถกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต โดยมีค่าร้อยละ 80.19 ซึ่งเป็นผลมาจากซีเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานน้อยกว่าค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ TiO_2 (P25) ดังนั้นเมื่อปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลง จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่า และจากผลการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เจือทั้งซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วน 1% $\text{CeO}_2/3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอทานอลได้ดีที่สุดถึง 182.84 ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ($\mu\text{mol/g}$) ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) เมื่อทำการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ด้วยการเจือซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ จะทำให้ซีเรียมออกไซด์ไปเกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) ดังนั้นเมื่อซีเรียมออกไซด์ได้รับพลังแสงที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน จะทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของซีเรียมออกไซด์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำ จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบตัวนำของซีเรียมออกไซด์จะถูกถ่ายโอนไปยังแถบตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เพิ่มระยะเวลาที่โฮลและอิเล็กตรอนจะกลับมารวมกัน จึงส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (P25) เพื่อเกิดปฏิกิริยาทางแสงได้เพิ่มขึ้นและทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้

เอกสารนี้มากขึ้น ส่วนการเจือคอปเปอร์ออกไซด์จะเป็นการเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนในระบบที่ใช้ในการกำจัดสีย้อม ส่วนการเจือซีเรียมออกไซด์จะเป็นการเพิ่มปริมาณโฮลในระบบที่ใช้ในการกำจัดสีย้อม อย่างไรก็ตามมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยาทางแสง ซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบของธาตุในกลุ่มโลหะทรานซิชันที่มีอิเล็กตรอนปริมาณมาก ทำให้อิเล็กตรอนของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถส่งต่อไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การศึกษาสมบัติทางแสงควรใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่สามารถวัดสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งได้ เพื่อลดผลจากความผิดพลาดเนื่องจากการกระจายตัวของสารตัวอย่างในสารละลาย เพื่อให้ได้ผลการศึกษที่ถูกต้องมากยิ่งขึ้น

5.2.2 ศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่เหมาะสมที่ใช้ในการศึกษาการกำจัดสีย้อม เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น

5.2.3 ศึกษาออกแบบและปรับปรุงเตาปฏิกรณ์ (reactor) ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เพื่อลดการรั่วไหลของสารผลิตภัณฑ์เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น เมทานอล และเอทานอลระเหยได้ง่าย จึงทำให้ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงคลาดเคลื่อนไป

5.2.4 ศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของคอลัมน์ที่ใช้ในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่เหมาะสมในการตรวจวัดหาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นชนิดอื่น ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและความแม่นยำในการตรวจวัด

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมอุตุนิยมวิทยา. 2559. **ภาวะเรือนกระจก**. [Online]. Available: <http://www.tmd.go.th/info/info.php?fileID=20>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 14 ธ.ค. 2558.
- [2] Slamet, Hosna W.Nasution, Ezza Purnama, Soleh Kosela, and Jarnuzi Gunlzuardi. “Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania Catalysts prepared by improved-impregnation method.” *Catalysis Communications* 6 (2005) 313-319.
- [3] G Magesh, B Viswanathan, RP Viswanath, TK Varadarajan. “Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue.” *Indian Journal of Chemistry* (2009) 480-488.
- [4] ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร. เอกสารประกอบการเรียนวิชาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์.
- [5] 2559. **Semiconduct**. [Online]. Available: <http://chemwiki.ucdavis.edu/uMaterials/semiconduct>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 14 ธ.ค. 2558.
- [6] วิฑิต วรณเลิศลักษณ์. 2559. **สารกึ่งตัวนำ**. [Online]. Available: <http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewgroup/356>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 ธ.ค. 2558.
- [7] 2559. **ชนิดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง**. [Online]. Available: http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/mat30355sc_ch2.pdf. เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 ธ.ค. 2558.
- [8] ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช, ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์, และ ดร. กิตติศักดิ์ ชูจันทร์. **เอกสารประกอบการสอนวิชาปฏิบัติการเคมีอินทรีย์**.
- [9] Alex Omo Ibhaddon, and Paul Fitzpatrick. “Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications.” *Catalysts* (2013) 189-218.
- [10] วิกิพีเดีย. 2559. **เมทิลีนบลู**. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue. เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 ธ.ค. 2558.
- [11] Kimfung Li, Xiaoqiang An, Kyeong Hyeon Park, Majeda Khraisheh, and Junwang Tang. “A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors.” *Catalysis Today* 224 (2014) 3-12.
- [12] Seejon Das, Wan Duad. “Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor.” *Renewable and Sustainable Energy reviews* 39 (2014) 765-805.
- [13] สยามเคมี.คอม. 2559. **ไททานเนียมไดออกไซด์**. [Online]. Available: <http://www.siamchemi.com/ไททานเนียมไดออกไซด์/>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 22 ธ.ค. 2558.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] Yang Mi and Yuiang Weng. “Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO₂.” *Scientific Reports* 5, Article number: 11482 (2015)
- [15] Oluwafunmilola Ola, and M.Mercedes Maroto-Valer. “Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction.” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24 (2015) 16-42.
- [16] รศ.ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิทยานุกูล, และ ดร. จิรภัทร์ อนันต์ภัทรชัย. 2559. ซีเรียมออกไซด์. [Online]. Available: http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info_in dex.Php?cat_id=4. เข้าถึงเมื่อวันที่ 23 ธ.ค. 2558.
- [17] วิกิพีเดีย. 2559. ซีเรียมออกไซด์. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium\(IV\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium(IV)_oxide). เข้าถึงเมื่อวันที่ 23 ธ.ค. 2558.
- [18] นางสมรักษ์ สีหาภาค. 2559. สมบัติของทองแดง. [Online]. Available: <http://www.kr.ac.th/ebook/somrak/02.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 23 ธ.ค. 2558.
- [19] กานดา วองไวลิขิต, และ ณัชชา ศรีภูมิวัฒน์. “การสังเคราะห์ทองแดง (I) ออกไซด์ทรงกลม กลวงขนาดไมโครเมตร.” การประชุมวิชาการมหาวิทยาลัยรังสิต ประจำปี 2556.
- [20] วิกิพีเดีย. 2559. Copper(I) oxide. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_oxide). เข้าถึงเมื่อวันที่ 26 ธ.ค. 2558.
- [21] วิกิพีเดีย. 2559. Copper(II) oxide. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide). เข้าถึงเมื่อวันที่ 26 ธ.ค. 2558.
- [22] Zhuo Xiong, Yongchun Zhao, Junying Zhang, and Chuguang Zheng. “Efficient photocatalytic of CO₂ into liquid products over cerium doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-ignited method.” *Fuel Processing Technology* 135 (2015) 6-13.
- [23] I-Hsiang Tseng, Wan-chen and Jeffrey C.S. Wu. “ Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts.” *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 37-48.
- [24] เกียรติพงษ์ ไต้การ. 2559. X-ray Diffractometer. [Online]. Available: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-xrd.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 7 ม.ค. 2559.
- [25] รพพน พixa. 2559. เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างของแร่โลหะผสม XRD. [Online]. Available: <http://www0.tint.or.th/nkc/RD-web/instrument/instru-002.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่

เอกสารนี้เป็นเอกสาร 7 ม.ค. 2559 สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [26] 2559. SEM. [Online]. Available: <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 7 ม.ค. 2559.
- [27] 2558. Transmission electron. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron. เข้าถึงเมื่อวันที่ 7 ม.ค. 2559.
- [28] หน่วยบริการนวัตกรรมทางวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา. 2559. เครื่องมือเคมีวิเคราะห์ทางด้านสเปกโทรสโกปี. [Online]. Available: <http://science.buu.ac.th/part/sifbuu/index.php/laboratory-instruments?showall&start=1>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 7 ม.ค. 2559.
- [29] R. Seoudi a, M. Kamal b, A.A. Shabakaa, E.M. Abdelrazek b, and W. Eisaa. "Synthesis, characterization and spectroscopic studies of CdS/polyaniline core/shell nanocomposite." *Synthetic Metals* 160 (2010) 479–484.
- [30] สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ. 2012. Fluorescence Spectroscopy. [Online]. Available: http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=565. เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 ม.ค. 2559
- [31] หน่วยเครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. 2559. Gas Chromatography. [Online]. Available: www.sc.mahidol.ac.th/scrc/cif. เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ม.ค. 2559.
- [32] The Hebrew University of Jerusalem. 2559. Gas Chromatograph. [Online]. Available: <http://departments.agri.huji.ac.il/zabam/GC.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ม.ค. 2559.
- [33] University of Wisconsin-Madison. 2015. ImageJ [Online]. Available: <http://imagej.net/Welcome>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 เม.ย. 2559
- [34] Qiong Sun, Xianmiao Sun, Hongzhou Dong, Qian Zhang and Lifeng Dong . "Copper quantum dots on TiO₂:A high-performance, low-cost, and nontoxic photovoltaic material." *Journal of renewable and sustainable energy* 5, 021413 (2013).
- [35] Fang Tian, Yupeng Zhang, Jun Zhang and Chunxu Pan. "Raman Spectroscopy :A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets ." *Physical Chemistry* 7515-7519(2012).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น 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

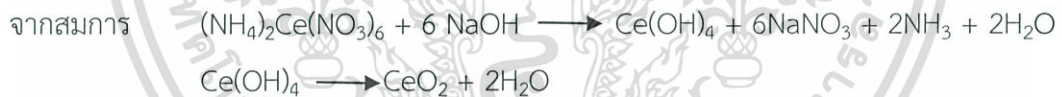
1.1.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) น้ำหนักโมเลกุล 40 กรัมต่อโมล

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 จากสารตั้งต้นแอมโมเนียมซีเรียม(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

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

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

2. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

การคำนวณน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และสงวนสิทธิ์ในเนื้อหาทั้งหมด ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1 การเตรียม 1%CeO₂/TiO₂

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO₂ : CeO₂ เท่ากับ 99 : 1

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

3 กรัม และเจือด้วย CeO₂ 0.0303 กรัม

2.2 การเตรียม 2%CuO/TiO₂

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO₂ : CuO เท่ากับ 98 : 2

ถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัมจะต้องใช้ CuO คือ $\frac{3 \times 2}{98} = 0.0612$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้ คือ TiO₂

3 กรัมและเจือด้วย CuO 0.0612 กรัม

2.3 การเตรียม 3%CuO/TiO₂

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO₂ : CuO เท่ากับ 97 : 3

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

กรัมและเจือด้วย CuO 0.928 กรัม

2.4 การเตรียม 1%CeO₂/2%CuO/TiO₂

อัตราส่วนในการเตรียมคือ TiO₂ : CuO : CeO₂ เท่ากับ 97 : 2 : 1

ถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัม จะต้องใช้ CuO คือ $\frac{3 \times 2}{97} = 0.0619$ กรัม

และถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัม จะต้องใช้ CeO₂ คือ $\frac{3 \times 1}{97} = 0.0309$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ

TiO₂ 3 กรัม เจือด้วย CuO 0.0619 กรัม และCeO₂ 0.0309 กรัม

2.5 การเตรียม 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂

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

ถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัม จะต้องใช้ CuO คือ $\frac{3 \times 3}{96} = 0.0936$ กรัม และถ้าใช้ TiO₂ 3 กรัม จะต้องใช้ CeO₂

คือ $\frac{3 \times 1}{96} = 0.0313$ กรัม ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ TiO₂ 3 กรัม เจือด้วย CuO 0.0936 กรัม และ

CeO₂ 0.0313 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู จากสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 0.5 1 2 3 4 มิลลิกรัมต่อลิตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

แทนค่า

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

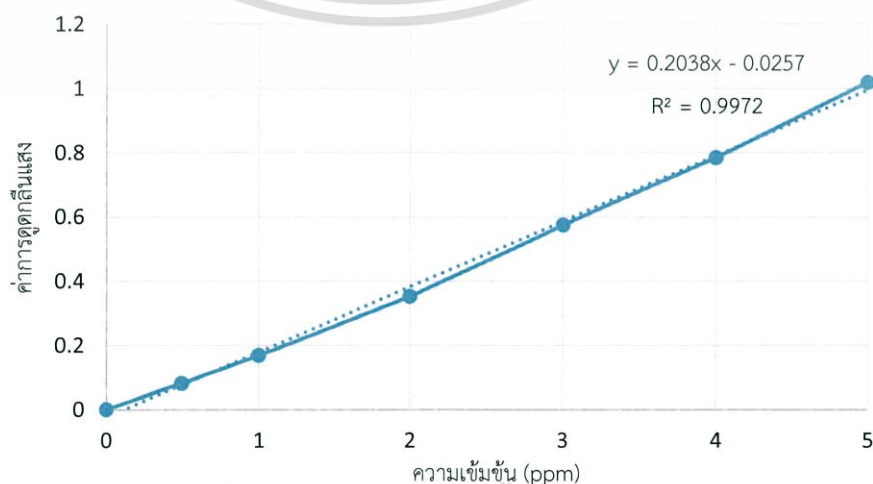
จะได้

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

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร มาปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร

ตารางที่ ข-1 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน

| ความเข้มข้น (ppm) | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | เฉลี่ย |
|-------------------|------------|------------|------------|--------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.5 | 0.081 | 0.081 | 0.084 | 0.082 |
| 1 | 0.169 | 0.169 | 0.169 | 0.169 |
| 2 | 0.351 | 0.353 | 0.353 | 0.352 |
| 3 | 0.575 | 0.573 | 0.575 | 0.574 |
| 4 | 0.784 | 0.784 | 0.784 | 0.784 |
| 5 | 1.017 | 1.018 | 1.019 | 1.018 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ ข-1 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลูไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลจากสารละลายเมทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.0005 0.001 0.005 0.01 0.05 0.1 0.5 1 3 และ 5 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 100 1,000 และ 2,000 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.0005 โดยปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 2,000 มิลลิลิตร

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

แทนค่า

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

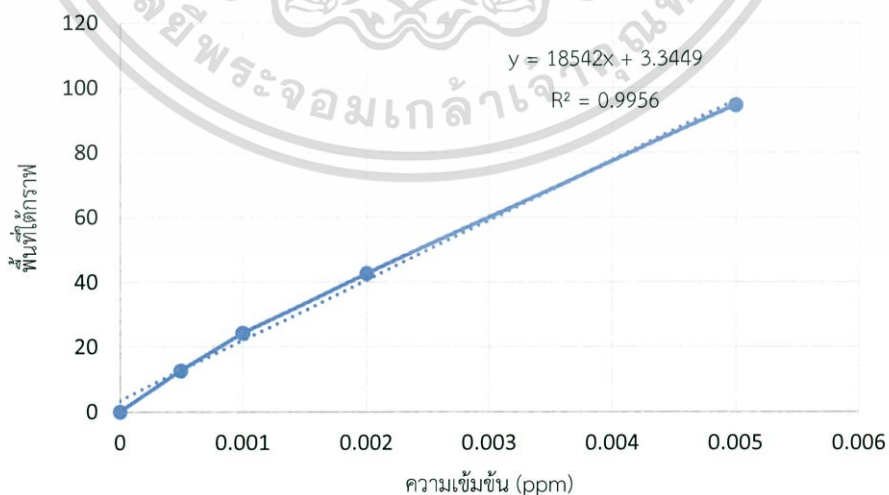
จะได้

$$V_1 = 0.01 \text{ ml}$$

ดังนั้น ต้องเปิดสารละลายเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.01 มิลลิลิตร

| ความเข้มข้น (ppm) | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | เฉลี่ย |
|-------------------|------------|------------|------------|--------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.0005 | 11 | 12 | 15 | 12.67 |
| 0.001 | 25 | 20 | 28 | 24.33 |
| 0.002 | 40 | 45 | 43 | 42.67 |
| 0.005 | 95 | 96 | 93 | 94.67 |

ตารางที่ ข-2 แสดงค่าพื้นที่ที่ได้กราฟที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานเมทานอล



รูปที่ ข-2 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลจากสารละลายเอทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.0005 0.001 0.005 0.01 0.05 0.1 0.5 1 3 และ 5 โดยปริมาตร (v/v%) ในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 100 1,000 และ 2,000 มิลลิลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้น 0.0005 โดยปริมาตรในขวดปรับปริมาตรขนาด 2,000 มิลลิลิตร

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

แทนค่า

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

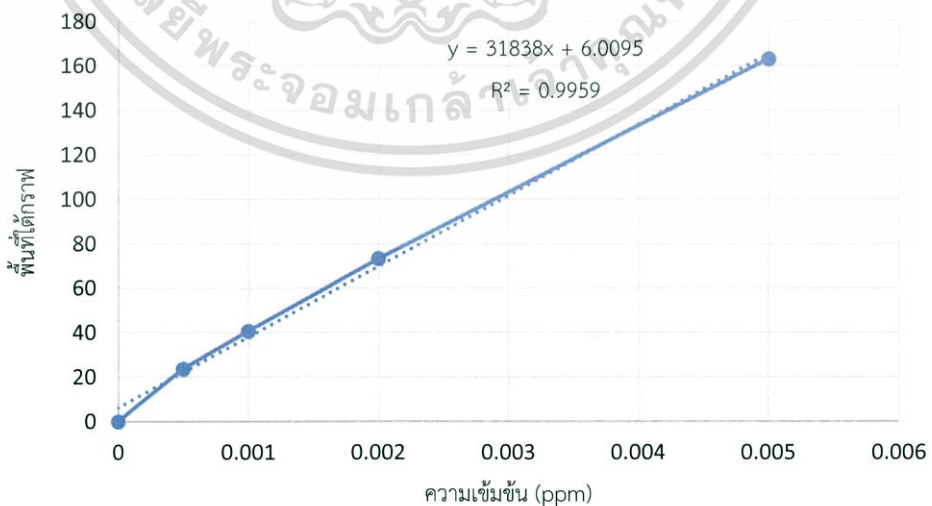
จะได้

$$V_1 = 0.01 \text{ ml}$$

ดังนั้น ต้องปิเปตสารละลายเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มาปริมาตร 0.01 มิลลิลิตร

ตารางที่ ข-3 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานเอทานอล

| ความเข้มข้น (ppm) | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | เฉลี่ย |
|-------------------|------------|------------|------------|--------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.0005 | 26 | 24 | 21 | 23.67 |
| 0.001 | 38 | 39 | 43 | 40.67 |
| 0.002 | 73 | 74 | 75 | 73.33 |
| 0.005 | 163 | 164 | 163 | 163 |



รูปที่ ข-3 กราฟมาตรฐานสารละลายเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

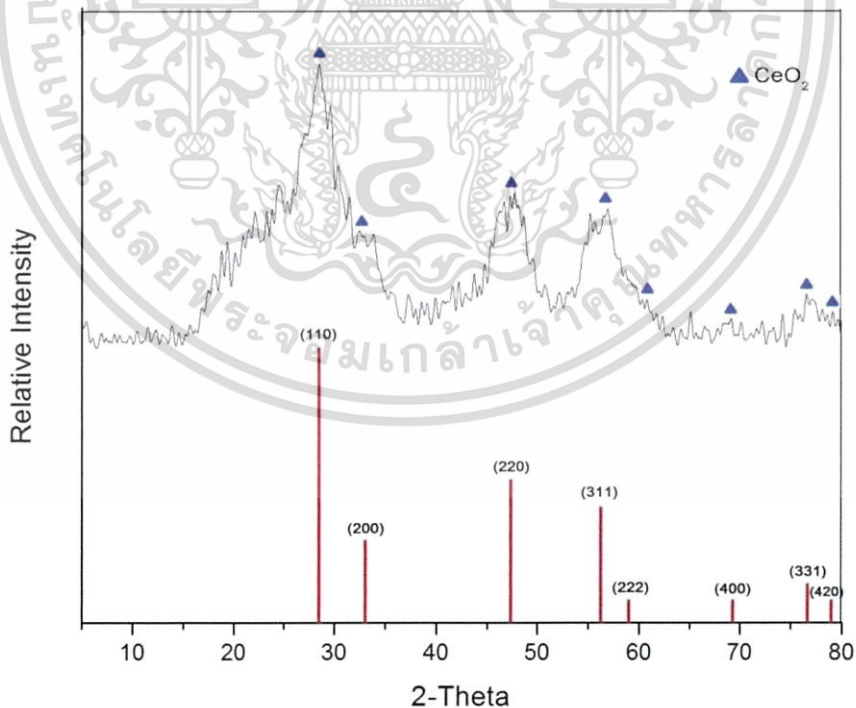
การคำนวณหาขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ (CeO₂)

การคำนวณหาขนาดอนุภาคของซีเรียมออกไซด์ จะใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเซอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

$$\text{สูตร} \quad D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

- โดยที่ D คือ ขนาดอนุภาค
 k คือ ค่าคงที่ มีค่าเท่ากับ 0.94
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม
 β คือ ค่า FWHM ของพีคในมุมเรเดียนที่ 2θ
 θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน

ตัวอย่าง การคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ ค-1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทียบกับกราฟข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (JCPDS เลขที่ 34-0394)

โดยที่ $2\theta = 28.72$ และ $\theta = 14.36$ ความกว้างของสเกล 10 เซนติเมตร ระยะจาก 20-30° มีค่า 2-Theta-Scale เท่ากับ 10° ถ้าความกว้างครึ่งหนึ่งของความสูงพีค 5.106 เซนติเมตร เท่ากับ

$$\frac{5.106\text{cm} \times 10^\circ}{10\text{cm}} = 5.106^\circ$$

จาก 180° เท่ากับ πrad

ถ้า 5.106° จะเท่ากับ $\frac{\pi(\text{rad}) \times 5.106^\circ}{180^\circ} = 0.089152 \text{ rad}$

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

$$D = \frac{0.94\text{cm} \times 1.5405\text{\AA}}{0.089152(\text{rad}) \cos 14.36}$$

$$D = 16.7665 \text{ \AA}$$

$$D = 1.6767 \text{ nm}$$

ขนาดอนุภาคมีค่าเท่ากับ 1.6053 นาโนเมตร

ตารางที่ ค-1 แสดงขนาดอนุภาคของซีเรียมออกไซด์จากการคำนวณ

| peak | 2θ (rad) | Hkl | FWHM | β | D (nm) |
|----------------------|-----------------|-----|------|---------|--------|
| 1 | 28.72 | 110 | 5.11 | 0.09 | 1.68 |
| 2 | 47.65 | 220 | 4.68 | 0.07 | 1.94 |
| 3 | 56.80 | 311 | 4.89 | 0.08 | 1.93 |
| ขนาดเฉลี่ย | | | | | 1.85 |
| ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน | | | | | 0.15 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี

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

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ

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

ซีเรียม (Ce) มีเลขมวลเท่ากับ 140.12 g/mol คอปเปอร์ (Cu) มีเลขมวลเท่ากับ 63.551 g/mol

หาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1%CeO₂/3%CuO/TiO₂

แยกคิด TiO₂ ร้อยละ 96

คำนวณร้อยละธาตุไทเทเนียม

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

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

แยกคิด CuO ร้อยละ 3

คำนวณร้อยละธาตุคอปเปอร์

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

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

แยกคิด CeO₂ ร้อยละ 1

คำนวณหาร้อยละธาตุซีเรียม

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

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

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

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

ตารางที่ ง-1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

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

ภาคผนวก จ

การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

จากสูตร $\alpha h\nu = B(h\nu E_g)^n$ (ง 1)

$$\alpha = (2.303)A / l \quad (\text{ง-2})$$

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

| | | |
|--------|-----------|---|
| โดยที่ | α | คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน |
| | h | คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.626×10^{-34} J·s) |
| | ν | คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (s^{-1}) |
| | B | คือ ค่าคงที่ |
| | E_g | คือ ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างพลังงาน (eV) |
| | n | คือ ค่าคงที่ ; 1/2 เป็นการยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง หรือ 2 เป็นการยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม หรือ 3/2 ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้ |
| | A | คือ ค่าดูดกลืนแสง |
| | l | คือ ความกว้างของเซลล์ (cm) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า 1 cm |
| | c | คือ ความเร็วแสง (2.98×10^8 m/s) |
| | λ | คือ ความยาวคลื่น (nm) |

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

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

$$\alpha = 2.8218$$

หาค่า ν โดยแทนค่าในสมการ (3) $\nu = \frac{(2.98 \times 10^8)}{330 \times 10^{-9}}$

$$\nu = 9.0303 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$$

หาค่า $h\nu$ โดยการแทนค่า $h\nu = (6.626 \times 10^{-34}) \times (9.0303 \times 10^{-4})$

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

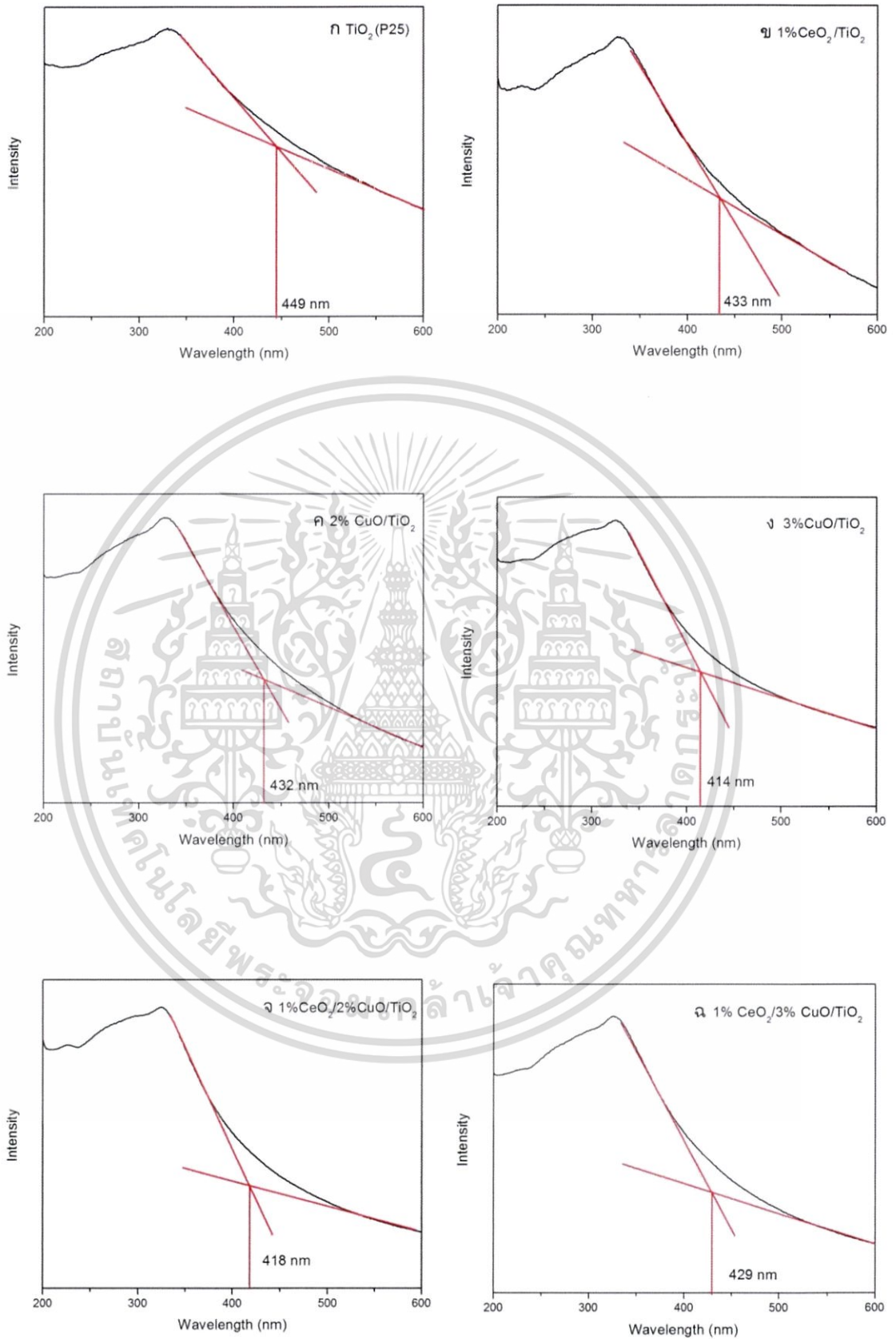
เปลี่ยนหน่วยเป็น eV $h\nu = \frac{5.9834 \times 10^{-19}}{1.61 \times 10^{-19}}$

$$h\nu = 3.7350 \text{ eV}$$

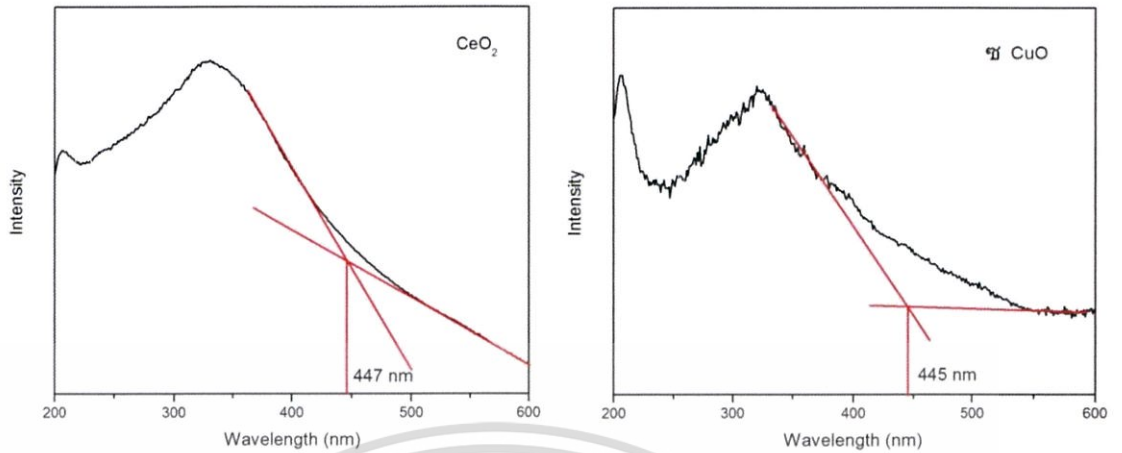
หาค่า $\alpha h\nu$ โดยการแทนค่า $\alpha h\nu = 2.8218 \times (6.626 \times 10^{-34}) \times (9.0303 \times 10^{-4})$

$$\alpha h\nu = 111.0808 \text{ eV/cm}^2$$

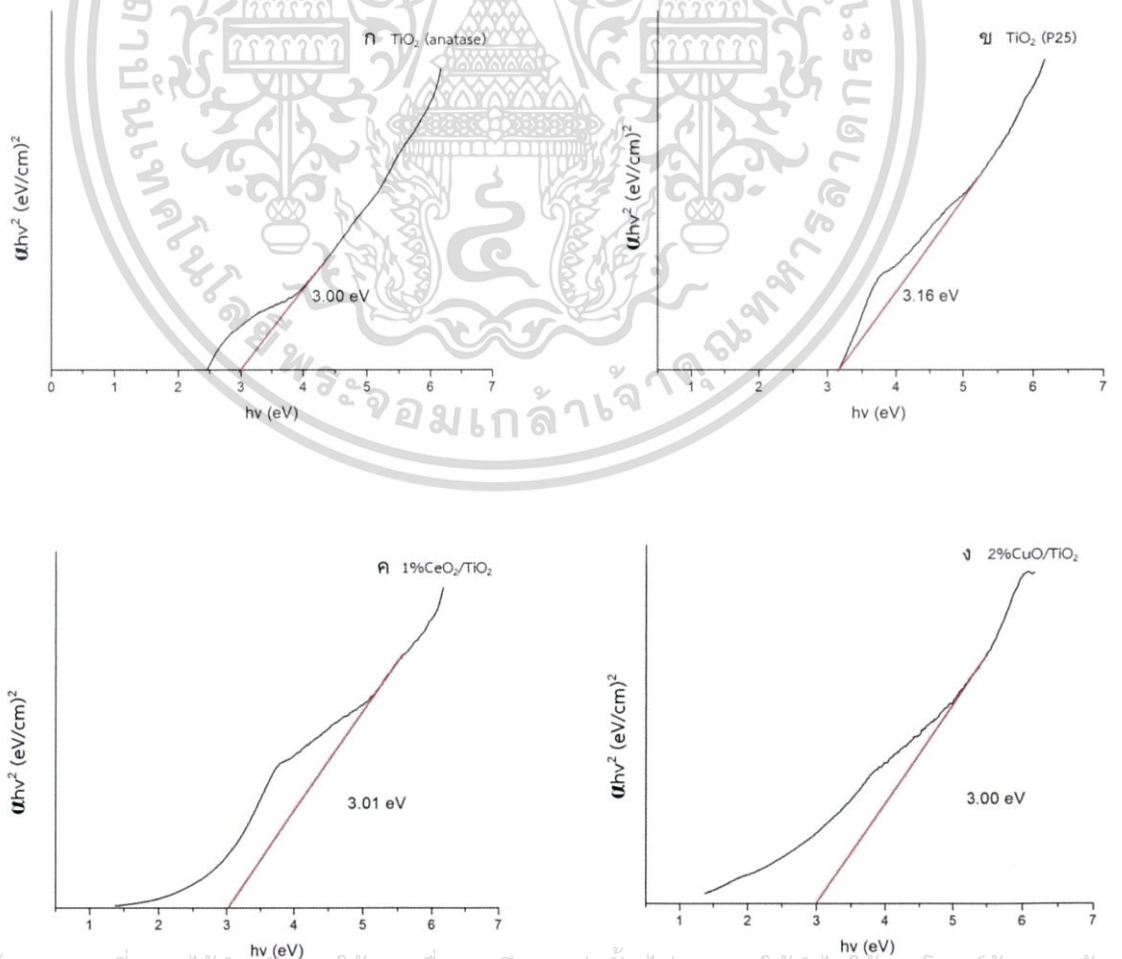
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



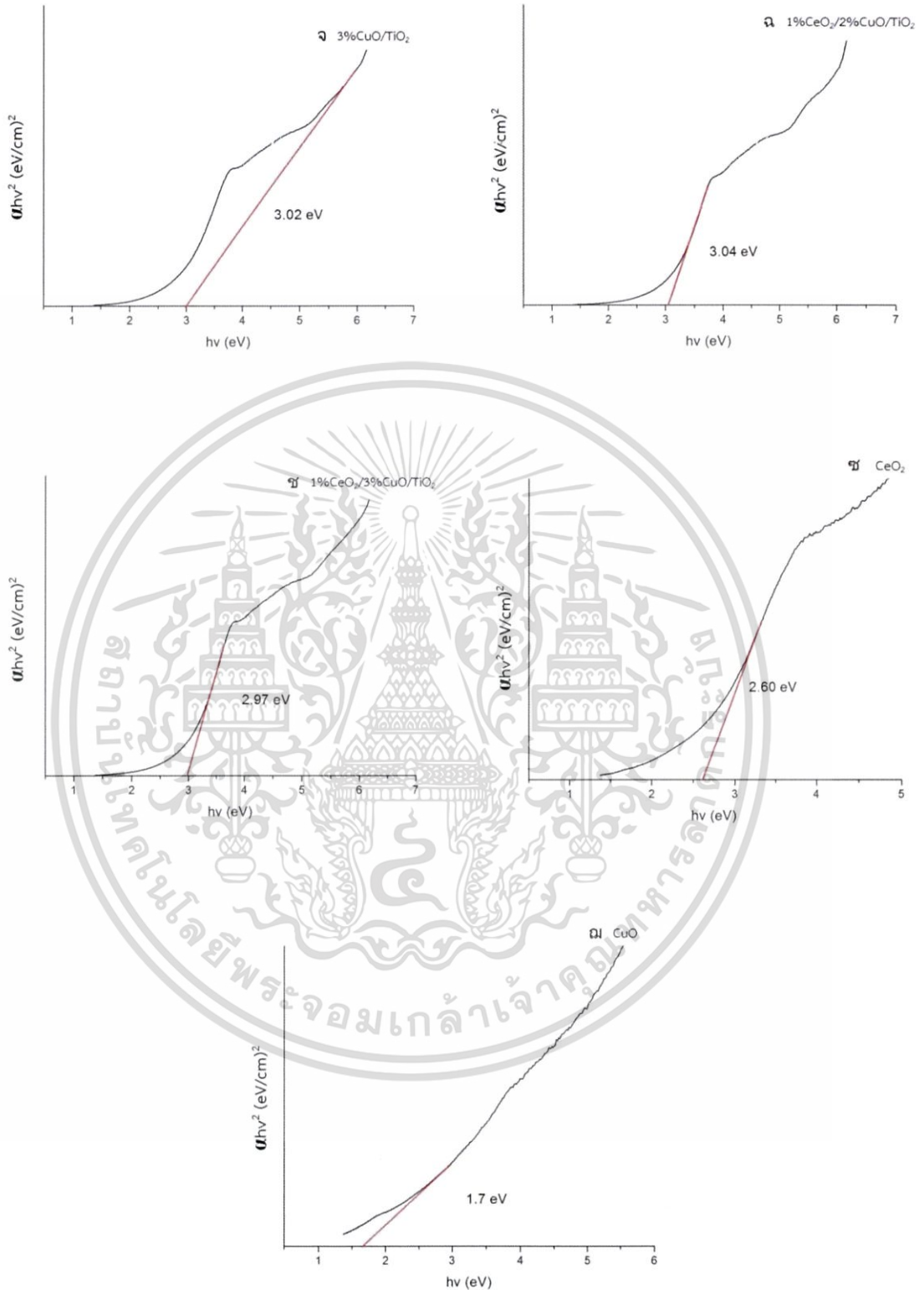
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ จ-1 กราฟแสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) คือ TiO_2 (P25) (ข) คือ $1\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (ค) คือ $2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (ง) คือ $3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (จ) คือ $1\% \text{CeO}_2/2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (ฉ) คือ $1\% \text{CeO}_2/2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (ช) คือ CeO_2 และ (ซ) คือ CuO



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ จ-1 กราฟแสดงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียม-ไดออกไซด์ (ก) คือ TiO_2 (anatase) (ข) คือ TiO_2 (P25) (ค) คือ $1\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (ง) คือ $2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (จ) คือ $3\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (ฉ) คือ $1\% \text{CeO}_2/2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (ช) คือ $1\% \text{CeO}_2/2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$ (ซ) คือ CeO_2 และ (ฅ) คือ CuO ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ

การคำนวณหาปริมาณเอทานอลจากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐานเอทานอล $Y = 31838X + 6.0095$ (ฉ-1)

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

สมการหาปริมาณเอทานอล $V = \frac{(1.5)CD}{MW}$ (ฉ-2)

โดยที่

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

C คือ ความเข้มข้นของสาร มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (v/v%)

D คือ ความหนาแน่นของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร (g/ml)

MW คือ เลขมวลโมเลกุลของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อโมล (g/mol)

ยกตัวอย่างการคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 1% CeO₂/ 3% CuO/TiO₂

จากเทคนิค GC ได้ค่า Y เท่ากับ 40 จากนั้นแทนค่าลงในสมการ (1)

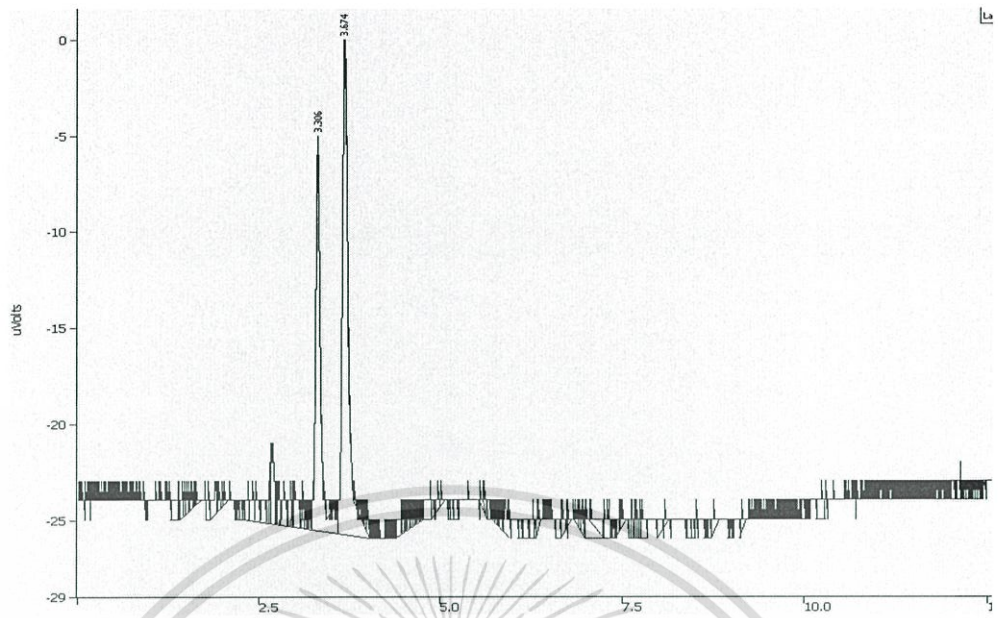
$$40 = 31838X + 6.0095$$

$$X = 0.001068 \text{ v/v\%}$$

จากนั้น นำค่า X แทนลงในสมการ (2)

$$V = \frac{1.5 \times 0.001068 \times 0.789}{46.07}$$

$$V = 182.84 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$$



รูปที่ ฉ-1 โครมาโทแกรมของสารละลายมาตรฐานเมทานอลและเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.005 โดยปริมาตร



รูปที่ ฉ-2 โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25) ที่เจือ ด้วยซีเรียม-ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาทางแสง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

สูตรการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

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

โดยที่

C_0 คือ ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น (ppm)

C_1 คือ ความเข้มข้นของสีย้อมหลังทำปฏิกิริยา (ppm)

ตัวอย่างการคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส)

แทนค่า ; ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม = $\frac{5 - 0.3179}{5} \times 100$
= 93.64%

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2 (อนาเทส) มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูร้อยละ 93.64