

เครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซีโดยใช้  
ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสผสมอนาเทส/รูไทล์ที่เคลือบตรึงบนเม็ดแก้ว  
ด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ

SOLAR DRIVEN CPC PHOTOCATALYTIC REACTOR USING  
ANATASE/RUTILE  $\text{TiO}_2$  MIXED PHASE IMMOBILIZED ON GLASS BEADS  
PREPARED VIA DIP COATING TECHNIQUE

อัมมาร์ อิบบรอฮิม  
AMMAR IBRAHIM

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2561

KMITL-2018-NT-M-001-005

เครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซีโดยใช้  
ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสผสมอนาเทส/รูไทล์ที่เคลือบตรึงบนเม็ดแก้ว  
ด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ

อัมมาร์ อิบบรอฮิม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2561

KMITL-2018-NT-M-001-005

SOLAR DRIVEN CPC PHOTOCATALYTIC REACTOR USING  
ANATASE/RUTILE TiO<sub>2</sub> MIXED PHASE IMMOBILIZED ON GLASS  
BEADS PREPARED VIA DIP COATING TECHNIQUE

AMMAR IBRAHIM

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2018

KMITL-2018-NT-M-001-005

COPYRIGHT 2018

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์

เครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซีโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมนาโนเทส/รูไทล์ที่เคลือบตรงบนเม็ดแก้วด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ

นักศึกษา

นาย อัมมาร์ อิบบรอฮิม

รหัสประจำตัว

59607015

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2561

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

-

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล ผสมกับวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมระหว่างเฟสอนาเทสและรูไทล์ ถูกเคลือบตรงไว้บนเม็ดแก้วด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ วัสดุที่เตรียมได้นำไปตรวจวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี และเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ในขณะที่ลักษณะเชิงพื้นผิวและสมบัติทางแสงทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิคยูวี-วิซีเบิลสเปกโทรสโคปี ตามลำดับ จากนั้นนำเม็ดแก้วที่เคลือบตรงด้วยวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวไปบรรจุในหลอดปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง (Photocatalytic reactor) ชนิดเก็บแสงแบบคอมพาวด์พาราโบลิก (Compound Parabolic Collector, CPC) เพื่อทำการทดสอบกระบวนการเกิดการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่ตรงบนเม็ดแก้วในการย่อยสลายสารสี้อมโรดามีน บี จากนั้นวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบตรงบนเม็ดแก้วจะถูกนำไปใช้งานใหม่ซ้ำเพื่อทำการทดสอบเสถียรภาพในการใช้งานของเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง โดยมีการใช้เทคนิคยูวี-วิซีเบิลสเปกโทรสโคปีในการตรวจวิเคราะห์กระบวนการย่อยสลายสารสี้อมโรดามีน บี ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง เนื่องจากการผสมกันของเฟสอนาเทสและรูไทล์ในสัดส่วนที่จำเพาะของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์สามารถช่วยลดอัตราการเกิดการรวมตัวกันใหม่ระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งจะส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงมีประสิทธิภาพมากขึ้น

**คำสำคัญ :** วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ กระบวนการจุ่มเคลือบ เม็ดแก้ว เครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

<b>Thesis Title</b>	Solar driven CPC photocatalytic reactor using anatase/rutile TiO <sub>2</sub> mixed phase immobilized on glass beads prepared via dip coating technique
<b>Student</b>	Mr. Ammar Ibrahim
<b>Student ID.</b>	59607015
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Nanoscience and Nanotechnology
<b>Year</b>	2018
<b>Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa
<b>Co-Advisor</b>	-

### Abstract

In this research work, titanium dioxide prepared by sol-gel method mixed with Anatase/Rutile titanium dioxide composite powder was immobilized on borosilicate glass beads via dip coating technique. The structural properties of titanium dioxide were evaluated by X-ray diffraction technique Transmission electron microscopy X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy whilst the surface morphologies and optical properties were characterized using scanning electron microscope and UV-vis spectroscopy, respectively. The coated glass beads were then loaded into reactor tubes of the solar photocatalytic reactor together with compound parabolic collector for photocatalytic activity testing of the decolorization of Rhodamine B dye solution in presence of immobilized TiO<sub>2</sub> under solar irradiation. The TiO<sub>2</sub> immobilized glass beads were reused to investigate the stability on photocatalytic performance of the photocatalytic reactor to decolorize the Rhodamine B dye solution under solar irradiation. UV-Vis spectrophotometry was used to determine the photocatalytic activity. The phase combination of TiO<sub>2</sub> in specific ratio can significantly improve the photocatalytic activity due to the decrease in recombination process of electron and hole by effective charge transfer.

**Keywords :** titanium dioxide, dip coating, glass bead, photocatalytic reactor

## กิตติกรรมประกาศ

สำหรับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา ที่ให้คำปรึกษาและวิชาความรู้ทั้งภาคทฤษฎีและภาคปฏิบัติ พร้อมทั้งชี้แนะให้คำแนะนำเพื่อ แก้ปัญหาต่างๆตลอดการทำงานวิจัย และการสนับสนุนจากทางวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกด้านต่างๆในการวิจัยครั้งนี้ ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.สรพงษ์ ภาวสุปรีย์ ผศ.ดร.วณิชยา เมฆประสาท และ ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ เอียด เอื้อ กรรมการการสอบโครงการพิเศษที่ได้ให้คำชี้แนะและตรวจสอบโครงการพิเศษให้สำเร็จได้ด้วย ความเรียบร้อย

ขอขอบคุณ พี่น้อง และเพื่อนๆ ในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังทุกท่าน ที่คอยให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา ผู้คอยให้กำลังใจ ให้ความอบอุ่นและให้โอกาสข้าพเจ้าได้ ศึกษาจนถึงวันนี้ และข้าพเจ้าซาบซึ้งในความกรุณาจากทุกท่านที่ได้กล่าวมา และขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

อัมมาร์ อิบบรอฮิม

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตโครงการงานวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 นาโนเทคโนโลยีกับการบำบัดน้ำเสีย.....	4
2.2 เครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง.....	6
2.2.1 ประเภทเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสง.....	6
2.2.2 ตัวรวบรวมแสงอาทิตย์สำหรับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง.....	11
2.2.3 การทำงานของระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบซีพีซี.....	15
2.2.4 โททาเนียมไดออกไซด์.....	18
2.3 การวิเคราะห์.....	20
2.3.1 ยูวี-วิชิเบล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	20
2.3.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	23
2.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	24
2.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	26
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	36
3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	37
3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	38
3.3 ขั้นตอนการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงและการเตรียมวัสดุโททาเนียมไดออกไซด์.....	43
3.4 ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์.....	50

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....	51
4.1 วัสดุอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์เฟสผสม.....	51
4.1.1 ผลการตรวจวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	51
4.1.2 ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	52
4.1.3 ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิซิเบิลสเปกโตรสโคปีแบบสะท้อน กระจาย.....	55
4.1.4 ผลตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี.....	60
4.1.5 ผลตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์.....	62
4.2 วัสดุไททานเนียมไดออกไซด์เคลือบตรึงบนเม็ดแก้วและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ ปฏิริยา.....	63
4.2.1 ผลการตรวจวิเคราะห์ลักษณะเชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด .....	63
4.2.2 ผลการตรวจวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบ กระจายพลังงาน .....	64
4.2.3 การจำลองการสะท้อนแสงบนฉากสะท้อนแบบซีพีซี.....	65
4.3 กระบวนการเร่งปฏิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสง.....	66
4.3.1 ผลการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสง.....	66
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	73
เอกสารอ้างอิง.....	74
ภาคผนวก.....	78
ประวัติผู้เขียน.....	118

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ตารางแสดงค่าคงที่ $k$ ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของเม็ดแก้วเคลือบผสมอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่เงื่อนไขอุณหภูมิต่างๆ ในการย่อยสลายสารสี้อมโรดามีน บี ภายใต้แสงอาทิตย์.....	70

# สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์.....	5
2.2 สเปกตรัมของรังสีแสงอาทิตย์ที่วัดจากบริเวณพื้นที่มีมวลอากาศ 1.5 (AM1.5).....	6
2.3 ฉากสะท้อนแสงแบบต่างๆ.....	7
2.4 เครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบรวมความเข้ม.....	8
2.5 ตัวรวบรวมแสงตามแนวพาราโบลิก.....	8
2.6 ตัวรวบรวมแสงแบบจานโค้ง.....	9
2.7 ระบบรวบรวมแสงแบบหอคอย.....	9
2.8 ตัวรวบรวมแสงแบบคอมพาวนด์พาราโบลิก.....	10
2.9 แบบจำลองกล่องดำตามหลักการของ étendue .....	11
2.10 ฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซีที่ใช้กับตัวรับพลังงานต่างๆ.....	13
2.11 ฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซีที่ใช้กับตัวรับพลังงานแบบท่อทรงกระบอก.....	14
2.12 ส่วนโค้งของฉากสะท้อนแบบซีพีซี.....	14
2.13 ผังระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี.....	16
2.14 มุมการติดตั้งสำหรับการรองรับแสงอาทิตย์.....	16
2.15 กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์.....	18
2.16 โครงสร้างผลึกของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์.....	19
2.17 หลักการเตรียมสารด้วยกระบวนการโซโนเคมีคอล.....	20
2.18 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบโซล-เจล.....	20
2.19 กราฟแสดงถึงปริมาณการทะลุผ่านของแสงผ่านสารตัวอย่างเทียบกับระยะทางเดินแสง.....	21
2.20 กราฟแสดงถึงปริมาณการทะลุผ่านของแสงผ่านสารตัวอย่างเทียบกับความเข้มข้น.....	22
2.21 สเปกตรัมการดูดกลืนของ $\text{TiO}_2$ และ $\text{N-TiO}_2$ .....	22
2.22 การเลี้ยวเบนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในโครงร่างผลึก.....	23
2.23 ข้อมูลผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	24
2.24 องค์ประกอบพื้นฐานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	25
2.25 ตัวอย่างภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	26
2.26 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	27
2.27 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	27
2.28 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงไททาเนียมไดออกไซด์.....	28
2.29 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนฐานรองรับเหล็ก.....	29
2.30 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนฐานรองรับโลหะอัลลอยของ Co-Cr-Mo.....	29
2.31 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนฐานรองรับซิลิกอน.....	30

## สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.32 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาแอนนัลแบบรวดเร็วที่อุณหภูมิ 500-1000°C.....	30
2.33 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์.....	31
2.34 อัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงลำดับที่หนึ่งของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์.....	32
2.35 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีขนาดย่อม.....	32
2.36 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีขนาดใหญ่.....	33
2.37 ระบบสะท้อนแสงแบบซีพีซีต้นแบบ.....	33
2.38 ภาพตัดขวางฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซีกับตัวรับพลังงานแบบแบนเรียบ.....	34
2.39 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบแบนเรียบ.....	34
2.40 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ผลิตพลังงานจากพลังงานแสงอาทิตย์แบบผสมระหว่างฉากรวมแสงแบบเฟรสเนลและแบบซีพีซี.....	35
2.41 ภาพตัดขวางของฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซี.....	35
3.1 สรุปขั้นตอนการดำเนินงานโครงการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยา.....	36
3.2 สรุปขั้นตอนการดำเนินการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์.....	37
3.3 เครื่องเตาเผาอุณหภูมิสูง.....	38
3.4 สารไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์.....	38
3.5 เครื่องเตาอบ (Oven) รุ่น ND300.....	39
3.6 ปีกเกอร์ ยี่ห้อ SCHOTT DURAN.....	39
3.7 เครื่องกวนสาร รุ่น C-MAG HS7.....	40
3.8 เครื่องชั่งสาร รุ่น TB-403 30.....	40
3.9 สารอินทรีย์สีย้อมโรดาไมน์ บี.....	41
3.10 เครื่องยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer).....	41
3.11 เม็ดแก้วโบโรซิลิเกต.....	42
3.12 ท่ออะคริลิกใส.....	42
3.13 ขั้นตอนการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี.....	43
3.14 ภาพตัดขวางหลอดปฏิกรณ์ปฏิกิริยาและฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซี.....	44
3.15 ภาพส่วนของหลอดปฏิกรณ์ปฏิกิริยาและฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซี.....	44
3.16 ภาพร่างขนาดโครงสร้างของปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง.....	45
3.17 แผนผังแสดงระบบการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซีที่มีไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมจริงบนเม็ดแก้วบรรจุในหลอดปฏิกรณ์.....	46

## สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.18 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายไททาเนียม.....	47
3.19 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมตรึงบนเม็ดแก้ว.....	48
3.20 ขั้นตอนการดำเนินการทดสอบและตรวจวิเคราะห์วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมที่เคลือบตรึงบนเม็ดแก้ว.....	49
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	51
4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ (a),(b) 500°C (c),(d) 700°C และ (e),(f) 800°C.....	53
4.3 กราฟผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรสโคปีแบบสะท้อนกระจายของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	55
4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $[F(R)h\nu]^2$ และ พลังงานโฟตอนของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C และ (d) 800°C.....	55
4.5 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (1) อุณหภูมิห้อง (2) 500°C (3) 600°C (4) 700°C และ(5) 800°C.....	58
4.6 สเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปีของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	59
4.7 สเปกตรัมของ O 1s จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปีของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	59
4.8 สเปกตรัมของ Ti 2p จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปีของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	60
4.9 สเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	60
4.10 สเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	61
4.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวเม็ดแก้วที่เคลือบด้วย (a) TTIP (b) TTIP ผสม $TiO_2$ ที่เผาที่ 500°C (c) TTIP ผสม $TiO_2$ ที่เผาที่ 700°C และ (d) TTIP ผสม $TiO_2$ ที่เผาที่ 800°C.....	63
4.12 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโทรสโคปีแบบกระจายพลังงานของเม็ดแก้ว (a) ไม่ได้เคลือบ and (b) เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์.....	64
4.13 ภาพตัดขวางการจำลองการสะท้อนของลำแสงตกกระทบบนฉากรวมแสงแบบซีพีซี.....	65

## สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.14 ผลการทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆเคลือบตรึงบนเม็ดแก้ว.....	67
4.15 กราฟอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงลำดับที่หนึ่งของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆเคลือบตรึงบนเม็ดแก้ว (a) 500°C (a) 600°C (a) 700°C (a) 800°C.....	68
4.16 ผลการทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของไททานเนียมไดออกไซด์ที่ใช้บนเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีภายใต้แสงอาทิตย์.....	71

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันปัญหาทางสิ่งแวดล้อมมักพบได้บ่อยและกระจายออกไป สร้างผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมหรือระบบนิเวศต่างๆอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหามลพิษทางน้ำที่ซึ่งส่งผลกระทบต่ออย่างมากมาย ไม่ว่าจะเป็นสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในน้ำหรือสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่บนบกหรือระบบนิเวศในบริเวณดังกล่าวก็ตาม ผลกระทบที่เกิดขึ้นก็จะส่งผลต่อกันเป็นห่วงโซ่ ซึ่งภาวะมลพิษในแหล่งน้ำต่างๆเกิดจากสิ่งปนเปื้อนมากมายทั้งในรูปของแข็งและของเหลวเจือปนสะสมอยู่ในแหล่งน้ำดังกล่าว โดยสิ่งเจือปนที่สะสมเหล่านั้นล้วนมีที่มาจากสถานที่หรือแหล่งกำเนิดที่แตกต่างกันออกไป ไม่ว่าจะเป็นมลพิษที่มาจากเขตพื้นที่บ้านเรือน เขตพื้นที่ปศุสัตว์ เขตพื้นที่เพาะปลูก และเขตพื้นที่อุตสาหกรรม เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมสิ่งทอที่มีการปล่อยของเสียหรือน้ำทิ้งที่มักจะมีสิ่งปนเปื้อนอันตรายเจือปนผสมอยู่ด้วย เนื่องจากขั้นตอนการผลิตหรือกระบวนการย้อมสีต่างๆที่มีการใช้น้ำเป็นหลัก เช่น น้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนของสารเคมีบางชนิดที่อาจมาจากขั้นตอนการผลิตหรือกระบวนการย้อมสีต่างๆที่มีการใช้น้ำเป็นหลักภายในโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่อไป เนื่องจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจจะเป็นสารเคมีหรือสารสีย้อมบางชนิด ยากต่อการถูกย่อยสลายหรือถูกจำกัดภายใต้สภาวะแวดล้อมทั่วไปได้ จึงจำเป็นต้องมีการฟื้นฟูบำบัดก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม [1]

เนื่องจากสารเคมีอินทรีย์ปนเปื้อนบางชนิดไม่สามารถที่จะบำบัดด้วยวิธีการทางเคมีทั่วไปหรือวิธีการทางชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพได้ วิธีการบำบัดฟื้นฟูน้ำทิ้งดังกล่าวด้วยกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advance Oxidation Processes , AOPs) เป็นวิธีการที่ค่อนข้างมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายหรือเปลี่ยนรูปสารเคมีอินทรีย์ ซึ่งมีเทคนิคที่หลากหลายที่มีการเกิดกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง เช่น กระบวนการที่มีการใช้โอโซน (Ozone based processes) [2] กระบวนการแบบเพนทอน (Fenton-based processes) [3] และกระบวนการที่มีการใช้แสงยูวี (UV-based processes) [4] เป็นต้น ทั้งนี้วิธีการที่มีการใช้แสงยูวีค่อนข้างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามวิธีการแบบดั้งเดิมยังมีข้อจำกัดหรือข้อเสียหลายอย่าง อาทิเช่น ประสิทธิภาพในการใช้งานใหม่ซ้ำ ระยะเวลาในการใช้งาน ความต้องการพลังงาน ค่าใช้จ่ายในการผลิต เป็นต้น กระบวนการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการเกิดกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงคือ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสง (Photocatalytic processes) โดยเป็นกระบวนการที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ลดการเกิดสารตกค้าง มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ [4-5] ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงนี้ในปัจจุบันมีการใช้วัสดุสารกึ่งตัวนำมากมายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ และโลหะออกไซด์อื่นๆ หรือสารจำพวกโลหะซัลไฟด์ เป็นต้น วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์นับว่าเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมสังเคราะห์ง่าย และมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง สามารถใช้งานได้ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ จึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจอย่างยิ่งในการนำไปใช้ทางด้านการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

การนำวัสดุโททานีียมไดออกไซด์ไปใช้ทางด้านการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง มีการนำไปใช้ได้หลากหลายรูปแบบ เช่น การนำวัสดุอนุภาคโททานีียมไดออกไซด์ผสมกับของเหลวที่ต้องการบำบัดภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวีหรือแสงอาทิตย์ หรือการนำวัสดุโททานีียมไดออกไซด์ไปตรึงบนฐานรองรับต่างๆทั้งในรูปอนุภาคหรือฟิล์มบาง เป็นต้น การใช้งานวัสดุนาโนโททานีียมไดออกไซด์โดยการตรึงบนฐานรองรับ ถือเป็นวิธีการที่จะสามารถลดปริมาณวัสดุโททานีียมไดออกไซด์ที่ต้องใช้ และสามารถลดขั้นตอนในการจัดการเพื่อนำวัสดุโททานีียมไดออกไซด์มาใช้ใหม่ซ้ำ เช่น ขั้นตอนการคัดแยกหรือการกรองตัววัสดุโททานีียมไดออกไซด์เพื่อนำมาใช้ใหม่ซ้ำ เป็นต้น และการใช้วัสดุโททานีียมที่มีการผสมกันระหว่างเฟสอนาเทสและรูโพลีในปริมาณที่จำเพาะยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงด้วย เนื่องจากการช่วยลดอัตราการเกิดการรวมตัวกันใหม่ระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล [6] อย่างไรก็ตามกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของวัสดุโททานีียมไดออกไซด์สามารถเกิดได้ดีภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวี แต่ในแง่การใช้งานขนาดใหญ่จำเป็นต้องใช้ต้นทุนที่สูง ซึ่งอีกทางเลือกหนึ่งคือการใช้งานวัสดุโททานีียมไดออกไซด์ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ เนื่องจากแสงอาทิตย์มีปริมาณรังสียูวีบางส่วนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นการใช้งานภายใต้แสงอาทิตย์สามารถที่จะลดข้อเสียในส่วนนี้ได้ และการประยุกต์ใช้งานด้านการกำจัดสารเคมีอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์ ได้มีการใช้ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง (Photocatalytic reactor) เพื่อให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงมีประสิทธิภาพมากที่สุด [4]

ในปัจจุบันเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงมีหลากหลายรูปแบบ โดยทั่วไปแล้วเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงที่ใช้งานภายใต้แสงอาทิตย์ สามารถแบ่งได้ 2 ประเภท ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์แสงอาทิตย์แบบรวมแสง (Concentrating solar reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แสงอาทิตย์แบบไม่รวมแสง (Non-concentrating solar reactor) แต่แต่ละประเภทมีความเหมาะสมแก่การใช้งานที่มีวัตถุประสงค์แตกต่างกันไป ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์แสงอาทิตย์แบบไม่รวมแสงเหมาะต่อการนำไปใช้งานด้านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในการบำบัดน้ำทิ้งมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แสงอาทิตย์แบบรวมแสง เครื่องปฏิกรณ์แสงอาทิตย์แบบไม่รวมแสงชนิดซีพีซี (CPC solar reactor) เป็นระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีสำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง สามารถใช้งานได้กว้างขวาง ค่าใช้จ่ายในการปรับปรุงพัฒนาที่ไม่สูงและเป็นระบบที่ไม่ซับซ้อน [7]

โครงการวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาและพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงด้วยโททานีียมไดออกไซด์ โดยจะทำการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่รวมแสงชนิดซีพีซีและศึกษากระบวนการเตรียมวัสดุโททานีียมไดออกไซด์เฟสผสมเคลือบตรึงบนฐานรองรับที่เป็นเม็ดแก้วกลมด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ และทำการทดสอบกระบวนการเกิดปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์ ในการย่อยสลายสารเคมีอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำ โดยใช้สารอินทรีย์สีย้อมโรดามีน บี (Rhodamine B) เป็นสารเคมีอินทรีย์เจือปนตัวอย่าง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษากระบวนการในการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมเคลือบตรึงบนฐานรองรับเม็ดแก้วด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ

1.2.2 ศึกษาและพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ชนิดซีพีซี (CPC solar photocatalytic reactor)

1.2.3 ศึกษาการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่ตรึงบนเม็ดแก้วในเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์

1.2.4 ศึกษาผลของการนำกลับมาใช้ซ้ำของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่ตรึงบนเม็ดแก้วต่อประสิทธิภาพของการย่อยสลายสารสี้อมด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์

## 1.3 ขอบเขตโครงการวิจัย

1.3.1 ศึกษาทฤษฎีเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ตรึงบนฐานรองรับ

1.3.2 ศึกษาทฤษฎีเกี่ยวกับการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์

1.3.3 สร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี (CPC solar photocatalytic reactor) สำหรับการใช้งานภายใต้แสงอาทิตย์

1.3.4 ทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมเคลือบตรึงบนเม็ดแก้วภายใต้แสงอาทิตย์

1.3.5 ทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมเคลือบตรึงบนเม็ดแก้วในการนำกลับมาใช้ซ้ำกับเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ระยะที่ 1 ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและทบทวนวรรณกรรม

ระยะที่ 2 ออกแบบกระบวนการทดลองและวางแผนการดำเนินการทดลอง

ระยะที่ 3 ออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซี

ระยะที่ 4 จัดซื้อวัสดุอุปกรณ์ที่ต้องใช้ในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซี

ระยะที่ 5 สร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซี

ระยะที่ 6 ทำการทดลองเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมตรึงบนเม็ดแก้ว

ระยะที่ 7 นำวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์และทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์สี้อมโรดาไมน์ บี ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์

ระยะที่ 8 เรียบเรียงวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

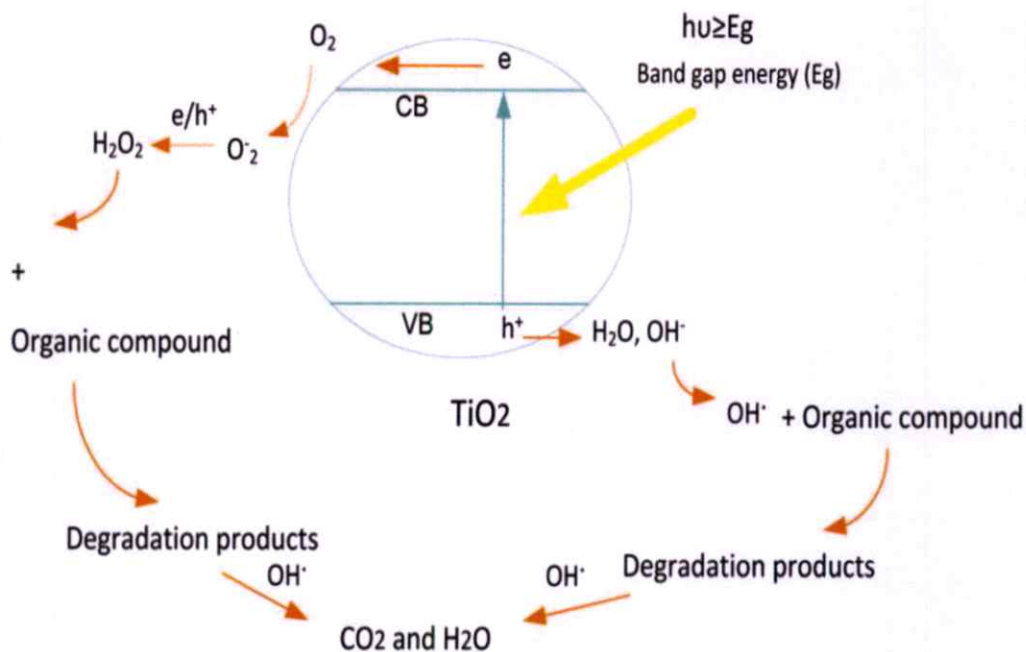
# ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 นาโนเทคโนโลยีกับการบำบัดน้ำเสีย

ปัญหามลพิษทางน้ำเป็นปัญหาที่พบมากในชีวิตประจำวัน โดยส่วนมากล้วนมีแหล่งที่มาจากที่สถานที่ต่างๆแตกต่างกันไป ปัญหามลพิษดังกล่าวมักจะมีสารเคมีปนเปื้อนที่ค่อนข้างเป็นปัญหาหลัก ซึ่งมักจะมาจากแหล่งอุตสาหกรรมต่างๆ โดยสารเคมีบางชนิดเป็นพิษ บางชนิดไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยวิธีการทางชีวภาพภายใต้สภาพแวดล้อมทั่วไปหรือวิธีการทางเคมีทั่วไป อาจทำให้เกิดการสะสมและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในที่สุด จึงจำเป็นต้องมีวิธีการจัดการควบคุมด้วยวิธีการที่เฉพาะเจาะจง เพื่อกำจัดหรือบำบัดมลพิษสารเคมีอินทรีย์ปนเปื้อนเหล่านั้น ปัจจุบันมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยนำเทคโนโลยีต่างๆมาประยุกต์ใช้ทางด้านการบำบัดน้ำเสียอย่างกว้างขวาง เช่น เทคโนโลยีการบำบัดทางกายภาพ เทคโนโลยีการบำบัดทางเคมี หรือการใช้ประโยชน์จากคุณสมบัติเฉพาะของวัสดุนาโน เป็นต้น โดยเทคโนโลยีการบำบัดทางเคมีค่อนข้างมีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย ซึ่งในปัจจุบันวิธีการทางเคมีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีประสิทธิภาพคือกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงหรือโฟโตคาตาไลติก (Photocatalytic processes) วัสดุนาโนสารกึ่งตัวนำหลากหลายชนิดค่อนข้างมีบทบาทและมีประสิทธิภาพมากในการประยุกต์ใช้สำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงเพื่อการบำบัดหรือย่อยสลายสารเคมีอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำทั้งก่อนทำการปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลายด้วยคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงที่ดี ไม่เป็นอันตราย หนต่อสภาพแวดล้อมที่รุนแรง สังกะหร่าง่าย [4]

#### 2.1.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง (Photocatalytic processes)

กระบวนการโฟโตคาตาไลติกหรือกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง คือกระบวนการเกิดการออกซิเดชันขั้นสูงอย่างหนึ่งโดยการใช้พลังงานแสงเป็นพลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้นแถบพลังงานวาเลนซ์ของวัสดุสารกึ่งตัวนำขึ้นไปยังชั้นแถบพลังงานการนำหากพลังงานที่ใช้กระตุ้นมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับช่วงแถบช่องว่างพลังงาน (Energy gap) โดยที่อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นดังกล่าว จะเกิดการถ่ายเทไปยังโมเลกุลรอบนอกของวัสดุสารกึ่งตัวนำ เช่น โมเลกุลน้ำ หรือโมเลกุลของก๊าซออกซิเจน แล้วทำปฏิกิริยาเกิดเป็นอนุมูลที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น อนุมูลไฮดรอกซิล หรืออนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะเป็นตัวที่มีบทบาทหลักในการทำลายหรือย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำต่อไป [1] กลไกดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 2.1

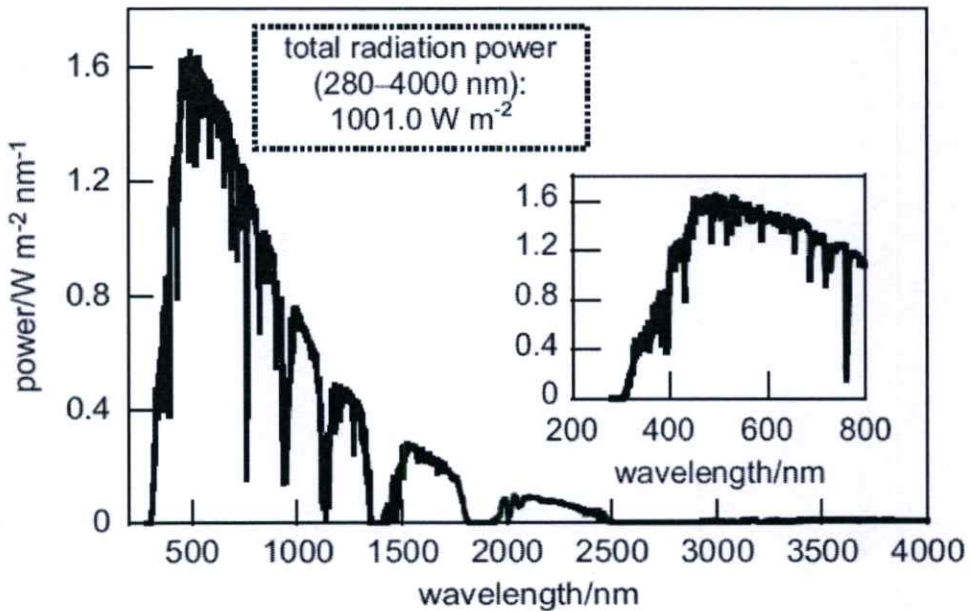


ภาพที่ 2.1 กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ [4]

สำหรับเทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง มีการใช้แหล่งพลังงานกระตุ้นที่แตกต่างกันไป เพื่อให้สอดคล้องกับช่วงแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด สำหรับไททาเนียมไดออกไซด์โดยทั่วไปจะมีค่าช่วงแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV ซึ่งหมายความว่า การจะกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้นแถบพลังงานวาเลนซ์ไปยังชั้นแถบพลังงานการนำต้องให้พลังงานแสงกระตุ้นให้สอดคล้องกันกับค่าแถบช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ดังกล่าว โดยสามารถคำนวณจากสมการ 2.1 จะเห็นว่าอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นได้ดีด้วยการใช้พลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงรังสียูวี ดังนั้นการใช้งานวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงจะทำงานได้ดีภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงย่านรังสียูวี

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

แต่เมื่อพิจารณาการประยุกต์ใช้งานในระดับขนาดใหญ่ การใช้แสงยูวีมีความต้องการทางพลังงานที่สูง ทำให้มีค่าใช้จ่ายที่สูง การเลือกใช้แสงอาทิตย์เป็นทางเลือกที่น่าสนใจด้วยความที่แสงอาทิตย์มีองค์ประกอบของรังสียูวีอยู่ประมาณ 3-6% ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงโดยใช้แสงอาทิตย์แทนการใช้แหล่งกำเนิดที่เป็นแสงยูวีเป็นพลังงานกระตุ้น จะสามารถช่วยแก้ปัญหาในเรื่องของค่าใช้จ่ายได้ [8]



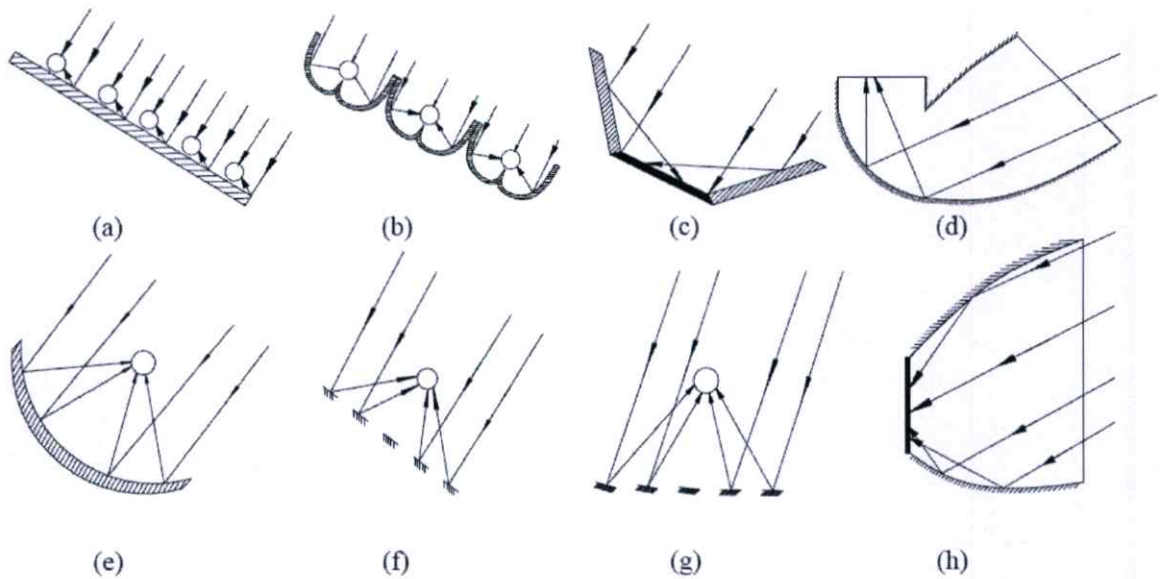
ภาพที่ 2.2 สเปกตรัมของรังสีแสงอาทิตย์ที่วัดจากบริเวณพื้นที่มีมวลอากาศ 1.5 (AM1.5) [8]

## 2.2 เครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

เครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสง เป็นระบบที่มีการรับพลังงานจากแหล่งกำเนิดทางแสงใช้ในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาต่างๆภายในระบบ เช่น กระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงจากพลังงานแสงยูวี เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไประบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสง มีทั้งการใช้พลังงานจากแสงยูวี หรือแสงอาทิตย์ แต่ระบบที่ใช้แสงยูวีเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานกระตุ้นจะค่อนข้างมีค่าใช้จ่ายที่สูง อย่างไรก็ตามปัจจุบันได้มีการพัฒนาระบบเพื่อนำมาใช้กับพลังงานจากแสงอาทิตย์ และบางระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงถูกพัฒนาและนำไปใช้งานทางด้านการกักเก็บพลังงานความร้อน ซึ่งระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ โดยทั่วไปแล้วสามารถแบ่งได้ 2 ประเภท ดังนี้

### 2.2.1 ประเภทเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสง

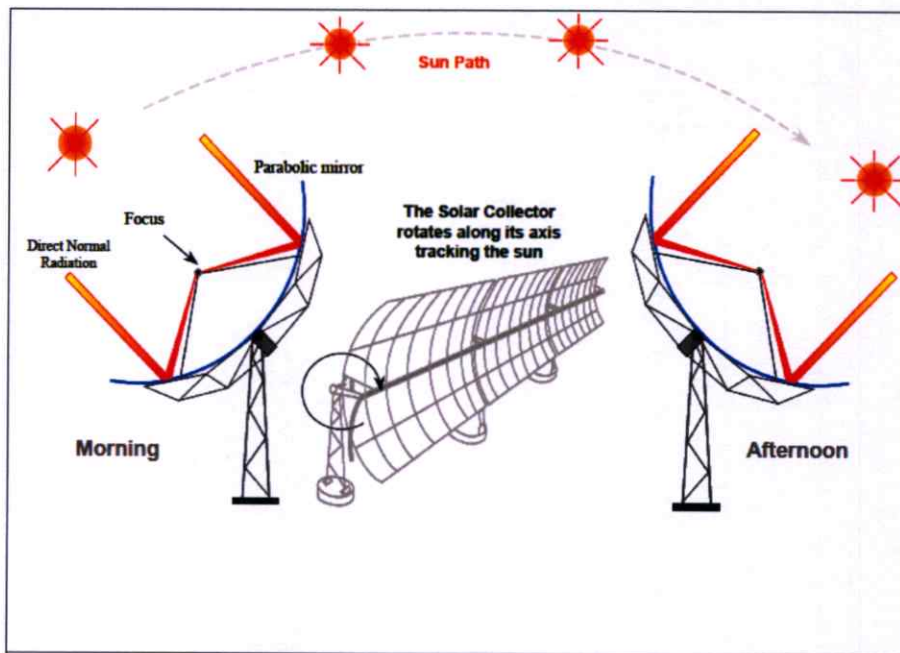
ระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แต่ละประเภทลักษณะการใช้งานที่แตกต่างกัน และมีการออกแบบตัวรวบรวมแสงหรือฉากสะท้อนแสงให้สอดคล้องกับการใช้งานที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.3 โดยทั่วไปแล้วสามารถแบ่งได้ 2 ประเภท ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบรวมความเข้ม และเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบไม่รวมความเข้ม ซึ่งมีความแตกต่างดังนี้



ภาพที่ 2.3 ฉากสะท้อนแสงแบบต่างๆ (a.) diffuse back (b.) specular cusp (c.) plane (d.) inverted absorber CPC (e.) Parabolic concentrator (f.) 7et7nel (g.) array of heliostats และ (h.) asymmetric compound parabolic concentrator [9]

#### 2.2.1.1 เครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบรวมความเข้ม

เครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบรวมความเข้ม เป็นระบบปฏิกรณ์ปฏิกิริยาด้วยแสงอาทิตย์ที่มีหน่วยตรวจจับแสงอาทิตย์ (Solar tracking) ติดตามการเคลื่อนที่ของดวงอาทิตย์อย่างต่อเนื่อง โดยมีฉากพื้นผิวสะท้อนแสงเป็นตัวรวบรวมแสง (Collectors) ทำหน้าที่ในการสะท้อนแสงที่ตกกระทบไปยังตัวรับพลังงานแสงอาทิตย์ (Receiver) ดังภาพที่ 2.4 การออกแบบตัวรวบรวมแสงก็จะแตกต่างกันไปตามการใช้งาน เช่น ตัวรวบรวมแสงตามแนวพาราโบลิก (Parabolic Trough Collectors , PTCs) จะออกแบบโดยการวางตำแหน่งของตัวรับพลังงานอยู่ในแนวระนาบขนานตามแนวระยะโฟกัสแบบเชิงเส้นของฉากสะท้อนแสงตลอดแนว ซึ่งการออกแบบฉากสะท้อนหรือตัวรวบรวมแสงแบบนี้ จะเหมาะกับการใช้งานด้านการกักเก็บพลังงานความร้อนเพื่อผลิตเป็นพลังงานอื่นๆต่อไป ดังแสดงในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.4 เครื่องปฏิบัติการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบรวมความเข้ม [7]



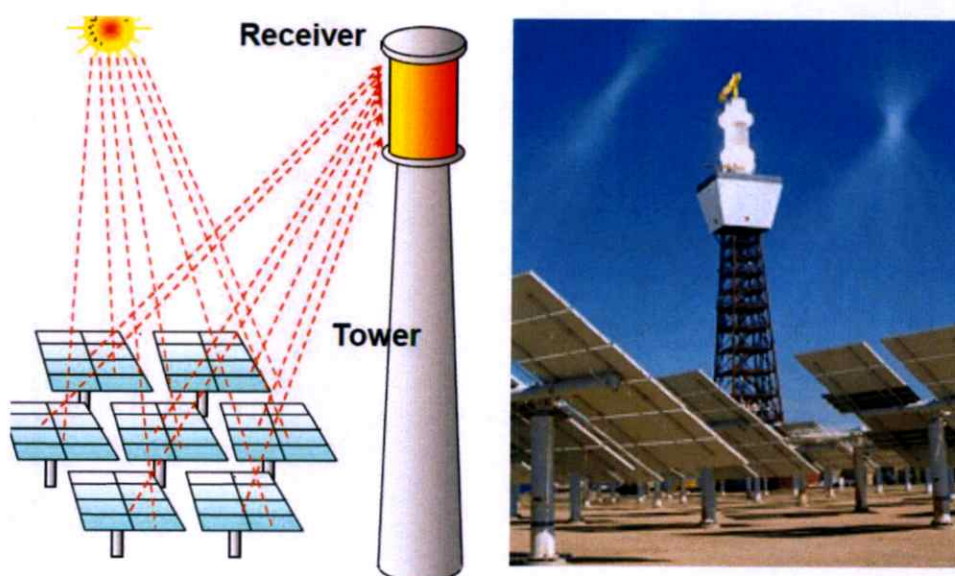
ภาพที่ 2.5 ตัวรวบรวมแสงตามแนวพาราโบลิก (Parabolic Trough Collectors) [7]

หรือตัวรวบรวมแสงแบบจานโค้ง (Parabolic Dish Collectors) เป็นฉากสะท้อนแสงโค้งแบบรวบรวมสะท้อนแสงไปที่จุดโฟกัสจุดเดียว มีการวางตำแหน่งของตัวรับพลังงานไว้ที่ตำแหน่งของจุดโฟกัสของจานโค้ง โดยการออกแบบฉากสะท้อนแสงหรือตัวรวบรวมแสงแบบนี้จะเป็นการรวมความเข้มสูง เหมาะสำหรับระบบที่ใช้สำหรับการผลิตพลังงาน มีการใช้ชิ้นส่วนหรืออุปกรณ์ทางแสงที่มีความแม่นยำสูง เช่น จานพาราโบลิกขนาดใหญ่ และเตาแสงอาทิตย์ เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 2.6 [7]



ภาพที่ 2.6 ตัวรวบรวมแสงแบบจานโค้ง [7]

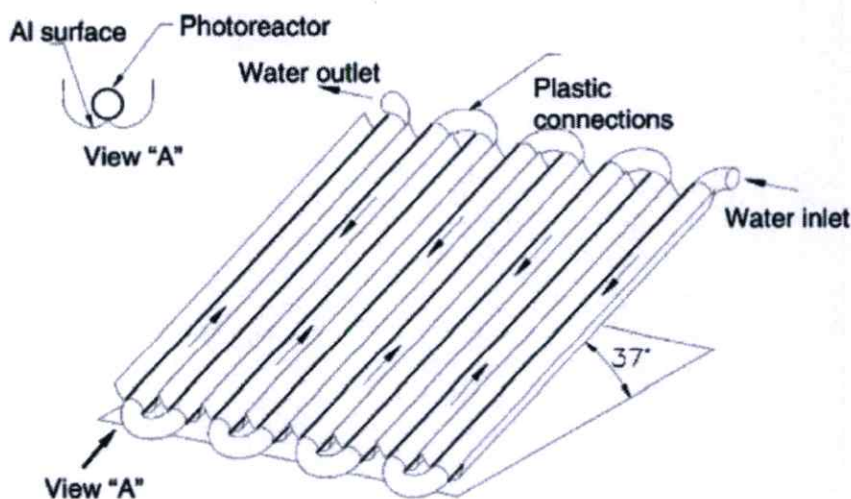
หรือระบบรวบรวมแสงแบบหอคอย (Solar Tower System) โดยมีฉากสะท้อนจำนวนมากทำหน้าที่รวบรวมแสงไปยังตัวรับพลังงานบนหอคอยสูง [10] ดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 ระบบรวบรวมแสงแบบหอคอย [47]

### 2.2.1.2 เครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบไม่รวมความเข้มข้น (Non-concentrating solar reactor)

เครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงแบบไม่รวมความเข้มข้น เป็นระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่มีส่วนที่มีการขยับหรือเคลื่อนที่ ต่างจากระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบรวมความเข้มข้นอย่างระบบแบบ PTCs ที่มีการติดตั้งหน่วยตรวจจับหรือติดตามการเคลื่อนที่ของดวงอาทิตย์ (Solar tracking) และมีการออกแบบฉากสะท้อนแสงหรือตัวรวบรวมแสงให้มีการสะท้อนแสงไปยังตัวรับพลังงานให้ได้มากที่สุดต่อหน่วยพื้นที่ โดยทั่วไปแล้วขนาดของฉากสะท้อนแสงหรือตัวรวบรวมแสงจะมีขนาดที่ไม่ใหญ่มากเมื่อเทียบกับขนาดของตัวรับพลังงาน ระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงแบบไม่รวมความเข้มข้นมีการออกแบบตัวสะท้อนแสงหรือตัวรวบรวมแสงที่หลากหลายขึ้นอยู่กับรูปร่างและขนาดของตัวรับพลังงาน เช่น ตัวรับพลังงานเป็นแบบท่อกลวงต่อกันหลายท่อขดไปมาเพื่อให้มีพื้นที่ผิวรับพลังงานจากแสงที่สะท้อนมากที่สุดต่อบริเวณที่แสงตกกระทบบ้างหนึ่งๆ โดยจะมีการออกแบบฉากสะท้อนหรือตัวรวบรวมแสงแบบคอมพาวนด์พาราโบลิกหรือซีพีซี (Compound Parabolic Collectors , CPCs) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 เป็นฉากสะท้อนแสงที่มีขนาดไม่ใหญ่เมื่อเทียบกับระบบแบบ PTCs ซึ่งในแต่ละท่อจะมีตัวรวบรวมแสงทำหน้าที่เป็นฉากสะท้อนแสงที่ตกกระทบบ้างไปยังตัวท่อกลวงซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับพลังงานวางไว้อยู่ด้านหลังของท่อ โดยฉากสะท้อนแสงแบบ CPC จะเป็นโค้งพาราโบลาร์สองวงวางทำมุมกัน เพียงแค่ต้องการสะท้อนแสงที่ตกกระทบบ้างทั้งหมดสะท้อนไปยังตัวรับพลังงาน ซึ่งอาจจะมีทิศทางที่แตกต่างกันตามมุมของการตกกระทบบ้าง เพื่อให้มีการสูญเสียเนื่องจากแสงตกกระทบบ้างแล้วสะท้อนออกไปน้อยที่สุด จะเห็นว่าระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่รวมความเข้มข้นซีพีซี จะมีขนาดปริมาตรของตัวรับพลังงานต่อหน่วยพื้นที่มากกว่ากรณีระบบแบบพีทีซี และระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบซีพีซีนีจะมีอุณหภูมิที่ไม่สูงมากเนื่องจากแสงที่สะท้อนไม่ได้มีจุดโฟกัสอยู่ที่จุดเดียว อย่างไรก็ตามระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงแบบไม่รวมความเข้มข้นซีพีซี จะเหมาะต่อการนำไปใช้งานทางด้าน การบำบัดน้ำเสียมากกว่าเมื่อเทียบกับระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบรวมความเข้มข้นพีทีซี เนื่องจากปริมาตรของตัวรับพลังงานต่อหน่วยพื้นที่ที่มากกว่าทำให้สามารถลดระยะเวลาในการบำบัดและมีค่าใช้จ่ายในการเตรียมระบบที่ต่ำกว่า [1,7]



ภาพที่ 2.8 ตัวรวบรวมแสงแบบคอมพาวนด์พาราโบลิก [1]

## 2.2.2 ตัวรวบรวมแสงอาทิตย์สำหรับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

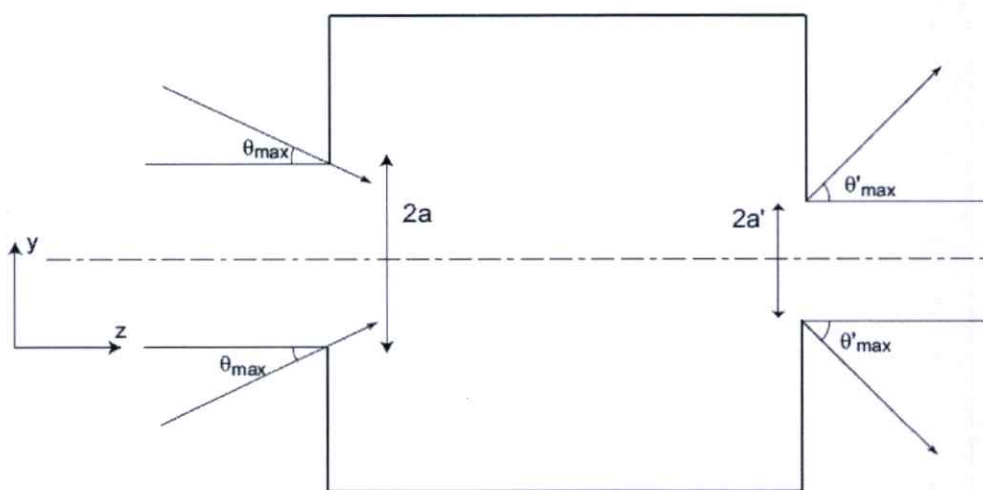
ระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงที่มักจะใช้ในด้านการบำบัดน้ำเสียคือระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ฉากสะท้อนหรือตัวรวบรวมแสงแบบซีพีซี โดยในการออกแบบมีความสำคัญเพื่อให้สามารถรวบรวมแสงแล้วสะท้อนไปยังตัวรับพลังงานให้ได้ประสิทธิภาพมากที่สุด

### 2.2.2.1 อัตราส่วนความเข้มข้น (Concentration ratio)

อัตราส่วนความเข้มข้นถือว่าเป็นตัวแปรสำคัญอย่างหนึ่งที่ต้องพิจารณาในการออกแบบฉากสะท้อนแสงเพื่อให้สามารถรวบรวมแสงทั้งจากรังสีที่ตกกระทบโดยตรง (Direct radiation) และรังสีที่แพร่ตกกระทบ (Diffuse radiation) โดยอัตราส่วนความเข้มข้นถูกนิยามด้วยอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ของช่องรับแสง (Aperture) ต่อพื้นที่ของตัวรับพลังงาน (Receiver) ดังสมการที่ 2.2

$$\text{อัตราส่วนความเข้มข้น} = \frac{A_1}{A_2} \quad (2.2)$$

โดยที่  $A_1$  คือ พื้นที่ของช่องรับแสง (Area of aperture) และ  $A_2$  คือ พื้นที่ของตัวรับพลังงาน (Area of receiver) [9] จากหลักการของอีตันจัญ (étendue) ได้อธิบายถึงการอนุรักษ์ปริมาณแสงที่ผ่านระบบรวมแสงหนึ่งๆ พิจารณาระบบรวมแสงเป็นกล่องดำ (black box model) มีช่องทางแสงเข้า (Entry aperture) และช่องทางแสงออก (Exit aperture) เป็น  $2a$  และ  $2a'$  ตามลำดับ ในแนวสมมาตรตามแกน ช่องทางแสงเข้าสามารถรับแสงสูงสุดในช่วงทำมุม  $-\theta_{max}$  ถึง  $\theta_{max}$  และในทำนองเดียวกันสำหรับช่องทางแสงออก ดังแสดงในภาพที่ 2.9 โดยแสงที่เข้าทางช่องรับแสงจะเท่ากับกับแสงที่ออกทางช่องทางแสงออก องค์ประกอบของแสงในแนวแกน  $x$  และ  $y$  คือ  $k_x$  และ  $k_y$  ตามลำดับ จะได้ว่า องค์ประกอบของแสงในแกน  $y$  คือ



ภาพที่ 2.9 แบบจำลองกล่องดำตามหลักการของ étendue [11]

$$k_y = \sin(\theta) \quad (2.3)$$

เมื่อหาอนุพันธ์ของสมการ 2.3 จะได้ว่า

$$dk_y = \cos(\theta)d\theta \quad (2.4)$$

จากสมการ 2.4 เมื่อพิจารณาปริมาณแสงที่เข้าทางช่องรับแสงจะเท่ากับกับแสงที่ออกจากช่องทางแสงออก จึงได้ว่า

$$ndk_y = n \cos(\theta)d\theta \quad (2.5)$$

$$n \cos(\theta)d\theta \quad dy = n' \cos(\theta')d\theta' \quad dy' \quad (2.5)$$

จากสมการที่ 2.5 เมื่อหาปริพันธ์ จะได้ว่า

$$\int_0^{2a} \int_{-\theta_{max}}^{\theta_{max}} n \cos(\theta)d\theta \quad dy = \int_0^{2a} \int_{-\theta_{max}}^{\theta_{max}} n' \cos(\theta')d\theta' \quad dy'$$

$$\int_0^{2a} ndy \int_{-\theta_{max}}^{\theta_{max}} \cos(\theta)d\theta = \int_0^{2a} n'dy' \int_{-\theta_{max}}^{\theta_{max}} \cos(\theta')d\theta'$$

$$2an[2 \sin(\theta_{max})] = 2a'n'[2 \sin(\theta'_{max})]$$

$$4an \sin(\theta_{max}) = 4a'n' \sin(\theta'_{max})$$

จากนิยามอัตราส่วนความเข้มคือ พื้นที่ของช่องรับแสงต่อพื้นที่ของช่องรับพลังงานหรือช่องทางแสงออก จะได้ว่า

$$\text{Concentration ratio} = \frac{a}{a'} = \frac{n' \sin(\theta'_{max})}{n \sin(\theta_{max})} \quad (2.6)$$

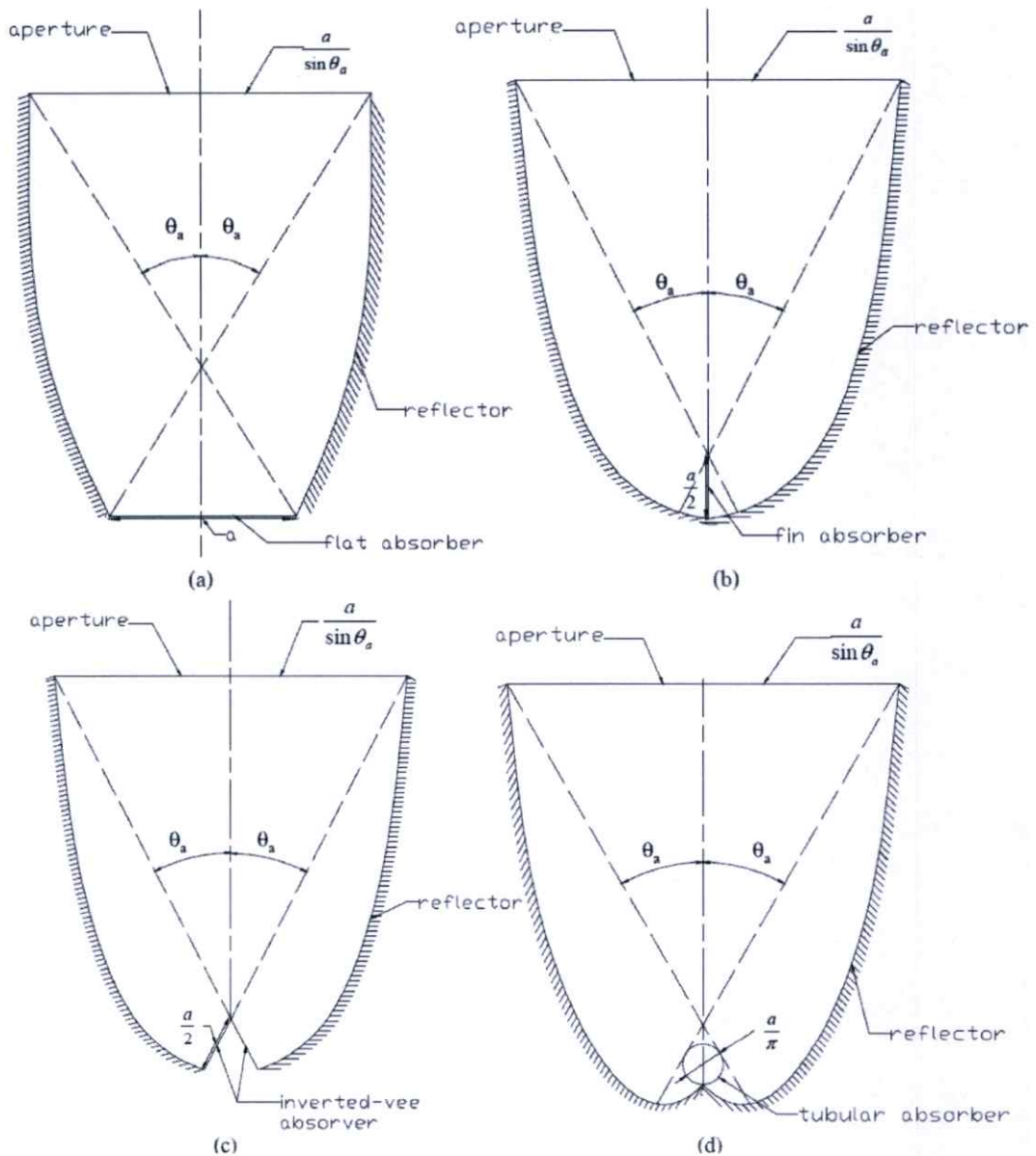
ฉะนั้น จะเห็นว่าอัตราส่วนความเข้มจะมีค่ามากที่สุดเมื่อช่องทางแสงออกทำมุม  $90^\circ$  กับแกนสมมาตรของระบบ จากสมการ 2.6 อัตราส่วนความเข้มสูงสุด (Maximum concentration ratio) คือ

$$CR_{max} = \frac{a}{a'} = \frac{n'}{n \sin(\theta_{max})} \quad (2.7)$$

โดยที่  $\theta_{max}$  คือมุมตกกระทบสูงสุดของแสงที่ยังสามารถกระทบช่องทางแสงออกได้ หรือพื้นที่ของตัวรับพลังงานนั่นเอง  $a$  คือขนาดของช่องทางแสงเข้า และ  $a'$  คือ ขนาดของช่องทางแสงออก

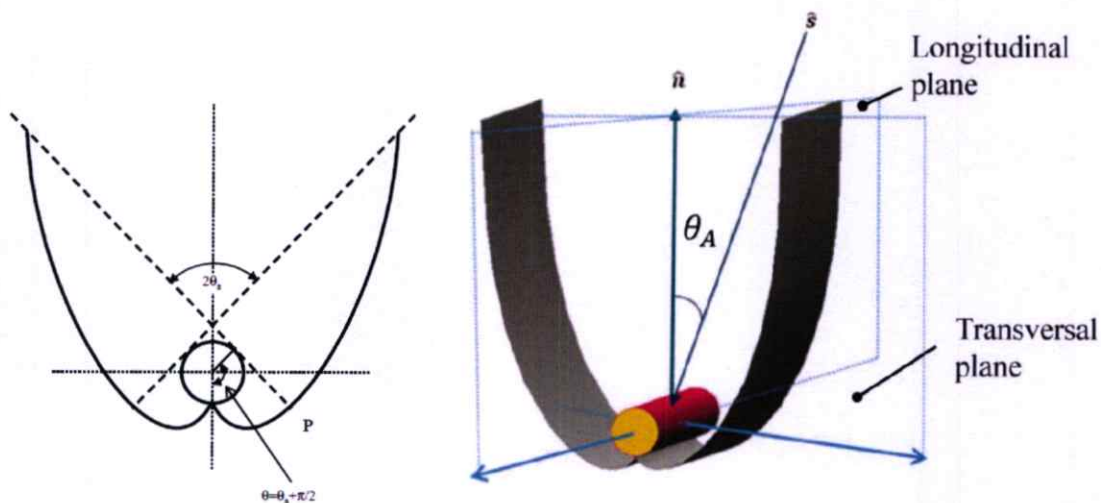
### 2.2.2.2 The design of a CPC

การออกแบบตัวรวบรวมแสงหรือฉากสะท้อนแสงของระบบเครื่องปฏิบัติการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีจะขึ้นอยู่กับลักษณะรูปร่าง และขนาดของตัวรับพลังงาน (Receiver) ซึ่งมีหลากหลายประเภท ได้แก่ ตัวรับพลังงานแบบแบนเรียบ (Flat) ตัวรับพลังงานแบบครีบ (Fin) ตัวรับพลังงานแบบตัววีคว่ำ (Inverted-V) และตัวรับพลังงานแบบท่อกลาง (Tubular) เป็นต้น [9] ดังแสดงในภาพที่ 2.10

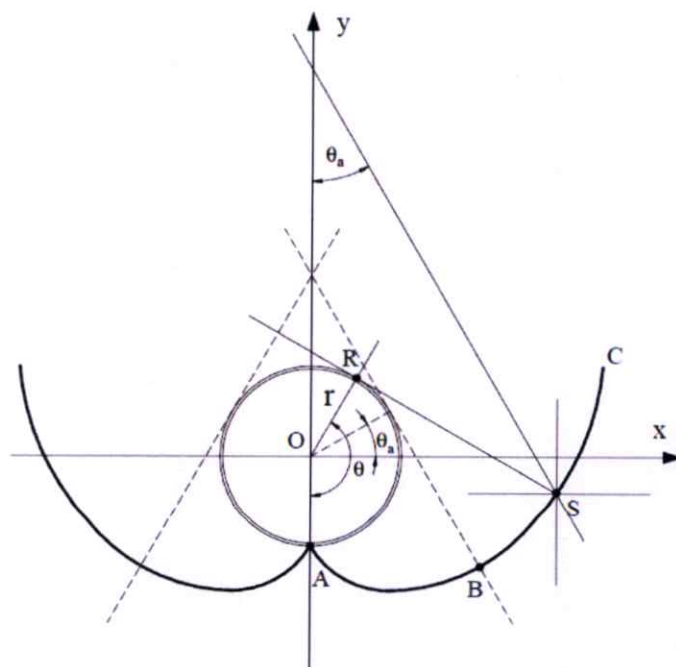


ภาพที่ 2.10 ฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซีที่ใช้กับตัวรับพลังงานต่างๆ (a.) แบบแผ่นเรียบ (b.) แบบครีบ (c.) แบบตัววีคว่ำ และ (d.) แบบท่อ [9]

ในกรณีของระบบปฏิบัติการที่ใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสีย ตัวรับพลังงานหรือตัวดูดกลืน จะเป็นแบบท่อ กลวงโปร่งใส เมื่อพิจารณากรณีตัวรับพลังงานเป็นท่อทรงกระบอก ดังภาพที่ 2.11 โดยมีแสงมาตก กระทบฉากสะท้อนผ่านช่องทางรับแสงทำมุม  $\theta_a$  กับเส้นปกติและเกิดการสะท้อนไปยังท่อ ทรงกระบอกที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับพลังงาน จะเห็นว่าส่วนของฉากสะท้อนจะเป็นส่วนโค้ง พาราโบลาร์สองวงวางทำมุมกัน  $2\theta_a$  เกิดเป็นช่องรับแสง เรียกมุมนี้ว่า มุมรองรับแสง (Acceptance angle) เป็นช่วงมุมที่แสงทั้งหมดที่เคลื่อนที่ผ่านในช่วงนี้จะถูกรับไว้เพื่อสะท้อนไปยังตัวรับทั้งหมด [9-13]



ภาพที่ 2.11 ฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซีที่ใช้กับตัวรับพลังงานแบบท่อทรงกระบอก [13]



ภาพที่ 2.12 ส่วนโค้งของฉากสะท้อนแบบซีพีซี [7]

จากภาพที่ 2.12 พิจารณาเส้นโค้ง AC ที่มีจุด S เป็นจุดสะท้อนบนแนวฉากสะท้อนโค้ง AC ซึ่งสามารถคำนวณความโค้งได้ 2 กรณีคือส่วนโค้ง AB และส่วนโค้ง BC ดังนี้

พิจารณาให้  $I(\theta)$  คือความยาวของเส้นตรง  $\overline{RS}$  โดยที่ R คือจุดสัมผัสวงกลม สามารถหาได้ว่าจุด S อยู่ห่างจากจุดสัมผัส R เป็นระยะทาง  $I(\theta)$  ตามสมการที่ 2.6

$$I(\theta) = r\theta \quad (2.8)$$

เมื่อ  $|\theta| \leq \theta_a + \frac{\pi}{2}$  ซึ่งก็คือช่วงส่วนโค้ง AB และในกรณีที่มุม  $A\hat{O}R$  มากกว่ามุมของแสงตกกระทบ  $\theta_a$  ระยะทาง  $I(\theta)$  สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 2.14

$$I(\theta) = r \left( \frac{\theta + \theta_a + \frac{\pi}{2} - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right) \quad (2.9)$$

เมื่อ  $\theta_a + \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a$  ซึ่งก็คือช่วงส่วนโค้ง BC และในกรณีที่  $\theta_a = 90^\circ$  เส้นตรง  $\overline{RS}$  จะขนานแกน x ทำให้จุด B ทับกับจุด C นั่นเอง ดังนั้นจากสมการที่ 2.6 อัตราส่วนความเข้มในกรณีนี้ จะได้ว่า

$$CR = \frac{a}{a'} = \frac{W}{2\pi r} = \frac{1}{\sin(\theta_a)} \quad (2.10)$$

เมื่อ  $W$  คือความกว้างของช่องรองรับแสง (Aperture width) และ  $r$  คือรัศมีของท่อ ถ้าตัวรับพลังงานมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกหรือเป็นท่อกลวง พื้นที่การดูดกลืนหรือรับพลังงานคือพื้นที่ผิวรอบนอกของท่อกลวงดังกล่าว [13-14]

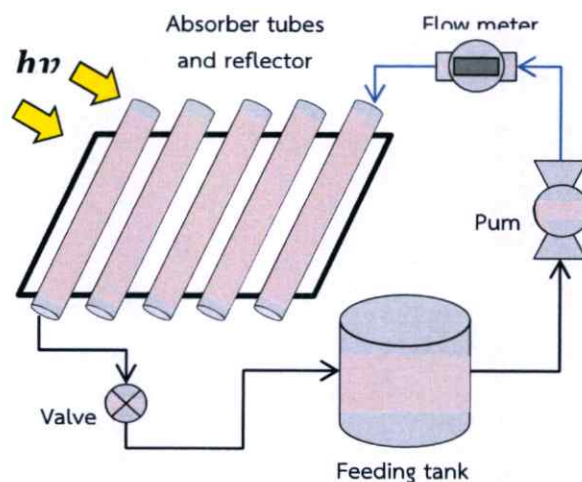
### 2.2.3 การทำงานของระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบซีพีซี

ในการทำงานของระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงจำเป็นต้องมีองค์ประกอบต่างๆ อาทิเช่น ถังบรรจุ ป้อนน้ำ เครื่องวัดอัตราการไหล เป็นต้นเพื่อให้ระบบสามารถทำงานได้อย่างสมบูรณ์ได้

#### 2.2.3.1 Schematic of a CPC solar reactor

ระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี จะมีองค์ประกอบหลักได้แก่ ถังบรรจุของเหลว ป้อนน้ำ เครื่องวัดอัตราการไหล วาล์ว ท่อปฏิกรณ์ปฏิกิริยา และฉากสะท้อนแสง เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 2.13 โดยที่จะมีป้อนน้ำทำหน้าที่ในการขับของเหลวจากถังบรรจุเคลื่อนที่ผ่านท่อไหลเข้าสู่บริเวณท่อปฏิกรณ์ ของเหลวจะไหลผ่านท่อด้วยอัตราคงที่ จากนั้นจะเคลื่อนที่วนกลับเข้าสู่ถังเก็บ ซึ่งระบบจะทำงานวนซ้ำไปเรื่อยๆ ในขณะที่เดียวกันของเหลวจะถูกเก็บตัวอย่างปริมาณหนึ่งทุกๆ คาบเวลาค่าหนึ่งเพื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งในระบบนี้จะมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงทั้งในรูปอนุภาคผสมรวมกับของเหลวที่ต้องการบำบัด หรือการตรึงบนฐานรองรับแล้วบรรจุไว้ในท่อปฏิกรณ์เพื่อให้ของเหลวเคลื่อนผ่านและสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาการ

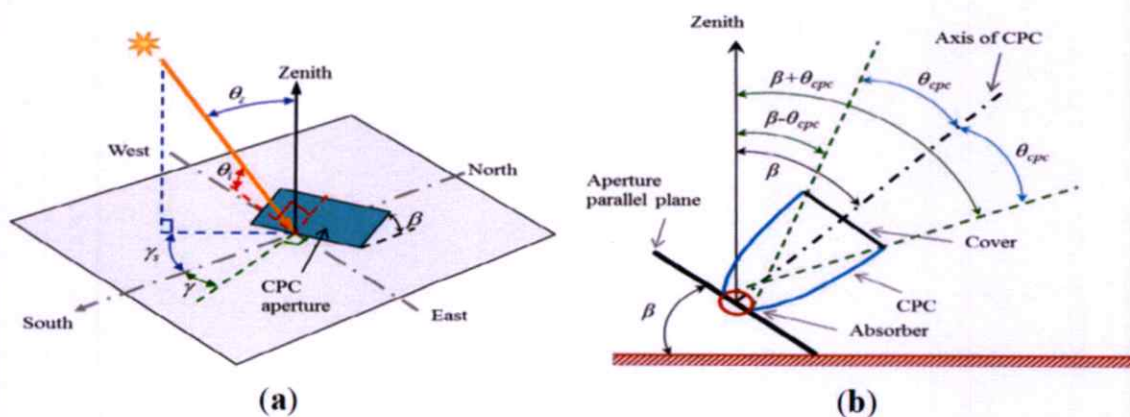
กระตุ้นด้วยแสงดังกล่าวเพื่อให้ทำปฏิกิริยาด้วยการใช้การกระตุ้นด้วยพลังงานจากแสงอาทิตย์ บริเวณท่อปฏิกรณ์ปฏิกิริยาซึ่งเป็นท่อโปร่งใส แสงสามารถทะลุผ่านเข้ามากระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในบริเวณดังกล่าวได้ [1-3]



ภาพที่ 2.13 ผังระบบเครื่องปฏิกรณ์การกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี

### 2.2.3.2 Zenith Angle

เนื่องจากระบบปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีนี้ จะไม่มีการติดตั้งระบบตรวจจับและติดตามดวงอาทิตย์ ดังนั้นในการใช้งานภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์จึงต้องมีการวางชุดแผงส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวท่อปฏิกรณ์ปฏิกิริยาและฉากสะท้อนแสงทำมุมในแนวต่างๆ เพื่อให้สามารถรองรับแสงอาทิตย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพอย่างต่อเนื่องขณะใช้งาน เพราะดวงอาทิตย์มีการเคลื่อนที่เปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา และการติดตั้งจะขึ้นอยู่กับละติจูดของแต่ละพื้นที่ด้วย พิจารณาจากภาพที่ 2.14 แสดงถึงมุมต่างๆในการพิจารณาเพื่อติดตั้งแผงปฏิกรณ์เพื่อให้สามารถรองรับแสงอย่างต่อเนื่อง [15]



ภาพที่ 2.14 มุมการติดตั้งสำหรับการรองรับแสงอาทิตย์ [15]

โดยการคำนวณหามุมตกกระทบของแสงจากอาทิตย์ (Angle of incidence,  $\theta_i$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.11

$$\begin{aligned} \cos(\theta_i) = & \sin(\delta) \sin(\varphi) \cos(\beta) - \sin(\delta) \cos(\varphi) \sin(\beta) \cos(\gamma) \\ & + \cos(\delta) \cos(\varphi) \cos(\beta) \cos(\omega) \\ & + \cos(\delta) \sin(\varphi) \sin(\beta) \cos(\gamma) \cos(\omega) \\ & + \cos(\delta) \sin(\beta) \sin(\gamma) \sin(\omega) \end{aligned} \quad (2.11)$$

เมื่อ  $\delta$  และ  $\omega$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.12 และ 2.13 ตามลำดับ

$$\delta = 23.45 \sin\left(360 \frac{284 + nd}{365}\right) \quad (2.12)$$

เมื่อ  $nd$  คือ จำนวนวันในหนึ่งปี

$$\omega = 15t \quad (2.13)$$

และสำหรับมุมของแสงตกกระทบบนฉากสะท้อนกระทำกับแนวตั้งฉาก หรือมุมเซนิต (Zenith angle) สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.19

$$\cos(\theta_z) = \cos(\varphi) \cos(\delta) \cos(\omega) + \sin(\varphi) \sin(\delta) \quad (2.14)$$

และมุมอาซิมุทของแสงอาทิตย์ (The solar azimuth angle) สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.20

$$\gamma_s = C_1 C_2 \gamma'_s + C_3 \left(\frac{1 - C_1 C_2}{2}\right) 180 \quad (2.15)$$

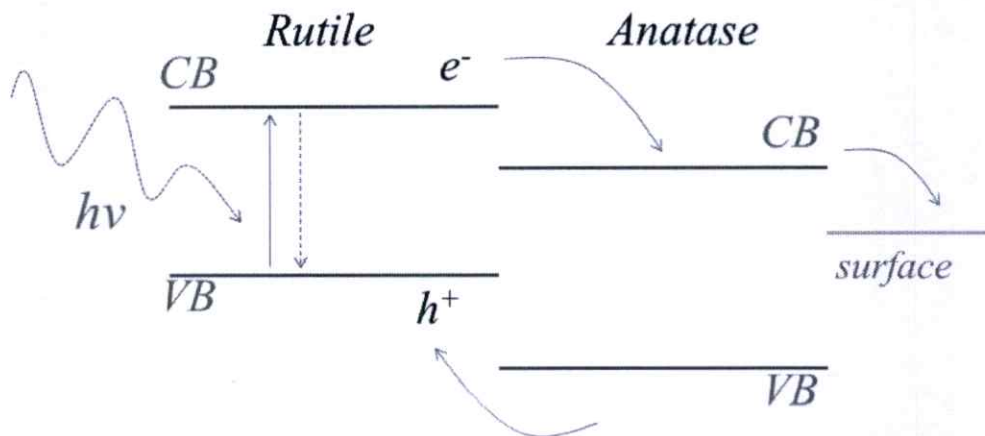
เมื่อ  $\sin \gamma'_s = \sin \omega \cos \delta / \sin \theta_z$  และ  $C_1 = 1$  ถ้า  $|\omega| < \omega_{ew}$  มิฉะนั้น  $C_1 = -1$  โดยที่  $\omega_{ew}$  คำนวณได้จากสมการ 2.21

$$\cos \omega_{ew} = \frac{\tan \delta}{\tan \varphi} \quad (2.16)$$

เมื่อ  $C_2 = 1$  ถ้า  $\varphi(\varphi - \delta) \geq 0$  มิฉะนั้น  $C_2 = -1$  และ เมื่อ  $C_3 = 1$  ถ้า  $\omega \geq 0$  มิฉะนั้น  $C_3 = -1$

## 2.2.4 ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, $\text{TiO}_2$ )

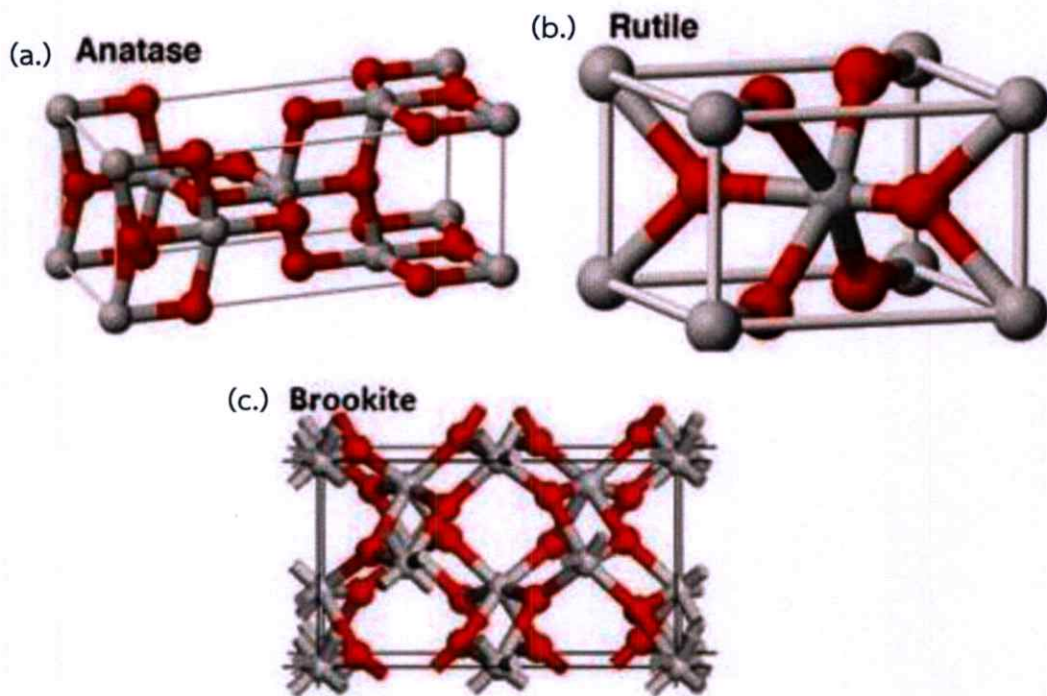
โดยทั่วไปมักมีการใช้วัสดุสารกึ่งตัวนำ เช่น  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  เป็นต้น ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง เนื่องจากมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นทางแสง ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและค่อนข้างมีประสิทธิภาพในกระบวนการกระตุ้นด้วยแสง และด้วยข้อดีหลายประการ อาทิเช่น ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม มีเสถียรภาพทางแสง การสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อนและค่าใช้จ่ายไม่สูง เป็นต้น โดยไททาเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV สำหรับเฟสอนาเทส และประมาณ 3.1 eV สำหรับเฟสรูไทล์ อย่างไรก็ตามการกระตุ้นทางแสงของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถกลับมารวมตัวกันใหม่กับโฮล (Recombination) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาจลดลง แต่การผสมกันระหว่างเฟสอนาเทสและรูไทล์ในสัดส่วนที่เหมาะสม พหุสามารถเกิดการถ่ายเทไปยังอีกเฟสหนึ่งได้ ทำให้สามารถลดอัตราการเกิดการรวมตัวกันใหม่ได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.15 ทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงได้



ภาพที่ 2.15 กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์

ไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกหลักๆแบ่งได้ 3 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้างแบบอนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) โครงสร้างแบบรูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และบรูคไคต์ (Brookite) มีโครงสร้างเป็นแบบ (orthorhombic) แต่โครงสร้างแบบรูไทล์เป็นโครงสร้างที่มีความหนาแน่นและมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าโครงสร้างแบบอื่น [4] โดยไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างต่างๆดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 2.16 วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงสำหรับการบำบัดน้ำเสีย โดยการผสมวัสดุอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ในของเหลวเพื่อนำไปบำบัดด้วยเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง อย่างไรก็ตามการผสมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ในของเหลว อาจต้องใช้ในปริมาณมาก และอาจต้องมีระบบกรองติดตั้งร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์เพื่อทำการกรองอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ดังกล่าว ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายที่สูงในการสร้างระบบและ

การบำรุงรักษา หรืออาจต้องผ่านกระบวนการต่างๆหลายขั้นตอนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ซ้ำ จากกรณีข้างต้นสามารถแก้ปัญหาด้วยการนำวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ไปตรึงไว้กับฐานรองรับ ซึ่งอาจจะเป็นการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ในรูปของฟิล์มบางเพื่อเคลือบตรึงติดกับฐานรองรับ หรือการใช้ร่วมระหว่างอนุภาคและฟิล์มเพื่อทำการตรึงอนุภาคไว้และอาจเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่ตรึงบนฐานรองรับ อาทิเช่น ทำการเคลือบวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ในรูปฟิล์มบางหรืออนุภาคนาโนบนแผ่นกระเบื้อง แผ่นโลหะ แผ่นกระจก เม็ดหิน หรือเม็ดแก้ว เป็นต้น [17-20]

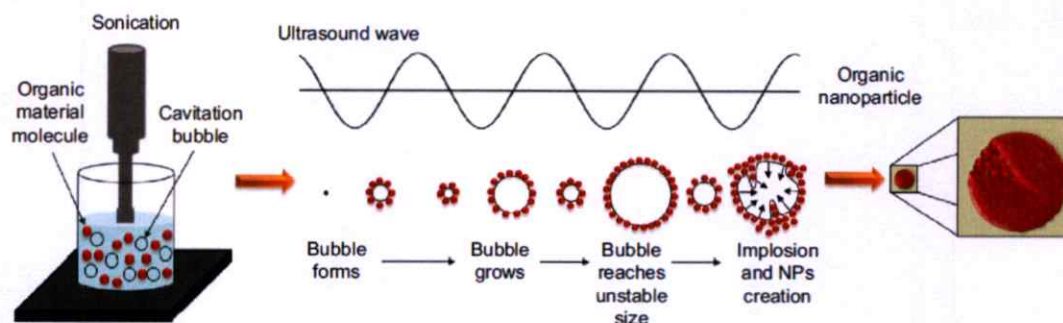


ภาพที่ 2.16 โครงสร้างผลึกของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ (a.) โครงสร้างผลึกแบบอนาเทส (b.) โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (c.) โครงสร้างผลึกแบบบรูคไคต์ [21]

#### 2.2.4.1 การเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์

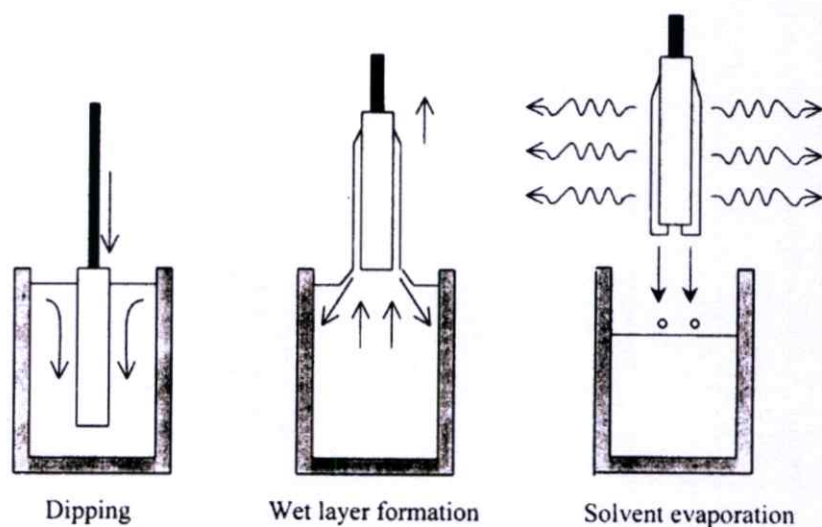
วัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเตรียมได้ด้วยหลายวิธี อาทิเช่น กระบวนการคลอไรด์ (chloride process) กระบวนการซัลไฟด์ (sulfate process) กระบวนการโซล-เจล (sol-gel processing) และกระบวนการโซโนเคมีคอล (sonochemical process) เป็นต้น หรือการเตรียมวัสดุฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการตกไอทางเคมี (chemical vapor diposition) สเปตเตอร์ริง (Sputtering) และวิธีการจุ่มเคลือบ (Dip coating) เป็นต้น ซึ่งกระบวนการโซโนเคมีคอลเป็นกระบวนการที่สามารถเตรียมผลึกอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ซับซ้อน ลดการเกิดก่อตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคการเตรียมที่มีการใช้คลื่นเสียงความถี่สูงให้พลังงานกับระบบที่เป็นสารละลาย เมื่อทำการป้อนพลังงานคลื่นเสียงความถี่สูง ระบบจะเกิดการเสียดทานกันอย่างรุนแรงทำให้เกิดเป็นโพรงสูญญากาศ (cavity) ขนาดเล็กจำนวนมากที่มีพลังงานภายในสูงและขยายตัวขึ้นเนื่องจากเกิดไอร้อนขึ้นที่ผิวภายในของโพรงดังกล่าวจนถึงจุดๆหนึ่งจะเกิดการ

ยุบตัวกัน ทำให้ที่บริเวณเปลือกโพร่งดังกล่าวซึ่งเกิดปฏิกิริยาการก่อตัวของโมเลกุลขึ้นนั้นได้รวมตัวกัน กลายเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่ประกอบไปด้วยโมเลกุลหลายโมเลกุล ด้วยกระบวนการขั้นสุดท้ายดังกล่าวจึงทำให้เกิดเป็นอนุภาคนาโนขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.17 [22,48]



ภาพที่ 2.17 หลักการเตรียมสารด้วยกระบวนการโซโนเคมีคอล [48]

สำหรับการเตรียมวัสดุไททานเนียมไดออกไซด์แบบตรึงบนฐานรองรับหรือการเคลือบฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์ บนพื้นที่ขนาดใหญ่หรือสำหรับการใช้งานจำนวนมาก การจุ่มเคลือบถือเป็นวิธีการที่เหมาะสม เนื่องจากไม่ต้องเตรียมที่อุณหภูมิสูง เป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน สามารถเตรียมบนฐานรองรับได้หลากหลายประเภท โดยมีหลักการดังแสดงในภาพที่ 2.18



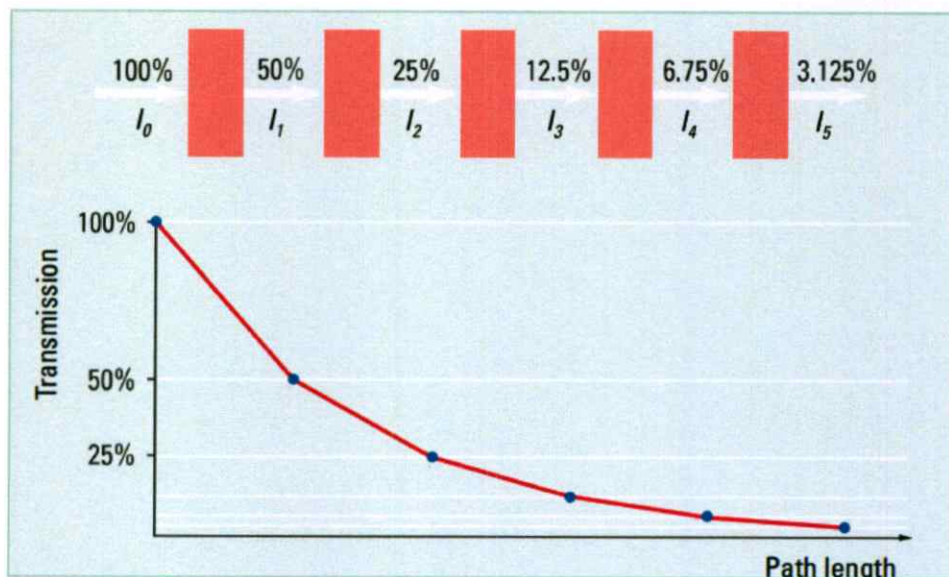
ภาพที่ 2.18 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบโซล-เจล [23]

## 2.3 การวิเคราะห์

### 2.3.1 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer)

ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ตัวอย่างด้วยหลักการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) และช่วงที่ตามองเห็น

(Visible) ซึ่งจะมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงประมาณ 190-1000 nm ตัวอย่างที่นำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ โดยจะอยู่ในรูปของแข็งของเหลว หรือแก๊สก็ได้ เช่น ตัวอย่างที่วัดเป็นสารละลาย หรือเป็นวัสดุฟิล์มบาง เป็นต้น [24]



ภาพที่ 2.19 กราฟแสดงถึงปริมาณการทะลุผ่านของแสงผ่านสารตัวอย่างเทียบกับระยะทางเดินแสง

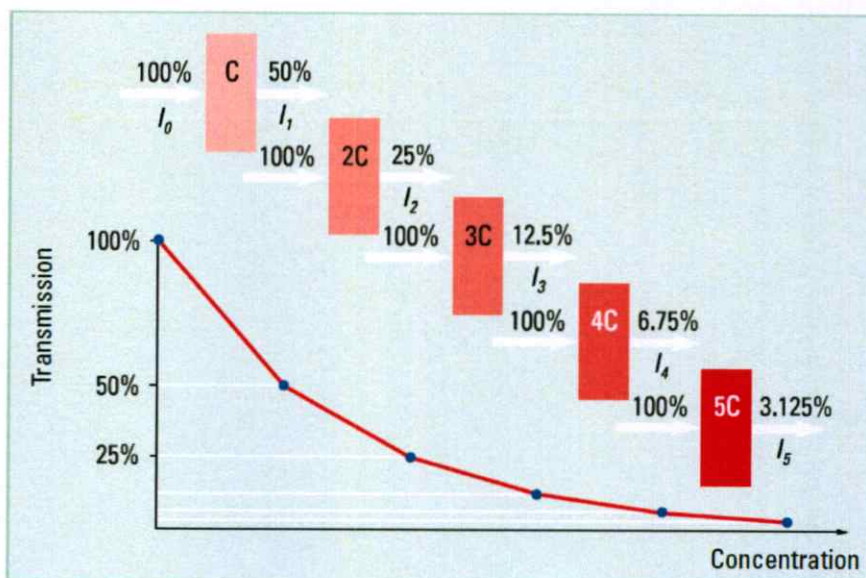
การตรวจวัดการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง จะให้แสงจากแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง ซึ่งจากกฎของบูเกอร์ (Bouguer's law) ปริมาณแสงที่เคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวกลางหนึ่งๆจะขึ้นตามระยะทางเดินแสง (Path length) ดังภาพที่ 2.19 โดยที่ค่าการทะลุผ่านของแสงจะมีความสัมพันธ์ตามระยะทางเดินแสงตามสมการที่ 2.17

$$T = \frac{I_T}{I_0} = e^{-kb} \quad (2.17)$$

เมื่อ  $I_0$  คือ ความเข้มแสงเริ่มต้น(ความเข้มแสงตกกระทบ) และ  $I$  คือ ความเข้มแสงที่เคลื่อนที่ทะลุผ่านสารตัวอย่าง  $k$  คือค่าคงที่ และ  $b$  คือระยะทางเดินแสง ในทำนองเดียวกันจากกฎของเบียร์ (Beer's law) ซึ่งอธิบายด้วยความสัมพันธ์เดียวกันกับกฎของบูเกอร์ โดยที่กฎของเบียร์จะอธิบายการทะลุผ่านของแสงในเทอมของความเข้มข้นของตัวกลาง ดังความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.18 ซึ่งการทะลุผ่านของแสงจะมีความสัมพันธ์ตามความเข้มข้นของสารตัวอย่าง แสดงในภาพที่ 2.20

$$T = \frac{I_T}{I_0} = e^{-kbc} \quad (2.18)$$

เมื่อ  $C$  คือความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

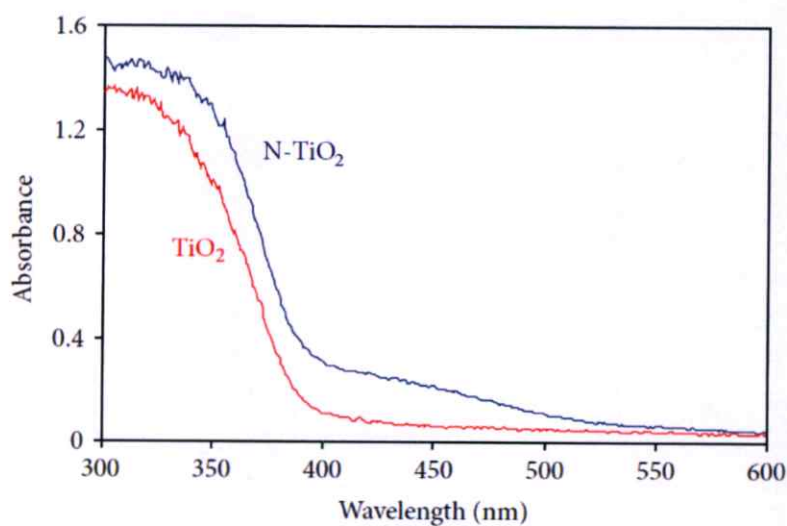


ภาพที่ 2.20 กราฟแสดงถึงปริมาณการทะลุผ่านของแสงผ่านสารตัวอย่างเทียบกับความเข้มข้น [24]

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนและค่าการทะลุผ่าน และสมการ 2.17 และ 2.18 จะได้ว่า

$$A = -\log T = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc \quad (2.19)$$

เมื่อ  $A$  คือ ค่าการดูดกลืนแสง และ  $\epsilon$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (extinction coefficient) ซึ่งการวัดการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคยูวี-วิซิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์นี้จะให้ข้อมูลดังแสดงในภาพที่ 2.21

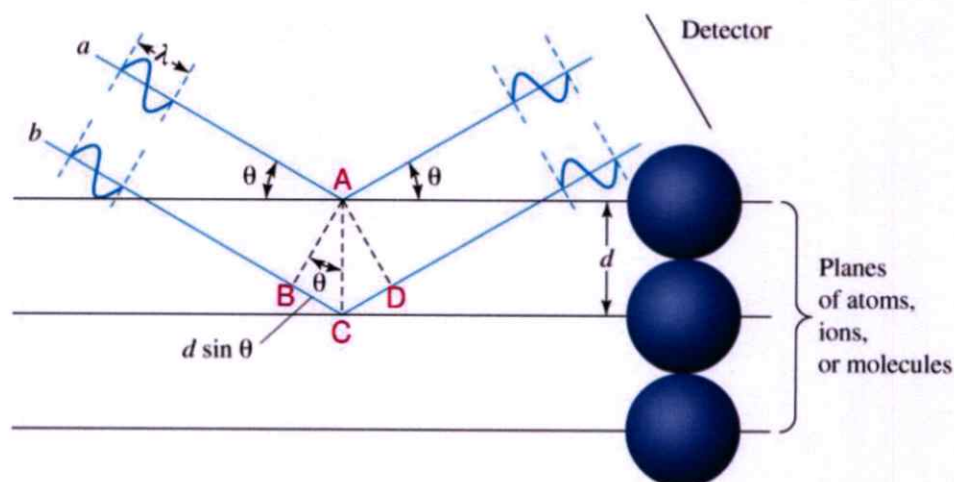


ภาพที่ 2.21 สเปกตรัมการดูดกลืนของ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{N-TiO}_2$  [25]

### 2.3.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction , XRD)

เครื่องเอกซเรย์ดีฟแฟกชัน หรือเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือหลักที่มักใช้สำหรับการวิเคราะห์ หรือศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง และองค์ประกอบของวัสดุ เช่น แร่ หิน ผลึก เป็นต้น ในการวิเคราะห์จะอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังภาพที่ 2.22 โดยจะทำการยิงรังสีเอ็กซ์กระทบทำมุมเปลี่ยนแปลงไปบนชิ้นงานวัสดุตัวอย่างแล้วรังสีเกิดการเลี้ยวเบนด้วยความเข้มที่แตกต่างกันของการตกกระทบที่มุมต่างๆ โดยมีตัวตรวจวัด (detector) เป็นตัวรับสัญญาณแล้วนำไปประมวลผลเป็นข้อมูลเพื่อนำวิเคราะห์เกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของวัสดุต่อไป การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้สามารถใช้เพื่อตรวจวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณขององค์ประกอบของธาตุ และขนาดของผลึกได้

การวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึกของวัสดุ ตามกฎการเลี้ยวเบนของแบร์ค (Bragg's Law) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2.20 [26-29]



ภาพที่ 2.22 การเลี้ยวเบนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในโครงสร้างผลึก [29]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.20)$$

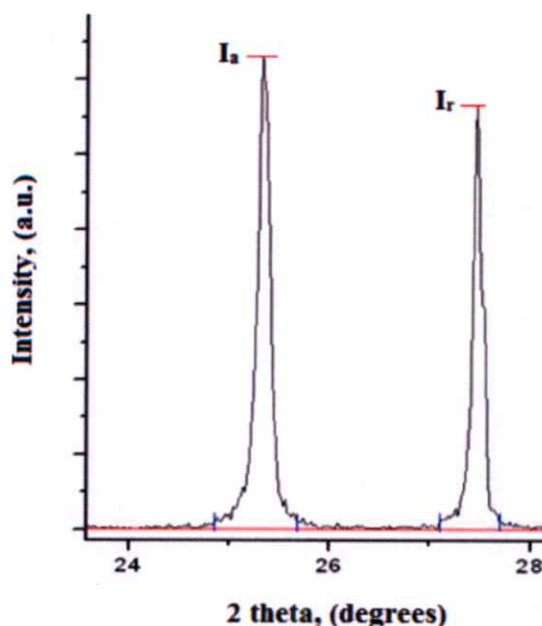
เมื่อ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีจากแหล่งกำเนิด  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบของผลึก  $n$  คือ จำนวนเต็ม ( $n=0,1,2,\dots, n$ ) และ  $\theta$  คือ มุมของรังสีตกกระทบเทียบกับระนาบของผลึก สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) สามารถใช้เพื่อคำนวณหาขนาดของผลึกของวัสดุตัวอย่างที่ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคนี้ โดยมีความสัมพันธ์ ดังสมการที่ 2.20

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.21)$$

เมื่อ  $D$  คือ ขนาดผลึก (crystalline size)  $K$  คือ ค่าคงที่เชอร์เรอร์ (the Scherrer constant = 0.94 for  $\text{CuK}\alpha$ )  $\beta$  คือ ความกว้างฐาน ณ ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงของกราฟความเข้มแสงสูงสุด (Full width at half the maximum intensity) และ  $\theta$  คือ มุมแบร์ริค (Bragg angle)

### 2.3.2.1 การคำนวณอัตราส่วนผสมเชิงโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์

การคำนวณหาอัตราส่วนเฟสของไททาเนียมไดออกไซด์จากข้อมูลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในภาพที่ 2.23 โดยสามารถคำนวณหาอัตราส่วนเฟสไททาเนียมไดออกไซด์ได้ด้วยความสัมพันธ์ตามสมการของ สเปอร์ – มายเยอซ์ (Spurr – Myers) ดังสมการที่ 2.21



ภาพที่ 2.23 ข้อมูลผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

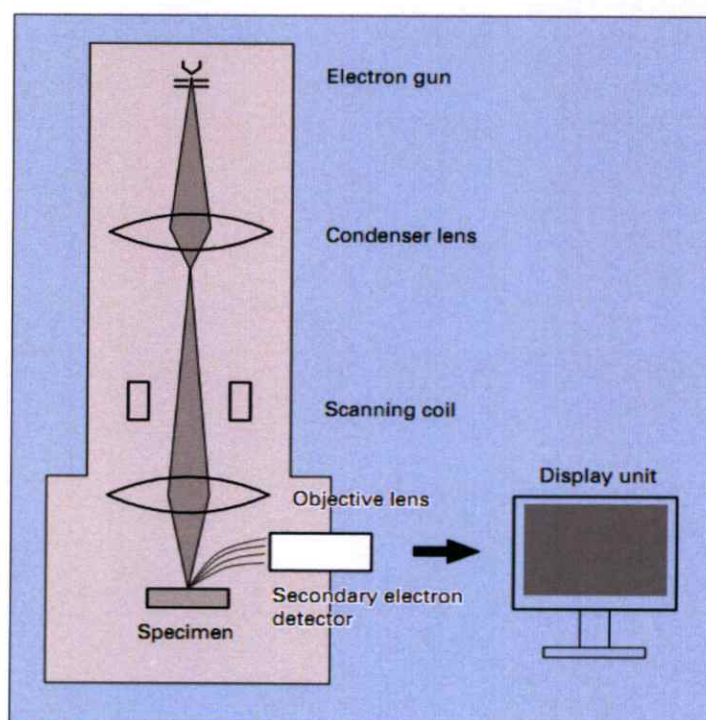
$$X_A = 1 - X_R = \left( 1 + 1.26 \left( \frac{I_R}{I_A} \right) \right)^{-1} \quad (2.22)$$

เมื่อ  $X_A$  คือ ปริมาณเฟสอนาเทส  $X_R$  คือ ปริมาณเฟสรูไทล์  $I_A$  คือ ความเข้มแสงสูงสุดของเฟสอนาเทส (Anatase peak intensity) และ  $I_R$  คือ ความเข้มแสงสูงสุดของเฟสรูไทล์ (Rutile peak intensity) [30]

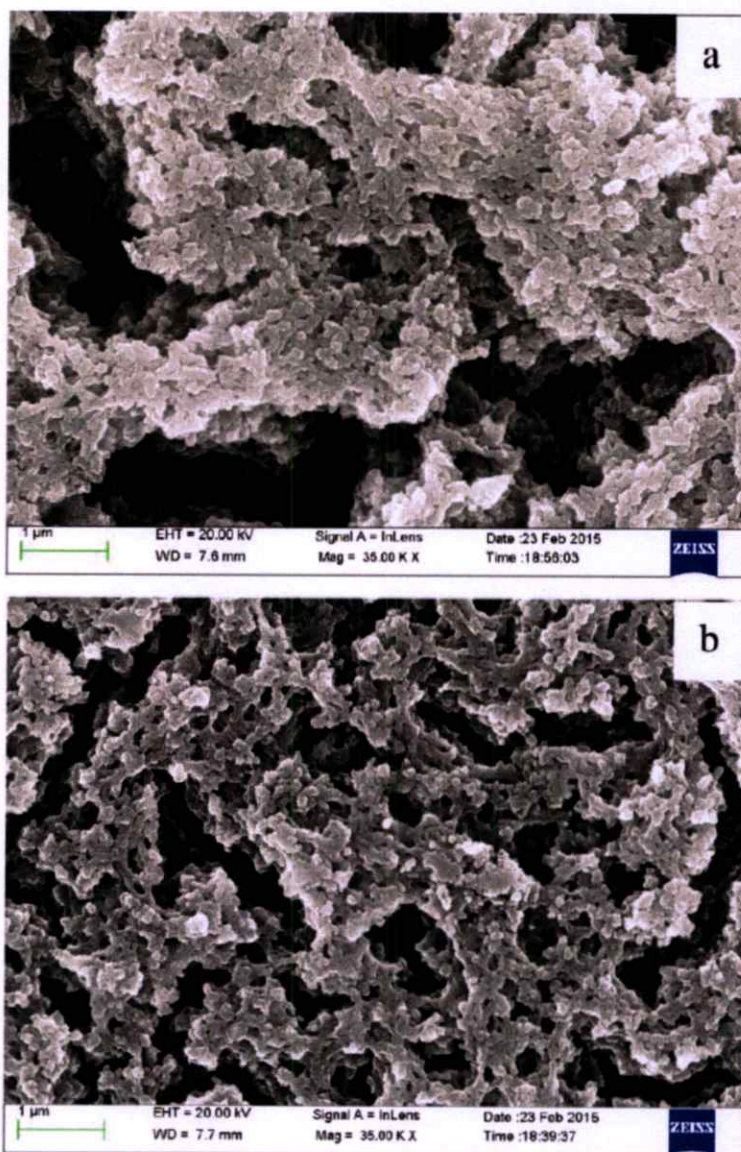
### 2.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดถูกนำมาใช้เพื่อการวิเคราะห์คุณลักษณะเชิงพื้นผิว (surface morphology) ของวัสดุ ใช้แหล่งกำเนิดเป็นอิเล็กตรอนจากส่วนให้กำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) โดยเทคนิคนี้คลื่นอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นที่สั้นมากเมื่อเทียบกับกล้องจุลทรรศน์แบบแสงทั่วไป (optical microscope) ที่ใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นคลื่นแสง

วิธีเปิด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะทำงานภายใต้ระบบสุญญากาศ ตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จึงจำเป็นต้องนำไฟฟ้า หรือการทำการเคลือบฟิล์มบางด้วยวัสดุโลหะ เช่น โลหะทอง สำหรับกรณีวัสดุตัวอย่างที่จะวิเคราะห์เป็นตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้า เพราะว่าเทคนิคนี้ใช้คลื่นอิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิด โดยที่ลำอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตออกมาจากปืนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ตกกระทบไปบนพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่าง (specimen) ที่นำไฟฟ้างดแล้ว แล้วทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) โดยมีตัวตรวจวัด (detector) ทำหน้าที่ในการตรวจจับสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเพื่อประมวลผลเป็นข้อมูลภาพนั่นเอง ภาพที่ 2.24 แสดงถึงองค์ประกอบพื้นฐานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นจะให้ข้อมูลภาพในลักษณะ 3 มิติ ดังแสดงในภาพที่ 2.25 [31-32]



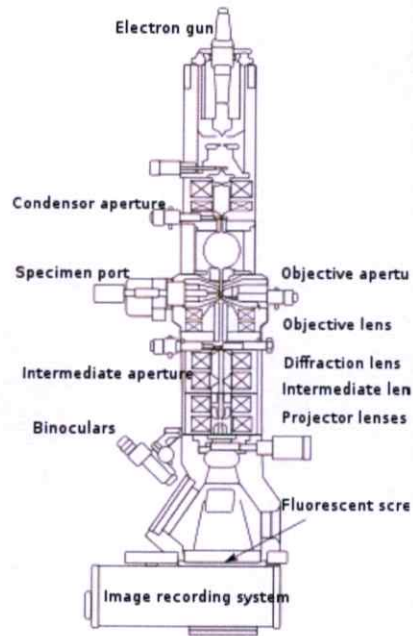
ภาพที่ 2.24 องค์ประกอบพื้นฐานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 2.25 ตัวอย่างภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโคบอลต์ปริมาณ (a.) 5% และ (b.) 10% [33]

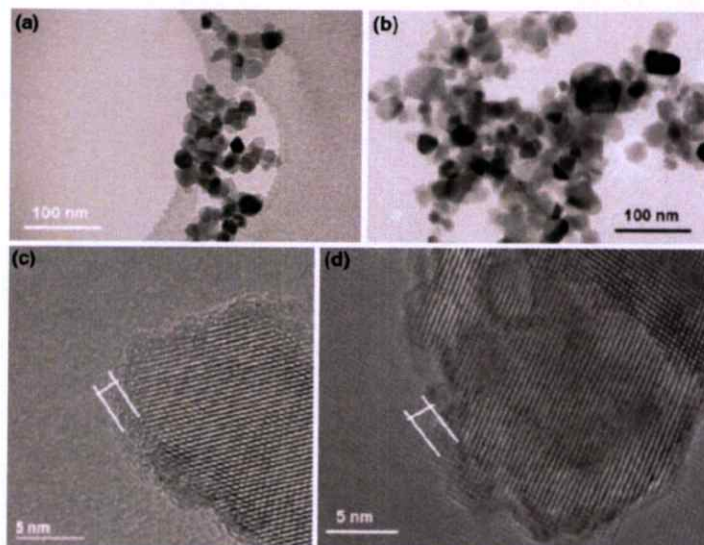
#### 2.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ตรวจวิเคราะห์ถึงลักษณะองค์ประกอบภายในของวัสดุตัวอย่างโดยการให้ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านวัสดุตัวอย่าง แล้วเคลื่อนที่เข้าสู่ตัวตรวจจับ (detector) โดยตรง เพื่อนำไปแปรผลเป็นข้อมูลรูปภาพต่อไป ซึ่งการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนี้ ชิ้นงานวัสดุตัวอย่างที่เตรียมต้องมีขนาดที่บางเพื่อให้ลำอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์หาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) ของชิ้นงานวัสดุตัวอย่างด้วยโหมดความละเอียดสูง (high resolution mode) ได้อีกด้วย



ภาพที่ 2.26 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [34]

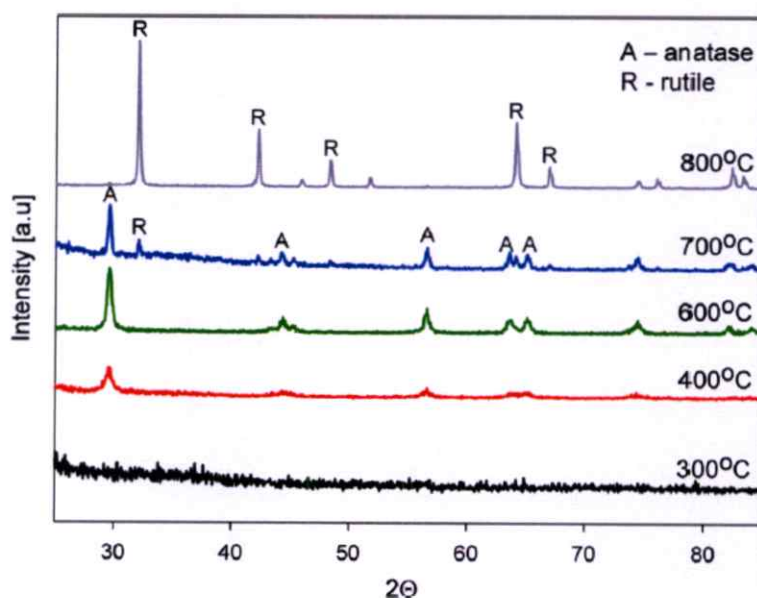
โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope , TEM) มีองค์ประกอบคล้ายกับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ดังภาพที่ 2.26 ใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการผลิตอิเล็กตรอนเช่นกัน ซึ่งลำแสงอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ทะลุผ่านชิ้นงานวัสดุตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านจะตกกระทบบนฉากรับภาพเกิดเป็นภาพ 2 มิติ ภาพที่ 2.27 แสดงภาพตัวอย่างชิ้นงานวัสดุตัวอย่างที่ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



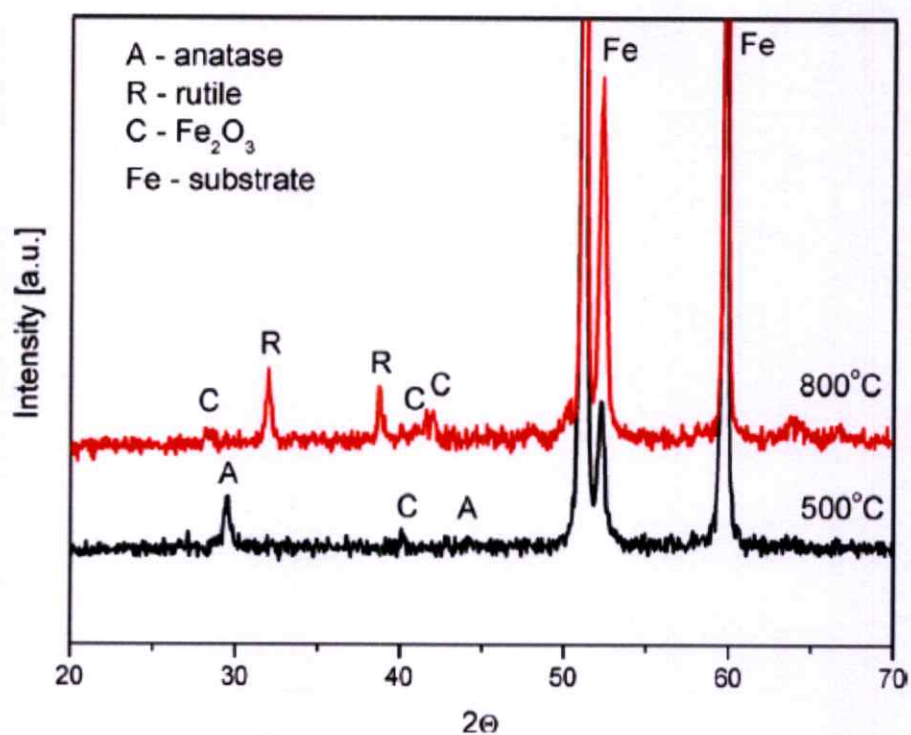
ภาพที่ 2.27 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านโหมดปกติและโหมดละเอียดสูงของอนุภาคนาโนไททานเนียมไซด์ (a.) กับ (c.) ปรับปรุงด้วย  $Y_2O_3$  และ (b.) กับ (d.) ปรับปรุงด้วย  $Al_2O_3$  [35]

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

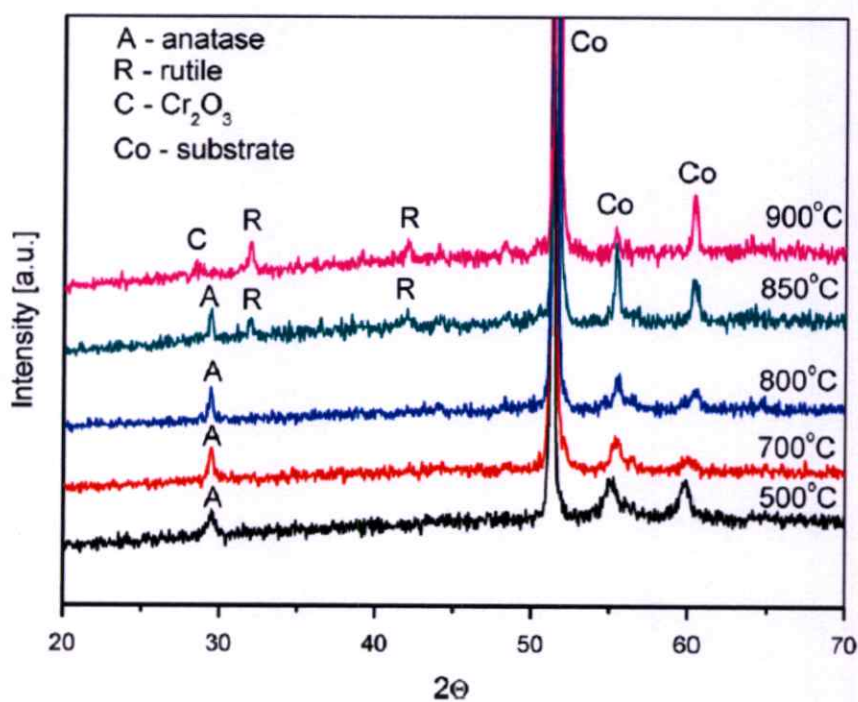
S. Mischczak และ B. Pietrzyk [18] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนฐานรองรับที่แตกต่างกัน โดยทำการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์จาก ไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์แล้วทำการเคลือบบนฐานรองรับต่างๆ ได้แก่ ฐานรองรับโลหะเหล็กเกรด 304L ฐานรองรับโลหะอัลลอยของ Co-Cr-Mo และฐานรองรับซิลิกอน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่  $500^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$  เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงเฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากรณีวัสดุอนุภาคผงไททาเนียมไดออกไซด์เริ่มมีการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ  $600^{\circ}\text{C}$  และแสดงให้เห็นว่าชนิดของฐานรองรับที่ใช้มีผลต่ออุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสเป็นเฟสรูไทล์ด้วยเช่นกัน เนื่องจากฐานรองรับแต่ละชนิดมีคุณสมบัติเชิงความร้อนต่างกัน ทำให้เกิดความเค้นเชิงโครงสร้างแตกต่างกัน ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่ โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนฐานรองรับชนิดต่างๆ แสดงดังภาพที่ 2.28-2.31



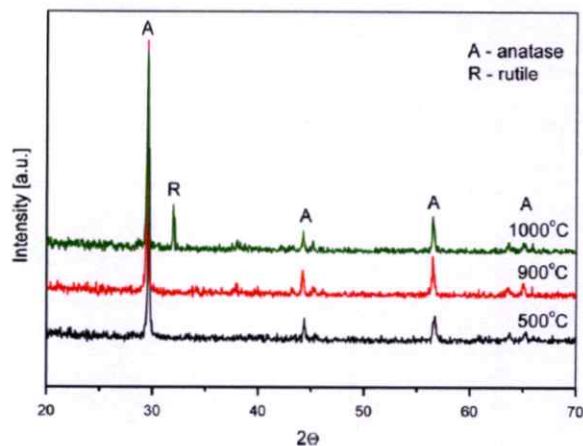
ภาพที่ 2.28 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงไททาเนียมไดออกไซด์เผาแอนนัลที่อุณหภูมิ  $300$ - $800^{\circ}\text{C}$  [18]



ภาพที่ 2.29 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนฐานรองรับเหล็ก (304L) และเผาแอนนัลที่อุณหภูมิ 500 และ 800 °C [18]

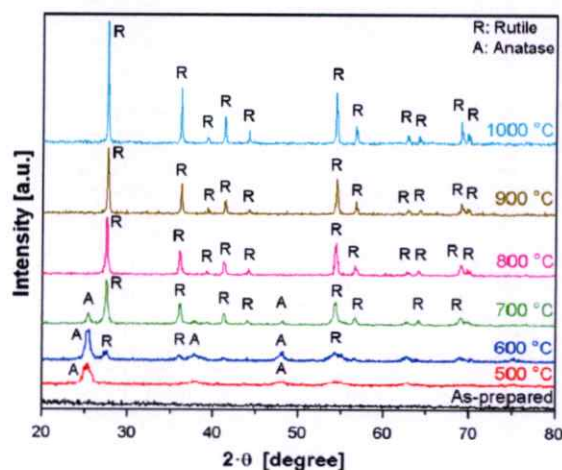


ภาพที่ 2.30 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนฐานรองรับโลหะอัลลอยของ Co-Cr-Mo (Vitalium) และเผาแอนนัลที่อุณหภูมิ 500-900 °C [18]

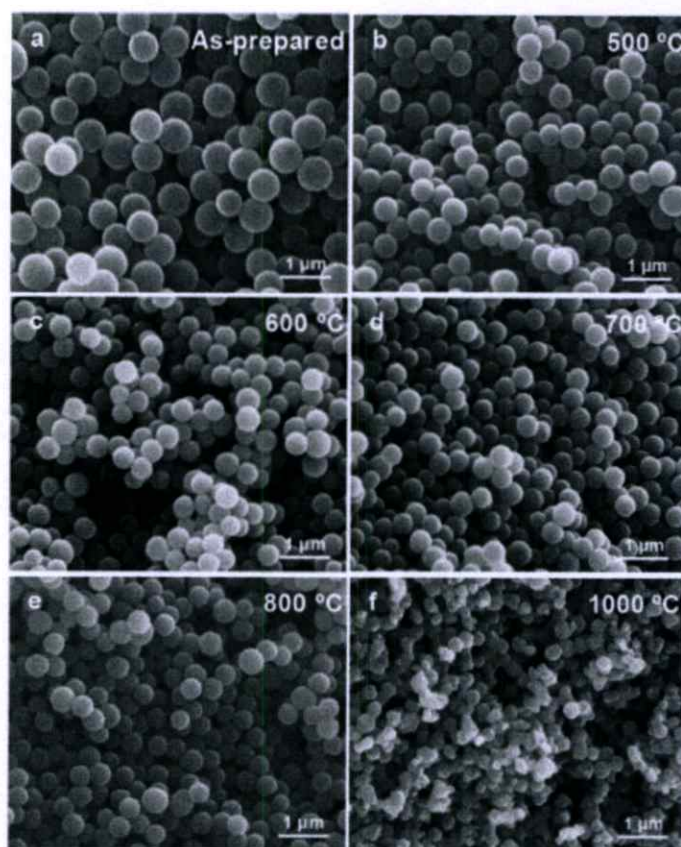


ภาพที่ 2.31 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนฐานรองรับซิลิกอนและเผาแอนนัลที่อุณหภูมิ 500-1000 °C [18]

C.R. Tubio และคณะ [36] ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ โดยเตรียมจากไททาเนียมเตตระไฮโดรออกไซด์ และจากนั้นนำไปเผาแอนนัลแบบรวดเร็ว (rapid annealing) ภายใต้เตาหลอม (furnace) ที่อุณหภูมิต่างๆตั้งแต่ 500-1000 °C ซึ่งผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆแสดงให้เห็นว่าวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 600 °C ดังภาพที่ 2.32 และผลจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด แสดงให้เห็นว่า การเผาแอนนัลแบบรวดเร็ว (rapid annealing) สามารถลดการเกิดการหลอมรวมกันของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ยกเว้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1000 °C จะเริ่มมีการหลอมรวมกันบางส่วนระหว่างอนุภาคใกล้เคียง ดังภาพที่ 2.33



ภาพที่ 2.32 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาแอนนัลแบบรวดเร็วที่อุณหภูมิ 500-1000 °C [36]



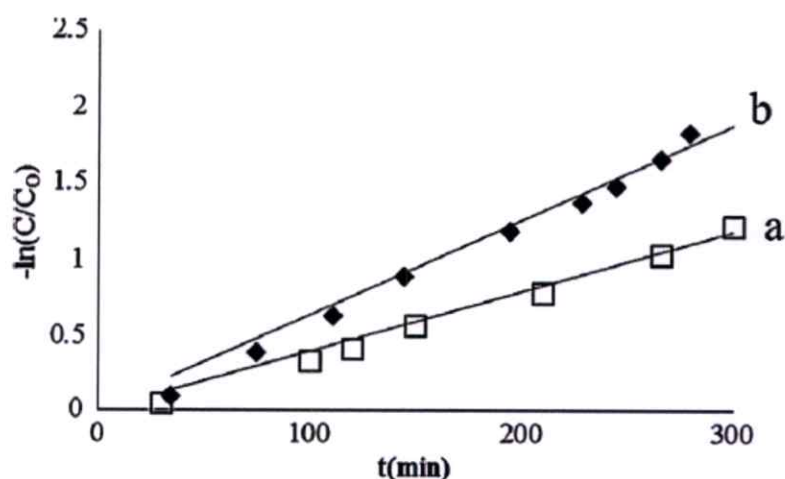
ภาพที่ 2.33 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาแอนนีสแบบรวดเร็วที่อุณหภูมิ 500-1000 °C [36]

E.M. Saggiaro และ A.S. Oliveira และคณะ [37] ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างสภาพแวดล้อมที่มีผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง โดยได้ทำการทดสอบการย่อยสลายสารสีย้อม Indigo Carmine (IC) ในน้ำของไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบตรึงบนฐานรองรับเม็ดแก้วที่บรรจุอยู่ในระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซี ผลการทดสอบแสดงให้เห็นถึงปัจจัยต่างๆทางสภาพแวดล้อมที่มีผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายสารสีย้อม Indigo Carmine อาทิเช่น ความเข้มข้นของสารสีย้อมในน้ำ สภาพความเป็นกรดของของเหลว ความเข้มข้นของแอนไอออนของสารอนินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ ผลของปริมาณพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น

F. Zehedi และคณะ [19] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยธาตุไนโตรเจนและซิลเฟอร์ โดยทำการเคลือบตรึงวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือดังกล่าวบนฐานรองรับเม็ดแก้วเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 0.5 มิลลิเมตร แล้วทำการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในการย่อยสลายสารปนเปื้อนพาราควอร์ตในน้ำของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบตรึงบนเม็ดแก้วที่บรรจุอยู่ในระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบซีพีซี โดยใช้หลอดโบริซิลิกเกตเป็นหลอดปฏิกิริยาบนเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าว

F. Oshani และคณะ [6] ได้ทำการเตรียมวัสดุฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์คอมโพสิตที่เตรียมจากไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ผสมกับอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25)

เคลือบตรึงบนฐานรองรับแผ่นแก้วโบโรซิลิเกต แล้วทำการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในการย่อยสลายสารละลาย RR222 ในน้ำ โดยผลการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผสมกับอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ P-25 ในการย่อยสลายสารละลาย RR222 แสดงดังภาพที่ 2.34



ภาพที่ 2.34 อัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงลำดับที่หนึ่ง (first-order reaction) ของ (a.) ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ (b.) ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ผสมกับอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ P-25 [6]

S. Martinez และคณะ [20] ได้ทำการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบตรึงบนหินพูนภูเขาไฟ (volcanic porous stones) บรรจุในระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ไตรโคลซาน (Triclosan) โดยทำการติดตั้งระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี ดังแสดงในภาพที่ 2.35-2.36

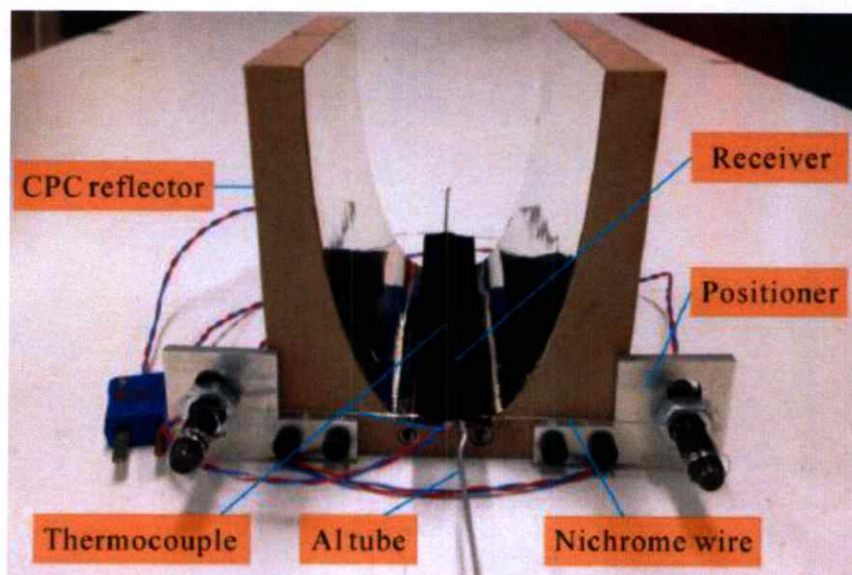


ภาพที่ 2.35 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีขนาดย่อม

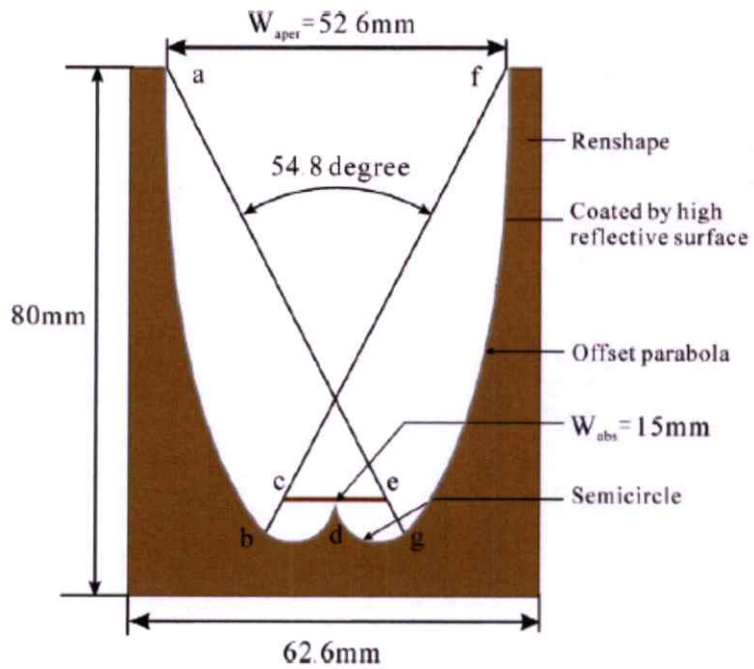


ภาพที่ 2.36 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีขนาดใหญ่

Xiaoguang Gu และคณะ [38] ได้ทำการออกแบบระบบปฏิกรณ์กักเก็บพลังงานความร้อน โดยใช้ฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซีในการรวบรวมแสงตกกระทบจากแสงอาทิตย์ และใช้ตัวรับพลังงานแบบแบนเรียบติดตั้งบริเวณใจกลางของส่วนโค้งซีพีซีเพื่อที่สามารถรับพลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์ ทั้งด้านหน้าของแผ่นตัวรับพลังงานและด้านหลัง ดังแสดงในภาพที่ 2.37-2.38

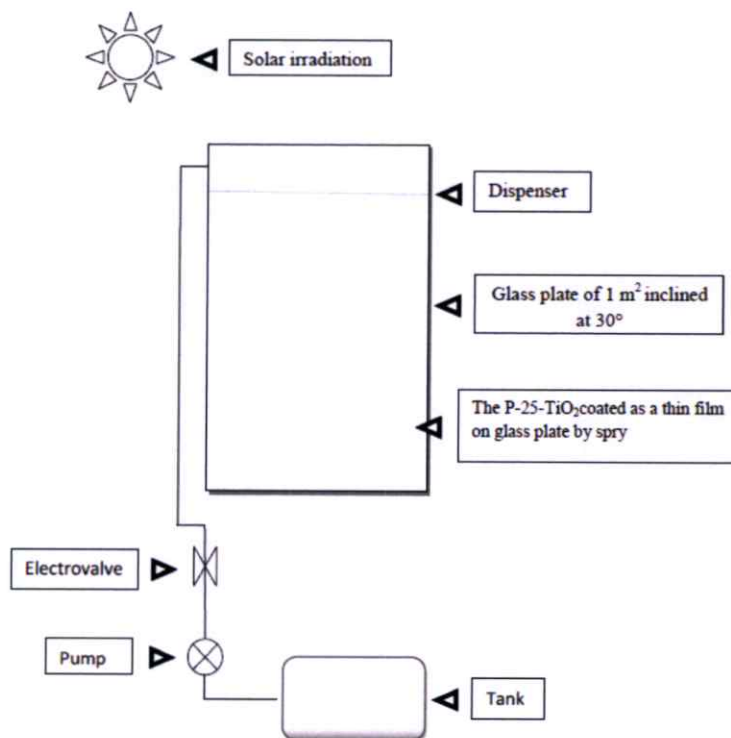


ภาพที่ 2.37 ระบบสะท้อนแสงแบบซีพีซีต้นแบบ [38]



ภาพที่ 2.38 ภาพตัดขวางฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซีกับตัวรับพลังงานแบบแบนเรียบ [38]

F. Achouri และคณะ [39] ได้เตรียมระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบแบนเรียบ (flat plate) โดยทำการเคลือบตรึงวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ พี-25 เป็นฟิล์มบางบนตัวรับพลังงานแบบแก้วแบนเรียบ โดยมีองค์ประกอบของระบบ ดังภาพที่ 2.39



ภาพที่ 2.39 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบแบนเรียบ [39]



## บทที่ 3

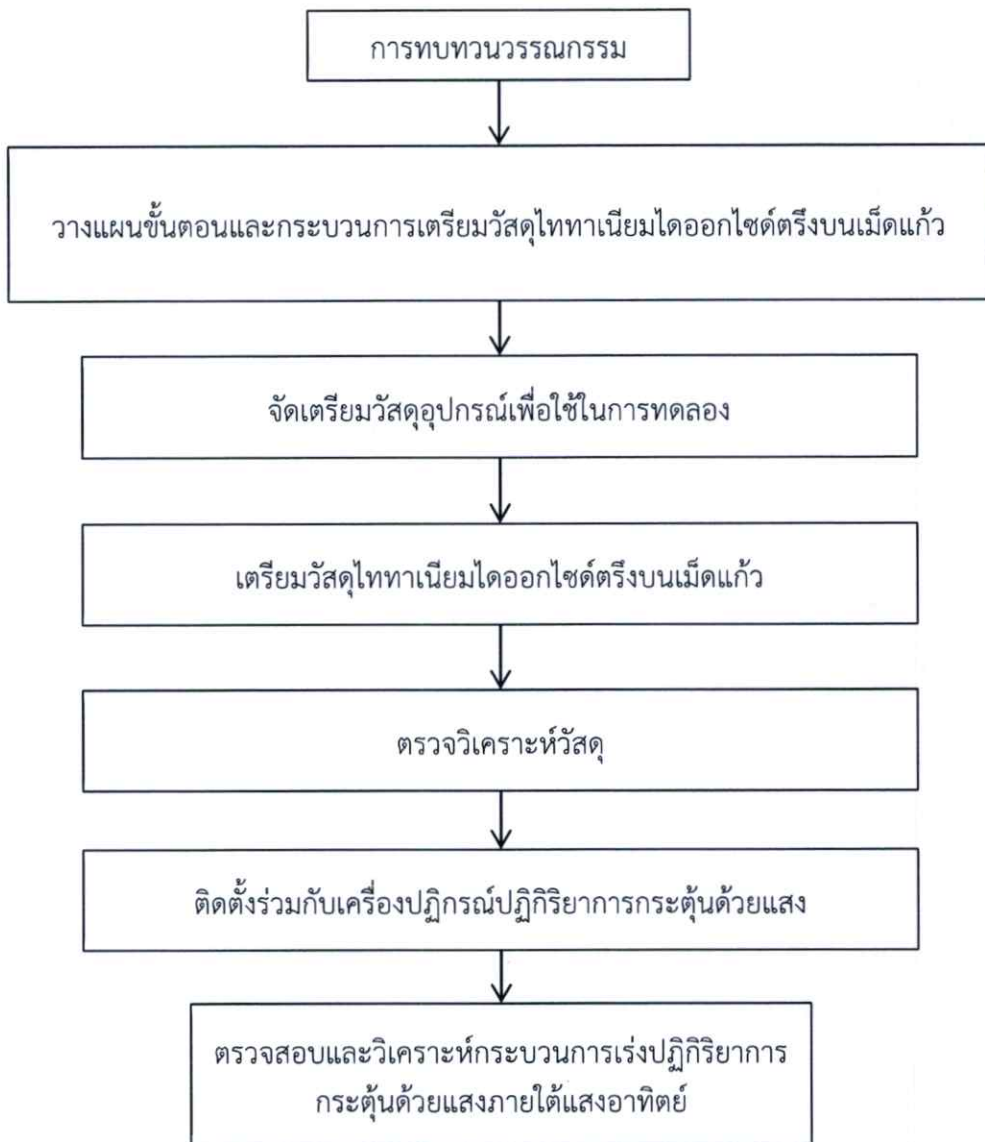
### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ ได้มีศึกษาหาข้อมูลจากวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องต่างๆเพื่อทำการวางแผนการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง และทำการออกแบบด้วยการจำลองแบบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมทั้งสืบค้นข้อมูลเกี่ยวกับตัววัสดุอุปกรณ์ที่ต้องใช้ จากนั้นทำการจัดหาและจัดซื้อชิ้นส่วนและอุปกรณ์ต่างๆเพื่อนำมาสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง หลังจากนั้นทำการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เพื่อให้ได้เครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง ดังแสดงในภาพที่ 3.1 ในขณะที่เดียวกันก็ได้ทำการศึกษาค้นคว้าจากวรรณกรรมและงานวิจัยต่างๆเพื่อวางแผนถึงการเตรียมวัสดุโพลีเมทาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมตรงพื้นฐานรองรับ เพื่อนำไปใช้กับเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง แล้วจึงนำไปทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์ โดยแสดงขั้นตอนการดำเนินงาน ดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.1 สรุปขั้นตอนการดำเนินงานในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.2 สรุปขั้นตอนการดำเนินการเตรียมวัสดุโທາເນີມໄດອອກໄຊດ໌

### 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

#### 3.2.1 เครื่องเตาเผาอุณหภูมิสูง

ใช้สำหรับกระบวนการเผาในการเตรียมวัสดุโທາເນີມໄດອອກໄຊດ໌ຕຣິງບນເມັດແກ້ວ เตาเผาที่ใช้แสดงดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 เครื่องเตาเผาอุณหภูมิสูง

### 3.2.3 สารไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium(IV) Isopropoxide ,TTIP)

สารไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์เป็นสารละลายที่ใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 3.4 สารไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์

### 3.2.4 เครื่องเตาอบ (Oven) รุ่น ND300

ใช้สำหรับอบแห้งเพื่อกำจัดสารละลายที่ไม่ต้องการที่ยังตกค้างอยู่ให้บริสุทธิ์มากขึ้น เตาอบที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้แสดงดังภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 เครื่องเตาอบ (Oven) รุ่น ND300

### 3.2.5 ปีกเกอร์ (Beaker)

ปีกเกอร์ยี่ห้อ SCHOTT DURAN ใช้สำหรับการเตรียมสารในกระบวนการต่างๆ ดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 ปีกเกอร์ยี่ห้อ SCHOTT DURAN

### 3.2.6 เครื่องกวนสาร (Stirrer)

เครื่องที่ใช้สำหรับกวนสาร รุ่น C-MAG HS7 ดังภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 เครื่องกวนสาร รุ่น C-MAG HS7

### 3.2.8 เครื่องชั่งสาร รุ่น TB-403

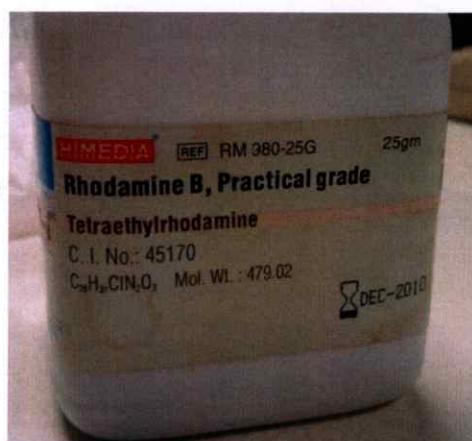
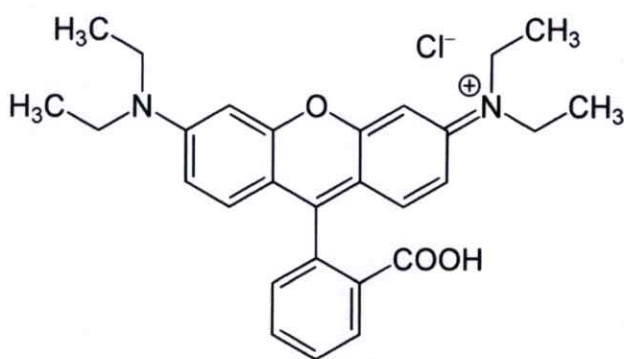
เครื่องที่ใช้สำหรับชั่งตวงสารเคมี รุ่น TB-403 จาก Denver Instrument ดังภาพที่ 3.8



ภาพที่ 3.8 เครื่องชั่งสาร รุ่น TB-403

### 3.2.9 สารสีย้อมโรดาไมน์ บี (Rhodamine B) $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

เป็นสารอินทรีย์สีย้อมที่ถูกนำมาใช้เพื่อทดสอบกระบวนการย่อยสลายด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของวัสดุอนุภาคผงไททานเนียมไดออกไซด์ที่ได้สังเคราะห์ โดยสารอินทรีย์ชนิดนี้เป็นสารอินทรีย์สีย้อมที่ใช้มากในภาคอุตสาหกรรมสีย้อม ดังภาพที่ 3.9 และจัดเป็นสารอินทรีย์ก่อมะเร็งชนิดหนึ่ง มีลักษณะเป็นสีชมพูอมแดง



ภาพที่ 3.9 สารอินทรีย์สีย้อมโรดามีน บี

### 3.2.10 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)

เป็นเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของสารตัวอย่าง นำมาใช้เพื่อตรวจวิเคราะห์ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสม ซึ่งแสดงดังภาพที่ 3.10



ภาพที่ 3.10 เครื่องยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer)

### 3.2.11 เม็ดแก้วโบโรซิลิเกต (Borosilicate glass beads)

เม็ดแก้วโบโรซิลิเกต ใช้สำหรับเป็นฐานรองรับในการเคลือบตรึงวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ มีลักษณะดังภาพที่ 3.11



ภาพที่ 3.11 เม็ดแก้วโพรซิลิกเกต

### 3.2.12 ท่ออะคริลิกใส (Acrylic clear tube)

ท่ออะคริลิกใส ใช้สำหรับเป็นท่อปฏิกรณ์เพื่อบรรจุเม็ดแก้วที่เคลือบตรงด้วยวัสดุไททานเนียมไดออกไซด์ มีลักษณะดังภาพที่ 3.12



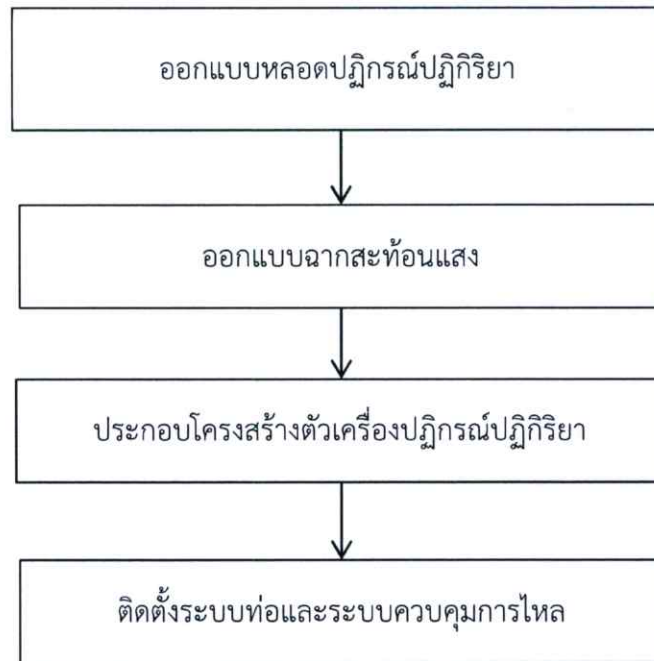
ภาพที่ 3.12 ท่ออะคริลิกใส

## 3.3 ขั้นตอนการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงและการเตรียมวัสดุไททานเนียมไดออกไซด์

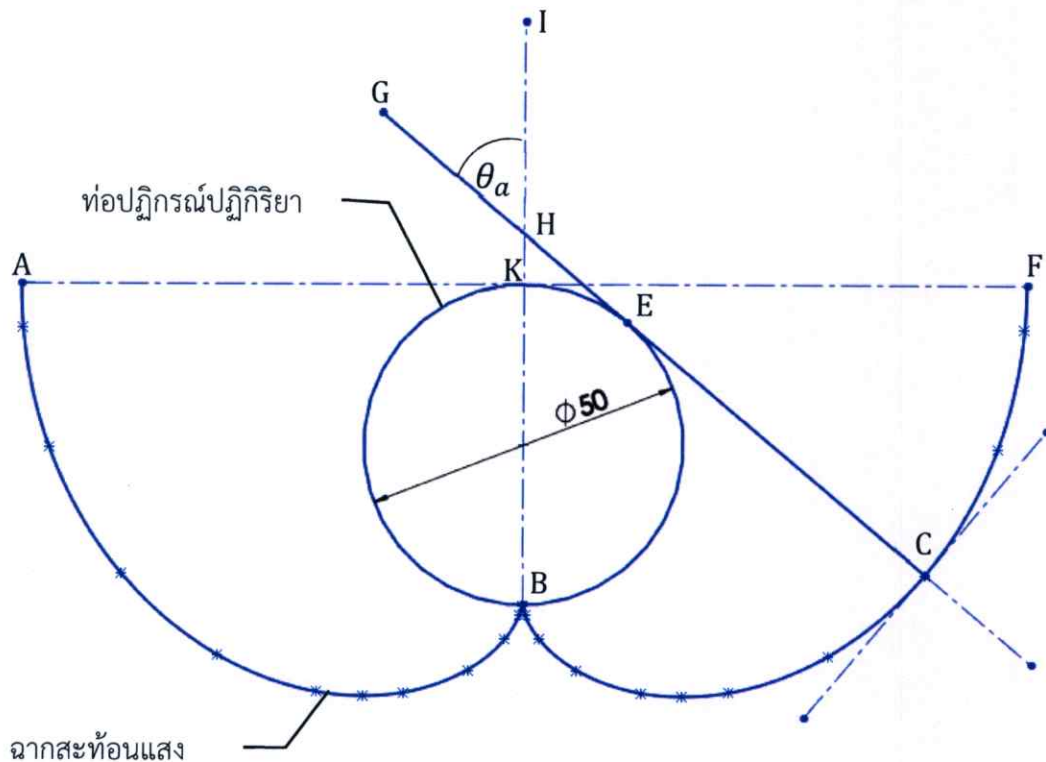
### 3.3.1 การสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี

ขั้นตอนการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี ได้ทำตามขั้นตอนที่แสดงดังภาพที่ 3.13 โดยการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีใน

งานวิจัยนี้ ได้ใช้หลอดอะคริลิกทรงโปร่งใสขนาดเส้นศูนย์กลางของท่อปฏิกรณ์เป็น 50 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร ยาว 60 เซนติเมตร และออกแบบขนาดฉากสะท้อนให้มีค่าอัตราส่วนความเข้ม (concentration ratio) เป็น 1 หรือมุมรองรับ  $\theta_a = GHI = 90^\circ$  ทำให้จุด A ของฉากสะท้อนอยู่ในระดับเดียวกันกับจุด K หรือระดับขอบของหลอดปฏิกรณ์ปฏิกิริยา ขนาดช่องรับแสง  $\overline{AF} = 157.08$  มิลลิเมตร ดังแสดงในภาพที่ 3.14 และส่วนของหลอดปฏิกรณ์ปฏิกิริยาและฉากรองรับแสงสะท้อนแบบซีพีซี แสดงดังภาพที่ 3.15



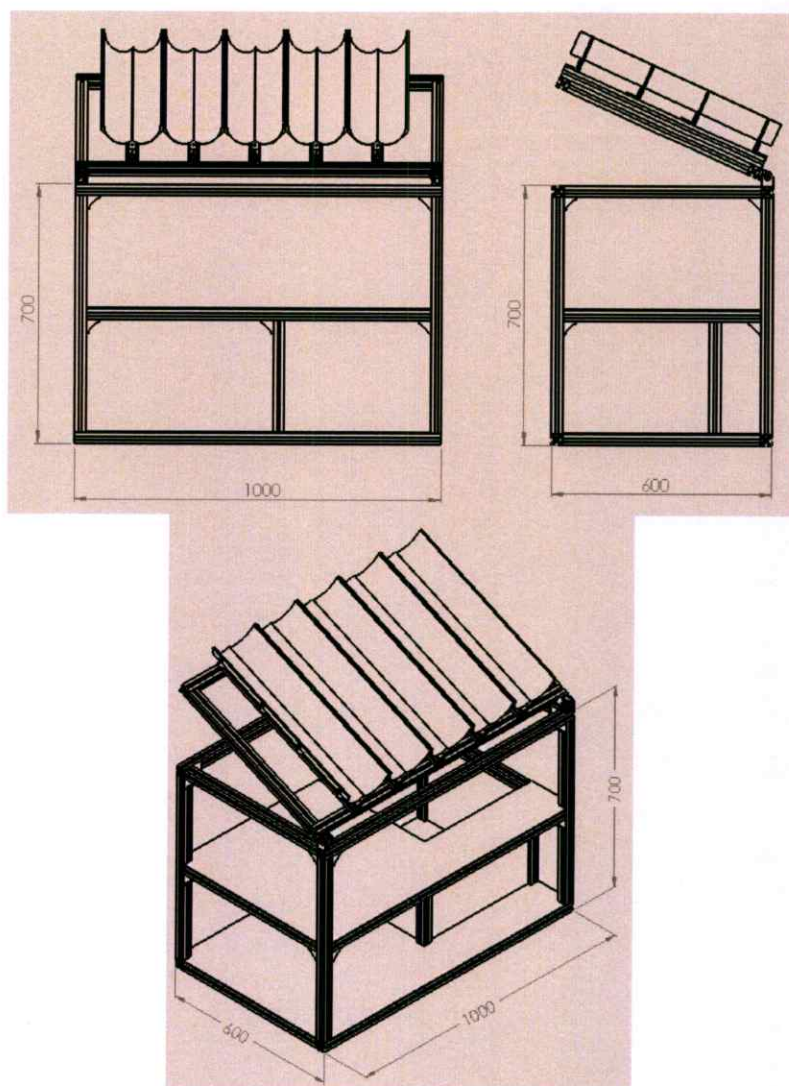
ภาพที่ 3.13 ขั้นตอนการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี



ภาพที่ 3.14 ภาพตัดขวางหลอดปฏิกรณ์ปฏิกิริยาและฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซี

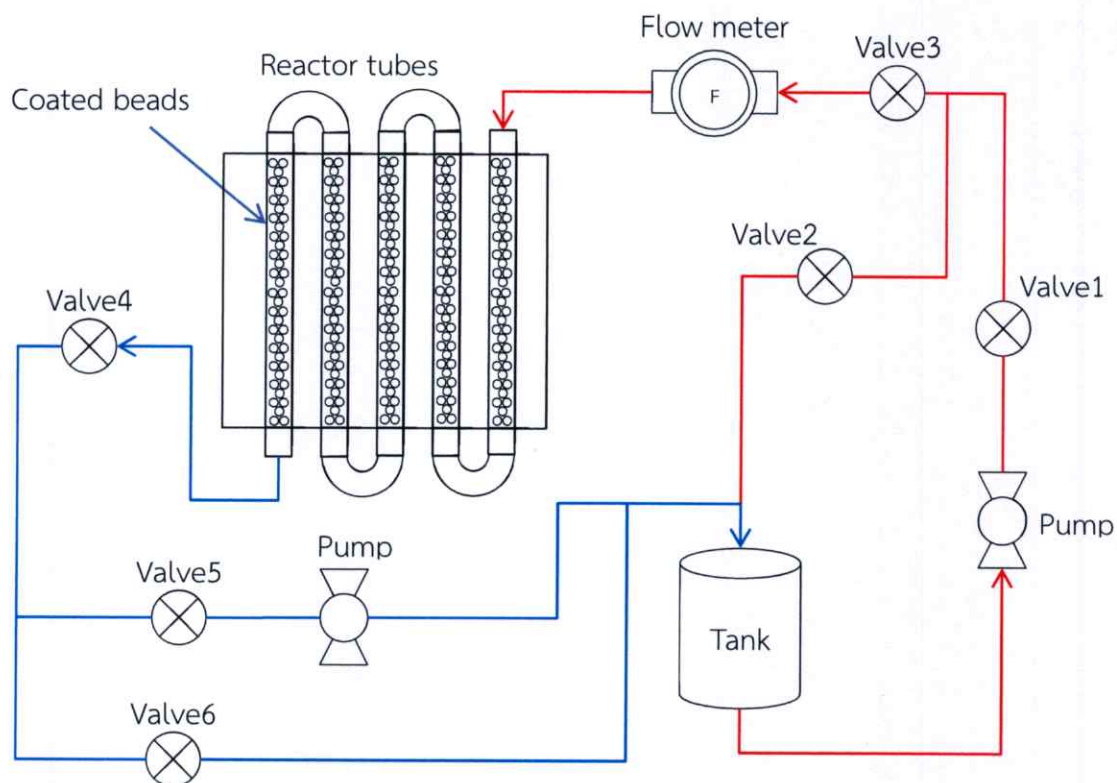


ภาพที่ 3.15 ภาพส่วนของหลอดปฏิกรณ์ปฏิกิริยาและฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซี



ภาพที่ 3.16 ภาพร่างขนาดโครงสร้างของปฏิกรณ์ปฏิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

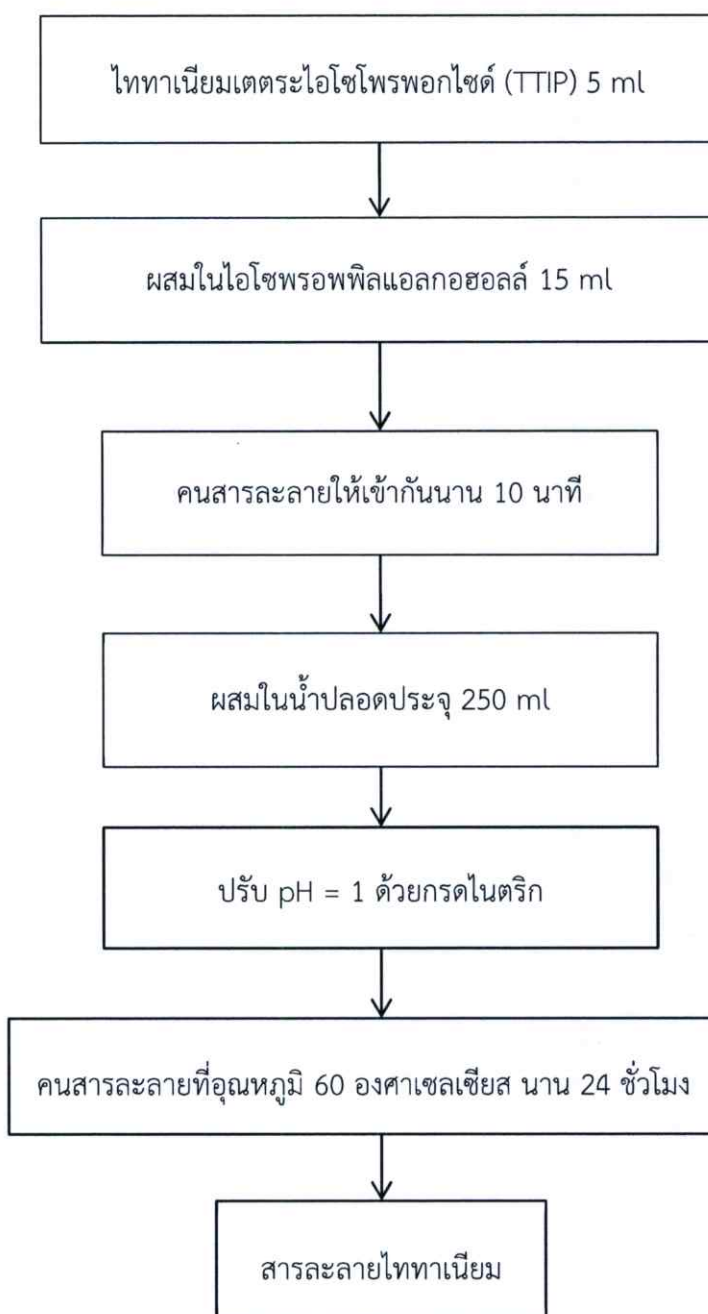
การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิริยาการกระตุ้นด้วยแสงนี้ ส่วนแผงด้านบนจะสามารถปรับมุมได้ เพื่อใช้สำหรับปรับมุมรองรับแสงอาทิตย์ที่แตกต่างกันไปตามละติจูดของแต่ละพื้นที่ ดังแสดงในภาพที่ 3.16 และระบบโดยรวมของเครื่องปฏิกรณ์ปฏิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีทีมีไททานเนียมไดออกไซด์ตรึงบนเม็ดแก้ว แสดงดังภาพที่ 3.17



ภาพที่ 3.17 แผนผังแสดงระบบการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แบบซีพีซีที่มีไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมตรงบนเม็ดแก้วบรรจุในหลอดปฏิกรณ์

### 3.3.2 การเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ตรงบนฐานรองรับเม็ดแก้ว

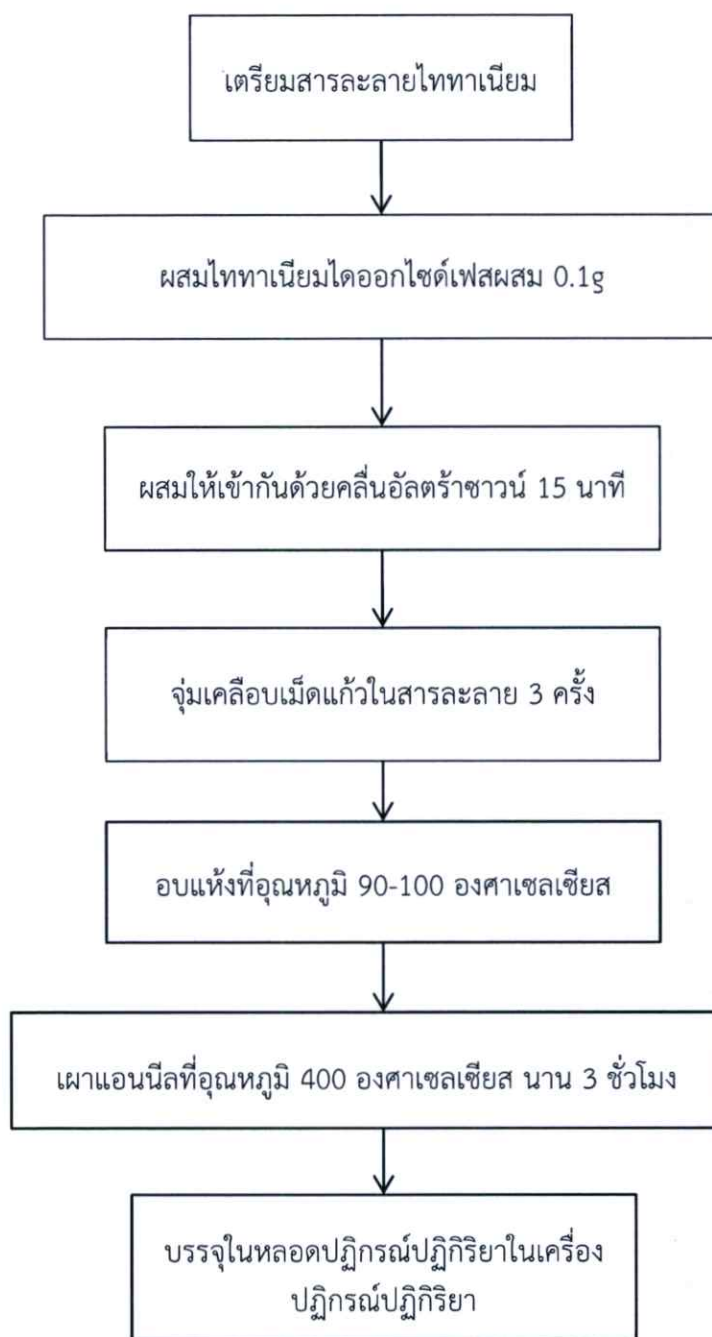
ในการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อตรงบนฐานรองรับ จะใช้สารไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมสารละลายไททาเนียมที่จะใช้ในกระบวนการจุ่มเคลือบ มีขั้นตอนการเตรียมดังภาพที่ 3.18 เพื่อทำการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบตรงบนฐานรองรับ



ภาพที่ 3.18 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายตั้งต้นไททาเนียม

จากนั้นนำวัสดุอนุภาคผงไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมที่เตรียมด้วยกระบวนการโซโนเคมีคอล มีขั้นตอนการเตรียมดังรายละเอียดที่ได้อธิบายไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [41] มาผสมกับสารละลายไททาเนียมที่ได้เตรียมตอนต้นแล้วคนให้เข้ากัน ระหว่างนั้นทำความสะอาดวัสดุที่จะใช้เป็นฐานรองรับกับเอทานอล และน้ำปลอดประจุ ด้วยคลื่นอัลตราซาวนด์ ซึ่งวัสดุที่ถูกนำมาใช้เป็นฐานรองรับเพื่อเคลือบตรงไททาเนียมไดออกไซด์ก็คือ เม็ดแก้วโบโรซิลิเกต ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 มิลลิเมตร หลังจากนั้นนำเม็ดแก้วมาจุ่มในสารละลายไททาเนียมไดออกไซด์ดังกล่าว นาน 5 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง โดยทำการจุ่ม 3 ครั้ง และในแต่ละครั้งจะนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำเม็ดแก้วไปบรรจุในหลอดปฏิบัติการของเครื่องปฏิกรณ์

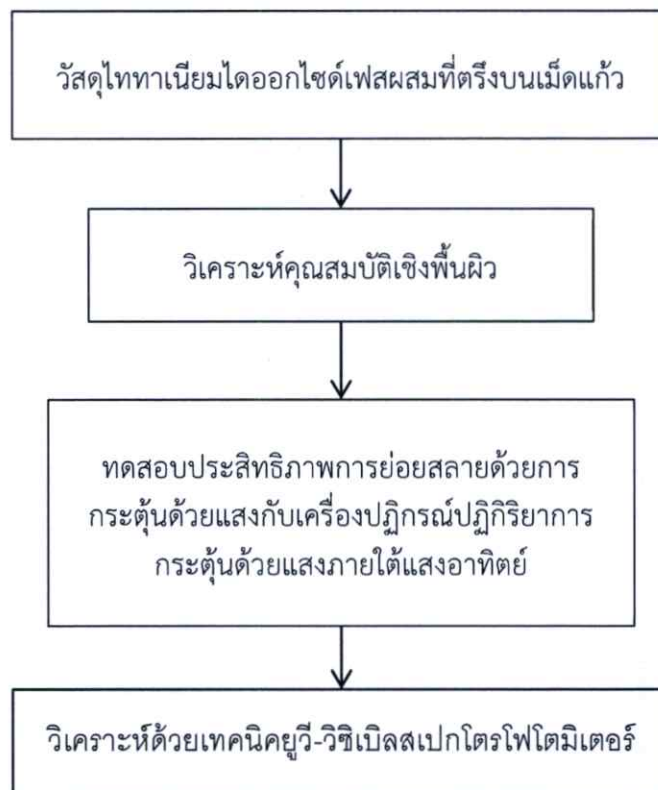
ปฏิบัติการเพื่อนำไปทดสอบกระบวนการย่อยสารสี้อมโรดามีน บี ด้วยกระบวนการเร่งปฏิบัติการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์ต่อไป ซึ่งขั้นตอนการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมตริงบนเม็ดแก้ว สามารถสรุปได้ดังภาพที่ 3.19



ภาพที่ 3.19 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมตริงบนเม็ดแก้ว

### 3.4 ขั้นตอนการทดสอบและตรวจวิเคราะห์ (Characterization)

หลังจากทำการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ที่ตรงบนเม็ดแก้วแล้ว จะนำไปตรวจวิเคราะห์ลักษณะเชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด และทำการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ย้อม โรดาไมน์ บี ด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซี โดยขั้นตอนสรุปได้ดังภาพที่ 3.20



ภาพที่ 3.20 ขั้นตอนการดำเนินการทดสอบและตรวจวิเคราะห์วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมที่เคลือบตรงบนเม็ดแก้ว

## บทที่ 4

# ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

### 4.1 วัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสม

จากการศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมเคลือบตรึงบนเม็ดแก้วในเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบซีพีซีนี้ วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ได้ถูกเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลร่วมกับคลื่นเสียงความถี่สูงโดยใช้สารละลายไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (Tetraisopropoxide, TTIP) เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ สารละลายที่ได้หลังจากกระบวนการโซล-เจล จะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆเพื่อให้ได้มาซึ่งเฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ โดยได้ทำการเผาที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส ซึ่งโดยทั่วไปแล้ววัสดุไททาเนียมไดออกไซด์จะมีการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์ที่ช่วงอุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียม หรือชนิดฐานรองรับ เป็นต้น หลังจากนั้นได้นำลูกแก้วทำการเคลือบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์จากสารละลายไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ โดยได้มีการนำวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมที่ได้จากการเตรียมก่อนหน้าี้มาผสมด้วยเพื่อทำการตรึงวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวบนเม็ดแก้ว จากนั้นได้นำไปใช้ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีที่ได้ออกแบบ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมโรดามีน บี ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ใช้สำหรับเป็นสารที่ต้องทำการบำบัด

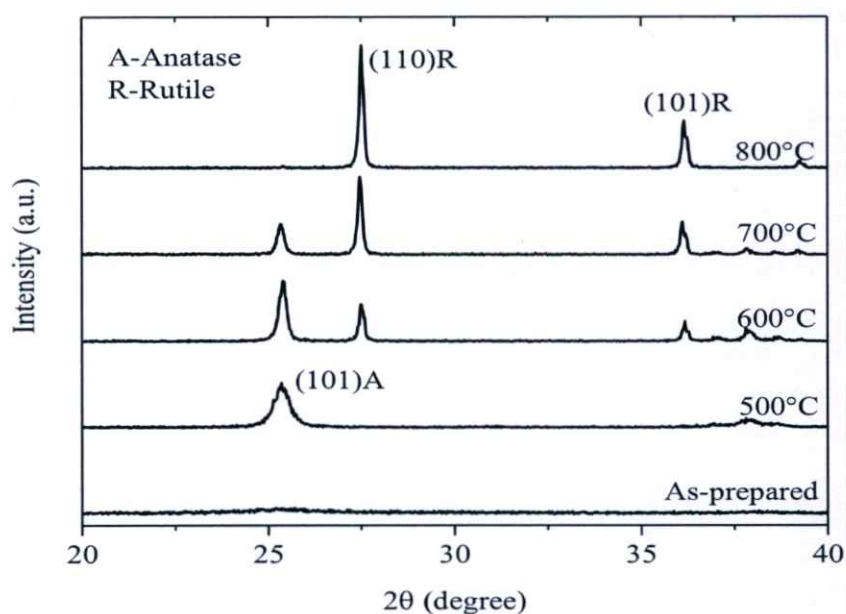
#### 4.1.1 ผลการตรวจวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

วัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ได้นำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในภาพที่ 4.1 ซึ่งเป็นผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่จะใช้ในการนำมาตรึงบนเม็ดแก้ว ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเริ่มพบสัญญาณของเฟสรูไทล์บางส่วนในขณะที่สัญญาณของเฟสอนาเทสยังคงปรากฏเช่นกัน โดยสัญญาณหลักของเฟสอนาเทสระนาบ (101) จะปรากฏที่มุมการเลี้ยวเบนประมาณ  $25.3^\circ$  และสัญญาณหลักของเฟสรูไทล์ระนาบ (110) จะแสดงที่มุมของการเลี้ยวเบนประมาณ  $27.5^\circ$  [18,30] จึงแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์ในกรณีนี้เริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส โดยปรากฏสัญญาณของเฟสรูไทล์มากขึ้น ในขณะที่สัญญาณของเฟสอนาเทสเริ่มลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จนมีเฉพาะสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเฟสรูไทล์ปรากฏอย่างเดียวในกรณีที่เผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป อย่างไรก็ตามจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ข้างต้น สามารถวิเคราะห์อุณหภูมิที่ทำให้เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างจากอนา

ทดสอบเป็นรูทูล์ได้ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาตามกฎของแบร์ค (Bragg's Law) ดังสมการที่ 4.1 สามารถคำนวณหาขนาดระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยจากกราฟนี้ สำหรับเฟสอานาเทสที่ระนาบ (101) พบว่ามีระยะห่างระหว่างระนาบ คือ 0.35 นาโนเมตร และเฟสรูทูล์ที่ระนาบ (110) พบว่ามีระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.32 นาโนเมตรนั่นเอง

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

โดยที่  $d$  คือระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)  $\theta$  คือ มุมแบร์ค (Bragg's angle) และ  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีตกกระทบ

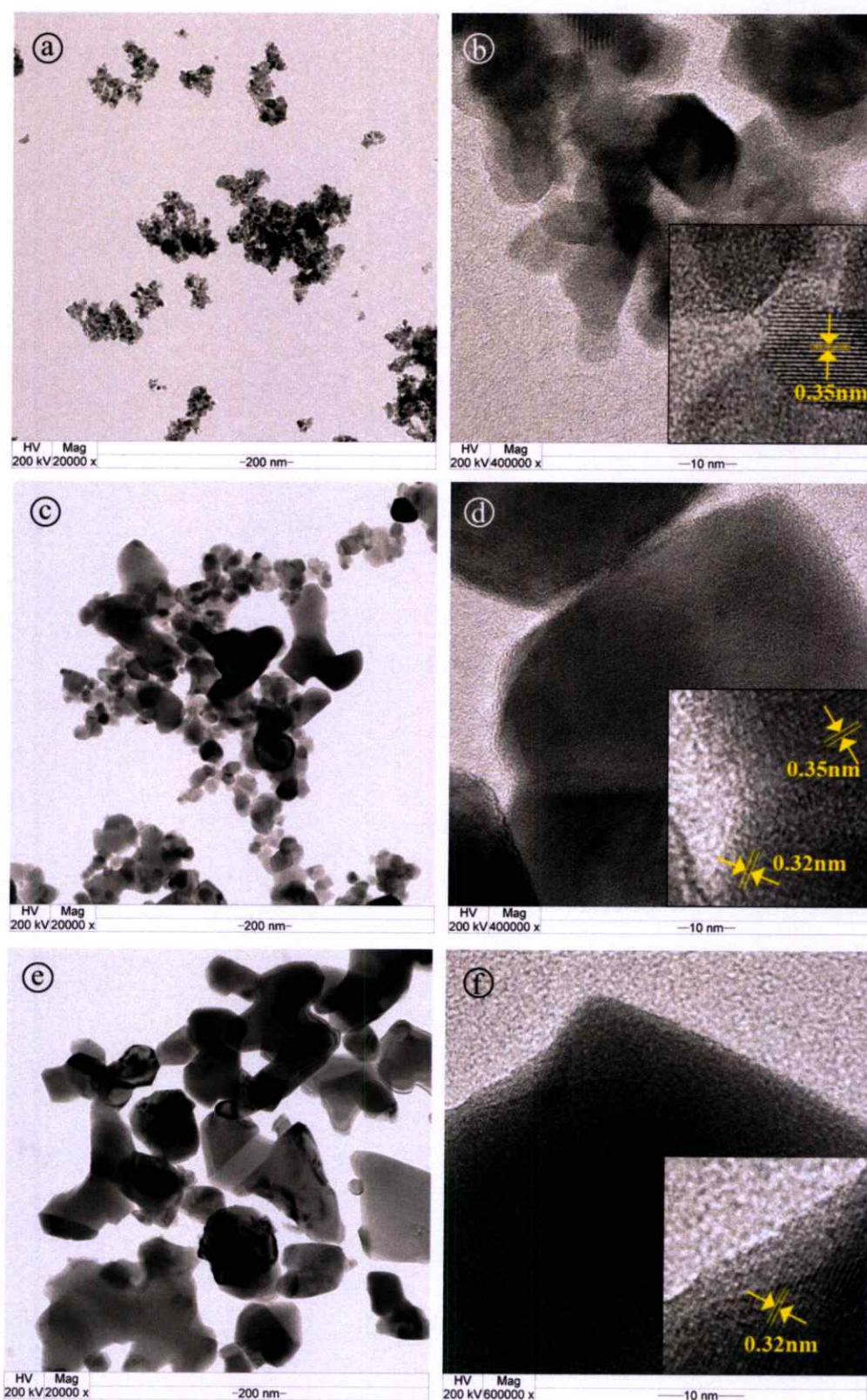


ภาพที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.1.2 การตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงให้เห็นถึงลักษณะเชิงโครงสร้างสำหรับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมที่จะใช้เคลือบตริงบนเม็ดแก้ว ภาพที่ 4.2a แสดงถึงลักษณะของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อนุภาคมีขนาดเล็กเกาะกลุ่มกระจายตัว เมื่อทำการส่องที่กำลังขยายสูงจะเห็นลักษณะแบบรูปของระนาบชัดเจน ดังแสดงในภาพ 4.2b เมื่อวัดระยะห่างระหว่างระนาบพบว่ามีค่าประมาณ 0.35 นาโนเมตร ซึ่งหากพิจารณาผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าสอดคล้องกับค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (101) ของเฟสอานาเทส ภาพที่ 4.2c คือกรณีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคหลอมตัวรวมกันมากขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น เมื่อทำการวิเคราะห์ที่

กำลังขยายสูงพบว่ามีเกรนที่มีระยะห่างระหว่างระนาบทั้ง 0.35 นาโนเมตรและ 0.32 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.2d ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สำหรับสัญญาณหลักของระนาบ (101) ของเฟสอานาเทส และระนาบ (110) ของเฟสรูไทล์ตามลำดับ ในขณะที่อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีการหลอมรวมกันเป็นเกรนขนาดใหญ่ ดังภาพที่ 4.2e เมื่อส่องที่กำลังขยายสูงจะพบว่ามีระนาบเดี่ยวค่อนข้างชัด โดยมีระยะห่างระหว่างระนาบเป็น 0.32 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.2f ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สำหรับระนาบ (110) ของเฟสรูไทล์ จะเห็นได้ว่าระนาบหลักที่พบทั้งอานาเทสและรูไทล์คือระนาบ (101) และ (110) ตามลำดับ ระนาบ (101) ถือเป็นระนาบที่เสถียรที่สุดสำหรับเฟสอานาเทส และระนาบ (110) เป็นระนาบที่เสถียรที่สุดสำหรับเฟสรูไทล์ ตามทฤษฎีรูปร่างผลึกของวูลฟ์ (Wulf shape theory) [43,44].



ภาพที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุไททานเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่ อุณหภูมิ (a),(b) 500°C (c),(d) 700°C และ (e),(f) 800°C

#### 4.1.3 ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิซิเบิลสเปกโตรสโคปีแบบสะท้อนกระจาย

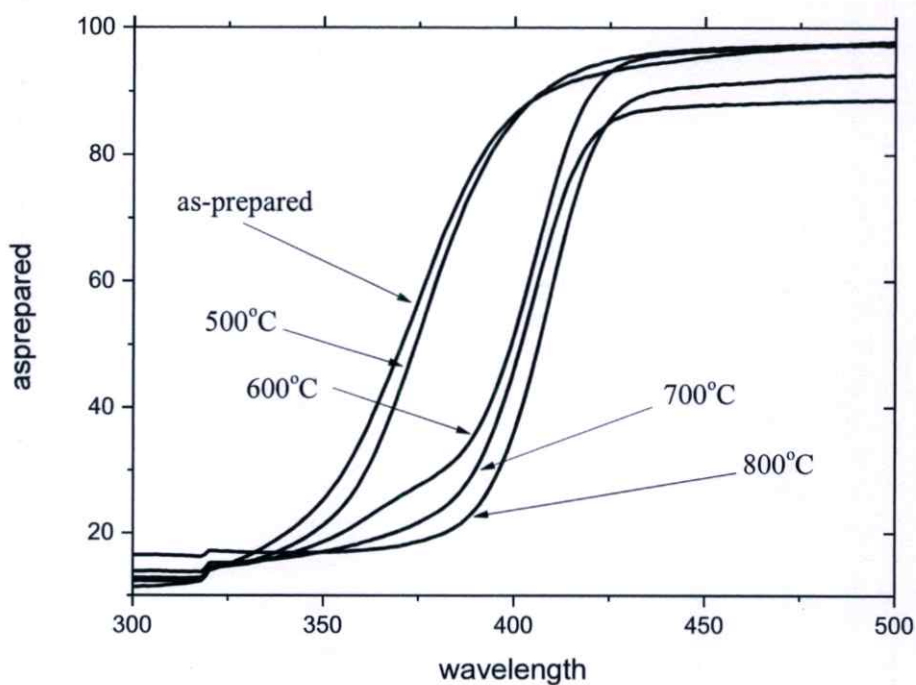
จากผลการวิเคราะห์การสะท้อนของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆเพื่อนำไปเคลือบตริงบนเม็ดแก้ว สเปกตรัมการสะท้อนแสดงดังภาพที่ 4.3 จากกราฟแสดงให้เห็นว่าเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ถูกเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะมีการสะท้อนแสงในย่านวิซิเบิลลดลง หรือมีการเลื่อนช่วงการสะท้อนไปทางแสงสีแดงมากขึ้น สาเหตุที่เป็นไปได้คือเมื่ออนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนจากโครงสร้างเฟสอนาเทสไปเป็นรูไทล์มากขึ้นส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานลดลง ทำให้เพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงยูวี-วิซิเบิลได้มากขึ้น จากกราฟนี้สามารถแปลงเพื่อคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงานตามความสัมพันธ์ของ กูเบลกา - มังก์ (Kubelka - Munk) ดังแสดงตามสมการที่ 4.2

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.2)$$

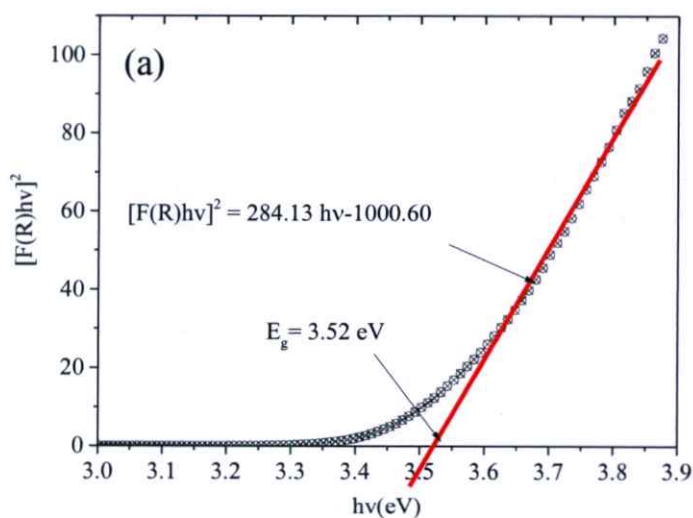
โดยที่  $F$  คือ ฟังก์ชันของ กูเบลกา - มังก์ (Kubelka-Munk function) และ  $R$  คือ ค่าการแพร่สะท้อน (diffuse reflectance) เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำแบบมีแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct band gap energy) จึงคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงาน ตามสมการที่ 4.3

$$F(R)hv = \gamma\sqrt{hv - E_g} \quad (4.3)$$

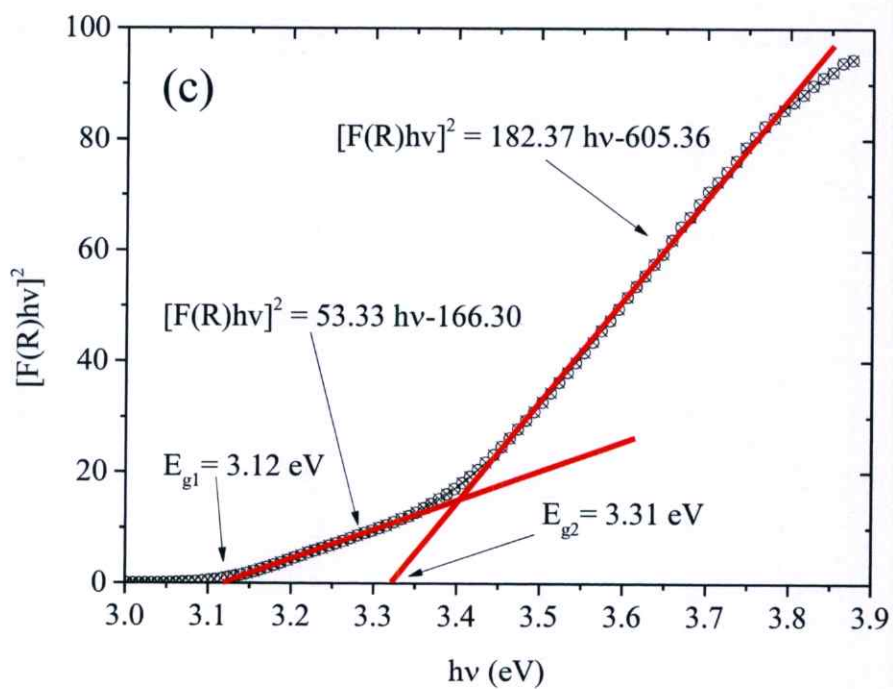
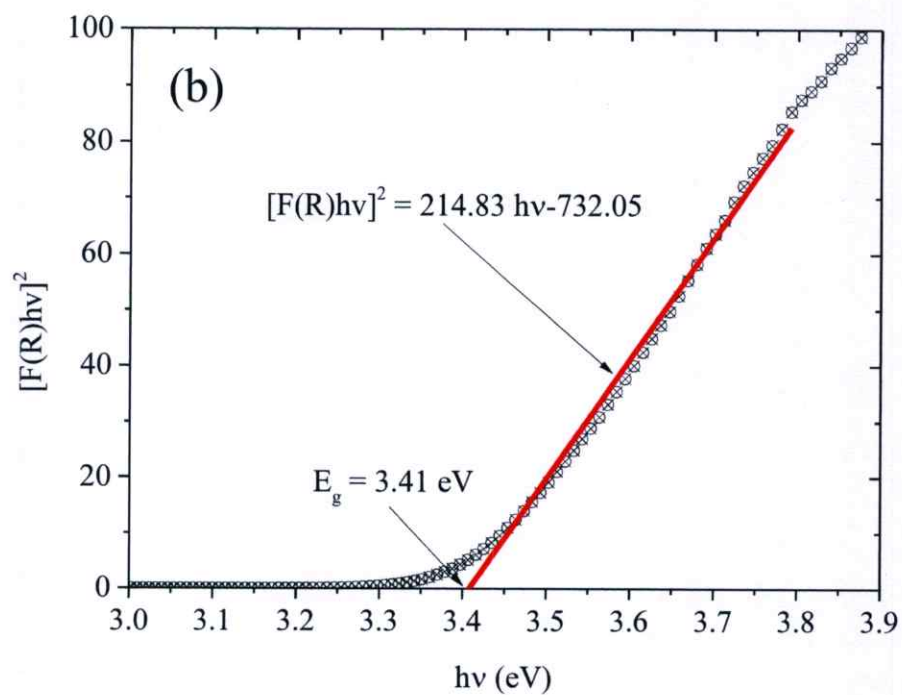
โดยที่  $h$  คือค่าคงที่ของพลังค์  $v$  คือความถี่ของโฟตอน  $\gamma$  คือค่าคงที่ และ  $E_g$  คือ แถบช่องว่างพลังงาน [45] เมื่อทำการแปลงข้อมูลจากกราฟ 4.3 ด้วยฟังก์ชันของกูเบลกา-มังก์ จะได้ดังกราฟที่ 4.4



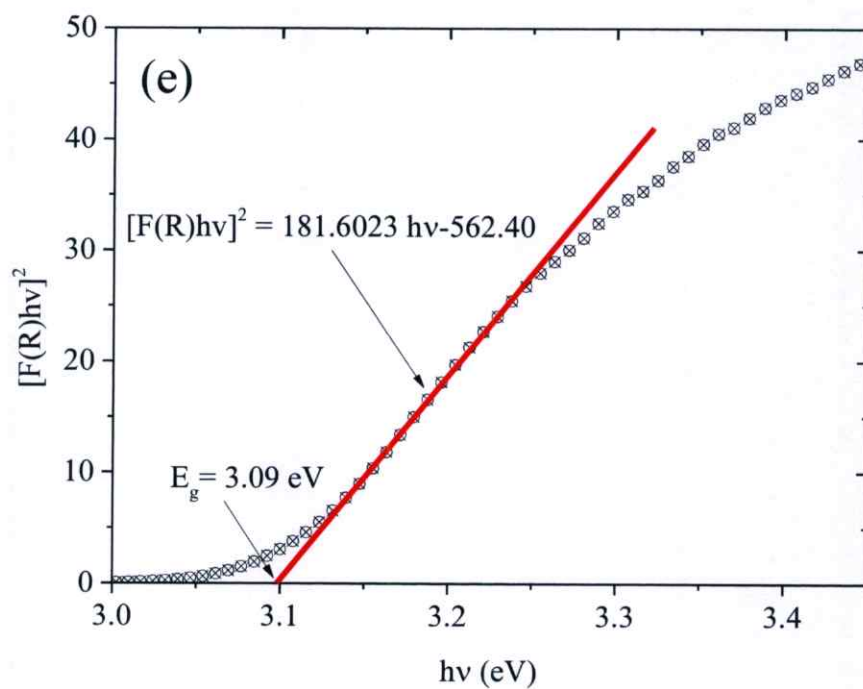
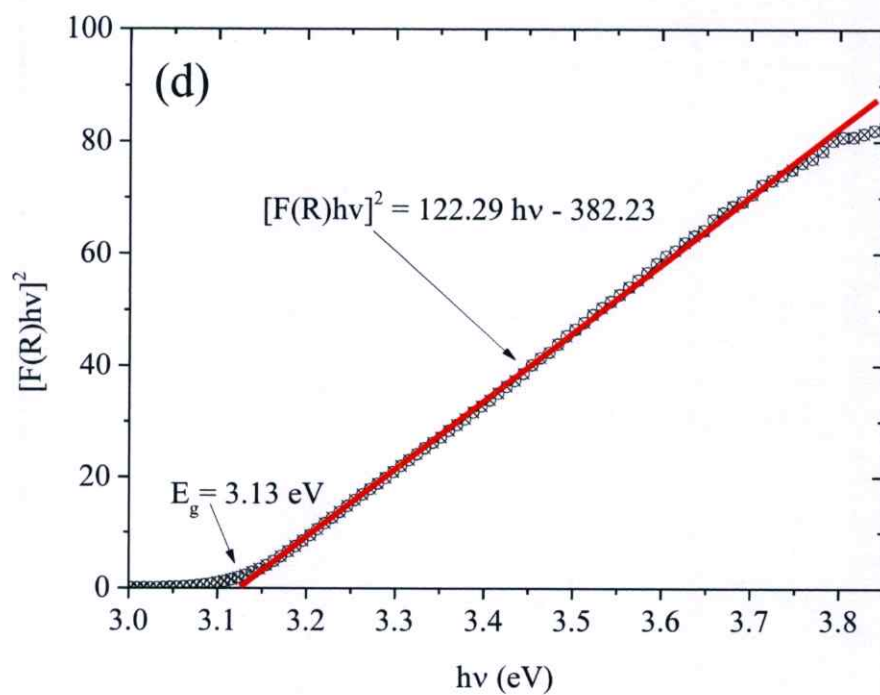
ภาพที่ 4.3 กราฟผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิซิบิลสเปกโตรสโคปีแบบสะท้อนกระจายของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ



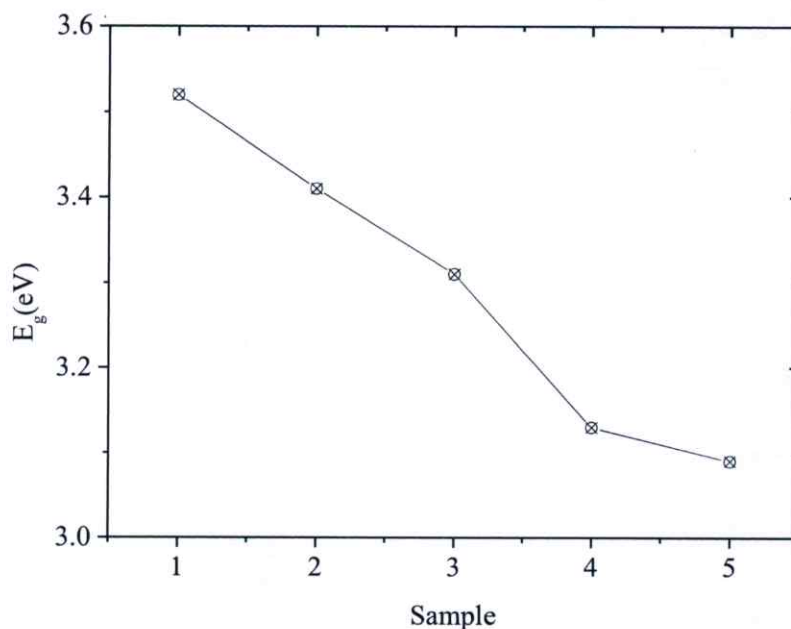
ภาพที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $[F(R)hv]^2$  และ พลังงานโฟตอนของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) อุณหภูมิห้อง (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C และ (e) 800°C



ภาพที่ 4.4 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $[F(R)hv]^2$  และ พลังงานโฟตอนของอนุภาคไททาเนียม ไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) อุณหภูมิห้อง (b)  $500^\circ\text{C}$  (c)  $600^\circ\text{C}$  (d)  $700^\circ\text{C}$  และ  $800^\circ\text{C}$



ภาพที่ 4.4 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $[F(R)hv]^2$  และ พลังงานโฟตอนของอนุภาคไททาเนียม ไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) อุณหภูมิห้อง (b)  $500^\circ\text{C}$  (c)  $600^\circ\text{C}$  (d)  $700^\circ\text{C}$  และ  $800^\circ\text{C}$

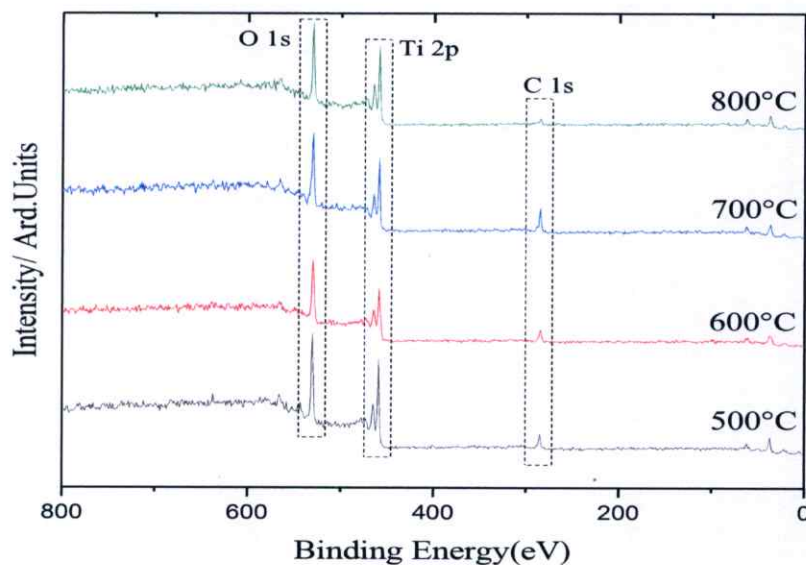


**ภาพที่ 4.5** กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิๆ (1) อุณหภูมิห้อง (2)  $500^{\circ}\text{C}$  (3)  $600^{\circ}\text{C}$  (4)  $700^{\circ}\text{C}$  และ(5)  $800^{\circ}\text{C}$

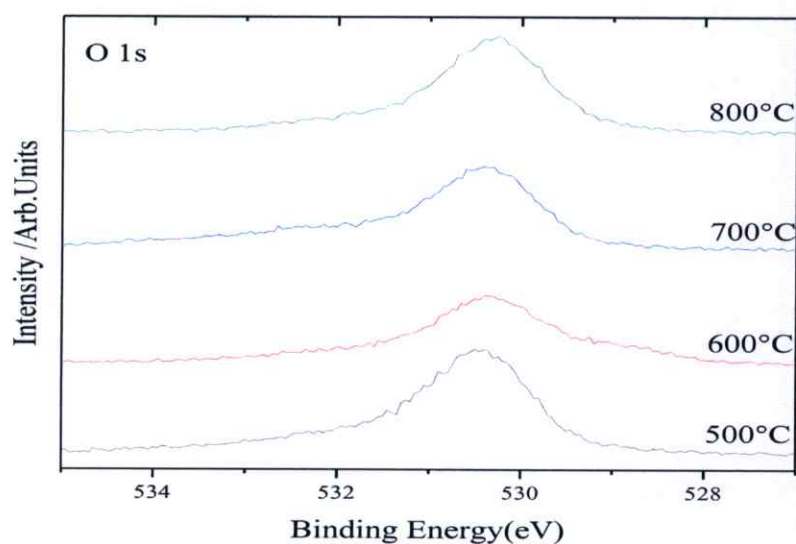
จากกราฟที่ 4.4 จะสามารถคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงานได้จากการลากเส้นตรงทับส่วนที่ตรงที่สุดเหนือจุดตัดออฟ (cut-off) หรือเหนือส่วนโค้งที่เริ่มมีการเพิ่มขึ้นของพจน์  $[F(R)hv]^2$  ตัดกับแกนของพลังงานโฟตอน หรือแกน  $x$  จากภาพที่ 4.4a คือกรณีของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ได้คือประมาณ 3.41 eV เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 600 องศาเซลเซียส ค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าประมาณ 3.31 eV แสดงดังภาพที่ 4.4b โดยจะสังเกตว่ามีไหล่ของกราฟในช่วง 3.1-3.3 eV เกิดจากการที่บางส่วนเริ่มเปลี่ยนจากเฟสอานาเทสไปเป็นรูไทล์ โดยมีค่าแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.12 eV ซึ่งหากวิเคราะห์จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เริ่มมีการเกิดขึ้นทั้งเฟสอานาเทสและรูไทล์นั่นเอง เมื่อพิจารณากรณีของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 700 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.4c ค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าประมาณ 3.13 eV จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สำหรับกรณีนี้จะมีการเกิดขึ้นของเฟสรูไทล์มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับกรณีที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่ค่าแถบช่องว่างพลังงานมีการขยับมาในช่วงที่มีค่าพลังงานต่ำลงคือ 3.1-3.3 eV สำหรับกรณีการเผาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 800 องศาเซลเซียส คือเป็นเฟสรูไทล์ เมื่อคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงานพบว่ามีค่าประมาณ 3.09 eV ดังแสดงในภาพที่ 4.4d สามารถสรุปค่าแถบช่องว่างพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปตามการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอานาเทสไปเป็นรูไทล์ได้ดังภาพที่ 4.5

#### 4.1.4 ผลตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี

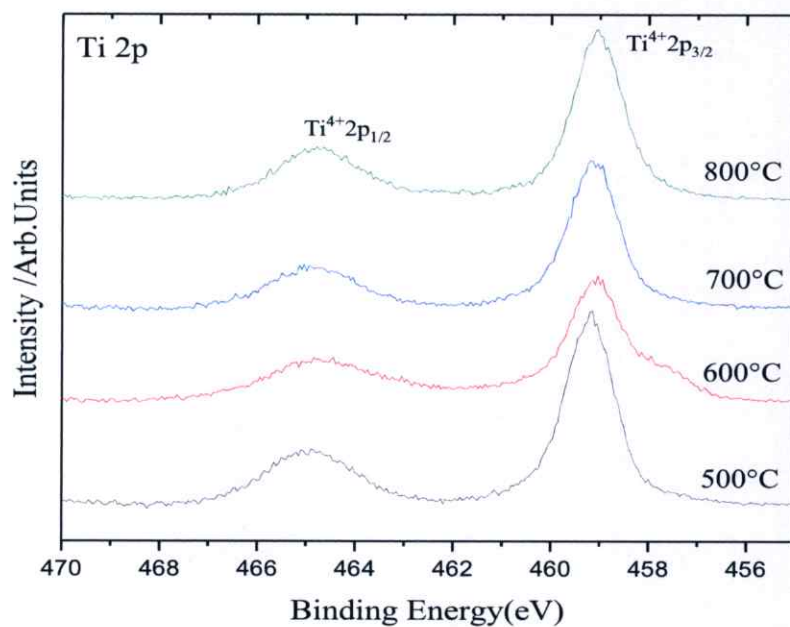
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆจาก 500 ถึง 800 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสไปเป็นรูไทล์ ภาพที่ 4.6 เป็นสเปกตรัมแบบสแกนโดยรวมของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อทำการวิเคราะห์หอยอดพีคของ O 1s และ Ti 2p จะได้ดังภาพที่ 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ



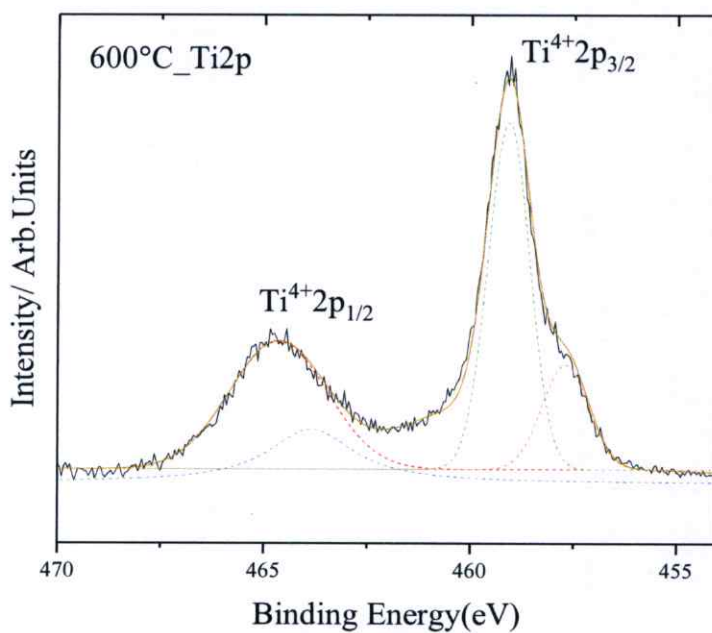
ภาพที่ 4.6 สเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปีของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 4.7 สเปกตรัมของ O 1s จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปีของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 4.8 สเปกตรัมของ Ti 2p จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีของวัสดุอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

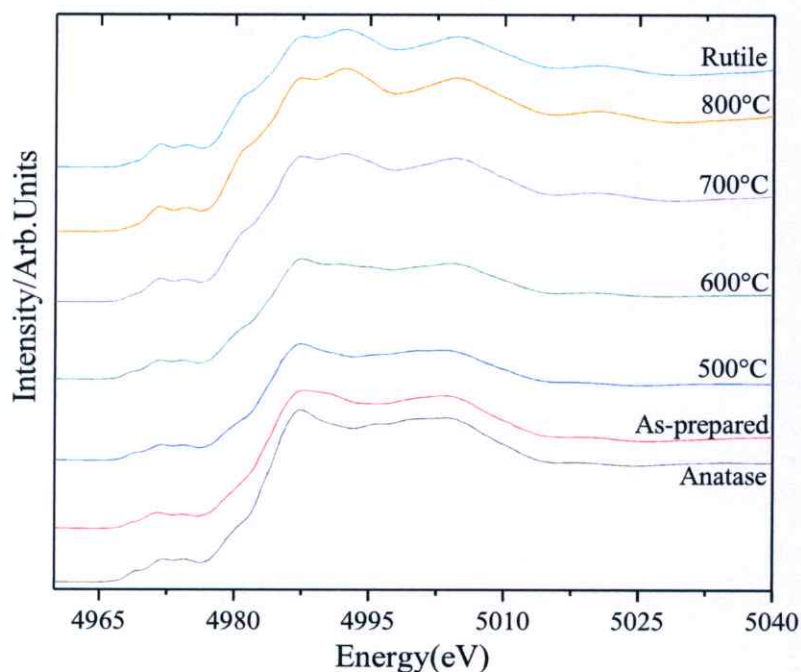


ภาพที่ 4.9 สเปกตรัมของ Ti 2p จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีของวัสดุอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4.7 เป็นสเปกตรัมของ O 1s จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีของวัสดุอนุภาคไทเทเนียม จากกราฟจะพบว่ามียอดพีคเกิดขึ้นในช่วงพลังงานประมาณ 531 eV ซึ่งตรงกับช่วงพีคที่แสดงถึงพันธะระหว่าง O-Ti ในขณะที่กราฟที่ 4.8 เป็นสเปกตรัมของ Ti 2p จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีของวัสดุอนุภาคไทเทเนียมที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ จะเห็นว่ามียอดพีคของ  $Ti^{4+}$  2p แยกเป็นสองส่วน ซึ่งส่วนแรกตรงกับพลังงานประมาณ 458 eV และส่วนที่สองตรงกับพลังงานประมาณ 464 eV โดยที่ส่วนแรกสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ  $Ti^{4+}$  2p<sub>3/2</sub> และส่วนที่สองตรงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ  $Ti^{4+}$  2p<sub>1/2</sub> เป็นช่วงพีคที่แสดงถึงพันธะระหว่าง Ti-O นั้นเอง จากกราฟในภาพที่ 4.9 กรณีที่เผาที่อุณหภูมิ 600 เซลเซียส พบว่ามีไหลพีคปรากฏในช่วงพลังงานประมาณ 457.3 eV และ 463.1 ซึ่งสอดคล้องกับ  $Ti^{3+}$  2p<sub>3/2</sub> และ  $Ti^{3+}$  2p<sub>1/2</sub> ตามลำดับ โดยน่าจะเป็นการหลุดหายไปของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ขณะที่เริ่มมีการปรับเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ทำการเตรียมนั้นค่อนข้างบริสุทธิ์

#### 4.1.5 ผลตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยเทียบกับวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐานเฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์ แสดงดังภาพที่ 4.9



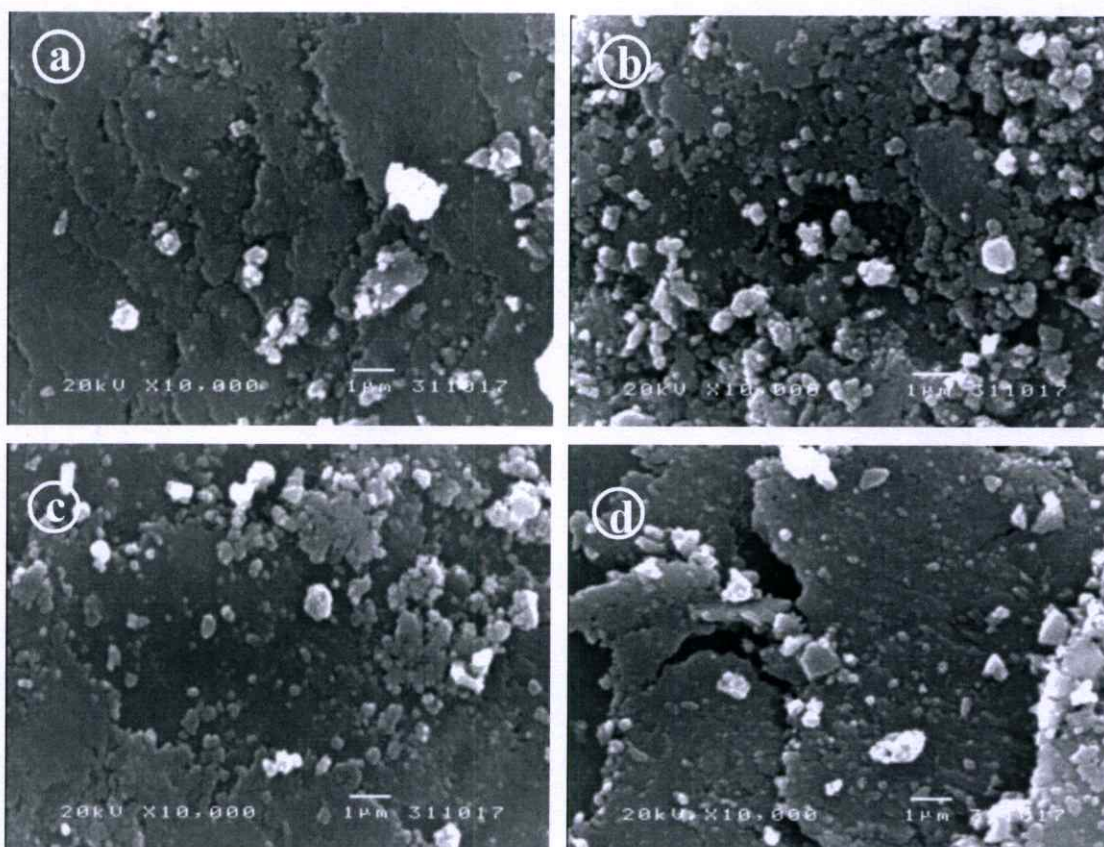
ภาพที่ 4.10 สเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

จากกราฟที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าวัสดุอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นอยู่ในเฟสอานาเทสอย่างชัดเจนเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นวัสดุไทเทเนียมดังกล่าวเริ่มเปลี่ยนเป็นรูโหลอย่างสมบูรณ์โดยมีการเลื่อนของยอดพีคและการเกิดยอดพีคใหม่ที่ซึ่งสอดคล้องกับยอดพีคของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูโหล ในช่วงพลังงานประมาณ 4985 ถึง 4500 eV และพบว่ามีแกงของยอดพีคในช่วงพลังงานประมาณ 4965 ถึง 4980 eV ที่เกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงาน 3d ของ  $Ti^{4+}$  ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์นั่นเอง

## 4.2 วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบตรึงบนเม็ดแก้วและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยา

### 4.2.1 ผลการตรวจวิเคราะห์ลักษณะเชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

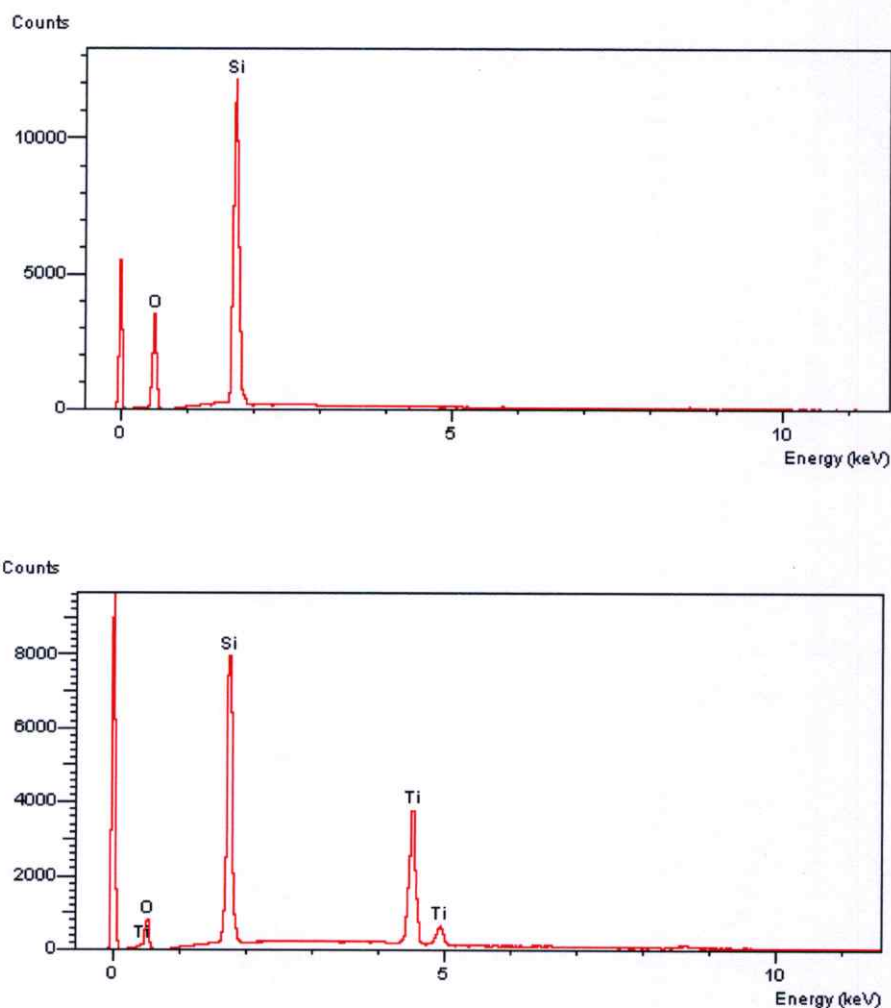
จากผลการวิเคราะห์ลักษณะเชิงพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมเคลือบตรึงบนเม็ดแก้วแสดงดังภาพที่ 4.10 โดยเม็ดแก้วที่ใช้เป็นแก้วชนิดโบโรซิลิเกต ซึ่งมีจุดหลอมเหลวประมาณ 825 องศาเซลเซียส ใช้สำหรับเป็นฐานรองรับในการเคลือบตรึงด้วยไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ผสมกับวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสม จากภาพที่ 4.10a เป็นพื้นผิวของเม็ดแก้วที่เคลือบตรึงด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลาย TTIP โดยไม่มีการผสมกับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยโซโนเคมีคอลแล้วเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะการเกิดเป็นผืนฟิล์มมีบางส่วนเป็นรอยแตกบางส่วนเป็นรอยต่างระดับ แต่โดยรวมฟิล์มค่อนข้างมีความต่อเนื่องสม่ำเสมอ และเมื่อนำอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ผสม จะได้ดังแสดงในภาพที่ 4.10b เป็นการผสมกับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะเห็นการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ และมีการกระจายตัวบนพื้นผิวชั้นฟิล์ม สำหรับกรณีเม็ดแก้วที่ทำการเคลือบโดยมีการผสมกับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 4.10c จะเห็นการกระจายตัวของอนุภาค และอนุภาคบางส่วนถูกตรึงยึดติดกันเป็นผืน ภาพที่ 4.10d เป็นภาพพื้นผิวของลูกแก้วที่เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิที่ 800 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวเป็นผืนมีรอยแตก มีอนุภาคบางส่วนกระจายตัว และถูกตรึงเข้าด้วยกันเป็นผืน จากกรณีที่มีการผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์นำไปเคลือบตรึงบนเม็ดแก้ว จะมีลักษณะที่ค่อนข้างคล้ายกัน คือเห็นถึงการกระจายตัวของอนุภาคในชั้นฟิล์มและบนพื้นผิวชัดเจนกว่ากรณีที่ไม่ได้มีการผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแสดงถึงความเรียบ และความสม่ำเสมอของชั้นฟิล์มที่มากกว่า



ภาพที่ 4.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวเม็ดแก้วที่เคลือบด้วย (a) TTIP (b) TTIP ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เผาที่  $500^\circ\text{C}$  (c) TTIP ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เผาที่  $700^\circ\text{C}$  และ (d) TTIP ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เผาที่  $800^\circ\text{C}$

#### 4.2.2 ผลการตรวจวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน

เพื่อยืนยันถึงการมีอยู่ของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ จึงได้นำไปวิเคราะห์ทดสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน ในการวิเคราะห์หองค์ประกอบธาตุของชั้นฟิล์มที่เคลือบตรงบนเม็ดแก้ว ภาพที่ 4.11a คือสเปกตรัมจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงานของเม็ดแก้วเปล่าที่ไม่ได้ทำการเคลือบใดๆ แสดงให้เห็นถึง



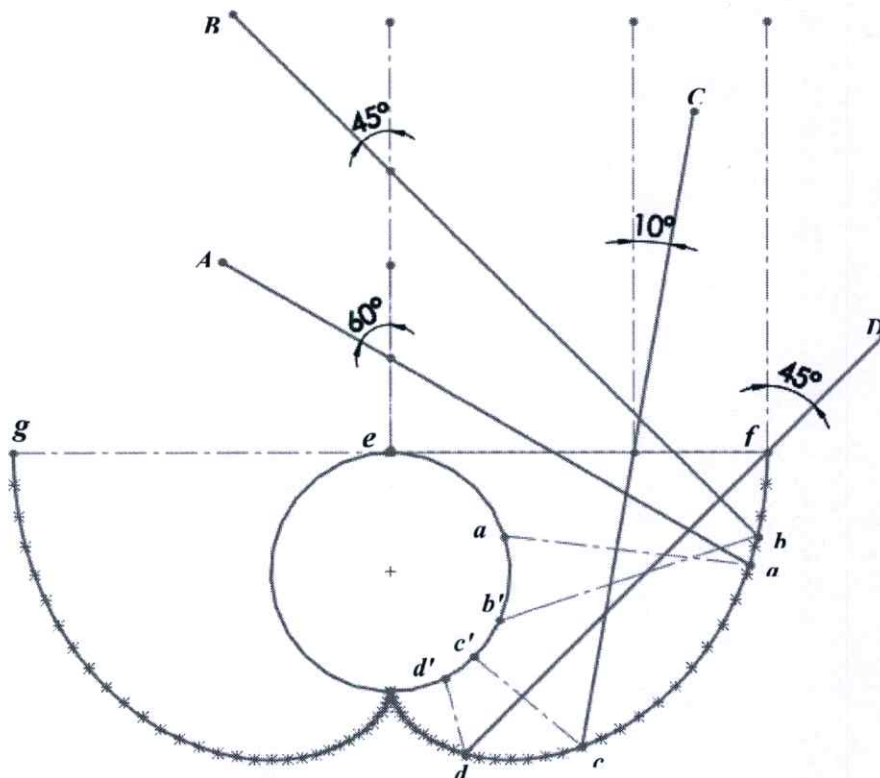
ภาพที่ 4.12 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงานของเม็ดแก้ว (a) ไม่ได้เคลือบ และ (b) เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์

องค์ประกอบหลักคือ ซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) ซึ่งน่าจะเป็นองค์ประกอบธาตุเนื่องจากเม็ดแก้วนั่นเอง ภาพที่ 4.11b คือสเปกตรัมจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงานของเม็ดแก้วที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ จะเห็นได้ชัดถึงองค์ประกอบหลักในกรณีนี้ ได้แก่ ซิลิกอน (Si) ไททาเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบตรงอยู่บนเม็ดแก้วนั่นเอง

#### 4.2.3 การจำลองการสะท้อนแสงบนฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซี

เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง ส่วนสำคัญคือการออกแบบฉากรองรับแสงเพื่อให้เกิดการรับแสง และสะท้อนไปยังส่วนของตัวรับให้มากที่สุด ผลการจำลองการสะท้อนของลำแสงตกกระทบบน

ฉากรวมแสงแบบซีพีซี แสดงดังภาพที่ 4.12 โดยฉากรวมแสงแบบซีพีซีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบให้มีอัตราส่วนการรวมความเข้มเท่ากับ 1 ซึ่งมีช่องรับแสงขนาด  $\overline{gf}$  ที่ทำให้มีมุมรับได้ของแสง (Acceptance angle) มากที่สุดที่ 90 องศา ที่จะสามารถสะท้อนแสงที่ตกกระทบในช่วงมุมดังกล่าวทั้งหมดไปที่ตัวรับพลังงานหรือตัวรับแสง จากภาพแสดงให้เห็นว่าลำแสงที่เคลื่อนที่ผ่านช่องรับแสงเข้ามาตกกระทบบนฉากสะท้อนแบบซีพีซีจะสะท้อนแสงไปที่วงกลมตรงกลาง ซึ่งเป็นตัวรับพลังงานหรือตัวรับแสง เช่น ลำแสงตกกระทบ A B C และ D จะเคลื่อนที่มาตกกระทบบนฉากโค้งซีพีซีที่ตำแหน่ง  $a b c$  และ  $d$  ตามลำดับแล้วสะท้อนไปยังตำแหน่ง  $a' b' c'$  และ  $d'$  ซึ่งคือตำแหน่งบนตัวรับพลังงานหรือตัวรับแสง สำหรับในเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยา องค์ประกอบส่วนนี้คือท่อกระบอกกลวงใสสำหรับรับแสงเพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ภายในท่อนั้นเอง



ภาพที่ 4.13 ภาพตัดขวางการจำลองการสะท้อนของลำแสงตกกระทบบนฉากรวมแสงแบบซีพีซี

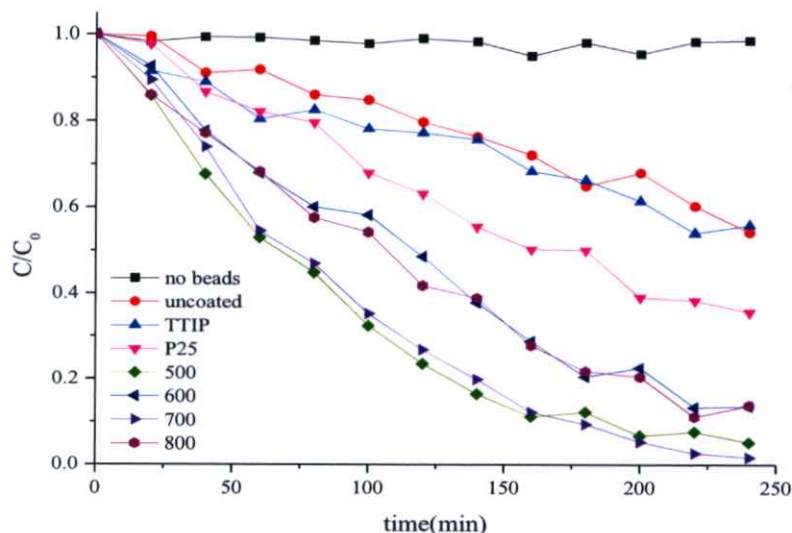
### 4.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสง

#### 4.3.1 ผลการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสง

ผลการทดสอบกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของโททานิยมไดออกไซด์ที่เคลือบตรึงบนเม็ดแก้วเพื่อทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมโรตามีน บี ภายใต้การกระตุ้นด้วย

แสงอาทิตย์ แสดงดังกราฟในภาพที่ 4.13 โดยทำการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์สี ย้อมโรดามีน บี ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนเม็ดแก้วด้วยวิธีการจุ่มเคลือบจากสารละลาย TTIP เทียบกับกรณีที่มีการผสมกับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ และอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้ในเชิงการค้า (P25-TiO<sub>2</sub>) โดยการนำเม็ดแก้วที่เคลือบด้วยเงื่อนไขต่างๆ ดังกล่าวไปใส่ไว้ในปิกเจอร์ที่บรรจุสารละลายสีย้อมแล้วนำไปวางที่บริเวณลานกว้างเพื่อรับรังสี แสงอาทิตย์สำหรับใช้ในปฏิกิริยา จากผลดังกล่าวจะเห็นว่ากรณีที่ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ผสมกับ อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เคลือบตรึงบนเม็ดแก้วให้ ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมโรดามีน บี ได้ดีที่สุด เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นการเกิดเฟสผสมระหว่างอนาเทสและรู ไทล์ การมีเฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการ กระตุ้นด้วยแสงได้ โดยทั่วไปอิเล็กตรอนเมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานที่มากพอที่จะสามารถทำให้เกิด การเปลี่ยนชั้นพลังงานจากแถบพลังงานวาเลนซ์ไปยังแถบพลังงานการนำ อิเล็กตรอนจะสามารถอยู่ ได้ในแถบพลังงานนี้ด้วยช่วงเวลาสั้นๆ ก่อนที่จะเกิดกระบวนการรวมตัวกันใหม่ (recombination process) ฉะนั้นการมีเฟสอนาเทสและรูไทล์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบพลังงานการนำ สามารถที่จะถ่ายเทไปยังแถบพลังงานการนำของอีกเฟสหนึ่งจึงสามารถยืดเวลาของอิเล็กตรอนในการ อยู่ในแถบพลังงานดังกล่าวได้ ส่งผลให้มีโอกาสที่จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างนอกพื้นผิวมากขึ้น จึง สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงได้ เมื่อพิจารณากรณีที่มีการผสม อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์แบบเฟสเดียว ได้แก่ กรณีเม็ดแก้วที่เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมได ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นเฟสอนาเทสและรูไทล์ ตามลำดับแล้ว เม็ดแก้วที่เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศา เซลเซียสซึ่งเป็นเฟสอนาเทสให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยการกระตุ้นด้วยแสงดีกว่าเม็ดแก้วที่ เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นเฟสรูไทล์ โดยปกติ เฟสอนาเทสจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างกว่ารูไทล์ (3.2eV) ทำให้เฟสอนาเทสจะสามารถ ตอบสนองภายใต้การกระตุ้นด้วยพลังงานในย่านวิซิเบิลน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกรณีเฟสรูไทล์ที่มีแถบ ช่องว่างพลังงานที่แคบกว่า (3.0eV) ถึงแม้ว่าเฟสรูไทล์จะมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบและอาจ ตอบสนองพลังงานในย่านวิซิเบิลดีกว่าเฟสอนาเทส แต่มีอัตราการเกิดการรวมตัวกันใหม่ของ อิเล็กตรอนและโฮลที่เร็ว [4] กรณีเม็ดแก้วที่เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศา จะเห็นว่าสามารถให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายด้วยการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้ แสงอาทิตย์ได้ เนื่องจากแสงอาทิตย์มีส่วนของรังสียูวีประกอบอยู่ด้วย [8] จากผลในกราฟแสดงถึง ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมมากกว่า 90% สำหรับกรณีเคลือบผสมอนุภาคไททาเนียม ไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นเฟสผสม ในขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผา ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายด้วยการกระตุ้นด้วยแสงต่ำกว่าเมื่อเทียบ

กับกรณีที่มีเฝ้าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากการผสมกันระหว่างเฟสอนาเทสและรูไทล์ ควรจะอยู่ในสัดส่วนที่เหมาะสมจึงจะสามารถเสริมประสิทธิภาพดังกล่าวได้ [4]



ภาพที่ 4.14 ผลการทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์สีส้มด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆเคลือบตรึงบนเม็ดแก้ว

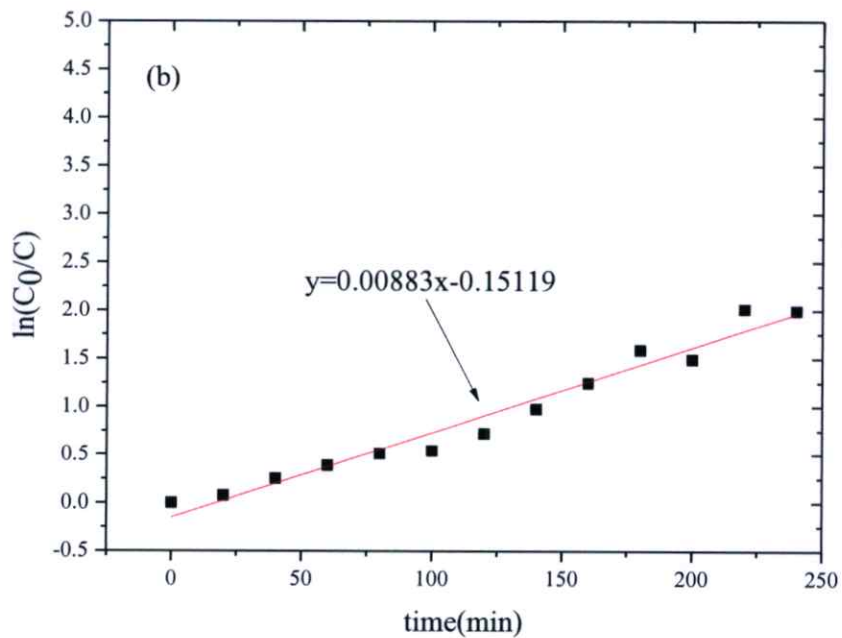
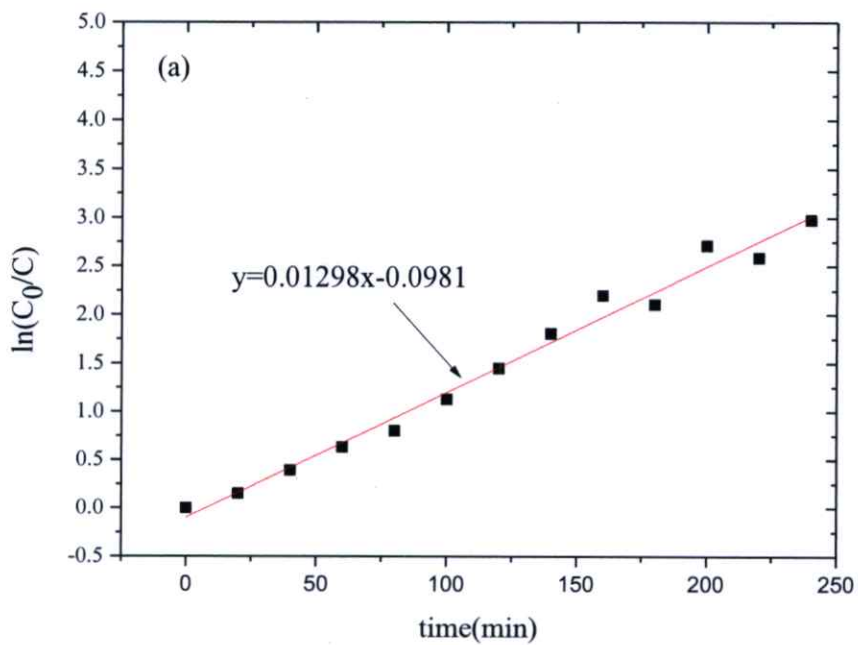
เมื่อพิจารณาจากกราฟในภาพที่ 4.13 สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงได้จากค่าความชันจากเส้นตรงในกราฟที่ 4.14 ซึ่งเป็นกราฟที่เกิดจากการคำนวณตามสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง (first-order rate of reaction) ดังสมการที่ 4.4 [46]

$$\text{rate of reaction} = \frac{d[C]}{dt} = -k$$

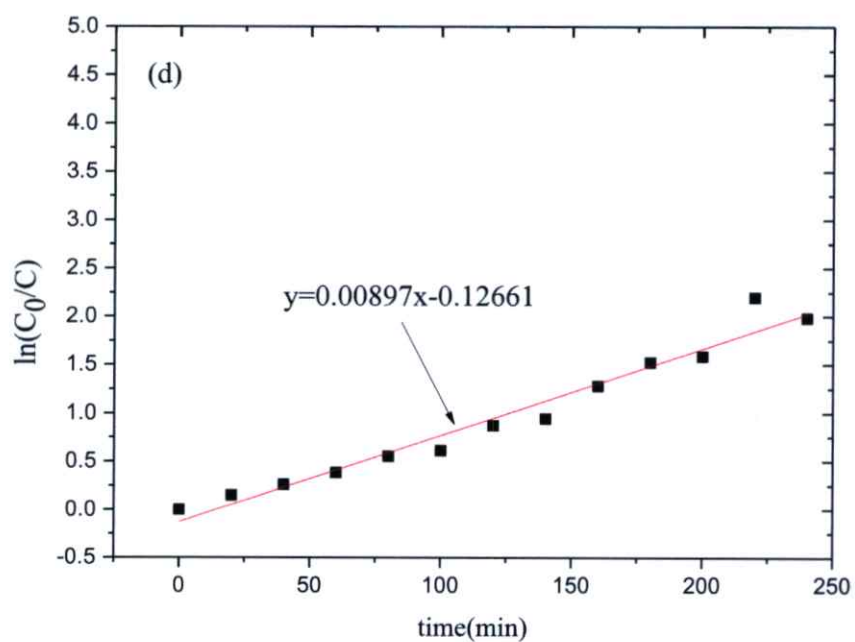
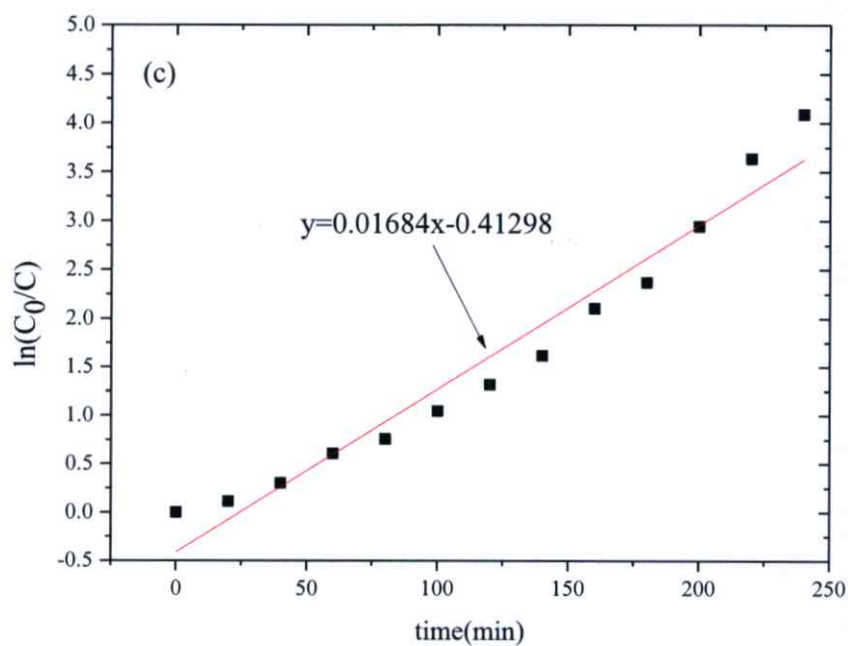
$$\int_{C_0}^{C_t} d[C] = \int_{t_0}^t -k dt$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (4.4)$$

โดยที่  $C_t$  คือความเข้มข้นของสาร ณ เวลา  $t$  ใดๆ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นของสารเริ่มต้น และ  $k$  คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่า  $k$  ที่ได้สรุปได้ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่ากรณีเม็ดแก้วที่เคลือบผสมอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ผสมที่เฝ้าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส นำมาทดสอบกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์โรดามีน บี ภายใต้อิทธิพลของแสงอาทิตย์แล้ว สามารถให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงได้ดีที่สุด



ภาพที่ 4.15 กราฟอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงลำดับที่หนึ่งของไททาเนียมไดออกไซด์ ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆเคลือบตรงบนเม็ดแก้ว (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C และ (d) 800°C



ภาพที่ 4.15 (ต่อ) กราฟอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงลำดับที่หนึ่งของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆเคลือบตรงบนเม็ดแก้ว (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C และ (d) 800°C

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่าคงที่  $k$  ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของเม็ดแก้วเคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่เงื่อนไขอุณหภูมิต่างๆ ในการย่อยสลายสารสี้อมโรดามีน บี

Sample	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
TTIP/TiO <sub>2</sub> -500°C	$12.98 \times 10^{-3}$
TTIP/TiO <sub>2</sub> -600°C	$8.83 \times 10^{-3}$
TTIP/TiO <sub>2</sub> -700°C	$16.84 \times 10^{-3}$
TTIP/TiO <sub>2</sub> -800°C	$8.97 \times 10^{-3}$

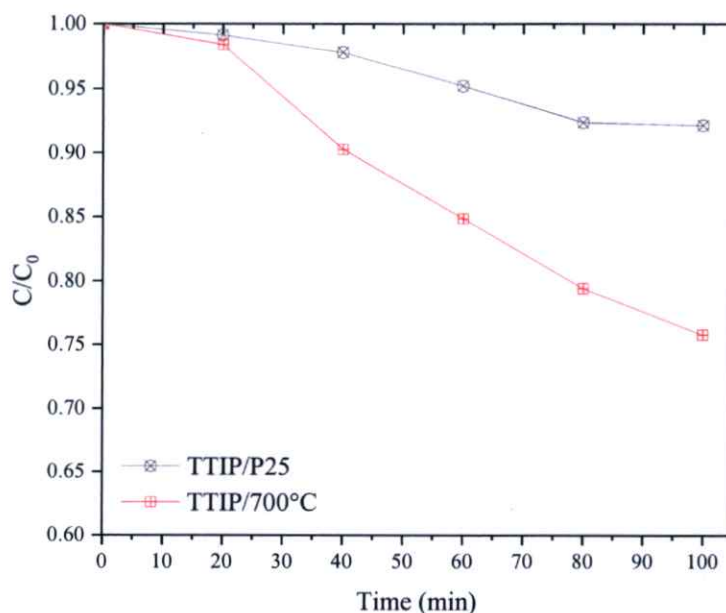
เพื่อพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงได้จากค่าความชันจากเส้นตรงในกราฟที่ 4.14 ซึ่งเป็นกราฟที่เกิดจากการคำนวณตามสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง (first-order rate of reaction) ดังสมการที่ 4.4 [46]

$$\text{rate of reaction} = \frac{d[C]}{dt} = -k$$

$$\int_{C_0}^{C_t} d[C] = \int_{t_0}^t -k dt$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (4.4)$$

โดยที่  $C_t$  คือความเข้มข้นของสาร ณ เวลา  $t$  ใดๆ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นของสารเริ่มต้น และ  $k$  คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่า  $k$  ที่ได้สรุปได้ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่ากรณีเม็ดแก้วที่เคลือบผสมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ผสมที่เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส นำมาทดสอบกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์โรดามีน บี ภายใต้อาติภัยแล้ว สามารถให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงได้ดีที่สุด



**ภาพที่ 4.16** ผลการทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้บนเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงแบบซีพีซีภายใต้แสงอาทิตย์

จากผลการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงจากกราฟที่ 4.13 เราได้นำตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 700 มาใช้ทดสอบกับเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาทางแสงในการทดสอบการใช้งานในการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมภายใต้แสงอาทิตย์ดังแสดงใน ภาพที่ 4.15 เป็นผลการทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมเคลือบตรึงบนเม็ดแก้วที่ใช้ติดตั้งกับเครื่องปฏิกรณ์แบบซีพีซี โดยการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ ได้ทำการวัดที่ตำแหน่งละติจูดที่  $13^{\circ}43'52''$  เหนือ ซึ่งทำการทดสอบช่วงที่ท้องฟ้าโปร่งใสรองรับแสงอาทิตย์ในช่วงเวลาประมาณ 13.00-15.00 น. และทำการหันระนาบฉากรองรับแสงไปทางทิศตะวันตกเพื่อรองรับแสงในช่วงเวลาดังกล่าวให้ได้มากที่สุด พบว่าประสิทธิภาพย่อยสลายด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงสอดคล้องกับผลที่แสดงในภาพที่ 4.13 อย่างไรก็ตาม การทดสอบภายใต้สภาวะจริง จำเป็นต้องคำนึงถึงหลายตัวแปร เช่น สภาพอากาศ ความเข้มข้นของแสงอาทิตย์ ทิศทางการรองรับแสงที่ตกกระทบตลอดช่วงเวลาที่ทำการทดสอบ และอุณหภูมิของระบบในระหว่างที่เครื่องปฏิกรณ์ทำงาน เป็นต้น เนื่องจากฉากรับแสงแบบซีพีซีสามารถที่จะรองรับแสงและสะท้อนแสงตกกระทบจากทุกทิศทางไปสู่หลอดปฏิกรณ์ จึงทำให้ของเหลวที่ไหลผ่านระบบจะมีอุณหภูมิสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว และอาจส่งผลกระทบต่ออุปกรณ์ที่ติดตั้งร่วมภายในระบบ ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องตรวจสอบสถานะของระบบเพื่อให้เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่องอย่างเสถียรได้

## สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์วัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ สามารถสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซล-เจลที่มีการใช้คลื่นเสียงความถี่สูงร่วมในกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งสามารถที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ได้เป็นอย่างดี โดยในงานวิจัยนี้ได้นำวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบตรงบนเม็ดแก้วเพื่อนำไปใช้กับเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมโรดามีน บี ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้แสงอาทิตย์ เพื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาที่ได้ทำการออกแบบและสร้างขึ้น โดยมีการใช้วัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช่เฟสผสม

จากผลการตรวจวิเคราะห์เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แล้วพบว่าวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซโนเคมีคอล แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 500 ถึง 800 องศาเซลเซียสนั้น มีการปรากฏของสัญญาณยอดพีคของเฟสอนาเทสและรูไทล์อย่างชัดเจนโดยไม่มีสัญญาณเนื่องมาจากสารหรือสิ่งเจือปนอื่นๆ ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้ แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่ได้จากการเตรียมที่อุณหภูมิห้องนั้น อยู่ในเฟสของอนาเทสและมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์ที่อุณหภูมิของการเผาตั้งแต่ 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป ในขณะที่ช่วงระหว่างอุณหภูมิของการเผาที่ 600 ถึง 700 องศาเซลเซียสนั้น มีการปรากฏของสัญญาณยอดพีคที่สอดคล้องกับสัญญาณทั้งของเฟสอนาเทสและรูไทล์ในสัดส่วนที่เปลี่ยนไปตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของการเผา โดยที่เฟสอนาเทสจะลดลงและเฟสรูไทล์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นหลังจากการเผาที่อุณหภูมิเหนือ 500 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพื่อศึกษาถึงลักษณะเชิงโครงสร้างของวัสดุอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์พบว่า การเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียสมีโครงสร้างที่มีระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าประมาณ 3.4 และ 3.2 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบของวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสและรูไทล์ตามลำดับ ในขณะที่ช่วง 600 ถึง 700 องศาเซลเซียสแสดงถึงระยะห่างระหว่างระนาบทั้งของอนาเทสรูไทล์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการสะท้อนแบบกระจายแสงแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนไปของค่าแถบพลังงานช่องว่างของวัสดุอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิของการเผาเพิ่มขึ้น โดยพบว่าวัสดุไททาเนียมที่มีเฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์นั้นมีค่าแถบพลังงานช่องว่างประมาณ 3.13 eV สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปีและเทคนิคการดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์นั้น แสดงให้เห็นว่าวัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้เตรียมจากกระบวนการโซโนเคมีคอลค่อนข้างมีความบริสุทธิ์และมีการผสมกันระหว่างเฟสอนาเทสและรูไทล์ในช่วงอุณหภูมิของการเผาที่ 600 ถึง 700 องศาเซลเซียส

หลังจากนั้นวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสผสมได้ถูกนำมาเคลือบบนเม็ดแก้วโบโรซิลิเกตซึ่งใช้สำหรับเป็นฐานรองรับด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบแล้วนำไปใช้กับเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบซีพีซี เมื่อทำการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมภายใต้แสงอาทิตย์แล้ว แสดงให้เห็นว่าวัสดุอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นเฟสผสมมีประสิทธิภาพในการเกิดการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงที่ดี เนื่องจากการผสมกันของเฟสอนาเทสและรูโพลสามารถช่วยในการเพิ่มอัตราการขนถ่ายประจุที่ถูกกระตุ้นผ่านระดับพลังงานของเฟสรอบข้างทำให้เพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลอินทรีย์ที่บริเวณพื้นผิวได้มากขึ้นและช่วยลดอัตราการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลด้วย และสำหรับการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบฉากสะท้อนแสงแบบซีพีซี แสดงให้เห็นว่าสามารถกักเก็บแสงที่มากตกกระทบบนฉากแล้วทำการสะท้อนไปยังตัวหลอดที่บรรจุลูกแก้วที่เคลือบด้วยวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ได้มากขึ้น ด้วยเหตุนี้ทำให้การเกิดปฏิกิริยาหรือการให้อนุมูลอิสระทำได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ซ้ำได้ที่ยังสามารถคงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ไว้ได้อย่างน่าพึงพอใจ

#### ข้อเสนอแนะ

เพื่อประสิทธิภาพที่มากขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงของเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบซีพีซีขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น การเลือกใช้วัสดุในการทำเป็นฉากสะท้อนที่จะสามารถสะท้อนแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ หรือวัสดุของหลอดปฏิกรณ์ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อแสงที่ใช้สำหรับกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่บรรจุอยู่ภายในหลอด นอกจากนี้ การใช้งานภายใต้แสงอาทิตย์ในเวลานานจะทำให้ของไหลที่เคลื่อนที่ผ่านหลอดปฏิกรณ์ที่มีฉากสะท้อนแสงนั้นมีอุณหภูมิสูง ส่งผลให้อุณหภูมิต่างๆในระบบเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิสูงตามด้วย ซึ่งอาจจะส่งผลทางลบต่ออุปกรณ์ร่วมเหล่านั้น เช่น ปั๊มน้ำ เป็นต้น โดยสามารถแก้ไขด้วยการติดตั้งระบบควบคุมอุณหภูมิ ซึ่งอาจจะเป็นการออกแบบท่อการไหลที่จะสามารถระบายความร้อนได้

ฉะนั้นเพื่อให้ระบบสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพและต่อเนื่องสำหรับการใช้งานในสภาวะจริงภายใต้แสงอาทิตย์ จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆดังที่กล่าวไว้ข้างต้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] M. Tanveer, G. Tezcanli. 2013. "Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors : Review of design and operation parameters". *Renewable and Sustainable Energy Review* 24 : 534-543.
- [2] A. Latifoglu, A.M. Gurol, 2003. *Water Res* 37 : 1879
- [3] M. S. Lucas, R. Mosteo, M. I. Maldonado, S. Malato, J. A. Peres. 2019. "Solar Photochemical Treatment of Winery Wastewater in a CPC Reactor". *J. Agric. Food Chem* 57(23) : 11243-11248.
- [4] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa. 2015. "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutant in wastewater using different modified titanium dioxides : A comparative review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26 : 1-36.
- [5] C. McCullagh, P.K.J. Robertson, M. Adams, P.M. Pollard, A. Muhammed. 2010. *J. Photochem. Photobiol. A* 221 : 42
- [6] F. Oshani, R. Marandi, S. Rasouli, M.K. Farhoud. 2014. "Photocatalytic investigations of TiO<sub>2</sub>-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. *Applied Surface Science* 311 : 308-313.
- [7] PSA, Spain. Solar photochemistry technology. [Online]. Available : <http://www.psa.es/en/areas/tsa/documentos.php>.
- [8] B. Othani. 2010. "Photochemistry reviews". *J. Photochem. Photobiol. C* 11 : 157-178
- [9] T.K. Mallick. Photovoltaic concentrators and building integrated photovoltaics. [Online] Available : <http://edge.rit.edu/edge/P11411/public>.
- [10] S. Malato, I. Oller. 2015. Wastewater treatment by solar driven AOPs : design and applications. [Online]. Available : <http://www.aops-school.com/summer-school>.
- [11] J. Nilsson. 2005. Optics of concentrating systems, *Optical Design and Characterization of Solar Concentrators for Photovoltaics* (pp.21-24). Lund : KFS AB
- [12] A.S. Gudekar, A.S. Jadhav, S.V. Panse, J.B. Joshi, A.B. Pandit. 2013. "Cost effective design of compound parabolic collector for steam generation". *Solar Energy* 90 : 43-50.
- [13] M. Gajic, N. Karwa, A. Mojiri, G. Rosengarten. 2015. "Modeling reflection loss from an evacuated tube inside a compound parabolic concentrator with a cylindrical receiver". *J. Optic express A* : 493-501.

- [14] M.M. Hadjiat, S.M.A. Bekkouche, A. Zerga, B. Benyoucef, M.R. Yaiche. 2013. "A New Modelling Approach of an ICS Solar Water Heater with CPC Reflectors". *Inter J. Energy Engineering* 3(3) : 165-170.
- [15] M. Umair, A. Akisawa, Y. Ueda. 2014. "Optimum Settings for a Compound Parabolic Concentrator with Wings Providing Increased Duration of Effective Temperature for Solar-Driven Systems : A Case Study for Tokyo". *Energies* 7: 28-42.
- [16] M. Boehme, W. Ensinger, 2011. "Mixed Phase Anatase/rutile Titanium Dioxide Nanotubes for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene-blue". *Nano-Micro Lett* 3(4) : 236-241.
- [17] F. Oshani, R. Marandi, S. Rasouli, M.K. Farhoud. 2014. "Photocatalytic investigations of TiO<sub>2</sub>-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. *Applied Surface Science* 311 : 308-313.
- [18] S. Miszczak, B. Pietrzyk, 2015. "Anatase-rutile transformation of TiO<sub>2</sub> sol-gel coatings deposited on different". *Chemicals International* 41 : 7461-7465.
- [19] F. Zahedi, M. Behpour, S.M. Ghoreishi, H.Khalilian. 2015. "Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO<sub>2</sub> nanostructure thin films under visible and sun light irradiation using continuous flow photoreactor". *Solar Energy* 120 : 287-295.
- [20] S. Martinez, J.C. Morales-Mejia, P.P. Hernandez, L. Santiago, R. Almanza. 2014. "Solar photocatalytic oxidation of Triclosan with TiO<sub>2</sub> immobilized on volcanic porous stones on a CPC pilot scale reactor". *Energy Procedia* 57 : 3014-3020.
- [21] Shannon. 2012. TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. [Online]. Available : <https://pavemaintenance.wikispaces.com/page/code/TiO2+Photocatalys+-+Shannon>.
- [22] K. Prasad, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, S.T. Mhaske. 2010. "Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique". *Ultrasonics Sonochemistry* 17 : 409-415.
- [23] S.M. Attia, J. WANG, G. Wu, J. SHEN, J. MA, 2002. "Review on Sol-Gel Derived Coating Process, Techniques and Optical Applications". *J.Mater. Sci. Technol* 3(18) : 211-218.
- [24] T. Owen. 2000. Principles and applications of UV-visible spectroscopy, Fundamentals of UV-visible spectroscopy (pp.17-18). Germany : Agilent Technologies.
- [25] S.K. Kuriechen, S. Murugesan, S.P. Raj. 2013. "Mineralization of Azo Dye Using Combine Photo-Fenton and Photocatalytic Processes under Visible Light". *J.Catalysis*.
- [26] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ. 2557.การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction.

- วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ. 62(194) : 34-35.
- [27] K. Daikarn. 2015. X-Ray Diffraction XRD. [Online]. Available : <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu.html>.
- [28] R. Ellingson, M. Heben. 2011. X-Ray Diffraction and Crystal structure. [Online]. Available : [http://astro1.panet.utoledo.edu/relling2/20111115\\_lecture6.2\\_phys4580.6280.pef](http://astro1.panet.utoledo.edu/relling2/20111115_lecture6.2_phys4580.6280.pef).
- [29] B. Fultz, J. Howe. 2013. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [30] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, 2011. "Review of the anatase to rutile phase transformation". J Mater Sci 46 : 855-874.
- [31] JEOL ltd. 2015. SEM scanning electron microscope A to Z basic knowledge for using the SEM. [Online]. Available: <http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX>.
- [32] JEOL ltd. 2015. JEOL JSM-7001F Scanning Electron Microscope. [Online]. Available : <http://nanofabrication.unt.edu/jeol-jsm-7001f-scanning-electron-microscope>
- [33] R. Renugadevi, T. Venketachalam, R. Narayanasamy, S.D. Kirupha. 2016. "Preparation of Co doped TiO<sub>2</sub> nano thin films by Sol Gel technique and photocatalytic studies of prepared films in tannery effluent". Optik 127 : 10127-10134.
- [34] Microscopes.in.th. 2011. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscope(TEM). [Online]. Available : <http://www.microscopes.in.th/422/กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน-transmission-electron-tem.html>.
- [35] R. Libanori, T.R. Giralardi, E. Longo, E.R. Leite, C. Ribeiro. 2009. "Effect of TiO<sub>2</sub> surface modification in Rhodamine B Photodegradation". J.Sol-Gel Technol 49 : 95-100.
- [36] C.R. Tubio, F. Guitian, J.R. Salgueiro, A. Gil. 2015. "Anatase and rutile TiO<sub>2</sub> monodisperse microspheres by rapid thermal annealing : A method to avoid sintering at high temperatures". Mat 76et 141 : 203-206.
- [37] E.M. Saggiaro, A.S.Oliveira, T. Pavesi, M.J.Tototzintle, M.I. Maldonado, F.V. Correia, J.C. Moreira. 2015. "Solar CPC Pilot Plant Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye in Waters and Wastewaters Using Supported-TiO<sub>2</sub> : Influence of Photodegradation Parameters". Inter J. Photoenergy.
- [38] X. Gu, R.A. Taylor, G. Rosengarten. 2014. "Analysis of a New Compound Parabolic Concentrator-Based Solar Collector Designed for Methanol Reforming". J. Solarenergy Eng 136.

- [39] F. Achouri, M.B. Said, L. Bousselmi, A. Ghrabi. 2014. "Solar photocatalytic bacterial inactivation with titanium dioxide immobilized in a fixed-bed reactor". *J. Microbiol* 8.
- [40] Y.Qiu, Y.L. He, Z.D. Cheng, K. Wang. 2015. "Study on optical and thermal performance of a linear Fresnel solar reflector using molten salt as HTF with MCRT and FVM methods". *Applied Energy* 146 : 162-173.
- [41] A.Ibrahim. 2015. โททาเนียมไดออกไซด์คอมโพสิตอนาเทส/รูไทล์เตรียมโดยกระบวนการโซโนเคมีคอลและการเร่งปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง. Thailand.
- [42] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, 2013. "Effect of annealing temperature on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating method". *Optik* 124 : 6201-6204.
- [43] U. Diebold. 2003. "The surface science of titanium dioxide". *Surface Science Reports* 48 : 53-229.
- [44] A. Pal, T.K. Jana, K. Chatterjee. 2016. "Silica supported TiO<sub>2</sub> nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation". *Material Research Bulletin* 76 : 353-357.
- [45] Sutisna, M. Rokhmat, E. Wibowo, Khairurrijal, M. Abdullah. 2017. "Prototype of a flat-panel photoreactor using TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on transparent granules for the degradation of Methylene Blue under solar illumination". *Sustainable Environment Research* 27 : 172-180.
- [46] R. Nakano, R. Chand, E. Obuchi, K. Katoh, K. Nakano. 2011. "Performance of TiO<sub>2</sub> photocatalyst supported on silica beads for purification of wastewater after absorption of reflow exhaust gas". *Chemical Engineering Journal* 176-177 : 260-264.
- [47] A. Segal. 2010. Optics of solar concentrators. [Online]. Available : [http://sfera.sollab.eu/downloads/Schools/Optics\\_of\\_Solar\\_Concentrators\\_Segal.pdf](http://sfera.sollab.eu/downloads/Schools/Optics_of_Solar_Concentrators_Segal.pdf)
- [48] I. Yariv, A. Lipovsky, A; Gedanken, R. Lubert, D. Fixler. 2015. "Enhanced pharmacological activity of Vitamin B<sub>12</sub> and Penicilin as nanoparticles". *International Journal of Nanomedicine*. 10 : 3593-3601.

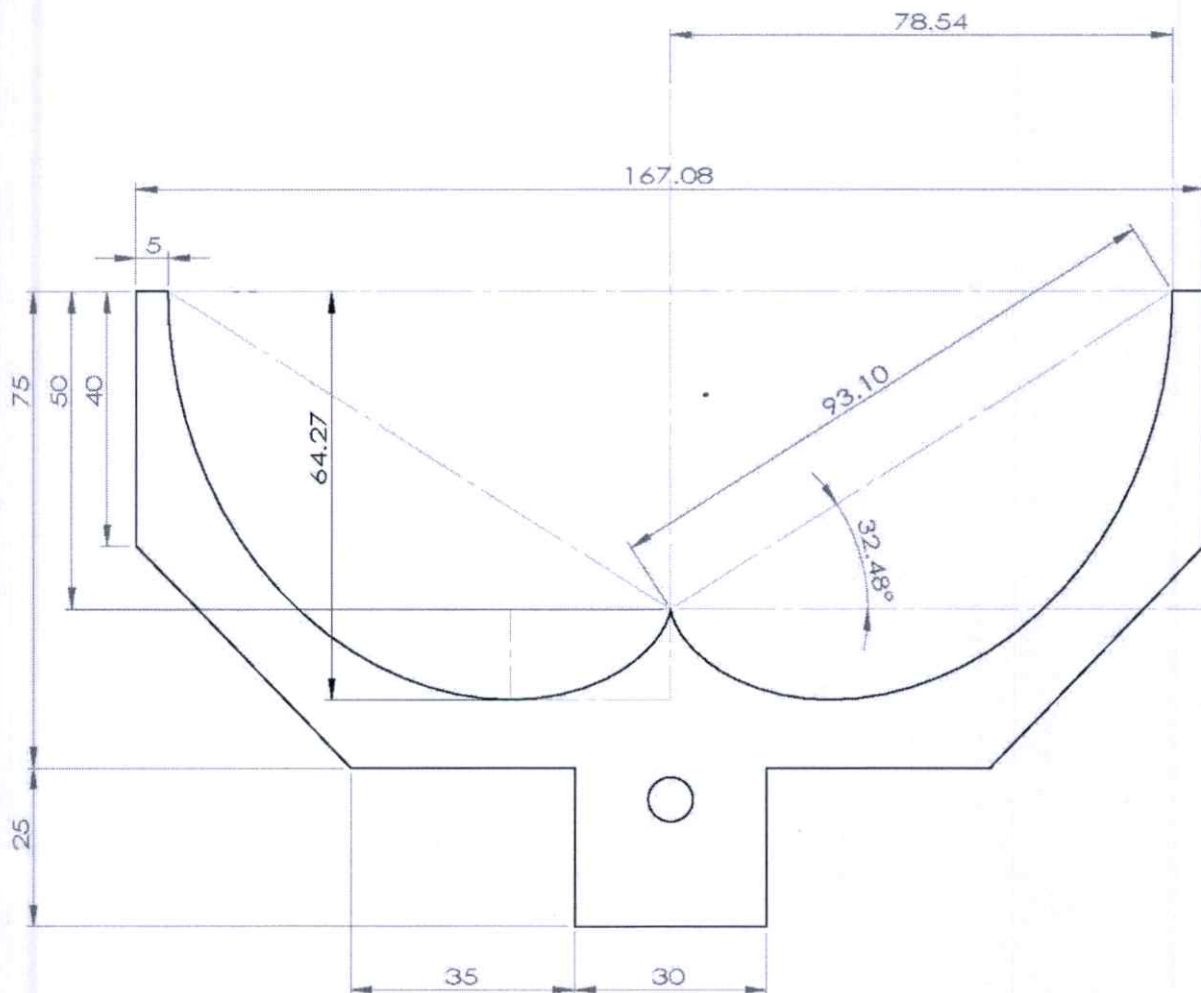
## ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ภาพเขียนแบบชิ้นส่วนเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

ภาคผนวก ข ผลงานวิจัยทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่

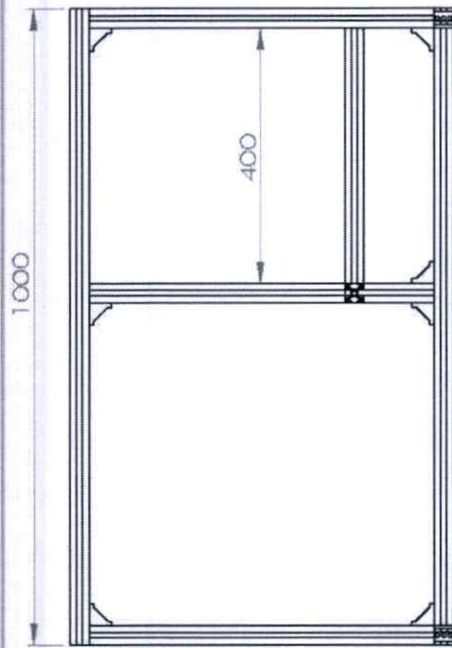
ภาคผนวก ก

ภาพเขียนแบบชิ้นส่วนเครื่องปฏิกรณ์ปฏิบัติการกระตุ้นด้วยแสง

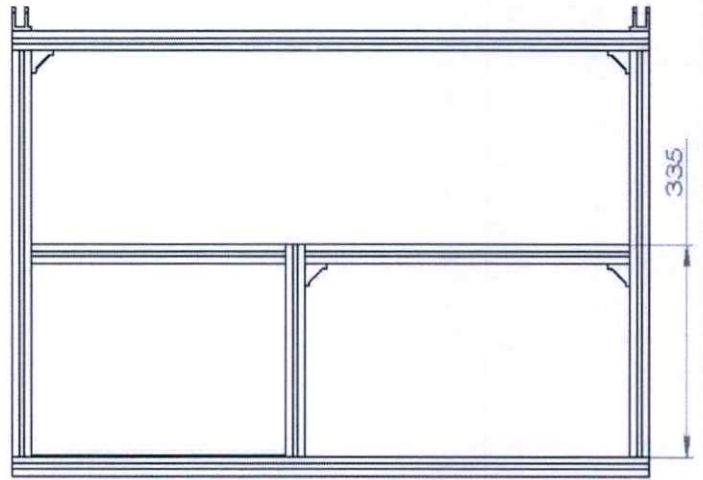


Actual scale 1:1

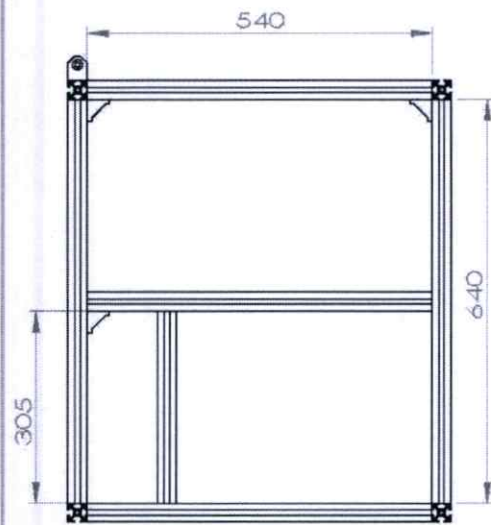
UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:				FINISH:		DEBUR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DRAWN:				SIGNATURE:		DATE:		TITLE:  CPC holder			
CHK'D:				MATERIAL:  acrylic		DWG NO:		A4			
APP'VD:				WEIGHT:		SCALE: 1:1		SHEET 1 OF 1			
MFG:											
Q.A:											



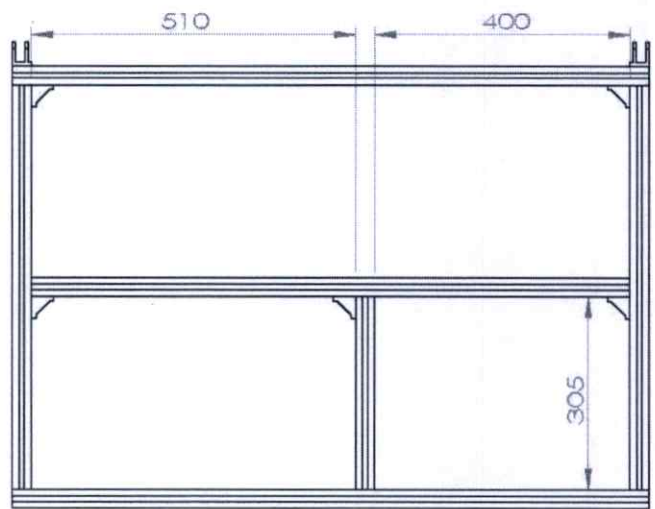
top view



back view



side view



front view

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:  
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS  
SURFACE FINISH:  
TOLERANCES:  
LINEAR:  
ANGULAR:

FINISH:

DEBUR AND  
BREAK SHARP  
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

NAME	SIGNATURE	DATE			
DRAWN					
CHE'D					
APP'D					
IN'G					
Q.A.					
			MATERIAL: <b>aluminium</b>		
			WEIGHT:		

TITLE:

aluminium profile structure

DWG NO.

A4

SCALE: 1:20

SHEET 1 OF 1

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่



STEMa2016

## Anatase/Rutile TiO<sub>2</sub> composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity

Ammar Ibrahim, Wanichaya Mekprasart, Wisanu Pecharapa\*

*Department of Nanomaterials Engineering, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1 Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

---

### Abstract

In this work, Anatase/Rutile mixed-phase titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) composite powders prepared by sonochemical process which titanium (IV) isopropoxide (TTIP) were used as titanium precursor. The as-prepared powders were calcined at different temperature in range of 400 to 1000 °C. TiO<sub>2</sub> phase ratio was evaluated by X-ray diffraction technique. Phase transformation of anatase to rutile phase in TiO<sub>2</sub> powder was initially obtained by calcined sample at 600 °C. The complete rutile phase was completely occurred at calcination temperature at 800 °C. Photocatalytic activity by TiO<sub>2</sub> photocatalysts was analyzed via the decolorization of Rhodamine B dye solution under LED white light irradiation. Anatase/Rutile composite with properly ratio in TiO<sub>2</sub> photocatalyst calcined at 700 °C performed the highest photocatalytic activity due to the enhancement of charge transfer at mixed phase interface and the decrease of electron-hole pair recombination.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

*Keywords:* Anatase/Rutile, photocatalytic activity, sonochemical, titanium dioxide, titanium(iv) isopropoxide;

---

### 1. Introduction

Nowadays, water pollutant is one of environmental impact due to highly contaminated of various toxic pollutants or suspended solids. These polluted contaminates are originated from several emission source, such as industrial applications (i.e. petroleum refining, textile processing), household and personal areas (i.e. pesticides, fertilizers and detergent). There are several methods for destruction of toxic pollutants. Advance Oxidation Processes (AOPs) are a potential method for pollutant degradation by the generation of highly reactive and oxidizing radicals. Advance oxidation processes are based on chemical treatment procedures such as fenton-based processes [1], UV-based-

---

\* Corresponding author. Tel.: +6-683-037-7676.

E-mail address: [nano\\_phy@hotmail.com](mailto:nano_phy@hotmail.com)

processes [2], ozone-based processes [3] and photocatalytic processes [4]. Among these processes, photocatalytic oxidation based on semiconductor material is greatly efficient and environmentally friendly processes for various wastewater treatments. Several semiconductor materials are utilized in photocatalytic oxidation such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  etc. Among of them, titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has the most effective for photocatalytic processes due to its high redicals production, suitable flat band potential, photo stability, chemical stability, low energy consumption [5-6].  $\text{TiO}_2$  crystalline are classified as three different structure; anatase, rutile, and brookite [7]. The photocatalytic performance of anatase phase is higher comparing to the rutile phases due to low energy band gap in rutile, cause to high electron-hole recombination. However, the excellent photocatalytic activity can be obtained by the optimized fraction between mixed phase of anatase and rutile [16]. There are various techniques to prepare  $\text{TiO}_2$  particle in nanoscale, for example, solvothermal [8], chemical vapour deposition [9], hydrothermal [10], chloride process [11], oxidation of  $\text{TiCl}_4$  [12], sol-gel process [13] and sonochemical process [14]. For sonochemical technique, fine powder and homogenous particles are obviously obtained by high ultrasound radiation in the solution. This bottom-up process is greatly attended for the synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanopowder with less powder agglomeration. [15].

The main objective of this study is focused on synthesis of mixed-phase  $\text{TiO}_2$  powders of anatase and rutile by sonochemical process. Structural properties of the powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) to evaluate the phase ratio of  $\text{TiO}_2$  powders. For photocatalytic activities, these photocatalysts were investigated in the decolorization of Rhodamine B dye solution observed by a UV-Vis spectrophotometer.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of mixed-phase $\text{TiO}_2$ powders

Titanium (IV) Isopropoxide (TTIP) used as titanium precursor was dissolved in 20 ml of ethanol and stirred for 2 h. Then the solution was filled with deionized water until total volume is about 100 ml and stirred for 2 h. High intensity ultrasound probe (750 W 20 kHz) was directly immersed in mixed solution at room temperature for 30 min. After sonochemical process, as-prepared precipitate was washed with deionized water and dried in oven for 30 min. Finally, white precipitates were calcined at different temperature in rang of 400 °C to 1000 °C for 5 h.

### 2.2. Photocatalytic preparation

The prepared  $\text{TiO}_2$  powders were used to decolorized the rhodamine B dye solution which as model pollutant under visible light. The samples 0.1g calcined at different temperature were mixed in 100 ml of rhodamine B solution. The suspension was stirred in dark conditions for 10 min to equilibrium system. After that the suspension were illuminated under visible irradiation for 150 min. 4 ml of the solution was kept every 30 min after visible illumination to determine the degradation performance of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst.

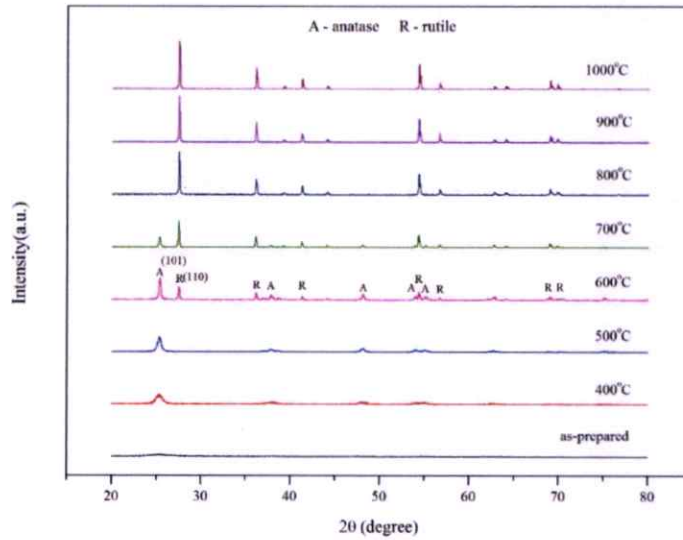
### 2.3. Characterization

As prepared mixed-phase powders were utilized as photocatalyst in the decolorization of Rhodamine B dye solution under visible irradiation. Phase ratio of mixed-phase  $\text{TiO}_2$  at different calcination temperature was investigated by X-ray diffraction. Meanwhile, photocatalytic activity of mixed phase powder was analyzed by UV-vis spectrophotometer for the detection of Rhodamine B dye concentration.

## 3. Result and Discussion

### 3.1. XRD analysis

Phase analysis of  $\text{TiO}_2$  powder calcined at different temperatures investigated by X-ray diffraction was illustrated in Fig. 1. XRD peak of as-prepared  $\text{TiO}_2$  powder at  $2\theta = 25.3^\circ$  corresponded to (101) plane of anatase phase.

Fig. 1. XRD pattern of TiO<sub>2</sub> powder calcined at different temperature.Table 1. Percentage of anatase and rutile phases and average crystallite size of TiO<sub>2</sub> powders

Temperature(°C)	% Anatase	% Rutile	Average crystallite size (nm)
As-prepared	-	-	-
400	94	6	12
500	97	3	23
600	56	44	47
700	24	76	68
800	2	98	80
900	0	100	96
1000	0	100	96

Meanwhile, XRD patterns of TiO<sub>2</sub> powders calcined at 400 °C to 500 °C were identically and strongly crystal at 101 plane compared with as-prepared sample. The additional peaks of anatase phase were detected at  $2\theta = 38.1^\circ, 48.1^\circ, 55.1^\circ$  and  $62.5^\circ$  corresponding to (004), (200), (211), and (204) plane. After increasing temperature to 600 °C, rutile phase was primarily observed at  $2\theta = 27.4^\circ, 36.2^\circ, 41.2^\circ, 54.3^\circ$  and  $56.6^\circ$  relating to (110) (101), (111), (211), and (220) plane [17-19]. However, the decrease of anatase peak intensity was distinctly appeared when the sample was calcined over 600 °C resulting in the enhancement of phase transition to rutile phase. Pure rutile phase in TiO<sub>2</sub> was obviously completed at calcination 800°C. These results indicated that phase transition from anatase to rutile in TiO<sub>2</sub> structure was initially occurred at calcined temperature at 600 °C. By an assistance of ultrasound frequency during precipitation process show rapid crystal growth due to cavitation effect during ultrasonic irradiation. And phase transition was presented at lower temperature compare to sol-gel method which are initially appeared at calcined temperature at 700 °C [21,25]. High intensity of rutile peaks in TiO<sub>2</sub> powder was influenced by the increase of calcination temperature. The average crystalline size in TiO<sub>2</sub> structure was determined by Scherrer's equation as followed;

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

where  $D$  is average crystalline size,  $k$  is constant ( $=0.94$ ),  $\lambda$  is the incident X-ray wavelength ( $\text{Cu K}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$ ),  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) and  $\theta$  is diffracted angle. The results of phase ratio of anatase to rutile and average crystalline size of  $\text{TiO}_2$  powders were represented in Table 1. The average crystallite size of  $\text{TiO}_2$  powders at different calcination temperature was in range of 11–95 nm. The increase of  $\text{TiO}_2$  crystalline size was influenced by high calcination temperature. The mechanism of strong and high crystallinity in  $\text{TiO}_2$  can be proposed. In sol-gel process, small crystallites were gradually agglomerated by hydroxyl group as binder of Ti-O-Ti chain for crystalline formation after hydrolysis-condensation process [20]. For increasing calcination temperature, the decomposition of binders was occurred relating to crystalline growth in large size [20]. Moreover, the percentages of anatase and rutile phased ratio in each samples were identified by

$$\% \text{Anatase} = \frac{100}{(1 + I_R / 0.79I_A)} \quad (2)$$

where  $I_R$  and  $I_A$  is the main peak intensity of anatase and rutile phase, respectively. Phase percentage of anatase and rutile were gradually changed by the influence of calcined temperature as represented in Fig. 2. Rutile phase percentage was improved by increasing calcined temperature resulting in the decrease of anatase phase percentage affirmed by XRD result [21].

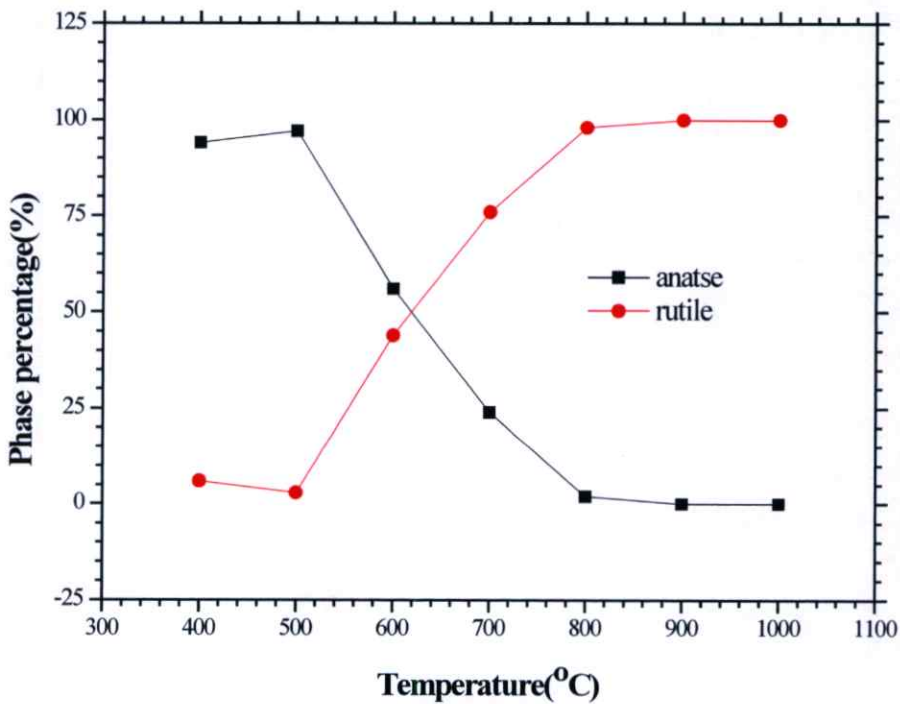


Fig. 2. Percentage of anatase and rutile phase in  $\text{TiO}_2$  powders calcined at different temperatures.

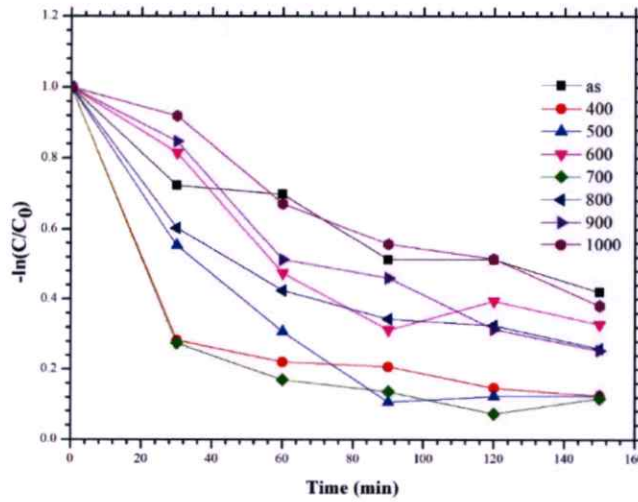


Fig. 3. RhB photodegradation curves byTiO<sub>2</sub> photocatalysts calcined at different temperatures.

### 3.2. Photocatalytic degradation of rhodamine B

The decolorized the rhodamine B under visible irradiation was observed by absorbance mode in UV-Vis spectrophotometer. The photocatalytic degradation percentage of rhodamine B dye solutions was calculated as followed;

$$\%Degradation = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \tag{3}$$

where C<sub>0</sub> and C is the initial concentration and concentration at time of rhodamine B dye solution, respectively. The efficiency of photodegradation in rhodamine B dye solution by TiO<sub>2</sub> photocatalyst at different calcined temperature was shown in Fig. 3. Color detection in rhodamine B solution was gradually decolorized corresponding to the decrease of dye concentration under the increase of illustrated time. Dye degradation was completely obtained under visible illumination 150 min by calcined TiO<sub>2</sub> photocatalyst at 700 °C relating to the highest photocatalytic activity.

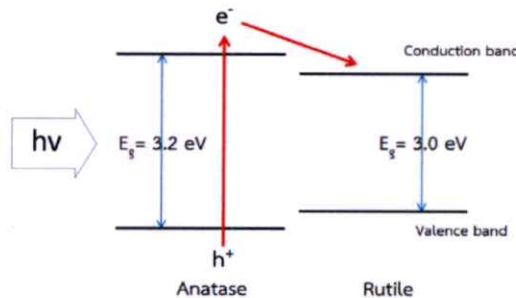


Fig. 4. Photoexcitation mechanism of mixed phase TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

However, comparing to pure rutile phase, its photocatalytic efficiency was lower than pure anatase photocatalyst owing to high rate of electron-hole recombination and narrow energy band gap in pure rutile phase [12]. The enhancement of photocatalytic reaction by mixed phase TiO<sub>2</sub> photocatalysts was described in Fig. 4. Because of the proper fraction of anatase and rutile mixed phase, life time of excited electron-hole pairs was increased due to rapid charge transfer from anatase to rutile phase at phase interface resulting in the decrease of recombination rate in excited charges. This mechanism was a main factor to improve the photocatalytic performance [3,12,14]. Reaction rate of TiO<sub>2</sub> photocatalyst at different calcined temperature in photocatalytic activity were evaluated by the linear relationship between ln(C<sub>0</sub>/C) and irradiation time. The kinetic of photocatalytic degradation of TiO<sub>2</sub> powders were assumed for pseudo-1st order reaction which is described as followed;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -kt \tag{4}$$

where k is kinetic rate constant, C<sub>0</sub> and C is the initial and different illumination time of rhodamine B dye solution.

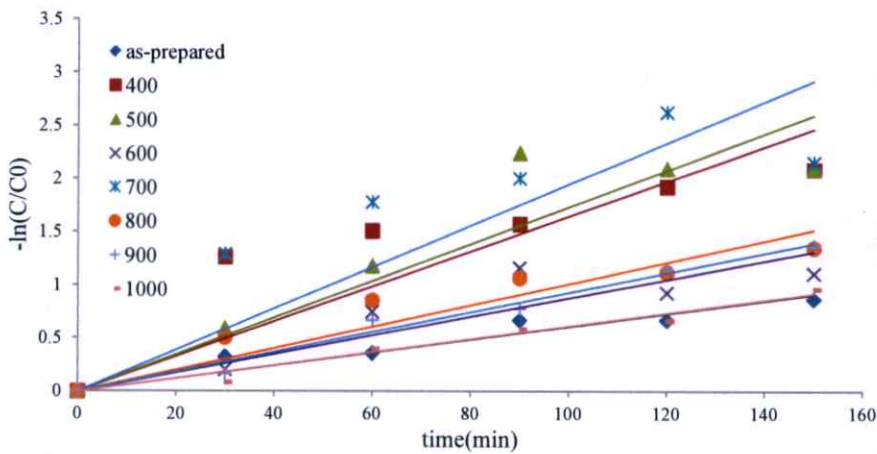


Fig. 5. Pseudo first order kinetic rate reaction in RhB degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalyst calcined at different temperature.

Table 2. the rate constant of photocatalytic degradation for TiO<sub>2</sub> photocatalyst calcined at different temperature.

Temperature(°C)	k (min <sup>-1</sup> )
As-prepared	0.0061
400	0.0164
500	0.0170
600	0.0088
700	0.0195
800	0.0101
900	0.0093
1000	0.0061

The relations of TiO<sub>2</sub> photocatalyst efficiency between ln(C<sub>0</sub>/C) and irradiation time were plotted in Fig. 5. The highest reaction rate was obtained by mixed phase TiO<sub>2</sub> calcined at 700 °C as shown in Table 2. This optimized condition was corresponded to mixed phase of anatase and rutile phase in properly fraction at 24% and 76% as

described in Table 1. Therefore, the enhancement of photocatalytic reaction was obtained by the cooperation of TiO<sub>2</sub> composite phase between anatase and rutile phase due to the decrease of electron-hole recombination. Moreover, life-time of electron-hole separation was extended due to the improvement of charge transfer at interface of anatase and rutile phase relating to continuous reaction by highly reactive radicals in system [24].

#### 4. Conclusions

Mixed-phase TiO<sub>2</sub> powders in anatase and rutile phase were successfully prepared via sonochemical method assisted with calcination process. X-ray diffraction pattern showed that phase transition between anatase to rutile in TiO<sub>2</sub> structure was initially occurred at 600 °C. Rutile phase was gradually formed by the influence of high calcination temperature relating to the decrease of anatase phase. Moreover, the complete pure rutile phase was obviously occurred after calcined TiO<sub>2</sub> powders at 800 °C. The highest reaction rate in photocatalytic degradation of rhodamine B dye solution was also obtained by calcined mixed phase TiO<sub>2</sub> photocatalyst at 700 °C with kinetic rate of 0.0195 min<sup>-1</sup> corresponding to optimum fraction at 24% of anatase and 76% of rutile phase in XRD result. Thus, excited state life-time of electron-hole pairs and charge transfer process may be increased by properly fraction of rutile and anatase phase in TiO<sub>2</sub> relating to the improvement in photocatalytic performance.

#### Acknowledgements

This work has been partially supported by the National Science and Technology Development Agency (NATDA), Ministry of Science and Technology, Thailand (grant number JRA-CO-2558-857-TH). The authors would like to deep thank to the Department of Material and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi.

#### References

- [1] B. Zhao, X. Wang, H. Shang, X. Li, W. Li, J. Li, W. Xia, L. Zhou, C. Zhao, *Chem. Eng J.* 289 (2016) 319-329.
- [2] M. Tanveer, G. T. Guyer, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 24 (2013) 534-543.
- [3] H. Zengeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. H. Isa, *Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 1-36.
- [4] M. Dawson, C. Ribeiro, M. R. Morelli, *Nature Material.* 12 (2013) 798-801.
- [5] Z. Jin, W. Duan, B. Liu, X. Chen, F. Yang, J. Guo, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 707-718.
- [6] F. Oshani, R. Marandi, S. Rasouli, M. K. Farhoud, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 308-313.
- [7] J. Y. Park, C. Lee, K. W. Jung, D. Jung, *Bull Korean Chem. Soc.* 30 (2009) 402-404.
- [8] Q. Zhang, C. Sun, J. Yan, X. Hu, S. Zhou, P. Chen, *Solid state Sci.* 12 (2010) 1274-1277.
- [9] V. G. Bessergenev, I. V. Khmelinskii, R. J. F. Pereira, V. V. Krisuk, A. E. Turgambaeva, I. K. Igumenov, *Vacuum* 64 (2002) 275-279.
- [10] S. Mathew, A. K. Prasad, T. Benoy, P. P. Rakesh, M. Hari, T. M. Libish, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, *J. Fluores* 22 (2012) 1563-1569.
- [11] M. H. Grant, *Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 24 (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York, 1997, 225.
- [12] M. K. Akhtar, Y. Xiong, S. E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.* 22 (1991) 535-538.
- [13] E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros, S.-P. Hannula, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5882-5886.
- [14] C. Kahattha, N. Vittayakorn, W. Pecharapa, *Adv. Mater. Res.* 802 (2013) 252-256.
- [15] S. M. Sedghi, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, *Sen. Actuat. B-chem.* 145 (2010) 7-12.
- [16] D. Tiwari, C. Lalhriatpuia, Lalmunsiama, S. M. Lee, S. H. Kong, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 275-283.
- [17] S. Cai, Y. Zhang, H. Zhang, H. Yan, H. Lv, *ACS appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 11470-11475.
- [18] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J Mater Sci* 46 (2011) 855-87.
- [19] R. D. Savio, A. Kennedy. *Characterization Protocol for Titanium dioxide (Anatase : Rutile) Use for Photocatalytic Applications*. Masters of Science ,University of Houston, Texas, 2011.
- [20] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, *Optik* 124 (2013) 6201-6204.
- [21] S. Miszezak, B. Pietrzyk, *Chem. Inter.* 41 (2015) 7461-7465.
- [22] J. C. Bear, V. Gomez, N. S. Kefallinos, J. D. McGettrick, A. R. Barron, C. W. Dunnill, *J. Col. Interface Sci.* 460 (2015) 29-35.
- [23] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodly, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Nature Material* 12 (2013) 798-801.
- [24] P. Wilhelm, D. Stephan, *J. Photochem. Photobio A : Chem.* 185 (2007) 534-543.
- [25] R. Noonuruk, W. Mekprasart, N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn, W. Pecharapa. *Adv. Mater. Res.* 770 (2013) 299-302.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 5 (2018) 10903–10909

materialstoday:  
PROCEEDINGS

[www.materialstoday.com/proceedings](http://www.materialstoday.com/proceedings)

NanoThailand2016

## Anatase/Rutile TiO<sub>2</sub> composite thin films prepared via dip coating technique and their hydrophilicity, stability and photocatalytic activity

Ammar Ibrahim<sup>a\*</sup>, Weerachon Phoohinkong<sup>a</sup>, Wanichaya Mekprasart<sup>a</sup>,  
Wisanu Pecharapa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
1 Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

---

### Abstract

In this work, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) mixed-phase powders were prepared by sonochemical process in combination with calcination at different temperature in range of 400°C to 1000°C. The as-prepared powders were dispersed with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as supported matrix of TiO<sub>2</sub> for homogeneous colloid and used as starting precursor for thin film coating. The designated thin films were deposited onto glass substrates by dip coating process. X-ray diffraction technique was employed to evaluate TiO<sub>2</sub> phase ratio meanwhile the film morphologies and hydrophilicity were investigated using scanning electron microscope and water contact angle, respectively. UV-Vis spectrophotometer was used to analyse the photocatalytic properties of the films. Photocatalytic activity of the prepared film was performed by mean of the decolorization of Rhodamine B dye solution under solar irradiation. The photocatalytic performance of assigned films was investigated and correlated mechanisms responsible for the activity are discussed.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of The 5th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand2016).

*Keywords:* titanium dioxide; tetra ethyl orthosilicate; hydrophilicity; composite film; dip coating; photocatalytic activity.

---

\* Corresponding author. Tel.: +6-683-037-7676.

E-mail address: [nano\\_phy@hotmail.com](mailto:nano_phy@hotmail.com)

2214-7853 © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of The 5th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand2016).

## 1. Introduction

Nowadays, harmful organic pollutants in wastewater cause most of problem which are environmental impact due to contamination of widely toxic pollutants in wastewater which were released from various emission source, for example industrial, personal care areas and household. The treatment of wastewater to decontaminate various toxic pollutants or purification of contaminated water is most important issue. Advance Oxidation Processes (AOPs) are method based on chemical reaction to generate highly reactive radicals, which are very active species to decompose organic pollutants in contaminated water. There are several methods based on advance oxidation processes such as Fenton based process [1], Ozone based process [2], UV based process [3] and photocatalytic process [4]. Among these processes, photocatalytic process is one of alternative efficient method and environmental friendly based on semiconductors as photocatalysts for degradation organic pollutants in wastewater [2].

The use of  $\text{TiO}_2$  as a photocatalyst is one of the most influential semiconductor to occur photocatalytic reaction due to its advantage such as chemical stability, low toxicity, long-term stability, inexpensiveness and low energy consumption [2]. There are three different crystalline structures of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) including anatase, rutile, and brookite [4-5]. The higher photocatalytic activity is generally found on anatase form compared to rutile form due to higher electron-hole recombination rate in rutile [5-6]. The use of anatase  $\text{TiO}_2$  is effective under ultraviolet irradiation due to its wide band energy gap (3.2eV), Thus become drawback for use in wastewater treatment, since high energy consumption which is result to high operation cost. Therefore, the use under solar irradiation can be overcome this drawback [3]. Furthermore, the presence of combination between anatase and rutile in proper fraction can improve in photocatalytic activities [2]. Several methods have been employed to prepare the  $\text{TiO}_2$  thin film such as chemical vapour deposition [7], sputtering [8], thermal evaporation [9], electron beam evaporation [10], pulsed laser deposition [11], spin-coating [12] and dip-coating [13]. Among the various technique, the dip-coating is one of the most alternative technique to prepare thin film with low energy consumption, low equipment cost, less complication to be adjustable, low processing temperature and large area coating [13].

The main objective of this study is focused on preparation titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) thin films with  $\text{TiO}_2$  mixed-phase of anatase and rutile by sol-gel dip coating technique onto the glass substrate. These prepared thin films were investigated as the photocatalysts in decolorization of Rhodamine B dye solution. The films were then characterized by X-ray diffraction (XRD) to study the structural properties of  $\text{TiO}_2$  film. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the surface morphology of the thin films.

## 2. Experimental

### 2.1 Preparation of $\text{TiO}_2$ mixed-phase thin film

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) mixed-phase composite thin films were prepared by sol-gel dip coating technique. Initially, 1 ml of tetraethyl orthosilicate (TEOS) solution was mixed in 50 ml of ethanol, and stirring at  $30^\circ\text{C}$  for 30 min, then 0.125g of  $\text{TiO}_2$  powders which were calcined at different temperature from  $500^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  were dispersed in this solution, and stirring for 1 h, following by sonication for 5-10 min to disperse the  $\text{TiO}_2$  powders to be homogeneous colloid solution which was used as precursor for dip coating. The cleaned glass substrates were immersed into the solution for 1 min at dipping speed of 1 mm/s. Every coating cycle the coated films were kept dried at  $100^\circ\text{C}$  for 5 min.

### 2.2 Characterization

The surface morphologies of  $\text{TiO}_2$  mixed-phase thin films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the hydrophilicity of thin films was measured by measuring the water contact angles. UV-vis spectrophotometer was used for analyzing the photocatalytic activity of the films on decolorization of Rhodamine B dye solution.

## 3. Result and Discussion

Fig. 1 shows the X-ray diffraction pattern and the phase transitions of  $\text{TiO}_2$  powders calcined at different temperature. The XRD main peak located at  $2\theta = 25.3^\circ$  corresponds to (101) plane of anatase. As calcination

temperature increases to 600°C, the rutile phase starts to appear at  $2\theta = 27.4^\circ$  corresponding to (110) plane [17-19], anatase signal gradually decreases with increasing temperature and completely disappears after the temperature elevates to 800°C. In contrast, the rutile signal increases then occurs completely at 800°C. The average crystalline size of  $\text{TiO}_2$  particles can be calculated by following the Scherrer's equation expressed in equation (1);

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

where D is average crystalline size,  $k$  is constant ( $=0.94$ ),  $\lambda$  is the wavelength of the X-rays ( $=0.15406$  nm for Cu  $K\alpha$ ),  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) and  $\theta$  is Bragg angle(rad). The phase percentage can be approximated following the Spur mayer's equation (Eq.2);

$$\% \text{Anatase} = \frac{100}{(1 + I_R / 0.79I_A)} \quad (2)$$

where  $I_R$  and  $I_A$  is the main peak intensity of anatase and rutile phase, respectively.

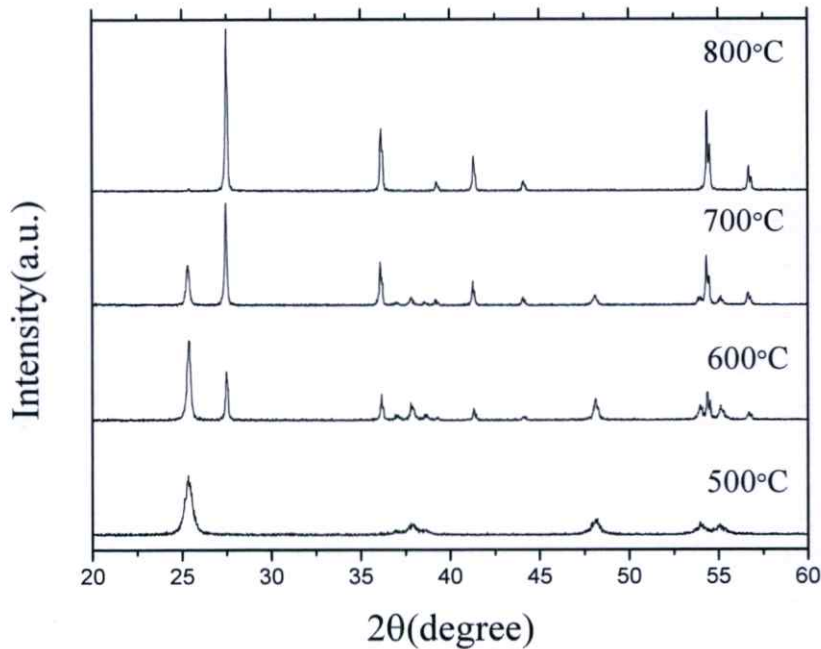


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  powders calcined at different temperature.

Scanning electron microscope was used to analyse the surface morphology of  $\text{TiO}_2$  mixed-phase thin films. Fig.2 exhibits the SEM image of  $\text{TiO}_2$  films composed of  $\text{TiO}_2$  powders calcined at different temperatures. The image illustrates that the particles calcined at  $500^\circ\text{C}$  possess uniform distribution on the surface of the film. The different distribution of the particles which were modified with TEOS appears in more aggregated form on the surface of the film. The size of aggregated particle increases with the increase in calcination temperature of the  $\text{TiO}_2$  particles due to sintering process during calcination [14-15, 20].

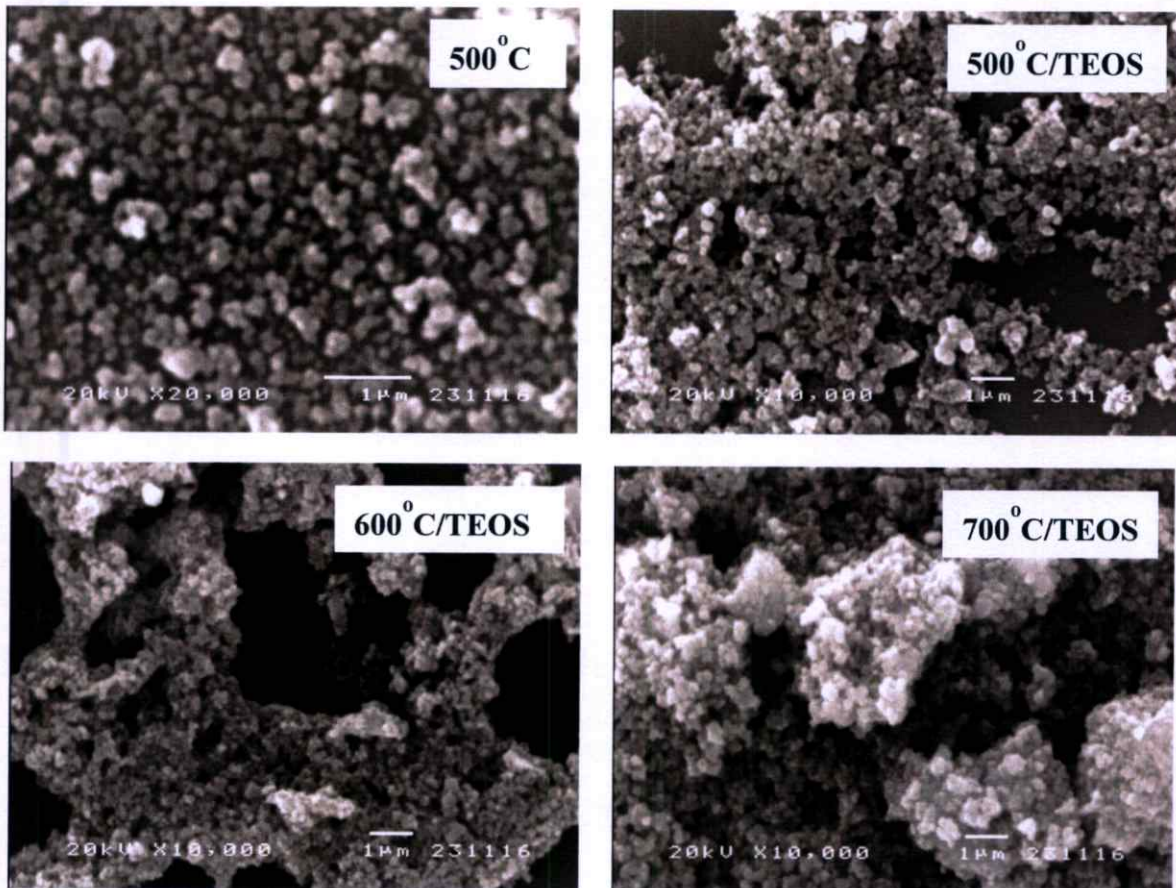


Fig. 2. SEM images of  $\text{TiO}_2$  mixed phase films at different calcination temperature of particles

### 3.1 Water Contact Angle

The water contact angle was carried out to analyze the hydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  composite film. Fig.3 shows the water contact angle of the synthesized film that shows significant decrement after exposed by UV irradiation for 5 min due to photo-induced hydrophilicity feature of  $\text{TiO}_2$ [16].

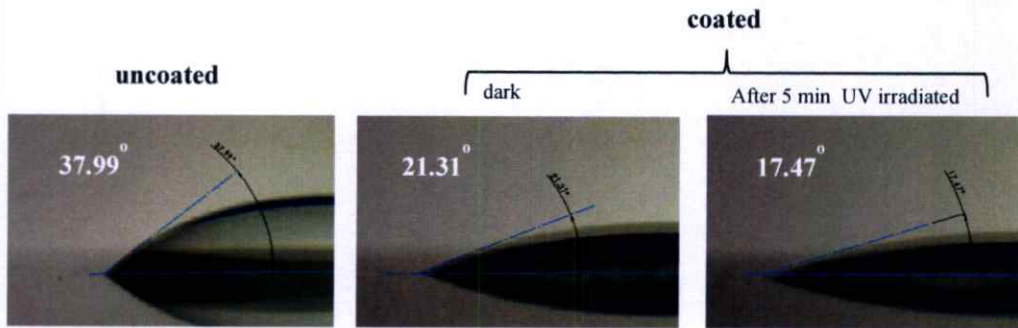


Fig. 3. Water contact angle of TiO<sub>2</sub> mixed phase thin film composed of TiO<sub>2</sub> particles calcined at 700°C under dark environment and after 5 min UV irradiation.

### 3.2 Photocatalytic Activity

The photocatalytic activities of the TiO<sub>2</sub> films were evaluated by measuring the decolorization of Rhodamine B in aqueous solution under visible irradiation for 5 h. The samples were immersed in 100ml of Rhodamine B solution and then the solution was collected every 1 h to detect the concentration by UV-Visible spectrophotometer. The percentage of degradation of Rhodamine B can be calculated by following equation;

$$\% \text{Degradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

where  $C_0$  and  $C_t$  is the initial concentration of Rhodamine B before exposure and concentration of Rhodamine B after exposing time;  $t$ , respectively. The concentration was considered at the Rhodamine B absorption peak at 554 nm [4, 21]. In Fig. 1a, photocatalytic activities of the films with different calcined TiO<sub>2</sub> particles show that Rhodamine B was decolorized resulting to the decrease in absorption peak of rhodamine B dye solution corresponding to the decrease in concentration with irradiation time. The TiO<sub>2</sub> film with calcined TiO<sub>2</sub> particle at 700°C represents highest photocatalytic activity under visible irradiation for 2 h. The possible reason is that due to combination between anatase and rutile phase in proper fraction of TiO<sub>2</sub> particle calcined at 700°C which is mixed phase according to XRD result can enhance photocatalytic performance under visible irradiation. Since the charges can transfer to another phase through their interface leading to enhance lifetime of charge separation, resulting to increase in photocatalytic performance [3]. Fig. 1b presents the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> mixed phase composite thin film modified with TEOS for improving the adhesion strength to immobilize TiO<sub>2</sub> particle on the surface of the film [14]. The result shows that TiO<sub>2</sub> mixed phase composite thin film modified with TEOS represents higher photocatalytic performance comparing to pure TiO<sub>2</sub> mixed phase with calcined TiO<sub>2</sub> at 700°C. Since more TiO<sub>2</sub> particles were immobilized on the surface of the film corresponding to SEM image that could result to the increase in reaction sites of TiO<sub>2</sub> mixed phase composite film and therefore the enhancement of photocatalytic activity [22].

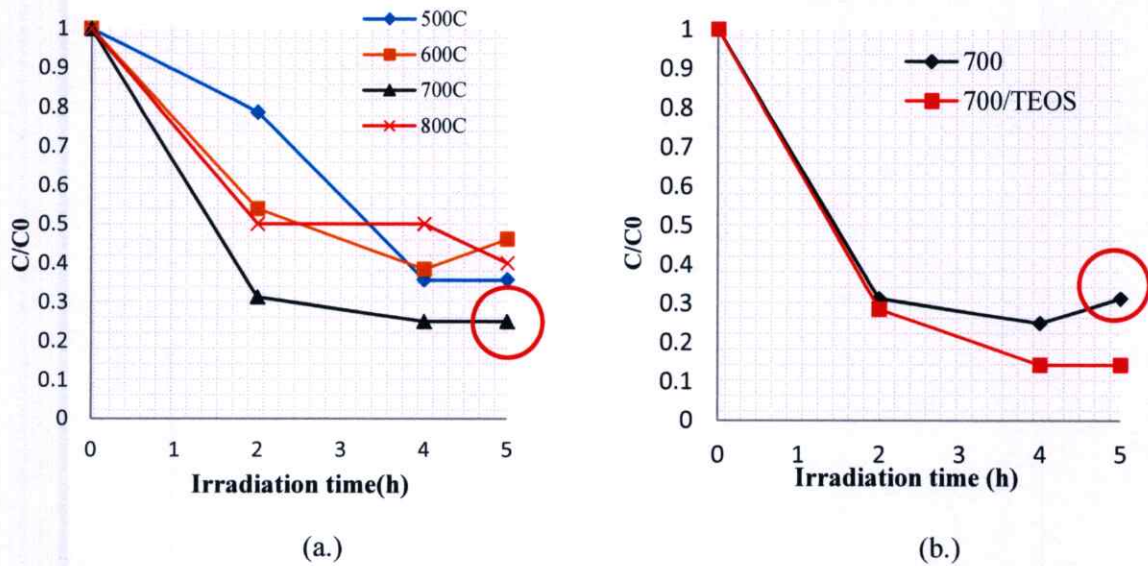


Fig. 4 Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> mixed-phase thin film using TiO<sub>2</sub> powders calcined at different temperatures a) without TEOS and b) modified with TEOS

#### 4. Conclusions

TiO<sub>2</sub> mixed-phase composite films were prepared via dip coating technique. The prepared films were modified with TEOS to improve the adhesion strength to immobilize the TiO<sub>2</sub> particles on the surface of the films. The highest photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> film was represented in the TiO<sub>2</sub> film with calcined TiO<sub>2</sub> particles at 700°C which is the mixed-phase corresponding to XRD result, with specific fraction of anatase and rutile about 24% and 76% respectively. Due to combined phase that can increase life time of excited species via charge transfer process, by properly fraction the enhancement in photocatalytic activity could be occurred. Furthermore, the film modified with TEOS shows higher photocatalytic activity comparing to pure films without modification since the modified film can improve the immobilized TiO<sub>2</sub> particles on the surface of the film resulting to increase in photocatalytic performance.

#### Acknowledgements

This work has been partially supported by the National Science and Technology Development Agency (NASTDA), Ministry of Science and Technology, Thailand (grant number JRA-CO-2558-857-TH). The authors would like to deep thank to the Department of Material and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi for XRD measurement.

#### References

- [1] M.S.Lucas, R.Mosteo, M.I. Maldonado, S. Malato, J.A. Peres, J. Agri. Food Chem., 57 (2009) 11242-11249.
- [2] M.Tanveer, G.Tezcanli Guyer, Renew. Sustain. Ener. Rev. 24 (2013) 534-543.
- [3] H.Zengneh,A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, J. Indust. Engr. Chem. 26 (2015) 1-36
- [4] M. Dawson, C. Ribeiro, M.R. Morelli, Nature Material 12 (2013) 798-801.
- [5] Z.Jin, W.Duan, B.Liu, X. Chen, F.Yang, J.Guo, Appl. Surf. Sci. 356 (2015) 707-718.
- [6] F.Oshani, R. Marandi, S. Rasouli, M.K. Farhoud, Appl. Surf. Sci. 311 (2014) 308-313.
- [7] V.G. Bessergenev, I.V. Khmelinskii, R.J.F. Pereira, V.V. Krisuk, A.E. Turgambaeva, I.K. Igumenov, Vacuum 64 (2002) 275-279.
- [8] C.H. Wei, C.M. Chang, Mat. Trans. 52(2011) 554-559.
- [9] J.Y. Park, C. Lee, K.W. Jung, D. Jung., Bull Korean Chem. Soc. 30 (2009) 402-404.
- [10] A.D.Barros, K.F.Albertin, J. Miyoshi, I. Doi, J.A. Diniz., Microelec.Eng. 87(2010) 443-446.
- [11] S.S. Al-Obaidi, A.A.Yousif, Ibn Al-Haitham J. Pure & Appl. Sci. 26(2013) 149-152.

- [12] M. Singh, D.Pathak, A.Mahajan, R.K.Bedi. *Pratsinis, J. Opto & Adv Mat.* 14 (2012) 624-629.
- [13] A.Omri, M. Benzina, *Arabian J. Chem* (2015).
- [14] P.Zhang, J.Tian, R.Xu, G.Ma. *Appl. Surf. Sci* 266 (2013) 141-147.
- [15] C.R. Tubio,F.Guitian, J.R. Salguero, A. Gil. *Mater.Lett.* 141(2015) 203-206.
- [16] T.M.D. Dang,D.D. Le,V.T. Chau, M. C. Dang. *Adv. Nat. Sci.:Nanosci. Nanotechnol.* 1(2010) 015004.
- [17] S.Cai, Y.Zhang, H.Zhang, H.Yan, H.Lv, *ACS Appl.Mater. Interfaces* 6 (2014) 11470-11475.
- [18] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J Mater Sci* 46 (2011) 855-87.
- [19] R. D. Savio, A. Kennedy. *Characterization Protocol for Titanium dioxide (Anatase : Rutile) Use for Photocatalytic Applications.* Masters of Science ,University of Houston, Texas, 2011.
- [20] A.Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, *Optik* 124 (2013) 6201-6204.
- [21] P. Wilhelm, D. Stephan, *J. Photochem. Photobio A : Chem.* 185 (2007) 534-543.
- [22] B.Othani. *J.Photochem & Photobio. C: Photochem Rev.* 11(2010) 157-178.

## CPC Photocatalytic Reactor in Presence of Immobilized TiO<sub>2</sub> and Photocatalytic Activity

Ammar Ibrahim, Weerachon Phoohinkong, Wanichaya Mekprasart and Wisanu Pecharapa\*

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Bangkok, Thailand

### Abstract

In this present work, compound parabolic collector (CPC) combined with tubular reactors was designed to accept both directly incident and reflected light. The light collecting of CPC reflector was analysed via light reflection modeling. Titanium isopropoxide was used as a precursor to prepare immobilized titanium dioxide on the borosilicate beads which was used as supporter. The coated beads were prepared via dip coating technique. The photocatalytic activity of immobilized TiO<sub>2</sub> was performed to decolorize the Rhodamine B dye solution under solar irradiation. UV-Vis spectrophotometer was used to characterize the degradation of rhodamine B dye solution and to analyse the photocatalytic performance. The analysis of reflecting on CPC reflector indicates that all incidents are reflected to reactor tube according to the defined concentration ratio as equal one. The photodegradation of rhodamine B dye solution under solar irradiation is clearly observed by over 90% in presence of immobilized TiO<sub>2</sub> on glass beads.

**Keywords:** titanium dioxide, compound parabolic collector, dip coating, photocatalytic activity, photoreactor

### 1. Introduction

In waste water treatment there are sever a methods such as Fenton-based processes [1], UV-based processes [2] and Photo catalytic processes [3]. The alternative way for wastewater treatment is photo catalytic processes was known as one of the most effective methods for waste water treatment based on advance oxidation processes (AOPs) to generate the high lyre active radicals [4]. There are two types of solar reactor that generally used for photo catalytic degradation including concentrating and non-concentrating solar reactors [2]. In case of non-concentrating solar reactors are more effective in photo catalytic degradation in term of waste water treatment compared to concentrating solar reactor meanwhile in case of concentrating solar reactors more effective for energy generation due to high capability solar absorption for example parabolic trough collector, solar dish collector and array of heliostats field collector [5].

---

\*Corresponding author: Tel: 083 037 7676  
E-mail: kpewisan@gmail.com

Compound parabolic collector (CPC) is non-concentrating solar collector that ideally accept all incident rays which were passed through aperture with in acceptance angle, then collect to the receiver by reflector [6]. The design of CPC to be maximally collect incident rays can be designed in different ways depend on absorber or receiver shape such as flat absorber, fin absorber, invert-vee absorber and tubular absorber.

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is an interesting semiconductor material which use as photocatalyst in photocatalytic processes for wastewater treatment. There are three structure of  $\text{TiO}_2$  such as anatase, rutile and brookite, each of them has its own photocatalytic properties due to differential in electronic properties. Anatase structure of  $\text{TiO}_2$  was well known for high effective for photocatalytic properties meanwhile the mixed phase between anatase and rutile structure in proper fraction can be enhance the photocatalytic performance [4]. The use of photocatalyst in solar reactors can be used as suspension or immobilized onto supporters. The need of separation or filtration step is required in case of suspension cause to time consuming and complicate system. While, the immobilization of photocatalyst on solid inert material as a supporter such as transparent glass and porous supporter will overcome these drawback [7, 8]. There are various methods were used to prepare the  $\text{TiO}_2$  immobilized onto the substrate or supporter. For instance, thermal evaporation [9], chemical vapour deposition [10], sputtering [11], pulsed laser deposition [12], spin-coating [13] and dip-coating [14]. Among them dipcoating technique is uncomplicated technique, adjustable, low energy consumption, non-thermal process and large production [14, 15].

This paper has been focused on the design of CPC to maxim ally collect the solar radiations for wastewater treatment and photocatalytic of  $\text{TiO}_2$  as a photocatalyst which was immobilized on the glass beads. The preparation of immobilized  $\text{TiO}_2$  were employed via sol-gel dipcoating technique. The photocatalytic activity of coated glass beads were investigated to decolorization of Rhodamine B dye solution under solar light irradiation

## 2. Experimental

### 2.1 Geometry of compound parabolic collector

The compound parabolic collector (CPC) is one of non-concentrating solar reactor type which acceptable all incident rays without the need of solar tracking system. CPC is able to collect both direct and diffuse radiation to be transmitted to the cylindrical or tubular absorber by CPC reflector plate at the back of receiver. Therefore, the CPC was designed based on two mainly parameters, the radius of absorber tube  $R$  and the acceptance angle of incident rays  $2\theta_a$  which related to the width of aperture of the CPC as shown in Figure 1. The concentration ratio is defined as the ratio of the area of aperture ( $a$ ) to the area of the absorber or receiver ( $a'$ ) [16, 17] as shown in Eq. (1).

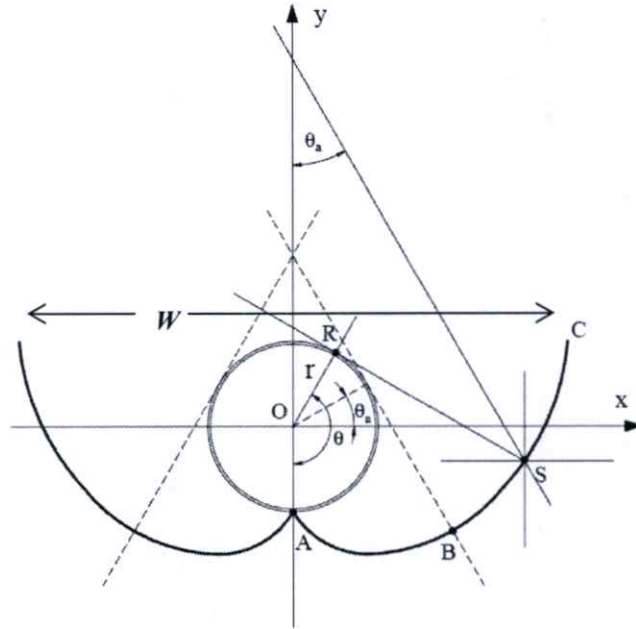


Figure 1. Cross section sketch of the CPC collector

$$CR = \frac{a}{a'} = \frac{n'}{n \sin(\theta)} = \frac{W}{2\pi r} = \frac{1}{\sin(\theta_a)} \quad (1)$$

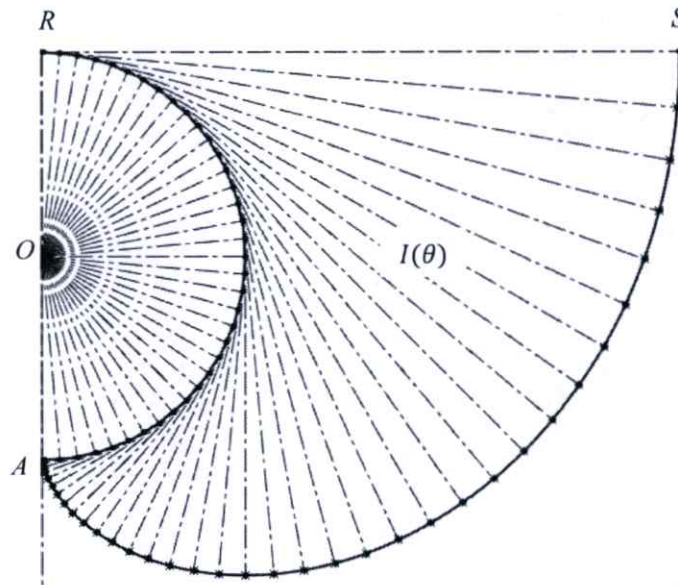
Where  $W$  is the width of aperture,  $r$  is radius of tubular absorber and  $\theta_a$  is the acceptance half angle. The involute of CPC parabolic curve can be calculated follow Eq. (2).

$$I(\theta) \begin{cases} r\theta & \text{for } |\theta| \leq \theta_a + \frac{\pi}{2} \\ r \left( \frac{\theta + \theta_a + \frac{\pi}{2} - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right) & \text{for } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \end{cases} \quad (2)$$

Where  $I(\theta)$  is the distance from tangent point at tubular absorber to reflector or the magnitude of segment RS, then the CPC curve will be coincident with segment  $I(\theta)$  at point S [6, 18].

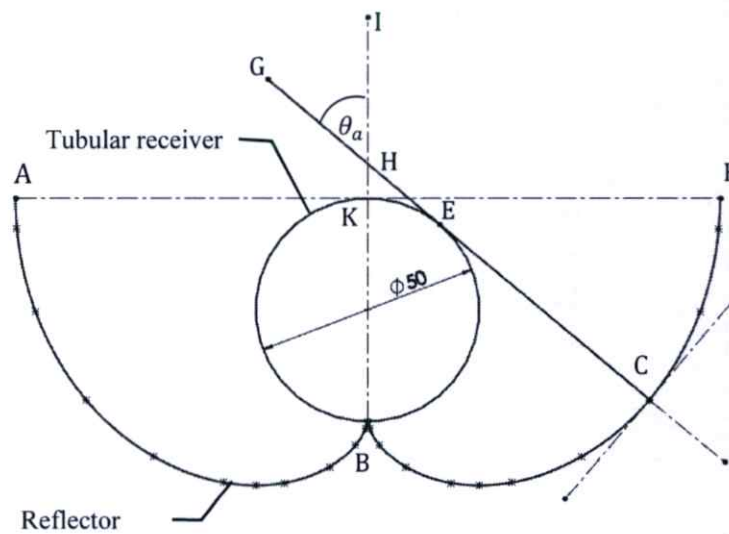
## 2.2 Design of compound parabolic collector

The design of CPC reactor in this paper was use dacyrylic tubular absorber with dimensions about 50 mm as a receiver, the aluminum was used as the CPC reflectors.



**Figure 2.** Cross section sketch of the CPC involute coincided with  $I(\theta)$  from  $0$  to  $180^\circ$

The CPC involute was calculated follow Eq. (2). The curve of CPC was coincided along point S of segment  $I(\theta)$  at different angle in range of  $\theta = 0$  to  $\theta = 180^\circ$  as shown in Figure 2. The segment  $\overline{RS}$  is about 78.54 at  $\theta = 180^\circ$  then aperture width is about 157 mm, and the concentration ratio is approximately almost 1. The CPC curve with concentration ratio is about 1 was shown in Figure 3. The symmetry of involute parabolic curve in case of acceptance half angle ( $\theta_a$ ) is  $90^\circ$ .



**Figure 3.** The sketch of symmetry parabolic curve with concentration ratio is almost 1.

### 2.3 Preparation of Immobilized TiO<sub>2</sub>

Titanium isopropoxide was used as precursor to prepare TiO<sub>2</sub> sol by using 5 ml, 15 ml of isopropyl alcohol and 250 ml of deionized water were mixed and stirred for 24 h till gain the transparent solution. Then the cleaned borosilicate glass beads with diameter 0.6 mm were immersed in the solution for 2 min. And the coated borosilicate glass beads were dried in atmosphere at 100°C in oven for 5 min, this step was repeat for 5 times. Finally, the coated borosilicate glass beads were calcined at 400°C for 1 h in the furnace to form the anatase phase.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Analytical of CPC reflector

The CPC curve can be plotted in term of point position from x and y axis in rectangular axis system which was described via x and y as follow Eq. (3). The plotting of CPC curve based on x and y axis was shown in Figure 4.

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\theta) - I_{(\theta)} \cos(\theta) \\ y &= -r \cos(\theta) - I_{(\theta)} \sin(\theta) \end{aligned} \quad (3)$$

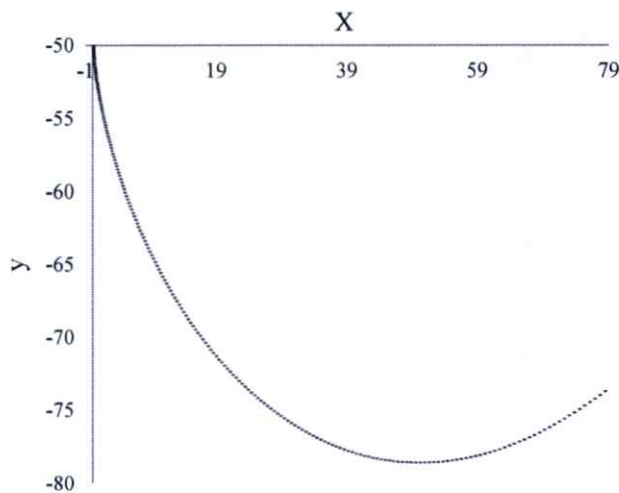


Figure 4. Plotting of half CPC curve.

The modeling of reflection of the incident ray sat different angle of incident on the surface of CPC reflector as shown in Figure5. This schematic show that the angle of incident rays within acceptance angle ( $2\theta_{max}$ ) can be collected by reflector then reflect to the receiver. Consider incident rays from direction C would be reflected at the surface of CPC curve to tubular absorber at point B, and in the same case for incident ray from direction E, H and K. Thus in this case all of accepted incoming rays which were reflected along involutes NQ would be collected to the receiver as describe by law of reflection.

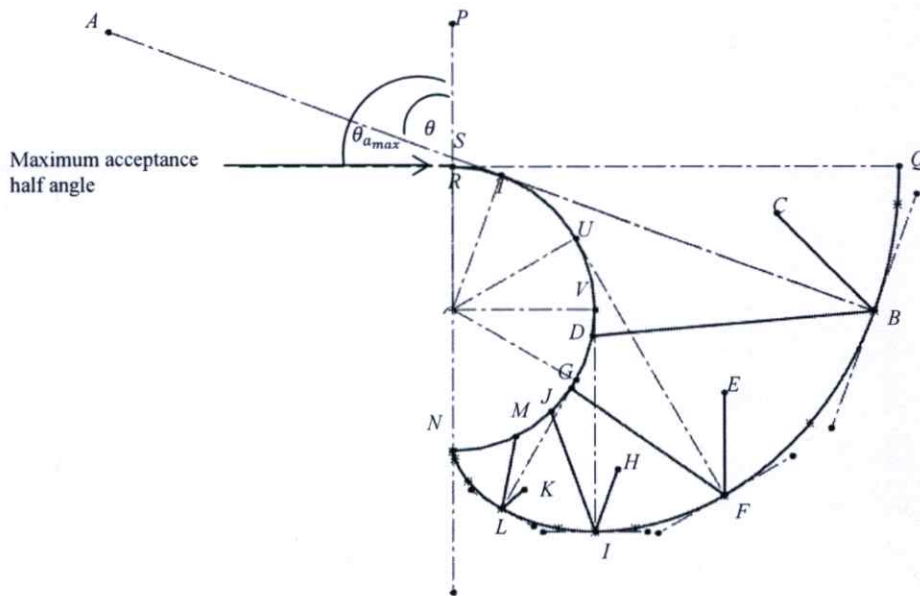


Figure 5. Cross section sketch of incident reflection on CPC surface with acceptance angle is 90°.

### 3.2 Photocatalytic activity of immobilized TiO<sub>2</sub>

Photocatalytic activity of immobilized TiO<sub>2</sub> was evaluated to decolorize the rhodamine B dye solution as model pollutant. The immobilized TiO<sub>2</sub> on borosilicate glass beads were carefully packed into 480 mm of reactor tube with diameter 50 mm for three tubes, composed with aluminium sheets as CPC reflectors. The experiment were performed under solar irradiation for 3 h. The solution was withdrawn every 30 min to be monitored by UV-Visible spectrophotometer. Photodegradation of rhodamine B was evaluated follow the equation (4). The photodegradation of rhodamine B in presence of immobilized TiO<sub>2</sub> which were supported on borosilicate glass beads under sunlight is shown in Figure 6. The result illustrated slightly in the decolorization of rhodamine B under sun light irradiation in case of no beads due to its photoreaction. In case of uncoated beads indicated that the degradation of rhodamine B is slower compare to the case of no beads since the light obstruction of glass beads for photoreaction. And the degradation show excellent in case of the presence of immobilized TiO<sub>2</sub> on glass beads due to photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>, which were excited by photon energy from solar irradiation resulting to generate the separation of electron (e<sup>-</sup>) and hole (h<sup>+</sup>) on the surface to be form the highly reactive radicals which were decomposed the organic pollutant.

$$\text{Degradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4)$$

Where  $C_0$  is initial concentration of dye solution and  $C_t$  is concentration of dye solution at time  $t$

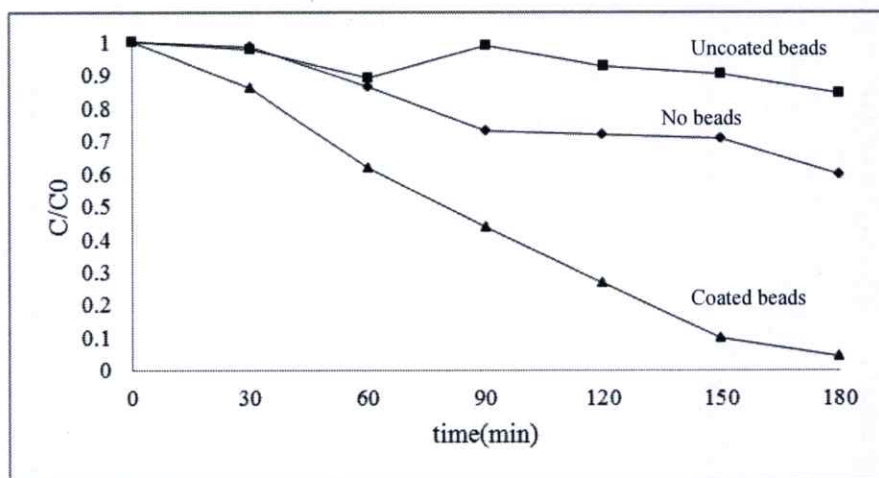


Figure 6. Photocatalytic activity of immobilized  $\text{TiO}_2$  under sun light irradiation.

#### 4. Conclusions

The solar reactor for wastewater treatment was composed by compound parabolic collectors (CPC) which were designed with acceptance angle is  $90^\circ$  and the concentration ratio is about 1. Resulting to all accepted incident rays at angle of incident in range of  $0^\circ$ - $180^\circ$  would be collected then reflect to tubular receiver. The photodegradation of rhodamine B in presence of uncoated beads show slower compare to no beads due to light obscure in dye solution meanwhile the photodegradation show higher in case of coated glass beads since the photocatalytic behavior of  $\text{TiO}_2$ .

#### 5. Acknowledgement

This work has been partially supported by the National Science and Technology Development Agency (NASTDA), Ministry of Science and Technology, Thailand (grant number JRA-CO-2558-857-TH).

#### References

- [1] Lucas, M.S., Mosteo, R., Maldonado, M.I., Malato, S. and Peres, J.A., **2009**. Solar chemical treatment of winery wastewater in a CPC reactor. *J. Agri. Food Chem.*, 57, 11242-11248.
- [2] Tanveer, M. and Tezcanli Guyer, G., **2013**. Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors: Review of design and operational parameters. *Renewable and Sustainable Energy Review* 24, 534-543.
- [3] Scanlon, D.O., Dunnill, C.W., Buckeridge, J., Sherlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Cotlow, R.A., Powell, M.J., Palgrave, R.G., Parkin, I.P., Watson, G.W., Keal, T.W., Sherwood, P., Sokol, A.W., **2013**. Bond alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ . *Nature Material* 12, 798-801.

- [4] Zengeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L., Habibi, M., Akia, M. and Hasnain Isa, M., **2015**. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *J. Industrial and Engineering Chem.*, 26, 1-36.
- [5] PSA, Spain. Solar photochemistry technology. [Online]. Available: <http://www.psa.es/en/areas/tsa/documentos.php>.
- [6] Hadjiat, M.M., Bekkouche, S.M.A., Zerga, A., Benyoucef, B. and Yaiche, M.R., **2013**. A new modeling approach of an ICS Solar Water Heater with CPC reflectors. *Inter J. Energy Engineering*, 3(3), 165-170.
- [7] Wilhelm, P. and Stephan, D., **2007**. Photo degradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-sphere. *J. Photochem. Photobio A: Chem.*, 185, 534-543.
- [8] Behpour, M. and Atouf, V., **2012**. Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO<sub>2</sub> thin films and powders under visible and sun light irradiation. *App Surf Sci.*, 258, 6595-6601.
- [9] Bedikyan, L., Zakhariev, S. and Zakharieva, M., **2013**. Titaniumdioxide thin films: preparation and optical properties. *J. Chemtech. and Metal.*, 48(6), 555-558.
- [10] Bessergenev, V.G., Khmelinskii, I.V., Pereira, R.J.F., Krisuk, V.V., Turgambaeva, A.E. and Igumenov, I.K., **2002**. Preparation of TiO<sub>2</sub> films by CVD method and its electrical, structural and optical properties. *Vacuum* 64, 275-279.
- [11] Wei, C.H. and Chang, C.M., **2011**. Polycrystalline TiO<sub>2</sub> thin films with difference thicknesses deposited on unheated substrates using RF magnetron sputtering. *Mat. Trans.*, 52, 554-559.
- [12] Al-Obaidi, S.S. and Yousif, A.A., **2013**. Synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films by pulsed laser deposition (PLD) and the effect of annealing temperature on structural and morphological properties. *Ibn Al-Haitham Jour. For pure and Appl. Sci*, 26, 149-152.
- [13] Singh, M., Pathak, D., Mahajan, A. and Bedi. Pratsinis, R.K., **2012**. Sol gel spin coated TiO<sub>2</sub> films for transparent window applications. *J. Opto and Adv mat.*, 14, 624-629.
- [14] Ranjitha, A., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Balasundaraprabhu, R. and Agilan, S., **2013**. Effect of annealing temperature on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dipcoating method. *Optik*, 124, 6201-6204.
- [15] Oshani, F., Marandi, R., Rasouli, S. and Farhoud. M.K., **2014**. Photocatalytic investigations of TiO<sub>2</sub>-P25 nanocomposites in films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. *Applied Surface Science*, 311, 308-313.
- [16] Gajic, M., Karwa, N., Mojiri, A. and Rosengarten. G., **2015**. Modeling reflection loss from an evacuated tube inside a compound parabolic concentrator with a cylindrical receiver. *J. Optic express A*, 493-501.
- [17] Gu, X., Taylor, R.A. and Rosengarten. G., **2014**. Analysis of a new compound parabolic concentrator-based solar collector designed for methanol reforming. *J. Solar energy Eng.*, 136, 041012-1-9.
- [18] Qiu, Y., He, Y.L., Cheng, Z.D. and Wang, K., **2015**. Study on optical and thermal performance of a linear Fresnel solar reflector using molten salt as HTF with MCRT and FVM methods. *Applied Energy*, 146, 162-173.

# Immobilized Anatase/Rutile Mixed Phase Titanium Dioxide on Glass Beads Prepared via Dip Coating Technique

Ammar Ibrahim\*, Wanichaya Mekprasart, and Wisanu Pecharapa

*College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

In this work, anatase/rutile mixed phase titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) particles prepared via sonochemical combined with calcination process was immobilized on borosilicate glass beads via sol-gel dip coating technique utilizing titanium tetraisopropoxide (TTIP). The optical properties of mixed phase  $\text{TiO}_2$  was evaluated by diffuse reflectance UV-Vis spectrophotometer to confirm phase transformation of anatase to rutile phase at different calcination temperatures. Phase identification and structural properties of  $\text{TiO}_2$  particles were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Surface morphology of mixed phase  $\text{TiO}_2$  coated on glass beads with different coating precursor solution were monitored by scanning electron microscope. The chemical composition of coated beads was characterized by energy dispersive spectroscopy to affirm the presence of  $\text{TiO}_2$  on glass bead substrate.

**Keywords:** Titanium Dioxide, Anatase, Rutile, Dip Coating.

## 1. INTRODUCTION

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is one of well-known semiconductor with efficiency and important role on photocatalytic application due to its highly reactive radicals production, flat band potential, chemical stability and low energy consumption in production.<sup>1-2</sup>  $\text{TiO}_2$ -based materials have been widely used in heterogeneous catalysis, photovoltaic technology, energy generation, sensor device, cosmetics, surface protective coating, optical coating and photocatalyst.<sup>3-4</sup>  $\text{TiO}_2$  is typically classified in three main different structures including anatase, rutile, and brookite.<sup>5</sup> Many researches reveal that rutile phase is the most stable phase of  $\text{TiO}_2$  structure, while, anatase and brookite phase can transform to rutile phase at high pressure and high temperature.<sup>6</sup> Among of these crystalline structures, anatase  $\text{TiO}_2$  shows superior performance in photocatalytic activity due to suitable flat band gap energy leading to high photo response in ultraviolet region. Meanwhile, low photocatalytic property in rutile phase is due to high recombination rate of electron-hole pair inside itself. To overcome this problem, anatase/rutile mixed phase is

one of effective proposed model relating to the improvement of photocatalytic activity by  $\text{TiO}_2$  photocatalyst.<sup>7</sup> For material preparation, sonochemical technique is considered as one of the most efficient techniques for preparing the titanium dioxide well-defined nanoparticles with less particle agglomeration. There are various methods for producing the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst films that have been reported by several research groups. Among them, dip-coating process is a facile technique to fabricate thin film with low energy consumption, low equipment cost, less complication to be adjusted, and suitable for large area coating.<sup>8</sup>

In this work, we focus on the study on phase transformation of anatase/rutile in  $\text{TiO}_2$  structure by sonochemical process and different post-calcined temperatures. Phase transformation, morphologies and optical properties in  $\text{TiO}_2$  structure were revealed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and diffuse reflectance spectroscopy. After that, mixed phase  $\text{TiO}_2$  particles were immobilized on glass bead supporter via dip coating technique for utilizing in photocatalytic application. Photocatalytic reaction is proposed to operate under solar irradiation. The mixing of anatase and rutile phase

\*Author to whom correspondence should be addressed.

in proper fraction could enhance its photocatalytic performance owing to the improvement of excited charge life time and the decrease of electron-hole recombination rate.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1. Preparation of TiO<sub>2</sub> Mixed Phase Particles

TiO<sub>2</sub> particles were prepared using titanium (IV) isopropoxide (TTIP) as titanium precursor. 0.5 mol of TTIP was dissolved in 20 ml ethanol then stirred for 2 h. Total volume in the solution was adjusted to 100 ml by adding deionized water under continuous stirring for 2 h. The high intensity ultrasound (750 W 20 kHz) was applied into the solution for 30 min using ultrasound probe to obtain as-prepared precipitate product. After that, the residual solution was withdrawn then dried in oven for 1 h. Finally, the white precipitate powders were grinded in a mortar and calcined at different temperature in range of 500 °C to 800 °C for 5 h.

### 2.2. Preparation of the Coating Solution

5 ml of titanium (IV) isopropoxide (TTIP) was used as precursor to prepare starting precursor. 140 ml of ethanol and 125 ml of deionized water was mixed. The solution was adjusted to pH 1 by dropping aqueous HCl. 0.1g of titanium dioxide particles prepared by sonochemical process calcined at different temperatures were loaded in the solution and stirred for 24 h at 60 °C until white solution was obtained. This solution was used as precursor in coating process as depicted in Figure 1. Moreover, the coating solution without anatase/rutile mixed phase TiO<sub>2</sub> particles was prepared in this experiment to compare its immobilization on glass bead substrate.

### 2.3. Preparation of TiO<sub>2</sub> Mixed Phase Film

Titanium dioxide mixed phase particles were immobilized on borosilicate glass beads via dip coating technique with designated coating solution. The glass beads with diameter 0.6 mm used as supporter of TiO<sub>2</sub> films were immersed into coating solution for 10 min. The coating processes were repeated 10 times and dried at 100 °C for 10 min in each coating cycle. Finally, the coated borosilicate glass beads were annealed at 400 °C for 1 h in the furnace with heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.4. Characterization

Phase identification and structural properties of anatase/rutile mixed phase TiO<sub>2</sub> powders were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Optical properties of mixed phase TiO<sub>2</sub> particles were characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS) in order to supplement phase transformation in mixed phase material. Moreover, the morphology of mixed phase film coated on glass beads was monitored by scanning electron microscopy (SEM) combined with energy dispersive spectroscopy (EDS) to evaluate chemical composition on the surface.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Phase Identification by X-ray Diffraction Technique

X-ray diffraction patterns of anatase/rutile mixed phase TiO<sub>2</sub> at different calcined temperatures are illustrated in Figure 2. Pure anatase TiO<sub>2</sub> phase of the powders calcined at 500 °C is obviously detected at  $2\theta = 25.5^\circ$  corresponding to (101) plane. As temperature elevates to 700 °C, the prominent peaks at  $2\theta = 27.8^\circ$  and  $36.1^\circ$  noticeably occurs

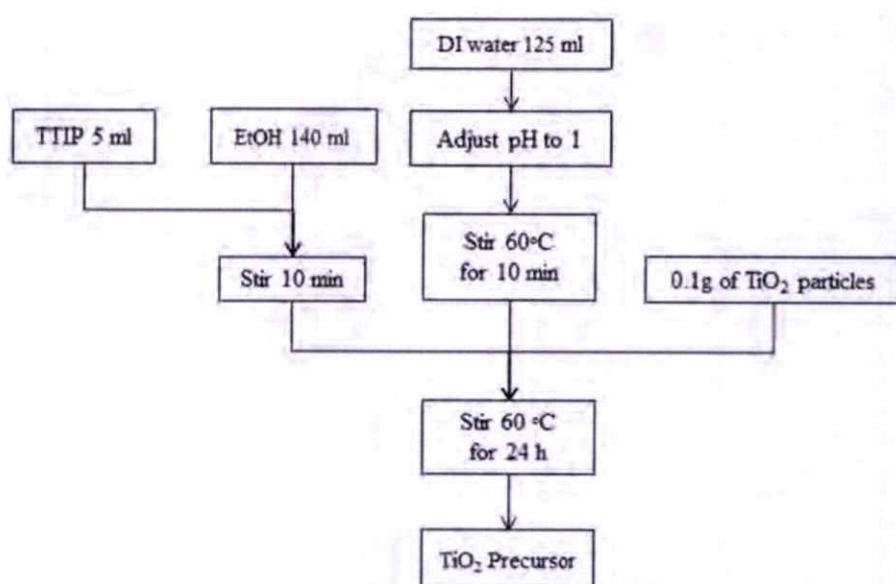
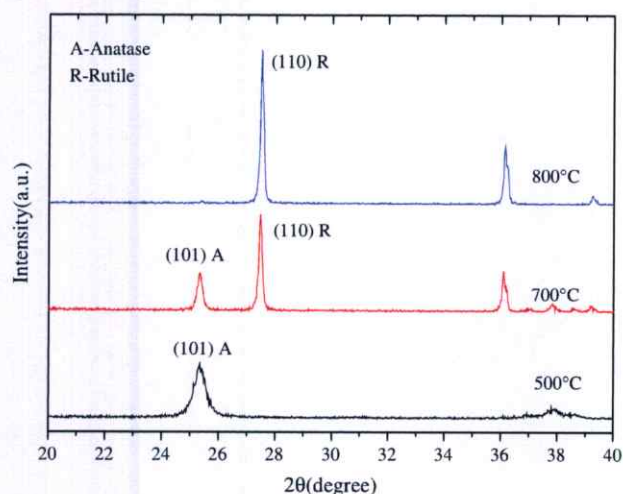


Figure 1. Schematic diagram of coating solution precursor solution mixed with anatase/rutile mixed phase TiO<sub>2</sub> particles.

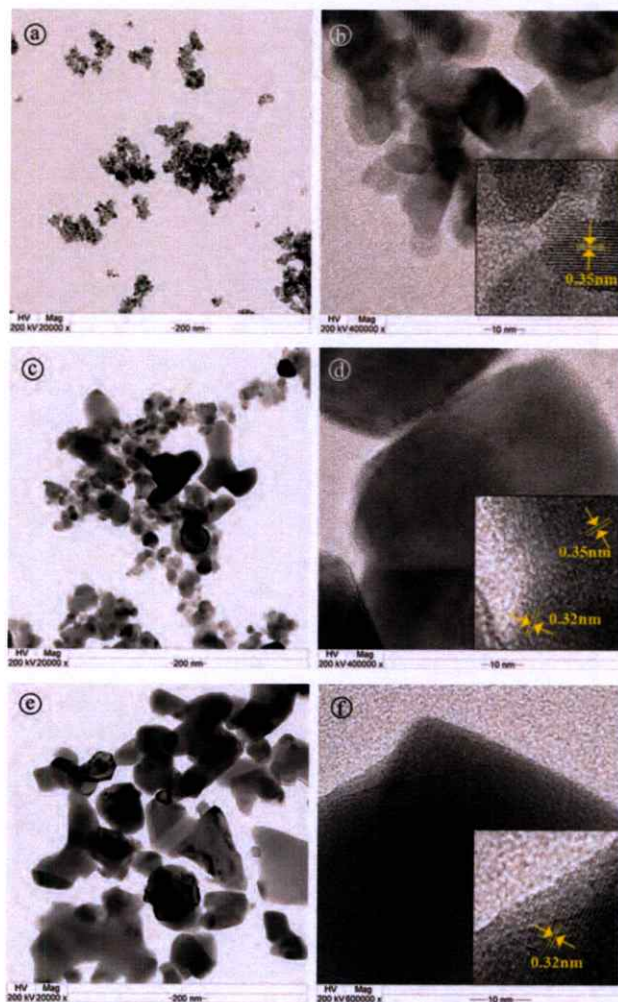


**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures.

in XRD pattern relating to rutile phase at (110) plane and (101) plane of rutile phase. Meanwhile, signal intensity of anatase peak in this condition decreases compared with the powder calcined at 500 °C. It can be deduced that the mixed phase of  $\text{TiO}_2$  material can be obtained from the sample calcined at 700 °C. This result indicates that phase transformation from anatase to rutile phase may be originated by the increase of high thermal energy after increasing calcination temperature. Generally, the anatase phase can be transformed to rutile phase at high temperature by changing the lattice parameters and lattice constant leading to closer packing in its unit cell.<sup>6-7</sup> However, high intensity of rutile phase in  $\text{TiO}_2$  structure is completely transformed at 800 °C owing to sufficient thermal energy provided into the system for phase transformation.

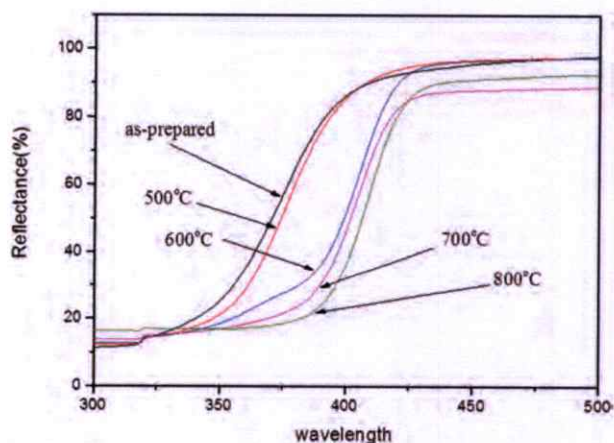
### 3.2. Internal Structure by Transmission Electron Microscopy

The internal structures of mixed phase  $\text{TiO}_2$  particles at different calcined temperatures by TEM images (Fig. 3) are utilized to determine  $d$ -spacing of  $\text{TiO}_2$  crystal plane. The particles size of  $\text{TiO}_2$  calcined at 500 °C as observed in Figure 3(a) is approximately 10–15 nm in size. In Figure 3(b),  $d$ -spacing of  $\text{TiO}_2$  particles calcined at 500 °C with width 0.35 nm corresponds to (101) plane of anatase phase  $\text{TiO}_2$ . Figure 3(c) shows the aggregation of  $\text{TiO}_2$  particles after calcined at 700 °C due to high thermal energy after heat treatment.<sup>9</sup> Meanwhile, high resolution image in Figure 3(d) demonstrates the difference of  $d$ -spacing width of 0.35 nm and 0.32 nm corresponding to (101) and (110) plane of anatase and rutile phase  $\text{TiO}_2$ , respectively. This result apparently identifies the presence of mixed phase between anatase and rutile polymorph in  $\text{TiO}_2$  sample. Figure 3(e) illustrates strong dense particles after calcined at 800 °C owing to thermal energy effect. This crystalline in this condition is related to (110) plane of rutile phase due to  $d$ -spacing of 0.32 nm

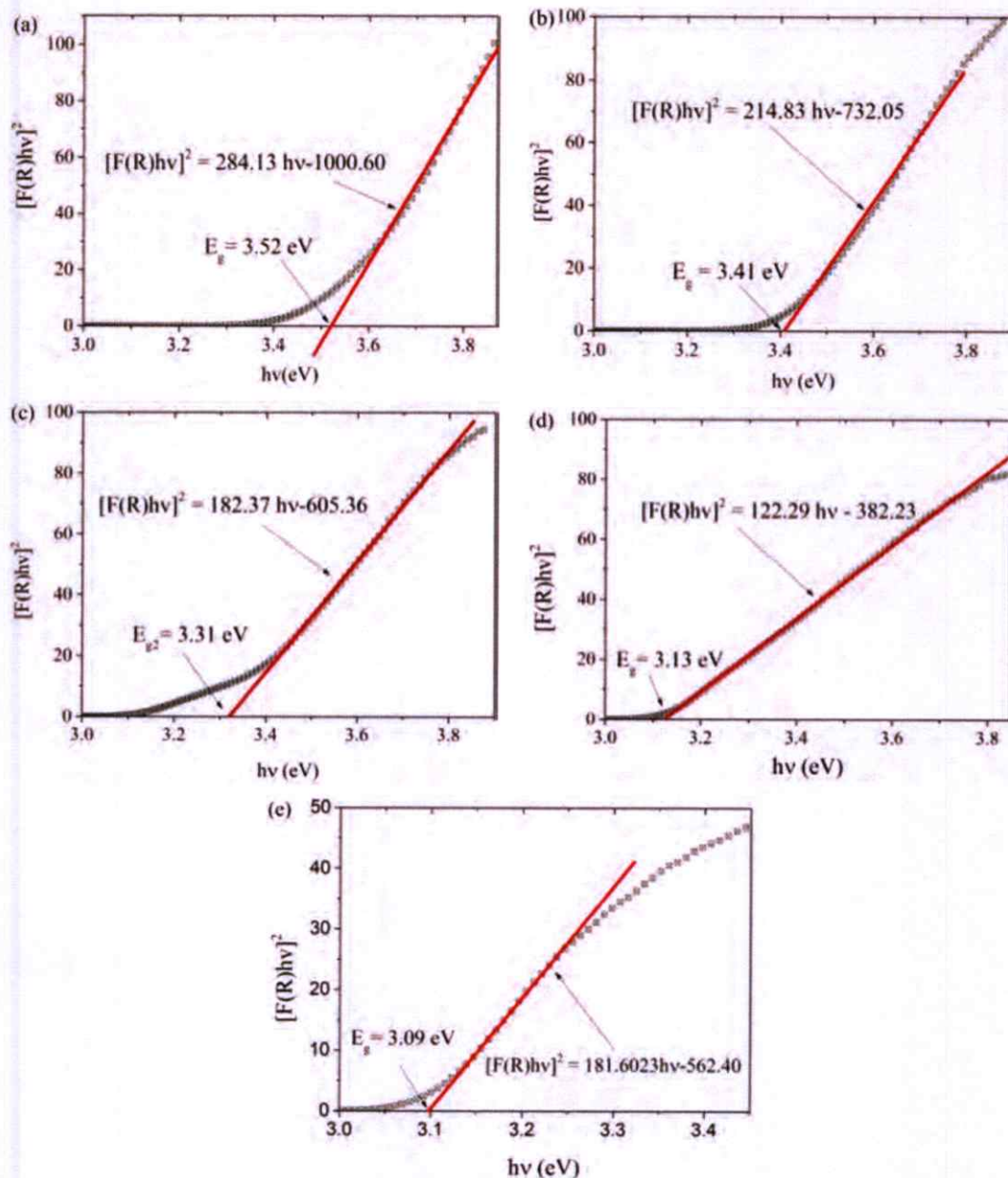


**Figure 3.** TEM images of  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures (a, b) 500 °C (c, d) 700 °C and (e, f) 800 °C.

as shown in Figure 3(f). The results of  $d$ -spacing value in TEM images are well agreed to XRD patterns indicating pure anatase and rutile phase in the sample calcined at 500 °C and 800 °C, respectively while the mixed



**Figure 4.** Diffuse reflectance spectra of  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures used for immobilizing on borosilicate glass beads.



**Figure 5.** The Kubelka-Munk interpreted plot of diffuse reflectance spectra of mixed phase  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures (a) 500 °C (b) 600 °C (c) 700 °C (d) 800 °C.

phase of anatase and rutile occurs in the sample calcined at 700 °C.

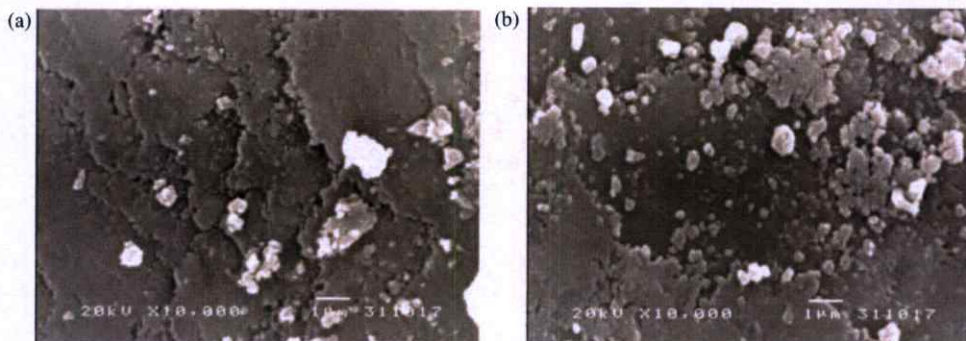
### 3.3. Optical Properties by Diffuse Reflectance Spectroscopy

Diffuse reflectance spectra of mixed phase  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures are given in Figure 4. This technique is proposed to investigate the change of band gap energy by the influence of  $\text{TiO}_2$  phase transformation after increasing calcination temperature. The spectra indicate that all samples exhibit high reflectance in visible range due to typical photon absorption of  $\text{TiO}_2$  in UV region. The reflectance edges show slightly red-shifted

in wavelength due to the structural transformation to rutile phase that is in harmony with XRD and TEM results. Band gap energy of anatase phase tends to decrease after phase transform with increasing calcination temperature.<sup>10</sup>

**Table I.** Optical band gap energy for  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures.

Sample	$E_g$ (eV)
As-prepared $\text{TiO}_2$	3.52
$\text{TiO}_2$ calcined at 500 °C	3.41
$\text{TiO}_2$ calcined at 600 °C	3.31
$\text{TiO}_2$ calcined at 700 °C	3.13
$\text{TiO}_2$ calcined at 800 °C	3.09



**Figure 6.** SEM images of immobilized  $\text{TiO}_2$  particles onto the surface of borosilicate glass beads prepared via dip coating technique for 10 times (a) pure TTIP and (b) TTIP/ $\text{TiO}_2$  particles calcined at  $700^\circ\text{C}$ .

To determine the band gap energy of  $\text{TiO}_2$  particle, the Kubelka-Munk conversion function as expressed in Eq. (1) is employed,<sup>11</sup>

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

where  $F(R)$  is the Kubelka-Munk function and  $R$  is diffuse reflectance. In order to determine the band gap energy, the diffuse reflectance UV-Vis spectra was converted as direct band gap of material. The converted graphs are given in Figure 5. The graph was plotted using following equation,<sup>11</sup>

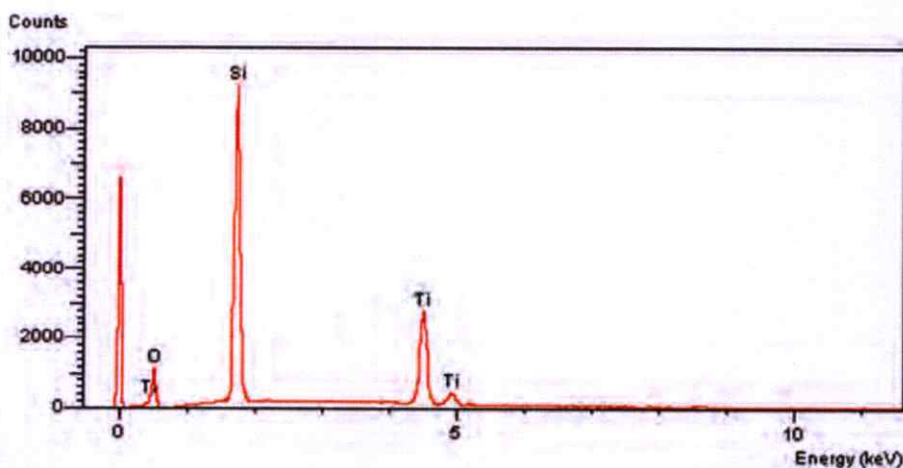
$$F(R)h\nu = \gamma\sqrt{h\nu - E_g} \quad (2)$$

Where  $h$  is Plank constant,  $\nu$  is frequency of photon,  $E_g$  is band gap energy and  $\gamma$  is constant. The band gap energy was evaluated by the determination of the intersection point of photon energy axis from the linear line that overriding the linear part as shown in Figure 5. Calculated band gap energies of all samples are summarized in Table I. The band gap energy of as-prepared  $\text{TiO}_2$  particle is  $3.52\text{ eV}$  which correlated to wide band gap of anatase phase  $\text{TiO}_2$ . When the sample was calcined at  $500^\circ\text{C}$  its band gap energy is approximately  $3.41\text{ eV}$ . For the

sample calcined at  $600^\circ\text{C}$ , its band gap energy significantly reduces to  $3.31\text{ eV}$  due to the initial formation of rutile phase of the sample. After the calcined temperature was increased to  $700^\circ\text{C}$ , band gap energy of the sample decreased to  $3.13\text{ eV}$  due to the existence of strong rutile crystalline and weak anatase phase. Meanwhile, band gap energy of  $\text{TiO}_2$  particles calcined at  $800^\circ\text{C}$  reduced to  $3.09\text{ eV}$  because of complete transformation into rutile phase. The decrease of band gap energy in  $\text{TiO}_2$  obviously occurs by phase transformation from anatase to rutile phase. However, the band gap energy of anatase phase can occur in different values depending on various parameters, for instance, aspect ratio of the particle, volume of sample, impurities and heating rate and time.<sup>6-7</sup>

#### 3.4. Surface Morphology of Mixed Phase $\text{TiO}_2$ on Glass Beads by Scanning Electron Microscopy

Surface morphologies of immobilized  $\text{TiO}_2$  particles on glass beads are monitored by scanning electron microscope as shown in Figure 6. Pure TTIP and TTIP combined with  $\text{TiO}_2$  particles coating solution coated on the glass beads are compared in their morphologies. As seen in Figure 6(a), SEM image of pure TTIP precursor coated on glass beads exhibits smooth film surface with uniform



**Figure 7.** EDS spectra of immobilized mixed phase  $\text{TiO}_2$  particles coated on the surface of borosilicate glass beads.

grain covered on glass surface. Figure 6(b) illustrates SEM image of TTIP precursor combined with mixed phase TiO<sub>2</sub> particles calcined at 700 °C coated on glass beads. It can be found that granular particles are immobilized and dispersed on substrate surface. For other conditions at different calcination temperatures, the surface morphology on glass beads is similar to Figure 6(b). Moreover, energy dispersive spectrum as shown in Figure 7 reveals that the elemental compositions on substrate surface are composed of titanium, silicon and oxygen elements. This result indicates that the presence of mixed phase TiO<sub>2</sub> particles is immobilized on the surface of borosilicate glass beads.

#### 4. CONCLUSION

Immobilized mixed phase TiO<sub>2</sub> particles on borosilicate glass beads were successfully fabricated by dip coating technique. For mixed phase TiO<sub>2</sub> powders, phase transformation between anatase to rutile phase was noticeably observed via sonochemical method assisted by calcination process. XRD pattern shows that mixed phase of anatase and rutile in TiO<sub>2</sub> powder is occurred at 700 °C. Moreover, TEM results illustrate both crystallographic plane of anatase and rutile phase in mixed phase TiO<sub>2</sub> sample calcined at 700 °C with *d*-spacing of 0.35 nm and 0.32 nm, respectively. Meanwhile, pure anatase phase in TiO<sub>2</sub> structure could be obtained at lower calcined temperature at 500 °C. For pure rutile phase, TiO<sub>2</sub> structure was completely transformed after calcination was elevated to 800 °C. DRS spectra indicate that the phase transformation

from anatase to rutile in TiO<sub>2</sub> structure may decrease the band gap energy of the samples from 3.41 eV to 3.09 eV. SEM images show film formation and high amount of TiO<sub>2</sub> cluster on the surface of borosilicate glass beads meanwhile energy dispersive spectra confirm the existence of TiO<sub>2</sub> on glass beads.

**Acknowledgments:** This work was financially supported by National Research Council of Thailand (Grant No. A11802155).

#### References and Notes

1. Z. Jin, W. Duan, B. Liu, X. Chen, F. Yang, and J. Guo, *Appl. Surf. Sci.* 356, 707 (2015).
2. F. Oshani, R. Marandi, S. Rasouli, and M. K. Farhoud, *Appl. Surf. Sci.* 311, 308 (2014).
3. R. Kaplan, B. Erjavec, G. Drazic, J. Grdadolnik, and A. Pintar, *Appl. Catal. B-Environ.* 181, 465 (2016).
4. H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadah, M. Habibi, M. Akia, and M. H. Isa, *J. Ind. Eng. Chem.* 26, 1 (2015).
5. J. Y. Park, C. Lee, K. W. Jung, and D. Jung, *B Korean Chem. Soc.* 30, 402 (2009).
6. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48, 66 (2003).
7. D. H. A. Hanaor and C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* 46, 855 (2011).
8. M. Singh, D. Pathak, A. Mahajan, and R. K. B. Pratsinis, *J. Optoelectron. Adv. M* 14, 624 (2012).
9. A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, and S. Agilan, *Optik* 124, 6201 (2013).
10. A. Pal, T. K. Jana, and K. Chatterjee, *Mater. Res. Bull.* 76, 353 (2016).
11. Sutisna, M. Rokhmat, E. Wibowo, Khairurrijal, and M. Abdullah, *Sustain. Environ. Res.* 27, 172 (2017).

Received: 30 November 2017. Accepted: 20 March 2018.

## Photocatalytic Performance of CPC Photoreactor in Presence of Anatase/Rutile TiO<sub>2</sub> Mixed Phase

Ammar Ibrahim<sup>1,\*</sup>, Sarofee Sulaiman<sup>1</sup>, Chakkaphan Wattanawikkam<sup>2</sup> and Wanichaya Mekprasart<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110 Thailand

### Abstract

Titanium dioxide mixed phase of anatase and rutile was prepared via sol-gel process with ultrasound assistance then calcined at different temperatures to obtain mixed phase TiO<sub>2</sub>. The mixed phase TiO<sub>2</sub> with specific ratio was used as photocatalyst in compound parabolic collecting (CPC) photoreactor. X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to investigate the phase transformation of TiO<sub>2</sub>. Photoactivities of the prepared photocatalysts were performed to decolorize the organic dye solution by coating on solid glass spherical beads which were packed in CPC photoreactor to study the performance of photodegradation. The results indicate that the system can be practically utilized and the cleaning is required for the next use.

**Keywords:** Titanium dioxide, Sonochemical, CPC reactor

### 1. Introduction

In the photocatalytic application, TiO<sub>2</sub> is one of the most attractive semiconductor with great effective role as photocatalyst. Naturally, there are three different structures of TiO<sub>2</sub> including anatase, rutile and brookite with its slight difference on band-gap energy. Due to the flat band potential, TiO<sub>2</sub> is one of most photoreactive semiconductor materials for producing the reactive radicals. Furthermore, TiO<sub>2</sub> has been used in various fields of applications; for instance solar cell technology, sensor technology, surface coating and photocatalyst [1,2]. Among those different polymorphs, anatase and rutile phase are most effective in photocatalytic application. However pure phase of anatase or rutile can be improved to obtain greater performance in photocatalytic activity. Some of researches have reported that the mixed phase between anatase and rutile phase in specific fraction can potentially enhance the photocatalytic performance by retarding the rate of electron-hole recombination after excitation process and also enhance the life time of excited state of electron which can be migrate to the surface of material and react with absorbed molecules. For material preparation, there are many alternative way to produce the mixed phase TiO<sub>2</sub> particles. A great method to synthesize the TiO<sub>2</sub> nanoparticles is ultrasound assisted sol-gel process as known as sonochemical process by produce fine particles with low aggregation of the particles [3,4]. In the use as photocatalyst in the photoreactor, TiO<sub>2</sub> particles were coated on spherical transparent solid substrate. For coating process, many methods have been used. Most well-known and uncomplicated methods for coating the TiO<sub>2</sub> on substrate is dip-coating process. It is known as a low energy requiring process, simply system and large production process [5].

In this work, TiO<sub>2</sub> mixed phase was prepared by sonochemical process then calcined at different temperatures. The anatase to rutile phase transformation of prepared titanium dioxide was investigated by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray adsorption spectroscopy (XAS) to study the chemical properties and the change in transition state. The anatase and rutile mixed phase of TiO<sub>2</sub> nanoparticles at specific ratio were also coated on solid glass substrate by dip coating process for using in photocatalytic application with CPC reactor.

## 2. Experimental details

### 2.1 Preparation of TiO<sub>2</sub> mixed phase particles

Titanium dioxide particles were synthesized using titanium tetraisopropoxide (TTIP) designated as the starting precursor. Firstly, 0.5 mol of titanium tetraisopropoxide (TTIP) was mixed with 20 ml ethanol following by stirring for 2 h. Deionized water was then added into the solution until total volume was 100 ml. The mixed solution was further stirred for 2 h. The prepared precursor was irradiated under intense ultrasound operated at, 750 W 20 kHz for 30 min during sol-gel process until the precipitated product was obtained, The precipitated materials was dried followed by calcination process calcined for 5 h at 500°C to 800°C.

### 2.2 Preparation of coated TiO<sub>2</sub>

The mixed phase TiO<sub>2</sub> particles were coated on spherical glass beads whose diameter of 0.6 mm used as substrate to embed the TiO<sub>2</sub> particles using dip coating process. For dip coating process, the spherical substrates were cleaned then dipped in the titanium aqueous for 10 min. The dipping step was conducted for 10 times followed by drying process in each cycle coating. The coated glass beads were proceeded to heat treatment process at 400°C for 1 h.

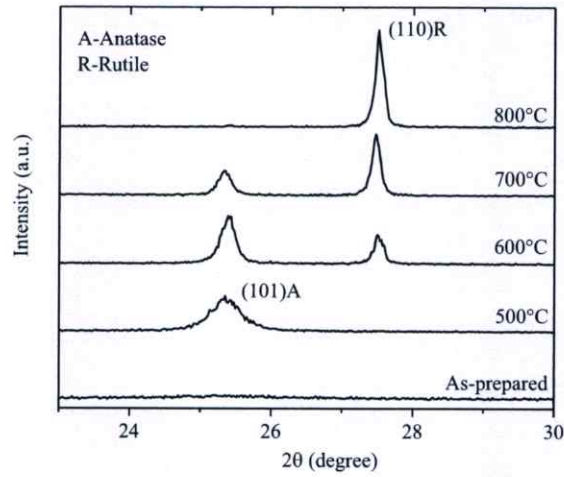
### 2.3 Characterization

The main characterization is to investigate the anatase and rutile mixed phase and phase transformation of as-prepared TiO<sub>2</sub> by using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray absorption spectroscopy (XAS). Photocatalytic process of mixed phase TiO<sub>2</sub> coated glass beads was carried out in the designated CPC photoreactor under light illumination.

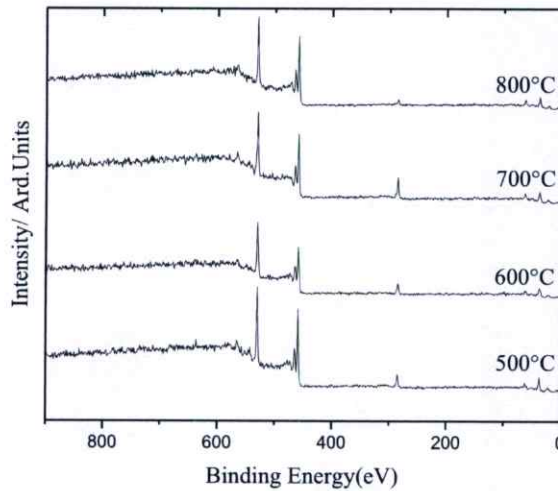
## 3. Results and Discussion

### 3.1 Phase identification by X-ray diffraction technique

Fig.1 reveals the main peaks of x-ray diffraction patterns of as-prepared TiO<sub>2</sub>. It is clearly indicated that the mixed phase of as-prepared TiO<sub>2</sub> occur at the annealed temperature range of 600°C -700°C. The main peak that according to anatase phase is appeared at  $2\theta = 25.5^\circ$ , corresponding to its (101) plane. Meanwhile the peak of rutile phase is situated at  $2\theta = 27.8^\circ$  that is corresponded to its (110) plane. Therefore, the mixed phase of as-prepared TiO<sub>2</sub> can be obtained at calcination temperature in range of 600°C -700°C. The as-prepared TiO<sub>2</sub> could be completely transformed to rutile phase at heating temperature beyond 800°C [6].



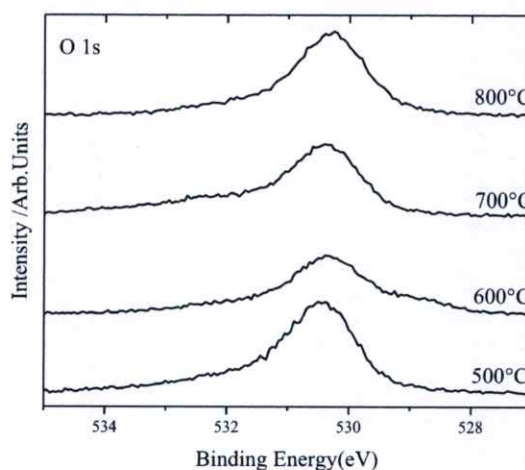
**Fig. 1.** XRD patterns of different  $\text{TiO}_2$  phases of prepared  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures.



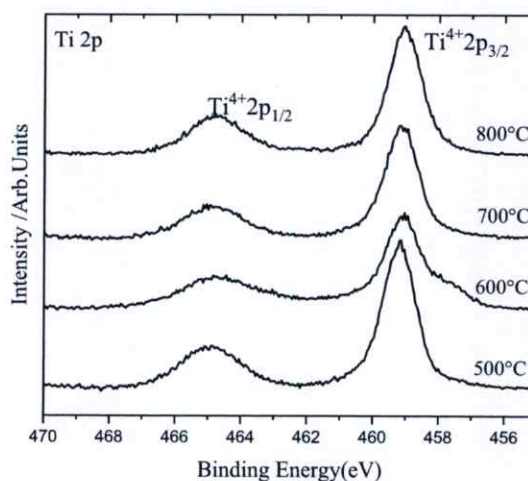
**Fig. 2.** X-ray photoelectron spectra of prepared  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperature.

### 3.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Fig. 2. illustrate the survey scan of x-ray photoelectron spectra of  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures. The main appeared peaks are corresponded to C1s, Ti2p and O1s peaks located at 286 eV, 258.9 eV and 530 eV, respectively [7]. Fig. 3. shows O1s XPS spectra of prepared  $\text{TiO}_2$  calcined at different temperatures. The peak consists of two closely located components. The peak at higher energy can be attributed to O-H or O-C bonds and the peak located at lower energy can be attributed to O-Ti bond.



**Fig. 3.** O1s XPS spectra of prepared  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperature.

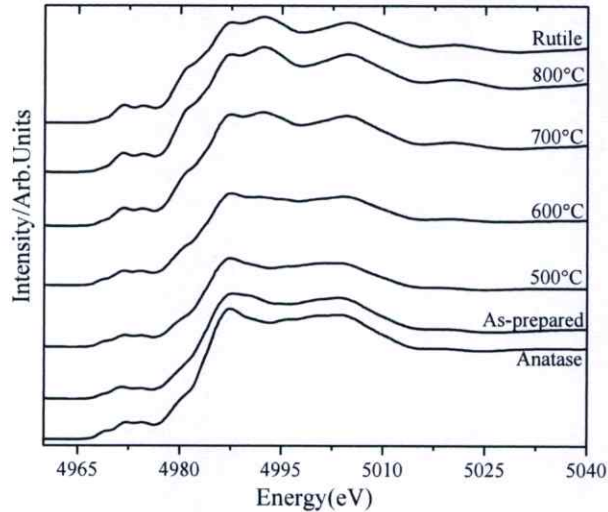


**Fig. 4.** Ti 2p XPS spectra of  $\text{TiO}_2$  powders calcined at different temperature.

The Ti2p XPS spectra of prepared  $\text{TiO}_2$  that were calcined at different temperatures are illustrated in Fig. 4. The peaks indicating the spin orbital splitting locate at 464 eV and 458 eV relating to  $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$  and  $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ , respectively [8,9].

### 3.3 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

To investigate the mixed phase of prepared  $\text{TiO}_2$  at different calcined temperatures, x-ray absorption spectroscopy was employed to study the anatase to rutile phase transformation of prepared  $\text{TiO}_2$ . The Ti K-edge XANES spectra of prepared  $\text{TiO}_2$  with different calcined temperatures is shown in Fig.5. the XANES patterns of as-prepared sample and the sample calcined at 500°C are identical to the anatase standard sample.



**Fig. 5.** Ti K-edge XANES spectra of  $\text{TiO}_2$  particles calcined at different temperatures.

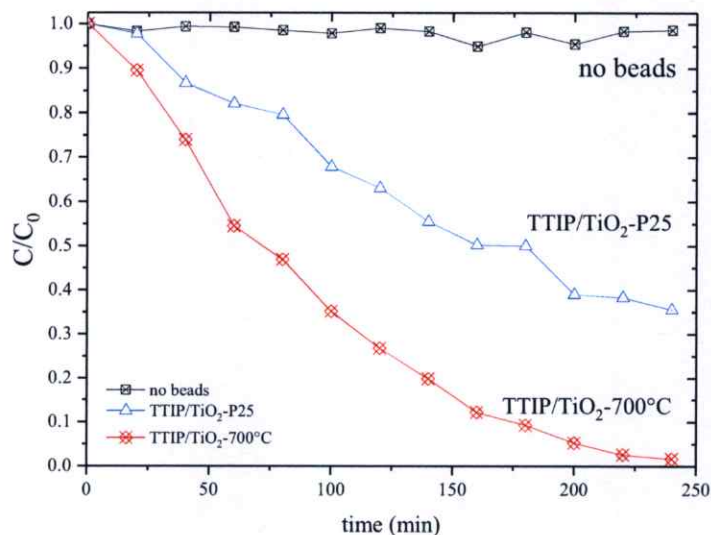
At calcined temperature of  $600^\circ\text{C}$ , the corresponding XANES spectrum exhibits the specific featured patterns combined with anatase and rutile peaks meanwhile those patterns of the samples calcined at higher temperatures are in the same feature of rutile standard sample. This result affirms that the prepared  $\text{TiO}_2$  particles are transformed from anatase to rutile phase at high temperature which also corresponding to x-ray diffraction results [10].

### 3.4 Photocatalytic Performance

Photocatalytic activities of coated  $\text{TiO}_2$  mixed phase were measured by decolorization of rhodamine B organic dye solution. The coated glass spheres were loaded in the reactor tube of compound parabolic collector. The system was carried under solar irradiation then dye solution was withdrawn for 3 ml every 30 min for 4 hr. Finally, water was flowed throughout the system to clean the residue of dye solution out of the system. The collected dye solution was evaluated by UV-Visible spectrophotometer. Degradation reaction percentage of coated glass spheres can be determined as follow the equation [11].

$$\% \text{Degradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Where  $C_0$  and  $C_t$  is the concentration of dye solution at initial and concentration of dye solution at time  $t$ , respectively. The photodegradation performance of coated  $\text{TiO}_2$  mixed phase on glass sphere has shown in Fig. 6. The decolorization of rhodamine B dye solution by  $\text{TiO}_2$  mixed phase calcined at  $700^\circ\text{C}$  indicates the highest photodegradation performance due to mixed phase of anatase and rutile in suitable fraction and the interfaces between both phases. Some of ratio of  $\text{TiO}_2$  mixed phase could not maximize the photocatalytic performance because it is also depend on interface between phases.



**Fig. 6.** Photocatalytic activities of different coated glass sphere in CPC photoreactor under solar irradiation.

According to our previous work, the phase ratio of this sample is 24 and 76 of anatase phase and rutile phase, respectively<sup>[12]</sup>. By mixing of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> in proper fraction, the excited electron and hole can be transfer to the other states instead of lead to rapid recombination<sup>[3]</sup>. Furthermore, it can be increased lifetime to react with organic molecules on the surface of materials resulting to more reactivity to degrade the organic dye molecules. The black line photodegradation of dye solution without coated glass beads, it's show the slightly degradation which due to its photolysis process of dye solution meanwhile the glass beads coated with TiO<sub>2</sub>-P25 are show clear for photodegradation as it's the commercial grade of mixed phase TiO<sub>2</sub> powders with ratio is 70 and 20 of anatase and rutile phase, respectively. However, as above description the photocatalytic performance of mixed phase TiO<sub>2</sub> are depend on various parameters such as method of preparation, precursor and interface of each phase which can transfer the excited charge to the other phase before recombine.

#### 4. CONCLUSION

Anatase/Rutile mixed phase titanium dioxide was prepared via sonochemical process following by calcination process at different temperatures to obtain the mixed phase between anatase and rutile for using as photocatalyst. The XPS result indicates the slight difference in Ti2p corresponding to different phases of TiO<sub>2</sub> when calcined at different temperatures. XAS result clearly illustrates the change in K-edge peak of prepared TiO<sub>2</sub> when calcined at different temperatures indicating that it is absolutely transformed from anatase phase at calcined at below 500°C to rutile phase at calcination temperature over 700°C. The photocatalytic result indicates the TiO<sub>2</sub> mixed phase calcined at 700°C show highest performance compare to other sample. The mixing phase of anatase and rutile in proper ratio can be increase in photodegradation performance due to excited charge can

move to other phase prior recombine. With this idea, increase in lifetime to react with molecules on the surface. However, it is not only mixing phase of anatase and rutile that can be improve its photocatalyst performance. It is also depend on preparation method and interface of each phase.

## Acknowledgments

This work was financially supported by National Research Council of Thailand (Grant No. A11802155).

## References

- [1] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 59-66.
- [2] D.H.A. Hanaor and C.C. Sorrell, Review of the anatase and rutile phase transformation, J. Mater Sci 46 (2011) 855-874.
- [3] H. Zangeneh, A.A.L Zinatizadah, M. Habibi, M. Akia and M. H. Isa., J. Ind. Eng. Chem. 26 (2015) 2-4.
- [4] D.V. Pinjari, K. Prasad, P.R. Gogate, S.T. Mhaske and A.B. Pandit, Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique : Effect of calcination and sonication time, Ultrasonic Sonochemistry 23 (2015) 185-191.
- [5] A.Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu and S. Agilan, Optik 124 (2013) 6201-6204.
- [6] C.R. Tubio, F. Guitian, J.R. Salgueiro and A. Gil. Material Letters 141 (2015) 203-206.
- [7] H.M. Chenari, C. Seibel, D. Hauschild, F. Reineri and H. Abdullahian, Mat. Res. (2016) 1-5.
- [8] W.S. Oh, C. Xu, D.Y. Kim and D.W. Goodman, Preparation and characterization of epitaxial titanium oxide films on Mo (100), J. Vac. Sci. Technol. A 15(3) (1997) 1710-1716.
- [9] J. Trigueiro, N. Bundaleski and O.M.N.D. Teodoro, Monitoring dynamics of different processes on rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface by following work function change, Vacuum 152 (2018) 327-329.
- [10] S. Matsuo, N. Sakaguchi, E. Obuchi, K. Nakano, R.C.C. Perera, T. Watanabe, T. Matsuo and H. Wakita, Anal. Sci. 17 (2001) 149-153.
- [11] F. Zahedi, M. Behpour, S.M. Ghoreishi and H. Khalilian, Sol. Energy. 120 (2015) 287-295.
- [11] D.H.A. Hanaor and C.C. Sorrell, J. Mater Sci 46, 855 (2011).
- [12] A. Ibrahim, W. Mekprasart, W. Pecharapa, Materials Today : Proceedings 4 (2017) 6159-6165.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายอัมมาร์ อิบบรอฮิม
วัน-เดือน-ปีเกิด	21 มีนาคม 2537
สถานที่เกิด	จังหวัดนราธิวาส
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 36/1 หมู่ 4 ตำบลมะนังตายอ อำเภอเมือง จังหวัดนราธิวาส 96000
ประวัติการศึกษา	ปี 2554 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนอัสตรากีเยห์ อิสลามียะห์ ปี 2555 เข้าศึกษาต่อระดับอุดมศึกษา สาขาวิศวกรรมวัสดุโน คณะวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปี 2559 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมวัสดุโน คณะวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง