

การสังเคราะห์และการหาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียดัดแปร
ด้วยทองแดงและเหล็ก

นางสาวณัฐพรพรณ สิริกวินกอบกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์นี้พร้อมทั้งแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มที่ยังไม่ผ่านการในคลังปัญญาจุฬาฯ (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.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu AND Fe MODIFIED TITANIA
PHOTOCATALYSTS

Miss Nutapun Sirikawinkobkul

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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการหาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมดัดแปรด้วยทองแดงและเหล็ก
โดย	นางสาวณัฐพรพรรณ สิริกวินกอบกุล
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดมน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดมน์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະซีมา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. ชัชวาลี กะลัมพะเหติ)

ณัฐพรรณ สิริกวินกอบกุล : การสังเคราะห์และการหาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียดัดแปรด้วยทองแดงและเหล็ก. (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu AND Fe MODIFIED TITANIA PHOTOCATALYSTS) อ. ที่ปริกษานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ, อ. ที่ปริกษานิพนธ์ร่วม : รศ. ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์, 96 หน้า.

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย/ซิลิกาที่โดปด้วย Fe^{3+} และ Cu^{2+} ปริมาณ 0-1 เปอร์เซ็นต์โดยโมลถูกสังเคราะห์โดยวิธีการไฮโดรไลซิสไทเทเนียมไตรคลอไรด์ในภาวะที่มีซิลิกาเป็นขั้วเสถียรกับสารละลายไนเตรตของโลหะที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อลดแถบช่องว่างพลังงานและอัตราเร็วในการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถใช้งานในช่วงแสงวิสิเบิลได้ จากนั้นนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ลักษณะสมบัติคือ วิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส ธาตุและองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างจุลภาค การกระจายตัวของขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ การกระจายตัวของรูพรุน การเกิดพันธะทางเคมีและหมู่ฟังก์ชัน จากการทดสอบพบว่าผงตัวอย่างไทเทเนีย/ซิลิกาที่โดปด้วย Fe^{3+} และ Cu^{2+} มีสีเหลืองอ่อนและเขียวอ่อนตามลำดับโดยความเข้มสีของสารตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของโลหะที่โดป ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ธาตุที่พบว่ามี Fe และ Cu อยู่บนอนุภาคไทเทเนีย/ซิลิกา และพบว่าสารตัวอย่างทุกตัวมีอะนาเทสเป็นเฟสหลัก ปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงยูวีและวิสิเบิลถูกศึกษาและประเมินผลผ่านปฏิกิริยาทางจลนศาสตร์ในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูโดยเปรียบเทียบกับการใช้ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้และไทเทเนีย-P25 พบว่าการมีซิลิกาขั้วเสถียรที่เคลือบผิวด้วยอะนาเทสพื้นฐาน ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของผงไทเทเนีย/ซิลิกาที่โดปและไม่โดปมีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเชิงแสงในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูก่อนการฉายแสง และการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อทำการฉายแสง จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย/ซิลิกาที่โดปและไม่โดปสามารถนำมาใช้งานได้ทั้งในช่วงแสงยูวีและวิสิเบิล

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษานิพนธ์ร่วม.....

5272301323 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : PHOTOCATALYST / $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ / METAL ION / HYDROLYSIS

NUTAPUN SIRIKAWINKOBKUL : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu AND Fe MODIFIED TITANIA PHOTOCATALYSTS. ADVISOR : ASST. PROF. SIRITHAN JIEMSIRILERS, Ph.D., CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPATRA JINAWATH, Ph.D., 96 pp.

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts doped with Fe^{3+} and Cu^{2+} (0-1 mol%) were synthesized by a controlled hydrolysis of TiCl_3 in presence of SiO_2 substrate and nitrate solution of metal ion at 60 °C for 24 h to reduce band gap energy and recombination rate of the electron-hole pair, resulting in shifting the photocatalytic activity to the visible light wavelength. The obtained powders were characterized for mineral phase, element and chemical composition, morphology, particle size distribution, specific surface area, pore size distribution chemical bonding and functional group. The colors of Fe^{3+} doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and Cu^{2+} doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ powders were light yellow and light green, respectively, and the intensity corresponded with an increase of doped amount revealed in the results of elemental analysis. This confirmed that Fe and Cu were deposited on the particles of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. All powders contained anatase as the major phase. Photocatalytic activities under UV-A and visible lights were studied and assessed through the reaction kinetics on degradation of methylene blue solution in comparison to the synthesized TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-P25}$ powders. The presence of SiO_2 substrate coupled with the amorphous anatase coating led to an increase in the specific surface area and pore size of doped and undoped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ powders, hence greatly enhanced adsorption of the methylene blue before irradiation and decomposition when irradiation was applied. As a result, the doped and undoped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts were workable under both UV-A and visible lights.

Department : Materials Science..... Student's Signature

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

Academic Year : 2011..... Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ต้องขอขอบคุณ ความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินการวิจัย จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริพันธ์ เจียมศิริเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. สุพัทธรา จินาวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และ ผศ.ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະชิมา สำหรับ คำแนะนำ คำชี้แนะ ช่วยแก้ไขปัญหา ให้ความรู้ ความช่วยเหลือ แนวทางการดำเนินงานวิจัย และ แรงคิดที่ดีต่อการดำเนินงานวิจัยและการดำเนินชีวิต ตลอดจนมอบโอกาสและประสบการณ์ที่ดี

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่สละเวลาอันมีค่า มาให้ความรู้ คำชี้แนะรวมทั้งการตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ธนากร วาสนาเพ็ชรพงศ์ ผศ. ดร.พรนภา สุจริตรกุล และ ผศ. ดร. นิสานาถ ไตรผล ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณา ให้ข้อเสนอแนะ ความรู้ และความช่วยเหลือในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ ดร. ชัชวาล กะลัมพะเหติ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. บริษัท ปตท. จำกัดมหาชนที่กรุณาให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ โอกาสและประสบการณ์ที่ดี

ขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. บริษัท ปตท. จำกัดมหาชน ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมี และวัสดุ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ และทุนอุดหนุน การศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษาและ ทุนวิจัยตลอดระยะเวลาการศึกษา

ขอขอบพระคุณ ดร. สมชาย ตันชราภรณ์ ดร.วราภรณ์ ตันทนุช ดร. ยິงยศ ภู่อภรณ์ และ เจ้าหน้าที่ทุกคนของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จังหวัดนครราชสีมา ที่อนุเคราะห์เครื่องมือ วิเคราะห์ทดสอบ ตลอดจนดูแลและให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณ ดร. วิทยา พันธุ์พา ดร. อภิรัฐ ธีรภาพพิเศษพงษ์ คุณ วิระพงษ์ ทรัพย์นวม คุณ ธนากร เทพามาตย์ คุณสมคิด ทองศิลา คุณสมชาย ภวชินกร ที่กรุณาให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือและแนะนำการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

ขอขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย สำหรับความช่วยเหลือในการทำการทดลอง และเป็นกำลังใจที่ดีมาโดยตลอด

สุดท้าย กราบขอบพระคุณครอบครัว ที่อบรมสั่งสอนและให้กำลังใจมาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis).....	4
2.2 พลังงานแสง.....	5
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส	8
2.5 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂) หรือ ไทเทเนีย	9
2.6 ซิลิกาจากแกลบ.....	12
2.7 การปรับปรุงประสิทธิภาพของไทเทเนีย	14
2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	16
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	20
3.1 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง	20
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	21
3.3 ขั้นตอนการเตรียมซิลิกาจากแกลบ	21
3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะต่างๆ.....	22
3.4.1 การสังเคราะห์ไทเทเนีย (TiO ₂).....	22
3.4.2 การสังเคราะห์ไทเทเนีย/ซิลิกา (TiO ₂ /SiO ₂)	23

3.4.3 การสังเคราะห์ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ($Fe/TiO_2/SiO_2$, $Cu/TiO_2/SiO_2$)	24
3.5 แผนผังการทดลอง	27
3.5.1 ขั้นตอนการเตรียมซิลิกาจากแคลบ	27
3.5.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะต่างๆ	28
3.6 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	29
3.7 ศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	32
3.7.1 การหาภาวะที่เหมาะสม.....	32
3.7.2 ศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงในภาวะที่มีการฉายแสงยูวีเอ (UV-A) และแสงวิสิเบิล (Visible light).....	34
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	38
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดของผลึก.....	38
4.1.1 ซิลิกาที่เตรียมจากแคลบ (SiO_2).....	38
4.1.2 ไทเทเนีย-P25 (TiO_2 -P25).....	39
4.1.3 ไทเทเนียและไทเทเนีย/ซิลิกา (TiO_2 , TiO_2/SiO_2)	39
4.1.4 ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ($Fe/TiO_2/SiO_2$, $Cu/TiO_2/SiO_2$).....	41
4.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและการเกิดผลึกของไทเทเนียและไทเทเนีย/ซิลิกา	43
4.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี	45
4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและการเคลือบติดของไทเทเนียบนซิลิกา	49
4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	50
4.6 ผลการวิเคราะห์ประจุที่พื้นผิวหรือศักย์ซีต้า (Zeta potential) ของตัวเร่งปฏิกิริยา	52
4.7 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของรูพรุน	53
4.8 ผลการวิเคราะห์การเกิดพันธะทางเคมีและหมู่ฟังก์ชัน	56
4.9 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	58
4.9.1 การหาภาวะที่เหมาะสม.....	58
4.9.2 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.02 mM	60

4.9.3 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM	73
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	78
5.1 สรุปผลการวิจัย	78
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	79
รายการอ้างอิง.....	80
ภาคผนวก.....	86
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	96

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของอะนาเทสและรูไทล์	12
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการล้างแกลบด้วย กรดไฮโดรคลอริกแล้วเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	14
ตารางที่ 2.3 ข้อมูลพื้นฐานของไอออนแต่ละชนิด	15
ตารางที่ 3.1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู.....	35
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา	54
ตารางที่ 4.2 อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้การฉายแสงยูวีเอและวิสิเบิล	72
ตารางที่ 4.3 อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้การฉายแสงยูวีเอและวิสิเบิล	77

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1	พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่มีและไม่มีตัวคะตะลิสต์ 4
ภาพที่ 2.2	องค์ประกอบหลักของรังสียูวี 6
ภาพที่ 2.3	การส่องผ่านมายังผิวโลกของรังสียูวี 6
ภาพที่ 2.4	กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส 9
ภาพที่ 2.5	โครงสร้างผลึกของรูไทล์และอะนาเทส 11
ภาพที่ 2.6	ไดอะแกรมระดับพลังงานของอะนาเทสและรูไทล์เทียบกับพลังงานศักย์ของ ปฏิกิริยารีดอกซ์ 11
ภาพที่ 2.7	สัดส่วนในการเกิด อะนาเทส (■) รูไทล์ (●) และบรูไคต์ (◆) ที่ pH ต่างๆ 17
ภาพที่ 2.8	ผลการย่อยสลาย MB ของ ไทเทเนียที่โดปและไม่โดปเทียบกับ ไทเทเนียทางการค้าภายใต้การฉายแสง a) ยูวี b) วิลิเบิล 19
ภาพที่ 3.1	แผนผังการเตรียมซิลิกาจากแคลบ 27
ภาพที่ 3.2	แผนผังการสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของไทเทเนีย/ซิลิกา 28
ภาพที่ 3.3	จำลองการตัดแยกพลังงานของเครื่อง TR-XAS 30
ภาพที่ 3.4	การติดตั้งระบบ μ -XRF 31
ภาพที่ 3.5	แผนผังการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลาย MB 37
ภาพที่ 4.1	แคลบก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 700 °C a) แคลบก่อนเผา b) แคลบหลังเผา 38
ภาพที่ 4.2	XRD pattern ของซิลิกาหลังเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 38
ภาพที่ 4.3	XRD pattern ของ TiO_2 -P25 ที่ $2\theta = 10-70$ องศา 39
ภาพที่ 4.4	XRD pattern ของ TiO_2 และ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C 41
ภาพที่ 4.5	XRD pattern ของ a) Fe/TS400 และ b) Cu/TS400 เทียบกับ TS400 42
ภาพที่ 4.6	XANES spectra ของ TiO_2 และ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ที่โดปและไม่โดปด้วย Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} 44
ภาพที่ 4.7	องค์ประกอบทางเคมีของไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ที่ปริมาณต่างกัน 46
ภาพที่ 4.8	Fitted curve ของ Fe/TS และ Cu/TS 47
ภาพที่ 4.9	อัตราส่วนของ Fe และ Cu ต่อ Ti ของสารที่สังเคราะห์ได้ 48
ภาพที่ 4.10	ภาพถ่าย SEM ของไทเทเนีย/ซิลิกา ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 400°C 49

ภาพที่ 4.11	ภาพถ่าย SEM ของไทเทเนีย/ซิลิกาที่อุณหภูมิ 400°C ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า.....	50
ภาพที่ 4.12	EDS ของไทเทเนีย/ซิลิกาที่อุณหภูมิ 400°C.....	50
ภาพที่ 4.13	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ a) Fe/TiO ₂ /SiO ₂ และ b) Cu/TiO ₂ /SiO ₂ เทียบกับ TiO ₂ -P25, T400, SiO ₂ และ TS400.....	51
ภาพที่ 4.14	Zeta potential ของ ไทเทเนีย ซิลิกา และไทเทเนียP25.....	52
ภาพที่ 4.15	Nitrogen adsorption–desorption isotherms ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา.....	56
ภาพที่ 4.16	FT-IR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้.....	57
ภาพที่ 4.17	ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 10 mg ในสารละลาย MB 20 ml ทุก 20 นาที	59
ภาพที่ 4.18	ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 10 mg ในสารละลาย MB 50 ml ทุก 20 นาที	59
ภาพที่ 4.19	ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 5 mg ในสารละลาย MB 50 ml ทุก 10 นาที	60
ภาพที่ 4.20	ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO ₂ /SiO ₂ และ b) Cu/TiO ₂ /SiO ₂ เทียบกับ TiO ₂ -P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ	63
ภาพที่ 4.21	เปอร์เซ็นต์ในการย่อยสลายสารละลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO ₂ /SiO ₂ และ b) Cu/TiO ₂ /SiO ₂ เทียบกับ TiO ₂ -P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ.....	64
ภาพที่ 4.22	อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO ₂ /SiO ₂ และ b) Cu/TiO ₂ /SiO ₂ เทียบกับ TiO ₂ -P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงยูวีเอเป็นเวลา 50 นาที.....	65
ภาพที่ 4.23	การเปลี่ยนสีของสารละลาย MB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ	66
ภาพที่ 4.24	ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของ ไทเทเนียและไทเทเนีย/ซิลิกา ที่ 400 และ 700 °C เทียบกับ TiO ₂ -P25, ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ	66

ภาพที่ 4.25	ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของ ไทเทเนียและไทเทเนีย/ซิลิกา ในภาวะที่โดปและไม่โดปที่ 400 และ 700 °C ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ	67
ภาพที่ 4.26	ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO ₂ /SiO ₂ และ b) Cu/TiO ₂ /SiO ₂ เทียบกับ TiO ₂ -P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล	69
ภาพที่ 4.27	เปอร์เซ็นต์ในการย่อยสลายสารละลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO ₂ /SiO ₂ และ b) Cu/TiO ₂ /SiO ₂ เทียบกับ TiO ₂ -P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล	70
ภาพที่ 4.28	อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO ₂ /SiO ₂ และ b) Cu/TiO ₂ /SiO ₂ เทียบกับ TiO ₂ -P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 50 นาที	71
ภาพที่ 4.29	การเปลี่ยนสีของสารละลาย MB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล	72
ภาพที่ 4.30	a) ค่าการดูดกลืนแสงและ b) อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงยูวีเอ.....	75
ภาพที่ 4.31	a) ค่าการดูดกลืนแสงและ b) อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล	76

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่สามารถใช้ย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศได้ เมื่อมีการฉายแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ (Valence band) ของคะตะไลสต์ ถูกกระตุ้นแล้วเปลี่ยนระดับพลังงานไปยังแถบการนำ (Conduction band) เกิดการนำไฟฟ้าและทิ้งโฮลไว้ที่แถบเวเลนซ์ ซึ่งโฮลจะไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) กับน้ำที่ถูกดูดซับอยู่รอบๆ อนุภาคของคะตะไลสต์ ก่อให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl radical, OH^\bullet) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ (Oxidizer) ที่แรง ช่วยย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำซึ่งปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ อิเล็กตรอนในแถบการนำจะไปทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) โดยจะไปออกซิไดส์ O_2 ที่สัมผัสกับคะตะไลสต์ ให้เป็น super oxygen (O_2^\bullet) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง และจะไปช่วยย่อยสลายสารอินทรีย์เช่นกัน⁽¹⁻⁵⁾

ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยทั่วไปนิยมใช้ไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยไทเทเนียมีรูปแบบโครงสร้างผลึกที่เป็นที่รู้จักกันดี 3 รูปแบบคือ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และ บรูไคต์ (Brookite) ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพ ลักษณะพื้นผิว แถบช่องว่างพลังงาน และสมบัติอื่นๆ ต่างกันไป ดังนั้น จึงต้องเลือกให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน โดย รูไทล์ ถูกนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับสี โดยนิยมทำเป็นสีย้อมสีขาว บรูไคต์ ไม่เป็นที่สนใจนักในระดับการค้า ส่วน อะนาเทส เป็นวัสดุที่ถูกนำมาศึกษาในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยากันอย่างกว้างขวาง⁽⁶⁾ เนื่องจากมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงที่ค่อนข้างสูง มีความเสถียรและทนทานทางเคมี ไม่ละลายน้ำ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างถูก แต่อย่างไรก็ตามไทเทเนียมีข้อจำกัดคือสามารถเกิดปฏิกิริยาเมื่อได้รับพลังงานในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตรหรือในช่วงแสงยูวีเท่านั้น เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) แต่ในแสงอาทิตย์มีความยาวคลื่นในช่วงดังกล่าวประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ยิ่งกว่านั้นไทเทเนียยังมีอัตราเร็วในการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนกับโฮลสูงมากเรียกว่า รีคอมบิเนชัน (Recombination) ทำให้ลดประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่ำ ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยหลายชิ้นกล่าวถึงการปรับปรุงประสิทธิภาพของไทเทเนีย โดยการเติมโลหะไอออน (Metallic ions) หลายชนิด เพื่อเพิ่มความสามารถในการ

ดูดกลืนแสง โดยโลหะไอออนเหล่านี้จะช่วยลดแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้ไทเทเนียมสามารถใช้งานได้ในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร หรือในช่วงแสงวิสิเบิล อีกทั้งยังทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนช่วยลดอัตราเร็วในการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนกับโฮล ทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคอลลมากขึ้น จึงเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์⁽⁷⁻⁹⁾

โลหะไอออนหลายชนิดที่ได้รับความสนใจที่จะนำมาเป็นตัวเติมในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเฟอริกไอออน (Fe^{3+}) และ คอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) เป็นโลหะไอออนที่มีการนำมาปรับใช้กันมาก เนื่องจากโลหะไอออนทั้งสองตัวนี้มีขนาด ionic radius ที่ใกล้เคียงกับขนาด ionic radius ของ Ti^{4+} ในไทเทเนียม ทำให้ไอออนเหล่านี้สามารถเข้าไปในโครงสร้างของผลึกไทเทเนียม โดยอาจเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของไทเทเนียมไอออนหรืออาจแทรกอยู่ในตำแหน่ง interstitial site ก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นกับหลายปัจจัยด้วยกันรวมทั้งวิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกันด้วย⁽⁸⁻¹⁰⁾

ในแต่ละปีประเทศไทยมีปริมาณของแกลบที่เป็นผลพลอยได้จากการสีข้าวเป็นจำนวนมาก จากการศึกษาพบว่าแกลบมีองค์ประกอบทางเคมีเป็นซิลิกาประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อทำการล้างแกลบด้วยกรดไฮโดรคลอริกก่อนเผาจะได้ซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูง (>99%)⁽¹¹⁻¹²⁾ มีโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดนาโนเมตรจำนวนมาก อีกทั้งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง น้ำหนักเบา ราคาถูกและหาได้ง่าย เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวขับเคลื่อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นตัวดูดซับเพื่อช่วยในการดูดซับสารอินทรีย์และกระจายอนุภาคไทเทเนียมขนาดนาโน ทำให้ลดปริมาณไทเทเนียมและสะดวกในการใช้งาน เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ทำให้ลดปริมาณไทเทเนียม และ ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายได้มากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม/ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ และผลของการเติมโลหะไอออนที่มีต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ความยาวคลื่นในช่วงแสงยูวี (UV, ความยาวคลื่นในช่วง 100-400 นาโนเมตร) และในช่วงแสงวิสิเบิล (ความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

สังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนีย/ซิลิกา ปรับปรุงให้สามารถใช้งานในช่วงแสงวิสิเบิลได้โดยการเติมโลหะไอออนในปริมาณที่เหมาะสม ประเมินผลโดยการศึกษาปฏิกิริยาทางจลนศาสตร์ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเปรียบเทียบกับไทเทเนีย-P25

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ความรู้ที่เกี่ยวกับสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียและไทเทเนีย/ซิลิกา และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียและไทเทเนีย/ซิลิกาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ที่สามารถใช้งานได้ในช่วงแสงยูวีและแสงวิสิเบิล

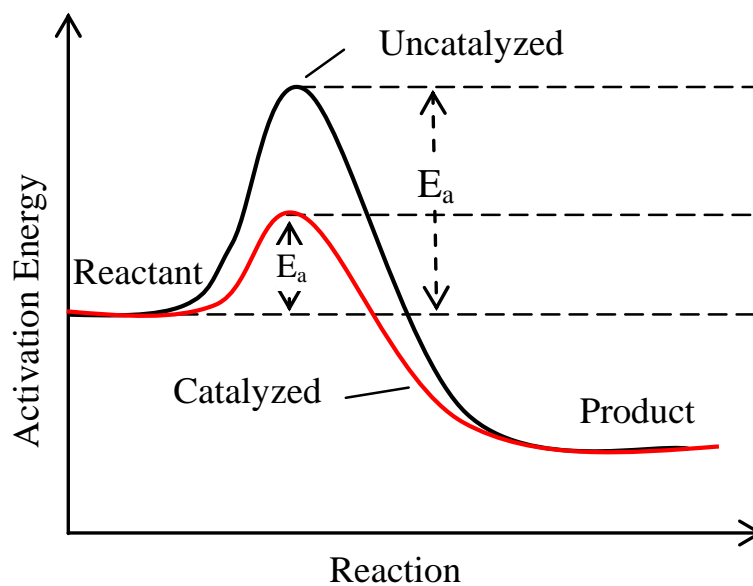
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) เป็นกระบวนการทางเคมีที่สามารถใช้ย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือคะตะลิสต์ (Catalyst) ทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) ของการเกิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ ดังภาพที่ 2.1⁽¹³⁾ ซึ่งจะเห็นได้ว่าต้องใช้พลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวคะตะลิสต์สูงมากเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปได้ พลังงานกระตุ้นนี้จะมีค่าลดลงในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นตัวช่วยเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการทำให้ตัวคะตะลิสต์เกิดปฏิกิริยาได้คือพลังงานแสงที่มีพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ของตัวคะตะลิสต์เอง ดังนั้นในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจำเป็นต้องมี

- 1) พลังงาน แสง
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือคะตะลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน



ภาพที่ 2.1 พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่มีและไม่มีตัวคะตะลิสต์

2.2 พลังงานแสง

แสงอยู่รอบตัวเราและเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับสิ่งมีชีวิตเช่นเดียวกับน้ำและอากาศ พลังงานแสงเป็นพลังงานรูปแบบหนึ่งที่มีลักษณะเป็นคลื่นซึ่งถูกจำแนกโดยความยาวคลื่น แสงที่ได้รับ ความสนใจในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสคือ แสงวิสิเบิล (Visible light) หรือแสงที่ตาเราสามารถมองเห็นได้ มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400 – 700 นาโนเมตรประกอบด้วย 7 สี คือ ม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง แสด และแดง และแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงยูวี (UV light) เป็นแสงที่มีความถี่สูงกว่าแสงวิสิเบิล และ มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 100- 400 นาโนเมตร ดังภาพที่ 2.2⁽¹⁴⁾ แสดงสเปกตรัมของรังสียูวีซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงความยาวคลื่น⁽¹⁵⁻¹⁶⁾ คือ

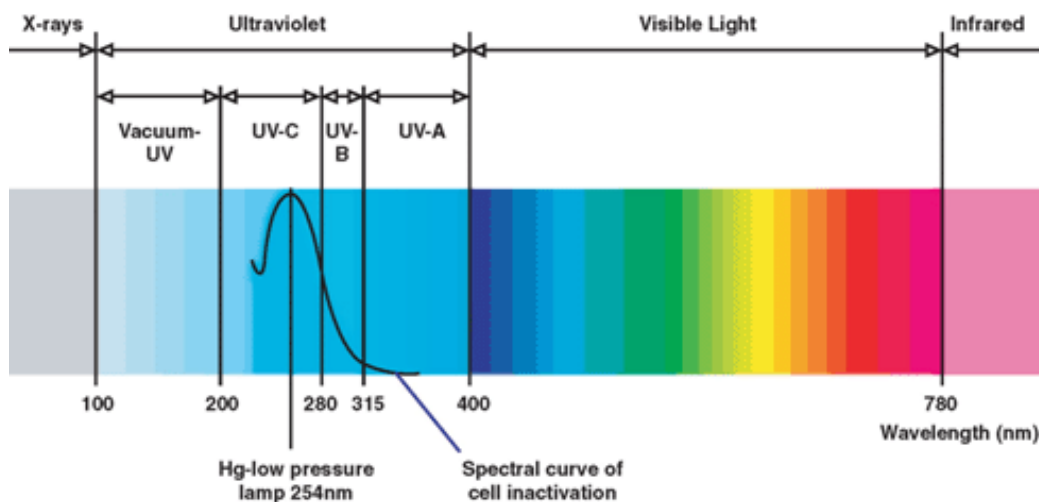
1) คลื่นยาว (Long Wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 400 – 315 นาโนเมตร: ช่วงความยาวคลื่นที่ยาวที่สุดและปลอดภัยที่สุด เนื่องจากมีพลังงานต่ำที่สุด

2) คลื่นกลาง (Middle Wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 315 – 280 นาโนเมตร

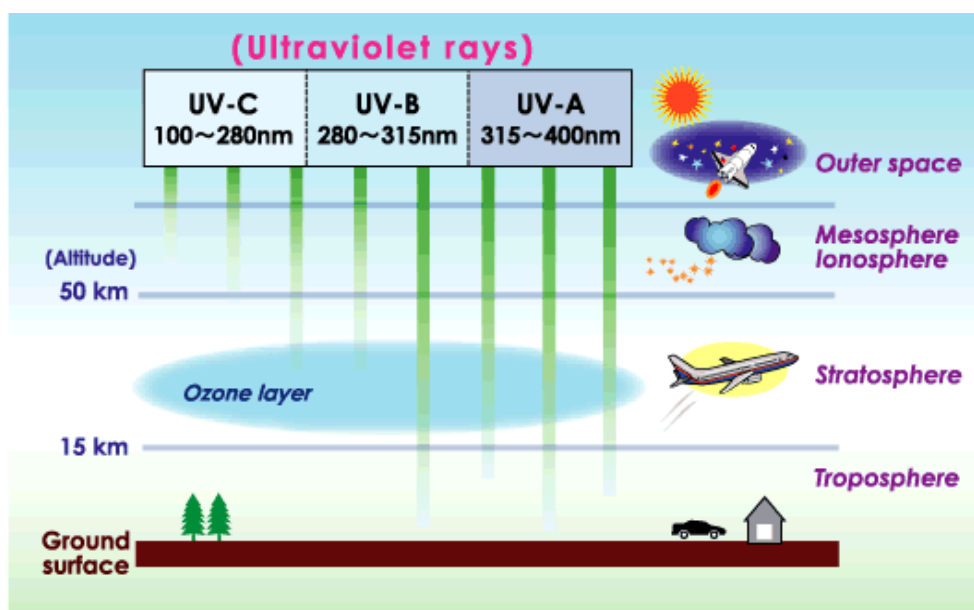
3) คลื่นสั้น (Short Wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 280 – 200 นาโนเมตร

แสงวิสิเบิลและแสงยูวีเป็นเพียงส่วนหนึ่งของสเปกตรัมทั้งหมดของแสงอาทิตย์ เนื่องจากแสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสงยูวีและแสงวิสิเบิลที่ส่องลงมายังพื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากจากการดูดกลืนและการกระเจิงของแสงในชั้นบรรยากาศ ดังภาพที่ 2.3⁽¹⁶⁾ ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 315 นาโนเมตร คือตั้งแต่ช่วงยูวีบีความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการดูดกลืนโดยโอโซนในชั้นบรรยากาศสตราโตสเฟียร์ (ชั้นบรรยากาศที่อยู่เหนือชั้นโทรโปสเฟียร์และอยู่สูงจากพื้นผิวโลกประมาณ 50 กิโลเมตร) และชั้นบรรยากาศอื่นๆ ก่อนมาถึงเรา และจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมบางส่วนของแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 200 นาโนเมตร มีความสำคัญน้อยมาก เพราะสเปกตรัมอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูกระงับในอากาศ จนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆ ที่แสงเดินทางทำให้สเปกตรัมดังกล่าวไม่สามารถส่องลงมาถึงผิวโลกได้ ดังนั้นรังสียูวีที่แผ่มาถึงพื้นโลกจึงมีขีดจำกัด (ประมาณ 5%) ในการวิจัยครั้งนี้จึงทำการทดลองในช่วงแสงยูวีเอและแสงวิสิเบิลเท่านั้น

The Electromagnetic Spectrum



ภาพที่ 2.2 องค์ประกอบหลักของรังสียูวี



ภาพที่ 2.3 การส่องผ่านมายังผิวโลกของรังสียูวี

ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนั้นจะมีการให้พลังงานแสงกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon Energy) ในระดับมากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการของพลังค์ (Planck's equation)

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

- เมื่อ
- E คือ พลังงานโฟตอน (Photon Energy), จูล
 - h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) = 6.625×10^{-34} จูล-วินาที
 - v คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิรตซ์ หรือ วินาที⁻¹
 - λ คือ ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร
 - c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 3×10^8 เมตรต่อวินาที

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสได้แก่

1) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง (Cu) โครเมียม (Cr) นิกเกิล (Ni) และ เหล็ก (Fe) เป็นต้น

2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เพอริทออกไซด์ (Fe₂O₃) ซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) และแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เป็นต้น

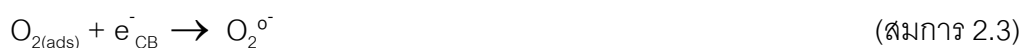
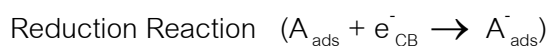
องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยแถบเวเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำ (Conduction band) โดยในโลหะตัวนำจะมีแถบเวเลนซ์และแถบการนำติดกัน เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e⁻) ที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำแล้วทิ้งโฮล (Hole, h⁺) ไว้ที่แถบเวเลนซ์โดยอิเล็กตรอนและโฮลเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระทั่วแถบการนำ และแถบเวเลนซ์ตามลำดับ ปฏิกิริยาการนี้ทำให้เกิด คู่อิเล็กตรอน - โฮล (Electron - Hole Pairs, e⁻ / h⁺) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบการนำได้ง่ายและรวดเร็วเพราะว่าไม่มีแถบช่องว่าง จึงเป็นสาเหตุให้อิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันใหม่ได้เรียกว่า รีคอมบิเนชัน (Recombination) ได้ง่าย แต่ในสารกึ่งตัวนำแถบเวเลนซ์และแถบการนำจะไม่ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่างคั่นอยู่ ซึ่งเรียกว่าแถบช่องว่าง (Band gap) มีผลทำให้การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดได้ยากกว่า ดังนั้นคู่อิเล็กตรอน-โฮลจึงแยกจากกันได้นานขึ้น สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนั้นต้องการยี่ดระยะเวลาการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน - โฮลให้ได้นานที่สุด ดังนั้นสารกึ่งตัวนำจึงมีความเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการดังกล่าวมากกว่า

2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

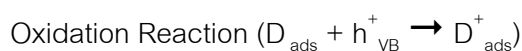
กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส⁽¹⁻⁵⁾ หรือ กระบวนการการฟิโตออกซิเดชัน (Photo oxidation) เริ่มต้นจากการฉายแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ของสารกึ่งตัวนำแสดงดังภาพที่ 2.4⁽¹⁷⁾ ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ (Valence band, VB) ถูกกระตุ้นแล้วเปลี่ยนระดับพลังงานไปยังแถบการนำ (Conduction band, CB) เกิดการนำไฟฟ้าและทิ้งโฮลไว้ที่แถบเวเลนซ์ แสดงดังสมการต่อไปนี้



จากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำ ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron Acceptor, A_{ads}) โดยมีออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำและอากาศทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ได้เป็น superoxide radical ($O_2^{\cdot-}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมาก ดังสมการที่ 2.3สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆได้



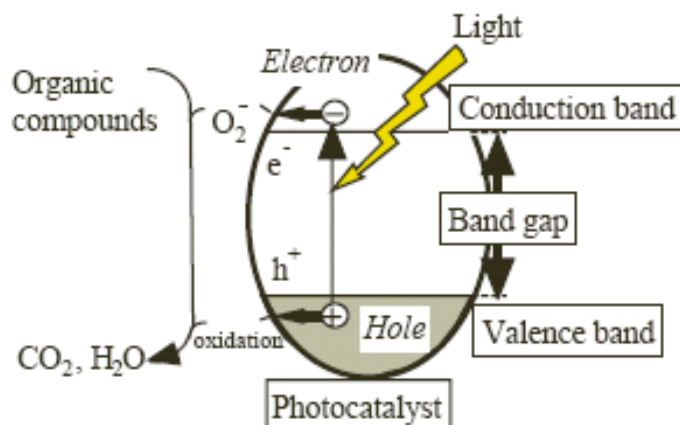
ส่วนอีกด้านหนึ่ง คือ โฮลที่แถบเวเลนซ์จะไปทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำที่ถูกดูดซับรอบๆอนุภาคซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor, D_{ads}) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ก่อให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl radical, OH^\cdot) ซึ่งเป็นสารออกซิไดส์หลักในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส เพราะ ไฮดรอกซิลแรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด โดยเริ่มจากการผลิตอนุมูลอิสระ (โมเลกุลที่ไม่เสถียรคือมีอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่) ซึ่งจะ去做ปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศแล้วผลิต organic peroxy radicals (ประกอบด้วย อิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่ 1 ตัว กับ ออกซิเจน 2 โมเลกุล) และอนุมูลอิสระเหล่านี้สามารถแทนที่ในปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่องเกิดเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ ช่วยในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษได้อย่างสมบูรณ์เหลือเพียงคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แสดงดังสมการต่อไปนี้



อิเล็กตรอนและโฮลอาจเกิดการรวมตัวกันใหม่ได้เองดังสมการ 2.6

Electron-Hole Recombination





ภาพที่ 2.4 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

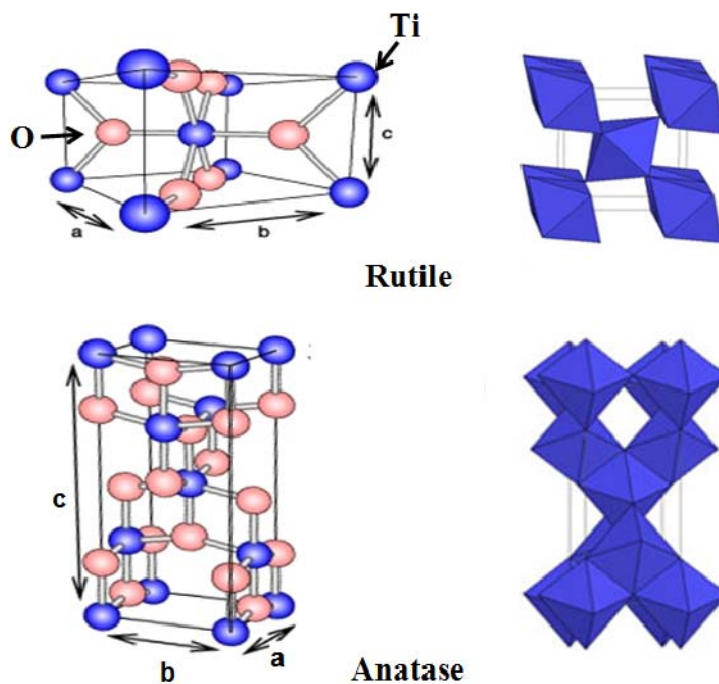
2.5 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) หรือ ไทเทเนียม

ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยทั่วไปนิยมใช้ไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไทเทเนียมเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมมีลักษณะเป็นผงสีขาวที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่ง ซึ่งได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ค่อนข้างสูง มีความเสถียรและทนทานทางเคมี ไม่ละลายน้ำ ไม่ใช้สารเคมีที่เป็นอันตราย ไม่มีผลข้างเคียงต่อสิ่งแวดล้อม มีต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างถูก และมีคุณสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์อีกหลายอย่าง^(7, 9) ไทเทเนียมจึงถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในงานที่เกี่ยวข้องกับการใช้พลังงานแสงควบคู่กับการรักษาสิ่งแวดล้อม ได้แก่ การเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) เป็นต้น นอกจากนี้ เนื่องจากไทเทเนียมสามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระดูกเทียม เป็นต้น

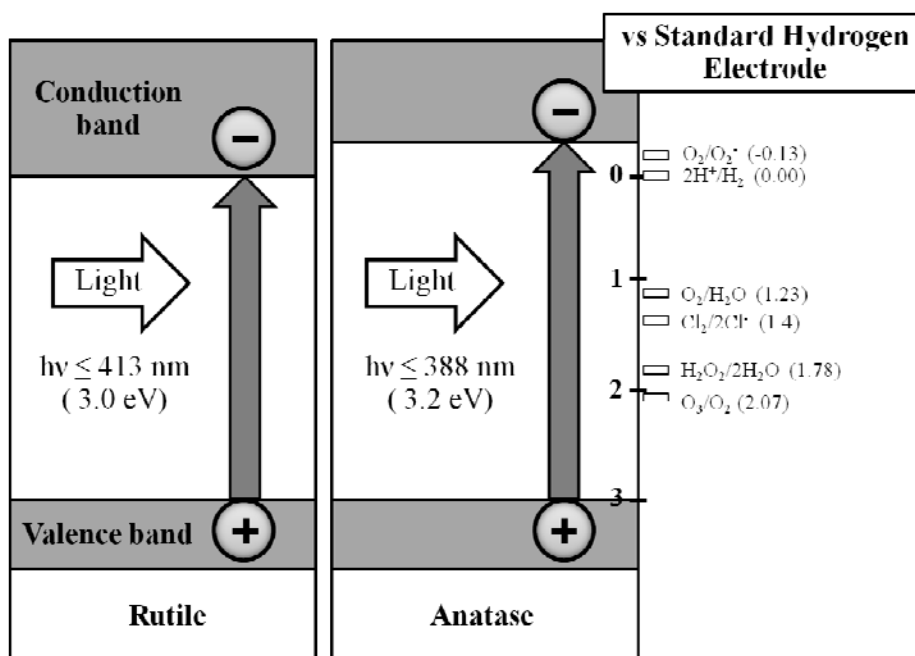
ไทเทเนียมมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน 3 รูปแบบ คือ บรูไคต์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบ orthorhombic ซึ่งโดยปกติจะพบในกลุ่มแร่ที่ทำให้บริสุทธิ์ได้ยากจึงไม่ได้รับความสนใจในระดับการค้าและการนำมาศึกษาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมากนัก รูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบ tetragonal เสถียรที่สุดและมีพลังงานสูง และอะนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบ tetragonal เช่นเดียวกับรูไทล์ แต่เสถียรที่สุดและมีพลังงานต่ำกว่า ถ้านำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงจะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้⁽³⁾ จากการที่ไทเทเนียมทั้งสามรูปแบบนี้มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน

กันนั้น ส่งผลให้พวกมันมีลักษณะทางกายภาพ ลักษณะพื้นผิว แถบช่องว่างพลังงาน และสมบัติอื่นๆ ต่างกันไป⁽⁶⁾ ดังนั้น จึงต้องเลือกให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน

โครงสร้างผลึกที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เพื่อการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ และอากาศ คือ โครงสร้างผลึกแบบ อะนาเทสและรูไทล์ซึ่งแสดงดังภาพที่ 2.5⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ และเมื่อนำสมบัติต่างๆ ของอะนาเทสและรูไทล์มาเปรียบเทียบกันตามตารางที่ 2.1⁽³⁾ จะเห็นได้ว่า อะนาเทสมีโครงสร้างที่มีช่องว่างอยู่จึงทำให้มีความหนาแน่น ($D = 3.9 \text{ g/cm}^3$) น้อยกว่ารูไทล์ ($D = 4.2 \text{ g/cm}^3$) ส่งผลให้อะนาเทสมีความแข็งแรงน้อยกว่ารูไทล์ด้วย จากคุณสมบัติที่แตกต่างกันดังกล่าวทำให้อะนาเทส มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (สามารถดูดกลืนแสงและใช้งานได้เมื่อได้รับพลังงานแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 388 นาโนเมตร) ซึ่งสูงกว่ารูไทล์ที่มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ (สามารถดูดกลืนแสงและใช้งานได้เมื่อได้รับพลังงานแสงยูวีและวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 413 นาโนเมตร) และเมื่อพิจารณาไดอะแกรมแสดงระดับพลังงานของอะนาเทสและรูไทล์ดังภาพที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าทั้งสองตัวมีระดับพลังงานที่แถบเวเลนซ์ใกล้เคียงกันซึ่งหมายความว่าไทเทเนียมทั้ง 2 แบบนี้มีพลังงานในการออกซิไดส์คือทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดย h^+ ไปทำปฏิกิริยากับ H_2O ที่ถูกดูดซับรอบๆ อนุภาคได้เป็น OH^\bullet ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมากในปริมาณเท่าๆ กัน ในขณะที่อะนาเทสมีระดับพลังงานที่แถบการนำสูงกว่ารูไทล์ 0.2 อิเล็กตรอนโวลต์ หมายความว่ามันมีพลังงานในการรีดิวซ์สูงกว่ารูไทล์ โดยที่รูไทล์มีพลังงานที่แถบการนำใกล้เคียงกับพลังงานที่ต้องการในการรีดิวซ์ H_2O ไปเป็นแก๊ส H_2 แต่อะนาเทสมีระดับพลังงานที่สูงกว่าสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยรีดิวซ์ O_2 ไปเป็น O_2^\bullet ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมากพอๆ กับ OH^\bullet ช่วยในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์เช่นกัน จึงทำให้ไทเทเนียมที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าไทเทเนียมที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ อีกทั้งการที่อะนาเทสมีแถบช่องว่างพลังงานสูงกว่ารูไทล์ จะทำให้เกิดการรวมตัวใหม่ของ e^- และ h^+ ได้ยากกว่า ซึ่งเป็นการยืดอายุการใช้งาน e^- และ h^+ ได้นานขึ้น รวมทั้งอะนาเทสยังมีความสามารถในการดูดติดผิวสูงกว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ในปัจจุบันจึงนิยมใช้ไทเทเนียมที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ และอากาศ ส่วนรูไทล์นิยมนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับสี โดยนิยมทำเป็นพิกเมนต์สีขาวมากกว่าเนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหแสงสูง⁽³⁾



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของรูไทล์และอะนาเทส



ภาพที่ 2.6 ไดอะแกรมระดับพลังงานของอะนาเทสและรูไทล์เทียบกับพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของอะนาเทสและรูไทล์

สมบัติ	รูไทล์	อะนาเทส
โครงสร้างผลึก	Tetragonal	tetragonal
Lattice constant a	4.58 Å	3.78 Å
Lattice constant c	2.95 Å	9.49 Å
ความหนาแน่น	4.2 g/cm ²	3.9 g/cm ²
ดัชนีหักเห	2.71	2.52
ความแข็ง	6.0-7.0	5.5-6.0
แถบช่องว่างพลังงาน	3.0 eV	3.2 eV
จุดหลอมเหลว	1858 °C	Change to rutile at high T

2.6 ซิลิกาจากแกลบ

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม การปลูกข้าวจึงเป็นที่ยอมรับและนิยมกันมาก อีกทั้งข้าวยังเป็นอาหารหลักของคนไทย ทำให้ในแต่ละปีประเทศไทยมีการผลิตข้าวเพื่อการบริโภคทั้งภายในประเทศและส่งออกสู่ตลาดโลกเป็นจำนวนมาก จนอาจถือได้ว่าข้าวเป็นสินค้าอันดับหนึ่งของประเทศ อุตสาหกรรมการผลิตข้าวจึงเป็นอุตสาหกรรมใหญ่อีกประเภทหนึ่งที่มีวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตข้าวโดยเฉพาะในขั้นตอนของการสีข้าวเปลือก ส่งผลให้ในแต่ละปีประเทศไทยมีปริมาณของแกลบที่เป็นผลพลอยได้จากการสีข้าวเป็นจำนวนมาก ปัจจุบันมีการนำแกลบไปใช้ให้เกิดประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ทำปุ๋ยในทางเกษตรกรรม ทำเชื้อเพลิงสำหรับทำให้เกิดพลังงานความร้อน การทำเชื้อเพลิงชีวมวล การทำเป็นอาหารสัตว์ วัสดุปรับปรุงดิน วัสดุเพาะกล้าไม้ และผสมกับวัสดุอื่นในการทำอิฐและวัสดุก่อสร้างอื่นๆ เป็นต้น แต่ก็ยังมีแกลบอีกจำนวนมากที่ต้องนำไปกำจัดโดยใช้วิธีฝังกลบซึ่งทำให้เกิดปัญหามลภาวะทั้งทางน้ำและอากาศ ในความเป็นจริงแล้วแกลบมีประโยชน์มากกว่านั้นเยอะเนื่องจากการนำแกลบไปศึกษาหาองค์ประกอบและโครงสร้างภายในของแกลบ พบว่าองค์ประกอบของแกลบนั้นประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วยเซลลูโลส ลิกนิน น้ำตาลและสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ อีกส่วนคือสารอนินทรีย์ซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลักประมาณ 20 % โดยน้ำหนัก นอกจากนั้นยังมี Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO และอื่นๆ ซึ่งปริมาณซิลิกาและสารเจือปนเหล่านี้ขึ้นอยู่กับแหล่งที่เพาะปลูกข้าว ชนิดของข้าวและปุ๋ยที่ใช้ด้วย⁽¹²⁾ และเมื่อเราพิจารณาแกลบให้ชัดขึ้น โดยนำมาส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์ จะเห็นพื้นผิวของแกลบ มีรูปร่างคล้ายข้าวโพด คือมีลักษณะเป็นเม็ดขนาด

เล็กเรียงกันเป็นแนว และโครงสร้างภายใน มีความพรุนขนาดนาโนเมตรจำนวนมาก เพื่อใช้เป็นทางลำเลียงน้ำและอาหาร ซึ่งโดยปกติขนาดของรูพรุนจะแบ่งออกเป็น micropore (ขนาด < 2 nm) mesopore (ขนาด 2-50 nm) และ macropore (ขนาด > 50 nm) โครงสร้างที่เป็นรูพรุนเหล่านี้และปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิวของพวกมันมีผลอย่างมากต่อขนาดโมเลกุลของสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ⁽²⁰⁾

จากการที่แกลบมีซิลิกา (SiO_2) เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญดังกล่าวมาแล้วนั้นทำให้นักวิจัยหลายท่านศึกษาการนำแกลบมาสกัดเพื่อนำไปใช้ทดแทนซิลิกาทางการค้าสำหรับอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น ใช้เป็นสารช่วยเพิ่มแรงตึงผิว และการกระจายตัวของยาชนิดที่เป็นของเหลว ใช้เป็นสารช่วยเร่งปฏิกิริยาเคมีในอุตสาหกรรมน้ำมันและปิโตรเคมี ใช้เป็นฉนวนกันความร้อน ใช้เป็นสารดูดซับความชื้น ซึ่งจะช่วยในการเก็บรักษาอาหารแห้ง หรืออาหารกรอบให้คงทน ใช้ดูดซับสารเคมีอันตราย ใช้กรองน้ำดื่มกรองอากาศที่มีสารพิษ หรือฝุ่นละอองขนาดเล็ก เป็นต้น อีกทั้งยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุที่มีองค์ประกอบเป็นซิลิกา เช่น ซีโอไลท์ (Zeolite)^(11, 21) และ ซิลิกาที่มีรูพรุนระดับกลาง (Mesoporous silica)⁽²²⁾ ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง พื้นที่ผิวจำเพาะสูง น้ำหนักเบา ราคาถูกและหาได้ง่าย เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวขับเคลื่อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียและเป็นตัวดูดซับเพื่อช่วยในการดูดซับสารอินทรีย์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นอีกด้วย ทั้งยังลดปริมาณการใช้ไทเทเนียทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายได้มากขึ้น

จากการศึกษางานวิจัย⁽¹¹⁻¹²⁾ พบว่าการเตรียมซิลิกาจากแกลบโดยวิธีการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกก่อนเผาเพื่อลดปริมาณสารอินทรีย์โดยทำให้เส้นใย เซลลูโลส ในแกลบมีขนาดเล็กลงเมื่อเผาแล้วทำให้ เซลลูโลส ออกไปได้ง่ายขึ้นและทำให้ได้ ซิลิกาอสัณฐาน ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น อีกทั้ง เพื่อละลายเอาพวก แอลคาไล เช่น Na_2O และ K_2O ออก ซึ่งถ้ายังคงมีแอลคาไลอยู่จะทำให้เกิด ผลึก Cristobalite ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงทั้งยังไม่ได้ ซิลิกาอสัณฐาน ตามที่ต้องการ จากนั้นนำแกลบที่ได้ไปเผาพบว่าได้ซิลิกาอสัณฐานมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักดังตารางที่ 2.2⁽¹¹⁾ อีกทั้งยังมีการศึกษา⁽²³⁻²⁶⁾ พบว่าการเติมซิลิกาไม่เพียงแต่ช่วยลดขนาดอนุภาค และเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะเท่านั้นแต่ยังเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของไทเทเนียโดยหลีกเลี่ยงการเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ อีกทั้งยังมีรายงานว่าประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนีย/ซิลิกาขึ้นกับอัตราส่วนของไทเทเนียมต่อซิลิกอน ซึ่งพบว่าการใช้ซิลิกา 50 เปอร์เซ็นต์ช่วยให้ไทเทเนีย/ซิลิกามีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงและความเสถียรเชิงกลดีที่สุดใน

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการล้างแกลบด้วยกรดไฮโดรคลอริกแล้วเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Chemical composition	wt%
SiO ₂	99.64
Al ₂ O ₃	0.08
K ₂ O	0.04
Na ₂ O	0
P ₂ O ₅	0.1
CaO	0.04
SO ₃	0.03
Fe ₂ O ₃	0.04
CuO	0.01
MoO ₃	0.01
Others	0.03

2.7 การปรับปรุงประสิทธิภาพของไทเทเนีย

เนื่องจากไทเทเนียที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสนี้มีข้อจำกัดคือสามารถเกิดปฏิกิริยาเมื่อได้รับพลังงานในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 388 นาโนเมตรหรือในช่วงแสงยูวีเท่านั้น เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ในแสงอาทิตย์มีความยาวคลื่นในช่วงดังกล่าวประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ยิ่งกว่านั้นไทเทเนียยังมีอัตราเร็วในการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนกับโฮลสูงทำให้ลดปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่ำ ดังนั้นจึงได้มีงานวิจัยหลายชิ้นพยายามปรับปรุงประสิทธิภาพของไทเทเนียโดยการเติมโลหะไอออนหลายชนิด เช่น Fe, Cu, W, V และ Ce เป็นต้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสง โดยโลหะไอออนเหล่านี้จะช่วยลดแถบช่องว่างพลังงานทำให้ไทเทเนียสามารถใช้งานได้ในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตรหรือในช่วงแสงวิสิเบิล อีกทั้งยังทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนช่วยลดอัตราในการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนกับโฮลทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคอลลได้มากขึ้นซึ่งจะไปช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยหลายงานที่มุ่งเน้นการปรับปรุงไทเทเนียให้มีความสามารถที่จะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงแสงอาทิตย์ เพื่อลดพลังงาน^(7-10, 27-33)

มีโลหะไอออนหลายชนิดที่ได้รับความสนใจที่จะนำมาเป็นตัวเติมในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเฟอริกไอออน (Fe^{3+}) และ คอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) เป็นโลหะไอออนที่มีการนำมาปรับใช้กันมาก เนื่องจากโลหะไอออนทั้งสองตัวนี้มีขนาด ionic radius ที่ใกล้เคียงกับขนาด ionic radius ของ Ti^{4+} ในไทเทเนีย โดยที่ Ti ในโครงสร้าง TiO_2 ของอะนาเทสและรูไทล์มีเลข coordination เท่ากับ 6⁽³⁴⁾ แสดงว่า Fe และ Cu ที่จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti ได้ต้องมีเลข coordination เท่ากับ 6 เช่นกัน ดังนั้นเมื่อพิจารณาตารางที่ 2.3⁽³⁵⁻³⁶⁾ ที่เลข coordination เท่ากับ 6 ของไอออนทั้งสามตัวพบว่า Ti^{4+} มีขนาด ionic radius เท่ากับ 0.605 Å, Fe^{3+} มีขนาด ionic radius ที่ low spin และ low spin เท่ากับ 0.55 และ 0.645 Å ตามลำดับ ส่วน Cu^{2+} มีขนาด ionic radius เท่ากับ 0.73 Å ทำให้คาดว่าไอออนเหล่านี้อาจจะสามารถเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียแล้วเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไทเทเนียมไอออนหรืออาจแทรกอยู่ในตำแหน่ง interstitial site ได้

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลพื้นฐานของไอออนแต่ละชนิด

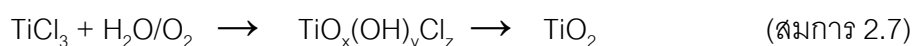
Ion	Charge	Coordination	Spin State	Crystal Radius (Å)	Ionic Radius (Å)	Key
Ti	4	IV		0.56	0.42	C
		V		0.65	0.51	C
		VI		0.745	0.605	R*
		VIII		0.88	0.74	C
Fe	3	IV	High Spin	0.63	0.49	*
		V		0.72	0.58	
		VI	Low Spin	0.69	0.55	R
			High Spin	0.785	0.645	R*
		VIII	High Spin	0.92	0.78	
Cu	2	IV		0.71	0.57	
		IVSQ		0.71	0.57	*
		V		0.79	0.65	*
		VI		0.87	0.73	

หมายเหตุ⁽³⁵⁾ R, From r^3 vs V plots.

C, Calculated from bond length - bond strength equations.

*, Most Reliable.

หนึ่งในปัจจัยที่มีผลต่อการเข้าไปแทนที่ในไทเทเนียของ Fe^{3+} และ Cu^{2+} คือวิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกันด้วย⁽⁸⁻¹⁰⁾ โดยวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธี เช่น ไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) โซล-เจล (sol-gel method) การตกตะกอน (precipitation method) และ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีความแตกต่างกันต้องเลือกใช้ให้เหมาะสม รวมถึงการเลือกใช้สารตั้งต้นที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไทเทเนียด้วยซึ่งจากการศึกษา งานวิจัยหลายชิ้นพบว่าการเลือกใช้ TiCl_3 เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากใช้งานได้ง่ายกว่า TiCl_4 ซึ่งมีไอระเหยและไฮโดรไลซิสได้เร็วเกินไป ส่วน Titanium alkoxide นั้นมีความหนืดและราคาแพงเกินไป ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีการไฮโดรไลซิส TiCl_3 ซึ่งเป็นวิธีในการสังเคราะห์สารที่ทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากและซับซ้อน เพื่อทำการสังเคราะห์ไทเทเนีย/ซีลิกาที่ภาวะต่างๆ ซึ่งจะได้ปฏิกิริยาในการเกิดไทเทเนียที่สอดคล้องกับสมการในงานวิจัยของ Perera และ Gillan⁽³⁷⁾ และ Castro และคณะ⁽³⁸⁾ ดังนี้



2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

มีงานวิจัยหลายชิ้นศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา pH ชนิดและปริมาณโลหะไอออนที่เหมาะสมต่างกันเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของไทเทเนีย ดังนี้

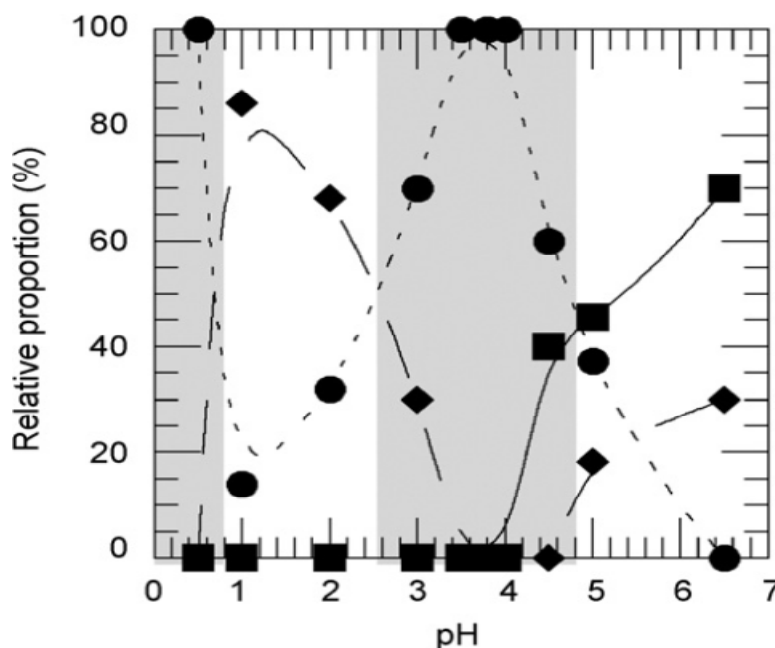
S. Cassaignon, M. Koelsch และ J.P. Jolivet⁽⁶⁾ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสไทเทเนียมไตรคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ pH ระหว่าง 0.5 ถึง 6.5 พบว่าสารละลายจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากสารละลายสีม่วง (Ti^{3+}) ค่อยๆเปลี่ยนไปเป็นสารละลายสีขาว (Ti^{4+}) และผลการสังเคราะห์ไทเทเนียที่ pH ต่างกัน แสดงถึงภาพที่ 2.7 ซึ่งมีผลทำให้เฟสของไทเทเนียที่ได้แตกต่างกันดังนี้

ที่ช่วง pH < 1 เกิดการตกตะกอนของรูไทล์เพียงเฟสเดียวเท่านั้น และสารตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า

ที่ช่วง 1 < pH < 2.5 เกิดการตกตะกอนของบรูไคต์เป็นเฟสหลัก (70–85%) และมีรูไทล์เป็นเฟสรอง (15–30%)

ที่ช่วง 2.5 < pH < 4.5 เกิดการตกตะกอนของรูไทล์กลับมาเป็นเฟสหลักอีกครั้ง และจะได้รูไทล์บริสุทธิ์ที่ pH=4

ที่ช่วง pH > 4.5 เกิดการตกตะกอนของอะนาเทสเป็นเฟสหลัก (65%) และมีบรูไคต์เป็นเฟสรอง (35%)



ภาพที่ 2.7 สัดส่วนในการเกิด อะนาเทส (■) รูไทล์ (●) และบรูไคต์ (◆) ที่ pH ต่างๆ

G. Colon และคณะ⁽²⁷⁾ ได้ทำการศึกษากระบวนการออกซิเดชันในภาวะที่มีแสงยูวีของ ฟีนอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการโดป Cu^{2+} 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมลในไทเทเนีย โดยวิธี ไฮล-เจล ใช้ TTIP เป็นสารตั้งต้น ในภาวะที่มีกรดไนตริกหรือกรดซัลฟิวริก 1 M จากนั้นเผาที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการโดป Cu^{2+} 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลช่วย เพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายฟีนอล 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ดีกว่าที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมลใน ภาวะที่มีกรดซัลฟิวริกและเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

Z. Ambrus และคณะ⁽⁸⁾ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียจากไทเทเนียมไตร คลอไรด์แล้วโดป Fe^{3+} 0-10 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม ด้วยวิธี co-precipitation จนกระทั่งได้ pH เป็น 8.5 พบว่าเมื่อโดป Fe^{3+} 0 - 1.2 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม จะได้เฟสของ anatase 96-99 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ถ้าโดป Fe^{3+} มากกว่า 1.2 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม ความเป็น ผลึกและขนาดอนุภาคจะลดลงเกิดเป็นอสัณฐาน 27% ทำให้พื้นที่ผิวสูงขึ้น และได้ทำการทดสอบ ความสามารถในการย่อยสลายฟีนอล พบว่าการโดป Fe^{3+} 3 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอมให้ผลดี ที่สุดในการกำจัดฟีนอลภายใต้การฉายแสงยูวี ส่วนที่ช่วงแสงวิสิเบิลการโดป Fe^{3+} 1.2 เปอร์เซ็นต์ โดยจำนวนอะตอมให้ผลดีที่สุด

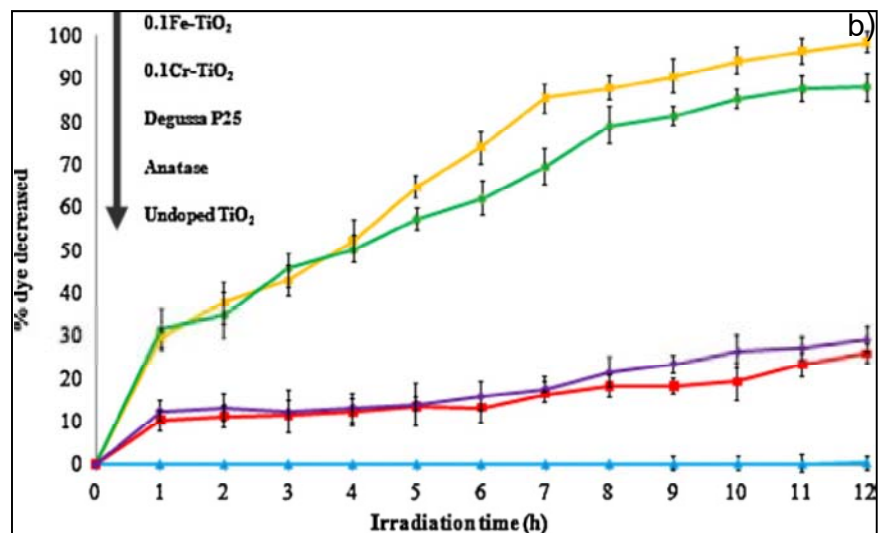
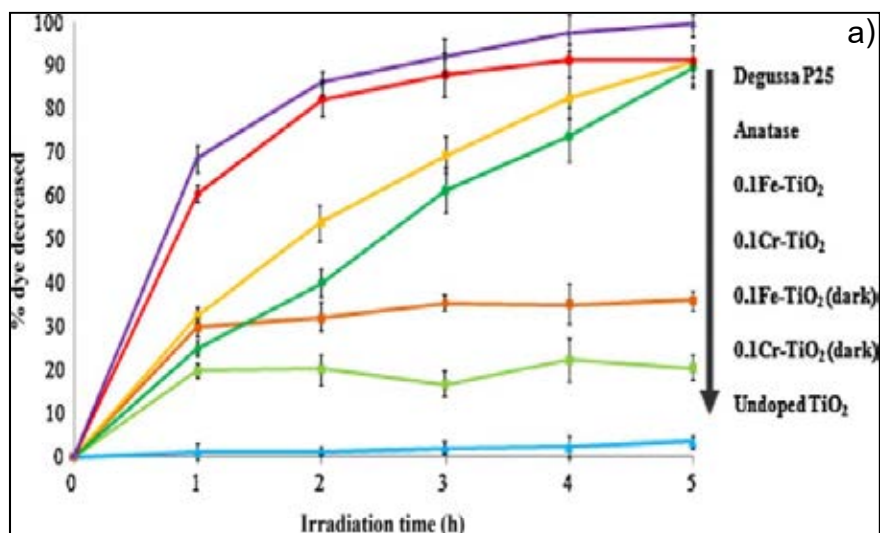
G. Tanarungsun และคณะ⁽³⁰⁾ ได้ทำการศึกษาการย่อยสลายเบนซีนไปเป็นฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และตัวทำละลายต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะที่มี Fe^{3+} 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมี Cu^{2+} หรือ V^{5+} 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนซับสเตรทไทเทเนีย ซิลิกา และแอลฟาอะลูมินา ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี impregnation พบว่าการใช้ อะซิโตนไนไตรต์เป็นตัวทำละลาย และใช้ตัวเติม 2 ตัว คือ Fe^{3+} และ Cu^{2+} บนซับสเตรทไทเทเนียช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายเบนซีน ให้ปริมาณฟินอลและความสามารถในการเลือกจับฟินอลเพิ่มขึ้น ส่วนการใช้ตัวเติม 3 ตัวช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายเบนซีน ให้ปริมาณฟินอลเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการเลือกจับฟินอลลดลง

Y. Cong และคณะ⁽²⁹⁾ ได้ทำการศึกษาการโดป Fe^{3+} 0.1 - 2 เปอร์เซ็นต์โดยโมลและไนโตรเจนในอนุภาคไทเทเนียซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มอลเทระบิวทิวไทเทเนตที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลาย rhodamine B พบว่าปริมาณ Fe^{3+} 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย rhodamine B ในช่วงแสงวิสิเบิลได้ 75 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับไทเทเนียที่ไม่ได้โดป ส่วนในการฉายแสงยูวีนั้นประสิทธิภาพในการย่อยสลายเพิ่มขึ้นเพียง 5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น

R. Lopez, R. Gomeza และ M.E. Llanos⁽¹⁰⁾ ได้ทำการศึกษา ผลของการเติม Cu^{2+} 0.1, 0.5, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในโครงสร้างผลึกไทเทเนียที่เตรียมจากไทเทเนียมแอลคอกไซด์ โดยวิธี โซล-เจล แล้วเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าการเติม Cu^{2+} ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้แถบช่องว่างพลังงานลดลงมากขึ้น ขนาดอนุภาคสูงขึ้นแต่พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง จากการศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic 30 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าการเติม Cu^{2+} 5.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายได้ดีที่สุดและดีกว่าไทเทเนีย P25

S. Buddee และ คณะ⁽³²⁾ ได้ทำการศึกษา ผลของการเติม Fe หรือ Cr 0.05, 0.1 และ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ Cr-TiO_2 Fe-TiO_2 โดยทำการเตรียม amorphous TiO_2 จาก TiCl_4 ด้วยวิธีโซล-เจล จากนั้นจึงโดป Fe หรือ Cr ด้วยวิธี impregnation แล้วนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้นเริ่มต้น 2.5×10^{-5} โมล โดยใช้ สารปริมาณ 0.5 g/L พบว่าการโดปไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเฟสมากนัก และการโดปที่ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

ทั้งของ Fe และ Cu ให้ผลในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูดีที่สุดภายใต้การฉายแสงยูวี
 เกือบเทียบเท่าไทเทเนียมทางการค้าโดยการโด๊ป Fe จะให้ผลดีกว่าประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้ง
 มีประสิทธิภาพดีที่สุดภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล



ภาพที่ 2.8 ผลการย่อยสลาย MB ของ ไทเทเนียมที่โด๊ปและไม่โด๊ป เทียบกับไทเทเนียมทางการค้า
 ภายใต้การฉายแสง a) ยูวี b) วิสิเบิล

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนีย ไทเทเนีย/ซิลิกาและ ไทเทเนีย/ซิลิกา ในภาวะที่มี Fe^{3+} และ Cu^{2+} ในปริมาณ 0-1 เปอร์เซ็นต์โดยโมลด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสไทเทเนียม ไตรคลอไรด์ ที่ pH ประมาณ 6 เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้สามารถใช้งานในช่วงแสงวิสิเบิลได้ และหาชนิดและปริมาณตัวเติมที่เหมาะสมในการย่อยสลายสารละลาย เมทิลีนบลู

3.1 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

- 1) แกลบจากจังหวัดราชบุรี
- 2) 37% Hydrochloric acid (HCl) : AR Grade, Merck
- 3) Calcium carbonate ($CaCO_3$)
- 4) Titanium (III) chloride ($TiCl_3$ 15% in 10-15% HCl) : AR Grade, Fluka
- 5) Sodium hydroxide (NaOH 98%) : AR Grade, Ajax Finechem
- 6) Cupper (II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) : AR grade, QREC
- 7) Iron (III) nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) : AR grade, QREC
- 8) Silver nitrate ($AgNO_3$) : BDH chemicals
- 9) Methylene blue dye : Lab grade, Fluka
- 10) TiO_2 -P25 : Degussa, Germany
- 11) น้ำ reverse osmosis (RO) : ยี่ห้อสยาม
- 12) TPGDA (binder for printing) จากบริษัท Cytex
- 13) Absolute ethanol : AR Grade, Merck
- 14) Acetone : AR Grade, Merck
- 15) Potassium bromide (KBr) : IR Grade, Merck
- 16) Potassium hydroxide (KOH): AR Grade, Ajax Finechem
- 17) Nitric acid (HNO_3): BDH chemicals

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) บีกเกอร์ขนาด 50, 200, 500 และ 1,000 มิลลิลิตร
- 2) ตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 325 เมช
- 3) หลอดหยด
- 4) บิวเรตต์ (burette)
- 5) เครื่อง vacuum
- 6) กรวย (Buchner funnel)
- 7) เครื่อง Magnetic stirrer
- 8) magnetic bar
- 9) แท่งแก้วคนสาร
- 10) กระดาษกรอง (Whatman No. 42 ขนาดรูพรุน 2.5 μm)
- 11) ขวดวัดปริมาตร
- 12) pH meter, กระดาษวัด pH
- 13) กระจกนาฬิกา
- 14) แผ่นใส (Polyester)
- 15) K-bar เบอร์ 3
- 16) หลอดทดลอง
- 17) ถุงมือไนไตรด์ป้องกันกรด
- 18) ตู้ดูดควันพิษ (Hood)
- 19) หลอดยู่วี : NEC, FL10BL-B
- 20) หลอดฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence): VETO, FL10D/10W

3.3 ขั้นตอนการเตรียมซิลิกาจากแคลบ⁽¹¹⁾

- 1) ล้างแคลบด้วยน้ำเพื่อกำจัดสิ่งสกปรก
- 2) นำแคลบไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อไล่น้ำออก
- 3) เตรียมสารละลายกรด HCl 1M ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร (เตรียมใน Hood)
 - 3.1) เติมน้ำกลั่น 916.7 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์

3.2) เติมกรด HCl (37%w/w) 83.3 มิลลิลิตร

- 4) เติมแกลบประมาณ 50 กรัมลงไปและกวนให้เข้ากันจนแกลบอิมตัวแล้วจมนลง
- 5) ปิดด้วยกระจกนาฬิกา แล่แกลบในกรด HCl ที่งไว้ 1 คืน
- 6) ล้างแกลบด้วยน้ำกลั่นเพื่อให้ pH เป็นกลาง

6.1) เทสารละลายกรดที่แล่แกลบไว้ 1 คืนออกโดยกรองผ่านกรวย (Buchner funnel) แล้วทำให้เป็นกลางด้วย CaCO_3

6.2) เติมน้ำกลั่นเพื่อล้างกรดออกจากแกลบแล้วกวนให้เข้ากัน

6.3) ทำซ้ำข้อ 6.1 และ 6.2 ประมาณ 5-6 ครั้งจนกว่าจะวัดค่า pH ได้ 5

7) อบแกลบที่เตรียมได้ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน

8) เผาแกลบด้วยเตาแก๊ส ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (yield = 20%)

หมายเหตุ การเตรียม SiO_2 จากแกลบโดยวิธีการล้างด้วยกรด HCl ก่อนเผาเพื่อทำให้เส้นใย เซลลูโลส ในแกลบมีขนาดเล็กลง เมื่อเผาแล้วทำให้ เซลลูโลส ออกไปได้ง่ายขึ้นและทำให้ได้ซิลิกาอสัณฐาน ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น อีกทั้งเพื่อละลายเอาพวก แอลคาไล เช่น Na_2O และ K_2O ออก ซึ่งถ้ายังคงมี แอลคาไล อยู่จะทำให้เกิด ผลึก Cristobalite ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงทั้งยังไม่ได้ ซิลิกาอสัณฐาน ตามที่ต้องการ และการเลือกใช้อุณหภูมิการเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำให้ได้ ซิลิกาอสัณฐาน ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงกว่านี้คือ 800-900 องศาเซลเซียส อาจทำให้ Na_2O และ K_2O ซึ่งเป็น flux เกิดการหลอมปิดรูพรุนในแกลบ

3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะต่างๆ

3.4.1 การสังเคราะห์ไทเทเนีย (TiO_2)⁽³⁹⁾

1) การเตรียมสารละลาย 0.15 M (Ti^{3+}) จาก TiCl_3 15 % ใน ~10-15% HCl

1.1) ปิเปตต์สารละลาย TiCl_3 15.5 มิลลิลิตร เติมนลงในน้ำ reverse osmosis (RO, ยี่ห้อสยาม) 20 มิลลิลิตร

1.2) ปรับปริมาตรของสารละลายด้วยน้ำ RO เป็น 100 มิลลิลิตร

2) กวนให้เข้ากันโดยใช้ magnetic stirrer ประมาณ 30 นาที

3) ปรับ pH ด้วยการเติมสารละลาย NaOH (2M) ช้าๆ (อัตราเร็ว 1 มิลลิลิตรต่อนาที) โดยวิธีการไทเทตพร้อมๆ กับการกวนจนถึง pH = 6 โดยให้ค่า pH คงที่ประมาณ 30 นาที

วิธีคำนวณ NaOH (2M)

NaOH 1 mol = 40 g

2M NaOH หมายความว่า ในสารละลาย 1000 ml มี NaOH 80 g

ถ้าเตรียมสารละลาย 50 ml ต้องใช้ NaOH 4 g

NaOH ที่ใช้มีความเข้มข้น 98%w/w หมายความว่า

จะได้ NaOH 98 g จากการตัก 100 g

ต้องการ NaOH 4 g จากการตัก 4.08 g

ดังนั้น เราจะเตรียม NaOH 4.08 g ในสารละลาย NaOH 50 ml (ใช้น้ำ RO)

4) ปิดปากบีกเกอร์ของสารที่เตรียมได้ด้วยกระจกนาฬิกาแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (Hydrolysis 24 h)

5) นำบีกเกอร์ออกจากเตาอบแล้วค่อยๆ รินสารละลายใส่ด้านบนของตะกอนทิ้ง แล้วกรองสารละลายที่เหลือผ่านกระดาษกรอง (Whatman No. 42 ขนาดรูพรุน 2.5 μm) โดยใช้เครื่อง suction เติมน้ำ RO ล้างตะกอนซ้ำเพื่อกำจัด Cl^- ส่วนเกิน (หยด AgNO_3 0.5 M ลงในน้ำล้างตะกอนเพื่อตรวจสอบการมีอยู่ของ Cl^- อาจเกิดตะกอนขาวขุ่นเล็กน้อยถ้ายังมี Cl^- เหลืออยู่บ้าง)

6) เก็บตะกอนที่กรองได้ไว้ที่อุณหภูมิห้องให้พอแห้ง (Semi-dry) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

7) บด และเผา (Calcine) ภายใต้บรรยากาศ Oxidation ที่ อุณหภูมิ 400 และ 700 องศาเซลเซียส (heating rate = 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

8) นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

3.4.2 การสังเคราะห์ไทเทเนีย/ซิลิกา ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)⁽³⁹⁾

1) เติมซิลิกาที่เตรียมได้จากแถบ 1.2 กรัมลงไปในสารละลาย TiCl_3 0.15 M (Ti^{3+}) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

วิธีคำนวณหา อัตราส่วนของ $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$

ในการเตรียมสารละลาย TiCl_3 0.15 mol/L จะได้ TiO_2 0.15 mol/L

ในสารละลาย 1000 ml มี TiO_2 0.15 mol

ในสารละลาย 100 ml มี TiO_2 0.015 mol = 0.015 mol \times 79.87 g/mol

$$= 1.19805 \sim 1.2 \text{ g}$$

ดังนั้น อัตราส่วนของ SiO_2 : $\text{TiO}_2 = 1:1$ โดยน้ำหนัก

2) กวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กประมาณ 30 นาที จากนั้น ทำการสังเคราะห์ เหมือนวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนีย

3.4.3 การสังเคราะห์ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+}

($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)

1) เตรียมสารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) จาก $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และสารละลาย 0.01 M (Cu^{2+}) จาก $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ แล้วดูตามปริมาตรที่ได้คำนวณไว้ที่ 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 mol% ดังนี้

เตรียมสารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) จาก $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98.5 wt% ปริมาตร 500 ml

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ทั้งหมด 404 g จะมี Fe 56 g

ถ้า $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98.5 g จะมี Fe $\frac{56 \times 98.5}{404} = 13.65 \text{ g}$

คิดเป็น $\frac{13.65}{56} = 0.244 \text{ mol}$

ดังนั้น Fe^{3+} 0.244 mol อยู่ใน $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 100 g

ต้องการ Fe^{3+} 0.01 mol อยู่ใน $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\frac{100 \times 0.01}{0.244} = 4.1 \text{ g}$

จะเตรียม 0.01 M (Fe^{3+}) จะต้องใช้ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 4.1 g แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ

RO เป็น 1,000 ml

ดังนั้น เตรียมสารละลาย 0.01M (Fe^{3+}) ปริมาตร 500 ml จะต้องใช้ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

2.049 ~ 2.05 g

เตรียมสารละลาย 0.01 M (Cu^{2+}) จาก $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99.5 wt% ปริมาตร 500 ml

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ทั้งหมด 241.6 g จะมี Cu 63.6 g

ถ้า $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99.5 g จะมี Cu $\frac{63.6 \times 99.5}{241.6} = 26.193 \text{ g}$

คิดเป็น $\frac{26.193}{63.6} = 0.412 \text{ mol}$

ดังนั้น Cu^{2+} 0.412 mol อยู่ใน $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 100 g

ต้องการ Cu^{2+} 0.01 mol อยู่ใน $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\frac{100 \times 0.01}{0.412} = 2.427 \text{ g}$

จะเตรียม 0.01M (Cu^{2+}) จะต้องใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.427 g แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ RO เป็น 1,000 มิลลิลิตร

ดังนั้น เตรียมสารละลาย 0.01 M (Cu^{2+}) ปริมาตร 500 ml จะต้องใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1.214 g

2) เติม Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ตามปริมาณที่ได้จากการคำนวณไว้ที่ 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 mol% ของ Fe/TiO_2 และ Cu/TiO_2 ลงในสารละลาย 0.15 M (Ti^{3+}) ของ TiCl_3 ปริมาตร 100 ml

วิธีคำนวณปริมาณ ของ Fe^{3+} และ Cu^{2+} ที่ต้องการเติมใน TiO_2

จากสารละลาย 0.15 M (Ti^{3+}) 1,000 ml จะได้ TiO_2 0.15 mol

เตรียมสารละลาย 0.15 M (Ti^{3+}) 100 ml จะได้ TiO_2 0.015 mol

จากสูตร

$$\text{mol}\% = \frac{\text{จำนวนโมลของไอออนที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของไทเทเนียม} + \text{จำนวนโมลของไอออนที่เติม}} \times 100$$

กำหนดให้ x = จำนวนโมลของไอออนที่เติม

$$\begin{aligned} \text{ที่ } 0.25 \text{ mol}\%; \quad 0.25 &= \frac{x}{0.015 + x} \times 100 \\ x &= 3.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

Fe^{3+} 0.005 mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร 500 ml

Fe^{3+} 3.76×10^{-5} mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร

$$= \frac{500 \times 3.76 \times 10^{-5}}{0.005} = 3.76 \text{ ml}$$

$$\begin{aligned} \text{ที่ } 0.50 \text{ mol}\%; \quad 0.50 &= \frac{x}{0.015 + x} \times 100 \\ x &= 7.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

Fe^{3+} 0.005 mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร 500 ml

Fe^{3+} 7.54×10^{-5} mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร

$$= \frac{500 \times 7.54 \times 10^{-5}}{0.005} = 7.54 \text{ ml}$$

$$\begin{aligned} \text{ที่ } 0.75 \text{ mol\%}; \quad 0.75 &= \frac{x}{0.015+x} \times 100 \\ x &= 1.134 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Fe^{3+} 0.005 mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร 500 ml

Fe^{3+} 1.134×10^{-4} mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร

$$= \frac{500 \times 1.134 \times 10^{-4}}{0.005} = 11.34 \text{ ml}$$

$$\begin{aligned} \text{ที่ } 1.00 \text{ mol\%}; \quad 1.00 &= \frac{x}{0.015+x} \times 100 \\ x &= 1.515 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Fe^{3+} 0.005 mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร 500 ml

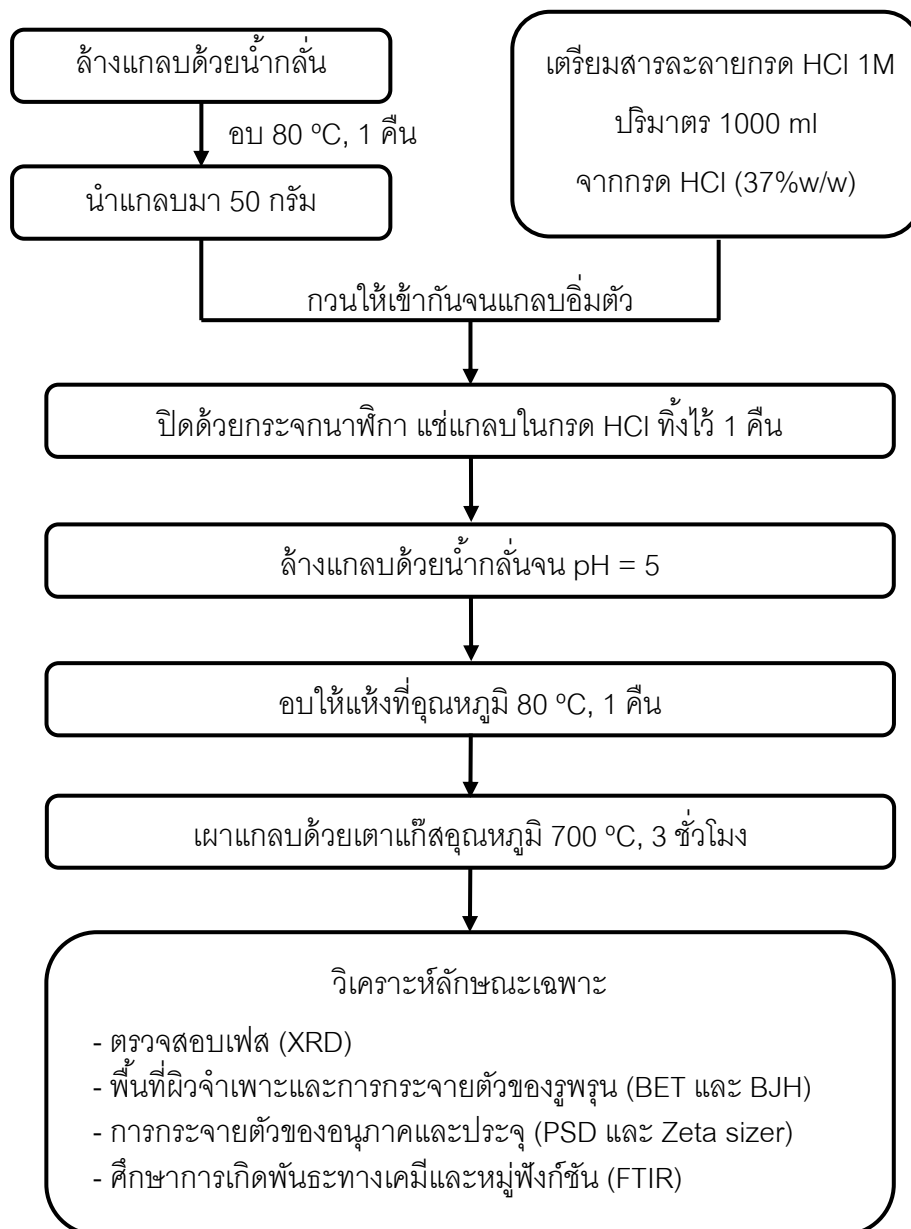
Fe^{3+} 1.515×10^{-4} mol อยู่ใน stock สารละลาย 0.01 M (Fe^{3+}) ปริมาตร

$$= \frac{500 \times 1.515 \times 10^{-4}}{0.005} = 15.15 \text{ ml}$$

3) กวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กประมาณ 30 นาที จากนั้น ทำการสังเคราะห์ตามวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียม/ซิลิกา

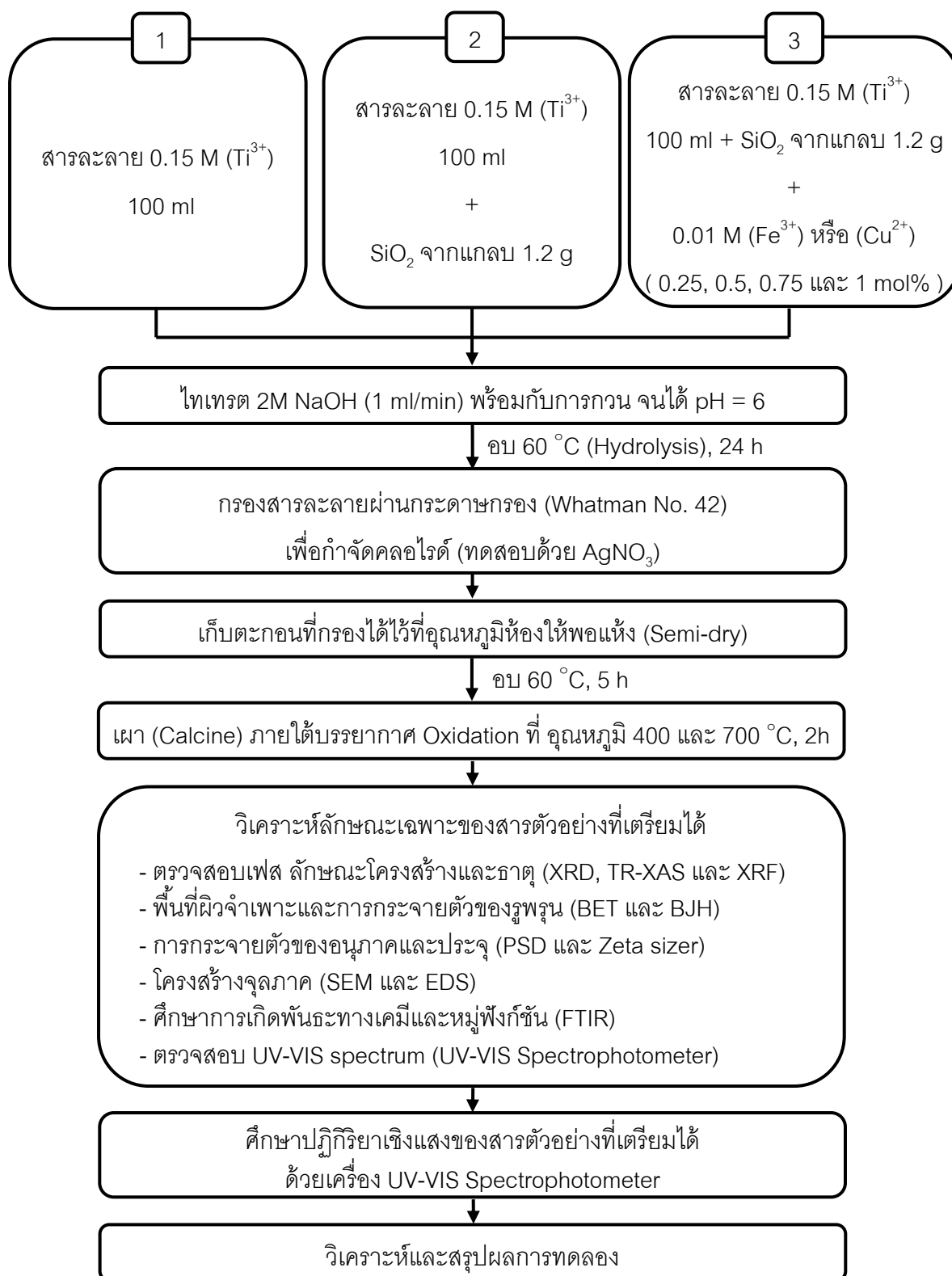
3.5 แผนผังการทดลอง

3.5.1 ขั้นตอนการเตรียมซิลิกาจากแกลบ



ภาพที่ 3.1 แผนผังการเตรียมซิลิกาจากแกลบ

3.5.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะต่างๆ



ภาพที่ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของไทเทเนีย/ซิลิกา

3.6 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

3.6.1. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) (Bruker, D8 Advance) โดยใช้ Cu K_α radiation ที่ scanning speed 2.4 องศาต่อนาที ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 10-70 องศา และคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer⁽⁴⁰⁾ :

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{สมการ 3.1})$$

เมื่อ D_c คือขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)

K คือค่าคงที่ Scherrer มีค่าเท่ากับ 0.89

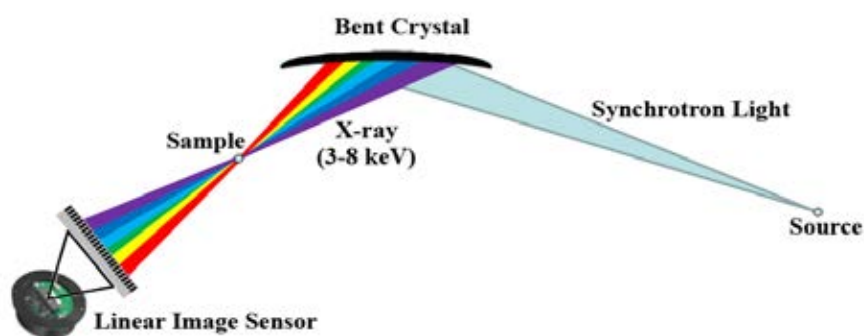
λ คือความยาวคลื่น X-ray มีค่าเท่ากับ 0.154 นาโนเมตร

β คือความกว้างของความสูงครึ่งหนึ่งของพีค XRD
(full width at half-maximum (FWHM))

θ คือมุมสะท้อน (Diffraction angle)

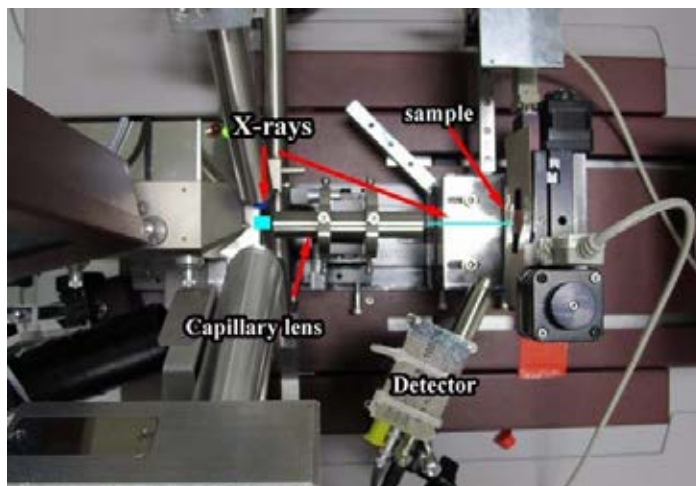
3.6.2. ศึกษาลักษณะโครงสร้างและความเป็นผลึกของไทเทเนียมและไทเทเนีย/ซิลิกา ด้วยเครื่อง Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy (TR-XAS) ณ ระบบลำแสงที่ 1 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จังหวัดนครราชสีมา โดยเริ่มจากเครื่องคัตแยกพลังงาน (Energy dispersive monochromator, EDM) ประกอบด้วยผลึกทรงโค้ง (Si (111) bent crystal) ทำหน้าที่คัตแยกรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน โดยจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องในลักษณะแถบพลังงานและถูกโฟกัสไปรวมไว้ ณ จุดจุดหนึ่งดังภาพที่ 3.3⁽⁴¹⁾ การคัตแยกพลังงานของรังสีเอกซ์ด้วยผลึกทรงโค้งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของแสง (Bragg diffraction) โดยทั่วไปธาตุแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกัน ดังนั้นเราจึงใช้ค่าพลังงาน absorption edge ของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เป็นตัวกำหนดมุมตกกระทบระหว่างแสงซินโครตรอนและผลึกในการคัตแยกรังสีเอกซ์ (เช่น โลหะไทเทเนียมมีค่าพลังงาน absorption edge เท่ากับ 4966 eV) เมื่อแถบรังสีเอกซ์ซึ่งถูกคัตแยกโดย EDMส่องผ่านชิ้นงานตัวอย่างจะทำให้พลังงานบางส่วนถูกดูดกลืนไป การตรวจวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของธาตุใช้อุปกรณ์ประเภทเซ็นเซอร์รับภาพ (NMOS linear image sensor) ทำการบันทึกที่รังสีเอกซ์ที่เหลือจากการดูดกลืนทุกค่าพลังงานไปพร้อมๆ กัน จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena และ

calibrate พลังงานโฟตรอน ด้วย absorption edge ของ Ti foil : เตรียมตัวอย่างโดยนำสารที่เตรียมได้ปริมาณ 12 มิลลิกรัม ไปอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมบางๆ แล้วปิดทับด้วยเทป kapton รีดอากาศออกให้หมดแล้วจึงนำไปทดสอบ



ภาพที่ 3.3 จำลองการตัดแยกพลังงานของเครื่อง TR-XAS

3.6.3. วิเคราะห์ห่องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ ด้วยเครื่อง Micro X-ray Fluorescence (μ -XRF) ณ ระบบลำแสงที่ 6b สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จังหวัดนครราชสีมา โดยใช้แสงซินโครตรอนในย่านรังสีเอกซ์ครอบคลุมตั้งแต่พลังงาน 2–10 keV จากแม่เหล็กสองขั้วหมายเลข 6 ของวงกักเก็บอิเล็กตรอนขนาด 1.2 GeV โดยใช้หน้าต่างเบริลเลียม (Be) ได้รังสีเอกซ์ซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับมิลลิเมตรและจะถูกโฟกัสด้วยเลนส์รังสีเอกซ์ ที่เรียกว่า capillary lens ซึ่งเป็นอุปกรณ์สำคัญสำหรับเทคนิคนี้ ทำให้ได้ลำรังสีเอกซ์มีขนาดในระดับไมโครเมตร และใช้ ซิลิคอน เป็นตัวรับสัญญาณ (Si (PIN) Detector) แสดงดังภาพที่ 3.4⁽⁴²⁾ : เตรียมตัวอย่างโดยนำสารที่เตรียมได้ไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.4 เซนติเมตร หนาประมาณ 0.3 เซนติเมตร ด้วยแรงอัด 20 Mpa แล้วปิดทับด้วยเทป kapton รีดอากาศออกให้หมดแล้วจึงนำไปทดสอบ โดยทำการทดลองตัวอย่างละ 5 จุด จุดละ 60 วินาที ที่ขนาด 100 ไมครอน แล้วหาค่าเฉลี่ย จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Pymca



ภาพที่ 3.4 การติดตั้งระบบ μ -XRF

- 3.6.4. ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและการเคลือบติดของไทเทเนียมบนซิลิกา โดยใช้เทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอนด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) (JSM-6480LV, JEOL) และ Energy Dispersive System (EDS) (XL30CP, Philips)
- 3.6.5. วิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคโดยใช้เทคนิค Laser light scattering ด้วยเครื่อง Particle Size Analyzer (Malvern Instrument 2000)
- 3.6.6. วิเคราะห์ประจุที่พื้นผิว (Zeta potential) ของอนุภาคไทเทเนียม ซิลิกาและไทเทเนียม/ซิลิกา ด้วยเครื่อง Zeta potential Analyzer (ZetaPALS, Brookhaven Instrument) : ละลายผงตัวอย่างในน้ำแล้วทำการปรับ pH ให้ได้ 1-7 ด้วย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และกรดไนตริก (HNO_3)
- 3.6.7. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของรูพรุน โดยใช้ BET Analyzer และ BJH (Coulter SA 3100) : ใช้ผงตัวอย่างหนักประมาณ 0.1-0.2 g โดยทดสอบตัวอย่างละ 3 ครั้ง
- 3.6.8. ศึกษาการเกิดพันธะทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectromrter (FT-IR) (PerkinElmer (Spectrum one) Spectrometer) ในช่วงความยาวคลื่น 500 – 4000 cm^{-1} : ใช้ผงตัวอย่างบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ใน

อัตราส่วน 1 : 100 แล้วนำไปอัดเป็นแผ่นบางใส นำเข้าเครื่องทดสอบในโหมด Transmittance

3.7 ศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

ในการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงนี้จะทำการทดสอบด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารละลายเมทิลีนบลู (Methylene blue) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.02 mM โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า ไทเทเนีย P25 (TiO₂-P25) ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35) โดยจะเริ่มจากการหาภาวะที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงก่อนแล้วจึงทำการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงในภาวะที่มีการฉายแสงยูวีเอ (UV-A) และแสงวิสิเบิล (Visible light) ต่อไป

3.7.1 การหาภาวะที่เหมาะสม

1) เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ความเข้มข้น 0.02 mM

1.1) เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ความเข้มข้น 0.5 mM แล้วนำมาเจือจางด้วยน้ำ RO ให้ได้ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.02 mM ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

1.2) ปิเปตต์สารละลาย MB ปริมาตร 10 mm ใส่ในคิวเวตต์ (Cuvette)

1.3) วัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารละลายให้ได้เท่ากับ 1.4 ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร

2) หาปริมาณสารละลายและผงตัวอย่างที่เหมาะสมในการศึกษา

ภาวะที่ 1 : ใช้ผงตัวอย่างหนัก 10 มิลลิกรัม ต่อสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร วัดค่าการดูดกลืนแสงทุก 20 นาที

1. เติมผงตัวอย่างต่อไปปริมาณ 10 มิลลิกรัม ลงในสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

- TiO₂-P25

- T400 (ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส)

- TS400 (ไทเทเนีย/ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส)

2. กวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กในที่มีดเป็นเวลา 20 นาที

3. นำสารแขวนลอยที่ได้ไปหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เป็นเวลา 5-10 นาที แล้ว
 เปิดเต็ดสารละลายใส่ปริมาตร 10 mm ในควิเวตต์ (Cuvette)

4. ทดสอบความสามารถในการย่อยสลายเมทิลีนบลู โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่
 ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร

5. เทสารที่เหลือจากการหมุนเหวี่ยงและสารที่วิเคราะห์เสร็จแล้วกลับไปปั่นในบีก
 เเกอร์แล้วทำซ้ำข้อ 2-5 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6. ทำซ้ำข้อ 2-5 แต่กวนในสภาวะที่มีการฉายแสงยูวีเอที่ความเข้มแสง 2 มิลลิวัตต์ต่อ
 ตารางเซนติเมตร ทุก 20 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

7. นำค่าการดูดกลืนแสงและเวลาในการฉายแสงยูวีเอไปวิเคราะห์และวาดกราฟ

ภาวะที่ 2 : ใช้ผงตัวอย่างหนัก 10 มิลลิกรัม ต่อสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาตร 50
 มิลลิลิตร วัดค่าการดูดกลืนแสงทุก 20 นาที

1. เติมผงตัวอย่างต่อไปนี้ปริมาณ 10 มิลลิกรัม ลงในสารละลาย MB (0.02 mM)
 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

- TiO₂-P25

- T400

- TS400

- 0.25 Fe/TS400, 0.50 Fe/TS400, 0.75Fe/TS400 และ 1.00 Fe/TS400
 (0.25, 0.5, 0.75 และ 1 mol% ของไทเทเนียมซัลเฟตที่มี Fe³⁺ ที่
 สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส)

2. ทำการทดลองเหมือนการทดลองตอนที่ 1

ภาวะที่ 3 : ใช้ผงตัวอย่างหนัก 5 มิลลิกรัม ต่อสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาตร 50
 มิลลิลิตร วัดค่าการดูดกลืนแสงทุก 10 นาที

1. เติมผงตัวอย่างต่อไปนี้ปริมาณ 5 มิลลิกรัม ลงในสารละลาย MB (0.02 mM)
 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

- TiO₂-P25

- T400

- TS400

- 0.25 Fe/TS400, 0.50 Fe/TS400, 0.75Fe/TS400 และ 1.00 Fe/TS400

2. ทำการทดลองเหมือนการทดลองตอนที่ 1 แต่ทำการกวนในความมืดและในภาวะที่มีการฉายแสงยูวีเอทุก 10 นาที
3. เลือกภาวะที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงโดยวิเคราะห์จากค่าการดูดกลืนแสงที่นำมาวาดกราฟสามารถอ่านค่าได้ชัดเจนไม่ต่ำหรือสูงเกินไป

3.7.2 ศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงในภาวะที่มีการฉายแสงยูวีเอ (UV-A) และแสงวิสิเบิล (Visible light)

3.7.2.1 สารละลายเมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.02 mM

- 1) เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ความเข้มข้น 0.02 mM
- 2) เติมผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เทียบกับ TiO_2 -P25 ในปริมาณต่างๆ ดังตารางที่ 3.1 ลงในสารละลายเมทิลีนบลู (0.02 mM) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

เนื่องจากอัตราส่วนของ SiO_2 : TiO_2 ที่ได้จากการคำนวณในการสังเคราะห์เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงทดสอบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเติม SiO_2 ในปริมาณครึ่งหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม SiO_2 เป็นข้อสังเกตด้วยเพื่อทดสอบการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่มีปริมาณ TiO_2 ที่เทียบเท่ากัน

ตารางที่ 3.1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (mg)	องค์ประกอบที่ได้จากการคำนวณ	
		TiO ₂ (mg)	SiO ₂ (mg)
TiO ₂ -P25	5	5	-
	2.5	2.5	-
T400	5	5	-
	2.5	2.5	-
SiO ₂	2.5	-	2.5
TS400	5	2.5	2.5
0.25Fe/TS400	5	2.5	2.5
0.5Fe/TS400	5	2.5	2.5
0.75Fe/TS400	5	2.5	2.5
1.00Fe/TS400	5	2.5	2.5
0.25Cu/TS400	5	2.5	2.5
0.5Cu/TS400	5	2.5	2.5
0.75Cu/TS400	5	2.5	2.5
1.00Cu/TS400	5	2.5	2.5
T700	2.5	2.5	-
TS700	5	2.5	2.5

3) กวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กในที่มีดเป็นเวลา 10 นาที

4) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เป็นเวลา 5-10 นาที แล้วเปิดสารละลายใสปริมาตร 10 mm ใส่ในคิวเวตต์ (Cuvette) วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร

5) เทสารที่เหลือจากการหมุนเหวี่ยงและสารที่วิเคราะห์เสร็จแล้วกลับไปในปีกเกอร์แล้วทำซ้ำข้อ 3-5 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6) ทำซ้ำข้อ 2-5 แต่กวนในภาวะต่อไปนี้ทุก 10 นาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

6.1) ฉายแสงยูวีเอที่ความเข้มแสง 2 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

6.2) ฉายแสงวิสิเบิลที่ความเข้มแสง 5 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

7) นำค่าการดูดกลืนแสงและเวลาในการฉายแสงยูวีเอไปวิเคราะห์ คำนวณความเข้มข้นที่เปลี่ยนไป % dye decreased และอัตราเร็วในการย่อยสลายเมทิลีนบลู พร้อมทั้งวาดกราฟ

8) คำนวณอัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูโดยใช้สมการต่อไปนี้⁽⁴³⁾

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (\text{สมการ 3.2})$$

โดยที่ C_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู (มิลลิโมลาร์)

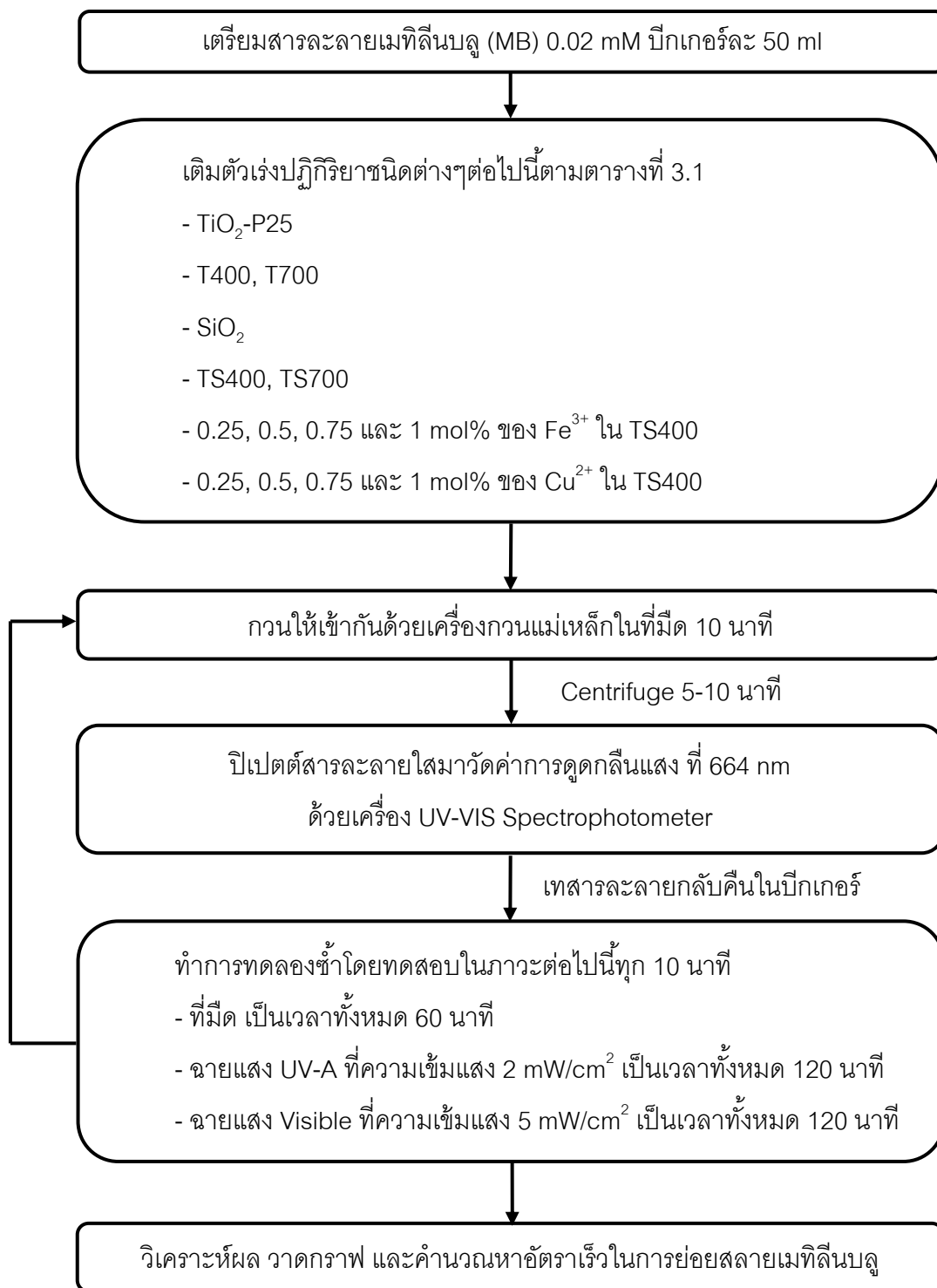
C_t = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาต่างๆ (มิลลิโมลาร์)

k = อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู (นาที่⁻¹)

t = เวลาที่ใช้ในการฉายแสง (นาที่)

3.7.2.2 สารละลายเมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM

- 1) เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ความเข้มข้น 0.04 mM
- 2) เติมน้ำตัวอย่าง TS400, 1.00Fe/TS400, 0.25Cu/TS400 และ 1.00Cu/TS400 อย่างละ 5 มิลลิกรัมเทียบกับ TiO₂-P25 ปริมาณ 2.5 มิลลิกรัม ลงในสารละลาย MB (0.04 mM) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
- 3) ทำการทดลองเหมือนหัวข้อ 3.7.2.1



ภาพที่ 3.5 แผนผังการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลาย MB

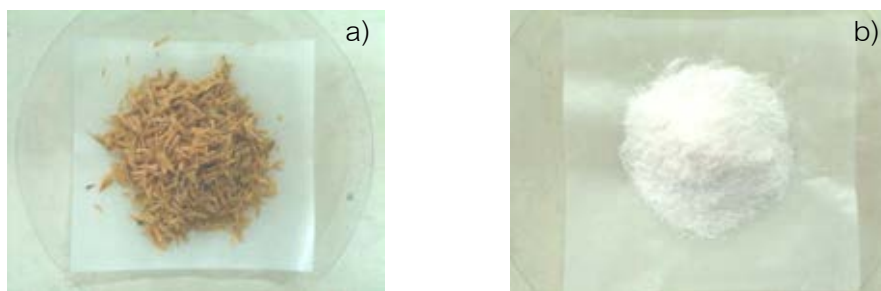
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

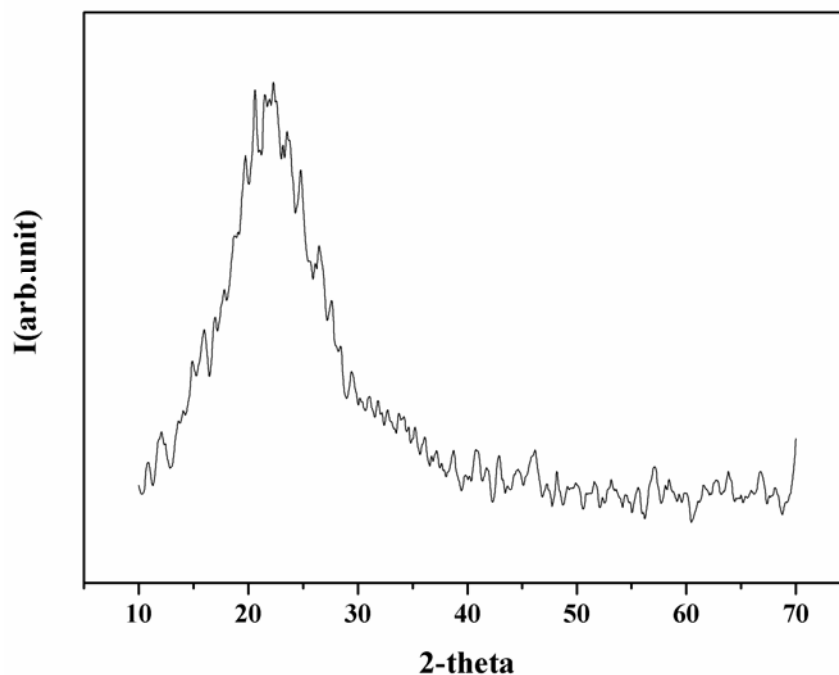
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดของผลึก

4.1.1 ซิลิกาที่เตรียมจากแกลบ (SiO_2)

ซิลิกาที่เตรียมได้จากการเผาแกลบโดยวิธีการล้างแกลบด้วยกรดไฮโดรคลอริกก่อนแล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีลักษณะเป็นผงสีขาวแสดงดังภาพที่ 4.1 และเมื่อนำไปทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าซิลิกาที่เตรียมได้แสดงเฟส ซิลิกาอสัณฐาน (amorphous - SiO_2) (JCPDS 01-082-1574)



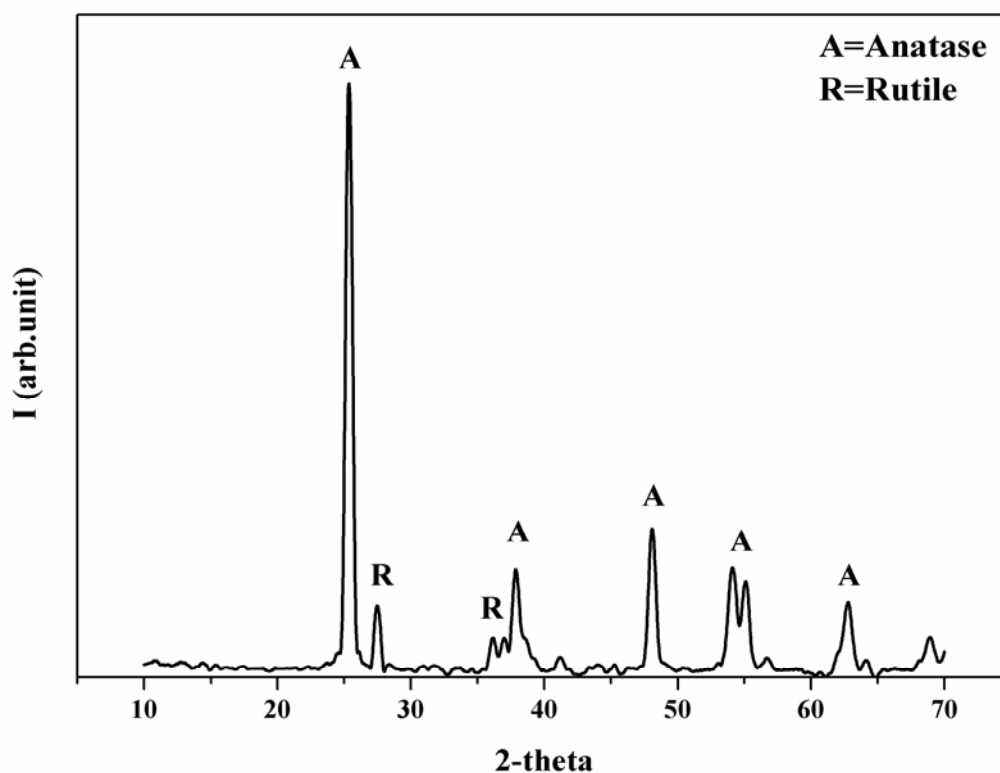
ภาพที่ 4.1 แกลบก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 700 °C a) แกลบก่อนเผา b) แกลบหลังเผา



ภาพที่ 4.2 XRD pattern ของซิลิกาหลังเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.1.2 ไทเทเนียม-P25 (TiO_2 -P25)

ไทเทเนียม-P25 เป็นไทเทเนียมเชิงพาณิชย์ที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เมื่อนำมาวิเคราะห์หองค์ประกอบทางเฟสพบว่า ไทเทเนียม-P25 แสดงความเป็นผลึกของไทเทเนียมที่สมบูรณ์ ประกอบด้วย อะนาเทส (JCPDS 01-089-4921) เป็นเฟสหลักของไทเทเนียมที่พีค 2θ เท่ากับ 25.4 องศา และรูไทล์ (JCPDS 01-073-1782) เป็นเฟสรองที่พีค 2θ เท่ากับ 27.5 องศา⁽³²⁾ ดังภาพที่ 4.3 และคำนวณขนาดผลึกของอะนาเทสและรูไทล์ด้วยสมการ Scherrer ที่พีค 2θ เท่ากับ 25.4 และ 27.5 องศา ได้ขนาดผลึกประมาณ 40 และ 90 nm ตามลำดับ

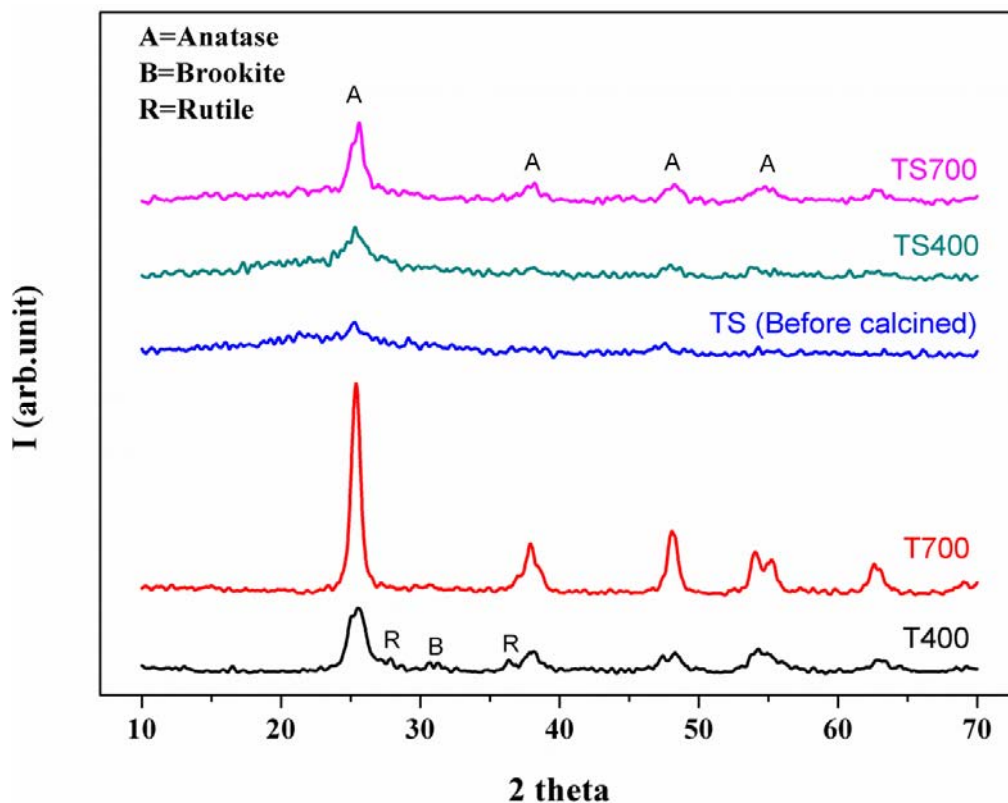


ภาพที่ 4.3 XRD pattern ของ TiO_2 -P25 ที่ $2\theta = 10-70$ องศา

4.1.3 ไทเทเนียมและไทเทเนียม/ซิลิกา (TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)

ไทเทเนียมและไทเทเนียม/ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แทนด้วยอักษรย่อ T400 และ T700 ตามลำดับเมื่อนำมาวิเคราะห์หองค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่า T400 แสดงความเป็นผลึกของไทเทเนียมที่ค่อนข้างสมบูรณ์ประกอบด้วยอะนาเทสเป็น

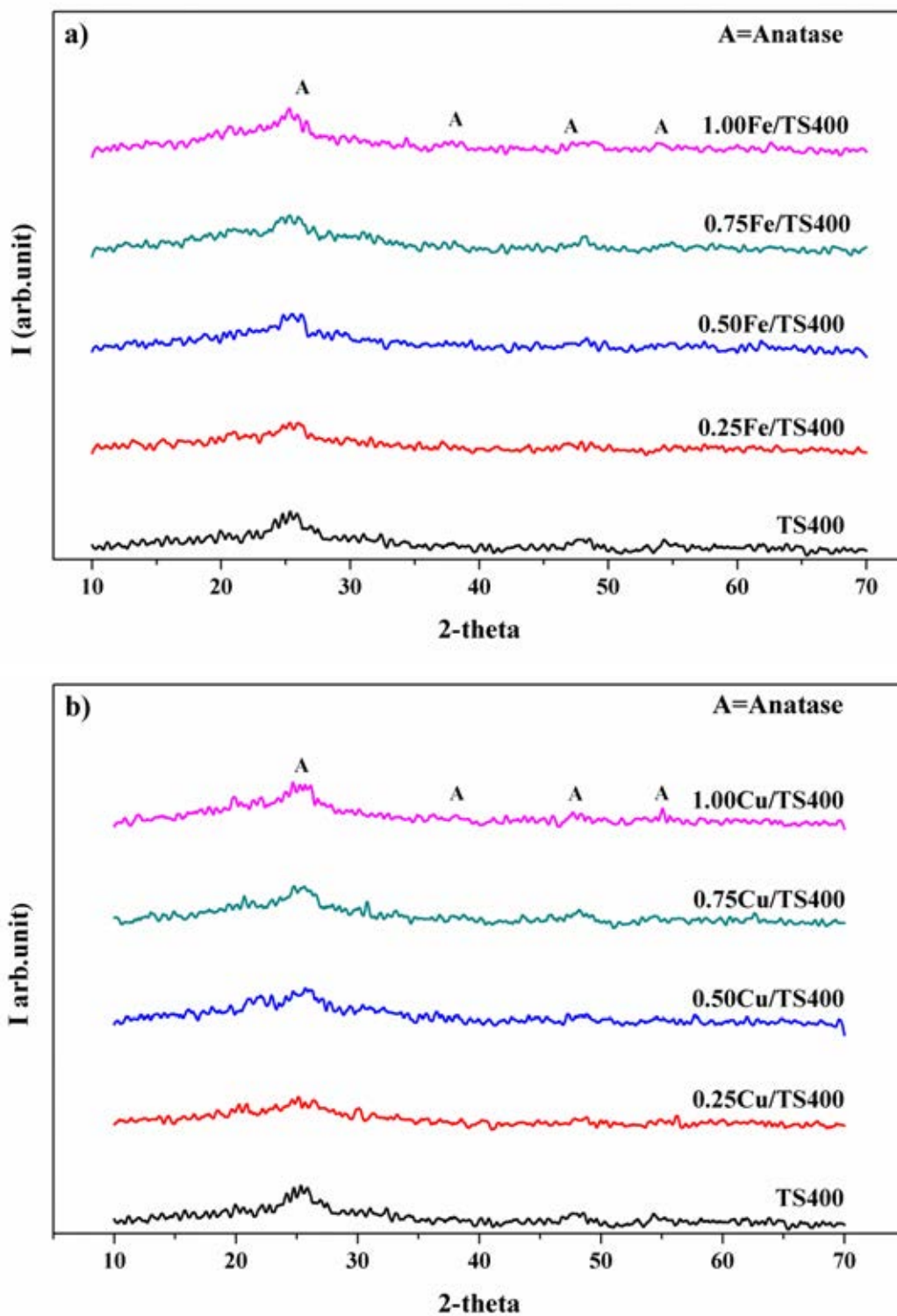
เฟสหลักในผงตัวอย่างไทเทเนียมที่พีค 2 θ เท่ากับ 25.4 องศาอย่างชัดเจน และยังพบเฟสอื่นๆ ของไทเทเนียมได้แก่ รูไทล์ และ บรูไนต์ (JCPDS 01-076-1937) ในปริมาณเล็กน้อย ส่วนใน T700 พบอะนาเทสเพียงเฟสเดียวและพีคที่ได้มีความคมและสูงกว่า T400 อย่างชัดเจนซึ่งแสดงให้เห็นว่า T700 มีความเป็นผลึกที่สูงกว่า T400 ส่วนในไทเทเนียม/ซิลิกาปรากฏเฟสไทเทเนียมออสฐานที่ประกอบด้วยอะนาเทสเพียงเฟสเดียว อาจเนื่องมาจากการใช้ซิลิกาเป็นซับสเตรตทำให้เกิดการบดบังความเป็นผลึกบางส่วนของไทเทเนียมและอาจไปทำให้ผลึกของไทเทเนียมที่เกิดขึ้นเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจากเดิมเรียกว่า Solid Phase Epitaxy⁽⁴⁴⁻⁴⁵⁾ คือ Heterogeneous nucleation ชนิดหนึ่งที่เป็นกระบวนการเกิดผลึกจากสารละลายโดยมีพื้นผิวของซับสเตรตเข้ามาเกี่ยวข้องช่วยลดพลังงานเสรีวิกฤติ (Critical free energy) ที่จะก่อให้เกิดนิวเคลียสทำให้นิวเคลียสที่ก่อตัวขึ้นมีความเสถียรมากยิ่งขึ้นและเปลี่ยนแปลงไปตามลักษณะของซับสเตรตนั้นซึ่งจะทำหน้าที่เปรียบเสมือน Template ให้กับผลึกไทเทเนียม ดังนั้นไทเทเนียมที่มีซิลิกาเป็นซับสเตรตจึงมีโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปตามซิลิกาทำให้ได้ไทเทเนียมที่มีความเป็นออสฐาน (ที่อุณหภูมิ 400 °C) ต่างไปจากผลึกของไทเทเนียมที่ไม่มีซิลิกาเป็นซับสเตรต นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปจะทำให้สารที่ได้มีความเป็นผลึกสูงขึ้น ดังภาพที่ 4.4 ขนาดผลึกอะนาเทสของไทเทเนียมและไทเทเนียม/ซิลิกาหลังเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส คำนวณได้ด้วยสมการ Scherrer ที่พีค 2 θ เท่ากับ 25.4 องศา ได้ขนาดผลึกประมาณ 90 และ 40 nm ตามลำดับ



ภาพที่ 4.4 XRD pattern ของ TiO_2 และ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C

4.1.4 ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)

การสังเคราะห์ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} โดยวิธีการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ลักษณะผงสีเหลืองอ่อนและสีเขียวอ่อนตามลำดับ โดยความเข้มสีของสารตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณโลหะไอออนที่โดป แสดงให้เห็นว่าอาจมีโลหะไอออนเกาะติดบนอนุภาคไทเทเนีย/ซิลิกา และเมื่อนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิค XRD พิกที่ปรากฏเป็นเฟสหลักคือเฟสอะนาทาสที่พิก 2θ เท่ากับ 25.4 องศาเช่นเดียวกับที่พบในไทเทเนีย/ซิลิกาที่ไม่ได้โดป ดังภาพที่ 4.5 ซึ่งอาจจะกล่าวได้ว่า Fe^{3+} และ Cu^{2+} ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของไทเทเนีย/ซิลิกา และจากการคำนวณขนาดผลึกของสารที่เตรียมได้ด้วยสมการ Scherrer ที่พิก 2θ เท่ากับ 25.4 องศา พบว่าไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} มีขนาดผลึกอยู่ในช่วงประมาณ 30-80 nm ส่วนไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Cu^{2+} มีขนาดผลึกอยู่ในช่วงประมาณ 100-500 nm

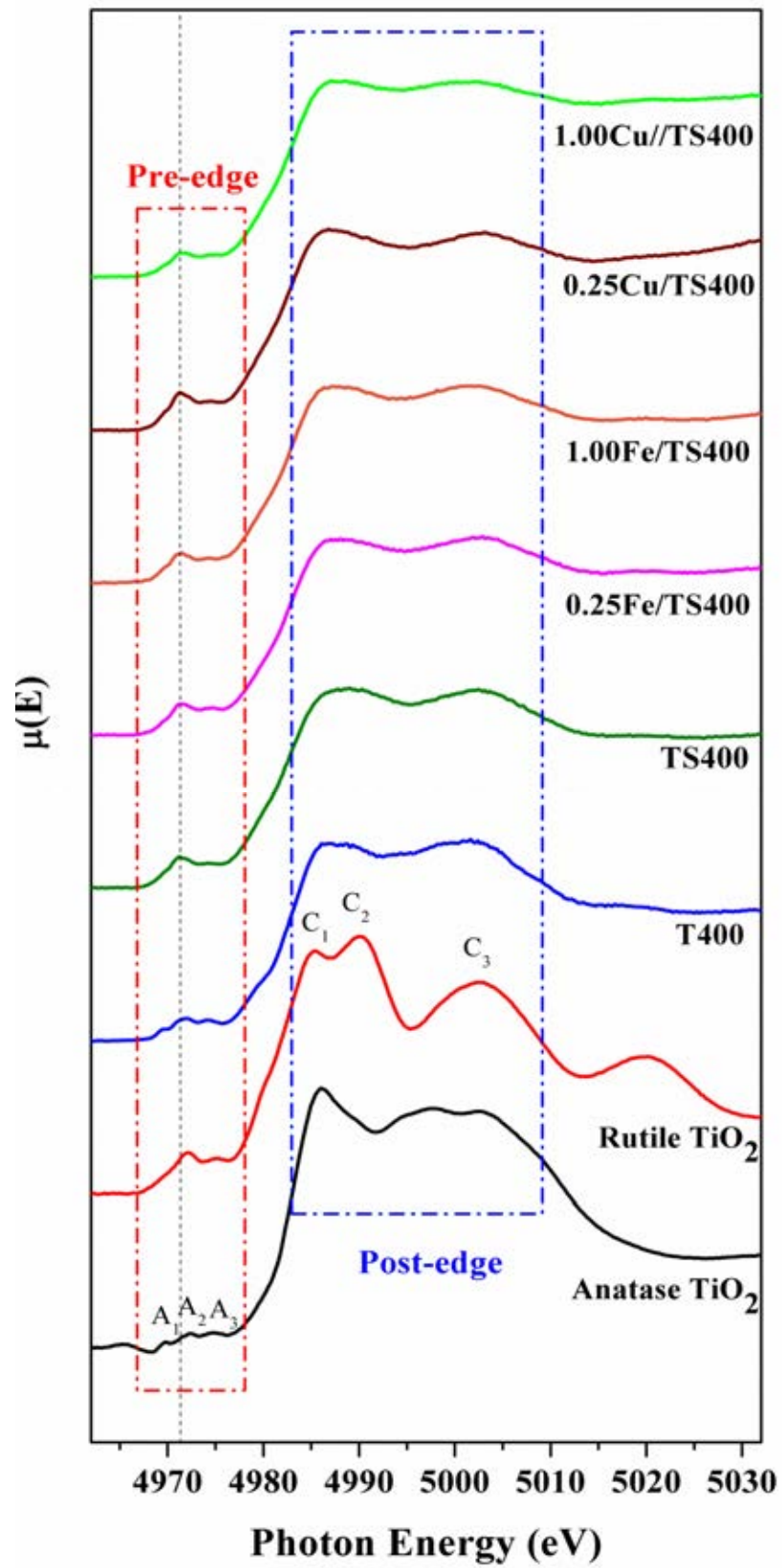


ภาพที่ 4.5 XRD pattern ของ a) Fe/TS400 และ b) Cu/TS400 เทียบกับ TS400

4.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและการเกิดผลึกของไทเทเนียมและไทเทเนียม/ซิลิกา

จากงานวิจัยของ Niltharach และคณะ⁽⁴⁶⁾ พบว่าเทคนิค XAS สามารถวิเคราะห์หาอะตอมของไทเทเนียมได้ ทั้งที่อยู่ในรูปที่เป็นผลึก (crystalline phase) รูปผลึกที่ไม่สมบูรณ์ (incomplete crystals) และ ออสัณฐาน (amorphous phase) ของอะนาเทสและรูไทล์เฟส ซึ่งจะช่วยสนับสนุนข้อมูลของ XRD ให้ชัดเจนยิ่งขึ้นได้

จากภาพที่ 4.6 XANES spectra แสดงลักษณะโครงสร้างของไทเทเนียม ไทเทเนียม/ซิลิกาในภาวะที่โดปและไม่โดปด้วย Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน อะนาเทส และรูไทล์ โดยที่ Pre-edge ซึ่งอยู่ในช่วงระดับพลังงาน 4960 -4980 eV จะบ่งบอกลักษณะโครงสร้างที่เป็นผลึกหรืออสัณฐานของไทเทเนียม โดยจะเห็นได้ว่าไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มี 3 พีค (A_1 - A_3) ที่ชัดเจนเกิดขึ้นในช่วง Pre-edge เทียบกับ อะนาเทส และรูไทล์ ซึ่งในงานวิจัยของ Niltharach⁽⁴⁶⁾, Chen⁽⁴⁷⁾, Farges⁽⁴⁸⁾ และคณะได้ทำการศึกษาและอธิบายความสำคัญของทั้ง 3 พีคไว้ว่า พีค A_1 แสดงถึงการเปลี่ยนระดับออร์บิทัลจาก $1s$ ไป t_{2g} ของ TiO_6 octahedron พีค A_2 และ A_3 แสดงถึงการเปลี่ยนระดับออร์บิทัลจาก $1s$ ไป $3d$ dipolar แล้วเปลี่ยนเป็น t_{2g} orbital และ e_g orbital of octahedral ที่อยู่รอบๆ ตามลำดับ ส่วน Post-edge ของสารแต่ละตัวจะแสดงพีค 3 พีค (C_1 - C_3) ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกลักษณะเฉพาะของสารแต่ละตัว เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของอะนาเทสกับรูไทล์จะเห็นได้ว่าทั้งสองตัวมีลักษณะ Pre-edge ที่คล้ายกัน แต่อะนาเทสมีความสูงของพีคที่ค่อนข้างต่างจากรูไทล์เนื่องจากสมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกและรูปร่างในการจัดเรียงตัวของ TiO_6 octahedron ที่ต่างกัน ส่วนลักษณะ Post-edge ของ อะนาเทสก็แสดงพีคที่แตกต่างจากรูไทล์อย่างชัดเจน ดังนั้นจากสเปกตรัมของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้จึงแสดงถึงการเกิดผลึกที่ประกอบไปด้วยอะนาเทสเป็นเฟสหลักผสมกับรูไทล์ ในขณะที่การใช้ซิลิกาเป็นซับสเตรตให้กับไทเทเนียมทั้งที่โดปและไม่โดปพบว่า มีลักษณะ Pre-edge ของพีค A_2 เลื่อนไปจากตำแหน่ง A_2 ที่พบในอะนาเทสและรูไทล์ ซึ่งแสดงถึงเฟสที่เป็นอสัณฐานสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Purans และคณะ⁽⁴⁹⁾ ส่วนที่ Post-edge แสดงถึงการมีอยู่ของ อะนาเทสกับ รูไทล์เช่นเดียวกัน

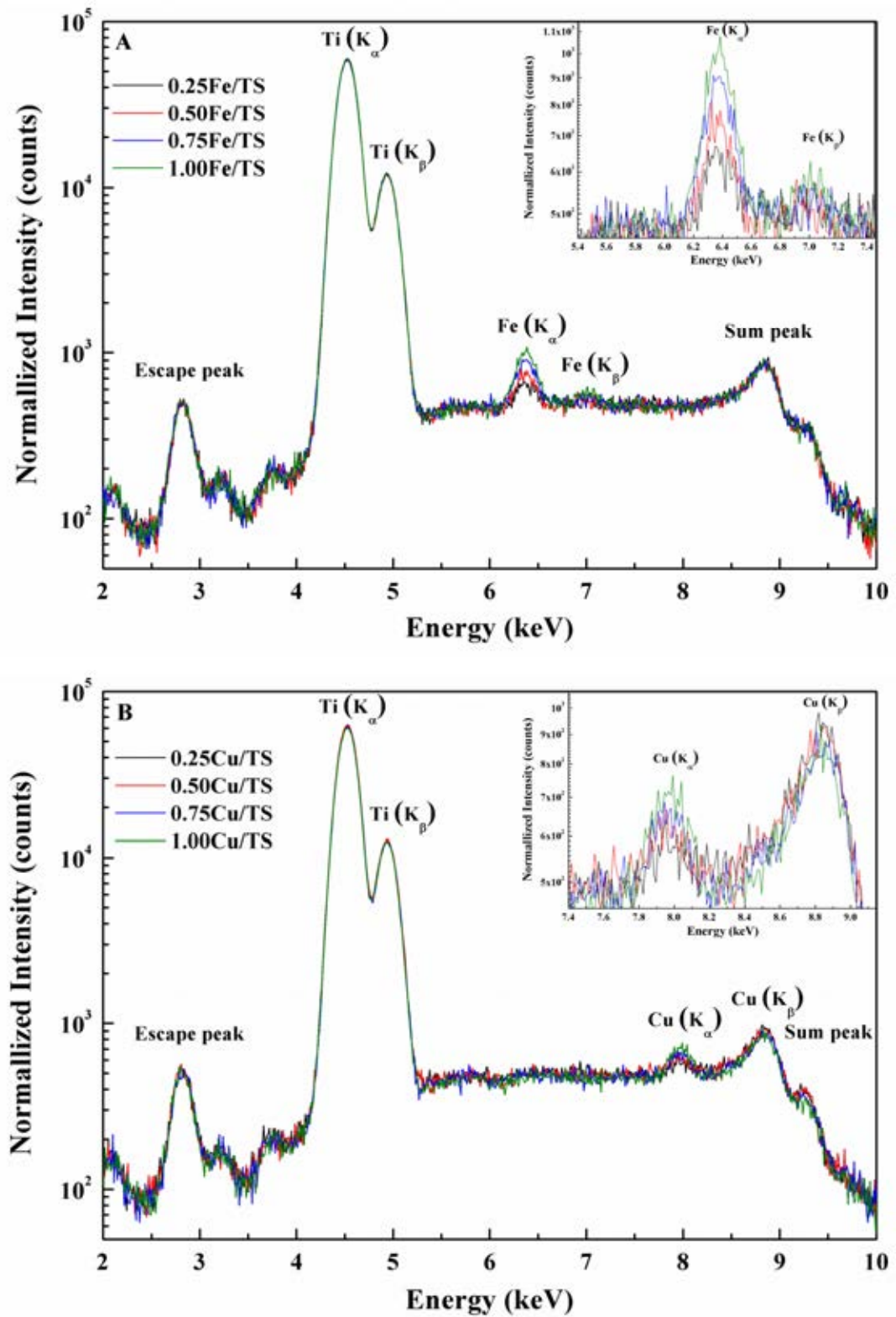


ภาพที่ 4.6 XANES spectra ของ TiO₂ และ TiO₂/SiO₂ ที่โดปและไม่โดปด้วย Fe³⁺ หรือ Cu²⁺

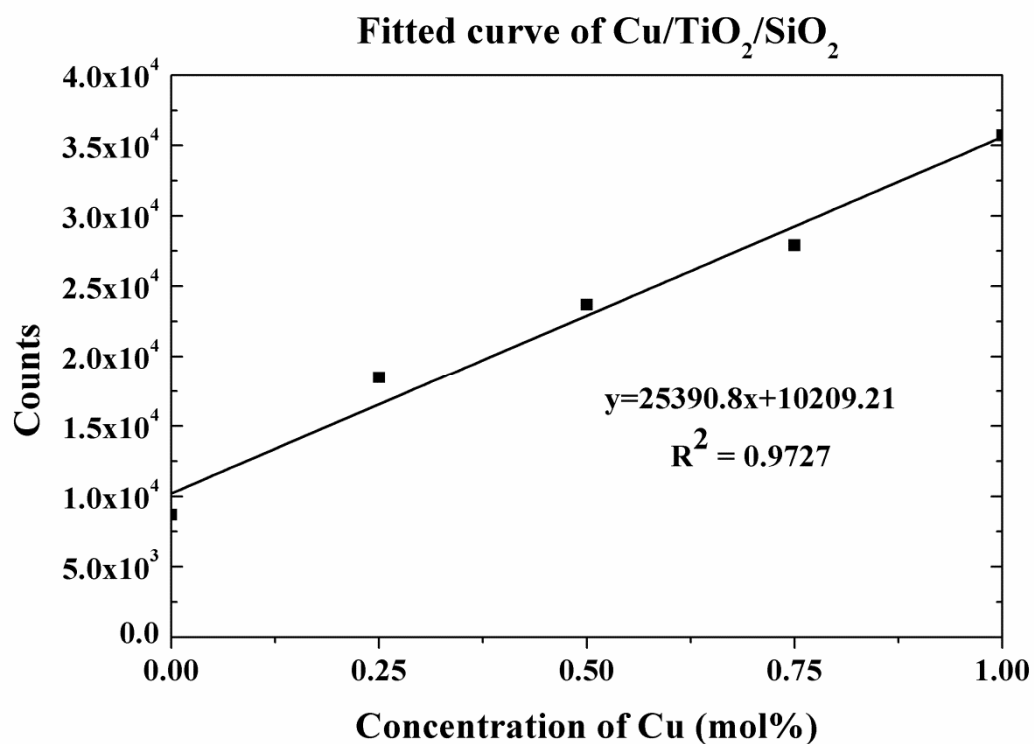
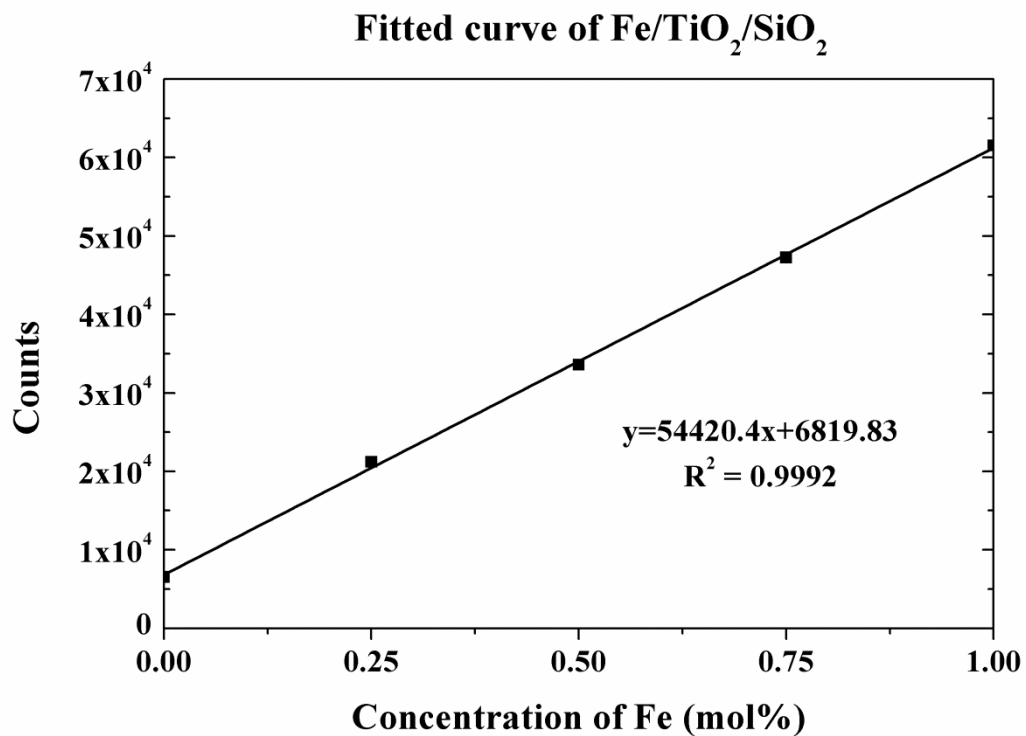
4.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไทเทเนียม/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ดังภาพที่ 4.7 ด้วย μ -XRF พบว่ามีธาตุ Ti เป็นธาตุหลักที่ระดับพลังงานโฟตอนของ $K_{\alpha} = 4.511$ keV และ $K_{\beta} = 4.932$ keV มี Fe ที่ระดับพลังงานโฟตอนของ $K_{\alpha} = 6.404$ keV และ $K_{\beta} = 7.058$ keV และ Cu ที่ระดับพลังงานโฟตอนของ $K_{\alpha} = 8.048$ keV และ $K_{\beta} = 8.905$ keV แสดงให้เห็นว่าปริมาณของ Fe และ Cu เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับปริมาณการโดปที่เพิ่มมากขึ้นจาก 0-1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ให้เห็นว่ามีโลหะไอออนเคลือบติดบนอนุภาคของไทเทเนียม/ซิลิกา Sum peak ที่แสดงในภาพนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการที่รังสีเอกซ์ยิงเข้ามาจากทุกทิศทางทำให้เกิดการซ้อนทับกันของบางพีคแล้วรวมกันกลายเป็น Sum peak ที่ระดับพลังงานสูงขึ้น

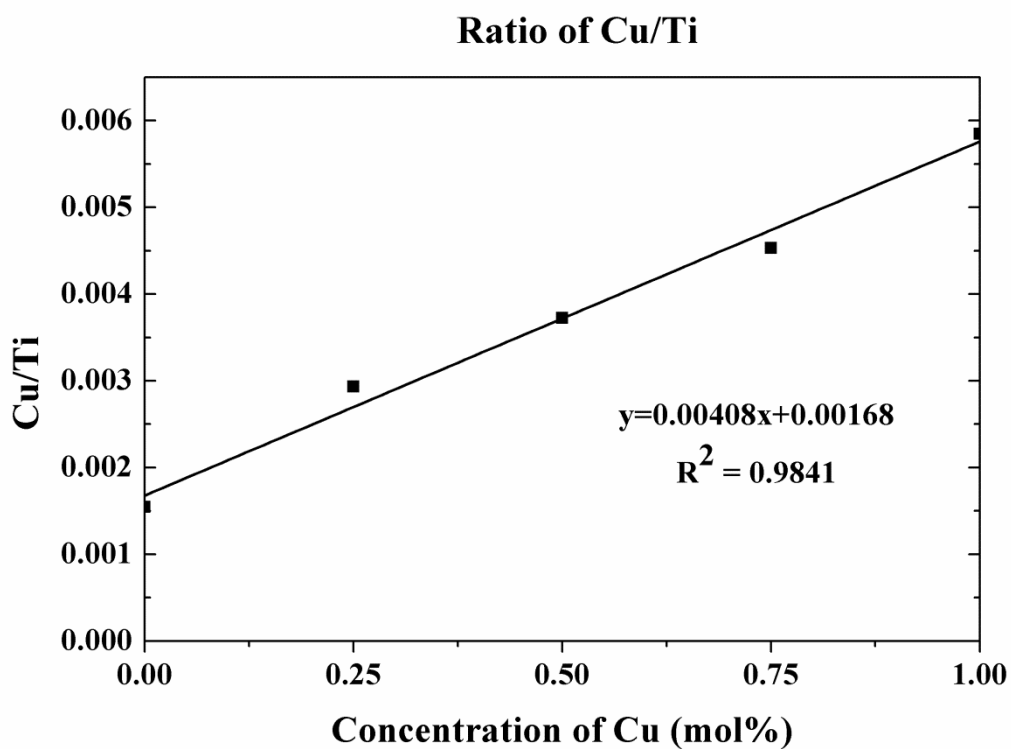
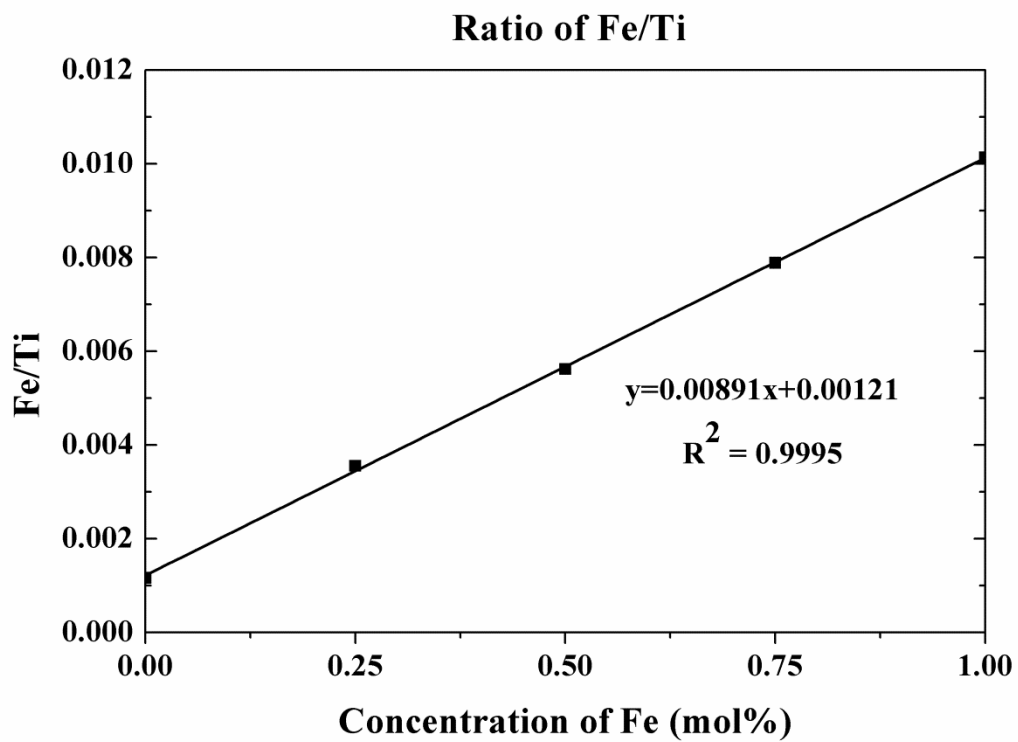
เมื่อนำข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟของ Fe และ Cu ที่ K_{α} และ K_{β} ดังกล่าวมาสร้าง Fitted curve ได้ดังภาพที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟมีค่าเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับปริมาณของ Cu ที่โดปตั้งแต่ 0.25-1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และยังสอดคล้องกับอัตราส่วนของ Fe/Ti และ Cu/Ti ที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการโดปเพิ่มขึ้นดังภาพที่ 4.9 จากการที่ Fitted curve และ อัตราส่วนของ Fe/Ti และ Cu/Ti ไม่ได้เริ่มต้นจาก 0 อาจเนื่องมาจากมีพีคตกค้างอยู่บ้างเป็น background ของ Fe หรือ Cu อีกทั้ง Ti มีปริมาณที่สูงมากทำให้เห็นพีคของ Fe และ Cu ในปริมาณที่น้อยมาก



ภาพที่ 4.7 องค์ประกอบทางเคมีของไทเทเนียม/ซัลฟิดในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ที่ปริมาณต่างกัน



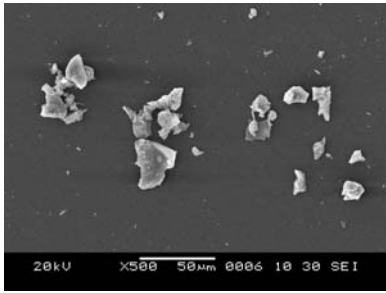
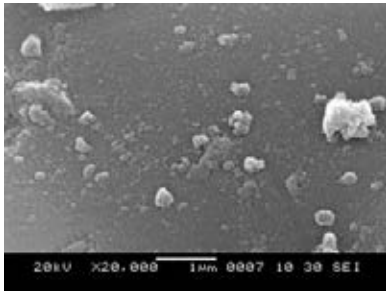
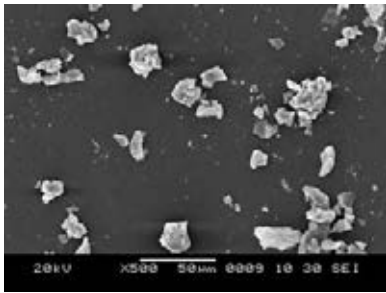
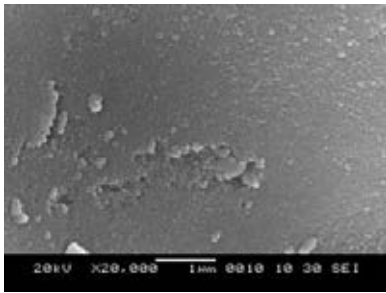
ภาพที่ 4.8 Fitted curve ของ Fe/TS และ Cu/TS



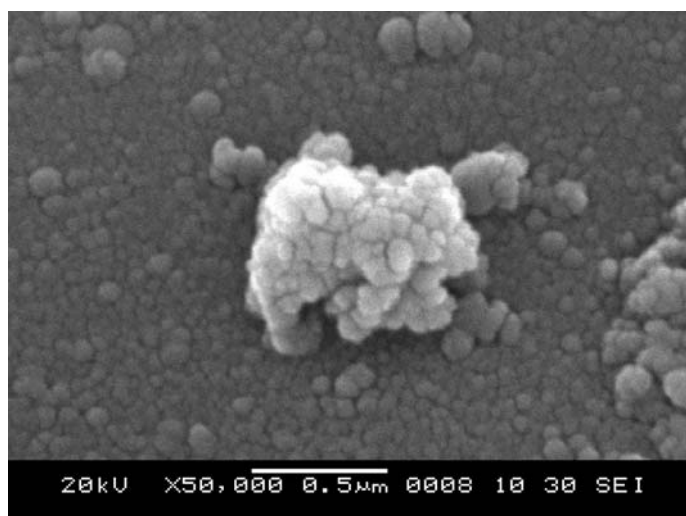
ภาพที่ 4.9 อัตราส่วนของ Fe และ Cu ต่อ Ti ของสารที่สังเคราะห์ได้

4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและการเคลือบติดของไทเทเนียมซิลิกา

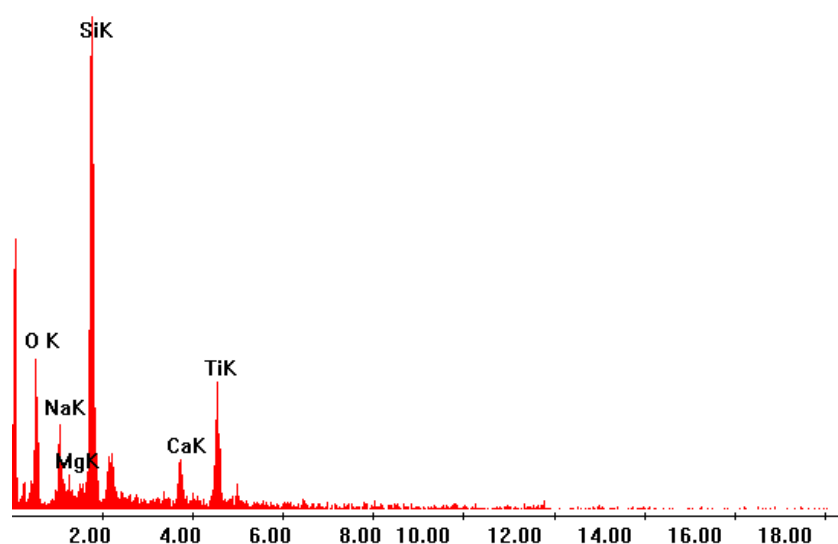
จากภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมซิลิกาที่ กำลังขยาย 500 เท่าพบว่า อนุภาคของไทเทเนียมซิลิกามีหลายขนาดและมีการกระจายตัวดี เมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 20,000 เท่า พบว่า มีอนุภาคไทเทเนียมระดับนาโนเกาะติดบนซับสเตรตซิลิกา อย่างหนาแน่นในลักษณะ agglomerate ซึ่งวิเคราะห์ขนาดผลึกของไทเทเนียมได้ประมาณ 50 นาโนเมตร เมื่อใช้กำลังขยายประมาณ 50,000 เท่า ดังภาพที่ 4.11 เมื่อวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ดังภาพที่ 4.12 พบธาตุไทเทเนียม ซิลิกอน และ ออกซิเจน แสดงให้เห็นว่า มีการเคลือบติดของไทเทเนียมบนซิลิกา แต่มีไทเทเนียมในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับซิลิกา

ตัวอย่าง	กำลังขยาย	
	500x	20,000x
TiO ₂ /SiO ₂ (before calcined)		
TiO ₂ /SiO ₂ Calcined 400 °C		

ภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของไทเทเนียมซิลิกาก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 400°C



ภาพที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของไทเทเนียม/ซิลิกาที่อุณหภูมิ 400°C
ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

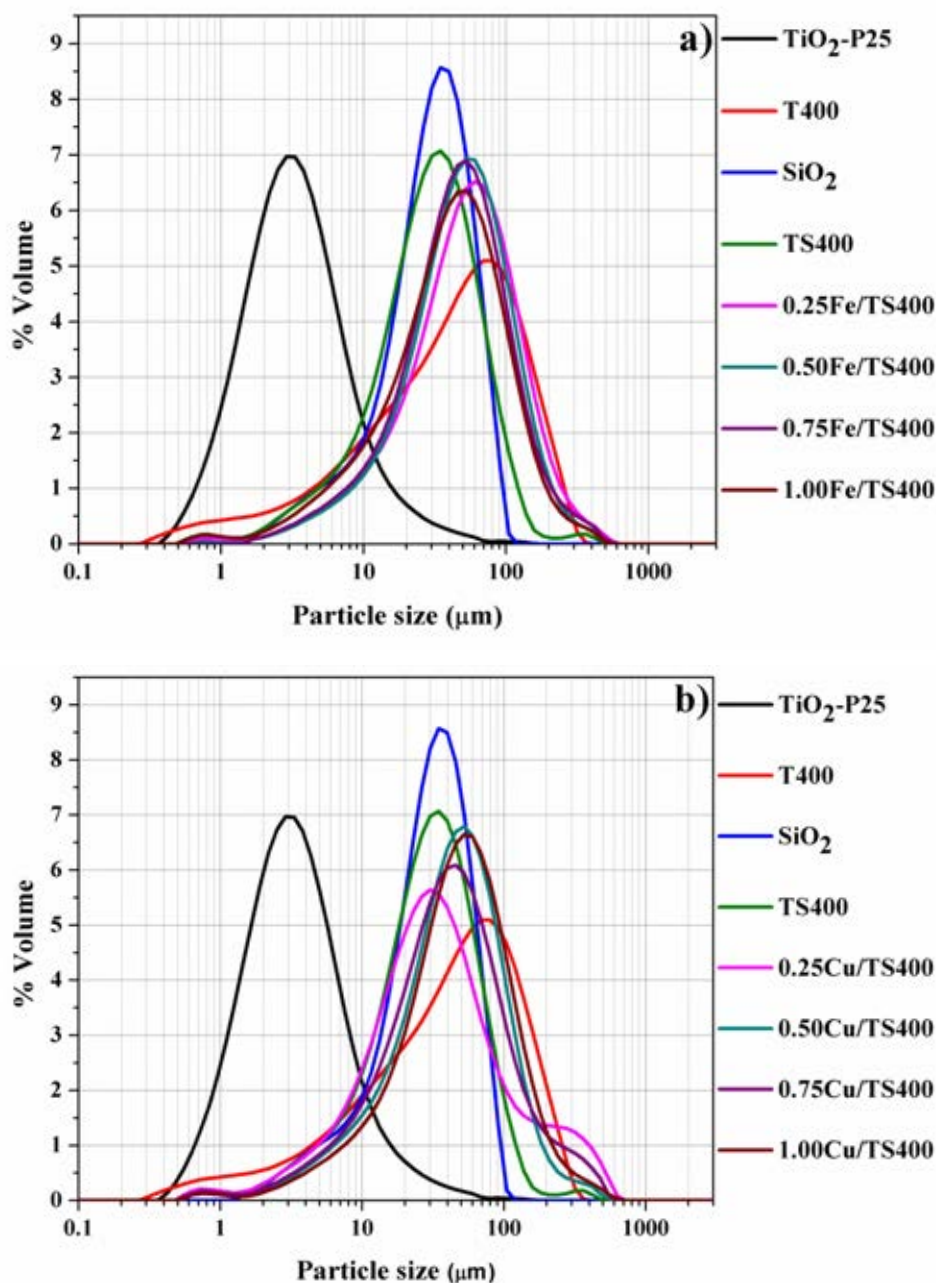


ภาพที่ 4.12 EDS ของไทเทเนียม/ซิลิกาที่อุณหภูมิ 400°C

4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

จากภาพที่ 4.13 เมื่อวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค Laser light scattering ของไทเทเนียม-P25 และสารที่สังเคราะห์ได้ จากค่ากลางของข้อมูล (ค่า d 0.5) พบว่า ไทเทเนียม-P25 มีค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคน้อยกว่าไทเทเนียมและไทเทเนียม/ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ คือมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 1.258 ถึง 10.363 μm ซึ่งขนาดอนุภาคของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วงประมาณ 5.318 ถึง 156.641 μm และ

ซิลิกา มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 9.506 ถึง 66.749 μm ส่วนไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี และไม่มีโลหะไอออนนั้นมีการกระจายขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันคือ ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง ประมาณ 9 ถึง 123 μm การที่ขนาดอนุภาคที่วัดได้มีค่าอยู่ในระดับไมโครเมตรนั้น แสดงให้เห็นว่า อนุภาคมีขนาดเล็กมากๆ อาจเกิดเกาะกันเป็น agglomerate ที่ยังไม่กระจายดีในน้ำ

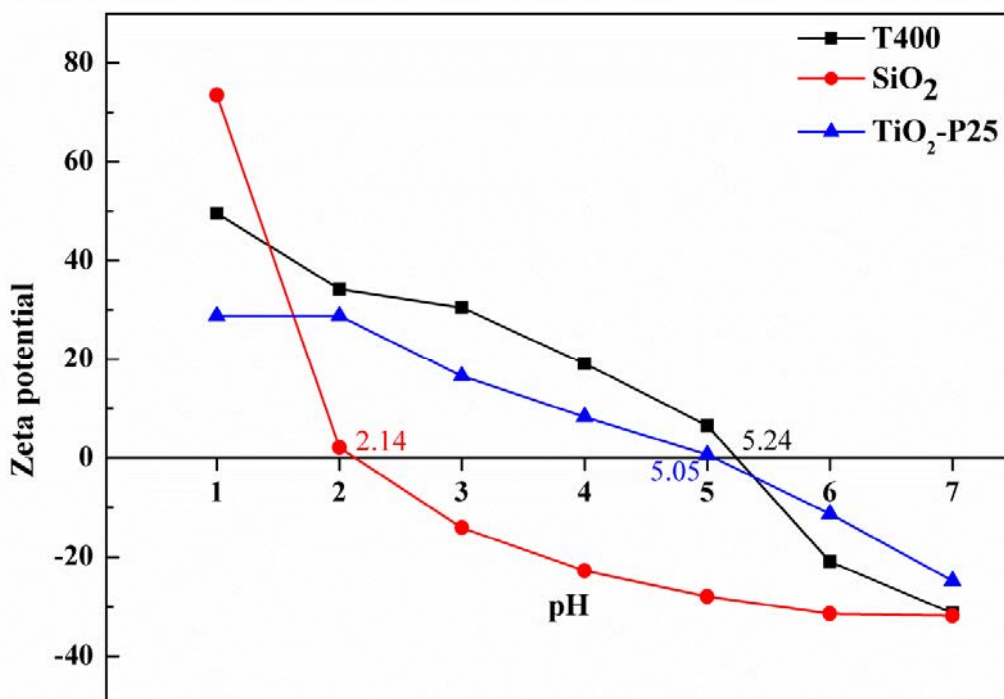


ภาพที่ 4.13 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ a) $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ และ b) $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ เทียบกับ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, T400, SiO_2 และ TS400

4.6 ผลการวิเคราะห์ประจุที่พื้นผิวหรือศักย์ซีตา (Zeta potential) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ศักย์ซีตาซึ่งเป็นการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของผิวอนุภาคที่สามารถบอกความเสถียรของอนุภาคในสารแขวนลอยได้ พบว่าค่าประจุที่พื้นผิวของไทเทเนียมเพาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซิลิกาเพาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ ไทเทเนียม P25 แสดงดังภาพที่ 4.14 โดยในการวิเคราะห์ประจุที่พื้นผิวของสารทั้งสามตัวนี้เริ่มต้นจากประจุเป็นลบที่ $\text{pH} = 7$ จากนั้นเมื่อทำการปรับ pH ลง จะเห็นว่าสารตัวอย่างทุกตัวมีประจุลดลงจนถึงจุดไอโซอิเล็กทริก (Isoelectric point) ซึ่งแสดงถึงการรวมตัวกันของอนุภาคเนื่องจากมีประจุบวกและลบในปริมาณที่สมดุลกันได้ศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน โดย T400, SiO_2 , และ TiO_2 -P25 มี Isoelectric point อยู่ที่ pH เท่ากับ 5.24, 2.14, และ 5.05 ตามลำดับ จากนั้นประจุจะเป็นบวกมากขึ้นจนถึง $\text{pH} = 1$ ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นในการสังเคราะห์ ไทเทเนียมและ ไทเทเนียม/ซิลิกา โดย SiO_2 มีประจุบวกสูงสุดคือ 73.49 รองลงมาคือ T400 มีประจุเท่ากับ 49.58 ส่วน TiO_2 -P25 (ไทเทเนียมทางการค้า) มีประจุเท่ากับ 28.85

ในการสังเคราะห์ไทเทเนียม/ซิลิกา ที่ $\text{pH} = 6$ จะเกิดการเกาะติดกันของไทเทเนียมและซิลิกาจากประจุที่ต่างกัน ซึ่งไทเทเนียม/ซิลิกาจะถูกคุมให้คงที่ที่ pH นี้ เพื่อให้ไทเทเนียมที่ได้ไม่หนาหรือบางจนเกินไป



ภาพที่ 4.14 Zeta potential ของ ไทเทเนียม ซิลิกา และไทเทเนียมP25

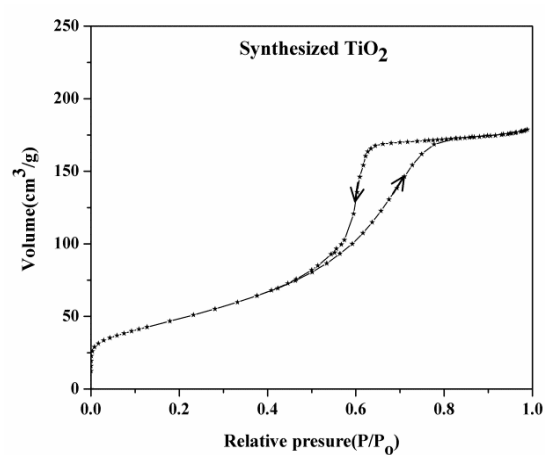
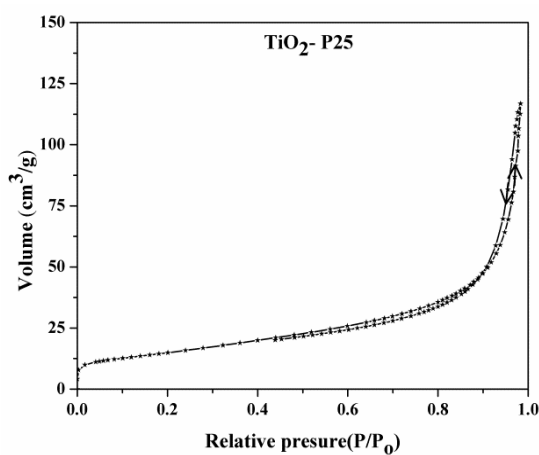
4.7 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของรูพรุน

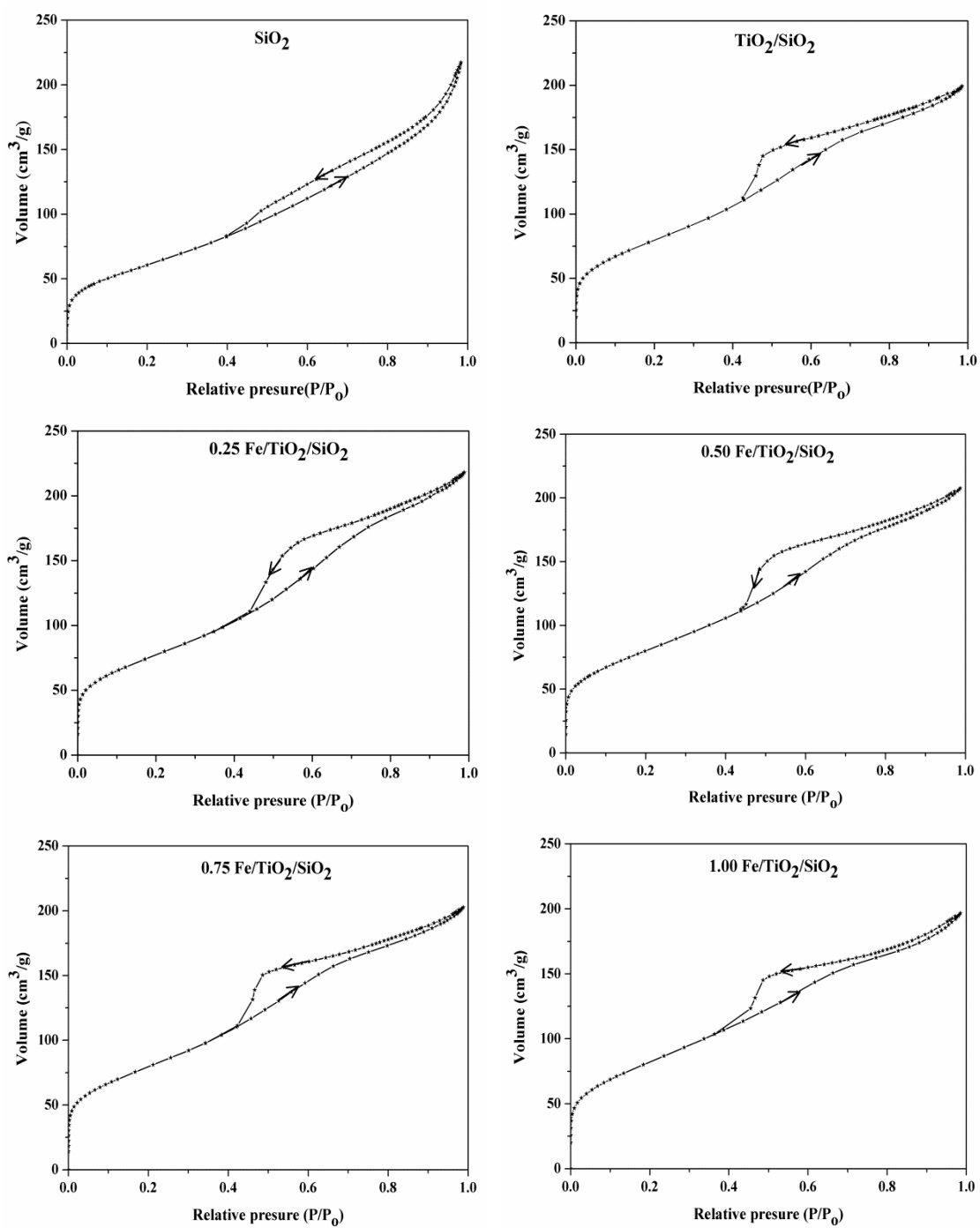
จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆตามตารางที่ 4.1 พบว่าไทเทเนีย-P25 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยเท่ากับ $54.84 \text{ m}^2/\text{g}$ ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าไทเทเนีย-P25 อยู่ 3 เท่า คือมีพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยเท่ากับ $179 \text{ m}^2/\text{g}$ และ ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยเท่ากับ $220 \text{ m}^2/\text{g}$ ดังนั้นเมื่อเติมซิลิกาซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเป็นอันดับแรกให้กับไทเทเนียจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งที่โดปและไม่โดปมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้นประมาณ 5 – 6 เท่าของไทเทเนีย-P25 และสูงขึ้นประมาณ 1.5 เท่าของไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ อีกทั้งมีแนวโน้มทำให้รูพรุนขนาด mesopore (2-50 nm) สูงขึ้น แต่ทำให้รูพรุนขนาด micropore (ต่ำกว่า 2 nm) ลดลงเมื่อเทียบกับรูพรุนที่ได้ในไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD และ XAS ที่แสดงเฟสไทเทเนียที่มีความเป็นอสัณฐานมากขึ้นเนื่องจากเกิด heterogeneous nucleation ทำให้ไทเทเนียเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปตามข้อสังเกตซึ่งก็คือซิลิกานั้นเองส่งผลให้ไทเทเนีย/ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น

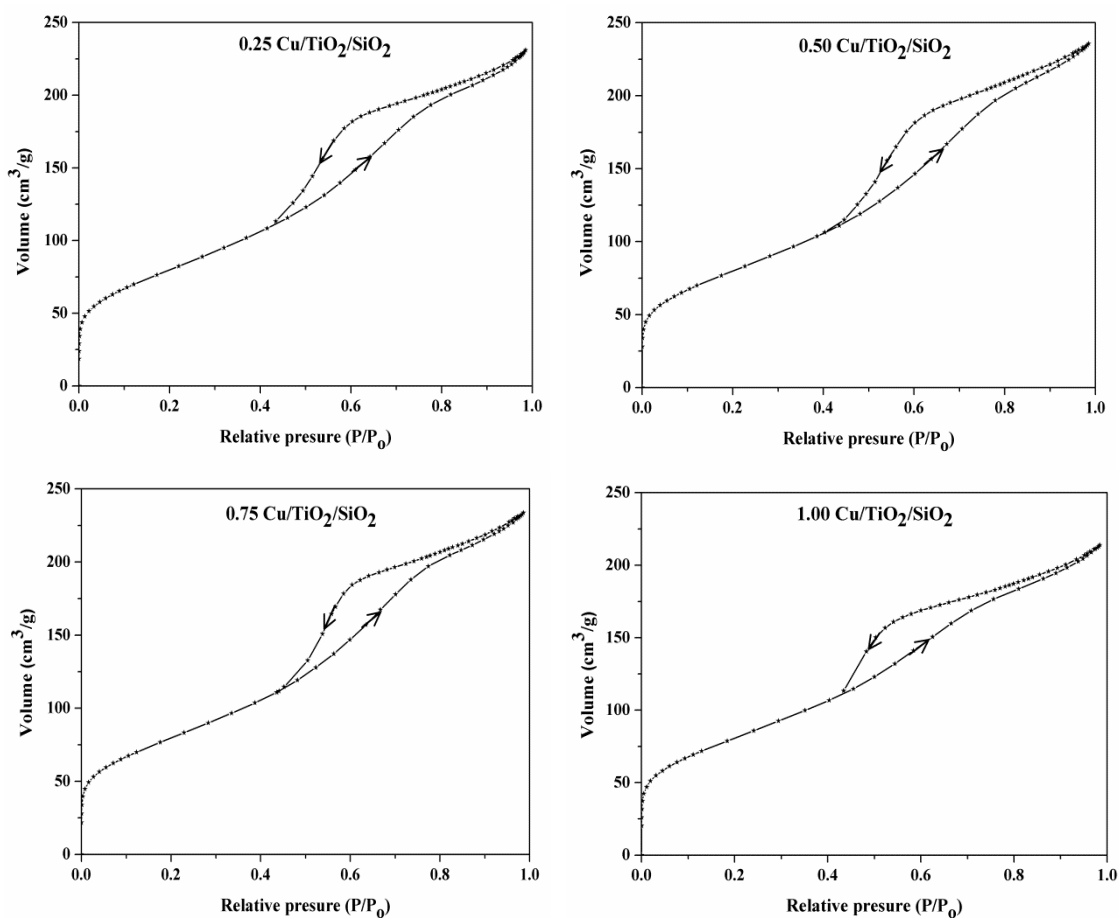
Nitrogen adsorption - desorption isotherm ของ ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} ที่ 0-1 mol% ถูกวัดโดยเทคนิค BJH ซึ่งแสดง hysteresis loop ของผงตัวอย่าง ดังภาพที่ 4.15 พบว่า ผงตัวอย่างทุกตัวที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะกราฟผสมซึ่งแสดงให้เห็นการมีอยู่ของรูพรุนทั้งขนาด mesopore และ micropore โดยลักษณะ isotherm ผสมระหว่าง Type I คือมีการดูดซับสูงที่ความดันต่ำซึ่งเกิดจากไนโตรเจนเข้าไปแทนที่ในรูพรุนขนาด micropore และ Type IV คือ มีไนโตรเจนเข้าไปแทนที่ในรูพรุนขนาด mesopore ที่ช่วงความดันสูง และเกิด hysteresis loop รูปร่างเป็นสามเหลี่ยมซึ่งเป็นลักษณะที่พบมากในพวกสารประกอบออกไซด์ของสารอนินทรีย์ ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนค่อนข้างสม่ำเสมอและมีการเชื่อมต่อกันของรูพรุนเกิดขึ้น^(11, 50-52) ในขณะที่ไทเทเนีย-P25 มีการดูดซับไม่สูงมากที่ช่วงความดันต่ำซึ่งสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ไม่สูงมากและมีรูพรุนขนาด mesopore ใหญ่กว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เนื่องมาจากการดูดซับสูงมากที่ช่วงความดันสูงทำให้ไนโตรเจนเข้าไปในรูพรุนได้อย่างรวดเร็วจากนั้นจะเกิดการกลั่นตัวเป็นหยดน้ำอยู่ในรูพรุน และระเหยออกมาได้อย่างรวดเร็วเช่นกันเนื่องจากมีรูพรุนขนาด mesopore ใหญ่และมีปริมาณน้อย

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา

Photocatalyst	BET surface area (m ² /g)	Mesopore		Micropore	
		Mean size (nm)	volume (cm ³ /g)	Mean size (nm)	volume (cm ³ /g)
TiO ₂ -P25	54.84±2.76	35.96±3.12	0.16±0.03	1.28±0.05	0.02±0.00
T400	179.00±6.53	6.36±0.27	0.29±0.02	1.22±0.05	0.05±0.01
SiO ₂	220.00±1.73	20.25±1.13	0.24±0.01	1.21±0.00	0.08±0.00
TS400	292.40±3.08	12.22±0.53	0.15±0.01	1.15±0.00	0.11±0.00
0.25Fe/TS400	278.83±1.68	12.68±1.08	0.19±0.04	1.14±0.01	0.10±0.00
0.50Fe/TS400	290.87±0.85	11.37±1.40	0.19±0.04	1.15±0.01	0.11±0.00
0.75Fe/TS400	287.77±0.40	13.76±1.45	0.13±0.03	1.16±0.02	0.11±0.00
1.00Fe/TS400	315.23±15.23	13.23±1.71	0.16±0.00	1.2±0.08	0.11±0.01
0.25Cu/TS400	274.27±14.02	13.27±2.17	0.17±0.06	1.14±0.02	0.10±0.01
0.50Cu/TS400	287.07±4.93	10.94±2.46	0.23±0.06	1.15±0.03	0.11±0.00
0.75Cu/TS400	287.97±4.94	9.50±1.00	0.27±0.06	1.18±0.03	0.11±0.00
1.00Cu/TS400	317.30±21.02	12.50±1.38	0.21±0.07	1.16±0.02	0.12±0.01





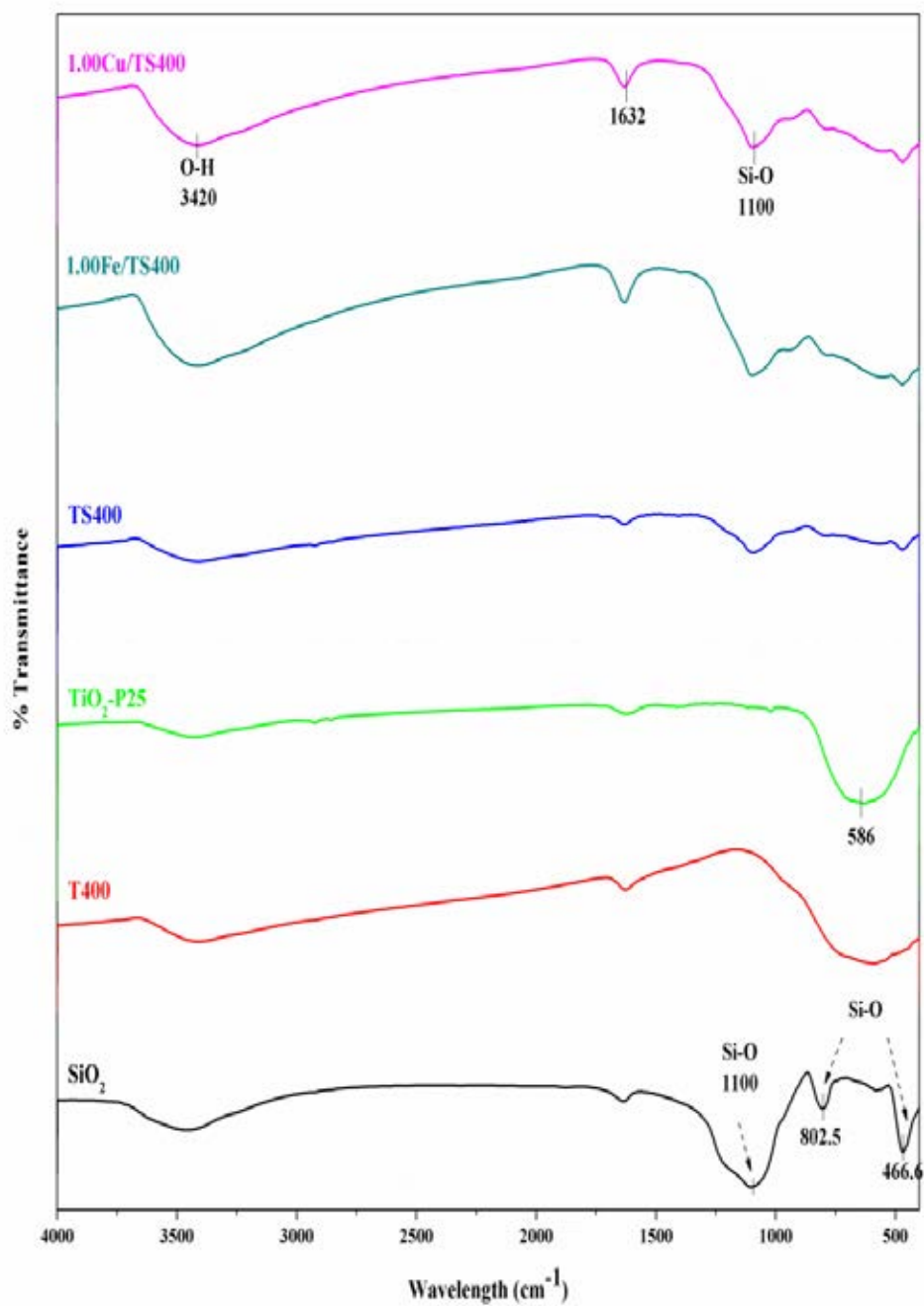


ภาพที่ 4.15 Nitrogen adsorption-desorption isotherms ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา

4.8 ผลการวิเคราะห์การเกิดพันธะทางเคมีและหมู่ฟังก์ชัน

จากงานวิจัย^(11, 20-21, 24, 53) หลายงานศึกษา FT-IR Spectra ของอนุภาคซิลิกาพบว่า พีคที่ 3450 cm^{-1} แสดงลักษณะเฉพาะของพันธะ O-H ของ Si-OH พีคที่ 1100 , 798 และ 460 cm^{-1} แสดงลักษณะเฉพาะของพันธะ Si-O ของ SiO_2 พีคที่ 1600 cm^{-1} แสดงถึงน้ำที่ถูกดูดซับในโมเลกุล เมื่อวิเคราะห์การเกิดพันธะทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้แสดงดังภาพที่ 4.16 พบว่า ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้เกิดพีคที่ 1100 , 802.5 , และ 466.6 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพันธะ Si-O ของ SiO_2 ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้และไทเทเนีย-P25 มีลักษณะกราฟที่คล้ายกันคือเกิดพีคที่ประมาณ 586 cm^{-1} ส่วนไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มีและไม่มีไคโชนั้นมีลักษณะกราฟที่ไม่แตกต่างกันมากนักคือมีลักษณะเป็นกราฟผสมระหว่างไทเทเนียกับซิลิกาโดยจะเห็นได้ว่ามีพีคที่ 1100 cm^{-1} เกิดขึ้นแสดงถึงการมีอยู่ของซิลิกาอย่างชัดเจนและพีคที่ประมาณ 586 cm^{-1} มีการ

เปลี่ยนแปลงเนื่องจากไทเทเนียมมีซิลิกาเป็นซับสเตรตเกิด Heterogeneous nucleation ทำให้อาจไปปิดบังพีกของเทเนีย



ภาพที่ 4.16 FT-IR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

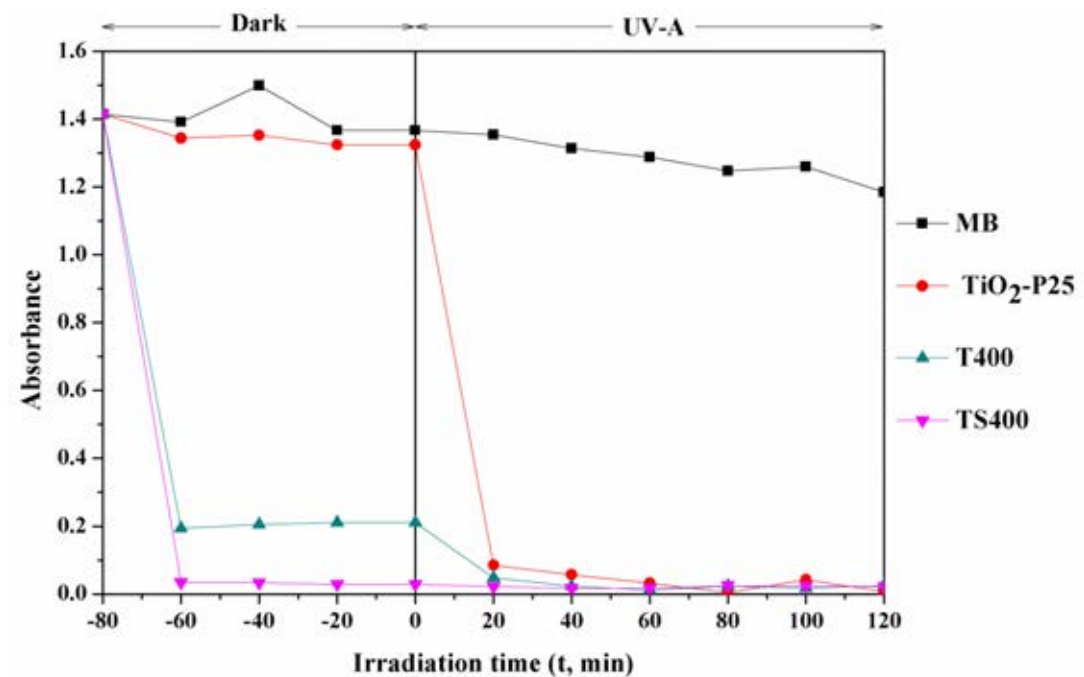
4.9 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

4.9.1 การหาภาวะที่เหมาะสม

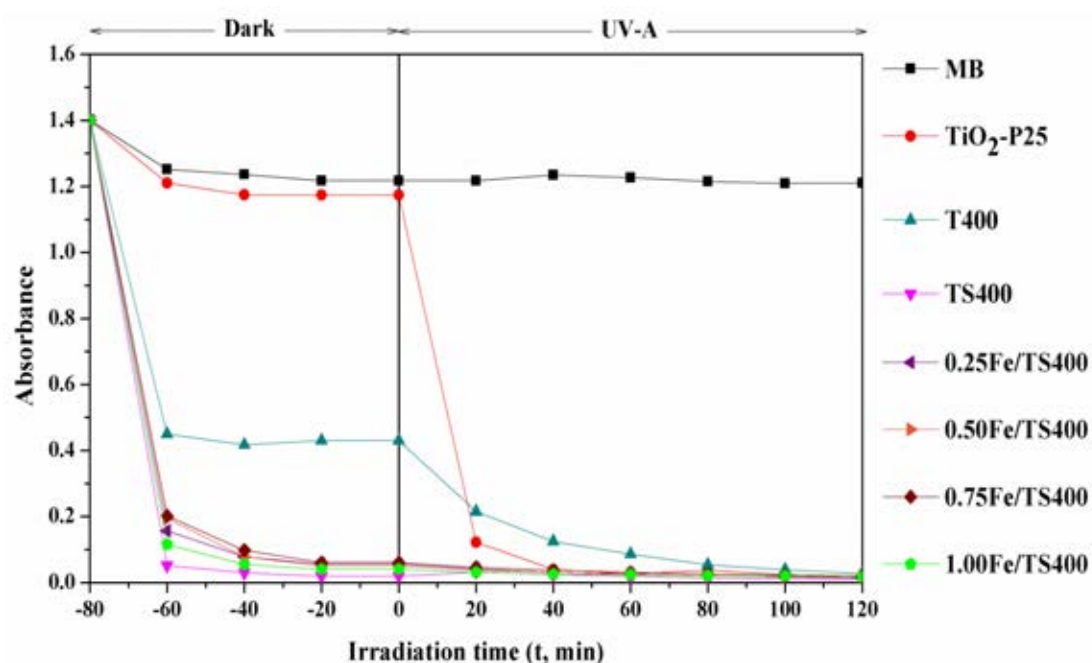
ภาวะที่ 1 : การหาปริมาณสารละลายและผงตัวอย่างที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยา เริ่มจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ อย่างละ 10 มิลลิกรัม ในสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาณ 20 มิลลิลิตร พบว่า ไทเทเนีย/ซีลีกา มีค่าการดูดกลืนแสงลดลงอย่างรวดเร็วเกือบเป็น 0 เมื่อกวนในความมืดเป็นเวลา 10 นาที อาจเนื่องมาจากการมีอยู่ของซีลีกาทำให้ความเข้มข้นของ MB ลดลงอย่างรวดเร็ว จึงไม่สามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของปฏิกิริยาเชิงแสงที่ภาวะนี้ได้ดังภาพที่ 4.17

ภาวะที่ 2 : ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ อย่างละ 10 มิลลิกรัม ในสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 50 มิลลิลิตร พบว่า ไทเทเนีย/ซีลีกาและ ไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มี Fe^{3+} มีค่าการดูดกลืนแสงลดลงอย่างรวดเร็วเกือบเป็น 0 เมื่อกวนในความมืดเป็นเวลา 10 นาที จึงไม่สามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของปฏิกิริยาเชิงแสงที่ภาวะนี้ได้เช่นเดียวกับภาวะที่ 1 ดังภาพที่ 4.18

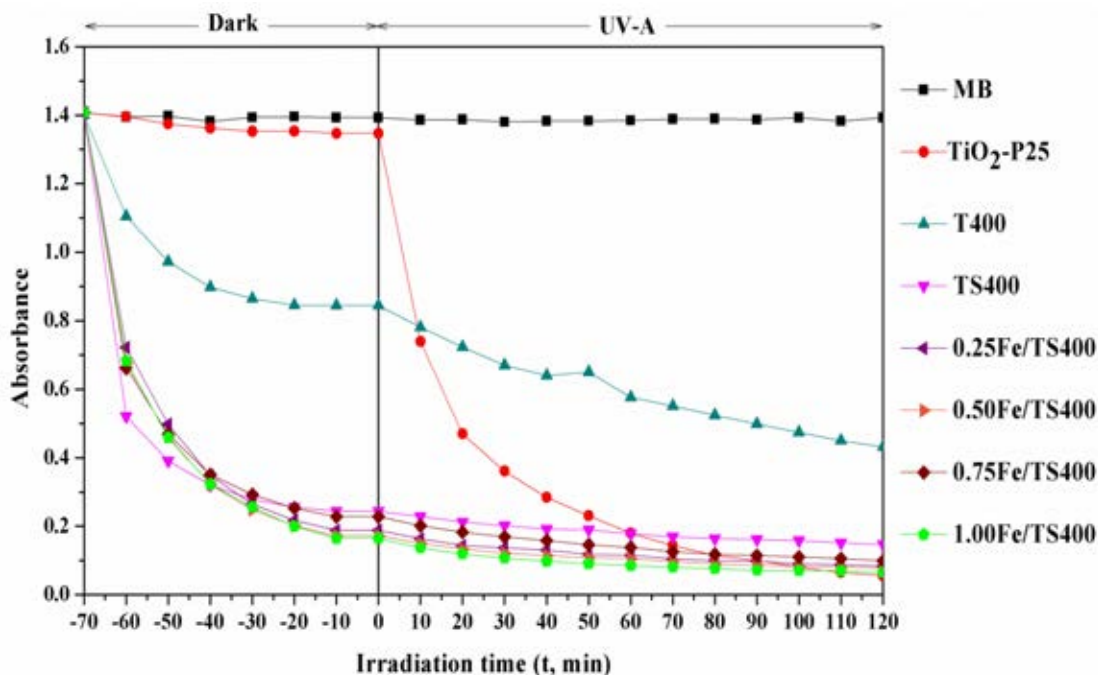
ภาวะที่ 3 : ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ลดลงเป็น อย่างละ 5 มิลลิกรัม ในสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาณ 50 มิลลิลิตร พบว่า ไทเทเนีย/ซีลีกาและ ไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มี Fe^{3+} มีค่าการดูดกลืนแสงลดลงน้อยกว่าการทดลองในภาวะที่ 1 และ 2 เมื่อกวนในความมืดเป็นเวลา 10 นาที ดังภาพที่ 4.19 และเห็นการเปลี่ยนแปลงของค่าการดูดกลืนแสงเมื่อทำการฉายรังสียูวี จึงสามารถใช้ภาวะนี้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของปฏิกิริยาเชิงแสงได้



ภาพที่ 4.17 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 10 mg ในสารละลาย MB 20 ml ทุก 20 นาที



ภาพที่ 4.18 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 10 mg ในสารละลาย MB 50 ml ทุก 20 นาที



ภาพที่ 4.19 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 5 mg ในสารละลาย MB 50 ml ทุก 10 นาที

4.9.2 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.02 mM

4.9.2.1 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงในภาวะที่มีการฉายแสงยูวีเอ (UV-A)

ในการทดลองนี้จะทำการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเติม SiO_2 ในปริมาณครึ่งหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม SiO_2 เป็นขั้นสเตรตเพื่อทดสอบการย่อยสลายสารละลาย MB (0.02 mM) ปริมาณ 50 ml โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ TiO_2 ที่เทียบเท่ากัน (เนื่องจากอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$ ที่ได้จากการคำนวณในการสังเคราะห์เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากภาพที่ 4.20 พบว่า การดูดซับ MB ในที่มีดโดย TiO_2 -P25, T400 และ SiO_2 เข้าสู่ equilibrium ในเวลา 10 นาทีแรกและคงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และจะเห็นได้ว่า T400 และ SiO_2 มีค่าการดูดกลืนแสงต่ำกว่า TiO_2 -P25 เนื่องจาก T400 และ SiO_2 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า TiO_2 -P25 ประมาณ 3 และ 5 เท่าตามลำดับ แต่ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสงยูวีเอของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้ ต่ำกว่าการใช้ TiO_2 -P25 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการใช้ SiO_2 เพียงอย่างเดียวไม่มีผลต่อการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ ภาพที่ 4.20 เมื่อใช้

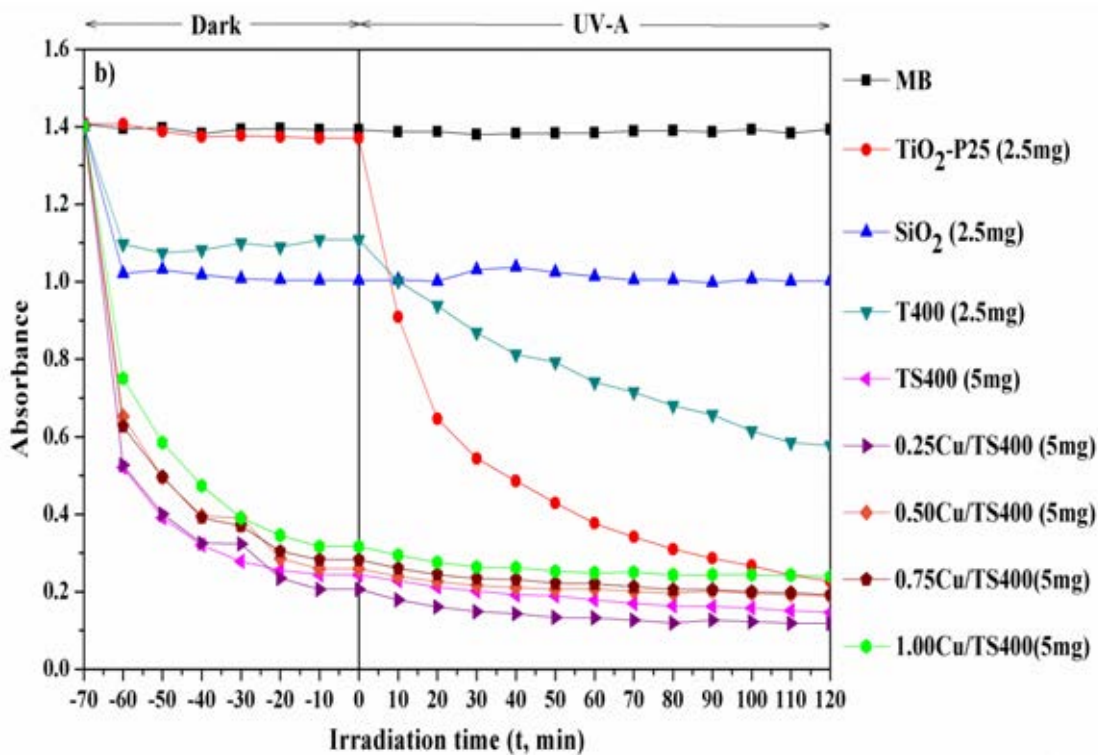
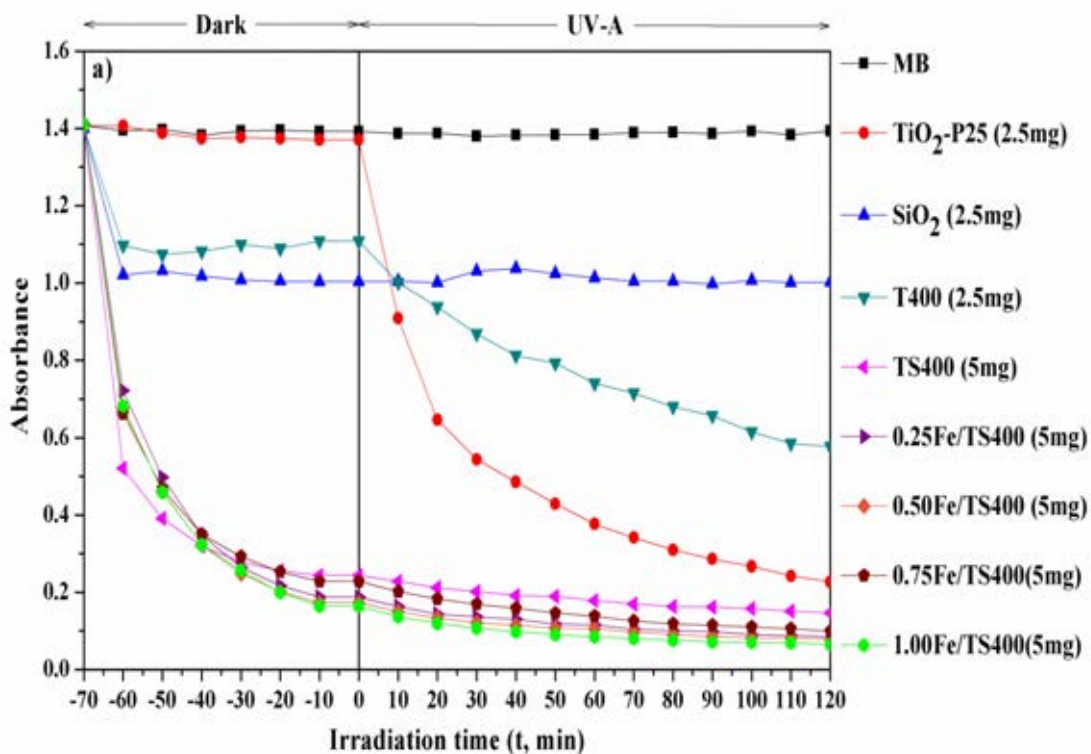
ไทเทเนีย/ซิลิกาและไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} (ภาพที่ 4.20a) และ Cu^{2+} (ภาพที่ 4.20b) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าสารละลาย MB ถูกดูดซับในที่มีดอย่างรวดเร็วภายใน 10 นาทีแรก และสารละลายมีความเข้มข้นลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึง 1 ชั่วโมง โดยสามารถดูดซับสารละลาย MB ได้ถึง 85 เปอร์เซ็นต์ดังภาพที่ 4.21 เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าไทเทเนีย-P25 ประมาณ 5-6 เท่า หลังจากนั้นค่าการดูดกลืนแสงภายใต้การฉายแสงยูวีเอค่อยๆ ลดลงอย่างต่อเนื่อง จากผลการทดลองนี้อาจกล่าวได้ว่า เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนตัวสูงของซิลิกาทำให้ช่วยในการดูดซับสารละลาย MB อย่างรวดเร็ว แล้วต่อมาไทเทเนียขนาดนาโนเมตรที่เคลือบติดบนซิลิกาก็ทำปฏิกิริยากับแสงยูวีเอต่อเพื่อย่อยสลาย MB ในภาวะที่มีการโดปโลหะไอออนจะเห็นได้ว่า ค่าการดูดกลืนแสงต่ำกว่าตัวไทเทเนีย/ซิลิกาที่ไม่ได้โดป โดยในภาวะที่มีการโดปด้วย Fe^{3+} จะเห็นได้ว่า $1.00Fe/TS400$ ให้ค่าการดูดกลืนแสงต่ำสุด ส่วนในภาวะที่มีการโดป Cu^{2+} จะเห็นได้ว่ามีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่าการโดปด้วย Fe^{3+} เล็กน้อย ตัวที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงต่ำสุดเมื่อโดปด้วย Cu^{2+} คือ $0.25Cu/TS400$

อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ซึ่งคำนวณภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 50 นาที แสดงดังภาพที่ 4.22 พบว่าอัตราเร็วในการย่อยสลายโดย ไทเทเนีย-P25 มีค่าสูงที่สุดคือ $22.62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ตามตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่ามันมีประสิทธิภาพดีที่สุดตามมาด้วยไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ ในทางตรงกันข้าม ซิลิกาซบสเตอร์ที่มีความพรุนตัวสูงทำให้ดูดซับสารละลาย MB ได้มาก ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกาซบสเตอร์ จึงเหลือความเข้มข้น MB น้อย ทำให้มีอัตราเร็วในการย่อยสลายต่ำและไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อฉายแสงยูวีเอ

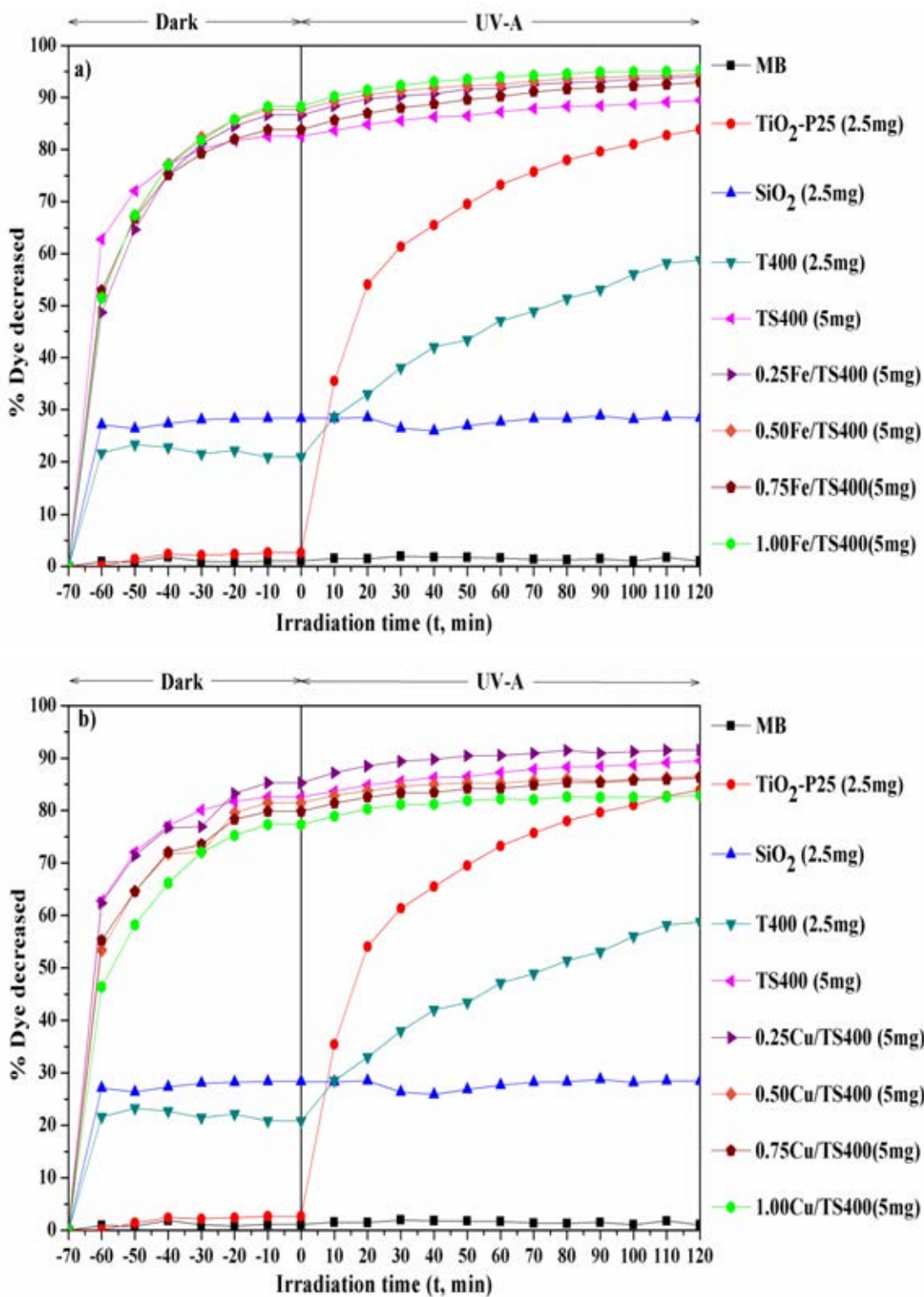
การเปลี่ยนสีของสารละลาย MB แสดงดังภาพที่ 4.23 พบว่าเมื่อทำการฉายแสงยูวี สารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำเงินไปเป็นน้ำเงินอ่อน สีขาวและใสมากขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่กันปิกเกอร์จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินและเข้มมากขึ้นตามเวลาในการฉายแสงและอัตราเร็วในการย่อยสลายของสารแต่ละตัว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกาเป็นซบสเตอร์ช่วยดูดซับแล้วย่อยสลายสารละลาย MB ให้ใสได้ดีกว่าการใช้ ไทเทเนีย-P25 ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ และซิลิกา เพียงอย่างเดียว

เนื่องจากผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียและไทเทเนีย/ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสยังไม่ชัดเจนนักจึงได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นการเปรียบเทียบ เพื่อที่จะดูว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นและการมีความเป็นผลึกสูงขึ้นมีผลอย่างไรต่อปฏิกิริยาเชิงแสง ผลการทดลองที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.24 พบว่า อุณหภูมิในการสังเคราะห์สารมีผลต่อความเป็นผลึก ความสามารถในการดูดซับ และการทำปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการใช้ T700

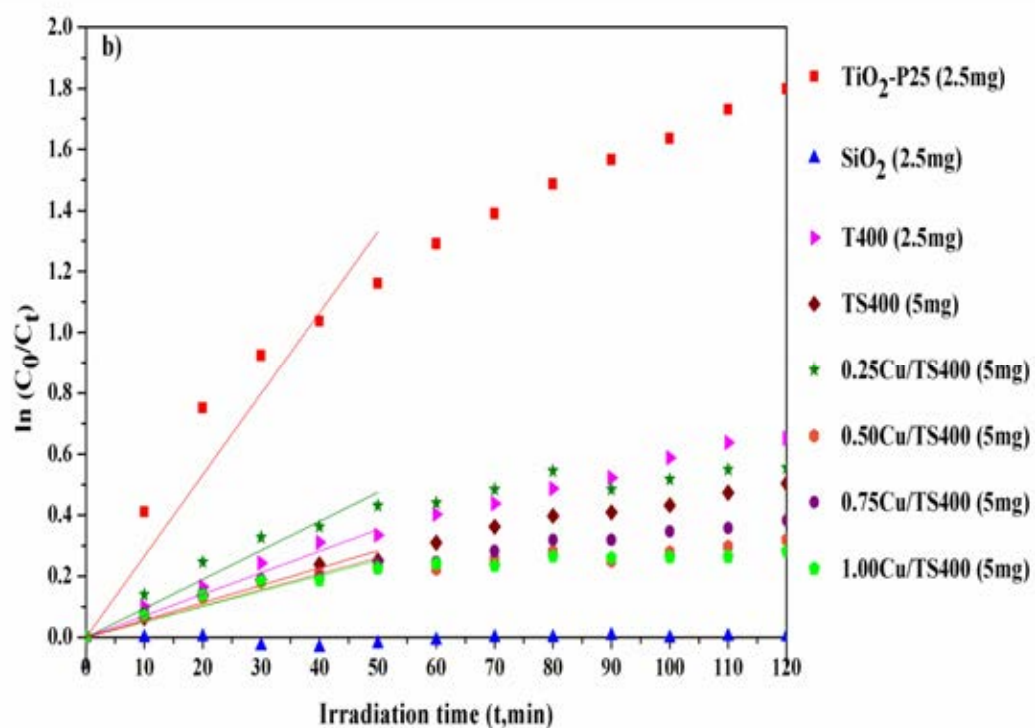
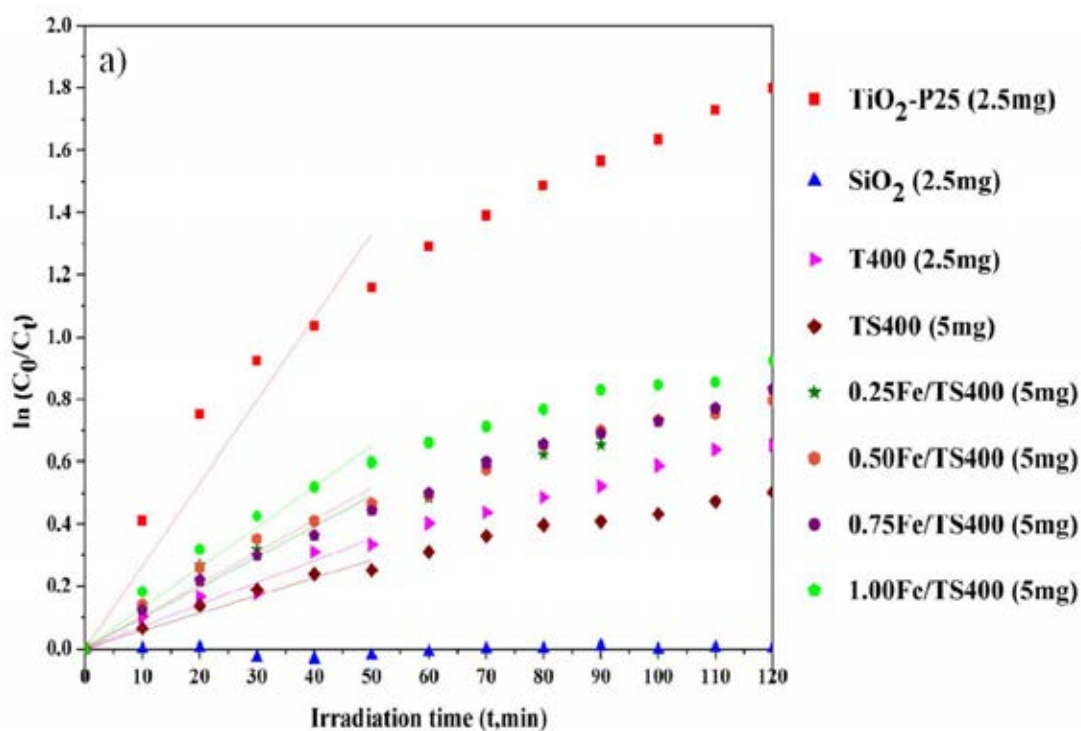
และ TS700 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับสารละลาย MB ในช่วง 10 นาทีแรกในที่มีดและคิงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้น้อยกว่า T400 และ TS400 เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้สารมีความเป็นผลึกสูงขึ้นซึ่งดูได้จากผลการวิเคราะห์ XRD นอกจากนี้ TS400 และ TS700 ยังสามารถดูดซับ MB ในที่มีดได้มากกว่าการใช้ T400 และ T700 จากนั้นเมื่อทำการฉายแสงยูวีเอจะเห็นได้ว่า T400 มีอัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ที่เร็วกว่า T700 แต่อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของ TS700 สูงกว่าการใช้ TS400 ในขณะที่การโคปที่ภาวะต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.25 พบว่าการโคปในภาวะที่ไม่มีซิลิกาเป็นชั้นสเตรต คือ 1FeT400 และ 1CuT400 ไม่ได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB เมื่อเทียบกับ T400 เนื่องจากการโคปทำให้อัตราเร็วในการย่อยสลายลดลงส่วนการโคปใน TS700 พบว่า 1FeTS700 สามารถดูดซับ MB ได้มากกว่า TS700 ในที่มีดและยังคงสามารถทำปฏิกิริยาเชิงแสงได้ ส่วน 1FeTS700 สามารถดูดซับ MB ได้น้อยลงแต่ความสามารถในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงก็ลดลงด้วย



ภาพที่ 4.20 ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO₂/SiO₂ และ b) Cu/TiO₂/SiO₂ เทียบกับ TiO₂-P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ



ภาพที่ 4.21 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO₂/SiO₂ และ b) Cu/TiO₂/SiO₂ เทียบกับ TiO₂-P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ



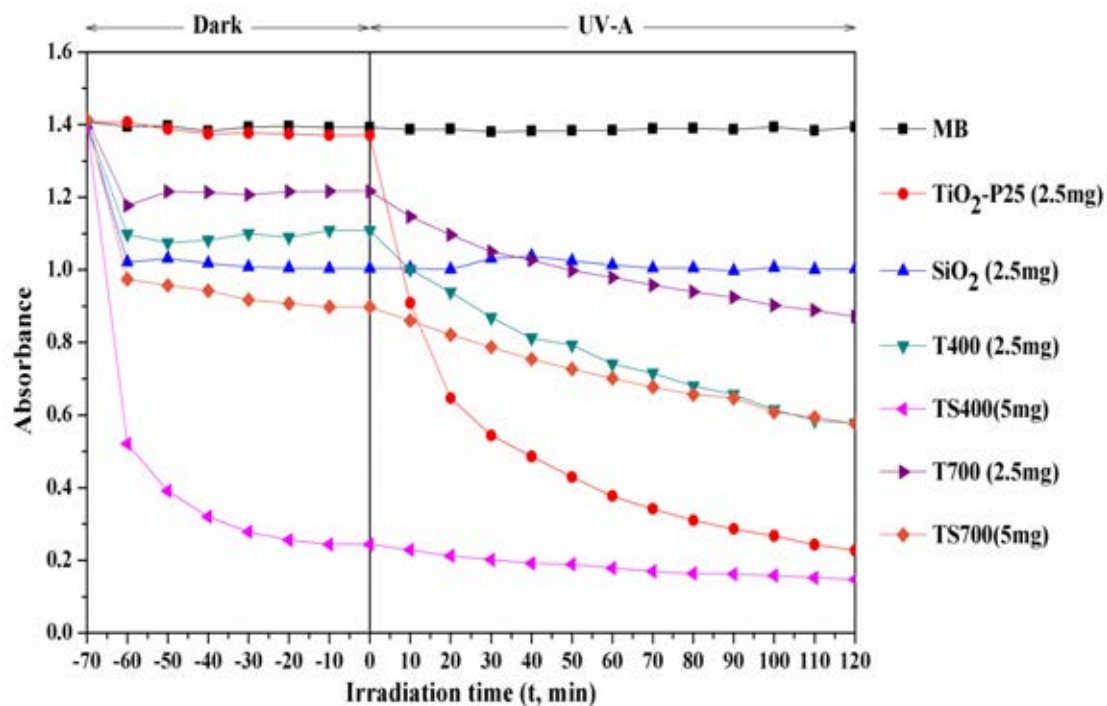
ภาพที่ 4.22 อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/ TiO_2 / SiO_2

และ b) Cu/ TiO_2 / SiO_2 เทียบกับ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, T400 และ TS400

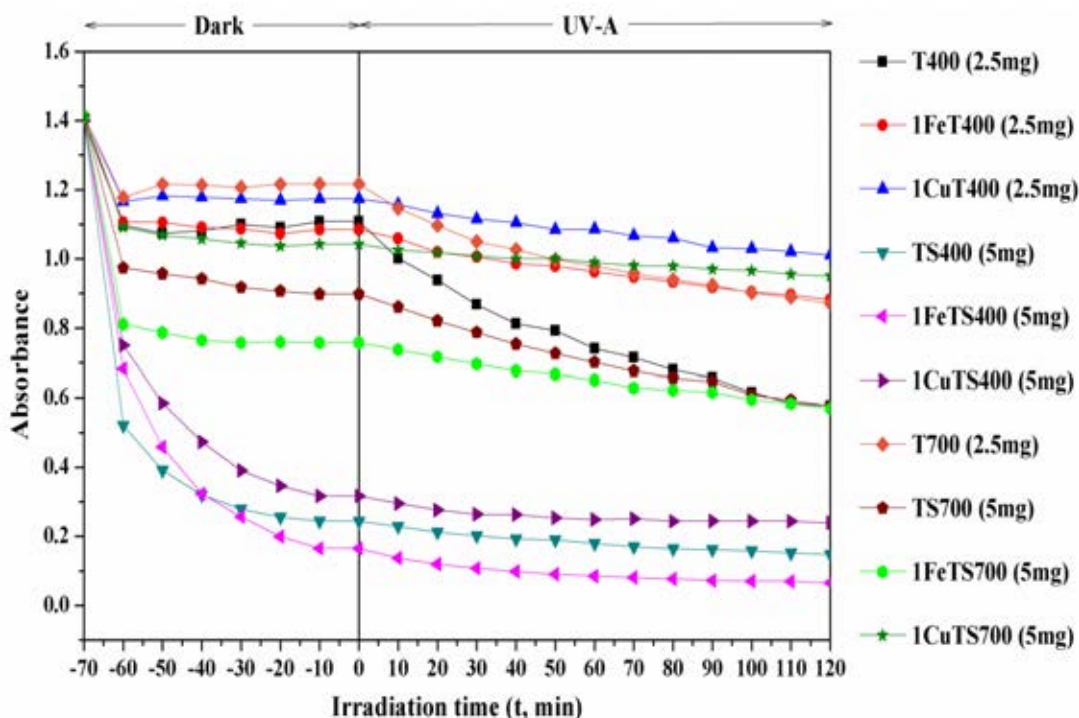
ภายใต้การฉายแสงยูวีเอเป็นเวลา 50 นาที



ภาพที่ 4.23 การเปลี่ยนสีของสารละลาย MB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ



ภาพที่ 4.24 ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของ ไทเทเนียมและไทเทเนียม/ซิลิกา ที่ 400 และ 700 °C เทียบกับ TiO₂-P25, ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ



ภาพที่ 4.25 ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของ ไทเทเนียมและไทเทเนียม/ซีลีกาในภาวะที่ โดปและไม่โดปที่ 400 และ 700 °C ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ

4.9.2.2 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงในภาวะที่มีการฉายแสงวิสิเบิล (Visible light)

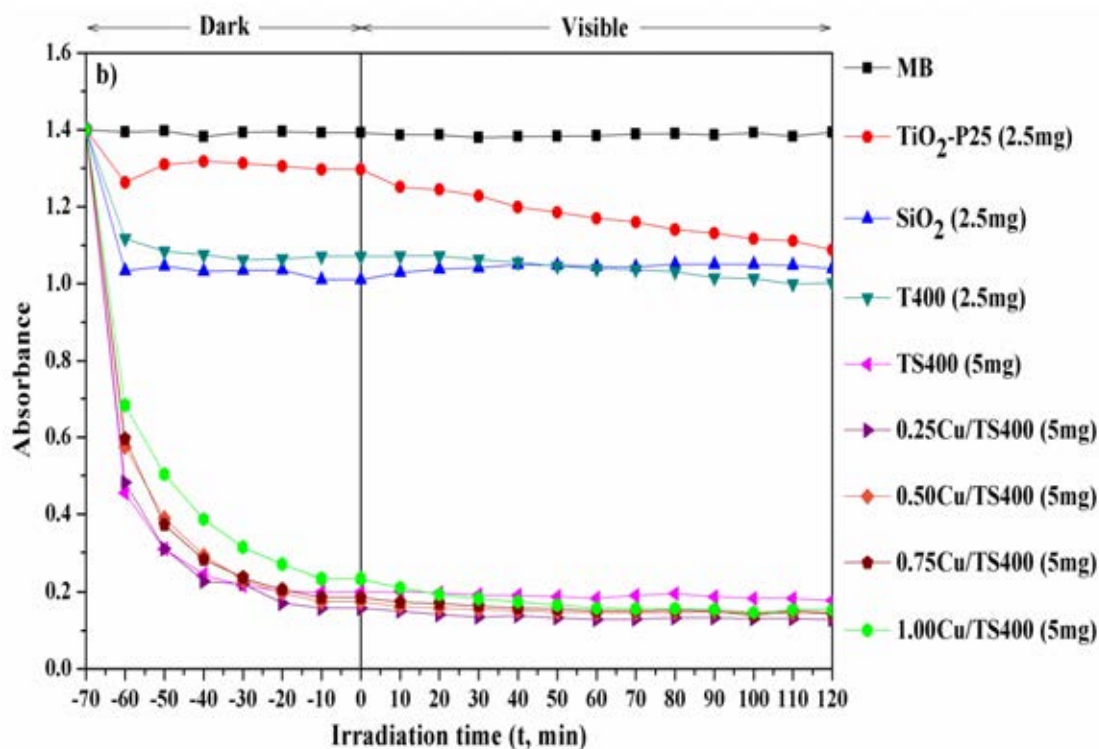
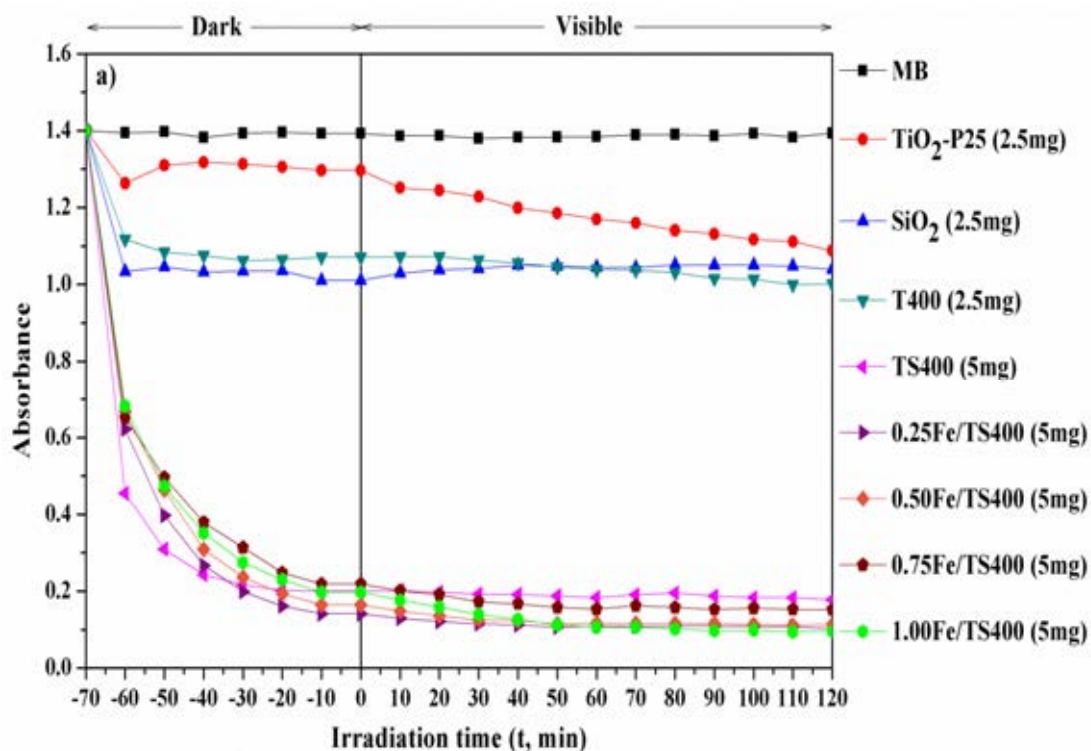
การใช้ไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้ และ ไทเทเนียม-P25เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสง วิสิเบิลยังคงสามารถย่อยสลาย MB ได้เล็กน้อยด้วยอัตราเร็วในการย่อยสลายต่ำกว่ามากเมื่อ เทียบกับภายใต้การฉายแสงยูวีเอเนื่องจากในแสงอาทิตย์มียูวีเออยู่ประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ส่วน การใช้ซีลีกาเพียงอย่างเดียวไม่มีผลต่อการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเช่นเดียวกับการ ฉายแสงยูวีเอดังภาพที่ 4.26-ภาพที่ 4.28

เมื่อใช้ไทเทเนียม/ซีลีกาและ ไทเทเนียม/ซีลีกาในภาวะที่มี Fe^{3+} (ภาพ a) และ Cu^{2+} (ภาพ b) ในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลค่าการดูดกลืนแสงค่อยๆ ลดลงอย่างต่อเนื่อง เช่นเดียวกับการฉายแสงยูวีเอ แต่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่าเล็กน้อย ในภาวะที่มีการโดป Fe^{3+} และ Cu^{2+} ที่ปริมาณต่างๆ ค่าการดูดกลืนแสงใกล้เคียงกันและต่ำกว่าการใช้ไทเทเนียม/ซีลีกาที่ไม่ได้ โดป

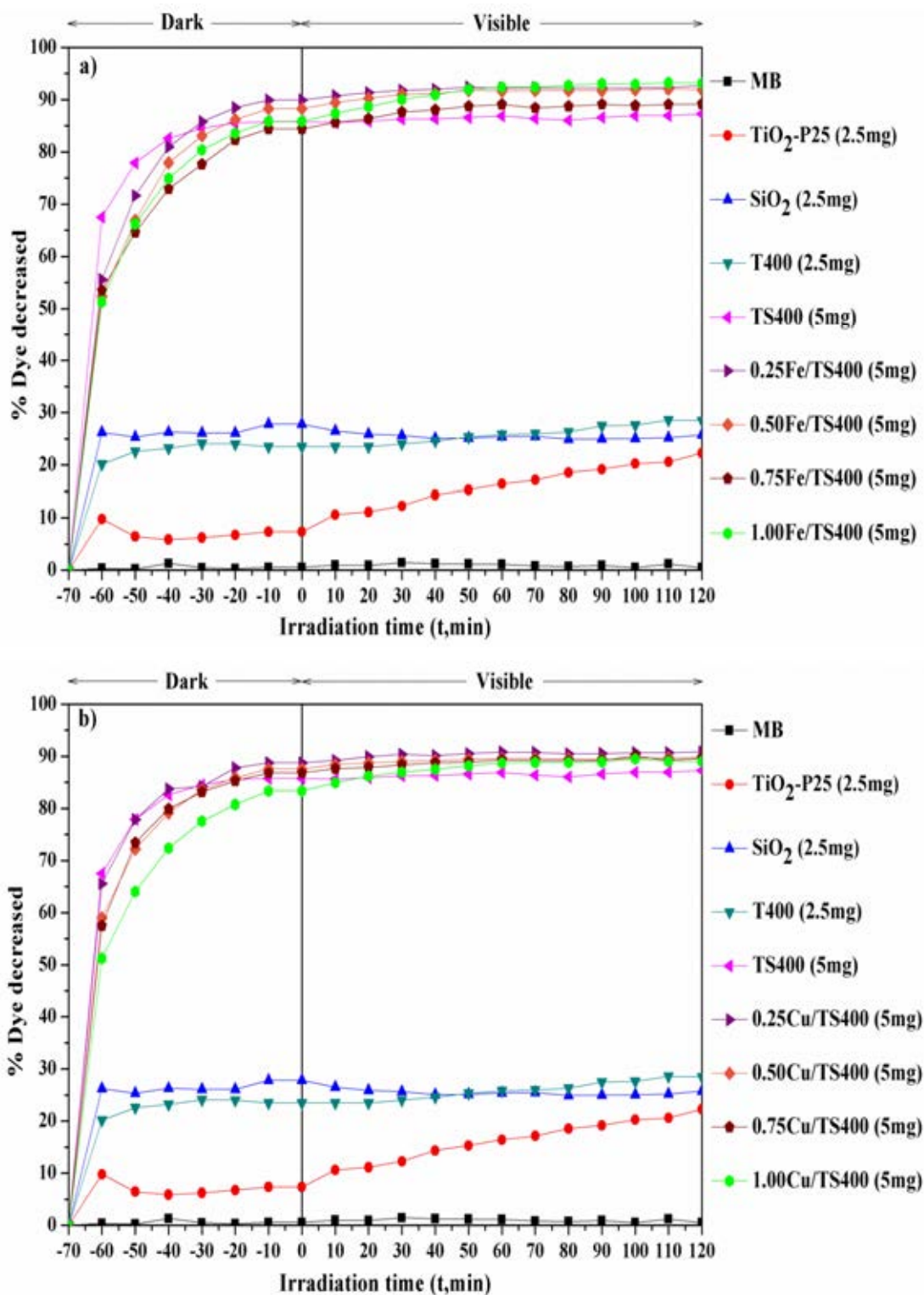
อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ซึ่งคำนวณภายใต้การฉาย แสงวิสิเบิลเป็นเวลา 50 นาที แสดงดังภาพที่ 4.28 และตารางที่ 4.2 พบว่าอัตราเร็วในการย่อย

สลายโดยไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มี Fe^{3+} 1 mol% มีค่าสูงที่สุด แสดงให้เห็นว่าในภาวะที่มีการโดปโลหะไอออนและใช้ซีลีกาเป็นซับสเตรตสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ได้ทั้งภายใต้การฉายแสงยูวีและวิสิเบิล

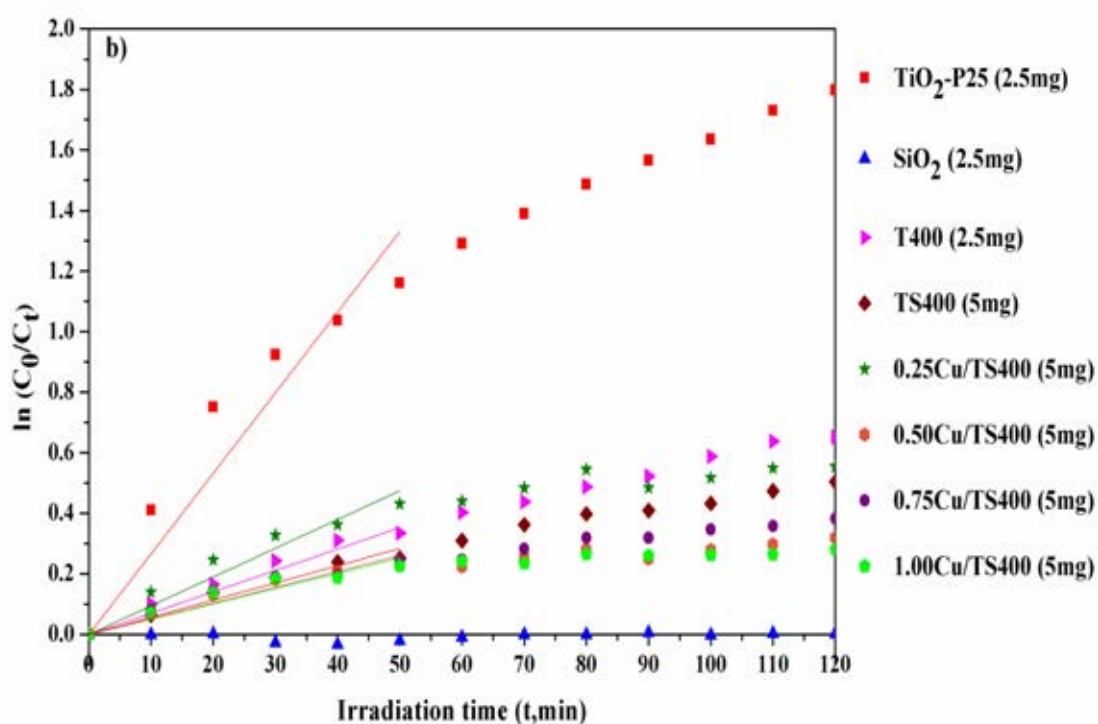
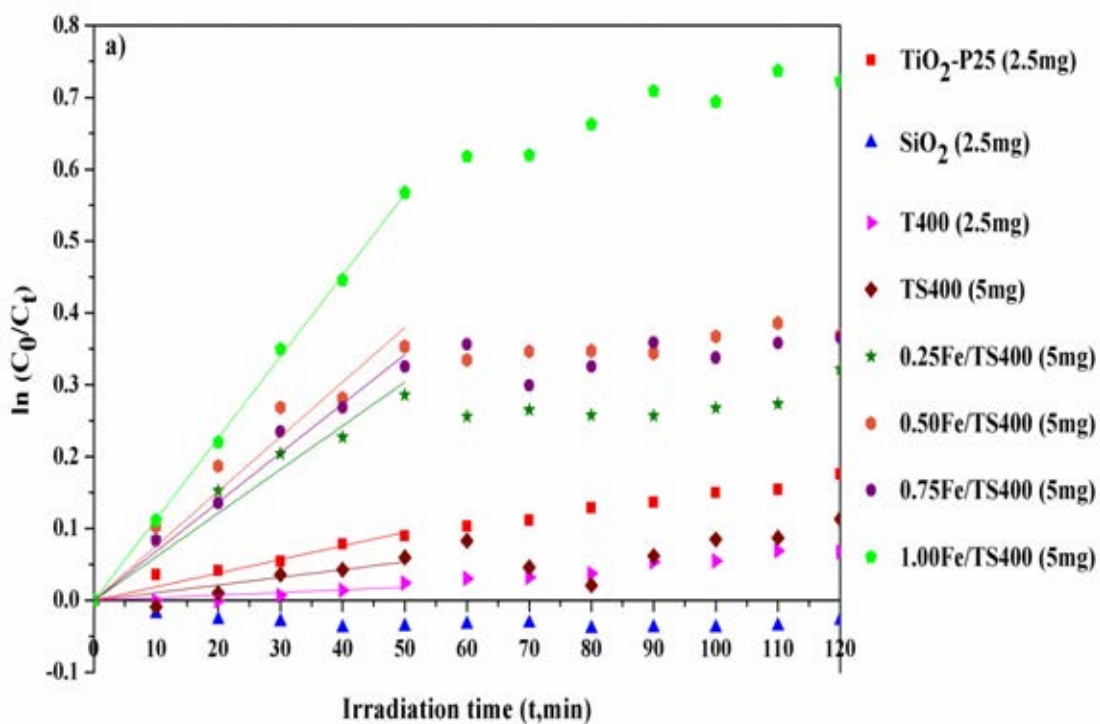
การเปลี่ยนสีของสารละลาย MB แสดงดังภาพที่ 4.29 พบว่าเมื่อทำการฉายแสงวิสิเบิล สารละลาย MB ที่ใช้ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ ไทเทเนีย-P25 และ ซีลีกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทบไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อใช้ไทเทเนีย/ซีลีกาและไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มีโลหะไอออน สารละลายที่ได้จะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินไปเป็นสีน้ำเงินอ่อน สีขาวและใสมากขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่กัมบีกเกอร์จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินและเข้มมากขึ้นตามเวลาในการฉายแสงและอัตราเร็วในการย่อยสลายของสารแต่ละตัว



ภาพที่ 4.26 ค่าการดูดกลืนแสงในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO₂/SiO₂ และ b) Cu/TiO₂/SiO₂ เทียบกับ TiO₂-P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล



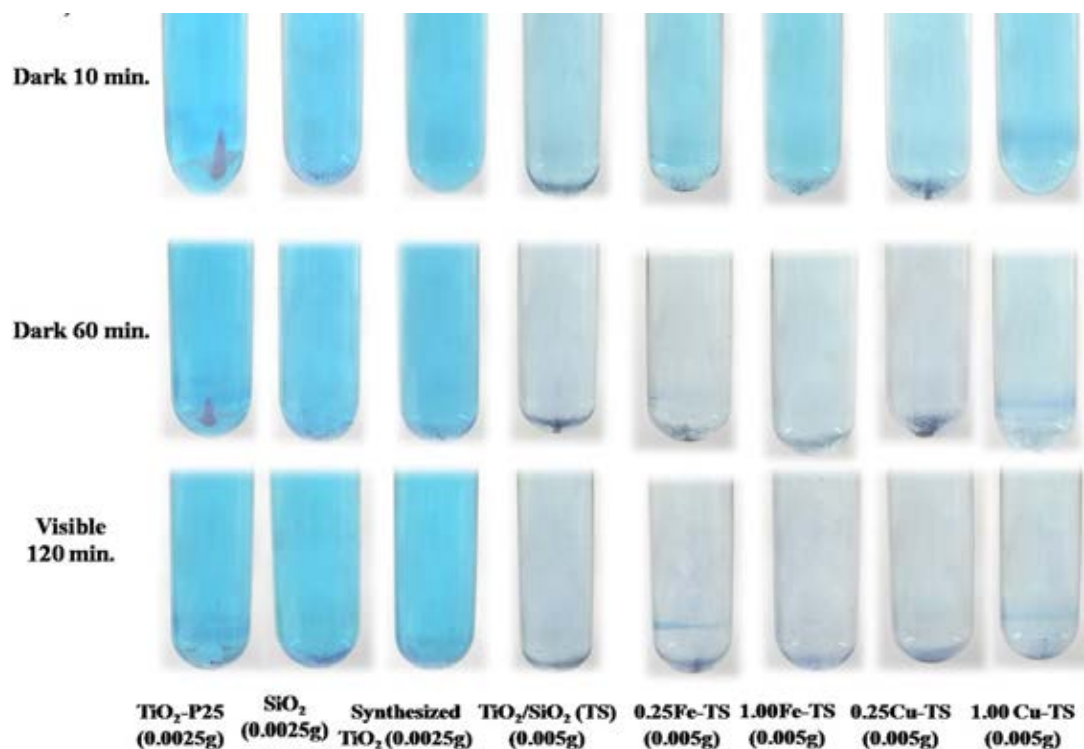
ภาพที่ 4.27 เปรียบเทียบในการย่อยสลายสารละลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) Fe/TiO₂/SiO₂ และ b) Cu/TiO₂/SiO₂ เทียบกับ TiO₂-P25, T400 และ TS400 ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล



ภาพที่ 4.28 อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยา a) $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$

และ b) $\text{Cu/TiO}_2/\text{SiO}_2$ เทียบกับ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, T400 และ TS400

ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 50 นาที



ภาพที่ 4.29 การเปลี่ยนสีของสารละลาย MB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล

ตารางที่ 4.2 อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้การฉายแสงยูวีเอและวิสิเบิล

Photocatalyst	Under UV-A		Under visible	
	$k (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2
TiO ₂ -P25(2.5mg)	26.62	0.966	1.90	0.980
T400 (2.5mg)	7.06	0.983	0.30	0.817
TS400 (5mg)	5.68	0.986	1.08	0.904
0.25Fe/TS400 (5mg)	9.83	0.980	6.08	0.984
0.5Fe/TS400 (5mg)	10.35	0.983	7.6	0.982
0.75Fe/TS400 (5mg)	9.33	0.993	6.84	0.993
1.00Fe/TS400 (5mg)	13.03	0.987	11.31	0.999

0.25Cu/TS400 (5mg)	9.50	0.978	8.30	0.947
0.5Cu/TS400 (5mg)	5.22	0.974	3.64	0.963
0.75Cu/TS400 (5mg)	5.36	0.972	3.83	0.981
1.00Cu/TS400 (5mg)	5.06	0.967	7.39	0.986

4.9.3 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM

เนื่องจากการใช้ไทเทเนีย/ซิลิกาและไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มีไฮดรอกซิลเป็นตัวยเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบการย่อยสลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 0.02 mM พบว่าความเข้มข้นของสารละลาย MB ถูกดูดซับโดยตัวเร่งปฏิกิริยาและลดลงอย่างรวดเร็ว อีกทั้งยังมีค่าการดูดกลืนแสงที่ใกล้เคียงกันมากทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ผลการทดลองได้ชัดเจนนัก จึงได้ทำการทดลองเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย MB เป็น 0.04 mM ได้ดังนี้

4.9.3.1 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงในภาวะที่มีการฉายแสงยูวีเอ (UV-A)

จากผลการทดลองภายใต้การฉายแสงยูวีเอดังภาพที่ 4.30a พบว่า การดูดซับ MB ในที่มีดโดยไทเทเนีย-P25 เข้าสู่ equilibrium ในเวลา 10 นาทีแรกและคงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และมีค่าการดูดกลืนแสงลดลงอย่างรวดเร็วประมาณ 50% ภายใต้การฉายแสงยูวีเอเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งลดลงในปริมาณที่ใกล้เคียงกับการทดลองกับสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 0.02 mM

ค่าการดูดกลืนแสงในที่มีดเมื่อใช้ไทเทเนีย/ซิลิกาและ ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} และ Cu^{2+} ลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 10 นาที สามารถย่อยสลาย MB ได้ 60-80 เปอร์เซ็นต์ดังภาพที่ 4.30a เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าไทเทเนีย-P25 ประมาณ 5-6 เท่า หลังจากนั้นค่าการดูดกลืนแสงในที่มีดและภายใต้การฉายแสงยูวีเอค่อยๆลดลงอย่างต่อเนื่อง จะเห็นได้ว่าในภาวะที่มีการโดปด้วย Fe^{3+} ($1Fe/TS$) ให้ค่าการดูดกลืนแสงต่ำที่สุด รองลงมา 0.25Cu/TS, 1Cu/TS และ TS ตามลำดับ

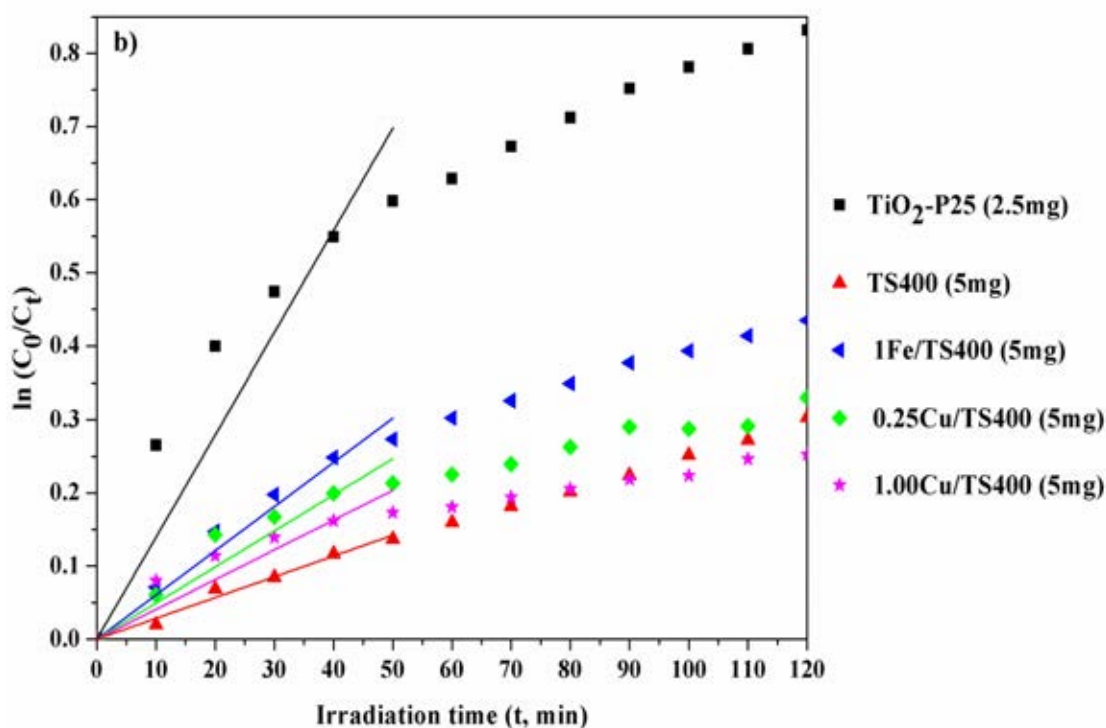
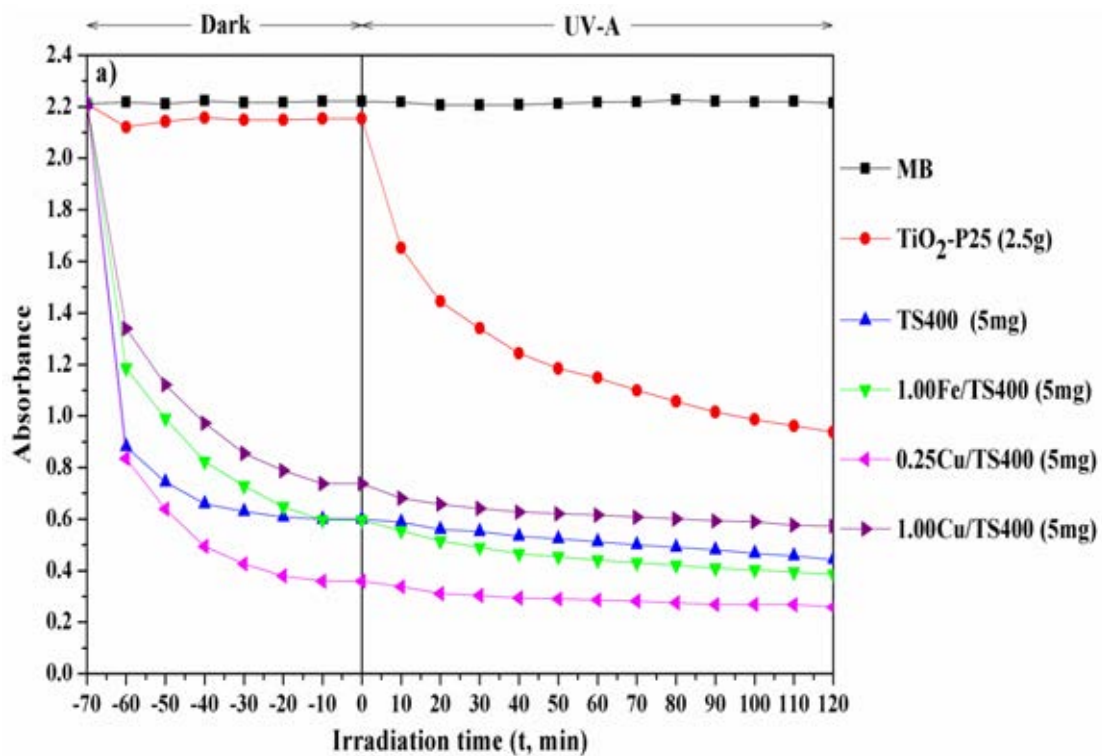
อัตราเร็วในการย่อยสลาย MB ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ซึ่งคำนวณภายใต้การฉายแสงยูวีเอเป็นเวลา 50 นาที แสดงดังภาพที่ 4.30b พบว่าอัตราเร็วในการย่อยสลาย โดย ไทเทเนีย-P25 มีค่าสูงที่สุดตามตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าไม่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในค่า k =

$13.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ซึ่งมีค่าเป็นครึ่งหนึ่งของอัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.02 mM โดยไทเทเนีย-P25 ซึ่งมีค่า $k = 22.62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายมีผลต่ออัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB รองลงมาคือ 1.00FeTS400 , 0.25Cu/TS400 , 1.00CuTS400 และ TS400 ตามลำดับโดยมีอัตราเร็วในการย่อยสลายไม่แตกต่างกันมากนักอยู่ในช่วง $2.84 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

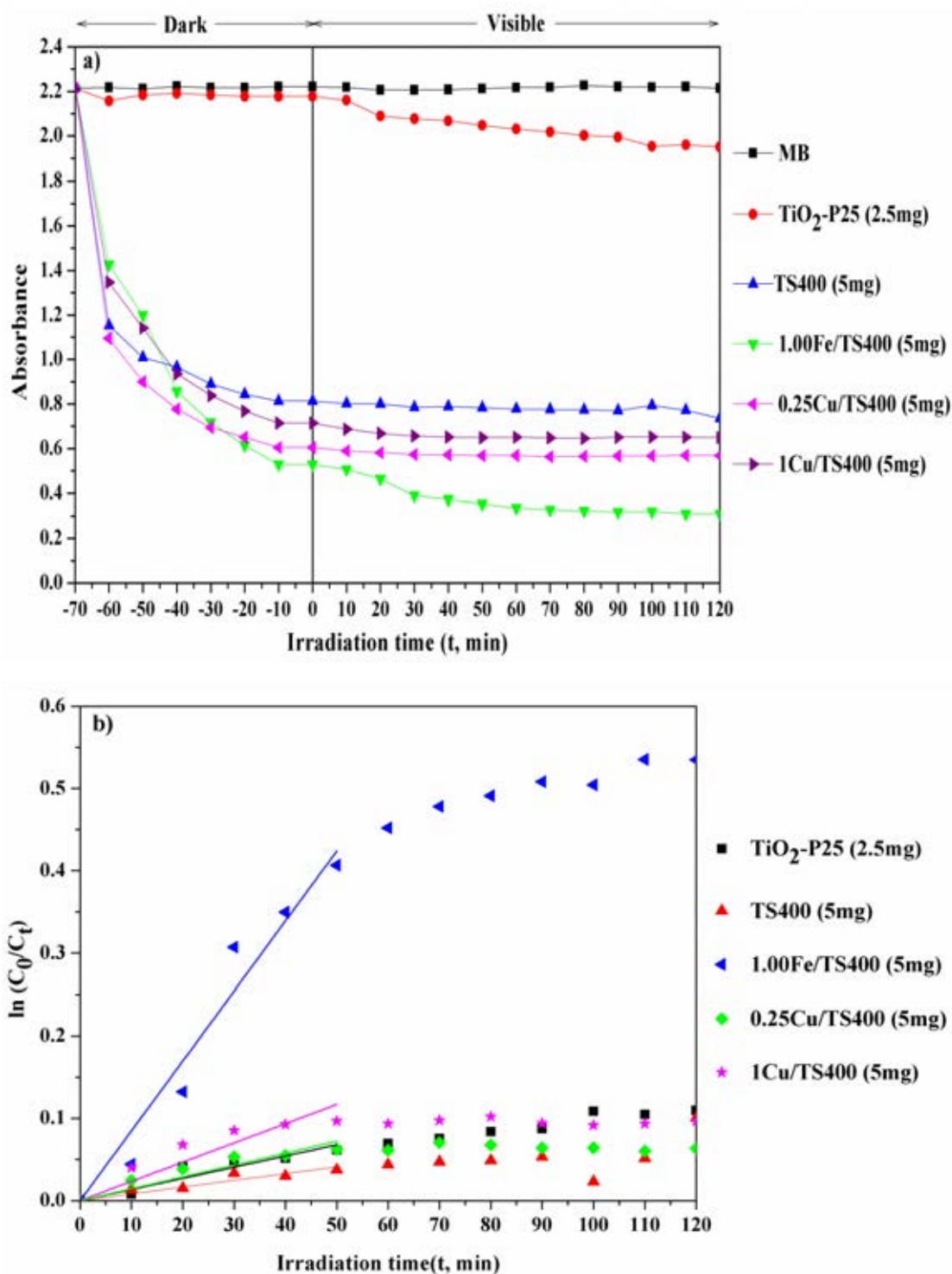
4.9.3.2 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงในภาวะที่มีการฉายแสงวิสิเบิล (Visible)

จากผลการทดลองภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลดังภาพที่ 4.31a พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย MB โดยไทเทเนีย-P25 มีค่าลดลงในอัตราเร็วที่ใกล้เคียงกับการทดลองกับสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 0.02 mM ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล

ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย MB เมื่อใช้ไทเทเนีย/ซิลิกาและ ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} และ Cu^{2+} ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลค่อยๆลดลงอย่างต่อเนื่องและจะเห็นได้ว่าในภาวะที่มีการโดปด้วย Fe^{3+} (1Fe/TS) ให้ค่าการดูดกลืนแสงต่ำที่สุดรองลงมาเป็น 0.25Cu/TS , 1Cu/TS และ TS ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับอัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ได้จากการคำนวณภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 50 นาที ดังตารางที่ 4.3 และแสดงดังภาพที่ 4.31 b จะเห็นได้ว่า 1Fe/TS มีค่า $k = 8.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ซึ่งมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นในการย่อยสลายสารละลาย MB ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล



ภาพที่ 4.30 a) ค่าการดูดกลืนแสงและ b) อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงยูวีเอ



ภาพที่ 4.31 a) ค่าการดูดกลืนแสงและ b) อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล

ตารางที่ 4.3 อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.04 mM โดยตัวเร่งปฏิกิริยารูปต่าง ๆ ภายใต้การฉายแสงยูวีเอและวิสิเบิล

Photocatalyst	Under UV-A		Under Visible	
	$k (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2
TiO ₂ -P25(2.5mg)	13.95	0.953	1.36	0.963
TS400 (5mg)	2.84	0.998	0.82	0.958
1.00Fe/TS400 (5mg)	6.00	0.988	8.48	0.981
0.25Cu/TS400 (5mg)	4.94	0.969	1.44	0.958
1.00Cu/TS400 (5mg)	4.07	0.951	2.34	0.948

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนีย ไทเทเนีย/ซีลีกาและ ไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มี Fe^{3+} และ Cu^{2+} ในปริมาณ 0-1 เปอร์เซ็นต์โดยโมลด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสไทเทเนียมไตรคลอไรด์ ที่ pH ประมาณ 6 เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้สามารถใช้งานในช่วงแสงวิสิเบิลได้ และหาชนิดและปริมาณตัวเติมที่เหมาะสมในการย่อยสลายสารอินทรีย์สรุปผลได้ว่า

1. ความเข้มข้นของผงตัวอย่างไทเทเนีย/ซีลีกาที่โดปด้วย Fe^{3+} และ Cu^{2+} มีสีเหลืองอ่อนและเขียวอ่อนตามลำดับโดยความเข้มข้นของสารตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณโลหะไอออนที่โดป แสดงให้เห็นว่าอาจมีโลหะไอออนเกาะติดบนอนุภาคไทเทเนีย/ซีลีกา ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ธาตุที่พบว่ามี Fe และ Cu ในอนุภาคไทเทเนีย/ซีลีกาโดยมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Fe และ Cu ที่เติมลงไป แต่มีในปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณไทเทเนีย

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมได้มีเฟสหลักคือ อะนาเทส ซึ่งแสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีมาก ในกรณีที่ใช้ซีลีกาเป็นซับสเตรต ไทเทเนียจะมาเกาะติดบนซับสเตรตแบบ Heterogeneous nucleation ทำให้โครงสร้างของไทเทเนียเปลี่ยนแปลงไปตามลักษณะของซีลีกา ดังนั้นจึงเห็นลักษณะสเปกตรัม XRD ของไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มีและไม่มี Fe^{3+} และ Cu^{2+} ไม่แตกต่างกัน คือเสมือนเกิดไทเทเนียอสังฐานบนซีลีกาซับสเตรต ต่างไปจาก ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ซึ่งได้รับการยืนยันความเป็นอสังฐานของไทเทเนียที่เคลือบบนไทเทเนีย/ซีลีกาจากผลของ XAS และเมื่อคำนวณขนาดผลึกของอะนาเทส ด้วยสมการ Scherrer ที่พีค 20 เท่ากับ 25.4 องศา ได้ขนาดผลึกของไทเทเนีย ไทเทเนีย/ซีลีกา และไทเทเนียในภาวะที่มี Fe^{3+} อยู่ในช่วงประมาณ 30-80 nm ส่วนไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มี Cu^{2+} มีขนาดผลึกอยู่ในช่วงประมาณ 100-500 nm

3. ไทเทเนีย/ซีลีกาในภาวะที่มีและไม่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} มีลักษณะ isotherm ที่ไม่แตกต่างกันคือผสมระหว่าง Type I และ Type IV ซึ่งแสดงให้เห็นการมีอยู่ของรูพรุนทั้งขนาด micropore และ mesopore ซึ่งพบมากในพวกสารประกอบออกไซด์ของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนค่อนข้างสม่ำเสมอและมีการเชื่อมต่อกันของรูพรุนเกิดขึ้น

4. การใช้ซีลีกาเป็นซับสเตรตทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของผงไทเทเนีย/ซีลีกาที่มีและไม่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} มีค่าเพิ่มขึ้นมาก เนื่องมาจากซีลีกาอยู่ในรูปอสังฐานที่มีความพรุนตัวและพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เมื่อมีไทเทเนียอสังฐานเคลือบบนซีลีกาซับสเตรตมีผลทำให้สารที่

สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงซึ่งสามารถดูดซับเมทิลีนบลูก่อนการฉายแสงได้สูงมาก ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูโดยไทเทเนีย (ขนาดนาโน) บนซิลิกาเมื่อทำการฉายแสง การประเมินผลของปฏิกิริยาเชิงแสงผ่านปฏิกิริยาทางจลนศาสตร์ในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 0.02 mM ในช่วง 50 นาทีแรกของการฉายแสงยูวีและวิธีเปิด สรุปได้ว่า ภายใต้การฉายแสงยูวี อัตราเร็วในการย่อยสลายเมทิลีนบลูของไทเทเนีย-P25 เร็วกว่าของไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่โดปและไม่โดป Fe^{3+} และ Cu^{2+} หมายความว่า ไทเทเนีย-P25 แสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ได้ดีกว่า ในขณะที่ไทเทเนีย/ซิลิกา (TS400 และ TS700) และไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่โดป Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} มีอัตราเร็วในการย่อยสลายที่ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่ TS700 แสดงอัตราเร็วในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้เร็วกว่า TS400 แต่ถ้าพิจารณาที่เปอร์เซ็นต์การลดลงของเมทิลีนบลูเพียงอย่างเดียวจะเห็นได้ว่า ไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่โดปและไม่โดป Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} สามารถดูดซับและย่อยสลายเมทิลีนบลูได้เกือบหมดก่อนไทเทเนีย-P25 ส่วนภายใต้การฉายแสงวิธีเปิดนั้นอัตราเร็วในการย่อยสลายเมทิลีนบลูของไทเทเนีย-P25 มีค่าน้อยมาก ในขณะที่ ไทเทเนีย/ซิลิกา (TS400) ในภาวะที่โดปและไม่โดป Fe^{3+} หรือ Cu^{2+} มีอัตราเร็วในการย่อยสลายที่ไม่แตกต่างกันแต่สูงกว่าไทเทเนีย-P25 ส่วน 1.00Fe/TS400 และ 0.25Cu/TS400 แสดงผลการย่อยสลายและอัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดในกลุ่มของการโดปของสารแต่ละตัว จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าไทเทเนีย/ซิลิกาในภาวะที่มี Fe^{3+} และ Cu^{2+} สามารถนำมาใช้งานได้ทั้งในช่วงแสงยูวีและวิธีเปิดได้และกลไกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูเกี่ยวข้องกับ 2 ปฏิกิริยาซึ่งมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาต่างกันนั่นคือปฏิกิริยา adsorption และ degradation

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ปริมาณของไทเทเนียที่เคลือบบนซิลิกามีผลอย่างมากต่อปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู ดังนั้นน่าจะลองทำการทดลองโดยเคลือบให้มีปริมาณไทเทเนียมากขึ้น เพื่อให้ได้ปริมาณที่เหมาะสมในการนำมาใช้งาน

2. จากผลการทดลองใช้ T700 และ TS700 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้สารที่ได้มีความเป็นผลึกสูง (พื้นที่ผิวลดลง) ช่วยลดการดูดซับสารละลาย MB ในที่มืดได้ และ TS700 ยังคงสามารถทำปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้การฉายแสงยูวีเอได้ดีกว่า TS400 ดังนั้น การสังเคราะห์สารที่อุณหภูมิสูงซึ่งและสามารถควบคุมสัณฐานของผลึกไทเทเนียได้ ก็เป็นอีกทางหนึ่งที่น่าสนใจในการปรับปรุงปฏิกิริยาเชิงแสง

รายการอ้างอิง

- (1) Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today 53 (1999): 115-129.
- (2) Fox, M. A., and Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. Chemical Reviews 93 (1993): 341-357.
- (3) Fujishishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T. TiO₂ Photocatalysis Fundamental and applications. BKC, 1999.
- (4) Herrmann, J. M. Photocatalysis. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: John Wiley & Sons, 2000.
- (5) Cha Dongkyu. Fabrication and characterization of single, stand-alone, titanium dioxide nanotube devices. Doctoral dissertation, Materials science, The University of Texas at Dallas, 2009.
- (6) Cassaignon, S., Koelsch, M., and Jolivet, J. P. From TiCl₃ to TiO₂ nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007): 695-700.
- (7) Colmenares, J. C., Aramendía, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M., and Urbano, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. Applied Catalysis A: General 306 (2006): 120-127.
- (8) Ambrus, Z., et al. Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃. Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008): 27-37.
- (9) Choi, J., Park, H., and Hoffmann, M. R. Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂. The Journal of Physical Chemistry C 114 (2009): 783-792.
- (10) López, R., Gómez, R., and Llanos, M. E. Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts. Catalysis Today 148 (2009): 103-108.

- (11) Panpa, W., and Jinawath, S. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009): 389-394.
- (12) Xiong, L., Sekiya, E. H., Wada, S., and Saito, K. Facile Catalytic Combustion of Rice Husk and Burning Temperature Dependence of the Ashes. ACS Applied Materials & Interfaces 1 (2009): 2509-2518.
- (13) Smith, S. The Rate of a Reaction [Online]. 2000. Available from: <http://www.chem.uiuc.edu/rogers/text13/Tx133/tx133fr.html> [2011, August 16]
- (14) uvspec. Electromagnetic spectrum [Online]. 2011. Available from: <http://uvspectroscopy.com/category/uv-spectroscopy/> [2011, August 16]
- (15) Materials Technology. The Electromagnetic (EM) Spectrum [Online]. 2011. Available from: [http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20spectrum.html#uv spectrum](http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20spectrum.html#uv%20spectrum) [2011, October 30]
- (16) The Ozone Hole. UV Rays [Online]. 2011. Available from: <http://www.theozonehole.com/uvrays.htm> [2011, December 1]
- (17) Liu, R. Mechanism of Photocatalysis [Online]. 2011. Available from: <http://www.titanpe.com/library/kb2502.htm> [2011, August 16]
- (18) Uberuaga, B. P., and Bai, X. M. Defects in rutile and anatase polymorphs of TiO₂ : kinetics and thermodynamics near grain boundaries. Journal of Physics: Condensed Matter 23 (2011): 435004.
- (19) Smyth, J. Crystal structure of TiO₂ [Online]. 2011. Available from: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> [2011, August 16]
- (20) Chandrasekhar, S., and Pramada, P. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature. Adsorption 12 (2006): 27-43.
- (21) Kordatos, K., Gavela, S., Ntziouni, A., Pistiolas, K. N., Kyritsi, A., and Kasselouri-Rigopoulou, V. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. Microporous and Mesoporous Materials 115 (2008): 189-196.
- (22) Ohshiro, S., Chiyoda, O., Maekawa, K., Masui, Y., Anpo, M., and Yamashita, H. Design of Cr-oxide photocatalyst loaded on zeolites and mesoporous silica

- as a visible-light-sensitive photocatalyst. Comptes Rendus Chimie 9 (2006): 846-850.
- (23) Alemany, L. J., Banares, M. A., Pardo, E., Martin, F., Galán-Fereres, M., and Blasco, J. Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 13 (1997): 289-297.
- (24) Xu, G., Zheng, Z., Wu, Y., and Feng, N. Effect of silica on the microstructure and photocatalytic properties of titania. Ceramics International 35 (2009): 1-5.
- (25) Reidy, D. J., Holmes, J. D., and Morris, M. A. Preparation of a highly thermally stable titania anatase phase by addition of mixed zirconia and silica dopants. Ceramics International 32 (2006): 235-239.
- (26) Dohshi, S., Takeuchi, M., and Anpo, M. Effect of the local structure of Ti-oxide species on the photocatalytic reactivity and photo-induced super-hydrophilic properties of Ti/Si and Ti/B binary oxide thin films. Catalysis Today 85 (2003): 199-206.
- (27) Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C., and Navío, J. A. Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006): 41-51.
- (28) Li Hsiung, T., Wang, H. P., Lu, Y. M., and Hsiao, M. C. In situ XANES studies of CuO/TiO₂ thin films during photocatalytic degradation of CHCl₃. Radiation Physics and Chemistry 75 (2006): 2054-2057.
- (29) Cong, Y., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., and He, D. Preparation, Photocatalytic Activity, and Mechanism of Nano-TiO₂ Co-Doped with Nitrogen and Iron (III). The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007): 10618-10623.
- (30) Tanarungsun, G., Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., Yamada, H., Tagawa, T., and Praserttham, P. Multi Transition Metal Catalysts Supported on TiO₂ for Hydroxylation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 13 (2007): 870-877.

- (31) Irie, H., et al. Visible light-sensitive Cu(II)-grafted TiO₂ photocatalysts: Activities and X-ray absorption fine structure analyses. Journal of Physical Chemistry C 113 (2009): 10761-10766.
- (32) Buddee, S., Wongnawa, S., Sirimahachai, U., and Puetpaibool, W. Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M=Cr and Fe). Materials Chemistry and Physics 126 (2011): 167-177.
- (33) Murakami, N., Matsuo, T., Tsubota, T., and Ohno, T. Photocatalytic reaction over iron hydroxides: A novel visible-light-responsive photocatalyst. Catalysis Communications 12 (2011): 341-344.
- (34) Kingery, W. D., Bowen, H. K., and Uhlmann, D. R. Introduction to ceramics. John Wiley & Sons, 1975.
- (35) Shannon, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica Section A 32 (1976): 751-767.
- (36) Moulson, A. J., and Herbert, J. M. Electroceramics: Materials, Properties, Applications. John Wiley & Sons, 1990.
- (37) Perera, S., and Gillan, E. G. High-temperature stabilized anatase TiO₂ from an aluminum-doped TiCl₃ precursor. Chemical Communications (2005): 5988-5990.
- (38) Castro, A. L., Nunes, M. R., Carvalho, A. P., Costa, F. M., and Florêncio, M. H. Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. Solid State Sciences 10 (2008): 602-606.
- (39) อุสุมา นาคนิคคาม. การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟิสิกเมนต์ไททาเนีย-ซีลีกา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- (40) Tong, T., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., and He, D. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. Journal of Hazardous Materials 155 (2008): 572-579.

- (41) Synchrotron Light Research Institute. Optical layout of BL4 [Online]. 2012. Available from: http://www.slri.or.th/en/index.php?option=com_content&view=article&id=69&Itemid=89 [2012, April 16]
- (42) Synchrotron Light Research Institute. BL6b: micro-XRF [Online]. 2012. Available from: http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=110&Itemid=103 [2012, January 6]
- (43) Panpa, W., Sujaridworakun, P., and Jinawath, S. Photocatalytic activity of TiO₂/ZSM-5 composites in the presence of SO₄²⁻ ion. Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008): 271-276.
- (44) Herman, M. A., Richter, W., and Sitter, H. Epitaxy : Physical Principles and Technical Implementation. Springer, 2004.
- (45) Mitchell, B. S. An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers. John Wiley & Sons, 2004.
- (46) Niltharach, A., et al. Structural characterizations of sol-gel synthesized TiO₂ and Ce/TiO₂ nanostructures. Physica B: Condensed Matter:
- (47) Chen, L. X., Rajh, T., Wang, Z., and Thurnauer, M. C. XAFS Studies of Surface Structures of TiO₂ Nanoparticles and Photocatalytic Reduction of Metal Ions. The Journal of Physical Chemistry B 101 (1997): 10688-10697.
- (48) Farges, F., Brown, G. E., Jr., and Rehr, J. J. Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. Physical Review B 56 (1997): 1809-1819.
- (49) Purans, J., Azens, A., and Granqvist, C. G. X-ray absorption study of Ce-Ti oxide films. Electrochimica Acta 46 (2001): 2055-2058.
- (50) Petr, S. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. Applied Catalysis A: General 129 (1995): 157-165.
- (51) Sing, K. S. W. Physisorption of nitrogen by porous materials. Journal of Porous Materials 2 (1995): 5-8.
- (52) Nilchi, A., Janitabar-Darzi, S., Mahjoub, A. R., and Rasouli-Garmarodi, S. New TiO₂/SiO₂ nanocomposites-Phase transformations and photocatalytic

studies. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 361 (2010): 25-30.

- (53) Chen, X., Wu, L., Zhou, S., and You, B. In situ polymerization and characterization of polyester-based polyurethane/nano-silica composites. Polymer International 52 (2003): 993-998.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก 1 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ SiO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 01-082-1574

Pattern : 01-082-1574		Radiation = 1.540598					Quality : Alternate				
SiO ₂		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Silicon Oxide		22.091	65	0	1	0	87.646	17	2	1	3
		24.273	999	1	0	0	88.099	21	0	2	5
		25.884	519	0	1	1	*88.099	21	-2	3	3
		26.830	597	0	0	2	88.209	45	-3	1	6
		30.733	113	-1	1	1	*88.209	45	0	0	6
		33.051	700	1	1	0	88.358	21	-3	2	1
		34.198	494	-1	1	2	89.230	13	-1	3	4
		35.021	383	0	1	2					
		40.272	316	1	1	1					
		42.198	324	-1	1	3					
		42.956	154	-2	0	2					
		44.978	52	1	0	2					
		45.061	42	0	2	0					
		46.813	6	0	1	3					
		47.200	126	0	2	1					
		47.612	136	-1	0	4					
		48.817	37	-2	1	2					
		49.730	4	2	0	0					
		50.012	65	-2	1	1					
		50.259	32	-1	2	1					
		50.657	9	1	1	2					
		51.649	31	-2	1	3					
		51.833	33	1	2	0					
		52.637	44	-1	2	2					
		52.982	121	-2	0	4					
		53.078	104	-1	1	4					
		53.223	97	0	2	2					
		55.042	165	2	1	0					
		55.291	46	0	0	4					
		57.129	53	1	2	1					
		58.085	5	-2	1	4					
		58.628	36	-1	2	3					
		60.264	108	0	1	4					
		62.345	74	0	2	3					
		63.289	47	2	1	1					
		64.009	178	-2	2	2					
		65.014	34	-2	2	1					
		65.561	93	1	2	2					
		65.995	5	-1	1	5					
		66.407	14	-2	2	3					
		67.267	17	-3	0	2					
		67.479	28	-2	1	5					
		67.636	22	-1	2	4					
		69.345	21	-3	0	4					
		*69.345	21	2	2	0					
		69.781	22	2	0	2					
		70.166	11	0	3	0					
		71.137	7	-3	1	3					
		71.759	26	-3	1	2					
		*71.759	26	0	3	1					
		72.036	29	-2	2	4					
		73.269	25	1	0	4					
		73.753	53	-3	1	4					
		73.993	68	0	2	4					
		74.205	74	-1	3	1					
		*74.205	74	2	1	2					
		75.110	34	-2	0	6					
		75.298	45	0	1	5					
		75.588	45	-3	1	1					
		76.125	23	-1	3	2					
		76.557	65	-1	0	6					
		*76.557	65	0	3	2					
		76.747	42	2	2	1					
		77.616	7	1	1	4					
		78.207	45	3	0	0					
		79.247	17	-1	2	5					
		79.489	71	-2	1	6					
		*79.489	71	-3	1	5					
		79.881	37	1	3	1					
		80.632	16	-2	2	5					
		80.848	12	-1	1	6					
		81.168	42	-1	3	3					
		82.475	3	3	1	0					
		84.084	17	-3	2	3					
		84.429	23	0	3	3					
		84.676	33	-3	2	2					
		85.919	20	-2	3	2					
		86.587	9	-3	2	4					
		86.828	8	-2	3	1					
		87.324	15	1	3	2					
Lattice : Monoclinic S.G. : Pc (7) a = 4.21660 b = 4.02060 c = 7.64230 a/b = 1.048/5 c/b = 1.90079		Mol. weight = 60.08 Volume [CD] = 112.58 Dx = 3.545 beta = 119.67 Z = 4 I/cor = 0.8/		Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54080 SS/FOM : F30=1000(0.0001,31)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings					

ตารางที่ ก 2 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ Anatase TiO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 01-089-4921

Pattern : 01-089-4921		Radiation : 1.540596		Quality : Calculated		
<p>TiO_2</p> <p>Titanium Oxide Anatase, syn</p>		2θ	I	h	k	l
		25.356	999	1	0	1
		37.013	49	1	0	3
		37.647	159	0	0	4
		38.044	69	1	1	2
		48.145	221	2	0	0
		53.974	138	1	0	5
		55.188	135	2	1	1
		62.242	19	2	1	3
		62.812	88	2	0	4
		68.878	47	1	1	6
		70.458	44	2	2	0
		74.179	4	1	0	7
		75.202	66	2	1	5
		78.221	18	3	0	1
		80.873	2	0	0	8
		82.357	4	3	0	3
		82.868	28	2	2	4
		83.385	12	3	1	2
<p>Lattice : Body-centered tetragonal</p> <p>S.G. : I41/amd (141)</p> <p>a = 3.77700</p> <p>c = 9.50100</p> <p>Z = 4</p>		<p>Mol. weight = 79.90</p> <p>Volume [CD] = 136.64</p> <p>Dx = 3.915</p> <p>Mcor = 5.04</p>				
<p>ICSD collection code: 076173 Remarks from ICSD/CSD: REM M PDF 21-1272. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Legrand, C., Delville, J., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., volume 236, page 944 (1953) Calculated from ICSD using POWD-12**</p>						
<p>Radiation : CuKα</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F18=1000(0.0001,20)</p>		<p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p>				

ตารางที่ ก 3 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ Rutile TiO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 01-073-1782

Pattern : 01-073-1782		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
<p>$\text{TiO}_{1.95}$</p> <p>Titanium Oxide Rutile, syn</p>		2th	i	h	k	l
		27.440	999	1	1	0
		36.079	462	1	0	1
		39.197	59	2	0	0
		41.240	175	1	1	1
		44.050	51	2	1	0
		54.325	446	2	1	1
		56.635	139	2	2	0
		62.751	59	0	0	2
		64.058	64	3	1	0
		65.517	3	2	2	1
		69.012	134	3	0	1
		69.797	68	1	1	2
		72.427	10	3	1	1
		74.413	2	3	2	0
		76.536	13	2	0	2
		79.830	7	2	1	2
		82.348	27	3	2	1
		84.265	20	4	0	0
		87.496	6	4	1	0
		89.552	42	2	2	2
<p>Lattice : Tetragonal</p> <p>S.G. : P42/mmm (136)</p> <p>a = 4.59300</p> <p>c = 2.95900</p> <p>Z = 2</p>		<p>Mol. weight = 79.10</p> <p>Volume [CD] = 62.42</p> <p>Dx = 4.208</p> <p>I/Cor = 3.45</p>				
<p>ICSD collection code: 024294 Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Remarks from ICSD/CSD: XDP Sample preparation: Prepared from Ti-sponge. Additional pattern: See PDF 16-934. Remarks from ICSD/CSD: Cell for $\text{TiO}_{1.97}$: 4.603, 2.960. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Andersson, S., Collen, B., Kuylenstierna, U., Magneli, A., Acta Chem. Scand., volume 11, page 1641 (1957) Calculated from ICSD using POWD-12++</p>						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F20=1000(0.0002,20)</p>		<p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p>				

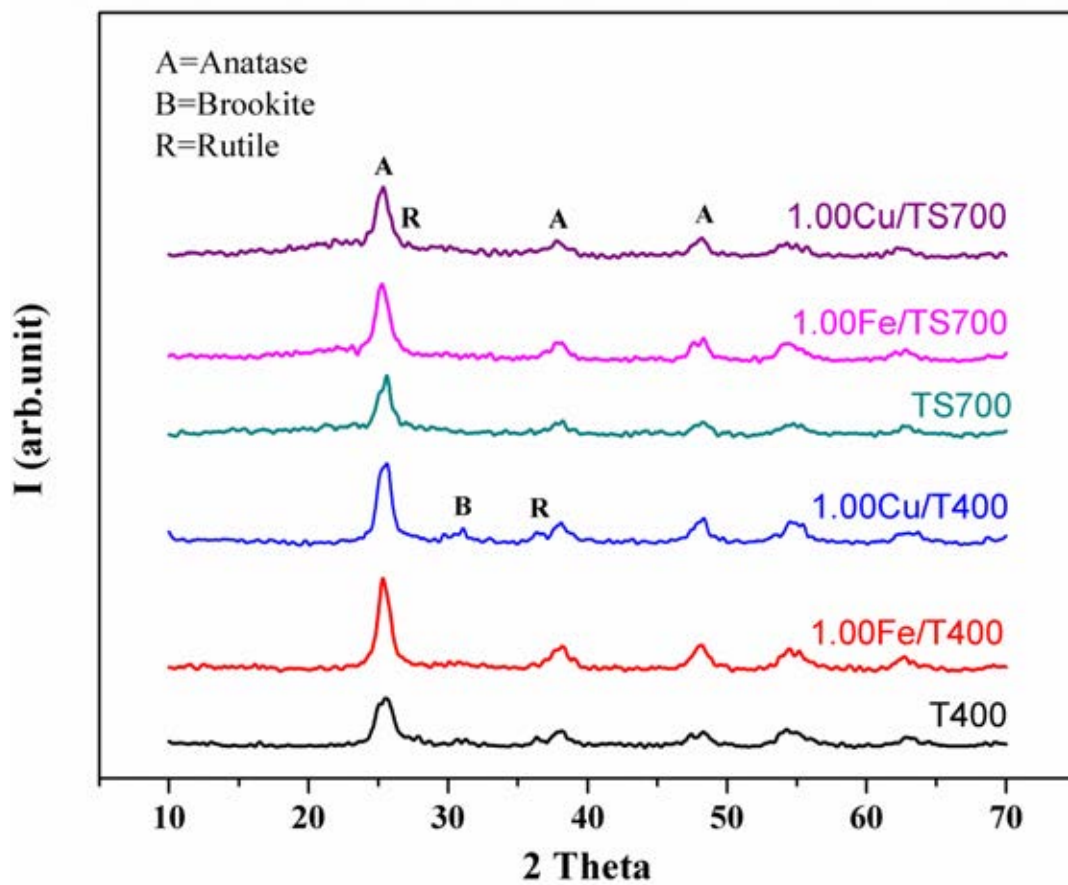
ตารางที่ ก 4 แสดงค่า 2θ, intensity และ hkl ของ Brookite TiO₂ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 01-076-1937

Pattern : 01-076-1937		Radiation : 1.540596					Quality : Calculated				
TiO ₂		2θ	i	h	k	l	2θ	i	h	k	l
Titanium Oxide Brookite		19.257	5	2	0	0	82.120	13	7	0	2
		25.255	999	2	1	0	82.392	13	2	4	2
		25.578	766	1	1	1	*82.392	13	0	2	4
		30.679	884	2	1	1	82.855	10	3	1	4
		32.705	35	0	2	0	83.333	26	1	2	4
		34.667	2	0	0	2	*83.333	26	5	3	2
		36.052	219	1	0	2	83.588	15	7	2	1
		37.147	168	0	2	1	83.683	25	8	0	0
		37.805	68	3	1	1	84.407	14	4	4	1
		38.231	18	2	2	0	*84.407	14	7	1	2
		38.455	24	1	2	1	84.527	7	6	3	1
		39.086	37	4	0	0	84.701	13	5	2	3
		39.749	43	1	1	2	86.210	31	4	0	4
		39.957	145	2	0	2	*86.210	31	8	1	0
		42.172	132	2	2	1	86.419	25	3	4	2
		42.500	5	4	1	0	86.710	14	6	1	3
		43.373	4	2	1	2	88.483	1	4	1	4
		45.846	174	3	0	2	88.850	1	8	1	1
		46.197	14	4	1	1	*88.850	1	4	3	3
		47.840	271	3	2	1	89.685	1	3	2	4
		48.399	4	0	2	2					
		48.932	178	3	1	2					
		49.462	21	1	2	2					
		51.854	24	4	2	0					
		52.556	1	2	2	2					
		53.225	8	4	0	2					
		54.031	175	2	3	0					
		54.202	109	1	3	1					
		55.020	254	4	2	1					
		55.507	45	5	1	1					
		56.010	5	4	1	2					
		56.842	124	1	1	3					
		57.449	14	3	2	2					
		59.669	50	2	1	3					
		60.234	3	6	0	0					
		61.784	88	3	3	1					
		*61.784	88	5	0	2					
		62.810	15	6	1	0					
		63.141	59	1	3	2					
		63.423	85	5	2	1					
		63.766	56	0	2	3					
		63.887	32	4	2	2					
		64.211	38	3	1	3					
		64.332	61	5	1	2					
		64.656	115	1	2	3					
		65.197	4	4	3	0					
		65.642	60	6	1	1					
		65.806	33	2	3	2					
		67.289	2	2	2	3					
		67.968	1	4	3	1					
		68.539	49	0	4	0					
		70.130	61	3	3	2					
		70.297	33	4	1	3					
		71.247	19	0	4	1					
		71.402	16	6	0	2					
		71.570	19	3	2	3					
		71.684	10	5	2	2					
		71.945	5	2	4	0					
		72.091	4	1	4	1					
		72.930	3	6	2	1					
		73.148	17	0	0	4					
		73.781	2	6	1	2					
		73.984	10	1	0	4					
		74.601	1	2	4	1					
		75.567	1	5	3	1					
		75.997	1	4	3	2					
		76.333	1	1	1	4					
		76.667	40	7	1	1					
		*76.667	40	1	3	3					
		77.304	5	4	2	3					
		77.804	3	5	1	3					
		78.795	23	3	4	1					
		*78.795	23	2	1	4					
		79.168	4	0	4	2					
		*79.168	4	2	3	3					
		79.959	14	1	4	2					
		80.560	1	3	0	4					
		80.770	1	6	2	2					
		81.832	6	4	4	0					
		81.906	17	0	3	0					

Lattice : Orthorhombic S.G. : Pbnm (81)		Mol. weight = 79.90 Volume (CD) = 260.83 Dx = 4.072 Mcor = 1.01	
a = 9.21100 b = 5.47200 c = 5.17100 a/b = 1.69330 c/b = 0.94499	Z = 8		

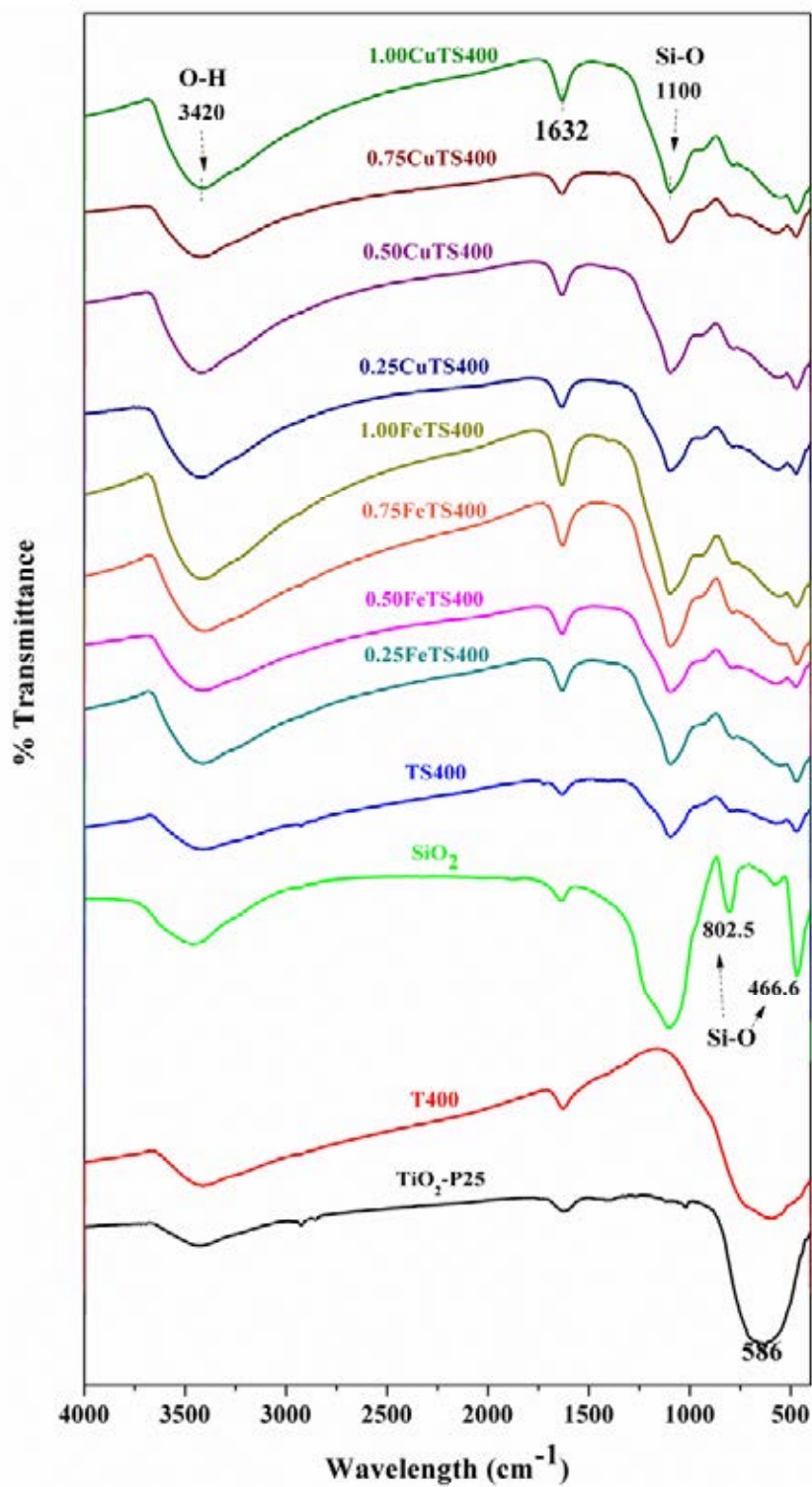
ICSD collection code: 036411 Temperature factor: ATF Remarks from ICSD: REM TEM 888 Sample source or locality: Specimen from Binnatal, Switzerland. Data collection flag: Non ambient temperature.	Meagher, E.P., Lager, G.A., Can. Mineral., volume 17, page 77 (1979) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)
--	---

Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS:FOM : F30=1000(0.0001,30)	Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings
---	--






























ภาพ XRD pattern ของ T400 และ TS700 ที่โดปและไม่โดป 1 mol% ของ Fe^{3+} หรือ Cu^{2+}

ภาคผนวก ข



ภาพ FT-IR Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ภาคผนวก ค

Sample	Dark 60 min	UV 120 min	
TiO ₂ -P25 (1.25 mg)			
TiO ₂ -P25 (2.5 mg)			
TiO ₂ -P25 (5 mg)			
T400 (5 mg)			
TS400 (5 mg)			
0.25Fe/TS400 (5 mg)			
1.00Fe/TS400 (5 mg)			
0.25Cu/TS400 (5 mg)			
1.00Cu/TS400 (5 mg)			

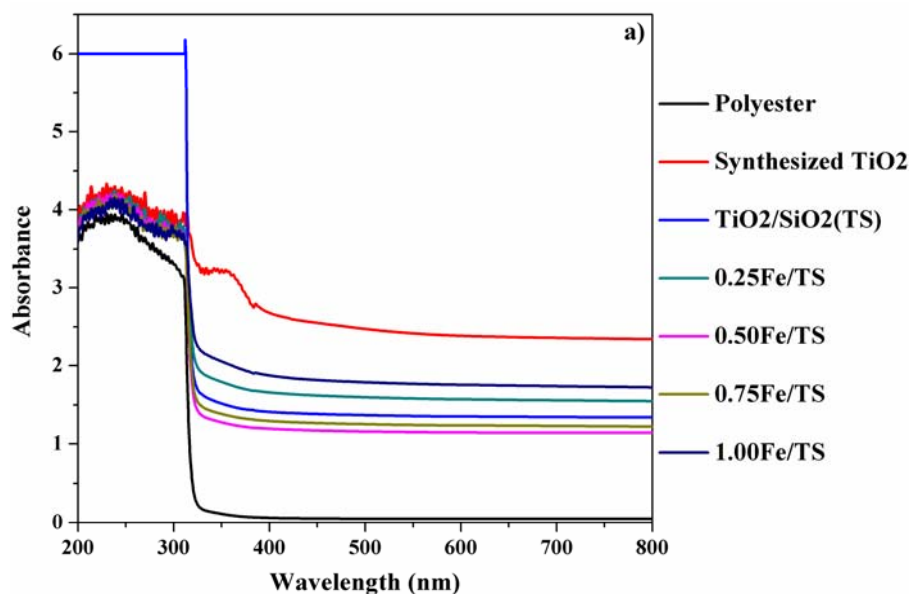
ภาพ การเปลี่ยนสีของสารละลาย MB (0.02 mM) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

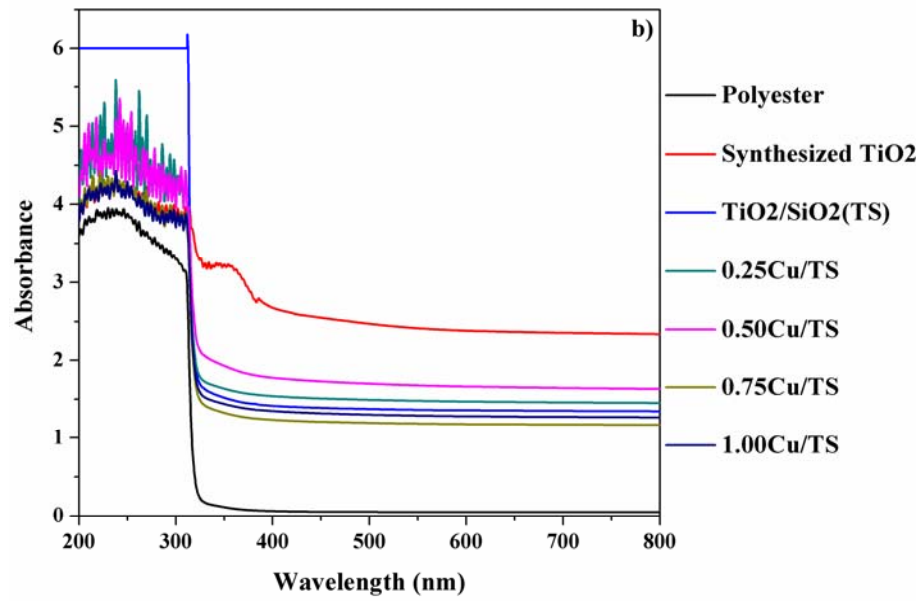
ภายใต้การฉายแสงยูวีเอ เปรียบเทียบกับไทเทเนียม P25

ภาคผนวก ง

ผลการวิเคราะห์ลักษณะ UV-Vis Spectrum ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

ศึกษาลักษณะ UV-VIS Spectrum ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาเตรียมเป็นฟิล์มบางบนแผ่นสไลด์โดยใช้ผงตัวอย่าง 0.15 g ผสมกับ พอลิเมอร์ (TPGDA binder) กวนให้เข้ากันจนเป็น slurry แล้วนำไปเทบนแผ่นใส (Polyester) จากนั้นปาด slurry ด้วย K-bar เบอร์ 3 ทำให้เกิดฟิล์มบาง ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องประมาณ 10 นาทีแล้วจึงนำไปเข้าเครื่องฉายแสงยูวี (UV cure) ที่ความเข้มแสงปานกลาง (M) ความเร็วระดับ 5 จำนวน 20 รอบ ได้ฟิล์มบางบนแผ่นสไลด์ จากนั้นนำมาวิเคราะห์ในช่วง UV-Visible wavelengths (200 – 800 นาโนเมตร) ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35) นำมาทดสอบพบว่า ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้โดยปราศจากการเติมซิลิกาและไม่ได้โดปมีค่าการดูดกลืนแสงสูงที่สุด และเห็นลักษณะของไทเทเนียอย่างชัดเจน ในกรณีของการโดป Fe สามารถเรียงลำดับค่าการดูดกลืนแสงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $1\text{FeTS} > 0.25\text{FeTS} > \text{TS} > 0.75\text{FeTS} > 0.5\text{FeTS}$ ดัง ในกรณีของการโดป Cu สามารถเรียงลำดับค่าการดูดกลืนแสงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $0.5\text{CuTS} > 0.25\text{CuTS} > \text{TS} > 1\text{CuTS} > 0.75\text{CuTS}$ ซึ่งจะเห็นได้ว่ากราฟที่ได้ไม่แสดงลักษณะการดูดกลืนแสงของไทเทเนียเลย





ภาพ UV spectrum ของ a) Fe/TiO₂/SiO₂ และ b) Cu/TiO₂/SiO₂ เทียบกับ synthesized TiO₂ และ TiO₂/SiO₂

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวณัฐพรณ สิริกวินกอบกุล เกิดวันที่ 4 มกราคม พ.ศ. 2530 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเซรามิกและวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2552 และได้เข้าศึกษาต่อ ในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2552 และสำเร็จการศึกษาในเดือนพฤษภาคม ปี 2555

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Oral presentation เรื่อง “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of visible-light titania/silica photocatalyst” ในการประชุมทางวิชาการ The 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18) ระหว่างวันที่ 21-26 สิงหาคม พ.ศ. 2554 จัดโดย The Korean Society for Composite Materials ณ เกาะเจจู ประเทศเกาหลี และได้รับการตีพิมพ์ผลงานแบบ Proceeding

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับชาติแบบ Poster presentation เรื่อง “Photocatalytic Activity of Fe³⁺- or Cu²⁺- doped Titania/Silica” ในการประชุมทางวิชาการ The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers วันที่ 24 เมษายน พ.ศ. 2555 จัดโดย Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology & The Petroleum and Petrochemical college ณ ศูนย์การประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ ประเทศไทย