

ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารละลายเอทานอลเพื่อผลิตไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา
CuO/TiO₂

นายก๊กก้อง พรสฤติย์พงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ETHANOL SOLUTION FOR HYDROGEN
PRODUCTION OVER CuO/TiO₂ CATALYSTS

Mr. Kukkong Pornsatitpong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

กีกักอง พรสถิตยัพงษ์: ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารละลายเอทานอลเพื่อผลิตไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/TiO_2 . (PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ETHANOL SOLUTION FOR HYDROGEN PRODUCTION OVER CuO/TiO_2 CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี, 73 หน้า.

ระบบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเป็นแหล่งทางเลือกของพลังงานในอนาคตที่ยั่งยืน กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นอีกเทคโนโลยีหนึ่งที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน วัตถุประสงค์ในงานวิจัยนี้เพื่อทำการศึกษากการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของน้ำเสียที่มีเอทานอลตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารตั้งต้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา กำลังแสง อัลตราไวโอเล็ต อัตราส่วนระหว่างเอทานอลต่อน้ำในน้ำเสียสังเคราะห์ การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยคุณลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค XRD XRF BET FT-IR และ UV-Visible จากผลการทดลองพบว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสงในเครื่องปฏิกรณ์แก้วแบบกะโดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 313 เคลวินคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีแบบเคลือบฝัง ค่าความเป็นกรด – เบสเริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์ เท่ากับ 5 กำลังของแสงอัลตราไวโอเล็ตเท่ากับ 33 วัตต์ โดยมีอัตราส่วนระหว่างเอทานอลต่อน้ำเท่ากับ 3:7 และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ร้อยละความเข้มข้นเท่ากับร้อยละ 10 โดยปริมาตรจะได้อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสะสมที่เกิดขึ้นเท่ากับ 81.2 ไมโครโมล

ภาควิชาเคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....
 สาขาวิชาเคมีเทคนิคลายมือชื่อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา...2555

5272228223: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: Hydrogen generation / Photocatalytic / Wastewater

KUKKONG PORNSATITPONG:PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ETHANOL SOLUTION FOR HYDROGEN PRODUCTION OVER CuO/TiO₂ CATALYSTS. ADVISOR: NUTTAYA PONGSTABODEE, Ph.D., 73 pp.

Hydrogen generation systems are alternative source for the future of sustainable energy and photocatalytic oxidation represents one of technologies currently showing promise as a method for hydrogen production. The aim of this research was to study hydrogen generation from photocatalytic oxidation of ethanol solution. To study hydrogen production performance by photo catalytic oxidation in ethanol solution, copper (Cu) doped TiO₂ was used as catalysts. The photo catalysts were prepared by wet impregnation method. The photo catalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, BET, FT-IR and UV-vis diffuse reflectance,. The glass cylinder reactor was placed in a water bath to control the reactor temperature at 313 K. The effects of loading of Cu, pH of solution, concentration of ethanol, adding H₂O₂ content on the catalytic activity were investigated. The experimental results showed that the optimum hydrogen production was obtained when 10% loading of Cu on TiO₂ catalyst with initial pH of solution of 5. Initial concentration of ethanol solution is 30% and H₂O₂ was 10 %by volume under 33 W of UV light of irradiation. Hydrogen generated at this condition was 81.2 μ mole

Department :Chemical Technology..... Student's Signature

Field of Study :Chemical Technology..... Advisor's Signature

Academic Year :2012.....

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	1
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง(Photocatalysis).....	3
2.1.1 สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า.....	3
2.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	5
2.1.3 ลักษณะของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic oxidation process).....	11
2.2.1 แสง.....	15
2.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts).....	18
2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysts).....	18
2.3.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์.....	19
2.3.2.1.1 สารว่องไว (Active component).....	19
2.3.2.1.2 ตัวรองรับหรือตัวพา (Support).....	19
2.3.2.1.3 โพรโมเตอร์ (Promoter).....	20

บทที่	หน้า
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.4.1 การเตรียมสารตั้งต้นและสารว่องไว.....	20
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	25
3.1 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย.....	25
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	26
3.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	27
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	27
3.4.2 การทดลองการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	32
3.4.3 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่.....	33
3.4.4 การวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	34
3.5 ตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	35
3.5.1 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	35
3.5.2 ปริมาณของโลหะทองแดงที่โหลดบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์.....	35
3.5.3 ปริมาณความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ใช้ในปฏิกิริยา.....	36
3.5.4 ค่าความเป็นกรด – เบส เริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์.....	36
3.5.5 การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายเอทานอล.....	36
3.5.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	36
3.5.7 การวิเคราะห์ลักษณะคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น.....	36
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	37
4.1 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	37
4.1.1 การเตรียมชนิดของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆฝังเคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์.....	37
4.1.2 การปริมาณการเคลือบฝังของทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน.....	40

4.1.3	การปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน.....	42
4.1.4	ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน.....	46
4.1.5	การปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของสารละลายเททานอล.....	48
4.1.6	การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของสารละลายเททานอล.....	50
4.2	ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
4.2.1	การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค XRD.....	52
4.2.2	การหาปริมาณสารร่องไว้ในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค XRF	54
4.2.3	การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค BET.....	55
4.2.4	การวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค UV – Visible.....	56
4.2.5	การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยแสงโดยเทคนิค FT-IR.....	59
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	61
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	61
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	62
	รายการอ้างอิง.....	63
	ภาคผนวก.....	67
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	73

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ตำแหน่งของแถบอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าบางชนิด.....	5
4.1	ชนิดของสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ.....	37
4.2	แสดงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์.....	53
4.3	แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนสเปกโตรสโกปี.....	53
4.4	แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค BET surface analysis.....	54

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของพลังงานช่องว่างอิเล็กทรอนิกส์.....	4
2.2 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	6
2.3 แถบของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าด้วยพลังงานศักย์ย้อนกลับ.....	11
2.4 หลักการพื้นฐานของกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	12
2.5 แสดงสเปกตรัมของแสง.....	15
2.6 แสดงสเปกตรัมของแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	17
2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก.....	21
3.1 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์.....	27
3.2 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไททาเนียมไดออกไซด์.....	29
3.3 แผนผังอุปกรณ์ทดลองกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	32
4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเคลือบฝังชนิดต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์.....	38
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละทองแดงออกไซด์ 5, 10, 20 และ 100 ตามลำดับ.....	40
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลปริมาณต่างๆ.....	42
4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความเป็นกรด-ด่างต่างๆ ของสารละลายเอทานอลเริ่มต้น.....	45
4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไททาเนียมไดออกไซด์กับสารละลายเอทานอลโดยทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	47
4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไททาเนียมไดออกไซด์กับสารละลายเอทานอลโดยทำการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	50

ภาพที่	หน้า
4.7 XRD ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นจากระบวนการไฮโดรไลซิส.....	52
4.8 XRD ของทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีการเคลือบฝัง.....	53
4.9 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์ที่โหลดลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค UV-visible	56
4.10 รูปแบบค่าพลังงานแบนด์แก๊ปของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์.....	57
4.11 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์ที่โหลดลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR....	58
ก.1 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)	68
ก.2 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF).....	69
ก.3 เครื่อง Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP 2020 ยี่ห้อ Micromeritic	70
ก.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Thermo Finigan รุ่น Trace GC.....	70
ก.5 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	71
ก.6 เครื่องเครื่องควบคุมและให้พลังงานของหลอดแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	72

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, H₂) ถือได้ว่าเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ได้รับการคาดการณ์และเป็นที่ยอมรับว่าจะเป็แหล่งเชื้อเพลิงที่สำคัญในอนาคต แก๊สไฮโดรเจนสามารถถูกสังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการต่าง ๆ เช่น กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ ด้วยพลังงานไฟฟ้า (electrolysis) การรีฟอร์มไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (steam reforming of hydrocarbon) หรือ กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสง แต่ละกระบวนการต่างต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจน โดยพบว่า อัตราการใช้พลังงานในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสงมีค่าต่ำที่สุด หากใช้พลังงานแสงอาทิตย์ในการกระตุ้นปฏิกิริยา นอกจากนี้หากพิจารณาแหล่งสารตั้งต้นที่นำมาใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน พบว่า หากสามารถประยุกต์ใช้น้ำเสีย เป็น แหล่งสารตั้งต้นก็จะยิ่งเกิดความคุ้มค่าทั้งการกำจัดหรือลดความเป็นพิษจากน้ำเสียก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมและสามารถได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลพลอยได้

ดังนั้นเป้าหมายของงานวิจัยนี้ คือ การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสง (Photocatalytic) ของสารละลายเอทานอล เพื่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีราคาถูกลงและมีความเป็นพิษต่ำนำมาปรับปรุงคุณภาพเพื่อให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดียิ่งขึ้น โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสง

1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารละลายเอทานอล เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียที่มีแอลกอฮอล์ปนเปื้อน โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าหาข้อมูลทฤษฎีต่าง ๆ เกี่ยวกับปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสงของเอทานอล รวมทั้งศึกษาทฤษฎีเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
2. ออกแบบและสร้างชุดปฏิกรณ์ และจัดเตรียมอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 2 ชนิดได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไททาเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์
4. ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากสารละลายเอทานอลภายใต้การฉายแสงโดยมีตัวแปรที่จะศึกษาดังนี้
 - 4.1 ชนิดโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์
 - 4.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ การฝังเคลือบแบบเปียก, ไฮโดรไลซิส
 - 4.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ 0.5 และ 1 กรัม ต่อสารละลายเอทานอล 300 มิลลิลิตร
 - 4.4 ปริมาณเอทานอลที่ใช้ในสารละลาย ได้แก่ร้อยละ 0 10 และ 30 โดยปริมาตร
 - 4.5 แหล่งของแสงที่ใช้ในปฏิกิริยา ได้แก่ แสงยูวี และ แสงมองเห็นได้
5. ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ เทคนิคการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธีบีอีที (BET), เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF), เทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (FT-IR), เทคนิคยูวี วิสิเบิล แอบซอร์ปชัน สเปกโตรสโคปี (UV-vis)
6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis)[1-5]

photocatalysis มาจาก photochemistry และ catalyst ดังนั้น กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงหมายความว่า แสงและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้ร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพทางเคมี (chemical transformations) ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิม และการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง คือ วิธีการที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการกระตุ้นด้วยความร้อนจะถูกแทนที่โดยการกระตุ้นด้วยความเข้มแสง

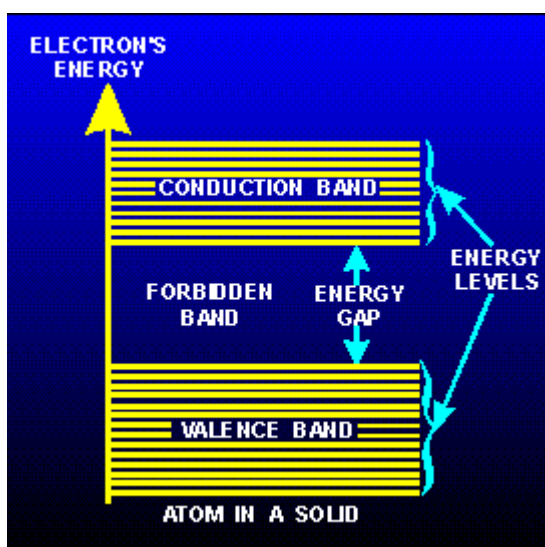
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) เป็นการเร่งปฏิกิริยาด้วยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำงานงานได้จากการใช้แสงไปกระตุ้นสารเพื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารตั้งต้น ซึ่งปฏิกิริยาชนิดนี้เริ่มต้นด้วยการสร้างหลุมอิเล็กตรอนบนสารกึ่งตัวนำโดยการให้พลังงานโดยแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ ค่าแถบพลังงาน (band gap energy) ซึ่งเป็นค่าของความแตกต่างระหว่างพลังงานของคอนดักชันแบนด์ (conduction band) และวาเลนซ์แบนด์ (valence band) ของสารกึ่งตัวนำที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอิเล็กตรอนในคอนดักชันแบนด์ และจากหลุมประจุบวกที่เกิดขึ้นของสารกึ่งตัวนำจะเคลื่อนไปยังพื้นผิวของอนุภาคนิวาเลนซ์แบนด์ โดย หลุมประจุบวกจะมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) และ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปจะมีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) และเกิดเป็นอนุมูลอิสระของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl radical)

2.1.1 สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า

สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าเป็นสารที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งเป็นตัวกลางระหว่างฉนวนกับตัวนำไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำไฟฟ้ามีแถบอิเล็กตรอนซึ่งหาได้จากความเป็นผลึกของสาร สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอยู่ในรูปโลหะออกไซด์หรือซัลไฟด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (cadmium sulfide, CdS) และซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) การกระจายตัวของพลังงานอิเล็กตรอนถูกอธิบายได้โดยใช้ระดับเฟอร์มี (Fermi level) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า และอุณหภูมิของ

อิเล็กตรอน ที่อุณหภูมิต่ำเท่ากับศูนย์นั้นอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มีแต่ที่อุณหภูมิไม่เท่ากับศูนย์ ระดับพลังงานจะถูกละเลวมและมีอิเล็กตรอนจะมีพลังงานสูงกว่าระดับเฟอร์มี

ในระหว่างช่องว่างของแถบเต็มไปด้วยอิเล็กตรอน แถบที่มีระดับพลังงานสูงสุดเรียกว่า แถบวาเลนซ์ และด้านบนของแถบอิเล็กตรอนเรียกว่า แถบการนำ ความกว้างของแถบพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบการนำคือช่องว่างของแถบอิเล็กตรอน (conduction band) โครงสร้างโดยรวมของพลังงานช่องว่างของแถบอิเล็กตรอนแสดงดังรูป 2.1 ช่องว่างของแถบอิเล็กตรอนถูกพิจารณาจากผนังอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเพื่อให้เกิดความเป็นอิสระ ปริมาณของพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำเรียกว่า พลังงานช่องว่างของแถบอิเล็กตรอน (band gap energy, E_g) อิเล็กตรอนบางตัวถูกกระตุ้นไปยังผนังและเข้าไปในแถบการนำซึ่งเรียกว่า อิเล็กตรอนแถบการนำ สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างของแถบอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำพร้อมกันนั้นจะทำให้เกิดหลุม (hole, h) ที่มีไม่มีอิเล็กตรอนขึ้นในแถบวาเลนซ์ ตารางที่ 2.1 แสดงตำแหน่งของแถบการนำ แถบวาเลนซ์ ช่องว่างของแถบอิเล็กตรอนและค่าความยาวคลื่นของช่องว่างของแถบอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดต่างๆ



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของพลังงานช่องว่างอิเล็กตรอน [3]

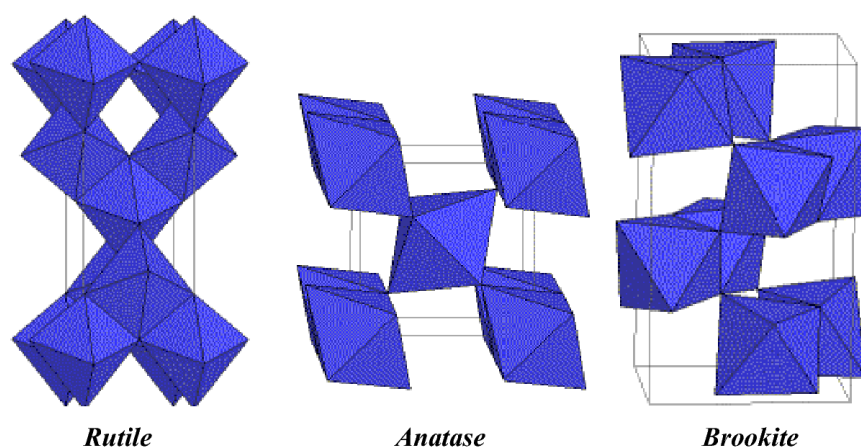
ตารางที่ 2.1 ตำแหน่งของแถบอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าบางชนิด[4]

สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor)	แถบวาเลนซ์ (Valence band; eV)	แถบการนำ (Conduction band; eV)	ช่องว่างแถบ (Band gap; eV)	ความยาวคลื่นที่ เหมาะสมกับช่องว่าง แถบ(Band gap wavelength; nm)
TiO ₂	+3.1	+0.1	3.0	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	390
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	360
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	2.3	540

2.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์[5-11]

ไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสงที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์อยู่ที่ประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งสามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงที่ใกล้แสงอัลตราไวโอเล็ต (~380 nm) โดยสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดอื่น ๆ ที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสง ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ หรือ แคดเมียมซัลไฟด์นั้น ไม่ค่อยถูกนำมาใช้ เนื่องจากความเป็นพิษของสารเหล่านี้ โดยพบว่าเมื่อฉายแสงให้แก่สารละลายที่มีซิงค์ออกไซด์

ปนอยู่ ซิงค์ออกไซด์จะถูกกัดกร่อนด้วยแสง ทำให้เกิดซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) ที่มีสมบัติเป็นพิษขึ้น และพบว่าแคดเมียมซัลไฟด์นั้นมีปัญหาทางด้านความเป็นพิษ เนื่องจากแคดเมียมซัลไฟด์สามารถถูกกัดกร่อนได้ด้วยแสงนั่นเอง ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์มีเสถียรภาพและไม่ละลายในสารละลายเหมือนกับซิงค์ออกไซด์และแคดเมียมซัลไฟด์ ข้อดีอื่นๆของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง ไม่เป็นพิษ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาไม่แพง ยิ่งไปกว่านั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนและไม่สูญเสียประสิทธิภาพไปเมื่อถูกนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์[4]

ในปัจจุบันมีวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ทั้ง 3 รูปผลึก โดยแสดงดังภาพที่ 2.2 ซึ่งรูปผลึกรูไทล์เป็นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงรูปเดียวที่มีความเสถียรมากที่สุดและจะไม่เปลี่ยนแปลงเป็นรูปผลึกอื่นแต่รูปผลึกอนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นรูปผลึกรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียส และเมื่อเปลี่ยนรูปผลึกแล้วจะไม่สามารถเปลี่ยนกลับคืนได้ ส่วนรูปผลึกbrookite ซึ่งผลิตโดยการให้ความร้อนกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (Amorphous titanium dioxide) เตรียมโดยใช้อัลคิลไทเทเนต (Alkyl titanate) หรือ โซเดียมไทเทเนต (sodium titanate) กับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) ทำปฏิกิริยาในเครื่อง Autoclave โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 200-600 องศาเซลเซียส แต่รูปผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูปผลึกเป็นอนาเทสและรูปลูกูไทล์

จากการที่ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันนั้น ส่งผลให้โครงสร้างผลึกแต่ละโครงสร้างมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์พบว่า พลังงานเสรีของกิบส์ของการเกิดที่ภาวะมาตรฐาน สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ที่มีค่า -889.5 กิโลจูลต่อโมล อีกทั้งค่าความหนาแน่นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสนั้น มีค่าเท่ากับ 3.894 กรัมต่อลูกบาศก์เมตร ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์นั้นมีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 4.250 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

คุณสมบัติที่แตกต่างกันดังกล่าว จึงทำให้ผลึกของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส มีค่าเท่ากับ 3.23 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่รูไทล์มีค่าเท่ากับ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ จึงทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ และโครงสร้างผลึกแบบ บรูคไคท์ การทำให้บริสุทธิ์นั้นทำได้ยาก ส่วนโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ จะเกิดการรวมตัวใหม่ของ e^- และ h^+ ได้ง่าย ทั้งยังมีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำกว่าโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ในปัจจุบันจึงเป็นที่นิยมใช้โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมากกว่าแบบอื่น รูปผลึก ขนาดอนุภาค ผิวหน้าผลึก ปริมาณการรวมเป็นการรวมผลึกและความบริสุทธิ์ของกระบวนการผลิตถูกควบคุมให้เหมาะสมกับการใช้งานสารไทเทเนียมไดออกไซด์ มีลักษณะทางเคมีที่ดี ทำให้มีผลข้างเคียงต่อสิ่งแวดล้อมน้อยมาก จึงปลอดภัยและใช้งานง่าย

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสง (photocatalyst) ซึ่งมีค่าแถบพลังงาน (bandgap energy) หรือ E_g เท่ากับ 3.2 eV ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกรังสีอัลตราไวโอเล็ตซึ่งมีพลังงานมากกว่าค่าแถบพลังงานก็จะแตกตัวให้สารที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ซึ่งมีความสามารถในการออกซิไดซ์สารต่าง ๆ ตามหลักการของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ดังที่ได้กล่าวแล้วข้างต้น เช่น ทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่แตกตัวเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กลงหรือได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และกรด หรือเกลือที่เป็นสารประกอบสารเคมีมลพิษเริ่มต้นที่ถูกลดลง

ตัวอย่างสารเคมีมลพิษที่สามารถถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ โดยใช้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ร่วมกับแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้ๆแสงอัลตราไวโอเล็ต (near-UV) มีดังนี้

สารประเภทแฮโลอัลเคน (haloalkane) ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (chloroform) , เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) , เอทิลีนไดคลอไรด์ (ethylene dichloride)

สารประเภทแฮโลแอลคีน (haloalkene) ได้แก่ ไตรคลอโรเอทิลีน (trichloroethylene) และ เปอร์คลอโรเอทิลีน (perchloroethylene)

สารประเภทแฮโลอะโรมาติก (haloaromatic) ได้แก่ คลอโรฟีนอล (chlorophenol) , คลอโรเบนซีน (chlorobenzene) , คลอไรด์เนตไบเฟนิล chlorinate biphenyl และ ไดคลอโรไดฟีนิล ไตรคลอโรเอเทน dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ทั้ง anionic surfactant, cationic surfactant และ nonionic surfactant

สารกำจัดวัชพืช (Herbicide) ได้แก่ อาทราซีน (atrazine)

โดยความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นได้ถูกนำไปใช้ในประโยชน์หลายๆด้าน และนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวางดังนี้

1. ใช้ในการขจัดมลพิษในอากาศ (Air purification) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถออกซิไดซ์ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งออกมาจากเครื่องยนต์และแหล่งอื่นๆได้ ซึ่งสารเหล่านี้ก็จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไนเตรท (NO_3) ซัลเฟต (SO_3) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ตามลำดับ ซึ่งสารเหล่านี้ก็จะถูกชะล้างออกจากอากาศได้เมื่อฝนตก จึงทำให้อากาศถูกฟอกให้สะอาดยิ่งขึ้น

2. ใช้เป็นสารดับกลิ่น (Deodorization) สารที่มีกลิ่นต่างๆ เช่น อะซีตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) ฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen Sulfide) เป็นต้น สารเหล่านี้จะถูกสลายไปได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

3. ใช้เป็นสารป้องกันฝุ่น (Dirtiness Prevention) ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถสลายสิ่งสกปรก ฝุ่นผงที่มักเกาะอยู่ตามอาคารบ้านเรือนให้หมดไปได้เพียงแค่เคลือบไว้ที่บริเวณวัสดุ

หรือชิ้นงานที่ต้องการป้องกันไม่ให้มีฝุ่นมาเกาะ เช่น บริเวณกระจกหน้าต่าง จะทำให้กระจกสะอาดเป็นเวลานาน

4. ใช้เป็นสารกำจัดแบคทีเรีย (Antibacteria/Antifungal protection of food) ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ดีกว่าการใช้สารฆ่าเชื้อแบคทีเรียตัวอื่นๆ เพราะปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกสามารถเกิดขึ้นได้แม้ว่าจะเป็นช่วงที่เซลล์กำลังเจริญเติบโตนอกจากนี้ยังสลายพิษที่เกิดจากการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ด้วย และมีอายุการใช้งานได้นานกว่าคลอรีนถึง 3 เท่า

5. การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารสีขึ้นอยู่กับการผลิตเพื่อให้สีนั้นมีคุณสมบัติการดูดกลืนช่วงแสงที่มองเห็น (Visible Light) ได้สูง มีค่าดัชนีหักเหและความสามารถในการปกปิดที่สูง ซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างและขนาดของผลึกที่เหมาะสมและถูกต้องในกระบวนการผลิตรวมทั้งทิศทางและรูปร่างของผลึกด้วยคุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวแล้ว คือมีความคงทนต่อความร้อน แสง ความเป็นกรด-ด่าง ดังนั้นจึงนิยมนำไปใช้เป็นสารสีขาวในหมึกพิมพ์ สีทาบ้าน สีเคลือบ ผลิตภัณฑ์เซรามิก กระจกกระจา กระจกกระจา กระจกกระจา เป็นต้น

6. ใช้เป็นสารเคลือบผิวผลิตภัณฑ์ที่ทำจากเหล็ก โดยที่ไทเทเนียมไดออกไซด์จะช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์เคลือบติดผิวของผลิตภัณฑ์ได้ง่ายขึ้นและได้ชั้นเคลือบที่เป็นผิวบาง เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติผลิตภัณฑ์ทำให้ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรด การที่สารเคลือบผิวติดได้ง่ายและสามารถเคลือบเป็นชั้นบางๆจะช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายและไม่เพิ่มน้ำหนักให้ผลิตภัณฑ์

7. ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบในเครื่องสำอาง ที่ช่วยปกป้องผิวจากแสงแดดหรือรังสีแสงที่ทำอันตรายผิวเนื่องจากมีคุณสมบัติด้านความทึบแสง (Opacity) และค่าดัชนีหักเหแสงสูง (High Refractive Index) ทำให้แสงทะลุไปสู่วิพจน์ได้ยาก จึงนิยมนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาเป็นส่วนผสมประเภทครีมกันแดด ครีมทาผิว แป้งรองพื้น เป็นต้น

ผลการวิจัยส่วนมากยืนยันว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงที่มีเสถียรภาพต่อสารเคมี ไม่ละลายน้ำ ไม่เป็นอันตรายมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารพิษด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก (photo catalytic) สามารถดูดซับช่วงพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงของอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาได้กับแสงอาทิตย์ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในปริมาณสูง การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสง สามารถเลือกใช้ในภาพที่เป็นสารแขวนลอย (suspension mode) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมเนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง

2.1.3 ลักษณะของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ซึ่งนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกันมาก สารกึ่งตัวนำแตกต่างจากโลหะ คือ มีความไม่ต่อเนื่องของระดับพลังงาน ทำให้เกิดเป็นช่องว่างของระดับพลังงาน ส่งผลให้เกิดการแยกจากกันของอิเล็กตรอนและหลุมหลังจากถูกกระตุ้นด้วยแสง ทำให้ทั้งอิเล็กตรอนและหลุมมีระยะเวลาเพียงพอในการเคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและก่อให้เกิดปฏิกิริยาในที่สุด ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้นั้นขึ้นอยู่กับตำแหน่งของค่าแถบพลังงาน (energy band gab) ของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ (redox) ของสารที่ดูดซับ ช่องว่างของระดับพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ที่ประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้แสงอัลตราไวโอเล็ต (ประมาณ 380 นาโนเมตร)

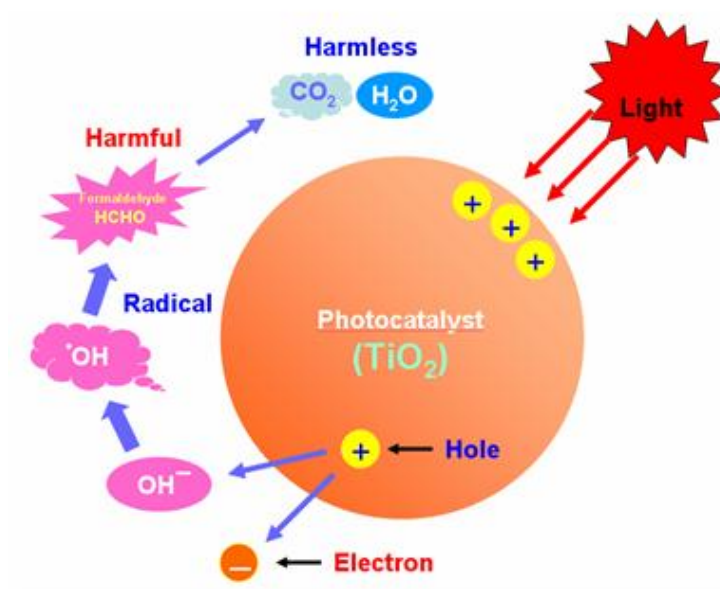
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถดูดซับสารที่ทำปฏิกิริยา 2 ตัว พร้อมกันซึ่งสามารถจ่ายอิเล็กตรอน และรับอิเล็กตรอนจากการกระตุ้นโฟตอนผ่านการดูดซับ แถบช่องว่างของสารกึ่งตัวนำและพลังงานศักย์ย้อนกลับดังภาพที่ 2.3 สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถเหนี่ยวนำแสงทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนตัวไปดูดซับบนผิวของอนุภาคซึ่งถูกควบคุมจากตำแหน่งพลังงานช่องว่างของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าและพลังงานศักย์ย้อนกลับของตัวดูดซับระดับพลังงานด้านล่างของแถบการนำเกิดปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กตรอนเชิงแสง (Photoelectrons) ระดับพลังงานด้านบนของแถบวาเลนซ์หาได้จากความสามารถในการออกซิไดซ์ของหลุมในแต่ละด้าน สะท้อนให้เห็นถึงความสามารถของระบบในการสนับสนุนปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน

Element	eV	Element	eV	Element	eV	Element	eV	Element	eV
Ag:	4.52-4.74	Al:	4.06-4.26	As:	3.75	Au:	5.1-5.47	B:	~4.45
Ba:	2.52-2.7	Be:	4.98	Bi:	4.34	C:	~5	Ca:	2.87
Cd:	4.08	Ce:	2.9	Co:	5	Cr:	4.5	Cs:	2.14
Cu:	4.53-5.10	Eu:	2.5	Fe:	4.67-4.81	Ga:	4.32	Gd:	2.90
Hf:	3.9	Hg:	4.475	In:	4.09	Ir:	5.00-5.67	K:	2.29
La:	4	Li:	2.93	Lu:	~3.3	Mg:	3.66	Mn:	4.1
Mo:	4.36-4.95	Na:	2.36	Nb:	3.95-4.87	Nd:	3.2	Ni:	5.04-5.35
Os:	5.93	Pb:	4.25	Pd:	5.22-5.6	Pt:	5.12-5.93	Rb:	2.261
Re:	4.72	Rh:	4.98	Ru:	4.71	Sb:	4.55-4.7	Sc:	3.5
Se:	5.9	Si:	4.60-4.85	Sm:	2.7	Sn:	4.42	Sr:	~2.59
Ta:	4.00-4.80	Tb:	3.00	Te:	4.95	Th:	3.4	Ti:	4.33
Tl:	~3.84	U:	3.63-3.90	V:	4.3	W:	4.32-5.22	Y:	3.1
Yb:	2.60 [2]	Zn:	3.63-4.9	Zr:	4.05				

ภาพที่ 2.3 แถบของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าด้วยพลังงานศักย์ย้อนกลับ[5]

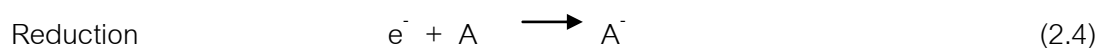
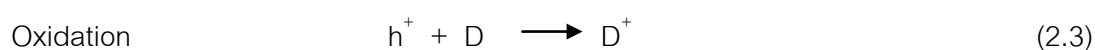
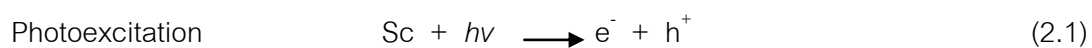
2.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic oxidation process) [6-7]

หลักการพื้นฐานของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถอธิบายได้ดังที่จะกล่าวต่อไปนี้เป็น สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor; Sc) ถูกอธิบายได้ด้วยโครงสร้างของแถบอิเล็กตรอน ซึ่งประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band; VB) และแถบการนำ (conduction band; CB) โดยแถบนี้ถูกแยกออกจากกันด้วยแถบพลังงานที่เรียกว่า ช่องว่างของแถบอิเล็กตรอน (band gap; E_{bg}) เมื่อสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้รับแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างของแถบอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ พร้อมกันนั้นเกิดโพรงอิเล็กตรอน (hole; h^+) ขึ้นในแถบวาเลนซ์ อธิบายดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 หลักการพื้นฐานของกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง[6]

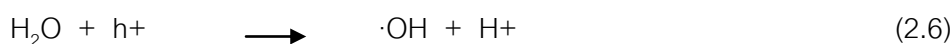
ในสารละลายที่มีสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Sc) ที่ดูดซับโฟตอน ($h\nu$) ที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสมปอนอยู่นั้น ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นแสดงได้ดังต่อไปนี้



คู่อิเล็กตรอน (e^-) และโพรงอิเล็กตรอน (h^+) หลังจากถูกกระตุ้นด้วยแสงแล้ว อาจกลับมารวมตัวกันใหม่ได้อย่างรวดเร็วในเวลาเพียงหนึ่งส่วนล้านของหนึ่งวินาที ผลทำให้ได้ความร้อนเกิดขึ้น หรือทั้งสองอาจจับอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า ซึ่งเป็นที่ที่ทั้งอิเล็กตรอนและโพรงอิเล็กตรอนสามารถทำปฏิกิริยากับสปีชีส์อื่นๆ ที่ดูดซับหรืออยู่ใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ ตัวอย่างเช่น ถ้าสารที่มีสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor; D) ถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สารนี้จะทำปฏิกิริยากับโพรงอิเล็กตรอนและเกิดกระบวนการออกซิเดชันขึ้นในทางตรงข้าม ถ้าสารที่มีสมบัติรับอิเล็กตรอน (electron acceptor; A) ถูกดูดซับอยู่บนผิว สารนี้จะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น แสดงดังสมการที่ (2.1) ถึง (2.4)

สำหรับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของโมเลกุลสารอินทรีย์ที่อยู่ในสารละลาย มีกลไกทางเคมีที่เป็นไปได้อยู่ 2 กลไก คือ เมื่อสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้รับแสงที่มีพลังงานแสงมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของช่องว่างของแถบอิเล็กตรอน คือ 1) การออกซิเดชันโดยตรงกับโพรงอิเล็กตรอน (h^+) และ 2) การเกิดกระบวนการออกซิเดชันโดยไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot OH$) ซึ่งโดยปกติการออกซิไดซ์โดยอนุมูลไฮดรอกซิล (OH^-) มีแนวโน้มเป็นกลไกหลักในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ส่วนการออกซิเดชันโดยตรงกับโพรงอิเล็กตรอน (Dads) นั้นโพรงอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ดูดซับอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า ขณะที่กระบวนการออกซิเดชัน (Doxid) โดยอนุมูลไฮดรอกซิลนั้น โพรงอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล หรือโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับอยู่ที่ผิวได้เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งมีศักยภาพในการออกซิไดซ์สูง อนุมูลไฮดรอกซิลเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว และไม่มีความเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ โดยจะเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์เหล่านี้ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ

สมการที่เกี่ยวข้องกับการออกซิไดซ์ด้วยอนุมูลไฮดรอกซิล แสดงดังสมการที่ (2.5) ถึง (2.7)

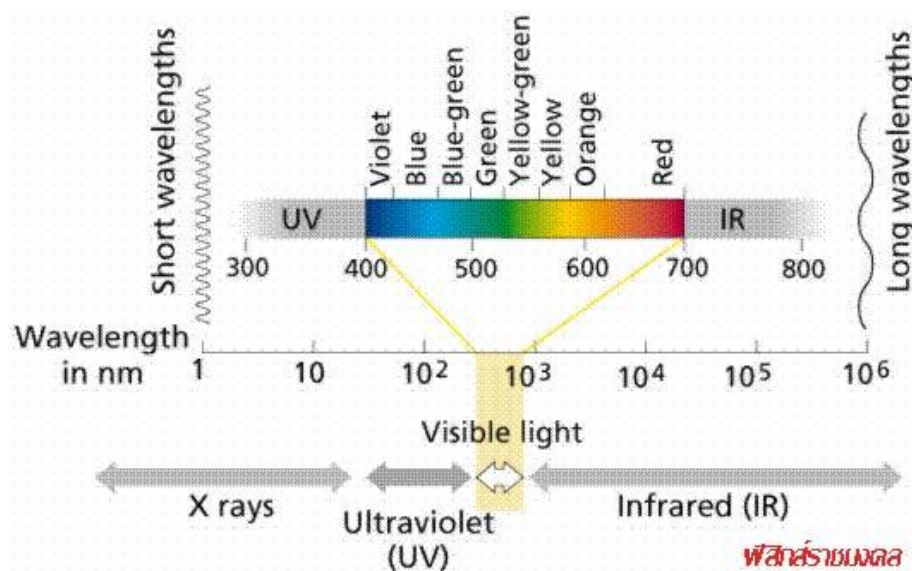


การกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโพรงอิเล็กตรอนนั้น จำเป็นต้องหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการกลับมารวมตัวกันใหม่นั้น จะเป็นการขัดขวางปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้น ดังนั้นการเติมสารที่สามารถกำจัดอิเล็กตรอน เช่น โมเลกุลออกซิเจน จะช่วยให้การกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโพรงอิเล็กตรอนช้าลง โดยโมเลกุลออกซิเจนสามารถจับกับอิเล็กตรอนให้ออกมาจากโพรงอิเล็กตรอน และออกซิเจนจะเปลี่ยนรูปไปเป็นไอออนอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide radical ion; $O_2^{\cdot-}$) ซึ่งจะช่วยเพิ่มการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลให้สูงขึ้นอีกด้วย แสดงดังสมการที่ (2.8) ถึง (2.10)



จากที่กล่าวมาข้างต้นชี้ให้เห็นว่า ทั้งโมเลกุลของน้ำและออกซิเจนเป็นสปีชีส์ที่จำเป็นในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งจากกลไกดังกล่าวจึงทำให้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสู่น้ำใต้ดิน น้ำทิ้งจากอุตสาหกรรม และมลสารปนเปื้อนสู่อากาศและดิน อีกทั้งกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และสภาวะต่างๆที่เหมาะสม ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสง

2.2.1 แสง[12]



ภาพที่ 2.5 แสดงสเปกตรัมของแสง[11]

แสงเป็นรูปแบบของคลื่นพลังงานซึ่งแสงแต่ละชนิดสามารถจำแนกออกได้ด้วยความยาวคลื่นที่ต่างกันดังภาพที่ 2.5 แสงขาวเป็นเพียงส่วนหนึ่งของแถบความยาวคลื่นแสงทั้งหมดซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 400-700 นาโนเมตร แต่โดยปกติแล้วแสงขาวจะไม่ถูกนำมาใช้สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้คือไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีพลังงานของช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งจะอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตจึงถูกนำมาใช้สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การฉายแสงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon energy) ที่มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้ เรียกว่าพลังงานงานกระตุ้น (Activation energy) พลังงานของแสงโฟตอน ($h\nu$) ที่มีผลต่อแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่จะสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนอิสระหลุดออกจากแถบวาเลนซ์ได้จะต้องไปเป็นตามสมการที่ 2.11

$$e = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.11)$$

เมื่อ h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.625×10^{-34} J – s

V = ค่าความถี่

λ = ความยาวคลื่น

C = ค่าความเร็วแสง = 3×10^8 m/s

สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีค่าแถบพลังงาน (bandgap energy; E_g) 3.2 eV จะได้ว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับแถบพลังงานงานนี้คือ

$$e = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \times (3 \times 10^8 \text{ m/s})}{3.2 \text{ eV}} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$= 388 \text{ นาโนเมตร}$$

หมายความว่าสำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ พลังงานของแสงโฟตอนที่ความยาวคลื่นน้อยกว่าหรือเท่ากับ 388 นาโนเมตร จะสามารถกระตุ้นให้อิเล็กตรอนอิสระหลุดออกจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้าได้ ซึ่งทำให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้

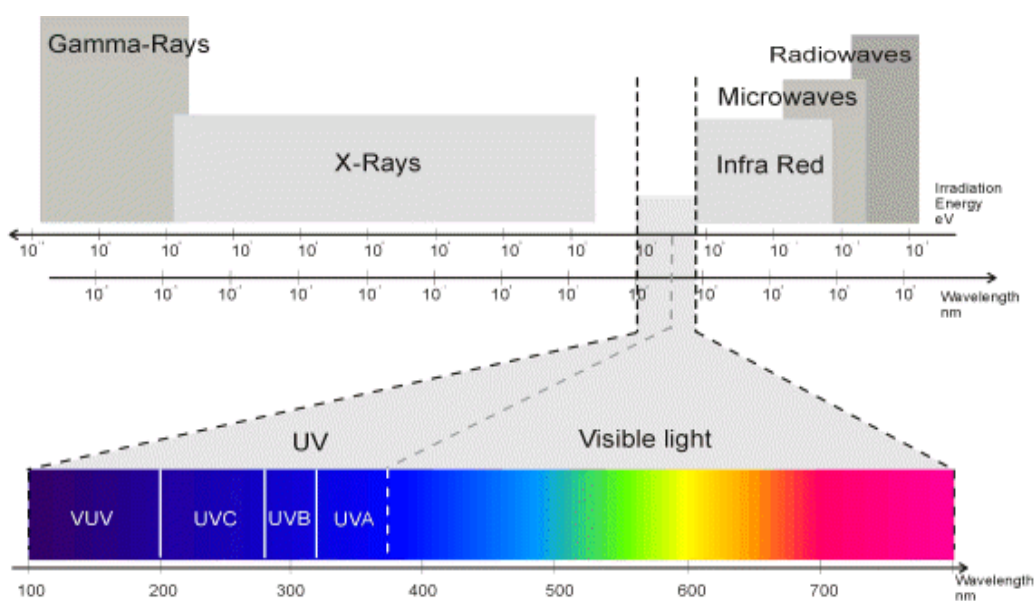
ความสัมพันธ์ของความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นและพลังงานนั้นแสดงดังภาพที่ 2.6 โดยพลังงานของแสงนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นลดลง ซึ่งความยาวคลื่นของแสงนั้นแสดงดังสเปกตรัมของรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งเป็นที่สนใจในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยชนิดของแสงอัลตราไวโอเล็ตแบ่งออกตามความยาวคลื่นดังนี้

UV-A มีความยาวคลื่น 315-380 นาโนเมตร เป็นรังสียูวีที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน โดยเฉพาะทางด้านเคมีและฟิสิกส์

UV-B มีความยาวคลื่น 280-315 นาโนเมตร เป็นรังสียูวีที่มีประโยชน์ในการรักษาโรคผิวหนังบางชนิดได้ แต่หากสัมผัสผิวนานเกินไปอาจก่อให้เกิดการไหม้ของผิวหนังและการอักเสบของตาได้

UV-C มีความยาวคลื่น 280-200 นาโนเมตร เป็นรังสีในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูกลดทอนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆที่แสงเดินทาง

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงขาวที่ส่องลงมายังพื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการถูกลดทอนและการกระเจิงของแสง ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 นาโนเมตร ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการถูกลดทอนโดยโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 นาโนเมตร มีรังสีที่แผ่มาถึงพื้นโลกน้อยดังนั้นแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ส่องมายังพื้นโลกจึงมีขีดจำกัด



ภาพที่ 2.6 แสดงสเปกตรัมของแสงอัลตราไวโอเล็ต[12]

2.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยความแตกต่างของสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ จะสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะ เป็นแก๊สหรือของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสถียรภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา หมายความว่าปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเท่านั้น ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจากการที่สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการดูดซับลงบนพื้นผิว จะเกิดการสร้างพันธะระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการคายพลังงานออกมาส่วนหนึ่ง

ต่อมาคือปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นจริงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวลดพลังงานก่อกัมมันต์ในขั้นตอนนี้ และโดยปกติการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย และเมื่อเกิดปฏิกิริยาเสร็จแล้วผลิตภัณฑ์จะถูกคายขับออกมา ซึ่งเป็นการดูดพลังงานส่วนหนึ่ง เพื่อสลายพันธะของผลิตภัณฑ์กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วแพร่ออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ การกระจายตัวของพื้นที่ผิวที่จะเกิดปฏิกิริยาถือว่าเป็นสิ่งที่สำคัญ ความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นสิ่งที่สำคัญเช่นเดียวกัน เนื่องจากจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่มาก แต่ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กเกินไป ก็จะทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนได้เช่นกัน

2.3.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว ตัวรองรับ หรือตัวพา และโปรโมเตอร์

2.3.2.1.1 สารว่องไว (Active component)

เป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยา สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

ก. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดง และเงิน

ข. โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

ง. โลหะและกรด อาจเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

2.3.2.1.2 ตัวรองรับหรือตัวพา (Support)

มักเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยา สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

- ต้องมีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น
- มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีดหรือการบีบอัด
- มีความเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆได้ ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการทำงานด้วยการมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้โดยเฉพาะกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งที่เคลือบฝังอยู่สูง
- มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

2.3.2.1.3 โพรโมเตอร์ (Promoter)

เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใส่ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ

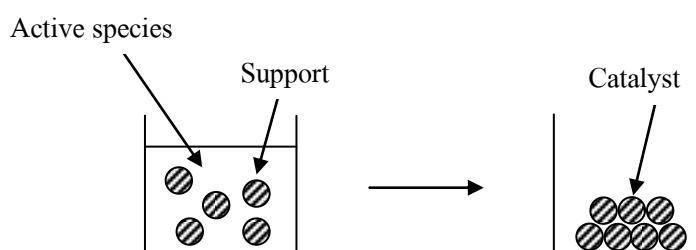
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1 การเตรียมสารตั้งต้นและสารว่องไว มีหลายวิธี ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) วิธีโซล-เจล (Sol-gel) และวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน (Deposition- precipitation) ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง ซึ่งจะกล่าวถึงดังต่อไปนี้

วิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในวิธีการนี้จะนำเอาตัวรองรับซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารว่องไวละลายอยู่ วิธีการนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธี คือชนิดเปียก (Wet impregnation) และชนิดแห้ง (Dry impregnation หรือ Incipient wetness)

ในวิธีการเตรียมแบบชนิดเปียกนั้น ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่เหมาะสมที่มีสารละลายว่องไวละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารว่องไวตกค้างบนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยนี้อาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรด-ด่างสารละลายไปพร้อมกัน จากนั้นเมื่อนำไปผ่านการเผาให้ร้อนก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพที่ 2.6 ข้อดีของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลักษณะนี้คือ ตัวรองรับแต่ละตัวจะได้รับสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันกับเกลือของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกลือที่ตกตะกอนบนตัวรองรับมักจะแตกต่างกันจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้อาจเกิดการละลายของตัวรองรับขึ้นได้



ภาพที่ 2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีเคลือบฝังแบบเปียก[9]

2.5 เอทานอล[13]

เอทานอล หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ คือ แอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีสูตรเคมี C_2H_5OH มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟง่าย มีความไวไฟและค่าออกเทนสูง ประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน เป็นไฮดรอกซิล ดีริเวทีฟของไฮโดรคาร์บอน เกิดจากการแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมด้วย hydroxyl group (OH) มีน้ำหนักโมเลกุล 46.07 ความหนาแน่น 0.789 กรัมต่อมิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลว -114.1 องศาเซลเซียส จุดเดือด 78.5 องศาเซลเซียส สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย อาทิ ใช้ผลิตอาหาร และเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรม ใช้เป็นเชื้อเพลิง ฯลฯ ซึ่งน้ำเสียจากอุตสาหกรรมเหล่านี้ค่อนข้างมีปริมาณมากซึ่งถ้าผู้ประกอบการจำเป็นต้องทำการบำบัดน้ำเสียก่อน

ปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ ซึ่งการนำน้ำเสียมาแปรรูปโดยผ่านกระบวนการเพื่อให้เกิดพลังงาน น่าจะเป็นการเพิ่มความคุ้มค่าในการบำบัดน้ำเสีย

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Miwa และคณะ[14] ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีการผสมเชิงกล โดยใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ผสมกับกับผงออกไซด์ต่างๆ และ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายเมทานอล 10 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ในการผลิตไฮโดรเจน พบว่า ปริมาณของทองแดงออกไซด์และอลูมินาในสัดส่วน 0.2 และ 0.3 ตามลำดับบนไทเทเนียมไดออกไซด์ มีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ประมาณ 10 เท่า โดยอุณหภูมิอยู่ในช่วง 40-70 องศาเซลเซียส จากการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยออกไซด์ของโลหะมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ เนื่องจากการเกาะของโลหะออกไซด์ และจากผลของ XRD พบว่า ไม่พบพีคของทองแดงออกไซด์ เนื่องมาจากการกระจายตัวของโลหะออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์

Shiping และคณะ[15] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 โดยวิธี impregnation พบว่าอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนมีค่าสูงที่สุดเมื่อร้อยละของทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 9.1 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้สารละลายเมทานอลที่มีความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรเป็นสารตั้งต้น เมื่อศึกษาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่า ที่อัตราส่วนของทองแดงออกไซด์ต่อไทเทเนียมไดออกไซด์มากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ จะพบค่า 2θ ของผลึกทองแดงออกไซด์ที่ 35.5 และ 38.7 องศา และผลของการศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค SEM พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กเพียงการและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ โดยพอร์มของทองแดงออกไซด์ที่เกิดขึ้นช่วยในการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น จึงทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงตามไปด้วย การศึกษาศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM พบว่า ไม่พบการจับกลุ่มรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งานซึ่งแสดงถึงเสถียรภาพทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และยังพบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล ทำให้ประสิทธิภาพการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น

Shankar และคณะ[16] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธี one-step sol-gel โดยเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปในส่วนละลายที่แตกต่างกันคือ แอมโมเนีย โซเดียมไฮดรอกไซด์ และน้ำ ในขณะที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงธรรมชาติ จากการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่า โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแบบอนาเทสและรูไทล์ และจากการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR พบ หมู่เปอร์ออกไซด์ไทเทเนียม ซึ่งแสดงถึงความเสถียรหลังจากการให้ความร้อนและการล้างตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า การเติมสารละลายแอมโมเนียลงไปจะปรากฏหมู่ peroxo ที่มากที่สุด ซึ่งเป็นผลทำให้ความสามารถในการเกิดออกซิเดชันมีค่าสูงขึ้นเมื่อทำการทดลองกับสารละลายเมทานอล

Yuping และคณะ [17] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟอร์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธี Sol-gel โดยศึกษาประสิทธิภาพของเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสง โดยใช้แหล่งให้กำเนิดแสงต่างกัน พบว่าเมื่อทำการสลาย 1-naphthol-5-sulfonic acid ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟอร์บนไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นภายใต้แสงธรรมชาติ เมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-vis พบว่าซัลเฟอร์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีปริมาณ 1.21 เปอร์เซ็นต์และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 450-500 องศาเซลเซียส ให้การดูดซับแสงในช่วงของแสงธรรมชาติได้ดีที่สุด และเมื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าไม่พบฟลักของซัลเฟอร์เนื่องจากซัลเฟอร์แทรกเข้าสู่โครงร่างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

Minghua และคณะ[18] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟอร์ คาร์บอน ในโตรเจนบนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี solid-phase reaction method โดยศึกษาปริมาณของอโลหะทั้ง 3 ชนิดซึ่งเป็นองค์ประกอบของไทโอยูเรียบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกันและทำการแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าการเติมอโลหะทั้ง 3 ชนิดบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ช่วยกระตุ้นการเกิดโครงร่างผลึกแบบรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค UV-vis พบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมอโลหะทั้ง 3 ชนิด มีการดูดกลืนแสงในความยาวคลื่นแสงธรรมชาติมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งเป็นผลจาก band gap energy ที่มีค่าลดลง เมื่อทำการออกซิเดชันฟอร์มาดีไฮด์ในอากาศโดยใช้แสงธรรมชาติ พบว่า การออกซิเดชันฟอร์มาดีไฮด์มีค่าสูงสุด เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมไทโอยูเรีย 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยมีค่ามากกว่าเมื่อใช้ไทเทเนียมบริสุทธิ์ประมาณ 6 เท่า

Xu และคณะ[19] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ในลักษณะใยบนไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวบ์ (nanotube) โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกโดยศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวบ์ ให้ค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนอยู่ในช่วงของ 64.2 ถึง 71.6 มิลลิโมลต่อชั่วโมงต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอุตสาหกรรมรวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแพลตินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวบ์อีกด้วย ซึ่งเหตุผลของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้คือ โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาในแบบท่อ รวมถึงพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่ามากและการกระจายตัวที่ดีและสม่ำเสมอของโลหะทองแดงบนไทเทเนียมไดออกไซด์

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงวิธีดำเนินงานวิจัย โดยแบ่งเป็นหัวข้อต่างๆ ดังนี้

3.1 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง ยี่ห้อ Horiba รุ่น F-22
2. เครื่องกวนแม่เหล็ก
3. เครื่องชั่งละเอียด
4. ตู้อบ (Oven)
5. เตาเผา (Furnace)
6. โถดูดความชื้น (Desicator)
7. นาฬิกาจับเวลา
8. หลอดไฟ UV กำลังไฟฟ้า 11 วัตต์ ยี่ห้อ Sankyo รุ่น G11T5
9. เครื่อง Circulator aspirator ยี่ห้อ Sibata รุ่น WJ 20
10. เครื่อง Vacuum evaporator ยี่ห้อ Buch I รุ่น B-490
11. เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ
12. ครกบดสาร
13. เครื่องปฏิกรณ์ประเภทแก้วจากบริษัท Scientific Solution
14. กระดาษกรองความละเอียดเบอร์ 1
15. เครื่อง Vacuum filter ยี่ห้อ Gardner Denver
16. เครื่องจ่ายไฟเครื่องจ่ายไฟเครื่องปฏิกรณ์จากบริษัท scientific solution

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (Titanium (IV) butoxide, $C_{16}H_{36}O_4Ti$) ของบริษัท Aldrich มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 97% เกรดวิเคราะห์
2. ไทเทเนียมไอโซพروبอกไซด์ (Titanium tetraisopropoxide, $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$) ของบริษัท Aldrich มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 97% เกรดวิเคราะห์
3. ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol, C_3H_8O) ของบริษัท Merck มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 99.8% เกรดวิเคราะห์
4. คอปเปอร์ (II) ไนเตรท (Copper (II) nitrate trihydrate, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) ของบริษัท Merck เกรดวิเคราะห์
5. กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) ของบริษัท Merck มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 98% เกรด วิเคราะห์
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) ของบริษัท Merck เกรดวิเคราะห์
7. แพลตินัมคลอไรด์ (Platinum Chloride, $PtCl_6 \cdot 5H_2O$) ของบริษัท Merck เกรดวิเคราะห์
8. ซิลเวอร์ไนเนรต (Silver (II) nitrate, $Ag(NO_3)_2$) ของบริษัท Merck เกรดวิเคราะห์
9. แลนทานัมคลอไรด์ (Lanthanum (III) chloride, $LaCl_3$) ของบริษัท Merck เกรดวิเคราะห์
10. เอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH) ของบริษัท Merck มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 99.9% เกรด วิเคราะห์
11. น้ำปราศจากไอออนที่ผ่านกระบวนการรีเวิร์ส ออสโมซิส (Reverse Osmosis) โดยใช้ เครื่องของบริษัท แบนเทรดิง 1992 จำกัด รุ่น OS007BPM1
12. แก๊สสำเร็จรูปอาร์กอน (Ar) ของบริษัท TIG เกรดสำหรับเชื่อม

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ยี่ห้อ Jasco รุ่น V-530
2. เครื่อง X-fluorescence spectroscopy ยี่ห้อ Philips รุ่น PW 2400
3. เครื่อง X-ray diffraction ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Discover
4. เครื่อง Surface area and porosity analyser ยี่ห้อ Micromertic รุ่น ASAP 2020
5. เครื่อง Gas Chromatography ยี่ห้อ Shimadzu

3.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินการวิจัยต่อไปนี้จะเป็นการอธิบายเกี่ยวกับวิธีการดำเนินการวิจัย โดยขั้นตอนในการวิจัยต่างๆมีลักษณะดังต่อไปนี้

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

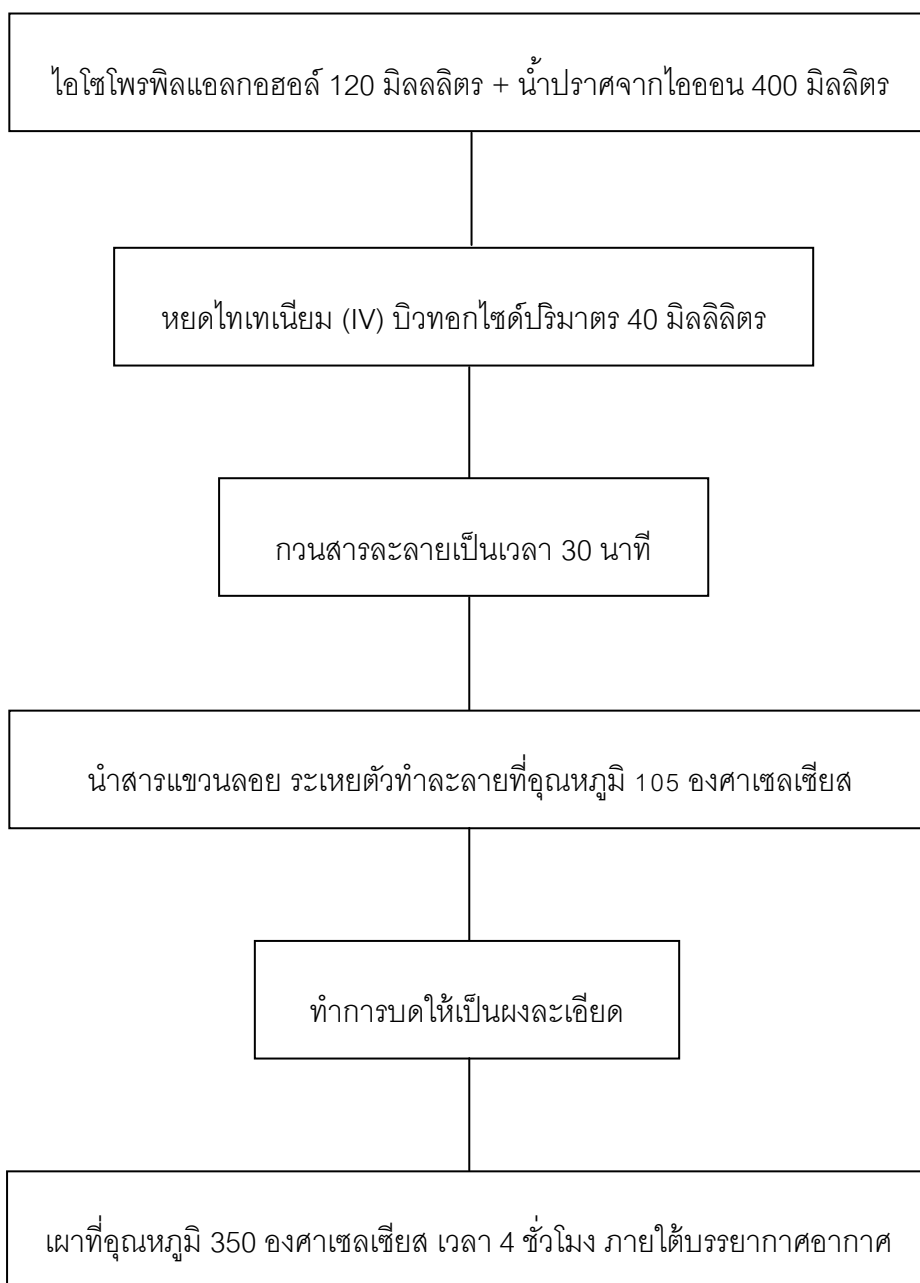
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ และทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และโลหะเคลือบฝังชนิดต่างๆบนไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอื่นๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมขึ้นจากกระบวนการไฮโดรไลซิสของไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมจากวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ไฮโดรไลซิส สามารถแสดงดังภาพที่ 3.1 และมีรายละเอียดดังนี้

1. ผสมไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์และน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วน 120 : 400 มิลลิลิตร ทำการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก
2. ค่อยๆหยดไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ลงในสารละลายข้างต้น
3. ทำการกวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที ขณะทำการกวนจะเกิดสารแขวนลอยสีขาวกระจายตัวทั่วทั้งสารละลาย
4. ตั้งสารแขวนลอยเพื่อเกิดการแยกชั้นระหว่างสารแขวนลอยและสารละลาย ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที
5. นำสารแขวนลอยที่ได้จากขั้นตอนที่ 4 ไปอบ เพื่อระเหยตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส
6. ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการอบให้เป็นผงละเอียด นำไปใส่ใน crucible
7. จากนั้นทำการเผาโดยไม่ต้องปิดฝา crucible ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศอากาศ

8. หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น เพื่อพร้อมใช้งานสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



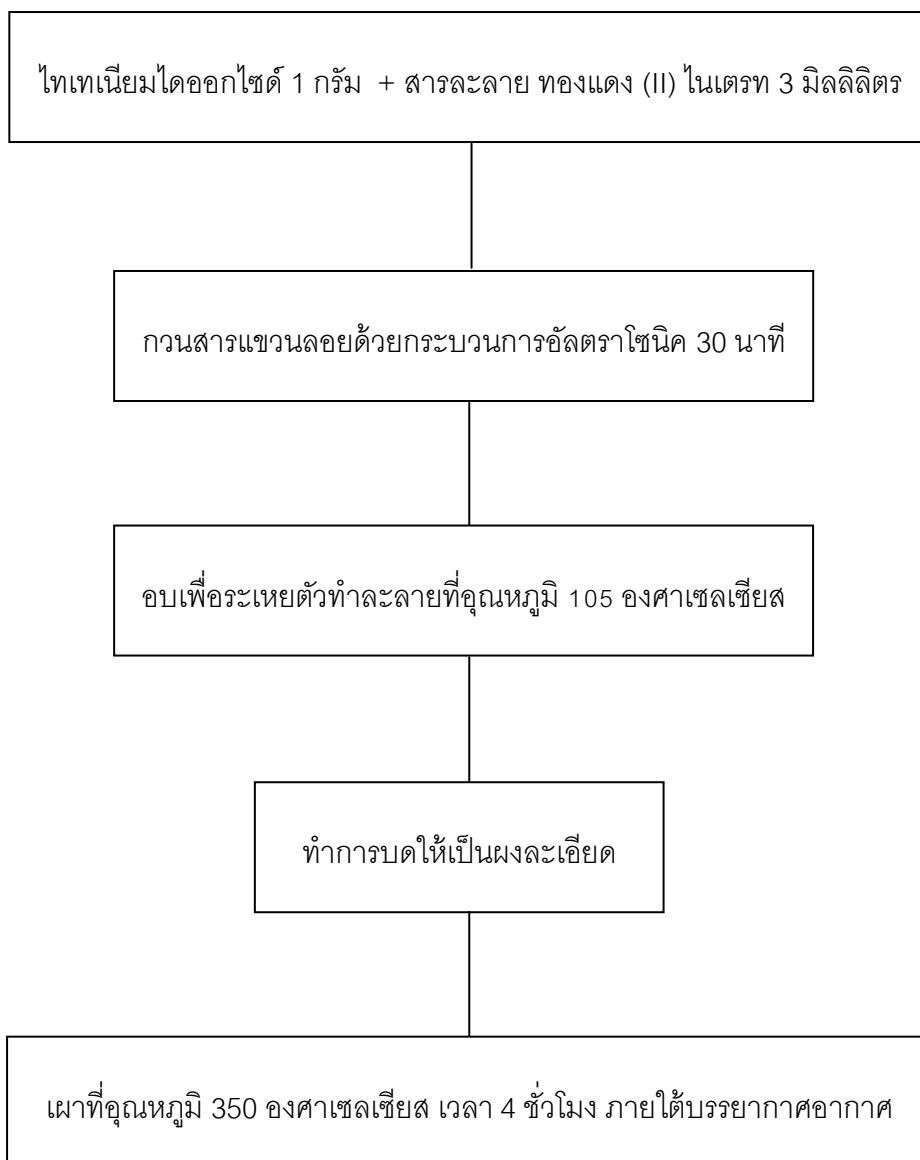
ภาพที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

ขั้นตอนต่อไปนี้จะเป็นการอธิบายวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีการตั้งสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ลักษณะการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) โดยนำสารละลายชนิดแต่ละชนิดของโลหะที่จะทำการเคลือบฝังทำการกวนกับตัวรองรับที่เตรียมไว้เพื่อให้โลหะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ ซึ่งแสดงเป็นภาพที่

3.2

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกเตรียมโดยนำไทเทเนียมไดออกไซด์เติมลงในสารละลายทองแดง (II) ในเตรท ในอัตราส่วน 1 กรัม / 3 มิลลิลิตรของสารละลายทองแดง (II) ในเตรท ที่ความเข้มข้น 8.34 mol/l
2. ทำการกวนสารแขวนลอยด้วยกระบวนการอัลตราโซนิค จนกระทั่งสารกระจายตัวอย่างทั่วถึงเป็นเวลา 30 นาที โดยสารละลายมีลักษณะเป็นสีฟ้าเขียว
3. ตั้งสารแขวนลอยเพื่อเกิดการแยกชั้นระหว่างสารแขวนลอยและสารละลาย ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที
4. นำสารแขวนลอยที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 ไปอบ เพื่อระเหยตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส
5. ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการอบให้เป็นผงละเอียด นำไปใส่ใน crucible โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นสีเทาแกมน้ำตาล
6. จากนั้นทำการเผาโดยไม่ต้องปิดฝา crucible ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศอากาศ
7. หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น เพื่อพร้อมใช้งานสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

ขั้นตอนต่อไปนี้จะเป็นการอธิบายวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ต่างๆบนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีการตั้งสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ลักษณะการเคลือบฝังเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบในส่วนของทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกเตรียมโดยนำไทเทเนียมไดออกไซด์เติมลงในสารละลายนิกเกิล (II) ไนเตรท ในอัตราส่วน 1 กรัม / 3 มิลลิลิตรของสารละลายทองแดง (II) ไนเตรท ที่ความเข้มข้น 8.34 mol/l
2. ทำการกวนสารแขวนลอยด้วยกระบวนการอัลตราโซนิก จนกระทั่งสารกระจายตัวอย่างทั่วถึงเป็นเวลา 30 นาที โดยสารละลายมีลักษณะเป็นสีฟ้าเขียว
3. ตั้งสารแขวนลอยเพื่อเกิดการแยกชั้นระหว่างสารแขวนลอยและสารละลาย ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที
4. นำสารแขวนลอยที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 ไปอบ เพื่อระเหยตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส
5. ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการบดให้เป็นผงละเอียด นำไปใส่ใน crucible โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นสีเทาแกมน้ำตาล
6. จากนั้นทำการเผาโดยไม่ต้องปิดฝา crucible ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศอากาศ
7. หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น เพื่อพร้อมใช้งานสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากนั้นทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำอีกครั้งโดยทำการเปลี่ยนสารละลายเคลือบฝังเป็นโลหะชนิดต่างๆคือ แพลตินัมคลอไรด์ (PtCl_4), ซิลเวอร์ไนเนรต (AgNO_3), แลนทานัมคลอไรด์ (LaCl_3) ตามลำดับ โดยใช้ปริมาณความเข้มข้นของสารละลายจากการคำนวณเพื่อปริมาณของโลหะที่เกาะอยู่ที่พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า 10%โดยมวล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์และบ่งชี้ลักษณะด้วย เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ X-ray diffractometer (XRD) เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์และทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์, เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโดยวิธี The Brunauer-Emmet-Teller (BET) เพื่อทดสอบหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร

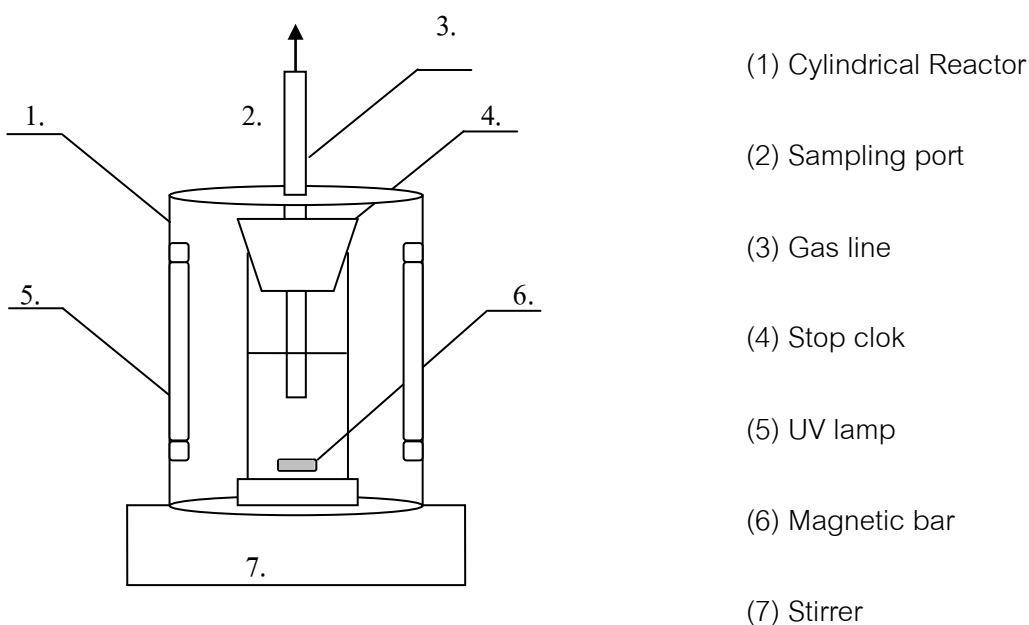
และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง, เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ X-ray fluorescence spectrometer (XRF) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดงที่มีอยู่จริงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และ เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrometer) เพื่อหาความยาวคลื่นแสงที่เหมาะสมในการดูดกลืนแสง

3.4.2 การทดลองปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสง

การศึกษาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสงจะทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ซึ่งประกอบไปด้วยถังสแตนเลสภายในบรรจุหลอดรังสีอัลตราไวโอเล็ตกำลังไฟฟ้า 11 วัตต์ ซึ่งให้แสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 253.9 นาโนเมตร โดยเครื่องปฏิกรณ์ตั้งอยู่บนเครื่องกวนแม่เหล็กที่สามารถปรับความเร็วรอบได้ที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อ นาที ภายในมีเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกและมีองค์ประกอบเป็นแก้ว ประกอบด้วยแก้วรูปทรงกระบอกและฝาปิดโดยมียางวงแหวน (O-ring) คั่นกลางสำหรับป้องกันแก๊สในปฏิกิริยารั่วไหล ส่วนของฝาปิดจะประกอบด้วยข้อต่อสำหรับนำแก๊สที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ ภายในถังปฏิกรณ์จะถูกควบคุมด้วยน้ำหล่อเย็น เพื่อให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ โดยตรวจวัดอุณหภูมิของสารละลายด้วยเทอร์โมคัพเพิล (Thermocouple) ดังแสดงในภาพที่ 3.3 และมีขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายเอทานอลปริมาณ 30 มิลลิลิตร ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 270 มิลลิลิตรลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแก้ว
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม และใส่แท่งแม่เหล็กลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1
3. นำฝาปิดเครื่องปฏิกรณ์ด้านบนต่อเข้ากับท่อนำแก๊สขาเข้าสำหรับแก๊สอาร์กอน, ต่อท่อนำแก๊สขาเข้าสำหรับแก๊สผลิตภัณฑ์ และเทอร์โมคัพเพิล
4. นำส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ประกบกับส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์ และทำการขันน็อตเพื่อป้องกันการรั่วไหล
5. นำเครื่องปฏิกรณ์แก้วติดตั้งในถังสแตนเลสพร้อมทั้งปิดฝาดังสแตนเลสเพื่อป้องกันรังสีรั่วไหล
6. เปิดถังแก๊สอาร์กอนเพื่อนำแก๊สผ่านท่อแก๊สขาเข้าลงในชุดถังปฏิกรณ์เป็นเวลา 30 นาที เพื่อทำการไล่แก๊สที่เจือปนอยู่ในสารละลาย เมื่อครบ 30 นาทีจึงปิดถังแก๊สอาร์กอน

7. เปิดเครื่องกวนแม่เหล็กที่อัตราความเร็วรอบการหมุน 200 รอบต่อนาทีและเปิดสวิตช์ไฟเพื่อทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
8. หลังจากเริ่มฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตในทุกๆ 30 นาที นำหลอดเก็บแก๊สมาเก็บแก๊สตัวอย่างไปวิเคราะห์ ผ่านทางท่อแก๊สขาออก โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



ภาพที่ 3.3 แผนผังอุปกรณ์ทดลองกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

3.4.3 การนำตัวเร่งปฏิกิริยานำมาใช้ใหม่

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่มีขั้นตอนรายละเอียดดังนี้

1. เตรียมสารละลายเอทานอลปริมาณ 30 มิลลิลิตร ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 270 มิลลิลิตรลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแก้ว
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม และใส่แท่งแม่เหล็กลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1
3. นำฝาปิดเครื่องปฏิกรณ์ด้านบนต่อเข้ากับท่อนำแก๊สขาเข้าสำหรับแก๊สอาร์กอน, ต่อท่อนำแก๊สขาเข้าสำหรับแก๊สผลิตภัณฑ์, เทอร์โมคัพเพิล

4. นำส่วนบนของเครื่องปฏิบัติการประกบกับส่วนล่างของเครื่องปฏิบัติการ และทำการขันน็อตเพื่อป้องกันการรั่วไหล
5. นำเครื่องปฏิบัติการแก้วติดตั้งในถังสแตนเลสพร้อมทั้งปิดฝาถังสแตนเลสเพื่อป้องกันการรั่วไหล
6. เปิดถังแก๊สอาร์กอนเพื่อนำแก๊สผ่านท่อแก๊สขาเข้าลงในชุดถังปฏิกรณ์เป็นเวลา 30 นาที เพื่อทำการไล่แก๊สที่เจือปนอยู่ในสารละลาย เมื่อครบ 30 นาทีจึงปิดถังแก๊สอาร์กอน
7. เปิดเครื่องกวนแม่เหล็กที่อัตราความเร็วรอบการหมุน 200 รอบต่อนาทีและเปิดสวิตช์ไฟเพื่อทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
8. หลังจากเริ่มฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตในทุกๆ 30 นาที นำหลอดเก็บแก๊สมาเก็บแก๊สตัวอย่างไปวิเคราะห์ ผ่านทางท่อแก๊สขาออก โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
9. เมื่อทำการทดลองในขั้นตอนที่ 8 เสร็จสมบูรณ์แล้ว ทำการเปิดฝาถังสแตนเลสเพื่อแยกชุดท่อ และเครื่องปฏิกรณ์แก้วออกจากถังสแตนเลส
10. ถอดฝาเครื่องปฏิกรณ์ออก แล้วนำสารละลายในขวดทรงกระบอกไปกรองให้เหลือแต่ตัวเร่งปฏิกิริยา
11. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากขั้นตอนที่ 10 ใส่ลงในถ้วยกระเบื้องแก้วแล้วนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มความร้อนเท่ากับ 10 องศาต่อนาที
12. หลังจากทำการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จึงทำการลดอุณหภูมิของเตาเผาสู่อุณหภูมิห้องที่อัตราการลดความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำกลับมาใช้ใหม่ และทำการเก็บไว้ในโถดูดความชื้น
13. ทำการทดลองซ้ำตามขั้นตอนที่ 1-8 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากขั้นตอนที่ 12

3.4.4 การวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสง ถูกวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ของบริษัท Thermo Trace GC โดยทำการตั้งอุณหภูมิของ oven ไว้ที่ 120 องศาเซลเซียส ใช้ปริมาณ 100 ไมโครลิตรต่อการวิเคราะห์หนึ่งครั้ง คอลัมน์ที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ Carbosphere, 80/100 mesh เป็นสแตนเลสความยาว 10 ฟุต เส้นผ่านศูนย์กลาง 1/8 นิ้ว อุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 130 องศาเซลเซียส ตรวจวัดโดยใช้ดีเทคเตอร์ชนิด TCD (Thermal

Conductivity Detector) สัญญาณที่ได้รับจะถูกประมวลผลโดยใช้โปรแกรมของ Thermo Finigan Chrome Card

3.5 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปรที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่

3.5.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ทำการศึกษาได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยทองแดง ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยซิลเวอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยนิกเกิล ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยแลนทาแลนัม และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยแพลทตินัม

3.5.2 ปริมาณของโลหะทองแดงที่โหลดบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

ในส่วนของตัวแปรนี้จะทำการศึกษาปริมาณของโลหะทองแดงที่ทำการเคลือบฝังบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยทำการเคลือบฝังทองแดงในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 โดยโมล และศึกษาผลของการเกิดแก๊สไทเทเนียมไดออกไซด์บนสารละลายเอทานอล

3.5.3 ปริมาณความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ใช้ในปฏิกิริยา

ในส่วนของตัวแปรนี้จะทำการศึกษาปริมาณความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยใช้ความเข้มข้นที่ร้อยละ 0, 5, 10 โดยปริมาตร และศึกษาผลของการเกิดแก๊สไทเทเนียมไดออกไซด์บนสารละลายเอทานอล

3.5.4 ค่าความเป็นกรด – ด่าง เริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์

ในการศึกษาตัวแปรนี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยามาศึกษาผลของค่าความเป็นกรด – เบส โดยทำการศึกษาค่าความเป็นกรด – เบส ในช่วง 5 ถึง 9 โดยใช้กรด โดยใช้กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) และโซเดียม ไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) เป็นสารละลายปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง

3.5.5 การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายเอทานอล

ในการศึกษาตัวแปรนี้ได้ทำการทดลองปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสงโดยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในสารละลายเอทานอลต่อปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วง 0 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

3.5.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

เพื่อศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

โดยขณะที่ทำการทดลองของตัวแปรใดๆนั้นตัวแปรอื่นๆจะควบคุมให้คงที่และจากการศึกษาผลดังกล่าวข้างต้น จะทำให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากขบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งด้วยแสง

3.5.7 การวิเคราะห์ลักษณะคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้

- 3.5.7.1 วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์
- 3.5.7.2 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนสเปกโตรสโกปี
- 3.5.7.3 วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและรูพรุน
- 3.5.7.4 วิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค Ultraviolet – Visible Spectroscopy

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิจัยปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงโดยตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน จากการศึกษาพบว่าโดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบริสุทธิจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ต่ำ เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างส่วนที่นำไฟฟ้าและส่วนที่ไม่นำไฟฟ้าที่ค่อนข้างกว้าง ทำให้เกิดการตกกลับของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งเป็นการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสง จากงานวิจัยต่างๆพบว่าการนำโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆนำมาฝังเคลือบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถยับยั้งการตกกลับของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ได้ ซึ่งปริมาณและชนิดของโลหะที่ใช้ในการฝังเคลือบที่เหมาะสม สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้

4.1 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

4.1.1 การเตรียมชนิดของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆฝังเคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

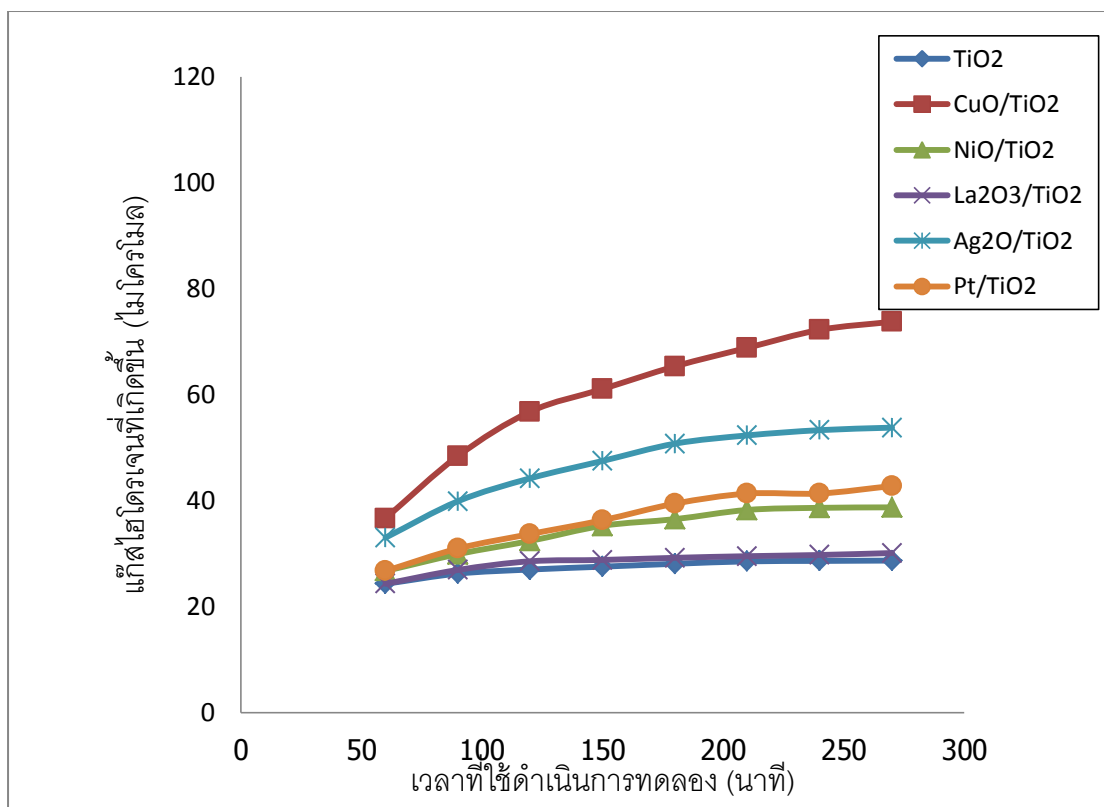
โดยตัวแปรในส่วนนี้จะเป็นของปัจจัยชนิดของโลหะออกไซด์ที่ทำการฝังเคลือบลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะประกอบไปด้วย ทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ (CuO/TiO_2), นิกเกิลออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ (NiO/TiO_2), ซิลเวอร์ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$), แลนทาแลียมออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) และแพลตินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pt/TiO_2) ซึ่งชนิดของโลหะออกไซด์แต่ละชนิดจะทำการเตรียมจากสารละลายเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานำมาฝังเคลือบ (impregnation) ในแต่ละชนิดที่แตกต่างกันบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมนี้ เพื่อที่จะทำการกำหนดปริมาณของโลหะออกไซด์ที่ทำการฝังเคลือบลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ไว้ที่ปริมาณเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเมื่อทำการฝังเคลือบเรียบร้อยแล้วก็จะนำไปทำการเผาให้เป็นผง (calcination) กับแก๊สออกซิเจน แล้วจึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ

ตารางที่ 4.1 ชนิดของสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ	ชนิดของสารตั้งต้น
CuO/TiO ₂	Copper (II) nitrate trihydrate, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O
Ag ₂ O/TiO ₂	Silver (II) nitrate, Ag(NO ₃) ₂
NiO/TiO ₂	Nickel
La ₂ O ₃ /TiO ₂	Lanthanum (III) chloride, LaCl ₃
Pt/TiO ₂	Platinum (II) chloride, PtCl ₂

จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ มาศึกษาประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกับสารละลายเอทานอล 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แก้วซึ่งเป็นระบบปิด ซึ่งจะทำการปล่อยแก๊สอาร์กอน (Ar) ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อย เพื่อทำการกำจัดแก๊สทั้งหมดออกจากระบบก่อนเริ่มดำเนินการทดลอง โดยใช้พลังงานแสงประเภทแสงยูวีในการให้พลังงานสำหรับการดำเนินไปของปฏิกิริยา สำหรับสารที่ใช้ในการทดลองนั้น ได้ใช้สารละลายเอทานอลปริมาณ 300 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม ในการดำเนินการ โดยจะใช้เวลาทั้งสิ้น 4 ชั่วโมงในการทดลอง โดยจะทำการวิเคราะห์แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาโดยเครื่อง Gas chromatography (GC) ทุกๆ 30 นาที

โดยผลการทดลองนี้จะทำการบันทึกและแปลผลในลักษณะของกราฟซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆกับเวลาที่ดำเนินไประหว่างปฏิกิริยาซึ่งจะเสร็จสิ้นในเวลา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเคลือบฝังชนิดต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะดังนี้คืออุณหภูมิคงที่ที่ 313 เคลวิน, ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 10 โดยปริมาตร, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 7

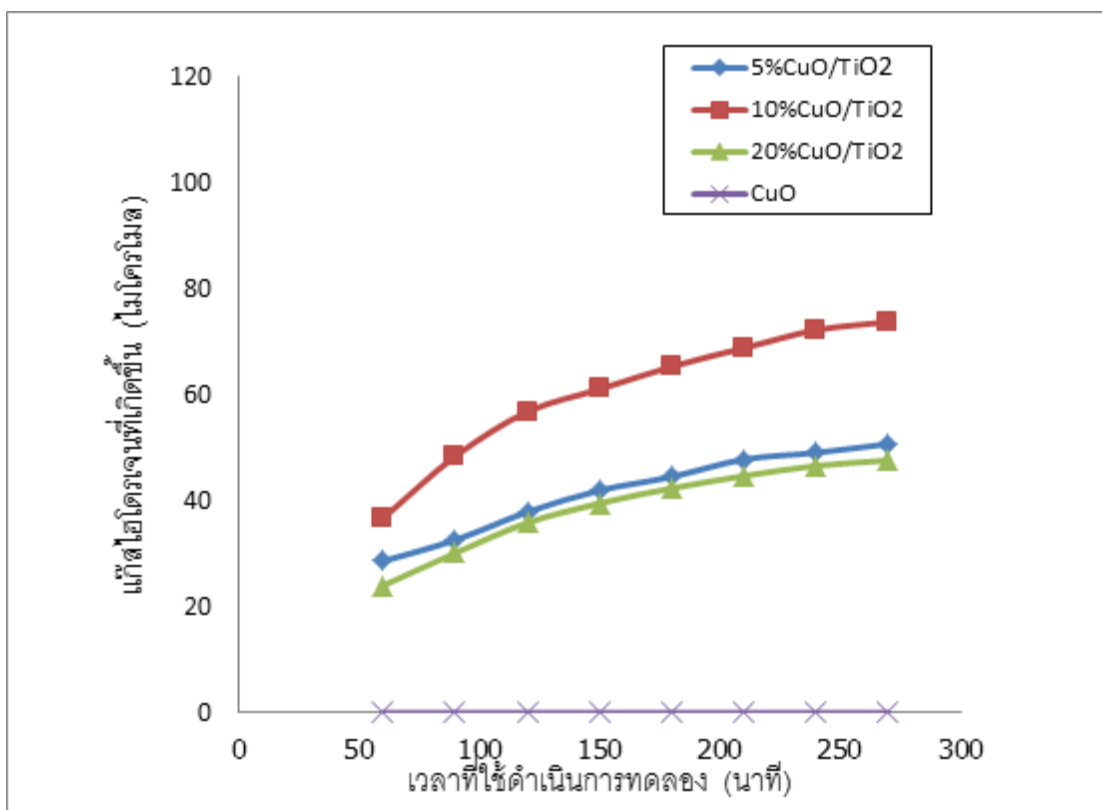
ภาพที่ 4.1 เป็นการแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาและเวลาที่ดำเนินไป โดยตัวแปรที่จะศึกษาในการทดลองนี้คือชนิดของโลหะเคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยชนิดของโลหะเคลือบฝังมีดังนี้ ทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ (CuO/TiO_2), นิกเกิลออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ (NiO/TiO_2), ซิลเวอร์ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$), แลนทาแลมออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) และ แพลตินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pt/TiO_2) และไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยเมื่อเริ่มทำการทดลอง ปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงจะถูกกระตุ้นโดยพลังงานแสงทำให้อิเล็กตรอนจากส่วนแถบวาเลนซ์ (valance band) ถูกกระตุ้นไปยังส่วนของการนำไฟฟ้า (conduction band) ทำให้เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการออกซิไดซ์ต่อไป โดยจากกราฟดังกล่าวพบว่าเมื่อทำการดำเนินปฏิกิริยาไป ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีทิศทางหรือแนวโน้มสำหรับผลิตแก๊สไฮโดรเจนไปในทิศทางเดียวกัน โดยจะมีอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนมีค่ามาก

ในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา และจะมีค่าลดลงตามเวลาที่ดำเนินไป โดยจากผลการทดลองจะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดอยู่ที่ 72.4 ไมโครโมล และไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนต่ำที่สุด อยู่ที่ 31.2 ไมโครโมล ซึ่งอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่แตกต่างกันนั้น สามารถพิจารณาได้ว่า คุณสมบัติเฉพาะของโลหะเคลือบฝัง ซึ่งโลหะต่างๆจะมีค่าฟังก์ชันงาน (work function) ที่แตกต่างกัน โดยปกติแล้วค่าของฟังก์ชันงานที่เหมาะสมควรมีค่ามากกว่าค่าฟังก์ชันงานของไทเทเนียม เพื่อที่จะช่วยป้องกันการตกกลับของอิเล็กตรอน (electron recombination) [20] ถ้าในกรณีที่ค่าฟังก์ชันงานของโลหะมีค่าน้อยกว่าไทเทเนียม ความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเพื่อไม่ให้เกิดการตกกลับไปยังส่วนไม่นำไฟฟ้าก็จะสามารถทำได้ยาก จากภาพที่ 2.3 [22] จะเห็นได้ว่าค่าฟังก์ชันงานของทองแดงมีค่ามากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ดังนั้นจะส่วนของการนำไฟฟ้านั้นของทองแดง จะทำการรับอิเล็กตรอนในปรากฏการณ์ของการตกกลับ ทำให้สามารถยับยั้งการตกกลับของอิเล็กตรอนได้ดีด้วยเหตุนี้จึงทำการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมออกไซด์ที่เคลือบฝังโดยทองแดงออกไซด์เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆ ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

4.1.2 การปริมาณการเคลือบฝังของทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์

ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

โดยตัวแปรในการทดลองนี้จะทำการศึกษาผลของปริมาณการเคลือบฝังของทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งการทดลองจะใช้สารละลายเอทานอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาปริมาณ 300 มิลลิตรโดยทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (10% CuO/TiO₂) และ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (10% CuO/TiO₂) โดยผลการทดลองที่ได้จะนำมาสร้างกราฟระหว่างแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับระยะเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณร้อยละของทองแดงออกไซด์ 5, 10, 20 และ 100 ตามลำดับภายใต้สภาวะดังนี้คืออุณหภูมิคงที่ที่ 313 เคลวิน, ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 10, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 7

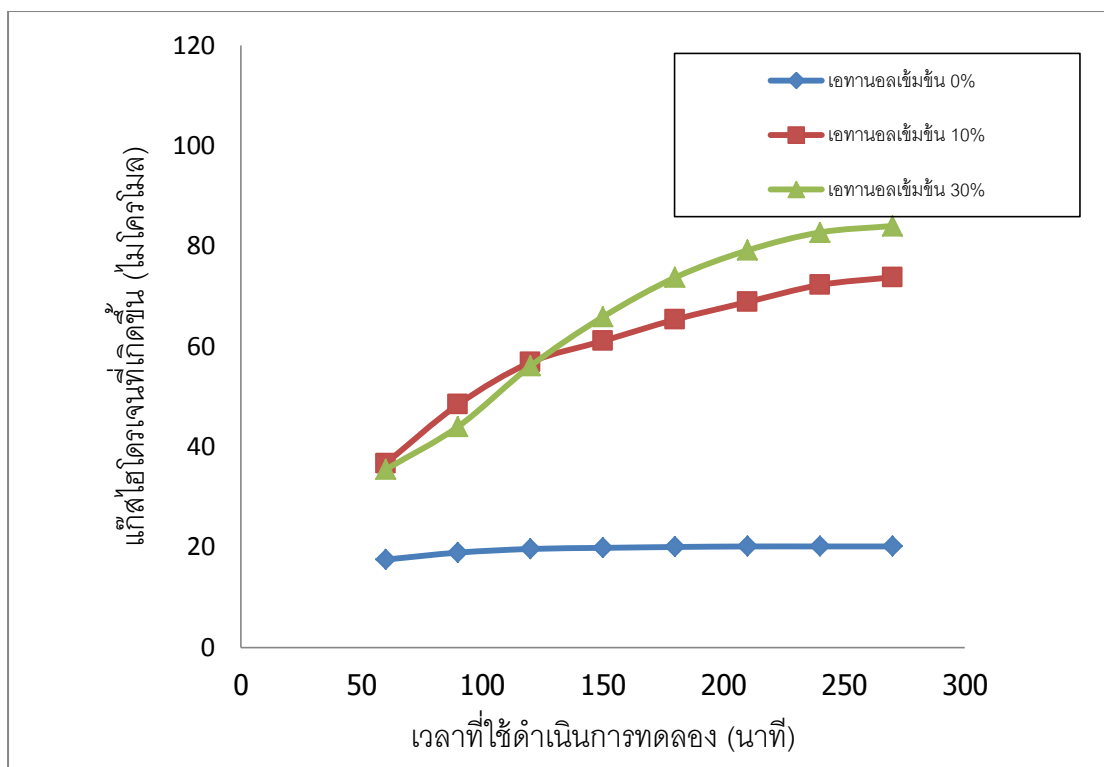
ภาพที่ 4.2 เป็นภาพการแสดงความสัมพันธ์ของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10% มีค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 5% สืบเนื่องจากทองแดงมีผลในการช่วยยับยั้งการตกกลับของอิเล็กตรอน ทำให้ปริมาณของทองแดงที่มากขึ้นบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณและลักษณะของการเกาะของโลหะเคลือบฝังบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งปริมาณที่มากเกินไปอาจทำให้ตัวโลหะเคลือบฝังไปเกิดการเกาะกลุ่ม (Accumulation) บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้การบดบังส่วนทำปฏิกิริยาของ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถสัมผัสกับพลังงานแสง ทำให้การเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนไม่ดีเท่าที่ควร[21]

และเมื่อทำการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บริสุทธิ์ในการทำปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงแล้ว ไม่พบว่ามีเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากโดยสมบัติทางเชิงเร่งด้วยแสงของตัวแดงออกไซด์เองนั้นมีค่าของความกว้างระหว่างส่วนนำไฟฟ้าและส่วนไม่นำไฟฟ้า (band gap energy) ที่ไม่เหมาะสมต่อพลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้นปฏิกิริยา [23] ซึ่งส่งผลให้ปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงไม่สามารถเกิดขึ้นได้

4.1.3 การปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

โดยตัวแปรในการทดลองนี้จะทำการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเอทานอลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสง โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้น 0%, 10% และ 30% โดยปริมาตร ตามลำดับ โดยจากผลการทดลองพบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเอทานอล 30% โดยปริมาตร มีค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด และที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล 0% (น้ำบริสุทธิ์) ให้ค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ต่ำที่สุด ซึ่งสามารถแปลข้อมูลได้ว่า การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล ทำให้ประสิทธิภาพของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นด้วยเหตุผลที่ว่า คุณสมบัติของเอทานอลนั้นเป็นสารที่เอื้อในการทำปฏิกิริยา (Sacrificial reagent) ซึ่งทำหน้าที่เป็นผู้ให้อิเล็กตรอนในปฏิกิริยาซึ่งสามารถทำการยับยั้งการรวมตัวของอิเล็กตรอนได้[24]



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลปริมาณต่างๆภายใต้สภาวะดังนี่คืออุณหภูมิคงที่ที่ 313 เคลวิน, ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณร้อยละ 10 ทองแดง, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 7

จากภาพที่ 4.3 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ดำเนินไปของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกผลิตขึ้นและเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ใช้ในการเริ่มต้นของปฏิกิริยา โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ 0%, 10% และ 30% โดยปริมาตร ตามลำดับ จากภาพที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นซึ่งมีปริมาณที่ต่างกัน ที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลในแต่ละค่าความเข้มข้น โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ 30% จะให้ค่าของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด และที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลที่ 0% จะให้ค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนน้อยที่สุด โดยจากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลมีผลต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจนของกระบวนการเชิงเร่งด้วยแสง ทั้งนี้เนื่องจาก เอทานอลเป็นสารที่เชื้อให้เกิดปฏิกิริยา

(Sacrificial reagent) ซึ่งจะเข้าร่วมในปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรด้วย โดยที่กระบวนการออกซิเดชันในส่วนของวาเลนซ์แบนด์โดยแสดงให้เห็นในสมการที่ 4.1-4.3



โดย CO_2 จะถูกผลิตจากการสลายตัวของกรดอะซิติกจากสมการที่ (4.2) ตามเส้นทาง photo-Kolbe decarboxylation route



ซึ่งในส่วนของการเกิดก๊าซไฮโดรเจนนั้น ปฏิกิริยารีดักชันจะเข้ามารีดิวซ์โปรตอนในสารละลาย (H^+_{solution}) โดยหลุมอิเล็กตรอนบนโลหะเคลือบฝัง (e^-) ซึ่งจะนำไปสู่การเกิดแก๊สไฮโดรเจนดังสมการที่ (4.5)-(4.8)



ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถเกิดเป็นสมการแบบแข่งขันได้สองแบบคือ [25]



โดยสมการทั้ง 2 สามารถหาการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน (ΔG°) คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะมาตรฐานหรือการที่สารตั้งต้น เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่สภาวะมาตรฐาน ซึ่งจะบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา โดยสามารถหา การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ($\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$) จากสมการ 4.11 [26]

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \sum_m \Delta G^\circ_f(\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_n \Delta G^\circ_f(\text{สารตั้งต้น}) \quad (4.11)$$

โดย

n คือ จำนวนโมลของสารตั้งต้น

m คือ จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์

โดยจากสมการ 4.11 สามารถแทนตัวแปรได้ดังนี้

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = [2\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2) + 2\Delta G^\circ_f(\text{H}_2)] - [3\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$$

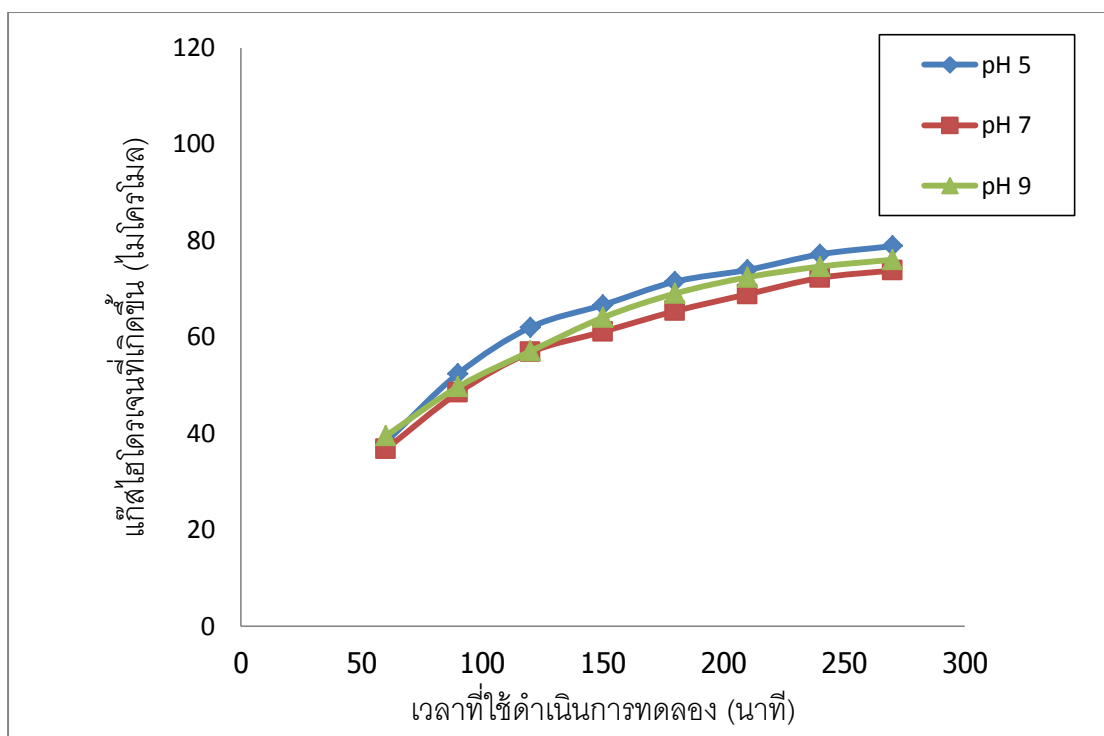
$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = [2\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2) + 3\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] - [3\Delta G^\circ_f(\text{O}_2) + \Delta G^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$$

จากสมการดังกล่าวสามารถคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ($\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$) ได้ดังนี้



จากการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานพบว่าสมการ 4.9 ให้ค่าของ $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ เป็นบวก ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ซึ่งทำให้ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยามีปริมาณน้อย

4.1.4 ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน



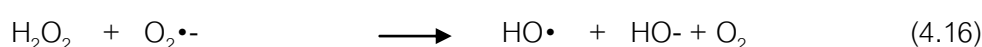
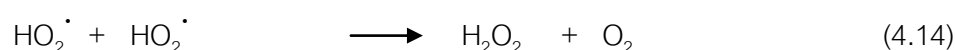
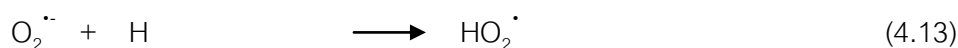
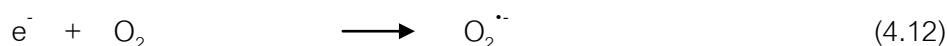
ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ดำเนินการทดลองของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเป็นกรด-ด่างต่างๆ ของสารละลายเอทานอลเริ่มต้นภายใต้สภาวะตั้งนี้คืออุณหภูมิคงที่ที่ 313 เคลวิน, ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 10, ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละทองแดง 10, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา กรัม 1

โดยตัวแปรในการทดลองนี้จะทำการศึกษาความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเอทานอลต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน จากความสัมพันธ์ระหว่างการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น ณ เวลาใดๆ ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างๆ คือ pH 5, 7, 9 ตามลำดับ ภายใต้สภาวะตั้งนี้คืออุณหภูมิคงที่ที่ 313 เคลวิน, ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 10, ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละทองแดง 10, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม จากภาพที่ 4.4 พบว่า ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเริ่มต้น 5 ถึง 9 พบว่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเกิดได้ดีที่ช่วงค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 5 จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้มีค่าสูงขึ้น พบว่าประสิทธิภาพที่ได้ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อสารละลายอยู่ในสภาวะกรดจะเกิด

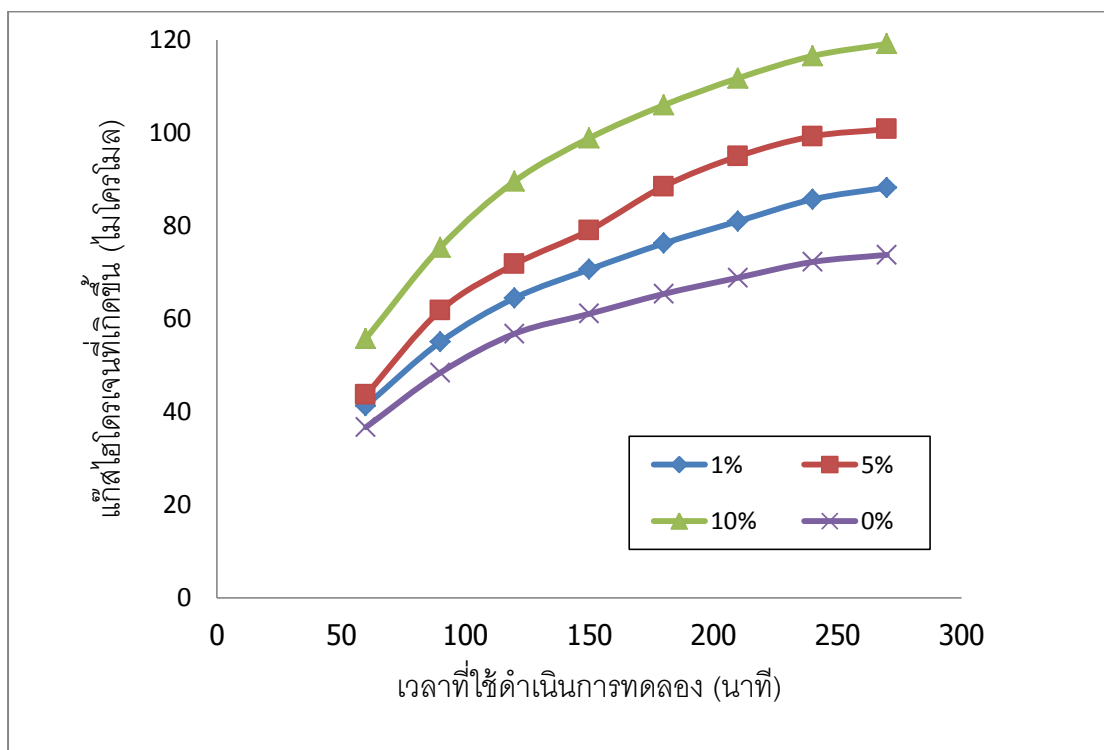
การแตกตัวของโปรตอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่แถบคอนดักชันแบนด์ ทำยสุดแล้วจะทำให้เกิดการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

โดยที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเพิ่มสูงขึ้น ประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะลดลง เนื่องจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประจุเป็นลบจึงเกิดแรงผลักร้อนที่เมื่อแตกตัวแล้วมีประจุลบ ทำให้สารไม่สามารถเข้าใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพการสลายตัวของเอทานอลด้วยไฮโดรเจนได้ไม่ดีขึ้น ทั้งนี้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงส่วนใหญ่จะเกิดได้ดีที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเอง[27]

โดยปกติเป็นที่ทราบกันดีว่าประสิทธิภาพของกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับสารมลพิษบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และความเข้มข้นของอนุมูลไฮดรอกซิลในระบบ ซึ่งค่าความเป็นกรด-เบสนั้นมีอิทธิพลต่อระบบเคมีไฟฟ้า โดยทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของแถบวาเลนซ์และแถบการนำ ยิ่งไปกว่านั้นยังส่งผลถึงประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าโดยจะไปมีผลต่อการดูดซับของสารมลพิษ ค่าความเป็นกรด-เบสไม่เพียงแต่ส่งผลต่อสมบัติของผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังมีผลต่อการเกิดขึ้นของอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งภายใต้สภาวะที่น้ำเสียสังเคราะห์มีความเป็นกรดนั้นจะเกิดโปรตอนอิสระ (H^+) ขึ้นในน้ำเสียสังเคราะห์ เมื่ออิเล็กตรอนจากแถบการนำไฟฟ้าถูกออกซิเดชันไปทำให้กลายเป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ($O_2^{\cdot-}$) ดังสมการที่ 4.11 ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับโปรตอนกลายเป็นอนุมูลเปอร์ไฮดรอกซิลขึ้น (perhydroxyl radical; HO_2^{\cdot}) ผลที่สุดคืออนุมูลเปอร์ไฮดรอกซิลสามารถรวมตัวกันได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง เกิดขึ้นดังสมการที่ 4.12 และ 4.13 ซึ่งจะเป็นการเพิ่มปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลแรดิคัลให้แก่ระบบส่งผลให้ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น โดยอนุมูลไฮดรอกซิลแรดิคัลสามารถทำปฏิกิริยากับสารตัวกลางระหว่างการทำปฏิกิริยา (intermediate) 4.12 – 4.17



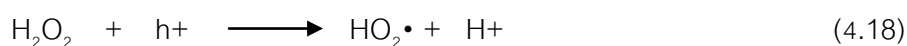
4.1.5 การปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของสารละลายเอทานอล



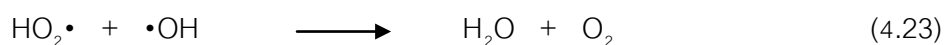
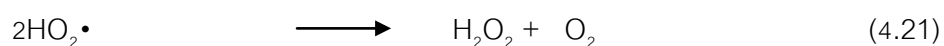
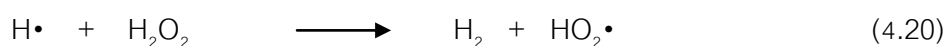
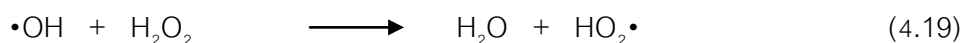
ภาพที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ดำเนินการทดลองของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารละลายเอทานอลโดยทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆภายใต้สภาวะดังนี่คืออุณหภูมิคงที่ที่ 313 เคลวิน, ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 10, ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 ของแดง, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 7

จากภาพที่ 4.5 พบว่าผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ร้อยละความเข้มข้น เท่ากับ 0 ถึง 5 โดยปริมาตรมีผลต่ออัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสะสมที่เกิดขึ้นจากกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 4 ชั่วโมง อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสะสมที่เกิดขึ้น มีค่าเท่ากับ 73.79 ไมโครโมล เมื่อไม่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในสารละลายในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เมื่อเติมไฮโดรเจน

เปอร์ออกไซด์ ที่ร้อยละความเข้มข้นเท่ากับ 1 และ 5 โดยปริมาตร ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ จะได้ว่า อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสะสมที่เกิดขึ้นเพิ่มขึ้นเป็น 88.3 ไมโครโมล และ 100.8 ไมโครโมล ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต ดังสมการที่ 4.16 ในขณะที่เดียวกันไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ยังสามารถจับกับช่องว่างโพรงอิเล็กทรอนิกส์ตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง กลายเป็นเปอร์อนุมูลไฮดรอกซิล แสดงดังสมการที่ 4.18 ซึ่งมีส่วนช่วยในการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ เอทานอล ได้ ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น

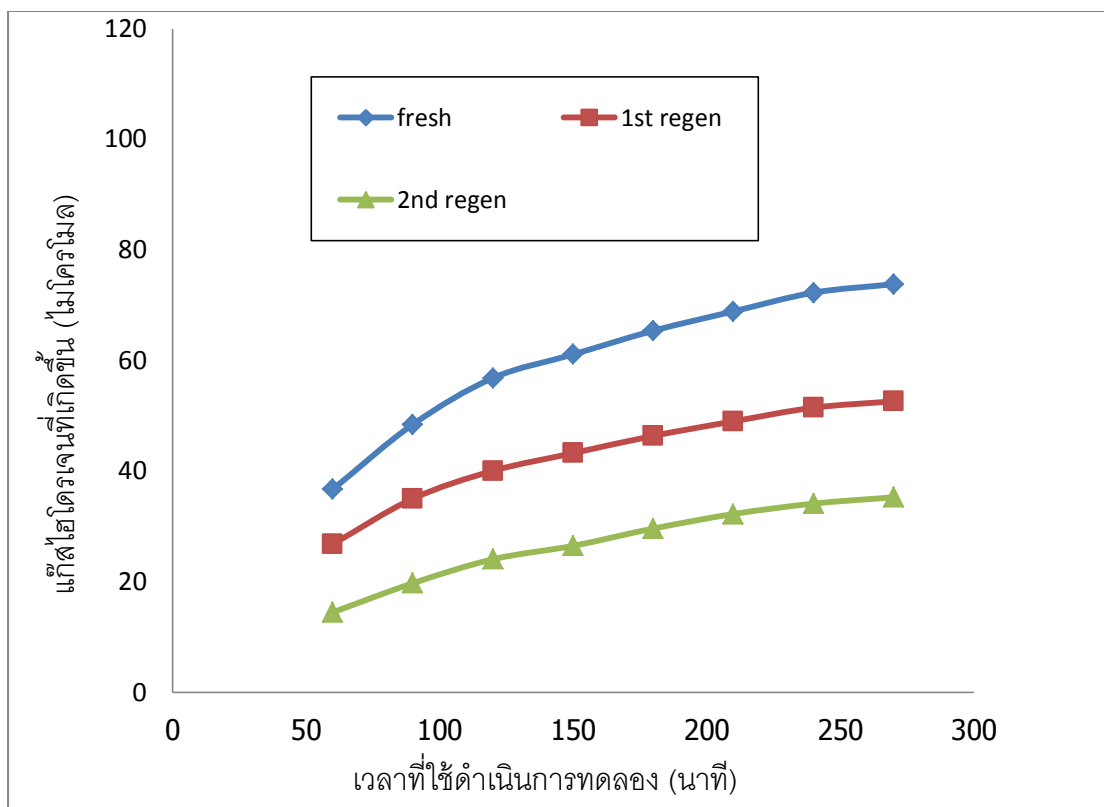


โดยนอกจากนี้ไฮโดรเจนแรดิคัลยังสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนก็สามารถเกิดเป็น อนุมูลไฮดรอกซิลได้อีก ซึ่งอนุมูลเปอร์ไฮดรอกซิลนี้สามารถรวมตัวกันเองเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์ หรือรวมตัวกับอนุมูล ไฮดรอกซิลเกิดเป็นน้ำ และแก๊สออกซิเจน ดังสมการ 4.19 – 4.23 [28]



4.1.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของสารละลายเอทานอล

ในส่วนของตัวแปรในส่วนนี้ จะทำการศึกษาในส่วนของการนำกลับมาใช้ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีองค์ประกอบของทองแดงอยู่ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลโดยเมื่อทำปฏิกิริยาสิ้นสุด จะนำสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่ นำไปกรองเพื่อแยกสารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกัน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำปฏิกิริยาแล้ว นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเข้าสู่เตาเผาอุณหภูมิสูงที่ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องจะทำการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานอีกครั้ง โดยใช้สารละลายเอทานอลที่มีความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และกระทำซ้ำอีกครั้งเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 1, ครั้งที่ 2 และ ครั้งที่ 3 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ดำเนินการทดลองของปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารละลายเอทานอลโดยทำการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ภายใต้สภาวะดังนี้คืออุณหภูมิคงที่ที่ 313 เคลวิน, ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลร้อยละ 10, ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 ของแดง, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 7

จากภาพที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองครั้งที่ 1 มีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่สูงที่สุด และรองลงคือคือการทำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ครั้งที่ 2 และครั้งที่ 3 ตามลำดับ ซึ่งจากกราฟที่แสดงพบว่าคุณสมบัติในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงหลังจากทำกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งจากผลการทดลองในครั้งนี้สามารถอธิบายเหตุผลของตัวเร่งที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการใช้งาน เนื่องจากการเสื่อมสภาพของส่วนที่ทำปฏิกิริยา (active site) ซึ่งแอลกอฮอล์ทำให้ส่วนที่ว่างไว้ต่อการทำปฏิกิริยา ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสภาพของพื้นผิว และหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป

4.2 ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค XRD

ในงานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมขึ้นเองด้วยเทคนิคไฮโดรไลซิส และเทคนิคการเคลือบฝัง ซึ่งจะได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ และทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ เพื่อนำมาใช้ในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือหลายชนิด เพื่อศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา จากภาพที่ 4.7 และ 4.8 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์และทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) จากภาพที่ 4.7 แสดงภาพแบบ XRD ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรไลซิส พบว่าพีคหลักบนภาพแบบ XRD ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ อยู่ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 25.28° แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ anatase หรือเรียกอีกอย่างได้ว่ามีโครงสร้างแบบ tetragonal ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จากภาพที่ 4.8 แสดงภาพแบบ XRD ของทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสเหมือนเดิม แต่ไม่สามารถสังเกตเห็นพีคของสารประกอบทองแดงออกไซด์ได้ ทั้งนี้เนื่องจากทองแดงออกไซด์เกิดการกระจายตัวที่ตีมากบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งถ้าทองแดงออกไซด์ที่ถูกเตรียมขึ้นมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 5 นาโนเมตรก็จะไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ อีกทั้งพีคของทองแดงออกไซด์มีความใกล้เคียงกับพีคของไทเทเนียมไดออกไซด์มาก โดยพีคของทองแดงออกไซด์จะปรากฏที่ 2-Theta เท่ากับ 35.50° และ 38.70°

อย่างไรก็ตามขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นสามารถคำนวณได้จากพีคหลักที่พบด้วยเทคนิค XRD (ดูตารางที่ 4.2) โดยใช้สมการ Debye-Scherrer ดังสมการ 4.24

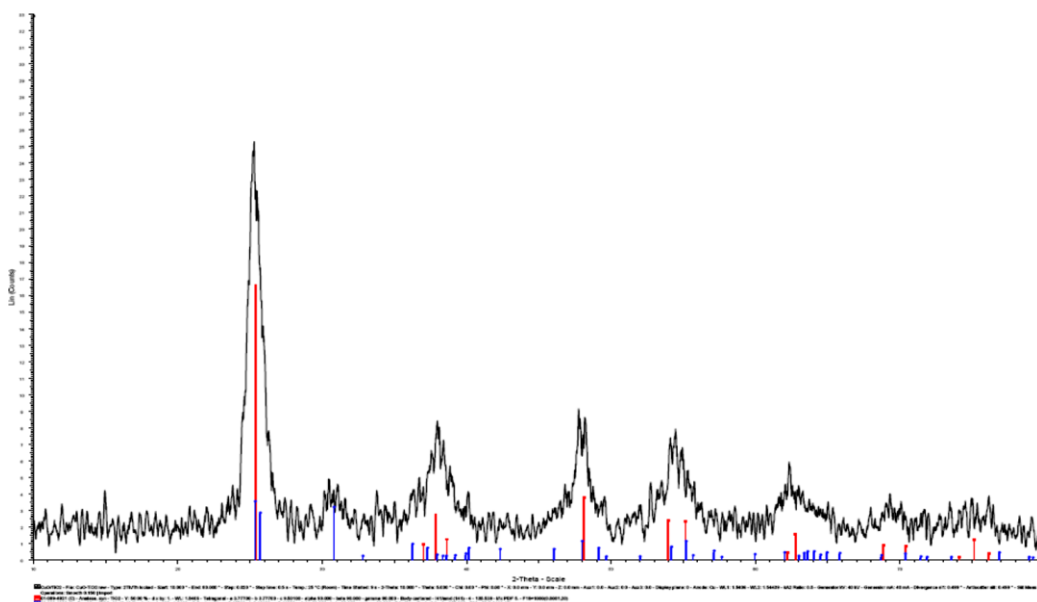
$$d = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad (4.24)$$

เมื่อ λ = ค่าความยาวคลื่น ; K = ค่าคงที่ Debye-Scherrer เท่ากับ 0.9 ; b = ค่า FWHM (the full width at half maximum) ; θ = the Bragg angle of the refraction (deg.) ; d = ขนาดผลึก (นาโนเมตร)

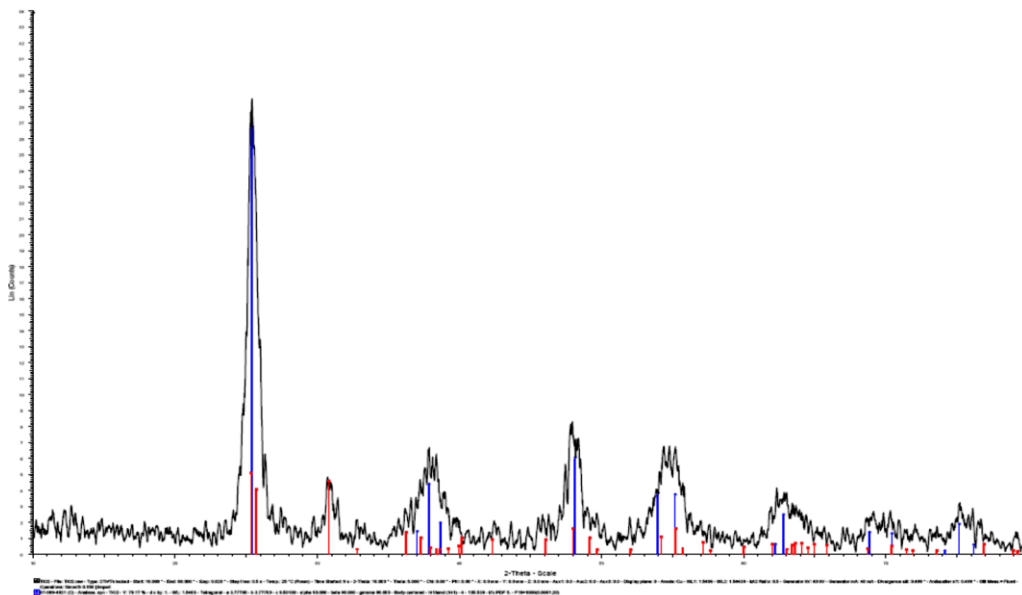
ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ตำแหน่ง 2θ	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	25.281	14
ทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ 10% (10%CuO/TiO ₂)	25.347	17.8

จากตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดงขนาดอนุภาคของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงแสงที่มีการโหลดโลหะทองแดงออกไซด์



ภาพที่ 4.7 XRD ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นจากกระบวนการไฮโดรไลซิส



ภาพที่ 4.8 XRD ของทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีการเคลือบฝัง

4.2.2 การหาปริมาณสารร่องไว้ในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค XRF

จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งไม่สามารถพบพีคของ CuO จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดังกล่าวมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ซึ่งแสดงผลการทดลองในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนสเปกโตรสโกปี (X-ray fluorescence spectroscopy ; XRF)

สารประกอบ (Compound)	%mole	
	TiO ₂	Cu
5% of CuO/TiO ₂	96.5	3.5
10% of CuO/TiO ₂	88.0	12.0

โดยผลการทดลองนี้จะทำการศึกษาปริมาณของทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้วิธีการทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) จากผลการทดสอบการวิเคราะห์หองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนสเปกโตรสโกปี พบว่าโลหะทองแดงที่ทำการเคลือบฝังปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ซึ่งทำการคำนวณจากการเตรียม สามารถเคลือบฝังได้จริงประมาณ 3.5 เปอร์เซ็นต์ และโลหะทองแดงที่ทำการเคลือบฝังปริมาณร้อยละ 10 ซึ่งทำการคำนวณจากการเตรียม สามารถเคลือบฝังได้จริงประมาณร้อยละ 12 ตามลำดับ ซึ่งจะพบว่ามีค่าใกล้เคียงของค่าการคำนวณและการเตรียมจริง เหตุผลเนื่องจากว่าลักษณะวิธีการเตรียมแบบเคลือบฝังแบบเปียก จะมีการสูญเสียในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการเตรียมน้อย เพราะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการอบแห้ง ถูกเตรียมโดยภายใต้ภายในภาชนะเดียวกัน

4.2.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค BET

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค BET surface analysis

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (Type of catalyst)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (Pore volume) (m ³ /g)	ขนาดรูพรุน (Pore size) (Å)
ไทเทเนียมไดออกไซด์	104.95	0.25	92.26
ทองแดงออกไซด์ 10% บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์	130.44	0.25	73.38

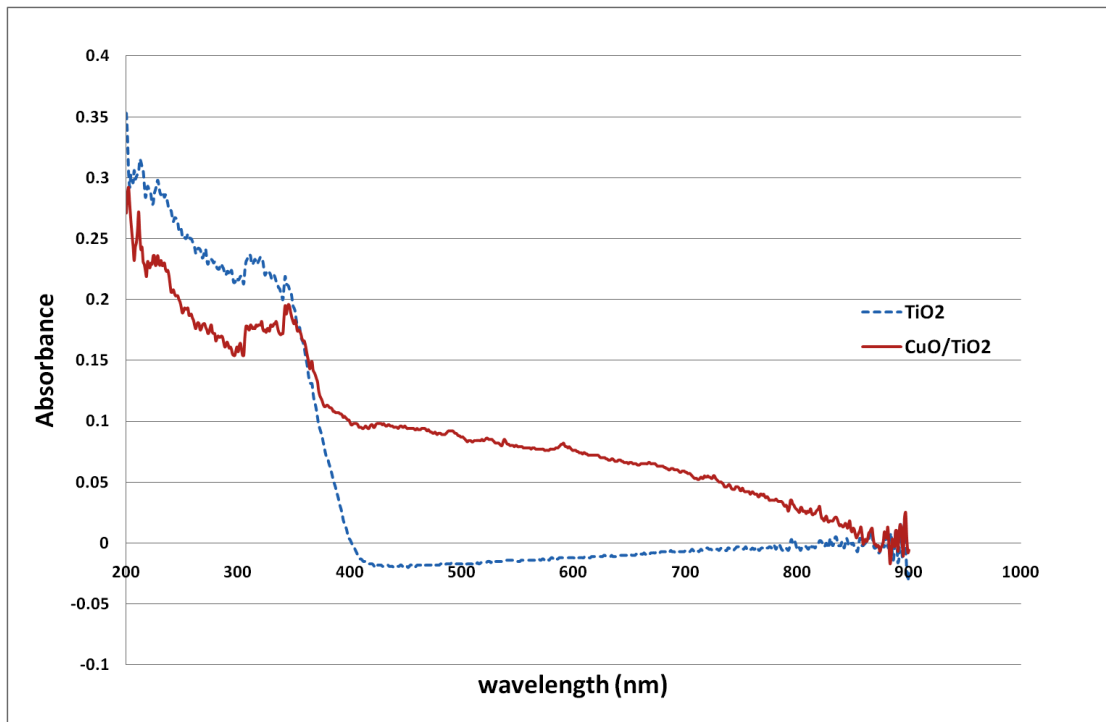
การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี hydrolysis precipitation ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยทองแดงออกไซด์ ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในตารางที่ 4.4

จากตารางที่ 4.4 จะพบว่า จากผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดต่างๆด้วยเทคนิค BET พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าประมาณ 104.9 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อทำการเคลือบฝัง ทองแดงออกไซด์ ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วย แพลเลเดียม แพลทตินัม และซิลเวอร์ มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 130.4 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากโลหะมีตระกูลที่โหลดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ เข้าไปเกาะอยู่บนพื้นผิวและเกิดการรวมตัว (accumulation) จึงเป็นผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีค่าเพิ่มขึ้น[29] ซึ่งผลการเพิ่มพื้นที่ของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากที่มีการโหลดโลหะทองแดง สามารถถูกโหลดบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งก็สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ในการยืนยันการมีอยู่จริงของโลหะทองแดง ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ยังสามารถบ่งบอกถึงขนาดของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 92.3 อังสตรอม แต่เมื่อทำการเคลือบฝังโลหะทองแดง บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ กลับพบว่า รูพรุนมีขนาดเล็กลงเป็น 73.4 อังสตรอม ซึ่งจากผลการทดลองนี้เนื่องจาก อนุภาคของทองแดง ได้ไปทำการเกาะอยู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตามทฤษฎีแล้ว การที่ขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง จะทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาลดลง[30] แต่เนื่องจากว่าปัจจัยของการทำการเคลือบฝังของโลหะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น[31]ดังผลการทดลองที่ปรากฏในภาพที่ 4.1 และ 4.2

4.2.4 การวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค UV

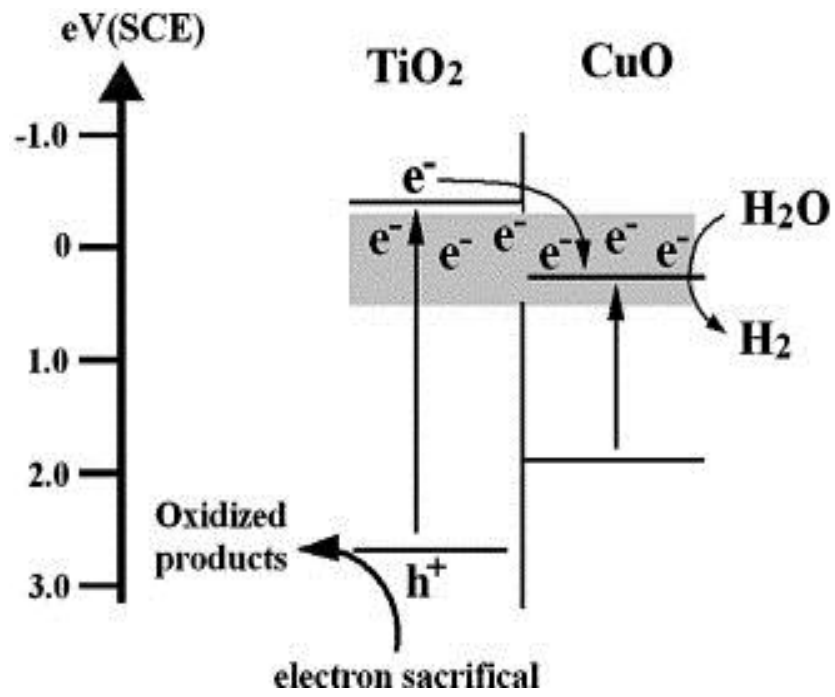
– Visible

ผลการวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค Ultraviolet – Visible Spectroscopy แสดงในภาพที่ 4.9 โดยในที่นี้จะนำเสนอผลการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรไลซิส และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยทองแดงออกไซด์ ผลของช่วงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี UV-vis spectrometer



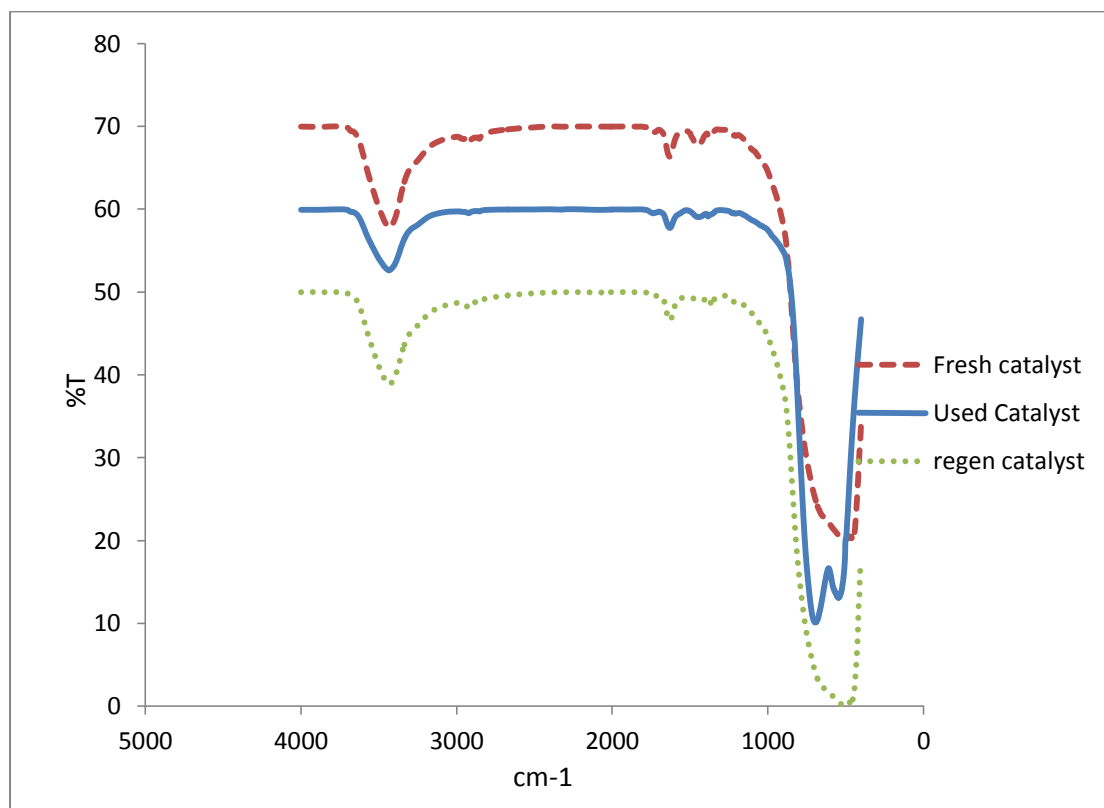
ภาพที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์ที่โหลดลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค UV-visible

จากผลการทดสอบค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.9 พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 350 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ค่าการดูดกลืนแสง 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่มีความยาวคลื่นประมาณ 370 นาโนเมตร และช่วงที่สองความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ซึ่งช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตรอาจเนื่องมาจากผลของทองแดง โดยทองแดงเพียงแต่ไปเกาะอยู่ที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เท่านั้น ไม่ได้ไปทำให้โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนไปโดยทั่วไปแล้วค่าพลังงานแบนด์แก๊ปจะสัมพันธ์กับช่วงของการดูดกลืนแสง โดยช่วงการดูดกลืนแสงยิ่งสูงขึ้นจะทำให้ค่าพลังงานแบนด์แก๊ปแคบลง จึงสามารถสันนิษฐานได้ว่าการเติมทองแดงนั้นเป็นการไปลดค่าพลังงานแบนด์แก๊ป แสดงดังภาพที่ 4.10 ดังนั้นกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้โดยใช้พลังงานอ่อนลง เช่น แสงในช่วงที่ตามองเห็น [32]



ภาพที่ 4.10 รูปแบบค่าพลังงานแบนด์แก๊พของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ [33]

4.2.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงโดยเทคนิค FT-IR



ภาพที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์ที่โหลดลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบริสุทธิ์, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่

การทดลองในหัวข้อนี้จะเป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงด้วยเทคนิค FT-IR โดยตัวเร่งที่นำมาใช้ในการศึกษาครั้งจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ 3 รูปแบบคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ไม่ผ่านการใช้งาน ลำดับต่อมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ผ่านการใช้งานในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงแล้ว และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่แล้วโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำปฏิกิริยาแล้ว นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเข้าสู่ตู้อบอุณหภูมิสูงที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงอยู่ในรูป 4.10

จากผลการวิเคราะห์พบว่าหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โหลดด้วยทองแดงที่ยังไม่ผ่านการทำปฏิกิริยา โดยมีพีคที่ปรากฏดังนี้ คือ 3434 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการแสดงส่วนของหมู่ฟังก์ชัน Ti-O และ Ti-OH, มีการปรากฏที่ 2923 เซนติเมตร⁻¹ 1628 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งจะเป็นการแสดงส่วนของหมู่ฟังก์ชันของ Cu-O และ Cu-OH การปรากฏที่ 1630 เซนติเมตร⁻¹, มีการปรากฏของพีคที่ 511 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการส่วนของหมู่ฟังก์ชันหมู่ Ti-O โดยหลังจากนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ การทำปฏิกิริยาแล้ว นำมาวิเคราะห์ จะสามารถพบได้พบว่าพีคที่ปรากฏที่บริเวณ 3434 เซนติเมตร⁻¹ และ 1628 เซนติเมตร⁻¹ มีลักษณะของพีคที่ลดลง และพบพีคที่บริเวณ 695 เซนติเมตร⁻¹ และ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์นี้จะเห็นได้ว่า ส่วนของหมู่ฟังก์ชัน Cu-OH มีการเกิดปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง ซึ่งหมู่ OH⁻ ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเร่งแสงซึ่งจะกลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา[34] จากสมการ 4.25



ซึ่งเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์การทำปฏิกิริยาแล้ว ทำกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ จะพบว่าพีคที่บริเวณ 3434 เซนติเมตร⁻¹ และ 1628 เซนติเมตร มีลักษณะที่เด่นชัดขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ เนื่องจากฟังก์ชัน Cu-OH ที่ทำปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงมีการสังเคราะห์ขึ้นมาใหม่จากกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) แต่ลักษณะของพีคไม่เด่นชัดเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทองแดงออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ซึ่งทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสนับสนุนผลการทดลองที่แสดงดังภาพที่ 4.6

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาทางแสงของสารละลายแอลกอฮอล์ ซึ่งจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบฝังโดยทองแดงออกไซด์ มีค่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ซึ่งเกิดจากค่าฟังก์ชันงานของทองแดงมีค่ามากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งจะทำให้ส่วนของการนำไฟฟ้าผ่านของทองแดงจะทำการรับอิเล็กตรอนในปรากฏการณ์ของการตกกลับ ทำให้สามารถยับยั้งการตกกลับของอิเล็กตรอนได้ดี ทำให้มีผลการเกิดปฏิกิริยาได้ดี

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแต่ละชนิดมีค่าความกว้างของแถบพลังงานไม่เท่ากัน ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงลักษณะกึ่งตัวนำซึ่งความกว้างของแถบพลังงานมีค่าที่เหมาะสมกับพลังงานจากแสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงธรรมชาติต่างจากโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆเนื่องจากความกว้างของแถบพลังงานไม่เหมาะสมแต่ผลดีในการเคลือบฝังเนื่องจากผลต่างศักย์ไฟฟ้า

ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่ทำการเคลือบฝังลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมออกไซด์ควรมีปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจากปริมาณที่มากเกินไปของโลหะออกไซด์ที่ทำการเคลือบฝัง จะไปทำการบดบังแสงอัลตราไวโอเล็ตส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไม่สามารถได้รับการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตได้

เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำในส่วนของสารตั้งต้น จะมีผลทำให้ปริมาตรแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเนื่องจากเอทานอลเป็นสารที่เอื้อให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะเข้าร่วมในปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนด้วย โดยที่กระบวนการออกซิเดชันในส่วนของวาเลนซ์แบนด์

ปฏิกิริยาเร่งเชิงแสงในสารละลายจะเกิดได้ดีในภาวะที่สารละลายตั้งต้นเป็นกรด เนื่องจากภายใต้ภาวะกรดจะมีการเกิดโปรตอนอิสระซึ่งเกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงและเนื่องจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประจุเป็นลบซึ่งเกิดจากเป็นด่างมากขึ้นจึงเกิดแรง

ผลัดต่อเอทานอลที่เมื่อแตกตัวแล้วมีประจุลบ ทำให้สารไม่สามารถเข้าใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปในการสารตั้งต้นในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จะมีผลทำให้ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบฝังด้วยทองแดงออกไซด์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง แต่ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าลดลงเนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน Cu-OH มีการเกิดปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง ซึ่งหมู่ OH⁻ ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเชิงแสงซึ่งจะกลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง Cu-OH สังเคราะห์ขึ้นมาใหม่

จากการทดลองทั้งหมดงานวิจัยนี้สามารถบ่งชี้ได้ว่า การผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเมื่อใช้ทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สัดส่วนโดยโมลของทองแดงบนตัวรองรับไทเทเนียม ไดออกไซด์ ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเอทานอล และการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้สูงกว่าเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถึง 81.2 ไมโครโมล สัดส่วนโดยโมลของทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 10% ให้ผลการทดลองที่ดีกว่าเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลที่ 5% เนื่องจากปริมาณของทองแดงที่เพิ่มขึ้น จะเกิดการกระจายตัวของทองแดงอยู่ทั่วพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น เปรียบได้กับเป็นการเพิ่มพื้นที่จำเพาะให้เกิดปฏิกิริยา การกักเก็บอิเล็กตรอนจึงดียิ่งขึ้น ส่งผลให้ไฮดรอกซิลสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำและเอทานอลได้สูงขึ้น ทำให้การผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรมีการศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้แสงจากดวงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสง ทั้งนี้การประยุกต์ใช้งานจากแสงอาทิตย์อาจช่วยลดต้นทุนในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาได้ และศึกษาความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเร่งด้วยแสงเพื่อการนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม

รายการอ้างอิง

- [1] Zhang D, Zhijian Z, Jinhe W, Jianmin C. Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature. Applied Catalysis A General 214 (2001): 179–185.
- [2] Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamental and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today 53 (1999): 115-129.
- [3] Carp, O, C.L. Huisman, A Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in solid state chemistry 26 (2004): 87-96.
- [4] ปฏิกิริยา (จตุพร และ นุรักษ์, 2547; เอกสารคำสอนวิชาพื้นฐานตัวเร่งปฏิกิริยา คณะวิศวกรรม)
- [5] Band gap [online] . 2010 .Available from: http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/energy_gap/energy_gap.html [2012, november 3].
- [6] Photocatalytic type [online]. 2010. Available from: <http://www.thammaporn.net/index.php?lay=show&ac=article&Ntype=11> [2012, november 3].
- [7] Jiefang Z, Michael Z. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. Current Opinion in Colloid & Interface Science 14 (2009): 260–269.
- [8] Yuping W, Jie L, Panying P, Tianhong L, Lianjun W. Preparation of S-TiO₂ photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light. Applied Surface Science. 254 (2008): 5276–5280.
- [9] Zhou U, Jiaguo Y. Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C,N,S-tridoped titanium dioxide powders. Journal of Hazardous Materials 152 (2008): 1229–1236.
- [10] Sheng-yong L, Di W, Qiu L W, Jianhua Y, Alfons G. B, Ke-fa Cen Photocatalytic decomposition on nano-TiO₂ Destruction of chloroaromatic compounds. Chemosphere. 82 (2011): 1215–1224.
- [11] Light spectrum [online]. 2011. Available from http://www.neutron.rmutphysics.com/physicsglossary/index.php?option=com_content&task=view&id=1759&Itemid=52[2012, november 6].

- [12] Wei X, Yuanzhi L, Wei S, Jichao H, Hao X, Xiujian Z. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry 216 (2010): 149–155.
- [13] Hyung J C, Misook K. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007): 3841 – 3848.
- [14] Miwa T, Kanecoa S, Katsumataa H, Suzukib T, Ohtaa T, Vermac T and Sugiharac K. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010): 654-6560
- [15] Xu S, Delai D .Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO. International Journal Of Hydrogen Energy 34 (2009): 6096 – 6104
- [16] Shankar M, Kako T, Wang D, Ye J “One-pot synthesis of peroxo-titania nanopowder and dual photochemical oxidation in aqueous methanol solution Journal Of Colloid And Interface Science 331 (2009): 132–137
- [17] Wang Y, Li J, Peng P, Tianhong L, Wang T Preparation of S-TiO₂ photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light Applied Surface Science (2008): 5276-5280
- [18] Zhoua M and Yu J Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C,N,S-tridoped titanium dioxide powders. Journal of Hazardous Materials 152 (2008): 1229–1236
- [19] Minghua Z, Jiaguo Y. Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C,N,S-tridoped titanium dioxide powders. Journal of Hazardous Materials 152 (2008): 1229–1236.
- [20] Shiping X, Darren Di S. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO. Internatioal Journal Of Hydrogen Energy 34 (2009): 6096 – 6104.

- [21] NaeL W, Min S L. Enhanced TiO_2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004): 1601 – 1605.
- [22] Qi Z, Kaufman A. CO-tolerance of low-load Pt/Ru anodes for PEM fuel cells. Journal of Power Sources 113 (2003): 115–123.
- [23] Wee J-H, Lee K-Y. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 157 (2006): 128–135.
- [24] Yuexiang L, Gongxuan L, Shuben L. Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/ TiO_2 in the presence of electron donors. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 152 (2002): 219–228
- [25] Gratian R. B, Susumu T, Toshiko N, Masatake H. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au- TiO_2 and Pt- TiO_2 . Journal of Power Sources 187 (2009): 378–386.
- [26] Gibb free energy [online]. 2012. Available from <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry1/thermodynamics/gibbs.html>, April 25].
- [27] Yuexiang L, Gongxuan L, Shuben L. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO_2 . Applied Catalysis A: General 214 (2001): 179–185.
- [28] Tsutomu H, Kenta Y, Yoshio N. Photocatalytic reactivity for O_2^- and OH radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition. Applied Catalysis A: General 325 (2007): 105–114.
- [29] Surakerk O, Sumaeth C, Thammanoon S. Hydrogen production from water splitting under UV light irradiation over Ag-loaded mesoporous-assembled TiO_2 - ZrO_2 mixed oxide nanocrystal photocatalysts. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011): 5246 – 5261.

- [30] Jing H, Wen p X, David G. E, Xue D, Cheng y L. Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase. Microporous and Mesoporous Materials 44 (2001): 581-586.
- [31] Sheng Y L, Di W, Qiu I W, Jianhua Y, Alfons G. B, Ke F C. Photocatalytic decomposition on nano-TiO₂ Destruction of chloroaromatic compounds. Chemosphere 82 (2011): 1215-1224.
- [32] Saha M S, Paul D K, Peppley B A, Karan K. Fabrication of catalyst-coated membrane by modified decal transfer technique. Electrochemistry Communications 12 (2010): 410–413
- [33] Wee J-H, Lee K-Y. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. Journal Of Power Sources 157 (2006): 128–135
- [34] Yu H, Hou Z, Yi B, Lin Z. Composite anode for CO tolerance proton exchange membrane fuel cells. Journal Of Power Sources 105 (2002): 52–57
- [35] แม้น อมรสิทธิ์. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ ฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.

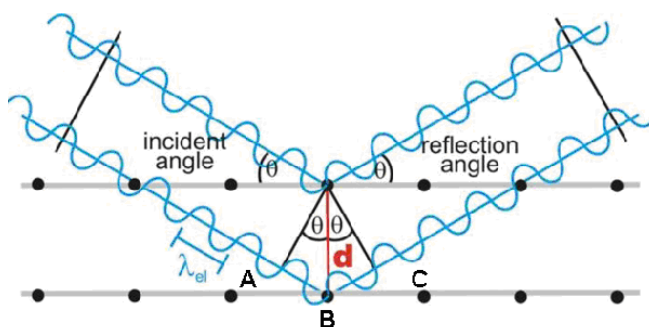
ภาคผนวก

ภาคผนวก

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker โดยเครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่สำคัญหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d ก็จะได้รังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ (θ) ดังแสดงใน รูปที่ 3.2



รูปที่ 1 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

เงื่อนไขของการเลี้ยวเบนของรังสี คือ

$$AB + BC = n\lambda$$

แต่ $AB = BC = d \sin \theta$

ดังนั้น $d \sin \theta = n\lambda$ (1)

สมการที่ 1 เรียกว่า “Bragg's Equation” เป็นเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)

λ คือ ความยาวคลื่น, อังสตรอม (wavelength, Å)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบ (angle between the lattice plane

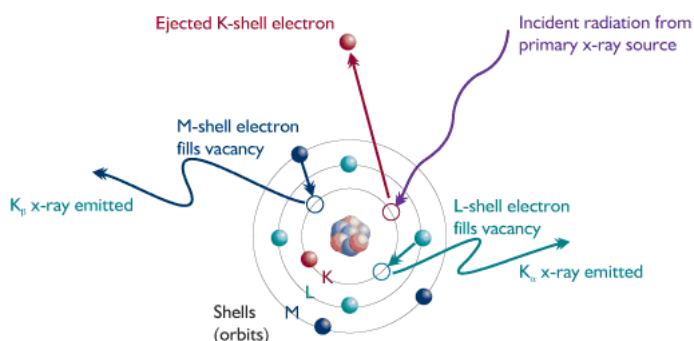
and X-Ray, degree)

n คือ จำนวนเต็ม

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

2. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer: XRF)

เครื่อง XRF ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น PE 2400 ของ Siemens ซึ่งเครื่อง XRF เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่างที่เกิดขึ้น เนื่องจากรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอกซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่าง เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น อิเล็กตรอนวงนอกจึงเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าวพร้อมทั้งปลดปล่อยโฟตอน (photon) ออกมาซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์” (Fluorescence) เนื่องจากโฟตอนที่ถูกปล่อยออกมาจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงาน จะมีความยาวคลื่นและพลังงานต่างกัน และปริมาณของ photon ที่เปล่งออกมาขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุนั้นในสารนั้นๆ ข้อมูลนี้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุ และธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างได้



ภาพที่ 2 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

3. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Surface area and porosity analyzer)

เครื่อง Surface area and porosity analyzer แสดงดังรูปที่ 3.4 เป็นเครื่องมือ ที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง (surface area) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement) โดยอาศัยหลักการวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในขณะที่ขนาดรูพรุน (pore diameter) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) อาศัยหลักการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ซึ่งเหมาะสำหรับรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) และใช้หลักการของ Horvath-Kawazoe (HK) สำหรับรูพรุนขนาดเล็ก (micropore)



ภาพที่ 3 เครื่อง Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP 2020 ยี่ห้อ Micromeritic



ภาพที่ 4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Thermo Finigan รุ่น Trace GC



ภาพที่ 5 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 6 เครื่องควบคุมและให้พลังงานของหลอดแสงอัลตราไวโอเล็ต

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายก๊กก้อง เกิดวันที่ 25 กันยายน 2530 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษา ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนอมาตยกุล สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี การศึกษา 2551 ก่อนเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 ซึ่งขณะศึกษาในหลักสูตรมหาบัณฑิต อยู่ ณั้ น ได้เข้าร่วมการประชุมวิชาการ Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2013) ที่ อ.บางแสน จ.ชลบุรี