

รายงานการวิจัย

ชื่อแผนงานวิจัย การประยุกต์ใช้วัสดุพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี

Application of Porous Materials and Catalysts for Chemical Industry

คณะผู้วิจัย

1. อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรินทร์ ชวศิริ
3. อาจารย์ ดร. ดวงกมล นันทศรี
4. รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข
5. รองศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ชัยลภากุล

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีวัสดุและการเร่งปฏิกิริยา ชั้น 13 อาคารมหามกุฏ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานการวิจัย

ชื่อแผนงานวิจัย การประยุกต์ใช้วัสดุพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี
Application of Porous Materials and Catalysts for Chemical Industry

คณะผู้วิจัย

1. อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรินทร์ ชวศิริ
3. อาจารย์ ดร. ดวงกมล นันทศรี
4. รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข
5. รองศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ชัยลภากุล

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีวัสดุและการเร่งปฏิกิริยา ชั้น 13 อาคารมหามงกุฎ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำนำ

รายงานฉบับฉบับนี้เป็นรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพอรุน และตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี ซึ่งมี อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ เป็นผู้อำนวยการแผนวิจัย ซึ่งแผนงานวิจัยดังกล่าวประกอบด้วยโครงการวิจัยย่อย 4 โครงการ ได้แก่

1. เอพอกซิเดชันแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ ซึ่งมี ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรินทร์ ชวศิริ เป็นหัวหน้าโครงการ
2. การสังเคราะห์ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 และไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยู ซึ่งมี อาจารย์ ดร. ดวงกมล นันทศรี เป็นหัวหน้าโครงการ และ อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ เป็นผู้วิจัยร่วม
3. การศึกษาทางทฤษฎีของกระบวนการแตกย่อยสารไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมี รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข เป็นหัวหน้าโครงการ
4. การเตรียมคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนจากไม้ไผ่เป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งมี อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ เป็นหัวหน้าโครงการ และ รองศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ชัยลภากุล เป็นผู้วิจัยร่วม

เพื่อให้เข้าใจและติดตามเนื้อหาอันหลากหลายได้ง่ายขึ้น คณะผู้วิจัยจึงได้เขียนรายงานของแต่ละโครงการแยกเป็นเรื่องละ 1 บท และได้แนบส่วนสำคัญของแบบเสนอโครงการ วม ที่ต้องใช้ในการประเมินไว้ในภาคผนวก

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนวิจัยด้วยเงินงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2551 ผ่านคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) และได้รับความสะดวกจากเครื่องมือหลายชนิดในโครงการถ่ายทอดเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น (JTTP-JBIC) และห้องปฏิบัติการวิจัยของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จึงขอถือโอกาสแสดงความขอบคุณจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องที่ทำให้โอกาส และอำนวยความสะดวกในเรื่องต่างๆ แก่คณะผู้วิจัยมา ณ ที่นี้ด้วย

บทคัดย่อ

โครงการนี้เกี่ยวข้องกับการพัฒนาและการประยุกต์ของวัสดุที่มีรูพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมีที่รวมถึงเอพอกซีเคชันของแอลคีนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II)แคตลิสต์[4]ไพโรล ออกซิเดชันของฟินอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลโฟนาไลต์-1 และไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยู กระบวนการแตกย่อยไฮโดรคาร์บอนโดยใช้แซตเอสเอ็ม-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และการเตรียมนาโนคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าทางเคมีไฟฟ้า ได้ตรวจสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและคอมพอสิตด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด การสะท้อนรังสียูวี และการดูดซับในโตรเจน ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ด้วยเทคนิคแอสโตรมาโทกราฟี ตัวเร่งปฏิกิริยากุ่มโคบอลต์มีความว่องไวสูงในการเร่งปฏิกิริยาเอพอกซีเคชันของแอลคีนชนิดต่างๆ ในทอลูอีนที่มี 2-เอทิลบิวทีเรตไฮโดรไลต์ภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอพอกไซด์มีค่าสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ขึ้นกับชนิดของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะของการทำปฏิกิริยา ได้สำรวจกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลโฟนาไลต์ในแง่ผลของภาวะที่ใช้เตรียมต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมซัลโฟนาไลต์-1 ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งแบบผสม เทตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และเทตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยูมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลโฟนาไลต์-1 แต่มีความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นพาราเบนโซควิโนนสูงกว่า ในโครงการนี้ได้ใช้วิธีทฤษฎีเดนซิตีฟังก์ชันนัลศึกษาโครงสร้างที่ภาวะทรานซิชันและพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และปฏิกิริยาการแตกของโพรเพน รวมทั้งปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคนของแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยกรดบรอนสเตดในแซตเอสเอ็ม-5 ใช้แบบจำลองที่มีจำนวนหน่วยเทระฮิรต์ 5-38 หน่วย การคำนวณทั้งหมดกระทำโดยใช้โปรแกรมเทอร์โบโมล ขนาดของคลัสเตอร์มีต่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการแตกแอลเคน นอกจากนี้ได้ค้นพบวิธีใหม่ในการเตรียมนาโนคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนที่มีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูง โดยใช้ตะเกียบไม้ไฟที่ใช้แล้วเป็นแหล่งของคาร์บอนวิธีดังกล่าวมี 2 ขั้นตอนคือ อิมเพกเนชันผงตะเกียบไม้ไฟด้วยสารละลายไทเทเนียมเทตระไอโซโพรพอกไซด์ใน 2-โพรพานอล ตามด้วยคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตมีโครงสร้างของแอนาเทส อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันและวิธีในการเตรียมคอมพอสิตมีผลต่อขนาดผลึกของแอนาและค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต การปรับสภาพคอมพอสิตด้วยกรดฟอสฟอริกมีแนวโน้มให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะสูงขึ้น

Abstract

This project involves the development and application of porous materials and catalysts for chemical industry including epoxidation of alkenes catalyzed by cobalt(II) calyx[4]pyrrole, oxidation of phenol using titanosilicalite-1 and titanium-MWW catalysts, cracking process of hydrocarbons using ZSM-5 as catalyst and preparation of composite titanium dioxide/carbon as an electrochemical electrode. The properties of the catalysts and composites were characterized using various techniques such as NMR, XRD, SEM, DR-UV and nitrogen adsorption techniques. The efficiencies of these catalysts were investigated by gas chromatography. The cobalt-containing catalysts exhibit high activities in the catalysis of epoxidation of various types of alkenes in toluene in the presence of 2-ethylbutyraldehyde under oxygen atmosphere. A high yield of epoxide up to 93% can be obtained depending on the type of substrate, catalysts and reaction condition. The series of titanosilicate catalysts were investigated for the effect of preparation conditions on the properties of the catalysts. Titanosilicalite-1 prepared using a mixture of tetrapropylammonium hydroxide and tetrapropylammonium bromide as template provides the highest activity in oxidation of phenol with hydrogenperoxide while Ti-MWW exhibits lower activity but higher selectivity to *p*-benzoquinone than titanosilicalite-1. Density functional theory was used in the study of the transition state structures and the corresponding activation energies in dehydrogenation, cracking reaction (two pathways), and proton exchange reactions of alkanes (ethane, propane, butane and isobutane) catalyzed by Brønsted acid site of ZSM-5 zeolite. The zeolite models containing 5-38 tetrahedral units in the zeolite structure were used. All calculations were carried out by the program Turbomole. The results show the dependence of the calculated activation energies on the cluster size, especially in case of cracking and dehydrogenation reactions. Furthermore, a novel method was discovered for preparation of the titanium dioxide/carbon nanocomposite with high thermal stability. The method contains 2 steps which are the impregnation of the bamboo powder with a solution of titanium tetraisopropoxide in 2-propanol and subsequently carbonization at a required temperature ranging from 500-700°C. The titanium dioxide in the composite is readily formed as anatase without rutile phase. The specific capacitance of the composite electrode depends on the carbonization temperature and the titanium dioxide content in the composite. The composite treated by phosphoric acid shows an enhanced specific capacitance.

สารบัญเรื่อง

	หน้า
คำนำ	i
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญเรื่อง.....	v
สารบัญตาราง.....	x
สารบัญรูป.....	xv
สารบัญแผนผัง.....	xxiii
บทที่ 1	
เอพอกซิเดชันแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพูนและตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับอุตสาหกรรมเคมี.....	2
1. บทนำ.....	2
2. วิธีการทดลอง.....	4
2.1 การสังเคราะห์ calix[4]pyrrole ลิแกนด์.....	4
2.2 การสังเคราะห์ tetrapolyanions.....	5
2.3 การสังเคราะห์ cobalt calix[4]pyrrole.....	5
2.4 การเตรียมซีฟเบสลิแกนด์.....	6
2.5 วิธีทั่วไปสำหรับเอพอกซิเดชันของแอลคีน.....	7
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	7
3.1 ผลของลิแกนด์ต่อปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่ง ปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์.....	7
3.2 ผลของตัวทำละลายต่อเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่ง ปฏิกิริยาด้วย Co(II) Benzimidazole (8).....	9
3.3 การศึกษาทางจลนศาสตร์ของเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่ง ปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4), Co(II) Benzimidazole (8) และ CoCl ₂ ·6H ₂ O.....	9

	3.4 เอพอกซิเดชันของแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II)	
	Calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) Benzimidazole	
	(8).....	10
	3.4.1 การศึกษาการเลือกจำเพาะทางสเตอริโอ (Stereoselectivity	
	Study).....	10
	3.4.2 การศึกษาการเลือกจำเพาะทางรีจิโอ (Regioselectivity	
	Study)	13
	3.4.3 การศึกษาการเลือกจำเพาะทางเคมี (Chemoselectivity	
	Study)	15
	3.5 เอพอกซิเดชันของแอลคีนชนิดต่างๆ เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II)	
	Calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) Benzimidazole (8).....	16
	3.6 ข้อเสนอกฎการเกิดปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันเร่งปฏิกิริยาด้วย	
	Co(II) Calix[4]pyrrole (4) และ Co (II) Benzimidazole (8).....	17
	4. สรุป.....	17
	5. เอกสารอ้างอิง.....	18
บทที่ 2	การสังเคราะห์ไทเทเนียมซัลโฟนาไลต์-1 และไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยู	
	ดับเบิลยู สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ	
	สารประกอบเคมีอินทรีย์ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุ	
	พูนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี.....	20
	1. บทนำ.....	20
	2. วิธีการทดลอง.....	21
	2.1 การสังเคราะห์ TS-1.....	21
	2.1.1 การสังเคราะห์ TS-1 ด้วยสารผสม TPAOH และ TPABr	
	Template.....	21
	2.1.2 การสังเคราะห์ TS-1 ด้วย Pure TPAOH Template.....	21
	2.1.3 การสังเคราะห์ TS-1 ด้วย Pure TPABr Template.....	21
	2.2 การสังเคราะห์ Ti-MWW.....	22
	2.2.1 กวาะในการเกิดผลึก Ti -MWW.....	22
	2.3 การนำ Organic Template ออก.....	22

	2.4.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	23
	2.4.2 ศึกษาผลของตัวทำละลาย.....	23
	2.4.3 ศึกษาผลของเวลา.....	23
	3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	24
	3.1 ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของไททานิลลิทาลด์-1.....	24
	3.2 ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ Ti-MWW.....	27
	3.3 ทดสอบปฏิกิริยาปฏิกิริยาฟินอลไฮดรอกซิเดชัน.....	33
	3.3.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	33
	3.3.2 ศึกษาผลของตัวทำละลาย.....	35
	3.3.3 ศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา.....	37
	4. สรุป.....	38
	5. เอกสารอ้างอิง.....	39
บทที่ 3	การศึกษาทางทฤษฎีของกระบวนการแตกย่อยสารไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี.....	40
	1. บทนำ.....	40
	2. วิธีการทดลอง.....	41
	2.1 แบบจำลองทางทฤษฎี.....	41
	2.2 ระเบียบวิธีคำนวณ.....	42
	2.2.1 การคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ของ ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน ปฏิกิริยาการแตกอัลเคน และปฏิกิริยาไฮโดรจีนชันของแอลเคน ใน ZSM-5.....	42
	2.2.2 การหาโครงสร้าง transition state ในปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน ปฏิกิริยาการแตกแอลเคน และปฏิกิริยาไฮโดรจีนชันของอัลเคน.....	43
	3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	43
	3.1 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5.....	43

3.4 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน กับ primary n-butane และ secondary n-butane แบบจำลอง ZSM-5.....	50
3.5 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน กับ primary n-butane และ secondary n-butane ใน ZSM-5.....	52
3.6 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน กับ primary iso-butane และ tertiary iso-butane แบบจำลอง ZSM-5.....	53
3.7 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane และ tertiary iso-butane ใน ZSM-5.....	56
3.8 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ แบบที่ 2 ของ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5.....	57
3.9 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ แบบที่ 2 ของ secondary n-butane และ iso-butane ใน แบบจำลอง ZSM-5.....	58
3.10 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ แบบที่ 2 ของ primary n-butane, secondary n-butane และ iso- butane ใน ZSM-5.....	59
3.11 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ แอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5.....	60
3.12 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ แอล เคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5.....	68
4. สรุป.....	68
4.1 ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิว เทน และ ไอโซบิวเทน) ในแบบจำลอง ZSM-5.....	68

	4.2 ปฏิบัติการแตกแอลเคนแบบที่ 1 และ 2 (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) ในแบบจำลอง ZSM-5.....	69
	4.3 ปฏิบัติการไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5.....	70
	5. เอกสารอ้างอิง.....	71
บทที่ 4	การเตรียมคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนจากไม้ไผ่เป็นขี้เถ้าภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพอรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี.....	73
	1. บทนำ.....	73
	2. วิธีการทดลอง.....	76
	3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	78
	4. สรุป.....	116
	5. เอกสารอ้างอิง.....	117
ภาคผนวก.....		119
	แผนการบริหารและแผนการดำเนินงาน พร้อมทั้งขั้นตอนการดำเนินงานตลอดแผนงานวิจัย	119
	แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 1.....	120
	แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 2.....	121
	แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 3.....	122
	แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 4.....	123
	เป้าหมายและตัวชี้วัดในแบบว1ช.....	123
	บทความตีพิมพ์ระดับนานาชาติ.....	124
	การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับชาติ.....	124
	การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ.....	124
ประวัติผู้วิจัย		125

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้าที่
1.1	เอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ (II).....	8
1.2	ผลของตัวทำละลายต่อเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) benzimidazole (8).....	9
1.3	การศึกษาการเลือกจำเพาะทางสเตอริโอของปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของ <i>cis</i> - และ <i>trans</i> -stilbenes เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8).....	11
1.4	เอพอกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะของ cholesteryl acetate และ cholesteryl benzoate เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (1-7) และ Co(II) benzimidazole (8).....	12
1.5	เอพอกซิเดชันของ 4-vinylcyclohexene เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8).....	13
1.6	เอพอกซิเดชันของ geraniol และ geranyl acetate เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8).....	14
1.7	เอพอกซิเดชันแบบเลือกจำเพาะทางเคมีของ <i>trans</i> -2-hexen-1-ol, 3-octen-1-ol และ cinnamyl alcohol เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8).....	15
1.8	เอพอกซิเดชันของแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4) และ Co(II)Benzimidazole (8).....	16
2.1	ค่าอัตราส่วนของซิลิกาต่อไทเทเนียมและ specific surface area ของ TS-1.....	27
2.2	ค่าอัตราส่วนของซิลิกาต่อไทเทเนียมและ specific surface area ของ Ti-MWW ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ 1 โดยใช้เวลาในการตกผลึก 9 วัน.....	33
2.3	Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และ Ti-MWW ในปฏิกิริยา phenol hydroxylation ที่ใช้ H ₂ O ₂ เป็นตัว oxidant.....	34
2.4	Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix และ Ti-MWW-acid ในปฏิกิริยา hydroxylation ของ phenol ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ.....	36
2.5	ค่า Henry's constants (<i>K_p</i>) สำหรับค่าการดูดซับของฟีนอลในตัวทำละลายที่ต่างกันในตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 crystals และค่า activity coefficients (γ).....	37

2.6	ประสิทธิภาพและความจำเพาะต่อปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix และ Ti-MWW-acid ในปฏิกิริยา phenol hydroxylation ด้วย H_2O_2 เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยาต่างกัน.....	38
3.1	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	43
3.2	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	44
3.3	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	46
3.4	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	47
3.5	พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	48
3.6	พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	49
3.7	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	50
3.8	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	51

3.9	พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane และ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	53
3.10	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	54
3.11	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	55
3.12	พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane และ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	56
3.13	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	57
3.14	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	58
3.15	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ แบบที่ 2 กับ secondary n-butane และ iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	59
3.16	พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ primary n-butane, secondary n-butane และ iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	60
3.17	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ ethane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	61

3.18	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	62
3.19	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	63
3.20	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	64
3.21	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	65
3.22	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	66
3.23	โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	67
3.24	พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	68
4.1	ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (crystal size) และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของคอมพอสิตและ Bulk TiO ₂ ที่เตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ	82
4.2	ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ของคอมพอสิตที่มีสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกัน.....	87
4.3	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าขั้วคาร์บอน, ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์, ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต, ขั้วไฟฟ้า TiO ₂ จากการเตรียมที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส.....	100

4.4	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ได้จากไซคลิกโวลแทจโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต ซึ่งมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่างกัน คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	103
4.5	ค่าการเก็บประจุจำเพาะ จากเทคนิคไซคลิกโวลแทจเมทริกซ์ของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ.....	104
4.6	ค่าการเก็บประจุจำเพาะ จากเทคนิคไซคลิกโวลแทจเมทริกซ์ของขั้วไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกัน.....	106
4.7	ค่าการเก็บประจุจำเพาะจากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ.....	112
4.8	ค่าการเก็บประจุจำเพาะจากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต 10, 20, 30 และ 40 %.....	116

สารบัญรูป

รูปที่		หน้าที่
1.1	การศึกษาทางจลนศาสตร์ของเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4), Co(II) Benzimidazole (8) และ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
2.1	XRD pattern ของ as-synthesized TS-1 เมื่อ Si/Ti ratio in gel เท่ากับ 40 ที่เตรียมโดยใช้ template ชนิดต่างๆ a) pure TPAOH b) Mixed TPAOH และ TPABr c) TPABr.....	24
2.2	SEM image ของ as-synthesized TS-1 ที่เตรียมโดย template ชนิดต่างๆ a) pure TPAOH b) Mixed TPAOH และ TPABr c) TPABr.....	25
2.3	DR-UV spectra ของ as-synthesized TS-1 ที่เตรียมโดย template ชนิดต่างๆ a) pure TPAOH b) Mixed TPAOH และ TPABr c) TPABr.....	26
2.4	XRD pattern ของ as-synthesized Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน และวิธีที่ 2 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน d) 7 วัน e) 8 วัน f) 9 วัน.....	28
2.5	SEM image ของ as-synthesized Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน.....	29
2.6	DR-UV spectra ของ as-synthesized Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 โดยใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน.....	30
2.7	XRD pattern ของ Ti-MWW ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ 1 เมื่อทำการตกผลึกเป็นเวลา 9 วัน a) as-synthesized sample, b) acid treated sample without calcinations, c) calcined sample after acid treatment, d) calcined sample without acid treatment.....	31
2.8	SEM image ของ Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 เมื่อทำการตกผลึกเป็นเวลา 9 วัน a) calcined after acid treatment, b) calcined without acid treatment.....	31
2.9	DR-UV spectra ของ calcined Ti-MWW เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดแล้ว d) Ti-MWW เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึก 9 วัน และ calcine โดยไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรด.....	32
3.1	แบบจำลองคลัสเตอร์แบบ a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T ของ ZSM-5.....	42

3.2	Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	44
3.3	Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	45
3.4	Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP....	46
3.5	Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP....	47
3.6	พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane (1-PE) และ secondary propane (2-PE) และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane หลังจากการทำ ZPE corrected คำนวณที่ระเบียบวิธี ri-pbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.....	50
3.7	Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	51
3.8	Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	52
3.9	พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane (1-PE) และ secondary n-butane (2-PE) หลังจากการทำ ZPE corrected คำนวณที่ระเบียบวิธี ri-pbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.....	53
3.10	Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	54
3.11	Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.....	55

3.12	พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอน โพรตอนกับ primary iso-butane (1-PE) และ tertiary iso-butane (3-PE) หลังจากการทำ ZPE corrected จำนวนที่ระเบียบวิธี ripbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.....	56
3.13	Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, และ c) 28T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	57
3.14	Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, และ c) 28T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	58
3.15	Transition state ของ a) ปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ secondary n-butane, b) ปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ secondary n-butane, c) ปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ iso-butane, และ d) ปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	59
3.16	พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ primary n-butane, secondary n-butane และ iso-butane หลังจากการทำ ZPE corrected จำนวนที่ระเบียบวิธี ripbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.....	60
3.17	Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ ethane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	61
3.18	Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	62
3.19	Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	63
3.20	Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	64
3.21	Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T จำนวนด้วยวิธี ripbe/SVP.....	65

3.22	Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ripbe/SVP.....	66
3.23	Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ripbe/SVP.....	67
3.24	พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) หลังจากการทำ ZPE corrected คำนวณที่ระดับวิธี pbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.....	69
3.25	พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการแตกแอลเคน (อีเทน และ โพรเพน) แบบที่ 1 และ 2 คำนวณที่ระดับวิธี pbe/SVP กับขนาดของคลัสเตอร์.....	70
3.26	พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) หลังจากการทำ ZPE corrected คำนวณที่ระดับวิธี ripbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.....	71
4.1	โครงสร้างของตัวเก็บประจุ.....	75
4.2	(a) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์ และการเลื่อนเฟสในรูปฟังก์ชันของความถี่ และ(b) Nyquist plot.....	76
4.3	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.....	79
4.4	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.....	79
4.5	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.....	80
4.6	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.....	80
4.7	XRD patterns ของ TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.....	81
4.8	ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน ที่เตรียมโดยวิธีใหม่ อิมเพรกนชันก่อนคาร์บอนในเซชัน.....	83

4.9	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%.....	84
4.10	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%.....	85
4.11	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%.....	85
4.12	XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%..	86
4.13	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะของ Bulk TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C (c) 700°C ที่กำลังขยาย 500 เท่า.....	88
4.14	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 / คาร์บอน (A1) ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C ที่กำลังขยาย 80,000 เท่า และ (c) 700°C ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า.....	88
4.15	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C ที่กำลังขยาย 80,000 เท่า และ(c) 700°C ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.....	89
4.16	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	90
4.17	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่อุณหภูมิต่างๆ ((a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	90
4.18	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 / คาร์บอน (A1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000-40,000 เท่า ตามลำดับ.....	91
4.19	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 / คาร์บอน (A2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	91

4.20	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	92
4.21	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า...	92
4.22	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า (a) คาร์บอน (b) คาร์บอนกัมมันต์ วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	94
4.23	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	95
4.24	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C แล้วปรับสภาพด้วยกรดฟอสฟอริก วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	96
4.25	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ ต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	97
4.26	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ ต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	98
4.27	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับ และเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	99
4.28	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	101
4.29	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	101

4.30	ไอโซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	102
4.31	ไอโซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	102
4.32	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้า (a) คาร์บอน (b) คาร์บอนกัมมันต์ วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	108
4.33	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	109
4.34	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C แล้วปรับสภาพด้วยกรดฟอสฟอริก วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	109
4.35	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	110
4.36	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	110
4.37	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้า TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	111
4.38	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	113
4.39	สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4	114

- 4.40 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 115
- 4.41 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 115

สารบัญแผนผัง

แผนผังที่		หน้าที่
1.1	ข้อเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาเอพอกไซด์ชันเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบ เชิงซ้อนโคบอลต์.....	17
2.1	อัตราเร็วการให้ความร้อนของ GC column เมื่อสารตัวอย่างที่วิเคราะห์เป็น ของเหลว.....	23
2.2	แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา hydroxylation ของ phenol.....	33

ชื่อแผนงานวิจัย (ภาษาไทย)
(ภาษาอังกฤษ)

การประยุกต์ใช้วัสดุพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี
Application of Porous Materials and Catalysts for Chemical Industry

บทที่ 1

เรื่อง อพอกซิเดชันแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพูนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี

1. บทนำ

อุตสาหกรรมหลักในประเทศไทยในปัจจุบันล้วนเป็นอุตสาหกรรมต่อเนื่องจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น โดยส่วนใหญ่มักจะนำเข้าวัตถุดิบจากต่างชาติซึ่งมีราคาแพง ส่งผลให้เมื่อนำมาทำการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์จึงมีต้นทุนสูงและไม่สามารถที่จะแข่งขันกับตลาดโลกได้ อีกทั้งความต้องการบริโภค สินค้าประเภทพลาสติก ถึงทอ มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น จึงมีความต้องการที่จะเปลี่ยนรูปสารที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้นซึ่งสามารถผลิตได้ในประเทศเป็นสารขั้นกลาง (intermediate) ที่มีค่าหรือมีราคาสูงขึ้นทางเศรษฐกิจ ซึ่งจะเป็นการลดการนำเข้าทางหนึ่งและเป็นแนวทางในการพัฒนาวิทยาการและเทคโนโลยีภายในประเทศอีกด้วย

เอพอกไซด์ (epoxide) เป็นสารประกอบที่มีความสำคัญทางเคมีสังเคราะห์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาอพอกซิเดชันของแอลคีน ตัวออกซิไดซ์ในปฏิกิริยาอพอกซิเดชันที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมีอยู่หลายกลุ่ม ตัวอย่างเช่น เปอร์ออกไซด์ และเปอร์ออกไซด์แอซิด เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเมทาคลอโรเปอร์เบนโซอิกแอซิด จากการศึกษาเอกสารอ้างอิงพบว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาอพอกซิเดชันของแอลคีนไปเป็นเอพอกไซด์จะมีอัตราเร็วที่ไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่ใช้แอลคีนที่มีหมู่แทนที่มากกว่ามักเกิดปฏิกิริยาอพอกซิเดชันด้วยอัตราเร็วสูงกว่าแอลคีนที่มีหมู่แทนที่น้อยกว่า [1] ปฏิกิริยาอพอกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่น่าสนใจและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง นอกเหนือจากวิธีการดังกล่าว ปฏิกิริยาอพอกซิเดชันสามารถเกิดขึ้นได้อย่างเลือกจำเพาะโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการเลือกลิแกนด์และโลหะแทรนซิชันที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพมาสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ลิแกนด์ที่ได้มีการศึกษามีหลายกลุ่มเช่น พอร์ไฟริน (porphyrin) และชิฟเบส (Schiff base) [2-10] เป็นต้น ส่วนโลหะที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอพอกซิเดชัน ได้แก่ แมงกานีส เหล็ก รูทีเนียม โคบอลต์และโครเมียม เป็นต้น

จากการศึกษาเอกสารอ้างอิงเกี่ยวกับปฏิกิริยาอพอกซิเดชัน พบว่า มีรายงานเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบตัวออกซิไดซ์หลายชนิด ตัวอย่างเช่น ในปี 1983 Groves และคณะ ได้ศึกษาปฏิกิริยาอพอกซิเดชันของแอลคีนโดยใช้ (chloro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato) iron(III) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิสแอลคีน โดยมี iodosylbenzene เป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น *cis-stilbene*, *cyclohexene*, *cyclooctene*, *norbornene* และ *cyclohexenone* เป็นต้น พบว่าได้ผลผลิตค่อนข้างสูงและมีความเลือกจำเพาะในการ

เกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ ทรานส์-แอลคีน (*trans*-alkene) จะเกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี ภายใต้ภาวะที่ใช้ในการศึกษา เดียวกันนี้[11]

ในปี 1994 Iqbal และคณะ ได้รายงานการใช้ [bis(salicylidene-*n*-phenethyl)] cobalt(II) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แอลดีไฮด์และออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ระบบดังกล่าวสามารถเปลี่ยนรูป แอลคีนเป็นเอพอกไซด์ได้อย่างเลือกจำเพาะ คณะผู้วิจัยได้เสนอว่า เอนไซม์เรดิกัลอาจเป็นสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา [12]

Hill และคณะ ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของแอลคีนอย่างเลือกจำเพาะ โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ *p*-cyano-*N,N*-dimethylaniline *N*-oxide เป็นตัวออกซิไดซ์ ในปี 1996 พบว่า การแทนที่ลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ด้วยเฮเทอโรโพลีแอนไอออน (Co-substituted heteropolyanions) จะทำให้ปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันที่เกิดขึ้นมีความเลือกจำเพาะสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับแอลคีนที่มีหมู่แทนที่สองหมู่ เช่น ไซโคลเฮกซีน ส่วนแอลคีนที่พันธะคู่อยู่ที่ปลายโมเลกุล (terminal alkene) พบว่าเกิดปฏิกิริยาไม่ดี[13]

ในปี 1997 Chou และคณะ ได้รายงานการศึกษาปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของแอลคีนโดยใช้ cobalt(II) tetraphenylporphyrin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้แอลดีไฮด์และออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่า แอลคีนสามารถเปลี่ยนรูปเป็นเอพอกไซด์ได้อย่างเลือกจำเพาะและให้ผลผลิตสูง[14]

ในปี 1998 Liu และคณะ ได้รายงานปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของแอลคีนอย่างเลือกจำเพาะโดยใช้ ruthenium-*meso*-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมี 2,6-di-chloro-pyridine *N*-oxide เป็นเทอร์มินัลออกซิแดนซ์ แอโรมาติกและแอลิฟาติกแอลคีน เช่น *cis*-stilbene, *cis*- β -methylstyrene และ *cis*- β -deuteriostyrene สามารถเปลี่ยนไปเป็นเอพอกไซด์ได้อย่างเลือกจำเพาะและให้ผลผลิตสูง[15] ในปีต่อมาผู้วิจัยคณะนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันโดยใช้ *trans*-dioxoruthenium(VI) porphyrins และสารประกอบเชิงซ้อนที่เกี่ยวข้อง พบว่า ปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันสามารถเกิดขึ้นได้อย่างเลือกจำเพาะ แต่จะขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยา เช่น ชนิดของแอลคีน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอพอกซิเดชัน [16]

ในปี 2001 Adam และคณะ ได้รายงานการศึกษาปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันโดยใช้ manganese(III) salen เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมี iodosylbenzene เป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่าเมื่อเปลี่ยนชนิดของตัวออกซิไดซ์ในปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของ *cis*-stilbene จะทำให้อัตราส่วนการเกิด ซิสและทรานส์ มีความแตกต่างกัน [17]

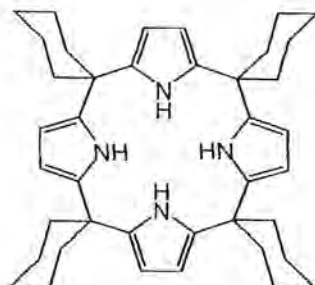
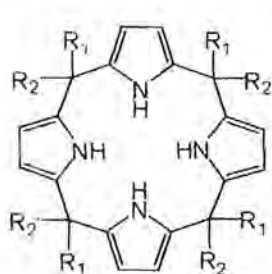
ในปีเดียวกัน O'Mahony และคณะ ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของ *E*- β -methylstyrene โดยแปรหมู่แทนที่ในลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อน chromium(VI) salen และมี iodosylbenzene เป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่า ถ้าหมู่แทนที่ของลิแกนด์เปลี่ยนไปจะทำให้เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา และเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเปลี่ยนไป[18]

ในการศึกษาครั้งนี้ จะสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ของลิแกนด์สองกลุ่มที่สังเคราะห์ขึ้น ได้แก่ คาลิกซ์[4]ไพโรลและซีฟเบสในกลุ่มไทโอฟิน ลิแกนด์ทั้งสองกลุ่มนี้มีรายงานการสังเคราะห์ไว้ในเอกสารอ้างอิง แต่ยังไม่มียางานการใช้ประโยชน์ในแง่มุมของการเป็นลิแกนด์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ที่พิสูจน์เอกลักษณ์แล้ว จะนำมาศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีนเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันอื่นๆ ที่เคยมีรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิงทั้งด้าน regioselectivity และความเลือกจำเพาะทางสเตอริโอเคมี (stereoselectivity) จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ของลิแกนด์สองกลุ่มดังกล่าวให้ผลการทดลองที่น่าสนใจ และควรที่จะพัฒนาและคิดค้นระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูงและมีความเลือกจำเพาะสูงที่สุด นอกจากนี้จะสามารถประยุกต์ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้พัฒนาขึ้นสำหรับการเตรียมสารชั้นกลางเอพอกไซด์ที่มีประโยชน์ต่อไป ซึ่งจะเป็นแนวทางสำคัญในการพัฒนาการเตรียมสารเคมีชั้นกลางในประเทศต่อไป

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์ calix[4]pyrrole ลิแกนด์

หยด methanesulfonic acid ซ้ำๆ ลงในสารละลายของคีโตนที่สนใจ (1 mol-equiv) และพิโรลที่กลั่นใหม่ (1 mol-equiv) ในเอทานอล รีฟลักซ์นาน 4 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นจะเกิดตะกอนสีขาว กรองและตกผลึกด้วยเอทานอลหรือตัวทำละลายที่เหมาะสม ได้เตรียม calix[4]pyrrole ลิแกนด์ (1-7)



- 1 $R_1 = R_2 = \text{Me}$
- 2 $R_1 = R_2 = \text{Et}$
- 4 $R_1 = \text{Me}, R_2 = 4\text{-methoxyphenyl}$
- 5 $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{phenyl}$
- 6 $R_1 = \text{phenyl}, R_2 = \text{phenyl}$
- 7 $R_1 = \text{Me}, R_2 = 4\text{-tert-butylphenyl}$

3

meso-Octamethylcalix[4]pyrrole (1): White crystal (82%); m.p. 220-222°C; IR (KBr, cm^{-1}): 3437 (s), 2978 (s), 1640 (m), 1451 (m), and 1272 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.04 (4H, bs, pyrrole NH), 5.89 (8H, d, $J = 2.6$ Hz, pyrrole CH), 1.50 (24H, s, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 138.4, 102.8, 35.2 and 29.1

meso-Octaethylcalix[4]pyrrole (2): White crystal (80%); m.p. 119-220°C; IR (KBr, cm^{-1}): 3454 (s), 2979 (s), 1644 (m), 1498 (m) and 1235 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.00 (4H, bs, pyrrole NH), 5.94 (8H, d, $J = 2.7$ Hz, pyrrole CH), 1.83 (16H, m, ethyl CH_2), 0.62 (24H, t, $J = 7.5$ Hz, ethyl CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 136.8, 105.5, 43.5, 28.8 and 8.4.

Tetraspirocyclohexylcalix[4]pyrrole (3): White solid (85%); m.p. 268-269^oC; IR (KBr, cm⁻¹): 3446 (s), 2931 (s), 2856 (m), 1630 (s) and 1451 (m); ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.04 (4H, bs, pyrrole NH), 5.87 (8H, d, *J* = 3.0 Hz, pyrrole CH), 1.88 (16H, m, cyclohexyl CH₂), 1.42 (24H, m, cyclohexyl CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 136.4, 103.4, 39.6, 37.1, 26.0 and 22.7.

meso-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-tetramethyl-calix[4]pyrrole (4): Brown solid (99%); m.p. 121-122^oC; IR (KBr, cm⁻¹): 3431 (s), 2970 (s), 2832 (m), 1608 (s), 1456 (s), and 1250 (s); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.72 (2H, bs, NH), 7.53 (2H, bs, NH), 7.15-6.92 (8H, m, phenyl), 6.85-6.50 (8H, m, phenyl), 5.92-5.66 (8H, m, pyrrole CH), 3.78 (12H, s, -OCH₃) and 1.85 (12H, s); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 157.5, 139.4, 136.8, 128.3, 113.0, 105.5, 55.0, 43.6 and 17.8.

meso-Tetrakis(phenyl)-tetramethyl-calix[4]pyrrole (5): Brown solid (65%); m.p. 296-297^oC; IR (KBr, cm⁻¹): 3428 (s), 2968 (s), 1635 (m), 1489 (m) and 1121 (m); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.46 (4H, bs, pyrrole NH), 7.27-7.07 (20H, m), 5.62-5.94 (8H, m, pyrrole CH) and 1.93 (12H, m); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 147.7, 136.8, 136.5, 127.9, 126.5, 105.9, 44.7 and 29.0.

meso-Octaphenylcalix[4]pyrrole (6): white solid (45%); m.p. 193-195^oC; IR (KBr, cm⁻¹): 3418 (s), 1545 (m), 1484 (m) and 1225 (m); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.91 (4H, bs, pyrrole NH), 7.27-6.72 (40H, m, phenyl), 6.14 (4H, m, pyrrole CH) and 5.96 (4H, m, pyrrole CH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 146.0, 135.3, 129.2, 127.8, 126.7, 109.6, 108.0 and 44.4.

meso-Tetrakis(4-tert-butylphenyl)-tetramethyl-calix[4]pyrrole (7): Brown solid (80%); m.p. 115-116^oC; IR (KBr, cm⁻¹): 3431 (s), 2970 (s), 1573 (m), 1265 (m) and 1199 (m); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.84 (2H, bs, NH), 7.58 (2H, bs, NH), 7.27-7.00 (16H, m, phenyl), 5.90 (4H, d, *J* = 2.5 Hz, pyrrole CH), 5.71 (4H, d, *J* = 2.5 Hz, pyrrole CH) 1.89 (12H, s, CH₃) and 1.30 (36H, s, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 149.2, 144.3, 136.8, 136.5, 127.0, 124.6, 106.2, 105.3, 44.3, 34.3, 31.3, and 29.1.

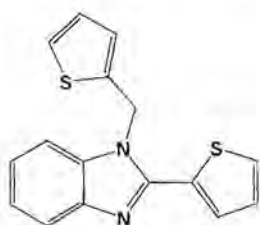
2.2 การสังเคราะห์ tetrapolyanions

หยด BuLi ในเฮกเซน (4 mol-equiv) ที่หยดลงในสารละลาย THF ที่มี calix[4]pyrrole ลิแกนด์ (1 mol-equiv) รีฟลักซ์ของผสมที่ 50^oC นาน 1 ชั่วโมง ระเหยตัวทำละลายจนแห้ง ละลายส่วนที่เหลือในเฮกเซน จะได้สารแขวนลอยสีขาว กรองและล้างด้วยเฮกเซน ทำให้แห้ง

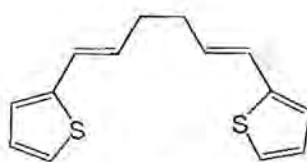
2.3 การสังเคราะห์ cobalt calix[4]pyrrole

ละลาย polyanion ที่สนใจ 4.06 mmol แล้วเติม CoCl₂(THF)₂ 3.38 mmol ในทอลูอีน 120 mL คน สารละลายสีดำที่อุณหภูมิห้องนาน 2 วัน กรอง LiCl แสงสารที่กรองได้ที่ -20^oC จะได้สารประกอบเชิงซ้อน cobalt calix[4]pyrrole

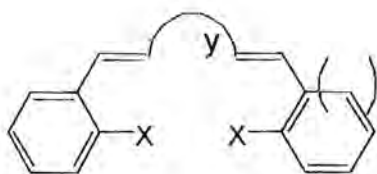
2.4 การเตรียมซิปเบสลิแกนด์



13



17



14 X = OH, Y = -CH₂CH₂-

15 X = OH, Y = -CH₂CH₂CH₂-

16 X = H, Y = -CH₂CH₂-

18 X = OH, Y =

2-(thiophen-2-yl)-1-(thiophen-2-ylmethyl)-1H-benzimidazole (8)

เติมสารละลาย 1,2-phenylenediamine (0.025 mol) ในเอทานอล (30 mL) ลงใน thiophene-2-carboxaldehyde (0.05 mol) จะได้สารละลายสีเขียวเข้ม ให้ความร้อนบนอ่างน้ำร้อนนาน 30 นาทีจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดง ทำให้อุณหภูมิเย็นลง ตั้งทิ้งไว้ข้ามคืนจะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง (86%); m.p. 148-149°C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7.83 (dd, *J* = 6.87 and 1.83 Hz, 1H), 7.51 (dd, *J* = 5.03 and 1.22 Hz, 1H), 7.47 (dd, *J* = 3.82 and 1.22 Hz, 1H), 7.37 (dd, *J* = 7.32 and 1.22 Hz, 1H), 7.29 (m, 2H), 7.23 (dd, *J* = 4.89 and 1.23 Hz, 1H), 7.13 (t, *J* = 4.27 Hz, 1H), 6.94 (t, *J* = 4.43 Hz, 1H), 6.86 (dd, *J* = 3.36 and 1.22 Hz, 1H) and 5.70 (s, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 147.6, 143.0, 138.8, 135.7, 131.8, 129.0, 128.2, 127.2, 125.2, 123.3, 123.0, 119.9, 109.9 and 44.0.

Bis(salicylaldehyde) *N,N'*-ethylenediimine (salen) (9)

ลิแกนด์นี้เตรียมได้จากการหยด ethylenediamine (0.06 mol) ซ้ำๆ ลงใน salicylaldehyde (0.15 mol) และคนที่อุณหภูมิห้องจะได้ของแข็งสีเหลืองเข็ม เมื่อตกผลึก 95% เอทานอลจะได้ผลึกสีเหลืองแวววาว (97%); m.p. 124-125°C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 13.2 (s, 2H), 8.29 (s, 2H), 7.26 (dt, *J* = 7.78 and 1.53 Hz, 2H), 7.18 (dd, *J* = 7.78 and 1.53 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.24 Hz, 2H), 6.83 (dt, *J* = 7.48 and 1.22 Hz, 2H) and 3.84 (s, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 166.3, 160.9, 132.2, 131.4, 118.5, 116.8, and 59.5.

Bis(salicylaldehyde) *N,N'*-trimethylenediimine (saltn) (10)

หยดสารละลายของ 1,3-propylenediamine (0.025 mol) ในเมทานอล (30 mL) ลงใน salicylaldehyde (0.05 mol) คนของผสมที่อุณหภูมิห้อง จะได้ของแข็งสีเหลือง (24%); m.p. 51-52°C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 13.42 (s, 2H), 8.33 (s, 2H), 6.85-7.31 (m, 8H), 3.66-3.69 (dt, 4H *J* = 6.72, 0.92)

and 2.02-2.10 (q, 2H $J = 6.71$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 165.3, 161.0, 132.2, 131.2, 118.7, 118.5, 116.9, 56.7 and 31.6.

Bis(benzaldehyde) N,N' -ethylenediimine (benz) (11)

หยด ethylenediamine (0.05 mol) ซ้ำลงใน benzaldehyde (0.10 mol) ให้ความร้อนสารละลายผสม และคนจนกระทั่งได้ของแข็งสีเหลือง ตกผลึกด้วย 50% เมทานอล-น้ำ ได้ผลึกสีเหลือง (84%); m.p. 48-50°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 8.28 (s, 2H), 7.71-7.67 (m, 4H), 7.40-3.35 (m, 6H) and 3.97 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 162.6, 136.1, 130.6, 128.5, 128.0 and 61.6.

Bis(2-thiophenealdehyde) N,N' -ethylenediimine (thiophen) (12)

ลิแกนด์นี้เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2-thiophenealdehyde (0.05 mol) และ ethylenediamine (0.025 mol) จะได้ของแข็งสีขาว เมื่อกรองและล้างด้วยตัวทำละลายผสมเอทานอล-น้ำ ทำแห้งจะได้ลิแกนด์สีขาว (80%); m.p. 90-91°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 8.34 (s, 2H), 7.36 (d, $J = 5.19$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 3.66$ Hz, 2H), 7.03 (t, $J = 4.42$ Hz, 2H) and 3.90 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 156.2, 142.3, 130.5, 128.7, 127.3 and 60.9.

Bis(salicylaldehyde) N,N' -1,2 phenylenediimine (salophen) (13)

ลิแกนด์นี้เตรียมได้จากการหยด salicylaldehyde (0.07 mol) ซ้ำลงในสารละลายเมทานอลของ *o*-phenylenediamine (0.03 mol) จะได้ของแข็งสีส้ม (82%); m.p. 164-165°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 13.0 (s, 2H), 8.60 (s, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.20 (m, 4H), 7.02 (d, $J = 13.24$ Hz, 2H) and 6.85 (t, $J = 7.32$ Hz) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 163.6, 161.3, 142.4, 133.3, 132.3, 127.7, 119.6, 119.1, 118.9 and 117.5.

2.5 วิธีทั่วไปสำหรับเอพอกซิเดชันของแอลคีน

ละลายแอลคีน (5 mmol), 2-ethylbutyraldehyde (10 mmol) และ cobalt calix[4]pyrrole (0.05 mmol) ในทอลูอินในขวดก้นกลมที่มีลูปโป่งบรรจุแก๊สออกซิเจน คนสารละลายผสมนาน 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง เมื่อถึงระยะเวลาที่ต้องการตรวจสอบปฏิกิริยา เปิดสารละลาย 1 mL สกัดด้วย diethyl ether สิ่งสกัดด้วยสารละลาย NaHCO_3 และน้ำเกลืออิมัลชันตามลำดับ ทำให้สิ่งสกัดปราศจากน้ำด้วย anhydrous Na_2SO_4 วิเคราะห์ด้วย GC โดยการเติมสารมาตรฐานที่ทราบปริมาณที่แน่นอน

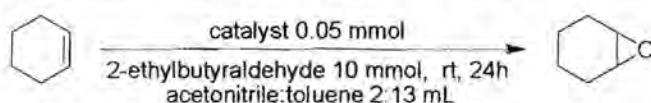
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ผลของลิแกนด์ต่อปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์

ได้ทดลองผลของของลิแกนด์ต่อปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 1

จากตารางที่ 1.1 พบว่าสามารถจำแนกตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ได้สามกลุ่ม ได้แก่ Co(II) calix[4]pyrroles (1-7), Co(II) benzimidazole (8) และ Co(II) Schiff bases (9-13) โดยทั่วไป Co(II) calix[4]pyrrole สามารถเปลี่ยนไซโคลเฮกซีนเป็นไซโคลเฮกซีนออกไซด์ได้ผลผลิตตั้งแต่ต่ำถึงสูง แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของลิแกนด์ สารประกอบที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน เช่น methyl 1 และ ethyl 2 ให้ผลผลิตต่ำ เมื่อเทียบกับหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอนดีมากๆ เช่น 3 หรือ 4 สารประกอบ Co(II) benzimidazole (8) ให้ผลการทดลองที่น่าสนใจมาก ในขณะที่ Co(II) Schiff bases (9-13) ให้ผลการทดลองที่แสดงให้เห็นถึงผลของหมู่แทนที่บนลิแกนด์ Schiff base ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายกับใน Co(II) calix[4]pyrroles

ตารางที่ 1.1 เอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ (II)



Entry	Co catalyst	% Recovery Reactant	% Yield Epoxide	MB
1	1	50	44	94
2	2	40	57	97
3	3	28	74	102
4	4	11	85	96
5	5	37	60	97
6	6	85	16	101
7	7	82	25	102
8	8	5	94	99
9	9	60	37	97
10	10	80	22	102
11	11	75	22	97
12	12	70	31	101
13	13	52	50	102

reaction condition : cyclohexene 5 mmol, catalyst 0.05 mmol
2-ethylbutyraldehyde 10 mmol, CH₃CN:toluene 2:13 mL RT, 24h

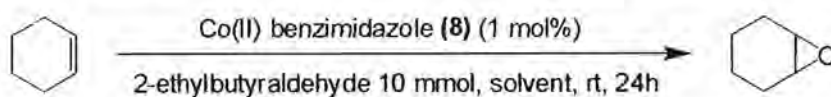
จากผลการทดลองข้างต้น ได้เลือก Co(II) calix[4]pyrrole (4) and Co(II) benzimidazole (8) มาใช้ในการศึกษาต่อไป

3.2 ผลของตัวทำละลายต่อเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Benzimidazole (8)

ได้ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายต่อปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย

Co(II) benzimidazole (8) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ผลของตัวทำละลายต่อเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) benzimidazole (8)



Entry	Solvent	% Recovery Reactant	% Yield Epoxide	MB
1	MeOH	88	10	98
2	EtOH	82	16	98
3	ether	80	24	104
4	CHCl ₃	40	55	95
5	CH ₃ CN	15	81	96
6	hexane	10	84	94
7	toluene	12	83	95
8	DMF	78	27	105
9	THF	50	47	97

reaction condition: cyclohexene 5 mmol, Co(II) benzimidazole 0.05 mmol, 2-ethylbutyraldehyde 10 mmol, solvent 15 mL, rt, 24h

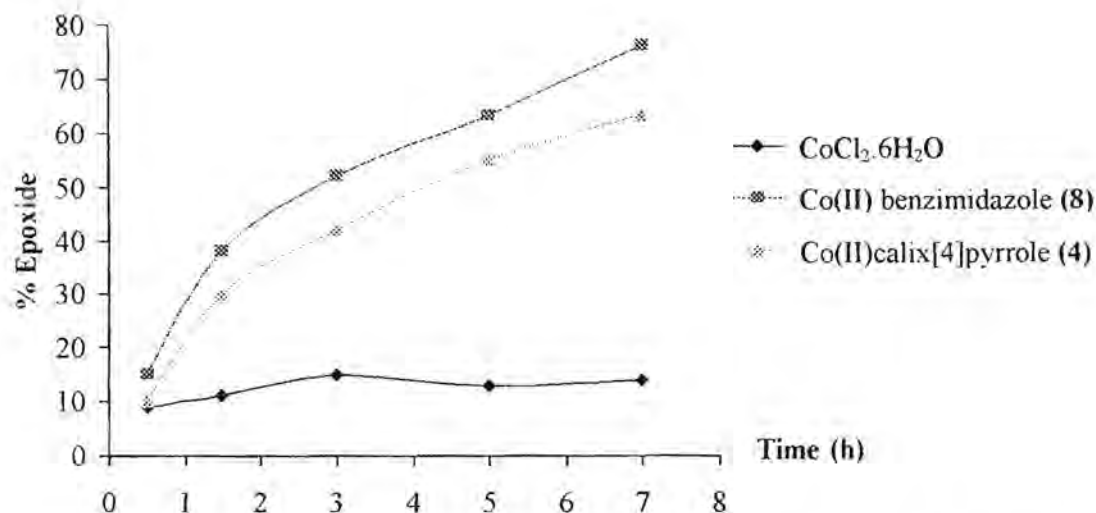
จากการศึกษาพบว่า เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น MeOH และ EtOH ให้ผลผลิตเอพอกไซด์ที่ต่ำ เมื่อใช้ Et₂O, DMF, CHCl₃ และ THF เป็นตัวทำละลาย ให้ผลผลิตต่ำถึงปานกลาง ในขณะที่ CH₃CN และตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำเช่น hexane และ toluene ให้ผลผลิตของเอพอกไซด์ที่ต้องการในปริมาณสูง นอกจากนั้น ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายผสมระหว่าง CH₃CN และ toluene ในอัตราส่วน 2:13, 5:10, 10:5 และ 13:2 พบว่าปฏิกิริยาให้ผลผลิตที่สูงใกล้เคียงกัน (90-94% yield) ในการทดลองต่อไปจึงเลือกใช้ CH₃CN:toluene (2:13) เป็นตัวทำละลายในการศึกษา

3.3 การศึกษาทางจลนศาสตร์ของเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II)

Calix[4]pyrrole (4), Co(II) Benzimidazole (8) และ CoCl₂·6H₂O

ผลการศึกษาทางจลนศาสตร์ของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4), Co(II)

Benzimidazole (8) และ CoCl₂·6H₂O แสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1.1 การศึกษาทางจลนศาสตร์ของเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4), Co(II) Benzimidazole (8) และ CoCl₂·6H₂O.

จากรูปที่ 1.1 เห็นได้ชัดเจนว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) benzimidazole (8) เกิดได้เร็วกว่า Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ CoCl₂·6H₂O, ตามลำดับ ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันเร่งปฏิกิริยาด้วย CoCl₂·6H₂O, Co(II) benzimidazole (8) และ Co(II) calix[4]pyrrole (4) มีค่าประมาณ 4.0, 2.5 และ 3.5 ชั่วโมงตามลำดับ ปฏิกิริยาที่เร่งด้วย CoCl₂·6H₂O พบว่าเกิดช้ามากและให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน < 20%





3.4 เอพอกซิเดชันของแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) Benzimidazole (8)

ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของแอลคีนหลายชนิดเพื่อศึกษาขอบเขตของปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันที่ได้พัฒนามานี้

3.4.1 การศึกษาการเลือกจำเพาะทางสเตอริโอ (Stereoselectivity Study)

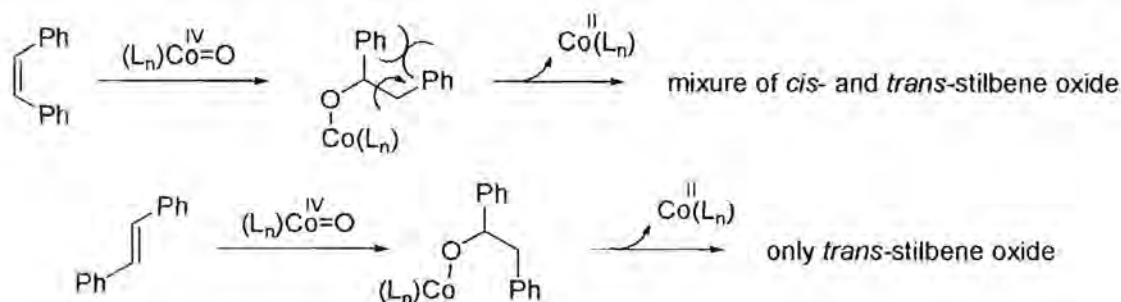
เลือกใช้ *cis*- และ *trans*-stilbenes เป็นสารต้นแบบในการศึกษาครั้งนี้ ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 การศึกษาการเลือกจำเพาะทางสเตอริโอของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ *cis*- และ *trans*-stilbenes เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (**4**) และ Co(II) benzimidazole (**8**)

Entry	Substrate	Catalyst	%Recovery Reactant	% Epoxide		MB
				<i>cis</i> -form	<i>trans</i> -form	
1		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	51	21	25	97
2		Co(II) benzimidazole (8)	46	23	28	97
3		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	50	-	45	95
4		Co(II) benzimidazole (8)	45	-	53	98

reaction condition: substrate 5 mmol, catalyst 0.05 mmol, 2-ethylbutyraldehyde 20 mmol, CH₃CN:toluene 2:13 mL, rt, 24h

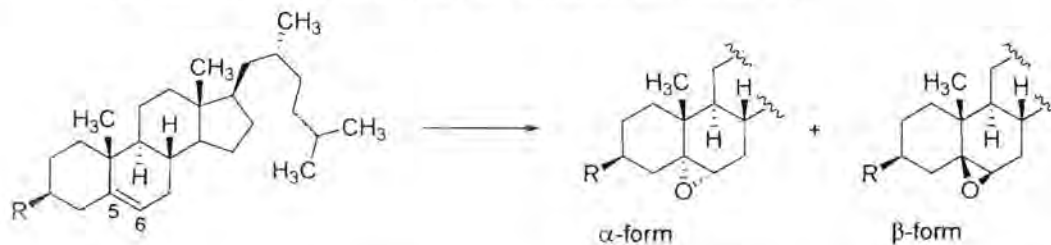
จากการศึกษาพบว่า ออกซิเดชันของ *trans*-stilbene ให้ผลิตภัณฑ์ *trans*-epoxide เท่านั้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากออกซิเดชันของ *cis*-stilbene เป็นของผสมระหว่าง *cis*- และ *trans*-stilbene oxides ในสัดส่วนประมาณ 1:1 ผลการศึกษานี้บ่งชี้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาของ *trans*-stilbene เกิดผ่านสารขั้นกลาง *trans*-radical ที่มีความเสถียรมากกว่า *cis*-form ซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปเป็น *trans*-form ได้



Cholesteryl acetate และ cholesteryl benzoate

ผลการออกซิเดชันของ cholesteryl acetate และ cholesteryl benzoate แสดงในตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.4 เอฟอกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะของ cholesteryl acetate และ cholesteryl benzoate เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (1-7) และ Co(II) benzimidazole (8)



Entry	Substrate	Catalyst	% Yield ^b	α -epoxide : β -epoxide ^c
1 ^a		-	84	70 : 30
2		1	82	50 : 50
3		2	95	40 : 60
4		3	78	37 : 63
5	CH ₃ COO-	4	91	35 : 65
6		5	88	45 : 55
7		6	85	35 : 65
8		7	80	35 : 65
9		8	80	50 : 50
10 ^a		-	78	71 : 29
11	PhCOO-	4	76	34 : 66
12		8	81	50 : 50

reaction condition: substrate 5 mmol, catalyst 0.05 mmol, 2-ethylbutyraldehyde 10 mmol, C₂H₄Cl₂, rt, 24h

^a substrate 5 mmol, *m*-CPBA 7.5 mmol, CH₂Cl₂, 0°C, 4h

^b Isolate yield ^c determined by ¹H-NMR analysis

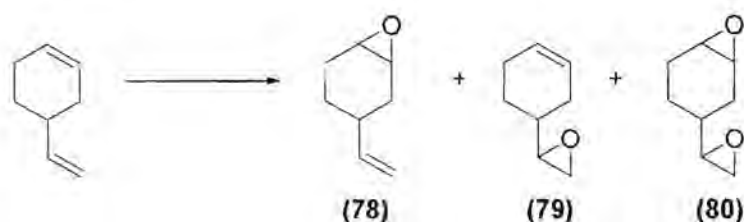
จากการทดลองพบว่าสเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอฟอกซิเดชันที่ตำแหน่งพันธะคู่ 5,6 ของ cholesteryl acetate เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrroles (1-7) เป็น 5,6- β -epoxide ในขณะที่เมื่อใช้ Co(II) benzimidazole (8) สามารถเอฟอกซิไดซ์ได้เอฟอกไซด์ในปริมาณผลผลิตสูง แต่ความเลือกจำเพาะต่ำ อัตราส่วนของ α - และ β -epoxides ประมาณ 1:1 ผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่า Co(II) benzimidazole (8) ไม่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอสมมาตรได้ ต้องมีการปรับสภาพโครงสร้างของลิแกนด์ อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ Co(II) calix[4]pyrroles เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ของผสมของ 5,6- α - และ 5,6- β -epoxides ตัวอย่างเช่น อัตราส่วน 70 ต่อ 30 (entry 1) ซึ่งเป็นข้อมูลที่น่าสนใจเพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้แสดงส

เทอร์โรเคมีที่แตกต่างไปจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากระบบเอพอกซิเดชันที่ใช้ *m*-CPBA เป็นรีเอเจนต์ อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนหมู่แทนที่จากหมู่ acetate เป็น benzoate เพื่อศึกษาผลจากความกะกะ ไม่ส่งผลต่ออัตราส่วนในการเกิดปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันทางสเตอริโอเคมี

3.4.2 การศึกษาความเลือกจำเพาะทางรีจีโอ (Regioselectivity Study)

ได้เลือกใช้ 4-Vinylcyclohexene, geraniol และ geranyl acetate เป็นสารต้นแบบในการศึกษาผลการเอพอกซิเดชันของ 4-Vinylcyclohexene ภายใต้ภาวะมาตรฐานที่ศึกษาได้แสดงในตารางที่ 1.5

ตารางที่ 1.5 เอพอกซิเดชันของ 4-vinylcyclohexene เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (**4**) และ Co(II) benzimidazole (**8**)



Entry	Catalyst	%Recovery Reactant	%Yield Epoxide (78 : 79 : 80)	MB
1 ^a	-	40	65 (20:1:0)	105
2	Co(II) calix[4]pyrrole (68)	20	84 (12:0:1)	104
3	Co(II) benzimidazole (72)	20	84 (12:0:1)	104
4 ^b	Co(II) calix[4]pyrrole (68)	31	63 (7.8:1:0)	94
5 ^b	Co(II) benzimidazole (72)	20	73 (7.8:1:0)	103
6 ^c	Co(II) calix[4]pyrrole (68)	16	80 (7:0:1)	96

reaction condition: 4-vinylcyclohexene 5 mmol, catalyst 0.05 mmol, 2-ethylbutyraldehyde 10 mmol, CH₃CN:toluene 2:13 mL, rt, 24h

^a 4-vinylcyclohexene 5 mmol, *m*-CPBA 7.5 mmol, CH₂Cl₂, 0°C

^b CH₃CN was used as solvent

^c CH₃CN was used as solvent and 2-ethylbutyraldehyde 20 mmol

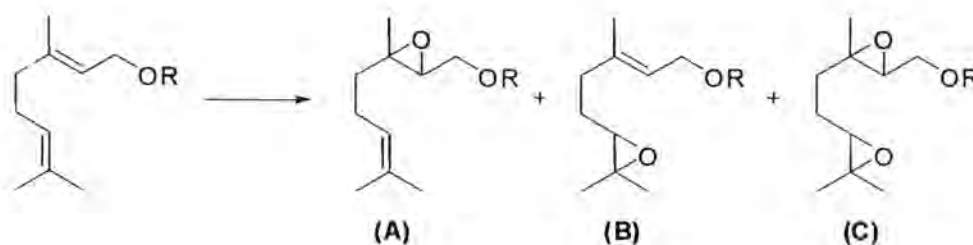
4-Vinylcyclohexene มีพันธะคู่สองตำแหน่งที่ภายในโมเลกุลและปลายสุดของโมเลกุล นอกวงไซโคลเฮกเซน ดังนั้นในการเกิดเอพอกไซด์สามารถเกิดไอโซเมอร์ได้สามไอโซเมอร์ คือ 1,2-oxide A, 7,8-oxide B และ 1,2,7,8-diepoxy C จากรายงานปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันด้วย *m*-CPBA พบว่าได้ผลิตภัณฑ์สองชนิดคือ 1,2-oxide A และ 7,8-oxide B ในอัตราส่วน 25:1 ในรายงานฉบับเดียวกันเมื่อใช้ peroxybenzimidic acid เป็นตัวออกซิแดนท์พบว่าได้ 1,2-oxide A และ 7,8-oxide B ในอัตราส่วน 1:1.5 ในการทดลองนี้เมื่อใช้ *m*-CPBA พบว่าได้ 1,2-oxide A และ 7,8-oxide B ในอัตราส่วน 20:1 (entry 1) เมื่อใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co(II) calix[4]pyrrole (**4**) และ Co(II) benzimidazole (**8**) ให้ความเลือกจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาสูง เช่น เมื่อใช้ตัวทำละลายผสมระหว่าง CH₃CN และ toluene จะได้ 1,2-oxide A และ 1,2,7,8-diepoxyde C ในอัตราส่วน 12:1 (entries 2, 3) การเกิดผลิตภัณฑ์ C เชื่อว่าเกิดจากการอ็อกซิไดซ์ 1,2-oxide A อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ CH₃CN ไม่พบ 1,2,7,8-diepoxyde C (entries 4, 5). อัตราส่วนของ 1,2-oxide A และ 7,8-oxide B มีค่าเป็น 7.8:1 เมื่อเพิ่มปริมาณ 2-ethylbutyraldehyde จาก 10 เป็น 20 mmol พบว่าเกิด overoxidation อัตราส่วนของ 1,2-oxide A และ 1,2,7,8-diepoxyde C เปลี่ยนเป็น 7:1 (entry 6) ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าความเลือกจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับตัวทำละลาย จากผลการทดลองที่ได้สามารถอธิบายได้จากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พันธะคู่ ตำแหน่งพันธะคู่ในวงไซโคลเฮกเซนมีความหนาแน่นมากกว่าจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันได้ดีกว่า

Geraniol และ geranyl acetate

geraniol เป็นผลิตภัณฑ์ธรรมชาติกลุ่มเทอร์พีนมีพันธะคู่สองตำแหน่ง ผลการศึกษาแสดงไว้ในตารางที่ 1.6

ตารางที่ 1.6 เอพอกซิเดชันของ geraniol และ geranyl acetate เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (**4**) และ Co(II) benzimidazole (**8**)



Entry	Substrate	Catalyst	Oxidant (mmol)	Reactant	% Epoxide ^a			MB
					A	B	C	
1	R = H	-	-	58	20	25	-	103
2	R = H	Co(II) calix[4]pyrrole (4)	10	trace	41	52	-	93
3	R = H	Co(II) calix[4]pyrrole (4)	20	trace	-	-	92	92
4	R = H	Co(II) benzimidazole (8)	10	trace	40	55	-	95
5	R = OAc	Co(II) calix[4]pyrrole (4)	10	trace	trace	90	-	90

reaction condition: substrate 5 mmol, catalyst 0.05 mmol, 2-ethylbutyraldehyde, CH₃CN:toluene 2:13 mL, rt, 24h

^a yield and selectivity were determined by ¹H-NMR

เอพอกไซด์ของ geraniol และ geranyl acetate เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8) ให้ของผสมของ 2,3-epoxide A และ 6,7-epoxide B (entry 2 และ 4) เมื่อใช้ *m*-CPBA จะได้ 2,3-epoxide A และ 6,7-epoxide B ในอัตราส่วน 1:1 (entry 1) เมื่อเพิ่มปริมาณ 2-ethylbutyraldehyde เป็น 20 mmol จะได้ diepoxygeraniol (C) ในปริมาณสูง (entry 3) เมื่อใช้ geranyl acetate เป็นสารตั้งต้น จะได้ 6,7-epoxygeranyl acetate เป็นผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียวในปริมาณสูง (entry 5) ผลการศึกษานี้ยืนยันว่าความเลือกจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น ณ พันธะคู่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง

3.4.3 การศึกษาความเลือกจำเพาะทางเคมี (Chemoselectivity Study)

ได้ทดลองใช้แอลกอฮอล์แอลกอฮอล์บางชนิดเป็นสารตั้งต้นในการศึกษาความเลือกจำเพาะทางเคมี ผลการศึกษาแสดงไว้ในตารางที่ 1.7

ตารางที่ 1.7 เอพอกไซด์แบบเลือกจำเพาะทางเคมีของ *trans*-2-hexen-1-ol, 3-octen-1-ol และ cinnamyl alcohol เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8)

Entry	Substrate	Catalyst	%Recovery Reactant	% Yield Epoxide	MB
1		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	42	60	102
2		Co(II) benzimidazole (8)	24	75	99
3		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	51	45	97
4		Co(II) benzimidazole (8)	48	54	102
5		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	25	74	99
6		Co(II) benzimidazole (8)	10	89	99

reaction condition: substrate 5 mmol, catalyst 0.05 mmol, 2-ethylbutyraldehyde 20 mmol, CH₃CN 15 mL, rt, 24h


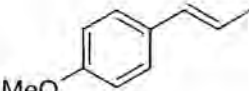
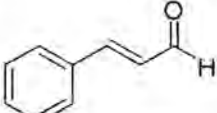
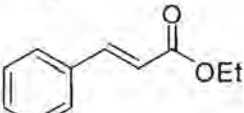
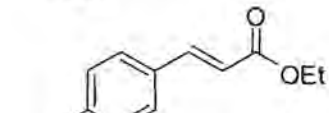
Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8) สามารถเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยน allylic alcohol เป็นเอพอกไซด์ที่สอดคล้องกันได้ในปริมาณปานกลางถึงสูง ผลการศึกษาให้ข้อมูลที่น่าสนใจว่า ระบบที่ได้พัฒนาขึ้นนี้สามารถเอพอกไซด์ตำแหน่งพันธะคู่ได้โดยปราศจากการเกิดปฏิกิริยาที่หมู่ไฮดรอกซี

3.5 เอพอกซิเดชันของแอลคีนชนิดต่างๆ เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4) และ Co(II)

Benzimidazole (8)

นอกเหนือจากแอลคีนที่ได้ศึกษาข้างต้น ได้ทดลองเอพอกซิไดซ์แอลคีนชนิดอื่นๆ เพิ่มเติม ผลการศึกษาแสดงในตารางที่ 1.8

ตารางที่ 1.8 เอพอกซิเดชันของแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4) และ Co(II)

Entry	Substrate	Catalyst	% Epoxide
1		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	35, 44 ^a
2		Co(II) benzimidazole (8)	31, 45 ^a
3		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	74
4		Co(II) benzimidazole (8)	70
5		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	NR
6		Co(II) benzimidazole (8)	NR
7		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	NR
8		Co(II) benzimidazole (8)	NR
9		Co(II) calix[4]pyrrole (4)	NR
10		Co(II) benzimidazole (8)	NR

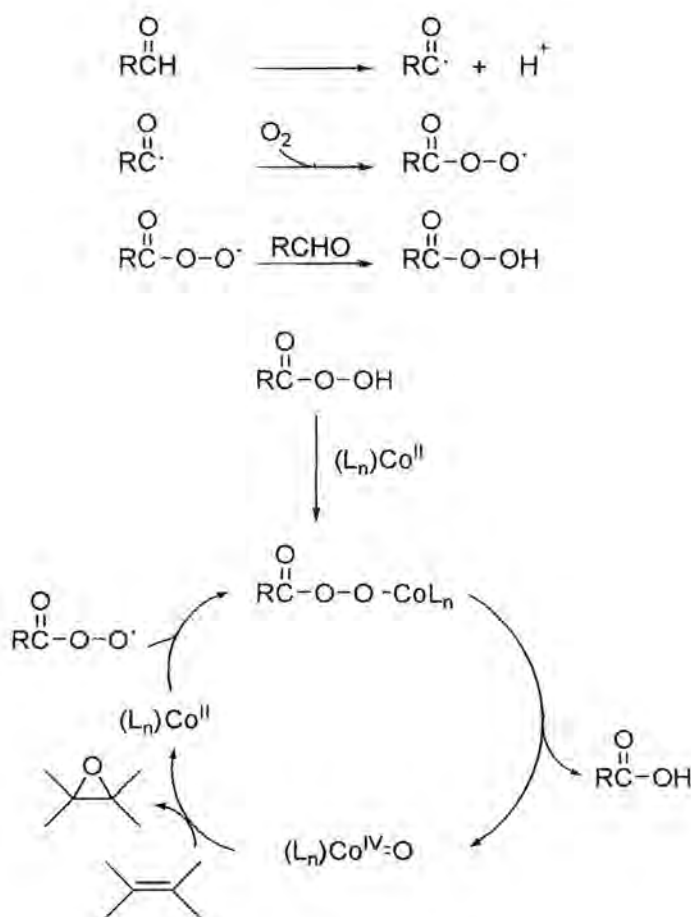
reaction condition: substrate 5 mmol, catalyst 0.05 mmol, 2-ethylbutyraldehyde 20 mmol, CH₃CN:toluene 2:13 mL, rt, 24h
^aCH₃CN 15 mL

เอพอกซิเดชันของ *cis*-4-hexen-1-ol เร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) calix[4]pyrrole (4) และ Co(II) benzimidazole (8) ได้เอพอกไซด์ในปริมาณน้อย เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายจากตัวทำละลายผสมของ toluene และ CH₃CN เป็น CH₃CN จะได้ผลผลิตในปริมาณที่สูงขึ้น (44% และ 45%, ตามลำดับ) (entry 1, 2) โมโนกรีของ anethole ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติอีกชนิดหนึ่งสามารถเกิดเอพอกไซด์ได้ผลผลิตที่ดี (entry 3, 4) อย่างไรก็ตามภายใต้ภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยาที่ได้ศึกษา ไม่สามารถเอพอกซิไดซ์ cinnamaldehyde, ethyl cinnamate และ ethyl 4-methoxy-cinnamate ได้ ทั้งนี้เนื่องจากหมู่เอสเตอร์ของ cinnamate เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พันธะคู่ต่ำ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจึงต่ำ

3.6 ข้อเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4) และ Co (II) Benzimidazole (8)

ข้อเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเร่งปฏิกิริยาด้วย Co(II) Calix[4]pyrrole (4) และ Co (II) Benzimidazole (8) แสดงในแผนภาพที่ 1.1

สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์มีสองบทบาท คือเกิดปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์เกิด acyl radical (RC(O)•) acyl radical นี้เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ acylperoxy radical (RC(O)OO•) ซึ่งเป็น carrier ในกลไกแบบลูกลูโซ่โดยการทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์อีกโมเลกุลหนึ่งได้เป็น การเกิดออกซิเดชัน คาดว่าเกิดผ่านสารขั้นกลาง cobalt oxo ที่มีออกซิเดชันสภาวะสูง



แผนผังที่ 1.1 ข้อเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์

4. สรุป

สามารถสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของลิแกนด์ในกลุ่ม calix[4]pyrrole 7 ชนิด ซิฟเบส 5 ชนิดและ benzimidazole 1 ชนิด และสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ของลิแกนด์เหล่านั้น ได้ ทดลองการเร่งปฏิกิริยากับไซโคลเฮกซีนเพื่อหาภาวะที่เหมาะสม พบว่า สามารถค้นพบสารประกอบเชิงซ้อน

โคบอลต์ 4 และ 8 ที่มีศักยภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีน นอกจากนั้นได้ศึกษาขอบเขตของระบบเอพอกซิเดชันที่ได้พัฒนาขึ้นกับแอลคีนหลายชนิดเพื่อศึกษาความเลือกจำเพาะทางเคมี สเตอริโอเคมีและรีจีโอ และได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันด้วย

5. เอกสารอ้างอิง

1. Zhang, R.; Yu, W-Y.; Wong, K-Y.; Che, C-M. "Highly Efficient Asymmetric Epoxidation of Alkenes with a D_4 -Symmetric Chiral Dichlororuthenium(IV) Porphyrin Catalyst", *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8145-8153.
2. Chang, J. C.; Labinger, J. A.; Gray, H. B. "Aerobic Epoxidation of Olefins Catalyzed by Electronegative Vanadyl Salen Complexes", *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5927-5930.
3. Anzenbacher, P., Jr.; Jursíková, K.; Shriver, J. A.; Miyaji, H.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Gale, P. A. "Lithiation of *meso*-Octamethylcalix[4]pyrrole: A General Route to C'-Rim Monosubstituted Calix[4]pyrroles", *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7641-7645.
4. Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. "Zirconium *meso*-Octaethylporphyrinogen as a Carrier for Sodium Hydride in Toluene: Zirconium-Sodium Bimetallic Hydride and Alkyls", *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3595-3602.
5. Corwin, A. H.; Chivvis, A. B.; Storm, C. B. "The Structure of Acetonepyrrole", *J. Org. Chem.*, **1964**, *129*, 3702-3703.
6. Angelis, S. D.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. "Oxidation of Metal-*meso*-Octaethylporphyrinogen Complexes Leading to Novel Oxidized Forms of Porphyrinogen Other than Porphyrins. 2 The Redox Chemistry of Iron(II)- and Cobalt(II)-*meso*-Octaethylporphyrinogen Complexes Occurring with the Formation and Cleavage of Two Cyclopropane Units", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5702-5713.
7. Rusch gen. Klaas, M.; Warwel, S. "Chemoenzymatic Epoxidation of Alkenes by Dimethyl Carbonate and Hydrogen Peroxide", *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1025-1026.
8. Yao, H.; Richardson, D. E. "Epoxidation of Alkenes with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3220-3221.
9. Kim, C.; Traylor, T. G.; Perrin, C. L. "MCPBA Epoxidation of Alkenes: Reinvestigation of Correlation between Rate and Ionization Potential", *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9513-9516.

10. Koerner, T.; Slebocka-Tilk, H.; Brown, R. S. "Experimental Investigation of the Primary and Secondary Deuterium Kinetic Isotope Effects for Epoxidation of Alkenes and Ethylene with *m*-Chloroperoxybenzoic Acid", *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 196-201.
11. Groves, J. T.; Nemo, T. E. "Epoxidation Reactions Catalyzed by Iron Porphyrins. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene", *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5786-5791.
12. Punniyamurthy, P.; Bhatia, B.; Iqbal, J. "Cobalt (II)-Catalyzed Reaction of Enolizable Aldehydes with Alkenes in the Presence of Dioxygen: The Role of Acyl Radical", *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 850-853.
13. Zhand, X.; Sasaki, K.; Hill, C. L. "Mechanism in Polyoxometalate-Catalyzed Homogeneous Hydrocarbon Oxo Transfer Oxidation. The $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{68}]^{10-}$ /*p*-Cyano-*N,N*-dimethylaniline *N*-oxide Selective Catalytic Epoxidation System", *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4809-4816.
14. Chou, T-C.; Lee, S-V "Epoxidation of Oleic Acid in the Presence of Benzaldehyde Using Cobalt(II) Tetraphenylporphyrin as Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 1485-1490.
15. Liu, C.-J.; Yu, W.-Y.; Li, S.-G.; Che, C.-M. "Ruthenium *meso*-Tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin Complex Immobilized in Mesoporous MCM-41 as a Heterogeneous Catalyst for Selective Alkene Epoxidations", *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7364-7369.
16. Liu, C.-J.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M.; Yeung, C. H. "A Mechanistic Investigation of Alkene Epoxide by Sterically Encumbered *trans*-Dioxoruthenium (VI) Porphyrins", *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 7365-7374.
17. Adam, W.; Roschmann, K. J.; Saha-Moller, C. R.; Seebach, D. "*cis*-Stilbene and (1 α , 2 β , 3 α)-(2-Ethenyl-3-methoxycyclopropyl)benzene as Mechanistic Probes in the Mn^{III}(salen)-Catalyzed Epoxidation: Influence of the Oxygen Source and the Counterion on the Diastereoselectivity of the Competitive Concerted and Radical-Type Oxygen Transfer", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5068-5073.
18. O'Mahony, C. P.; McGarrigle, E. M.; Renehan, M. F.; Ryan, K. M.; Kerrigan, K. J.; Bousquet, C.; Gilheany, D. G. "Asymmetric Alkene Epoxidation with Chromium Oxo Salen Complexes. A Systematic Study of Salen Ligand Substituents", *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 3435-3438.

บทที่ 2

เรื่อง การสังเคราะห์ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 และไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยู สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบเคมีอินทรีย์ ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพูนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี

1. บทนำ

ตั้งแต่มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มเมทัล โลซิลิเกต (metallo-silicates) คือ ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 มีโครงสร้างแบบซีโอไลต์ MFI โดยบริษัท Enichem [1] จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกจำเพาะ แต่มีข้อจำกัดคือขนาดของโพรงแบบ วงแหวนออกซิเจน 10 อะตอม (10-O ring) มีขนาดเพียง 5.4×5.6 อังสตรอม จึงเหมาะกับสารตั้งต้นที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้สารต้นแบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 มีราคาแพงไม่เหมาะสำหรับการใช้ในอุตสาหกรรมจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดโพรงใหญ่ขึ้นเช่น Ti-Beta [2] (12-O ring) และ Ti-MOR (8, 12-O ring) พบว่าสามารถใช้กับสารตั้งต้นที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้นได้โดยสามารถทำให้ ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงขึ้น ในขณะที่ % ความเลือกจำเพาะ (%selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ลดลง สำหรับ Ti-Beta มีปัญหาการหลุดออกของ Ti ที่อยู่ในโครงสร้าง เมื่อไม่นานมานี้ได้มีรายงานการสังเคราะห์ไทเทโนซิลิเกตชนิดใหม่ซึ่งมีโครงสร้างแบบซีโอไลต์ MWW คือ Ti-MWW [3] ระบบโพรง 2 มิติ ในขณะที่ ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 มีระบบโพรงแบบ 3 มิติ แต่ซีโอไลต์ทั้ง 2 โครงสร้างประกอบด้วยท่อที่มีลักษณะซิกแซก นอกจากนี้ Ti-MWW มีจุดเชื่อมต่อของท่อเป็นโพรงขนาดใหญ่พิเศษ (supercage) ในโครงสร้าง และหลุม (pocket) ขนาดวงแหวน 12-O ring ที่ผิวด้านนอกของโครงสร้างด้วย น่าจะส่งผลให้ ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นสูงขึ้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาใน 4 ขั้นตอน โดยเริ่มจากศึกษาและทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไทเทโนซิลิเกต ที่มีโครงสร้างเดียวกับซีโอไลต์ MFI และ MWW คือไทเทโนซิลิกาไลต์-1 และ Ti-MWW ตามลำดับ จากนั้นทำการสังเคราะห์สารไทเทโนซิลิเกตทั้งสองชนิดตามภาวะที่เหมาะสมตามที่ศึกษาได้ ขั้นตอนต่อไปเป็นการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารไทเทโนซิลิเกตที่เตรียมได้ ส่วนขั้นสุดท้ายนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพแล้วไปทดสอบสมบัติความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์ TS-1

2.1.1 การสังเคราะห์ TS-1 ด้วยสารผสม TPAOH และ TPABr Template

TS-1 สังเคราะห์ได้ในภาวะพื้นฐานในรูปของเจลที่มีอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2 : 0.025\text{TiO}_2 : 0.18\text{TPAOH} : 0.18\text{TPABr} : 36.5\text{H}_2\text{O}$ โดยอ้างอิงจาก Thangaraj [4] ยกเว้น template ที่เปลี่ยนมาใช้ tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) และ tetrapropylammonium bromide (TPABr) วิธีการสังเคราะห์แบ่งสารละลายเป็น 3 ส่วน สารละลาย A เตรียมโดยละลาย TEOS 37.82 กรัม ใน 2-propanol 66 กรัม สารละลาย B เตรียมโดยละลาย TBOT 1.547 กรัม ใน 2-propanol 16.5 กรัม และสารละลาย C เตรียมโดยละลาย 8.892 กรัม ของ TPABr ในน้ำ deionize 59 กรัม และนำมาผสมกับ TPAOH 53.16 กรัม จากนั้นนำสารละลาย A มาใส่ในขวดก้นกลมสี่คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร ในบรรยากาศไนโตรเจนและนำไปแช่ในอ่างน้ำแข็ง เติม TEAOH 13.28 กรัม ที่ใช้เป็น template โดยการค่อยๆหยด ตั้งคนไว้ 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมสารละลาย B และ C โดยการค่อยๆหยดที่ละสารละลายแล้วตั้งคนไว้อย่างละ 1 ชั่วโมง ตามลำดับ ควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส เพื่อทำการระเหยแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายและจากผลิตภัณฑ์ร่วม ทำการปรับ pH ให้ได้เท่ากับ 11.7 โดยใช้สารละลายแอมโมเนีย ขั้นตอนสุดท้ายทำการเติมน้ำและตั้งคนไว้ 1 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทสารใส่ Teflon-lined autoclave ควบคุมอุณหภูมิที่ 170 องศาเซลเซียส ด้วยเตาที่ควบคุมอัตราการหมุนที่ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 วัน จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำ deionize ด้วยเครื่อง centrifugation ที่ความเร็ว 6000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

2.1.2 การสังเคราะห์ TS-1 ด้วย Pure TPAOH Template

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TS-1 ด้วย template ชนิด TEAOH ตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.2.1 โดยไม่ต้องเติมสารละลายแอมโมเนีย ในขั้นตอนแรกใช้ปริมาณ template 10 เปอร์เซ็นต์ ของทั้งหมด ส่วนที่เหลือนำไปใช้ในสารละลาย C ในส่วนของ TPABr ที่ใช้เป็น template จะใช้ TEAOH แทนในอัตราส่วนโมลที่เท่ากัน โดยมีอัตราส่วน คือ $\text{SiO}_2 : 0.025\text{TiO}_2 : 0.36\text{TPAOH} : 36.5\text{H}_2\text{O}$

2.1.3 การสังเคราะห์ TS-1 ด้วย Pure TPABr Template

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TS-1 ด้วย template ชนิด TEABr ตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.2.1 โดยใช้ template ชนิด TEABr แทน template ชนิด TEAOH ในอัตราส่วนโมลที่เท่ากัน โดยมีอัตราส่วนของเจล คือ $\text{SiO}_2 : 0.025\text{TiO}_2 : 0.36\text{TPABr} : 51\text{H}_2\text{O}$

2.2 การสังเคราะห์ Ti-MWW

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ti-MWW ตามขั้นตอนกระบวนการ [5] นำสารละลาย template ที่เตรียมไว้โดยละลาย hexamethyleneimine (HM) 28.63 กรัม ในน้ำ deionize 67.45 กรัมในขวดก้นกลมสี่เหลี่ยมขนาด 500 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง คนเป็นเวลา 15 นาที เตรียมสารละลายในสองส่วน ส่วนแรกเติม TBOT 1.70 กรัม ในส่วนที่สองเติม H_2BO_3 16.73 กรัม คนด้วยความเร็วเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ TBOT ถูกไฮโดรไลต์ เติม fumed silica 12.02 กรัม ซึ่งแบ่งเป็นสองส่วนที่เท่ากันโดย สารละลาย A คือ ไทเทเนียม ส่วน สารละลาย B คือ โบรอน ตั้งคนไว้ 1 ชั่วโมง จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันของทั้งสองส่วน จากนั้นคนต่ออีก 1.5 ชั่วโมงเพื่อให้สารละลายเข้ากัน ได้อัตราส่วนของเจล คือ $SiO_2 : 0.025TiO_2 : 0.67B_2O_3 : 1.4HM : 19H_2O$ ทำการเทสารใส่ Teflon-lined autoclave ควบคุมอุณหภูมิที่ 130 องศาเซลเซียส ด้วยเตาที่ควบคุมอัตราการหมุนที่ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 วัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน แล้วทำให้เย็น จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็ง ทำการกรองแล้วล้างด้วยน้ำ deionize แล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน

การนำโบรอนออกและไทเทเนียมที่อยู่ด้านนอก framework โดยใช้กรด HNO_3 2 M ทำการ รีฟลักซ์กับ as-synthesized ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ในอ่างซลิโคน ใช้ปริมาณของกรด 20 มิลลิลิตรต่อ 1 กรัมของสาร นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำ deionize แล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

2.2.1 ภาวะในการเกิดผลึก Ti-MWW

ขั้นตอนการตกผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ti-MWW มี 2 วิธี ดังนี้

วิธีที่ 1 นำเจล Ti-MWW มาตกผลึกด้วย autoclave ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน ตามลำดับ

วิธีที่ 2 นำเจล Ti-MWW มาตกผลึกด้วย autoclave ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7-9 วัน

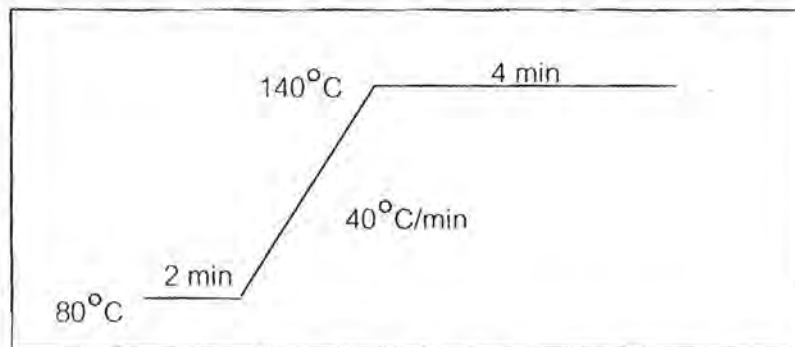
2.3 การนำ Organic Template ออก

การไล่ template ออกจากโครงของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง โดยนำ as-synthesized มาใส่ใน muffle furnace ที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส โดยให้ความร้อนในอัตราเร็ว 1 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

2.4 ทดสอบสมบัติความว่องไวต่อปฏิกิริยาฟินอลไฮดรอกซิเดชัน

2.4.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ปฏิกิริยาฟินอลออกซิเดชันหรือปฏิกิริยาไฮดรอกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำ template ออกแล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม ฟีนอล 0.47 กรัม (5 มิลลิโมล) และสารละลาย 5 มิลลิลิตร นำมาผสมกันและให้ความร้อน เริ่มปฏิกิริยาคด้วย 0.284 กรัม ของ 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (2.5 มิลลิโมล) หลังจากทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 ชั่วโมง ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดด้วยการกรอง ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิค gas chromatograph รุ่น VARIAN GC-3800 คอลัมน์ชนิด CP sil 8CP (ความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร) ขนาดยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางด้านนอกขนาด 0.32 มิลลิเมตร ดีเทกเตอร์ชนิด flame ionization detector (FID) ใช้ cycloheptanone เป็น internal standard ใช้สารตัวอย่างปริมาณ 1 มิลลิลิตร ให้ความร้อนแก่คอลัมน์ดังแสดงในแผนผังที่ 2.1 โดยที่ตำแหน่ง injector และ FID ทำให้มีอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส ก่อนทำการฉีดสารตัวอย่าง



แผนผังที่ 2.1 อัตราเร็วการให้ความร้อนของ GC column เมื่อสารตัวอย่างที่วิเคราะห์เป็นของเหลว

2.4.2 ศึกษาผลของตัวทำละลาย

ในการติดตามผลกระทบจากชนิดของตัวทำละลายในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษา activity และ selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองตามหัวข้อที่ 2.4.1 ทำการเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นน้ำ เมทานอล อะซีโตน และ อะซีโตนไนไตรท์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix และ Ti-MWW-acid ใช้เวลา 5 ชั่วโมงในการทำปฏิกิริยา

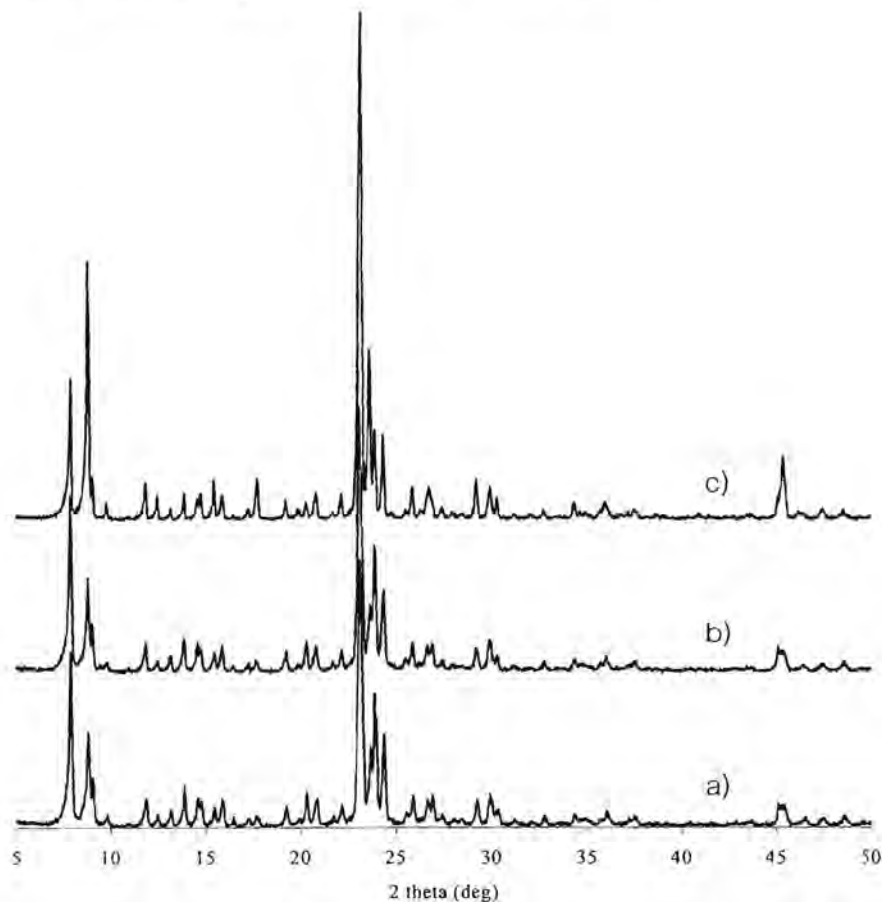
2.4.3 ศึกษาผลของเวลา

ในการติดตามผลกระทบจากเวลาในการทำปฏิกิริยา เพื่อศึกษา activity และ selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองตามหัวข้อที่ 2.4.1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1, 3 และ 5 ชั่วโมง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix และ Ti-MWW-acid ในการทำปฏิกิริยา

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของไททานิซลิกาไลต์-1

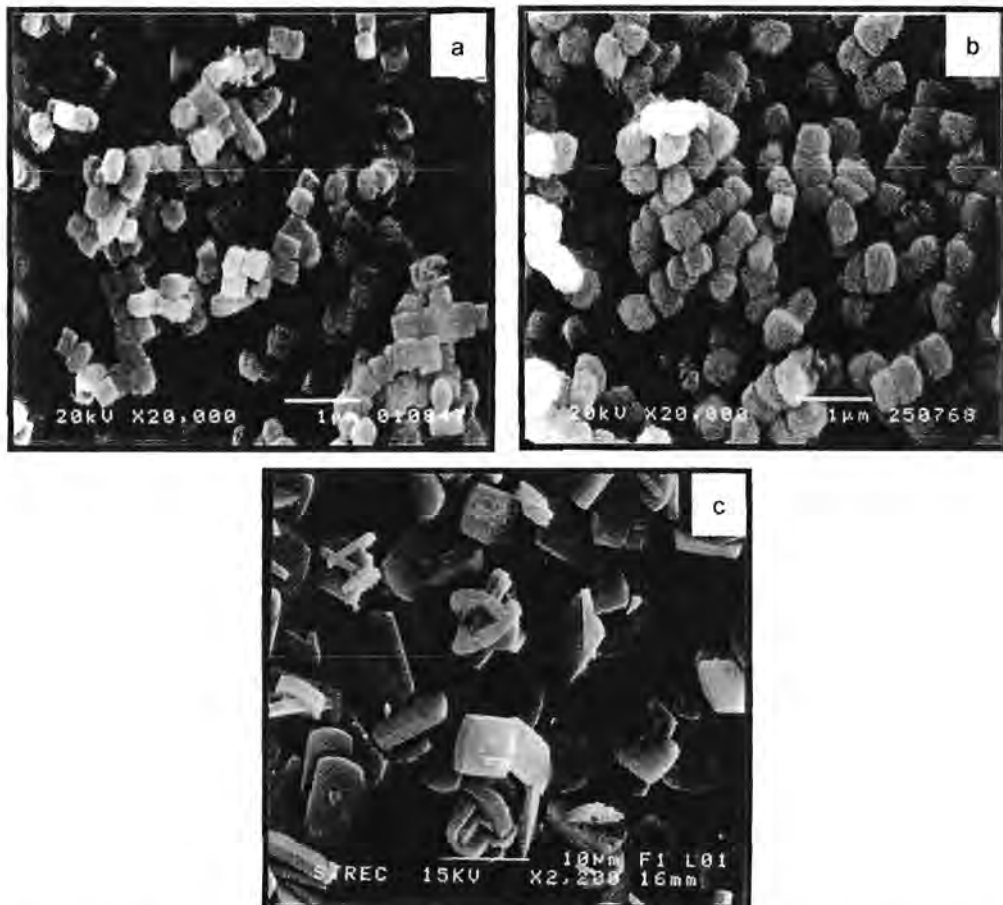
XRD pattern ของ as-synthesized TS-1 ที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่อไทเทเนียมในรูปแบบเจลที่เท่ากับ 40 ที่เตรียมจาก template ต่างชนิดกัน แสดงในรูปที่ 2.1 ลักษณะเฉพาะทาง reflection peak ของโครงสร้างที่เป็น MFI ซึ่งพิกที่ได้นี้จะเกิดจากการตกกระทบของสารตั้งที่เป็นซีโอไลต์ที่ปนเปื้อนและที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ ความเข้มของพิกที่เกิดจากการสะท้อนจะขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 8.7° , 23.2° และ 45° ที่เกิดจากการใช้ TPABr template เป็นส่วนใหญ่ ผลการทดลองที่ได้เกิดจากการจัดเรียงตัวของผลึก เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ TEABr ผสมกับ TEAOH ในอัตราส่วน โมล 1:1 จะได้ XRD pattern ที่มีลักษณะคล้ายของ TPAOH template หลังจากเผาไล่ template แล้ว โครงสร้างยังคงเป็นแบบ MFI แต่ความเข้มของพิกจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการไล่ template ออกจากโพรงของซีโอไลต์



รูปที่ 2.1 XRD pattern ของ as-synthesized TS-1 เมื่อ Si/Ti ratio in gel เท่ากับ 40 ที่เตรียม โดยใช้ template ชนิดต่างๆ a) pure TPAOH b) Mixed TPAOH และ TPABr c) TPABr.

จาก SEM image ของ as-synthesized TS-1 ที่เตรียมจาก template ชนิดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ขนาดของ particle และ morphology เกิดจากการใช้ template ที่ต่างชนิดกัน TS-1 ได้จาก TEAOH มีรูปร่าง

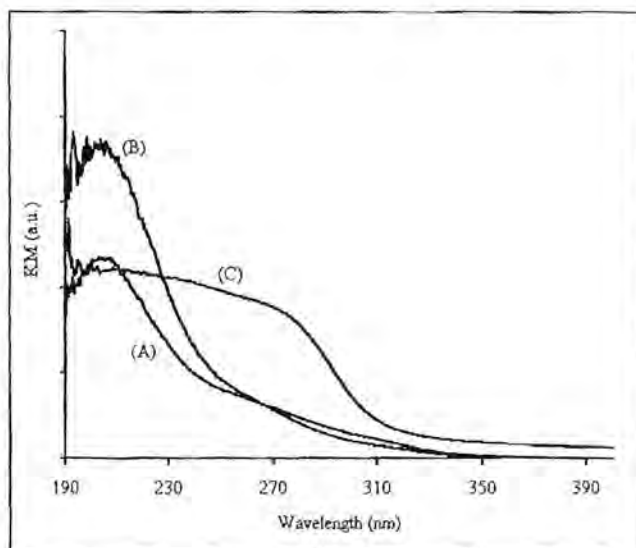
เป็นทรงลูกบาศก์ขนาด 270 นาโนเมตร ส่วน TS-1 ที่ได้จาก TEABr จะมีรูปร่างเป็นปริซึม ขนาดของ particle จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้ปริมาณของ TEABr เพิ่มขึ้น เทคนิค SEM ใช้อธิบายผลที่เกิดจากการใช้ template ที่ผสมกัน ซึ่งจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน เมื่อเทียบกับการใช้ TPAOH template เพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตามขนาดของ particle จะมีขนาดใหญ่เมื่อใช้ TPABr



รูปที่ 2.2 SEM image ของ as-synthesized TS-1 ที่เตรียมโดย template ชนิดต่างๆ a) pure TPAOH b) Mixed TPAOH และ TPABr c) TPABr.

DR-UV spectra ของ as-synthesized แสดงในรูปที่ 2.3 จาก spectra ของสารที่เตรียมด้วย TPAOH template และ template ผสมจะมีลักษณะคล้ายกัน โดยมีพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 215 นาโนเมตร และพีคที่เป็นไหล่ที่ตำแหน่ง 260 นาโนเมตร โดยพีคแรกเกิดจากการย้ายตำแหน่งของออกซิเจนที่เกาะอยู่กับ Ti^{4+} ลักษณะของพีคนี้เป็นพีคลักษณะของ tetrahedrally coordinated titanium ในโครงสร้างของผลึกของแข็ง และเกิดจากการแทนที่ด้วยไทเทเนียมใน molecular sieves [6] ในส่วนของพีคที่ขึ้นเป็นไหล่จะเกิดจากปริมาณของไทเทเนียมจำนวนเล็กน้อยของโครงสร้างผลึกด้านนอก ในทางกลับกันการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TS-1 โดยใช้ template TPABr จะแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 200 และ 310 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากปริมาณของไททานเนียมปริมาณมากที่อยู่นอกของโครงสร้างผลึก การใช้ TPABr template จะมีปริมาณไทเทเนียมที่

ด้านนอกโครงร่างผลึกค่อนข้างมาก ที่ตำแหน่ง 215 นาโนเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ template ผสมจะมีค่าความเข้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟีกที่เป็นไหล่ที่ตำแหน่ง 270 นาโนเมตร ซึ่งสังเกตได้ยาก การใช้ template ผสมชนิด TPAOH กับ TPABr จะแสดงให้เห็นความแตกต่างของไทเทเนียมที่เกิดการเปลี่ยนที่ของ tetrahedrally coordination framework ในโครงสร้างของ MFI ซึ่งการใช้ template ผสมจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการลงทุนมากกว่าการใช้ TPAOH template แต่เพียงอย่างเดียวในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TS-1



รูปที่ 2.3 DR-UV spectra ของ as-synthesized TS-1 ที่เตรียมโดย template ชนิดต่างๆ a) pure TPAOH b) Mixed TPAOH และ TPABr c) TPABr.

ค่าอัตราส่วนโมลของซิลิกาต่อไทเทเนียม และ BET specific surface area ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TS-1 จะแสดงในตารางที่ 2.1 อัตราส่วน โมลของซิลิกาต่อไทเทเนียมจะมีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนของเจลที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยา ค่าอัตราส่วน โมลของซิลิกาต่อไทเทเนียมจะเพิ่มขึ้นจาก TPAOH > TPABr > mixed templates อย่างไรก็ตามค่าความแตกต่างนี้ไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ พื้นที่ผิวของสารจะขึ้นอยู่กับชนิดของ template ที่ใช้ ถึงแม้ว่าจาก BET specific surface area ของ TS-1 จะไม่แตกต่าง แต่ก็สามารถอธิบายถึงค่าที่ลดลงได้ เมื่อใช้ mixed templates > TPAOH > TPABr ซึ่งสามารถนำมาอธิบายถึงค่า external surface area ได้ด้วย พื้นที่ผิวที่ขรุขระจะใช้เทคนิค SEM ในการอธิบายดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TS-1 จะเพิ่มขึ้นตามค่า BET surface area ซึ่งเป็นการยืนยันค่า external surface area ที่แตกต่างได้ เมื่อใช้ Langmuir specific surface area จะอธิบายถึงความแตกต่างของลำดับข้อมูลจาก BET ได้ตามลำดับดังนี้ TPAOH ~ mixed template > TPABr ซึ่งจะอธิบายได้ถึงเรื่องของขนาดของ particle ซึ่ง particle ที่มีขนาดเล็กจะมีค่า Langmuir specific surface มาก

ตารางที่ 2.1 ค่าอัตราส่วนของซิลิกาต่อไทเทเนียมและ specific surface area ของ TS-1

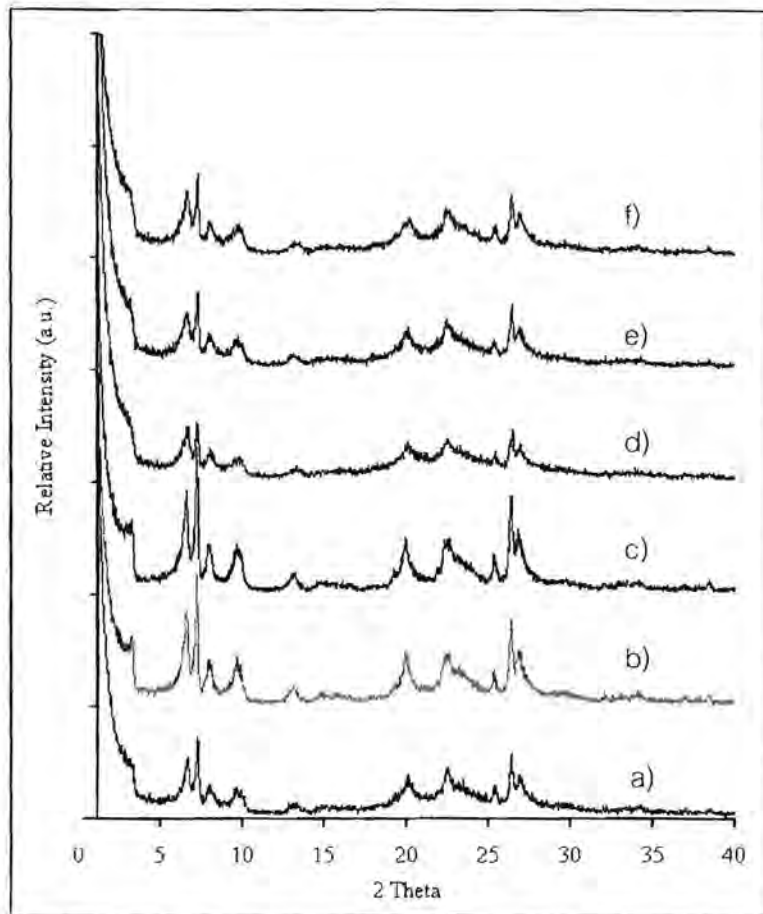
Templates	Si/Ti in prepared gel	Si/Ti in product	Specific surface area (m ² /g) ^a	External surface area (m ² /g) ^b
Pure TPAOH	40	41.99	403	30
Pure TPABr	40	44.25	375	10
Mixed template	40	45.76	415	49

^a Value based on BET calculation.

^b Value based on t-plot calculation

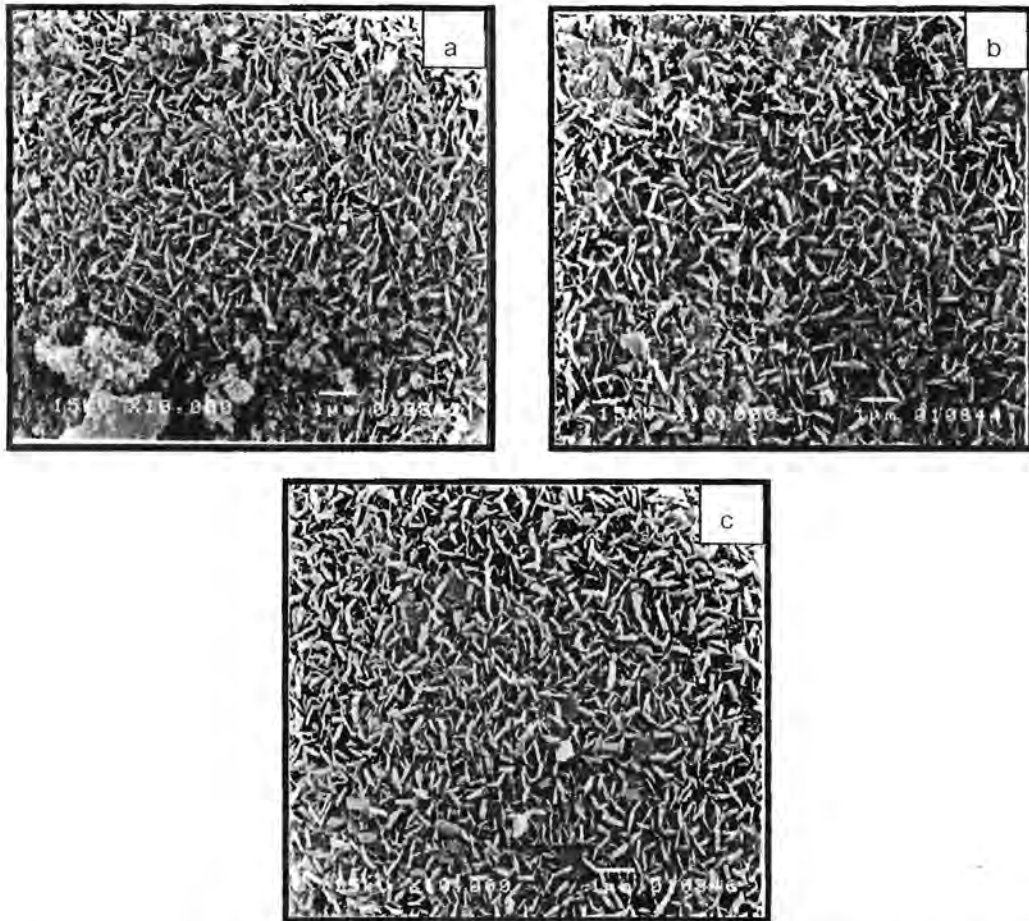
3.2 ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ Ti-MWW

Ti-MWW ที่สังเคราะห์ได้จาก 2 วิธี โดยวิธีที่ 1 จะทำการตกผลึก 2 ขั้นตอน ส่วนวิธีที่ 2 จะทำการตกผลึก 1 ขั้นตอน เวลาในการตกผลึกจะต่างกัน ใน 2 วิธี ผล XRD pattern ของ as-synthesized ในรูปที่ 2.4 สารทุกตัวจะแสดงลักษณะเฉพาะของโครงสร้างที่เป็น MWW ที่ตำแหน่ง 2 θ ช่วง 5° ถึง 30° จะแสดงถึงฟีกของการเกิดผลึก จาก XRD pattern จะแสดงถึง โครงสร้างเดิมที่มีลักษณะเป็น lamellar ของ MWW topology ที่ระนาบ 001 และ 002 ที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 3° ถึง 7° แสดงถึงลักษณะของชั้น โครงสร้างของ c-direction ส่วนฟีกที่เกี่ยวข้องกับการเกิดผลึกที่เป็นชั้นที่ระนาบ ab จากวิธีการที่ 1 จะให้ความเป็นผลึกที่มากกว่าวิธีการที่ 2 เมื่อใช้เวลาที่เท่ากัน ค่าความเป็นผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาจาก 7 วันเป็น 8 วัน เมื่อเตรียมด้วยวิธีการที่ 1 ดังแสดงในรูป 4.4a-b แต่ค่าความเป็นผลึกจะไม่เพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลามากกว่า 8 วัน ซึ่งดูได้จาก XRD pattern ที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 2.7° เนื่องจากมีโบรอนมาปนเปื้อน ถ้าใช้เวลาในการตกผลึก 8 และ 9 วัน จะมีปริมาณของโบรอนออกมาปนเปื้อนใน โครงสร้าง MWW ส่วนวิธีการที่ 2 เมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึกเป็น 7 ถึง 9 วัน จะไม่มีการเพิ่มของผลึก Ti-MWW ดังแสดงในรูปที่ 2.4 d-f



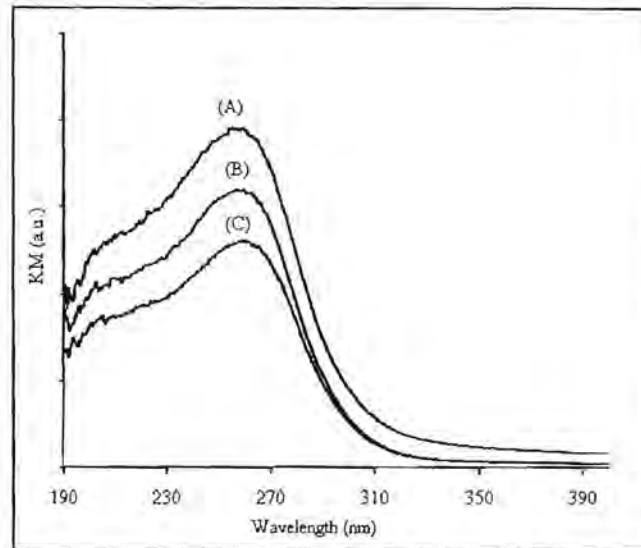
รูปที่ 2.4 XRD pattern ของ as-synthesized Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน และวิธีที่ 2 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน d) 7 วัน e) 8 วัน f) 9 วัน.

จากรูปที่ 2.5 แสดง SEM image ของ Ti-MWW ที่เตรียมได้จากวิธีการที่ 1 ซึ่งใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน สารทุกตัวที่เป็น as-synthesized จะมีรูปร่างลักษณะคล้ายเข็ม แต่ตามความเป็นจริงจะมีลักษณะเป็นเกร็ดเล็กๆ ที่จะมีสีอ่อนที่ขอบด้านนอก อย่างไรก็ตามมีลักษณะเกร็ดน้อยๆที่สีเข้มด้านหน้าข้างของทุกรูป ค่าเฉลี่ยของขนาดความยาว particle อยู่ที่ประมาณ 200-500 นาโนเมตร และมีความหนา 100 นาโนเมตร สำหรับผลึก Ti-MWW จะมีส่วนที่ไม่เป็นผลึกเกิดขึ้นเมื่อใช้เวลาในการตกผลึก 7 ถึง 8 วัน แต่เมื่อเวลาในการตกผลึก 9 วันจะเกิดเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ อ้างอิงได้จากเทคนิค XRD และ SEM จากวิธีการที่ 1 เมื่อใช้เวลาการตกผลึกเป็น 9 วัน เป็นเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ Ti-MWW เพื่อทำการศึกษาต่อในอนาคต



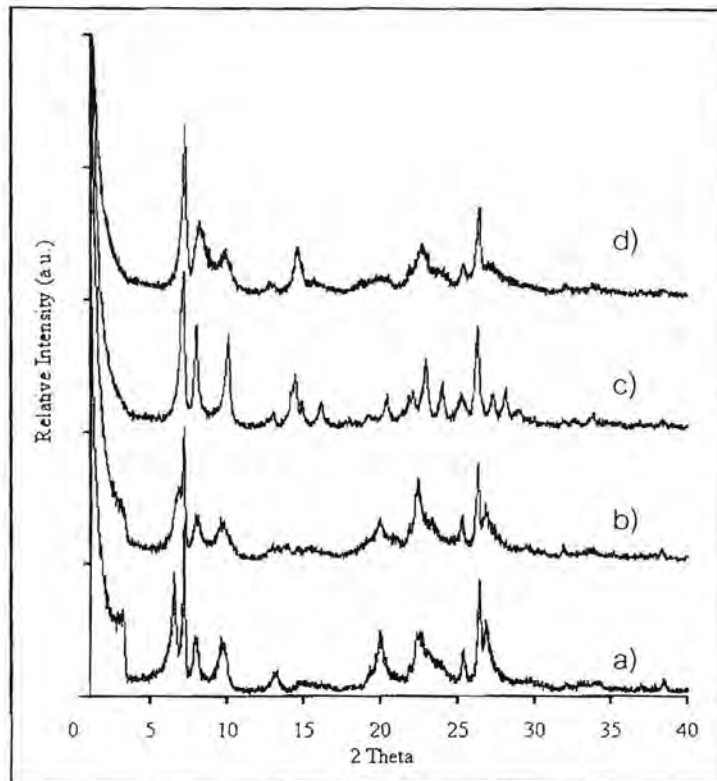
รูปที่ 2.5 SEM image ของ as-synthesized Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน.

DR-UV spectra ของ as-synthesized Ti-MWW ที่เตรียมได้จากวิธีการที่ 1 เมื่อใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน จะแสดงในรูปที่ 2.6 พีกที่ตำแหน่ง 260 นาโนเมตร จะแสดง octahedrally coordinated ของไทเทเนียม และพีกที่เป็นไหล่ที่ตำแหน่ง 215 นาโนเมตร จะแสดง framework tetrahedrally coordinated ของไทเทเนียม และที่ตำแหน่ง 330 นาโนเมตร จะไม่พบพีกซึ่งจะแสดงลักษณะของ Anatase TiO_2



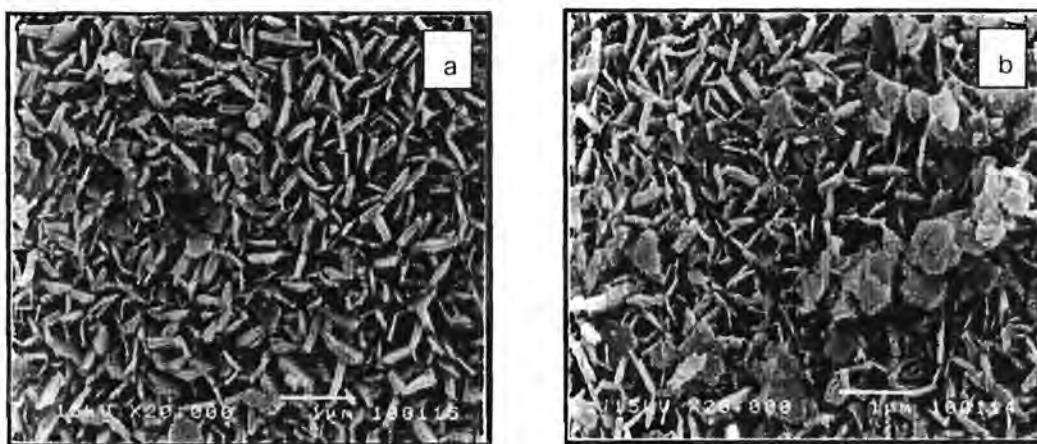
รูปที่ 2.6 DR-UV spectra ของ as-synthesized Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 โดยใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน.

รูปที่ 2.7 แสดง XRD pattern ของ Ti-MWW ที่ปรับสภาพภายใต้ภาวะที่ต่างกัน รูปที่ 2.7(a) จะแสดง as-synthesized หรือ สารที่ยังไม่ถูกปรับสภาพที่เป็น โครงสร้าง lamellar ของ MWW รูปที่ 2.7(b) จะแสดงค่าความเข้มที่ลดลงของระนาบ 001 และ 002 ในส่วนผลึกที่เป็น โครงสร้าง lamellar ของ MWW และพีกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 13.3° และ 20° ก่อนที่จะใช้กรดปรับสภาพ as-synthesized จะพบพีกขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 14.7° จำนวน 2 พีก ดังแสดงในรูปที่ 2.7(c) เมื่อทำการ calcination สารที่ยังไม่ถูกปรับสภาพด้วยกรดจะพบว่าพีกใหม่เกิดขึ้น เพราะฉะนั้นเมื่อทำ calcination จะทำให้โครงสร้าง lamellar เปลี่ยนเป็น โครงสร้างสามมิติที่มีการเชื่อมต่อกันระหว่างชั้นซึ่งกันและกัน เมื่อไม่ได้ทำการปรับด้วยกรด โครงสร้าง lamellar จะมีการเปลี่ยนแปลงเป็น โครงสร้างสามมิติเมื่อมีการทำ calcination แต่เมื่อมีการปรับสภาพด้วยกรดสารจะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้ไม่สมบูรณ์ การปรับสภาพ as-synthesized โดยการ calcination ที่ปราศจากกรดแสดง XRD pattern ดังรูปที่ 2.7(d) ซึ่งจะอธิบายโครงสร้างสามมิติของ MWW ได้ แต่ก็ยังสรุปรวมไม่ได้ว่าการทำ calcination ที่ปราศจากกรดจะเป็นทางเลือกที่ดี จำเป็นต้องใช้เทคนิค SEM image และ DV-UV spectra มาพิจารณาประกอบกันด้วย



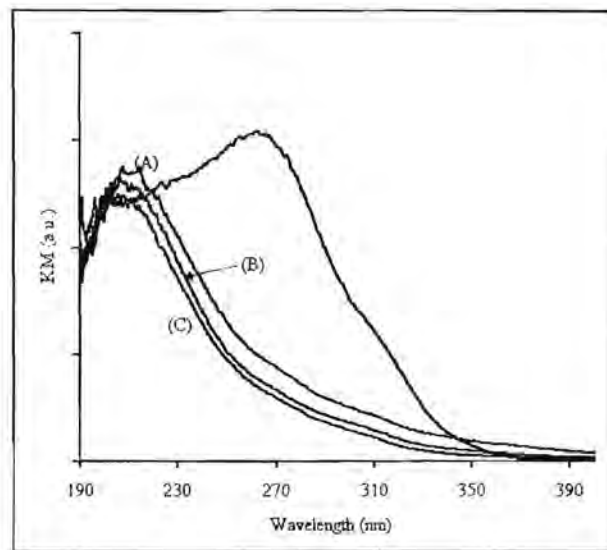
รูปที่ 2.7 XRD pattern ของ Ti-MWW ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ 1 เมื่อทำการตกผลึกเป็นเวลา 9 วัน a) as-synthesized sample, b) acid treated sample without calcinations, c) calcined sample after acid treatment, d) calcined sample without acid treatment.

SEM image ของ Ti-MWW ที่ทำการ calcination หลังปรับสภาพด้วยกรดและที่ไม่ได้ปรับสภาพ แสดงในรูปที่ 2.8 เมื่อเปรียบเทียบ SEM image กับในรูปที่ 2.5 จะพบว่าขนาดของ Ti-MWW ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการ calcination หรือไม่ได้ถูกปรับสภาพด้วยกรด ที่ขอบของแผ่นจะมีรูปร่างผิปกดที่ อาจเกิดจากการปรับสภาพด้วยกรด โดยขณะที่การทำ calcination จะไม่ทำให้รูปร่างเปลี่ยน



รูปที่ 2.8 SEM image ของ Ti-MWW ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 เมื่อทำการตกผลึกเป็นเวลา 9 วัน a) calcined after acid treatment, b) calcined without acid treatment.

รูปที่ 2.9 จะแสดง DR-UV spectra ของ Ti-MWW ที่ปรับสภาพด้วยกรดก่อน calcination ในรูปที่ 2.9 (a-c) และการทำ calcination โดยไม่ปรับสภาพด้วยกรด ดังแสดงในรูปที่ 2.9(d) เมื่อปรับสภาพด้วยกรด จะทำให้ไทเทเนียมออกจากโครงร่างค้ำานนอก จึงทำให้เกิดพีกขึ้นที่ตำแหน่ง 220 นาโนเมตร การทำ calcination โดยปราศจากปรับสภาพด้วยกรดทำให้มีปริมาณไทเทเนียมกระจายอยู่ในโครงสร้าง เกิดพีกขึ้นที่ตำแหน่ง 310 นาโนเมตร ซึ่งเป็นตำแหน่งของ anatase TiO_2 จากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการกำจัด template ออกด้วยวิธี calcine แต่เพียงอย่างเดียวไม่นั้น ไม่เหมาะสมสำหรับ Ti-MWW ถึงแม้ว่าค่าความเป็นผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อทำการ calcination โดยปราศจากปรับสภาพด้วยกรดก็ตาม เทคนิค DR-UV เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่มีความสำคัญในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 DR-UV spectra ของ calcined Ti-MWW เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน a) 7 วัน b) 8 วัน c) 9 วัน ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดแล้ว d) Ti-MWW เตรียมโดยวิธีที่ 1 ที่ใช้เวลาในการตกผลึก 9 วัน และ calcine โดยไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรด.

Ti-MWW ที่เตรียมด้วยวิธีการที่ 1 เมื่อใช้เวลาในการตกผลึก 9 วัน มีพื้นที่ผิวและองค์ประกอบต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 การเติมซิลิกา ไทเทเนียม และ โบรอน ลงในเจลก่อนทำการตกผลึกจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน การใช้กรดปรับจะไปลดปริมาณไทเทเนียมและ โบรอน แต่เป็นการเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกาต่อไทเทเนียม และอัตราส่วนของซิลิกาต่อโบรอน และเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีคำนวณของ BET และ Langmuir อย่างไรก็ตามการทำ calcination ที่ปราศจากกรดจะได้ชั้นบางๆของพื้นที่ผิวค้ำานนอกของ Ti-MWW จึงทำให้มีค่าพื้นที่ผิวภายนอกสูงกว่าเล็กน้อย เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากปรับสภาพด้วยกรดแล้ว เมื่อพิจารณาถึงผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค DR-UV spectra ของ Ti-MWW การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการที่ 1 โดยทำการตกผลึกเป็นเวลา 9 วัน และทำการปรับสภาพด้วย 2M HNO_3 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และ calcination ที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นแนวทางที่ดีในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

ตารางที่ 2.2 ค่าอัตราส่วนของซิลิกาต่อไทเทเนียมและ specific surface area ของ Ti-MWW ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ 1 โดยใช้เวลาในการตกผลึก 9 วัน

Composition	Prepared gel	Calcined	Calcine after acid treatment
Si/B ratio	0.75	21.46	31.22
Si/Ti ratio	40	36.23	77.46
Specific surface area (m ² /g) ^a	-	459	482
External surface area (m ² /g) ^b	-	89	77

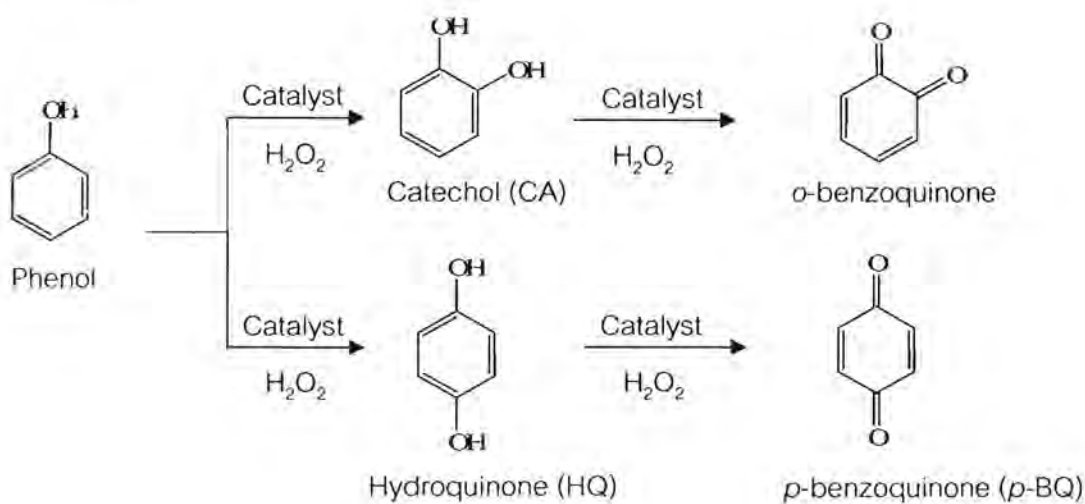
^a Value based on BET calculation.

^b Value based on t-plot calculation.

3.3 ทดสอบปฏิกิริยาปฏิกิริยาฟีนอลไฮดรอกซิเดชัน

3.3.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ template ต่างกัน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW ในปฏิกิริยา phenol hydroxylation ที่มี H₂O₂ ดังแสดงรายละเอียดสมการการเกิดปฏิกิริยาในแผนผังที่ 2.2



แผนผังที่ 2.2 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา hydroxylation ของ phenol

hydroquinone เกิดปฏิกิริยา oxidation ได้ง่ายกับ H_2O_2 ได้ผลิตภัณฑ์เป็น *p*-benzoquinone ส่วน catechol เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดปฏิกิริยา oxidation ได้ยากกับ H_2O_2 ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น *o*-benzoquinone เนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ในส่วนของ template ต่างชนิดกัน โดยที่ TS-1-OH ใช้ TPAOH และ TS-1-Br ใช้ TPABr และ TS-1-Mix ใช้ TPAOH กับ TPABr เป็น template ส่วน Ti-MWW ทำการล้างด้วยกรดและไม่ได้ทำการล้างด้วยกรดก่อนทำการ calcination ผลของการทดสอบ activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และ Ti-MWW ในปฏิกิริยา phenol hydroxylation ที่ใช้ H_2O_2 เป็นตัว oxidant

Calcined Catalysts	Conversion (mol %)	TON ^b	Total yield (mol %)	Product selectivity (mol%)			para/ortho ^c (molar ratio)
				HQ	<i>p</i> -BQ	CA	
TS-1-Br	25.0	38	6.9	6.4	74.4	19.2	4.2
TS-1-OH	30.9	85	18.9	9.5	61.3	29.2	2.4
TS-1-Mix	34.4	139	25	28.7	37.7	33.6	1.9
Ti-MWW	5.2	8	2.2	0.5	98.9	0.6	165.7
Ti-MWW-acid	8.1	26	2.8	0.8	96.5	2.7	36.0

^a Reaction condition: 5 mmol phenol, 2.5 mmol H_2O_2 (30 wt.%), 50 mg catalyst, 5 g H_2O as solvent, temperature of 60°C; reaction time of 5 h.

^b Turn over number as (HQ+p-BQ+CA) in mol/Ti in mol.

^c (HQ + *p*-BQ)/CA.

ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่ทำปฏิกิริยา oxidation กับ phenol ให้ค่า conversion ของฟีนอลและผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ TS-1-Mix > TS-1-OH > TS-1-Br การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท TS-1 ไม่เกี่ยวข้องกับขนาดของอนุภาคเพียงอย่างเดียวเท่านั้น ยังมีผลจากขนาดของพื้นที่ผิวภายนอกด้วย ขนาดของพื้นที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ TS-1-Mix > TS-1-OH > TS-1-Br โดยที่พื้นที่ผิวภายนอกที่มากขึ้นแปรผันตรงกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TS-1 ทั้ง 3 ชนิด มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ti-MWW โดยโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีส่วนสำคัญกับ activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW-acid จะมีค่า conversion เปลี่ยนฟีนอลมากกว่า Ti-MWW เนื่องจากค่าพื้นที่ผิวมากกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW-acid เมื่อพิจารณาโดยใช้เทคนิค BET และเทคนิค Langmuir specific surface area

โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเปรียบเทียบปริมาณผลิตภัณฑ์กับปริมาณสารตั้งต้นเมื่อเริ่มทำปฏิกิริยา ในระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมจะใช้ค่า TON (Turn Over Number) ในการเปรียบเทียบจำนวน active species ของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า TON ที่คำนวณได้จะแสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ ดังลำดับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ TS-I-Mix > TS-I-OH > TS-I-Br > Ti-MWW-acid > Ti-MWW ค่า TON ที่ต่างกันจะขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของฟินอล มีเหตุจากอะตอมไทเทเนียมเข้าไปอยู่ในโครงผลึกในตำแหน่งที่มีประสิทธิภาพเมื่อเกิดปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา TS-I-Br และ Ti-MWW ไทเทเนียมจะอยู่นอกโครงร่างผลึกซึ่งเป็นตำแหน่งที่ไม่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา ใช้เทคนิค DR-UV spectra ในการยืนยันตำแหน่งของไททาเนียม การเพิ่มหรือเคลื่อนย้ายอะตอมออกซิเจนในฟินอล จะได้จาก H_2O_2 ซึ่งอะตอมออกซิเจนจะเกาะกับอะตอมไทเทเนียมแบบ tetrahedral เพราะพันธะโคออร์ดิเนตมีพื้นที่ว่างมากกว่าการเกาะกับอะตอมไทเทเนียมแบบ octahedral

อัตราส่วนระหว่างซิติกาต่อไทเทเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถใช้อธิบายได้ว่าเหตุใดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW ถึงลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาจาก TS-I เพราะปริมาณของไทเทเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้แปรผันตรงกับค่า TON

ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ ขึ้นกับชนิดของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ความเลือกจำเพาะต่อ *p*-benzoquinone จะลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับดังนี้ Ti-MWW > Ti-MWW-acid > TS-I-OH > TS-I-Mix ตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW จะมีความเลือกจำเพาะต่อ *p*-benzoquinone ถึง 98.9% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW-acid จะมีความเลือกจำเพาะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW อยู่ 2.4% พิจารณาปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-I พบว่ามีความเลือกจำเพาะต่อ *p*-benzoquinone น้อยกว่า เนื่องจาก catechol และ hydroquinone มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จะเห็นได้ชัดจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW ที่ไม่ผ่านการทรีตเมนต์ด้วยกรดจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น *p*-benzoquinone เป็นหลัก แต่ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น TS-I จะได้ผลิตภัณฑ์ผสมระหว่าง *p*-benzoquinone และ catechol เป็นส่วนใหญ่

3.3.2 ศึกษาผลของตัวทำละลาย

Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-I-Mix และ Ti-MWW-acid ในปฏิกิริยา hydroxylation ของ phenol ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.4 phenol ละลายได้ดีในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ แต่ไม่ละลายในตัวทำละลายไม่มีขั้ว เช่น dichloromethane ดังนั้นจึงเปลี่ยนตัวทำละลายจากน้ำเป็นตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น methanol, acetone และ acetonitrile ทำให้ค่า conversion ของ phenol และค่า TON ลดลงอย่างมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองกลุ่ม Activity ที่สูงที่สุดได้แก่ตัวทำละลายที่เป็นน้ำและมี H_2O_2 เป็นตัว oxidant ทำให้กระบวนการนี้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับ TS-I-Mix จะให้ selectivity ต่อ *p*-benzoquinone สูงในตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ ที่ไม่ใช้น้ำ สำหรับการเกิด hydroquinone และ catechol จะเกิดได้ยากในตัวทำละลายที่มีขั้ว

ตารางที่ 2.4 Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix และ Ti-MWW-acid ในปฏิกิริยา hydroxylation ของ phenol ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

Calcined Catalyst	Solvent	Conv. (mol%)	TON ^b	Product selectivity (mol%)			para/ortho (molar ratio)
				HQ	<i>p</i> -BQ	CA	
TS-1-Mix	Water	34.4	139	28.7	37.7	33.6	1.97
	Methanol	2.5	2.4	2.3	84.7	13	6.7
	Acetone	2.4	2.5	1.8	86.9	11.4	7.8
	Acetonitrile	2.6	2.6	1.8	87.5	10.7	8.4
Ti-MWW- acid	Water	8.1	25.9	0.8	96.5	2.7	36.0
	Methanol	1.5	2.2	1.9	90.1	7.2	12.8
	Acetone	1.8	2.4	1.3	91.9	6.8	13.7
	Acetonitrile	1.7	2.4	1.3	93.1	5.6	16.7

^a Reaction condition: 5 mmol phenol, 2.5 mmol H₂O₂ (30 wt.%), 50 mg catalyst, 5 g solvent, temperature of 60°C, and reaction time of 5 h.

^b Turn over number as (HQ+*p*-BQ+CA) in mol/Ti in mol.

^c (HQ + *p*-BQ) / CA.

ตารางที่ 2.5 แสดงถึง adsorption parameters สำหรับการดูดซับของฟีนอล เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วที่ต่างกันกับ TS-1 [7-8] ค่า Henry's adsorption constant สำหรับน้ำจะมีค่ามากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ ที่ให้ค่า activity coefficient ของฟีนอลภายใต้ปฏิกิริยา hydroxylation ต่ำกว่าเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายกับตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ซึ่งสามารถนำค่าดังกล่าวมาอธิบายถึงการดูดซับของฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายทั้งสามชนิดได้ โดยผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยา phenol hydroxylation

ตารางที่ 2.5 ค่า Henry's constants (K_p) สำหรับค่าการดูดซับของฟีนอลในตัวทำละลายที่ต่างกันในตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 crystals และค่า activity coefficients (γ)

solvents	Henry's constant (K_p) ^a	Activity coefficients (γ) ^b
water	84.4	9.0535
methanol	0.7	0.5943
acetone	0.6	0.3047

^a Determined by the Liquid-Phase Chromatographic Technique

^b Calculated with UNIFAC under reaction conditions (60°C).

3.3.3 ศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ในการติดตามผลกระทบจากเวลาในการทำปฏิกิริยา เพื่อศึกษาประสิทธิภาพและความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix และ Ti-MWW-acid ดังแสดงในตารางที่ 2.6 เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 ชั่วโมงเป็น 5 ชั่วโมง ค่า phenol conversion จะเพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix จะมีความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็น *p*-benzoquinone ลดลงเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็น ortho จะเพิ่มขึ้น ถ้าพิจารณาจากอัตราส่วนของ para/ortho แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW-acid เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะเพิ่มความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ไฮดรอกซีเลชัน และออกซิเดชันที่ตำแหน่งพารา

ตารางที่ 2.6 ประสิทธิภาพและความจำเพาะต่อปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1-Mix และ Ti-MWW-acid ในปฏิกิริยา phenol hydroxylation ด้วย H_2O_2 เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยาต่างกัน

Calcined Catalyst	Time (h.)	Conv. (mol%)	TON ^b	Product selectivity (mol%)			para/ortho ^c (molar ratio)
				HQ	<i>p</i> -BQ	CA	
TS-1-Mix	1	9	15.8	3.1	73	23.9	3.17
	3	27.5	107.7	26	44.6	29.4	2.4
	5	34.4	139	28.7	37.7	33.6	2
Ti-MWW-acid	1	2.3	4.2	1.2	93.5	5.3	17.9
	3	7.2	17.7	0.3	96.6	3.1	31.4
	5	8.1	25.9	0.8	96.5	2.7	36.0

^a Reaction condition: 5 mmol phenol, 2.5 mmol H_2O_2 (30 wt.%), 50 mg catalyst, 5 g H_2O as solvent, temperature of 60°C.

^b Turn over number as (HQ+p-BQ+CA) in mol/Ti in mol.

^c (HQ + *p*-BQ)/CA.

4. สรุป

สามารถสังเคราะห์ TS-1 ได้สำเร็จทั้งแบบใช้ template แบบชนิดเดียวคือ TPAOH หรือ TPABr และชนิดผสมระหว่าง TPAOH และ TPABr ในอัตราส่วน 1:1 เพื่อลดต้นทุนการผลิต โดยใช้เวลาในการตกผลึก 4 วัน ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ซึ่งขนาดของอนุภาคซีโอไลต์ที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออัตราส่วน TPABr เพิ่มขึ้น จากการสังเคราะห์ TS-1 โดยใช้ template ทั้งสามชนิดพบว่า TS-1 ที่สังเคราะห์โดยใช้ template แบบชนิดผสมจะได้โครงสร้างของ TS-1 ที่ Ti อยู่ในโครงสร้างแบบ tetrahedron มากที่สุด โดยที่ไม่มี Ti ที่อยู่นอกโครงสร้างของ TS-1

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งที่สังเคราะห์ได้คือ Ti-MWW ซึ่งพบว่าภาวะเหมาะสมในการสังเคราะห์คือ การสังเคราะห์แบบวิธีที่ 1 คือนำเจล Ti-MWW มาตกผลึกใน autoclave โดยเพิ่มอุณหภูมิเป็นขั้นๆ ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน ตามลำดับ ทำให้เกิดผลึก Ti-MWW สูงสุด โดยตำแหน่งของ Ti จะอยู่ทั้งในและนอกโครงสร้าง แต่เมื่อทำการปรับภาวะด้วยกรดแล้วจะเหลือ Ti อยู่ในโครงสร้างแบบ tetrahedron แต่เพียงอย่างเดียว

การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยา phenol hydroxylation โดยใช้ H_2O_2 เป็นตัว oxidant ค่าการเปลี่ยนแปลงของฟินอลจะถูกกำหนดโดยรูปร่างของโพรง พื้นที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งไทเทเนียม สมบัติของตัวทำละลาย และเวลาในการทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีประสิทธิภาพในปฏิกิริยา phenol oxidation ค่าการเปลี่ยนแปลงของฟินอลไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ TS-1-Mix > TS-1-OH > TS-1-Br > Ti-MWW-acid > Ti-MWW สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MWW มีค่าการเปลี่ยนแปลงลดลง แต่จะมีความเลือกจำเพาะต่อ *p*-benzoquinone น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดีกับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงและเมื่อใช้ H_2O_2 เป็นตัว oxidant ซึ่งกระบวนการนี้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 ชั่วโมงเป็น 5 ชั่วโมงจะทำให้ปริมาณ conversion เพิ่มขึ้น

5. เอกสารอ้างอิง

1. Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *U.S. Patent.*, **1983**, 4,410,501.
2. Jappar, N.; Xia, Q. H.; Tatsumi, T., *J. Catal.*, **1983**, 180, 132.
3. Wu, P.; Tatsumi, T.; Komatsu, T.; Yashima, T., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 2897.
4. Thangaraj, A.; Kumar, R.; Mirajkar, S.P.; Ratnasamy, P., *J. Catal.*, **1991**, 130, 1.
5. Wu, P.; Tatsumi, T.; Komatsu, T.; Yashima, T., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 2897.
6. Tuel, A.; Ben, T. Y., *Chem. Soc., Chem commun*, **1994**, 1667.
7. Sandler, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 2nd Ed, Amsterdam: Elsevier, **1992**.
8. Langhendries, G.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A. "Quantitative Sorption Experiments on Ti-Zeolites and Relation with α -Olefin Oxidation by H_2O_2 ", *J. Catal.*, **1999**, 187, 453.

บทที่ 3

เรื่อง การศึกษาทางทฤษฎีของกระบวนการแตกย่อยสารไฮโดรคาร์บอน

โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพูนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี

1. บทนำ

พลังงานเป็นต้นทุนที่สำคัญของเศรษฐกิจยุคใหม่ ปัญหาการเพิ่มขึ้นราคาน้ำมัน ส่งผลกระทบต่อภาคอุตสาหกรรม ภาคบริการ และรวมไปถึงเศรษฐกิจภาคประชาชน ทางหนึ่งในการลดความรุนแรงของปัญหานี้คือการหาพลังงานทางเลือก เช่น แก๊ส โซลอสต์ และ ไบโอดีเซล ซึ่งเป็นการนำเอาผลิตผลทางการเกษตรมาผสมกับน้ำมัน ทำให้ปริมาณนำเข้าน้ำมันลดลง อีกทางหนึ่งก็คือการใช้น้ำมันอย่างมีประสิทธิภาพ และให้ได้คุณค่ามากที่สุด หรือการเพิ่มมูลค่าน้ำมันดิบจากกระบวนการกลั่นน้ำมัน น้ำมันดิบเป็นของผสมของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลแตกต่างกัน ส่วนของน้ำมันดิบที่มีมูลค่าสูงและนำมาใช้ประโยชน์มากที่สุด คือส่วนที่เป็นสารไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลต่ำ เช่น แก๊ส (มีเทน โพรเพน บิวเทน ฯลฯ) และแก๊สโซลีน (น้ำมันเบนซิน) ซึ่งเป็นองค์ประกอบส่วนน้อยของน้ำมันดิบทั้งหมด ปัจจุบันได้มีการนำเอาสารไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงมาทำให้แตก (crack) เป็นสารมวลโมเลกุลต่ำเพื่อให้ได้น้ำมันที่มูลค่าเพิ่มเป็นการลดต้นทุนในการผลิตน้ำมันและทำให้สามารถใช้น้ำมันดิบให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น การแตกสารไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงเป็นสารมวลโมเลกุลต่ำทำได้สองวิธีคือ การแตกด้วยความร้อน (thermal cracking) ซึ่งเป็นกระบวนการใช้ความอุณหภูมิและความดันสูง และการแตกโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) เป็นวิธีที่นิยมในปัจจุบันเพราะมีต้นทุนที่ต่ำกว่ามาก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้คือซีโอไลต์ประเภท ZSM-5 กระบวนการแตกไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) เป็นกระบวนการที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเป็นกระบวนการผลิตที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด ดังนั้นถ้าสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยก็จะส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิตอย่างมาก จึงมีผู้สนใจศึกษาเพื่อจะพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จำนวนมาก ไม่เพียงแต่การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ความรู้ความเข้าใจในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปสู่ความสามารถควบคุมและเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน

มีผู้เสนอว่ากระบวนการแตกไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 6 ขั้นตอนคือ การดูดซับ (adsorption) การหลุดออก (desorption) การตัดออกด้วยกรด (protolytic scission) การตัดออกที่ตำแหน่งบีตา (β -scission) การขยายโซ่ (chain growth) และการถ่ายโอนไฮไดรด์ (hydride transfer) แต่อย่างไรก็ตามขั้นเริ่มต้นของกระบวนการเร่งปฏิกิริยายังไม่เป็นที่ทราบกันดีและยังอยู่ในความสนใจ ได้มีการศึกษาวิจัยทั้งทางทฤษฎีทดลอง และทางทฤษฎีเกี่ยวกับกระบวนการแตกไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาดังกล่าว ได้มีบทปริทรรศน์โดย Jentoff และ Gates [1] ที่กล่าวถึงการแตกแอลเคนมวลโมเลกุลต่ำ (C3-C6) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อไม่นานมานี้มีงานวิจัยของ Pinto

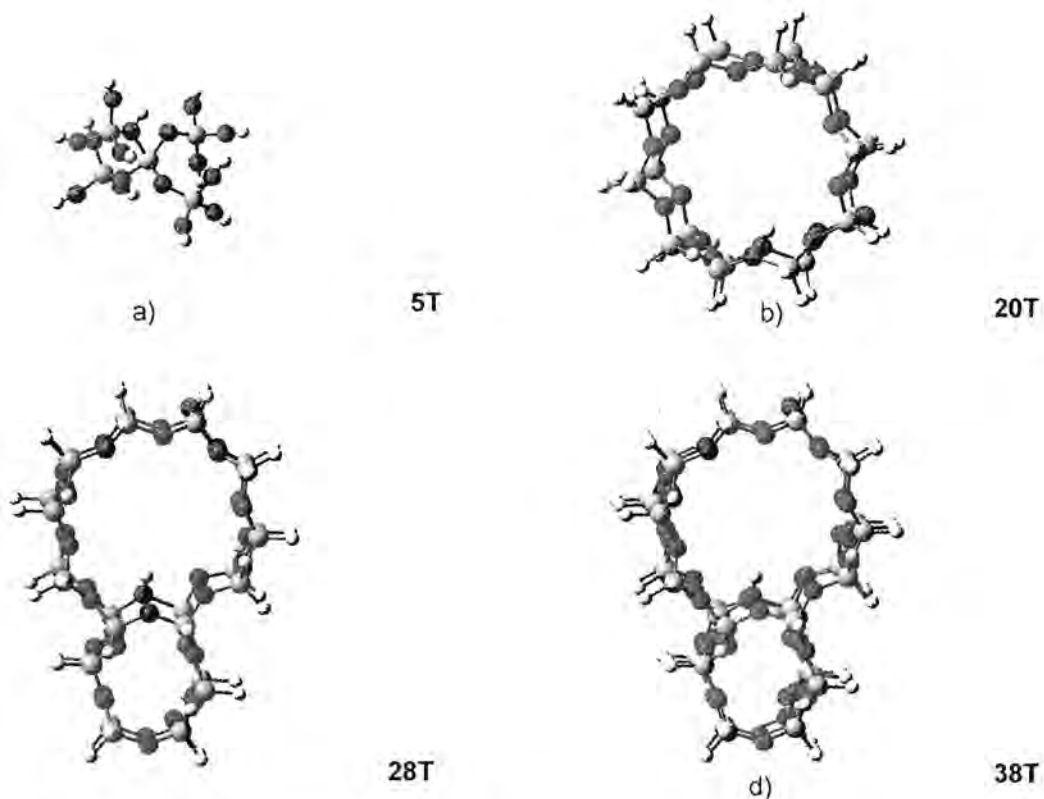
และคณะศึกษาทางทฤษฎีเกี่ยวกับแบบจำลองทางจลนศาสตร์ของการแตก n-hexane และ n-heptane ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ [2] และของ Wang และคณะที่ศึกษาทางด้านทฤษฎีเกี่ยวกับการแตกโพรเพนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 [3] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยทางการทดลองของ Liu และคณะที่ศึกษาเกี่ยวกับการเกิดสารอะโรมาติกที่ได้จากกระบวนการแตกไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 [4] นอกจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มาใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ยังพบว่ายังสามารถนำซีโอไลต์ไปใช้ย่อยสลายพอลิเมอร์เช่น พอลิเอทิลีน ได้อีกด้วยดังปรากฏในงานวิจัยของ Marcilla และคณะ[5] และ Gobin และ Manos [6] และยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวกับการดูดซับและปฏิกิริยาที่พื้นผิวของซีโอไลต์อีกด้วยดังเช่นงานวิจัยของ Trombetta [7-8] และคณะ Armaroli และคณะ[9-10] Kawai กับ Tsutsumi[11] และ Trombetta กับ Busca[12]

ในงานวิจัยนี้เราจะสร้างแบบจำลองทางทฤษฎีศึกษาการดูดซับโมเลกุลแอลเคนและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาถ่ายโอนโปรตอนและการแตกแอลเคนด้วยกรดใน ZSM-5

2. วิธีการทดลอง

2.1 แบบจำลองทางทฤษฎี

เนื่องจาก ZSM-5 เป็นผลึกของแข็งที่อยู่ใน 1 unit cell ประกอบด้วยกว่า 200 อะตอม การศึกษาด้วยการคำนวณทางทฤษฎีจึงจำเป็นต้องใช้แบบจำลองแทน[13] โดยมีสมมุติฐานว่าถึงแม้ ZSM-5 จะมีขนาดใหญ่แต่ปฏิกิริยาจะเกิดเฉพาะที่ (local) ดังนั้นส่วนของโครงสร้าง ZSM-5 ที่อยู่ไกลออกไปจะไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา จึงสามารถใช้แบบจำลองคลัสเตอร์ (cluster model) ซึ่งได้มาจากการตัดส่วนของโครงสร้าง ZSM-5 ณ ตำแหน่งที่น่าจะมีส่วนร่วมกับการเกิดปฏิกิริยา ถึงแม้ส่วนอื่นของโครงสร้าง ZSM-5 จะไม่มีผลโดยตรงกับการเร่งปฏิกิริยา แต่อาจส่งผลในรูปสนามศักย์ไฟฟ้าได้ ดังนั้นขนาดของคลัสเตอร์จึงมีผลต่อค่าพลังงานที่คำนวณได้ โดยถ้ากำหนดขนาดของแบบจำลองคลัสเตอร์ให้มีขนาดใหญ่เท่าใดก็จะทำให้การคำนวณมีความแม่นยำมาก แต่ก็จะทำให้เวลาที่ใช้ในการคำนวณนานมากขึ้นเช่นกัน จึงจำเป็นต้องหาจุดพอดี (optimize) ของขนาดของแบบจำลองคลัสเตอร์ ในการศึกษานี้เรานำโครงสร้างผลึกของ Silicalite-1 (MFI) มาใช้เป็นต้นแบบ แล้วแทนที่ตำแหน่ง Si ตำแหน่งหนึ่งด้วย Al แล้วเติมโปรตอนบนอะตอม O ที่อยู่ข้างๆ Al เพื่อให้ประจุของ ZSM-5 เป็นกลาง (neutral) ตำแหน่งของ Si หรือ Al ใน ZSM-5 เรียกว่า T site และขนาดของแบบจำลองคลัสเตอร์ที่ศึกษาจะระบุโดยจำนวน T site ในคลัสเตอร์ ในการศึกษานี้เราพิจารณาแบบจำลองคลัสเตอร์ที่ประกอบด้วย 5T, 20T, 28T, และ 38T ดังแสดงในรูปที่ 3.1 เนื่องจากมีการตัดส่วนของโครงสร้างใน ZSM-5 ออกเพื่อนำมาสร้างแบบจำลองคลัสเตอร์จึงมีพันธะที่ถูกตัดขาดมาให้อะตอมปลาย (terminal atom) ไม่ครบ valency จึงเติมอะตอม H ที่ตำแหน่งอะตอมปลายทุกตำแหน่งเพื่อให้ครบ valency

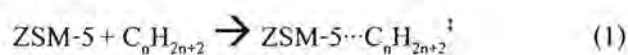


รูปที่ 3.1 แบบจำลองคลัสเตอร์แบบ a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T ของ ZSM-5.

2.2 ระเบียบวิธีคำนวณ

2.2.1 การคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ของ ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน ปฏิกิริยาการแตกแอลเคน และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลเคน ใน ZSM-5

การคำนวณใช้ระเบียบวิธีทฤษฎีเค้นซิติฟังก์ชันนัล (Density Functional Theory, DFT) RI-PBE /SVP เพื่อหาพลังงานและโครงสร้าง [14-16] transition state (TS) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับโพรเพน เอ็น-บิวเทนและไอโซบิวเทน และปฏิกิริยาการแตกของโพรเพน รวมทั้งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ แอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) ใน ZSM-5 และพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน ปฏิกิริยาการแตก และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) คำนวณได้จาก



$$\Delta E^\ddagger = E(\text{TS}) - E(\text{ZSM-5}) - E(\text{alkane})$$

โดยที่ $E(\text{TS}) =$ พลังงานของ TS ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน ปฏิกิริยาการแตก และ
ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของแอลเคน

$$E(\text{ZSM-5}) = \text{พลังงานของ ZSM-5}$$

$$E(\text{alkane}) = \text{พลังงานของแอลเคน}$$

2.2.2 การหาโครงสร้าง transition state ในปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน ปฏิกิริยาการแตก แอลเคน และปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอัลเคน

โครงสร้าง transition state ของ หาโดยกำหนด reaction coordinate แล้วทำ partial optimization ณ ตำแหน่ง reaction coordinate ต่างๆ หาดำแหน่งสูงสุด จากนั้นนำโครงสร้างที่ตำแหน่งสูงสุด มาทำ transition state optimization โครงสร้างที่ได้จะถูกยืนยันโดยการทำการคำนวณหา หาค่า imaginary frequency การคำนวณทั้งหมดกระทำที่ระเบียบวิธีทฤษฎีเด้นชิตี ฟังก์ชันนัล RI-PBE/SVP

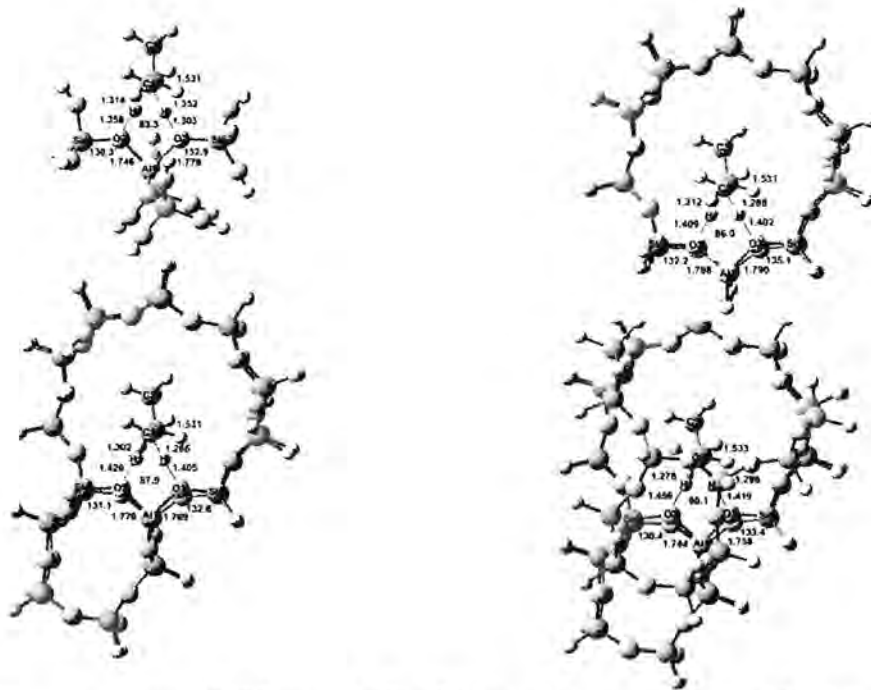
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5

ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3.1-3.2 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe/SVP ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.2-3 รูปที่ 3.2 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane แสดง พร้อม label ของอะตอม รูปที่ 3.3 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary propane แสดง พร้อม label ของอะตอม

ตารางที่ 3.1 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane ใน
แบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

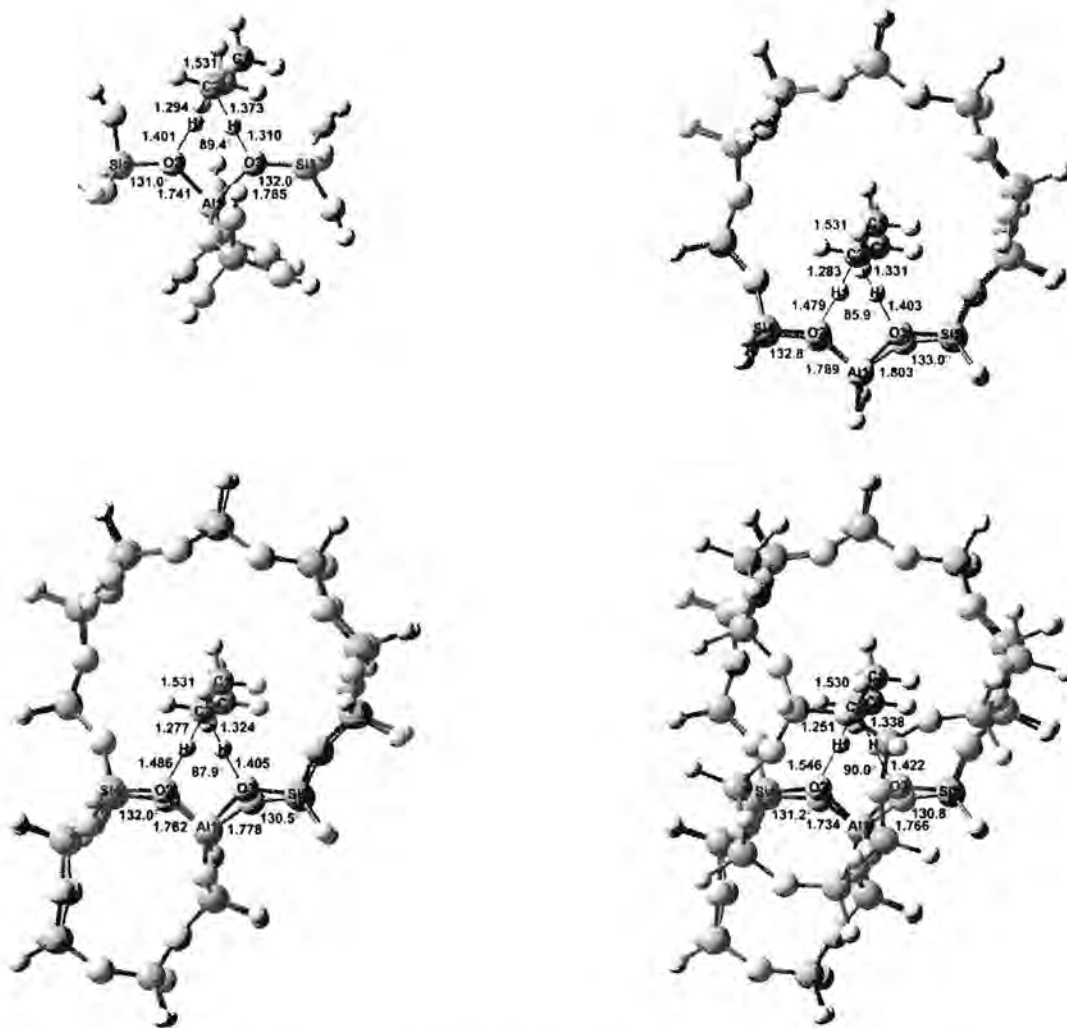
Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ - Al ₁	Si ₅ -O ₃ - Al ₁	O ₂ -Al ₁ - O ₃	O ₂ -H ⁺	C ₁ -H ⁺	O ₃ -H	C ₁ -H	C ₁ -C ₂
5T	1.746	1.779	130.3°	132.9°	89.3°	1.358	1.314	1.303	1.352	1.531
20T	1.798	1.790	132.2°	135.1°	86.0°	1.409	1.312	1.402	1.288	1.531
28T	1.770	1.769	131.1°	132.6°	87.9°	1.420	1.302	1.405	1.286	1.531
38T	1.744	1.758	130.4°	133.4°	90.1°	1.456	1.278	1.419	1.286	1.533



รูปที่ 3.2 Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอน โพรตอนกับ primary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.2 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอน โพรตอนกับ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ ⁻ Al ₁	Si ₅ -O ₃ ⁻ Al ₁	O ₂ -Al ₁ ⁻ O ₃	O ₂ -H ⁺	C ₂ -H ⁺	O ₃ -H	C ₂ -H	C ₁ -C ₂
5T	1.741	1.741	131.0°	132.0°	89.4°	1.401	1.294	1.310	1.373	1.531
20T	1.789	1.803	132.8°	133.0°	85.9°	1.479	1.283	1.403	1.331	1.531
28T	1.762	1.778	132.0°	130.5°	87.9°	1.486	1.277	1.405	1.324	1.531
38T	1.734	1.766	131.2°	130.8°	90.0°	1.546	1.251	1.422	1.338	1.530



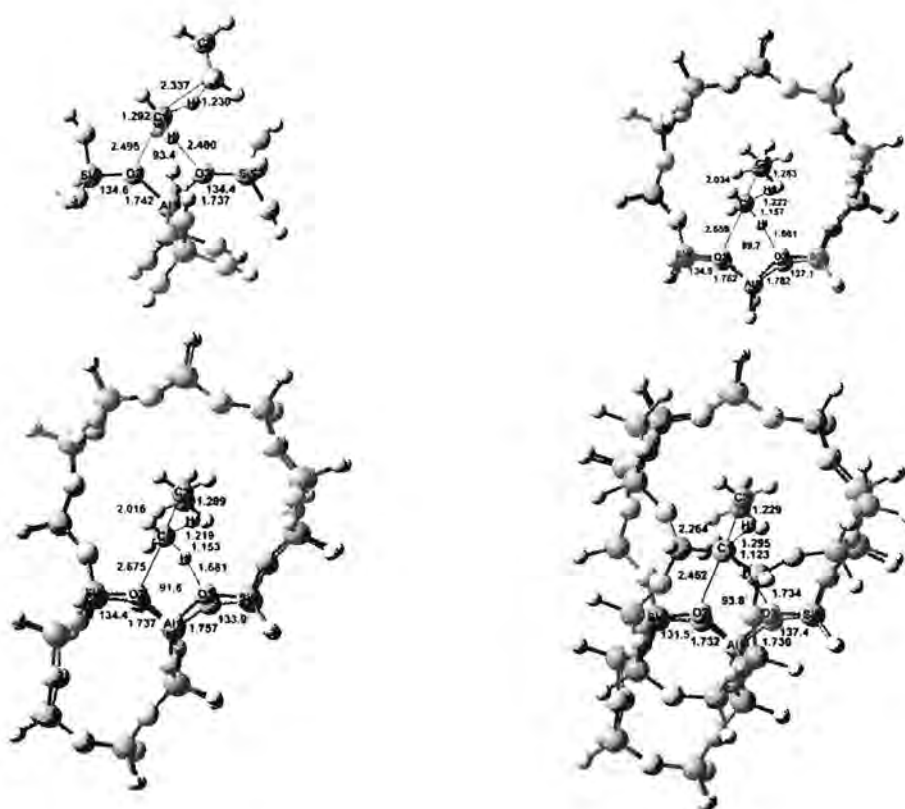
รูปที่ 3.3 Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

3.2 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5

ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3.3-3.4 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe/SVP ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.4-5 รูปที่ 3.4 transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 พร้อม label ของอะตอม รูปที่ 3.5 transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 พร้อม label ของอะตอม

ตารางที่ 3.3 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

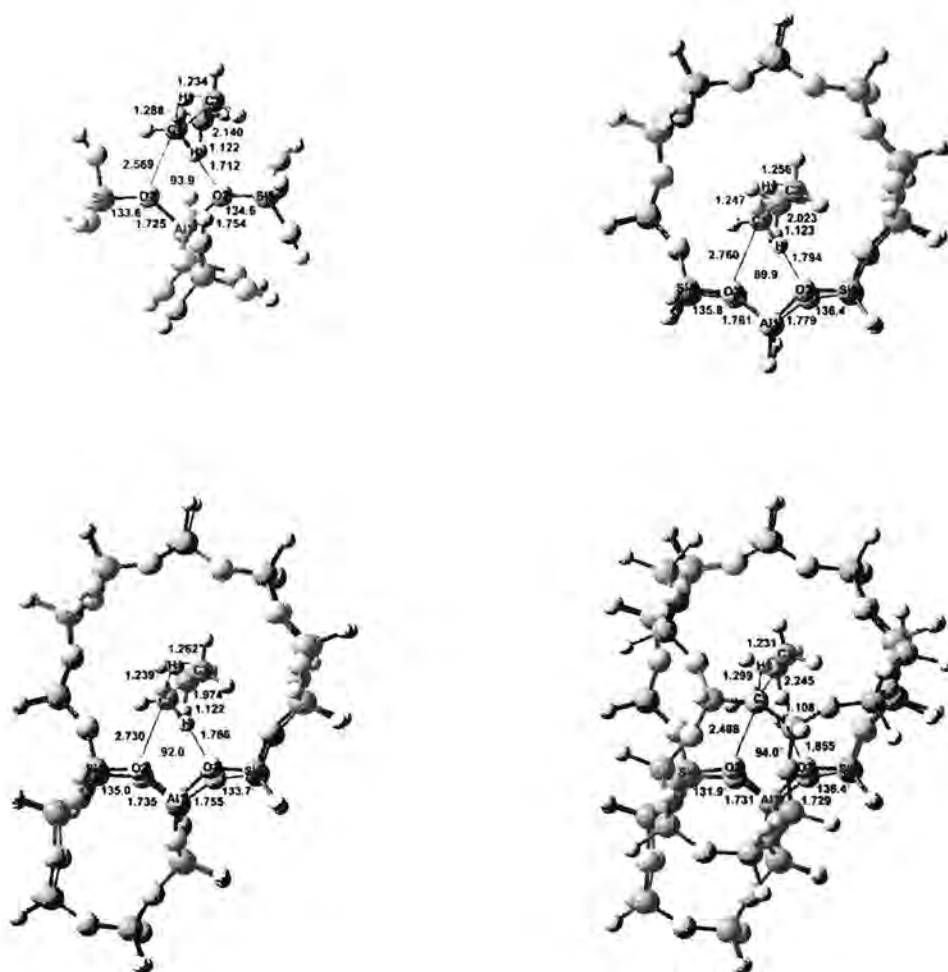
Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ - Al ₁	Si ₅ -O ₃ - Al ₁	O ₂ - Al ₁ -O ₃	O ₂ -C ₁	O ₃ -H	C ₁ -H	C ₁ -H+	C ₂ -H+	C ₁ -C ₂
	5T	1.742	1.734	134.6°	134.4°	93.4°	2.495	2.480	1.097	1.292	1.230
20T	1.762	1.782	134.9°	137.1°	89.7°	2.659	1.661	1.157	1.222	1.283	2.034
28T	1.737	1.757	134.4°	133.9°	91.6°	2.675	1.681	1.153	1.219	1.289	2.016
38T	1.732	1.730	131.5°	137.4°	93.8°	2.452	1.734	1.123	1.295	1.229	2.264



รูปที่ 3.4 Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.4 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₁	Si ₄ -O ₂ ⁻ Al ₁	Si ₅ -O ₃ ⁻ Al ₁	O ₂ ⁻ Al ₁ -O ₃	O ₂ -C ₁	O ₃ -H	C ₁ -H	C ₁ -H ⁺	C ₂ -H ⁺	C ₁ -C ₂
5T	1.725	1.754	133.6°	134.6°	93.9°	2.569	1.712	1.122	1.288	1.234	2.140
20T	1.761	1.779	135.8°	136.4°	89.9°	2.760	1.794	1.123	1.247	1.256	2.023
28T	1.735	1.755	135.0°	133.7°	92.0°	2.730	1.786	1.122	1.239	1.262	1.974
38T	1.731	1.729	131.9°	136.4°	94.0°	2.488	1.855	1.108	1.299	1.231	2.245



รูปที่ 3.5 Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

3.3 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 กับ propane ใน ZSM-5

ผลการคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state แสดงในตารางที่ 3.5-3.6 ตารางที่ 3.5 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 กับ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe และเบสิสเซต SVP ตารางที่ 3.6 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state หลังจากทำ ZPE corrected ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

ตารางที่ 3.5 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster Sizes	Activation energies	
	1 ^a -Proton exchange	2 ^b -Proton exchange
5T	20.0	20.4
20T	17.2	19.0
28T	15.1	16.5
38T	12.8	13.4

Cluster Sizes	Activation energies	
	Cracking Path1	Cracking Path2
5T	72.6	70.0
20T	51.9	55.4
28T	48.4	51.9
38T	44.8	45.4

1^a คือ primary propane, 2^b คือ secondary propane

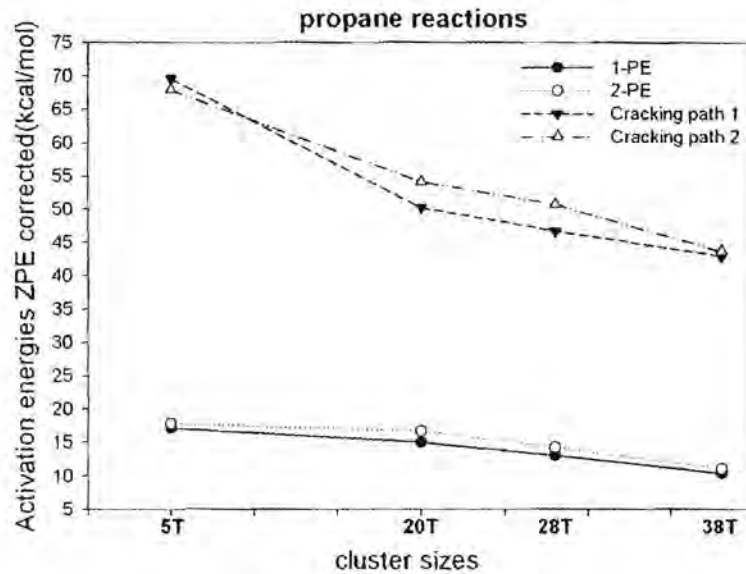
ตารางที่ 3.6 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี \bar{m} -pbe/SVP

Cluster Sizes	Activation energies (Δ ZPE corrected)	
	1 ^a -Proton exchange	2 ^b -Proton exchange
5T	17.2	17.8
20T	15.0	16.7
28T	13.0	14.3
38T	10.5	11.1

Cluster Sizes	Activation energies (Δ ZPE corrected)	
	Cracking Path1	Cracking Path2
5T	69.7	67.9
20T	50.2	54.1
28T	46.8	50.7
38T	43.0	43.7

1^a คือ primary propane, 2^b คือ secondary propane

พบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane และ secondary propane และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane หลังจากการทำ ZPE corrected มีค่าลดลง



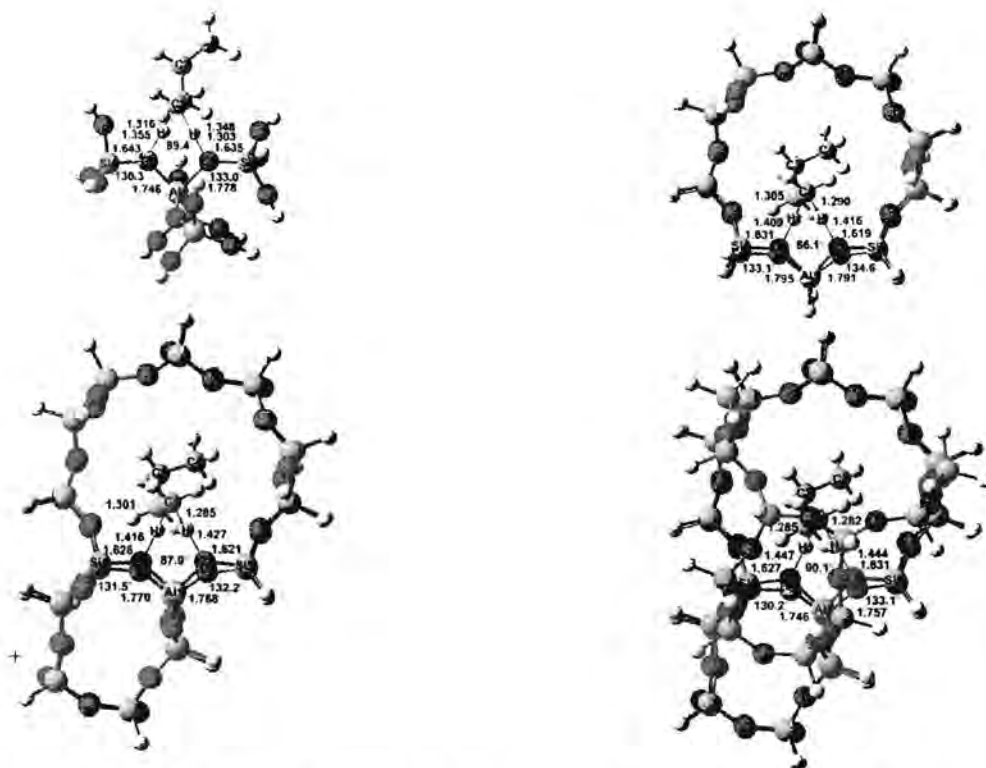
รูปที่ 3.6 พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary propane (1-PE) และ secondary propane (2-PE) และปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane หลังจากการทำ ZPE corrected จำนวนที่ระเบียบวิธี ripbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.

3.4 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane และ secondary n-butane แบบจำลอง ZSM-5

ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3.7-3.8 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane และ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T จำนวนด้วยระเบียบวิธี ri-pbe/SVP ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.7-3.8 รูปที่ 3.7 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane แสดง พร้อม label ของอะตอม รูปที่ 3.8 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary n-butane แสดง พร้อม label ของอะตอม

ตารางที่ 3.7 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T จำนวนด้วยวิธี ri-pbe/SVP

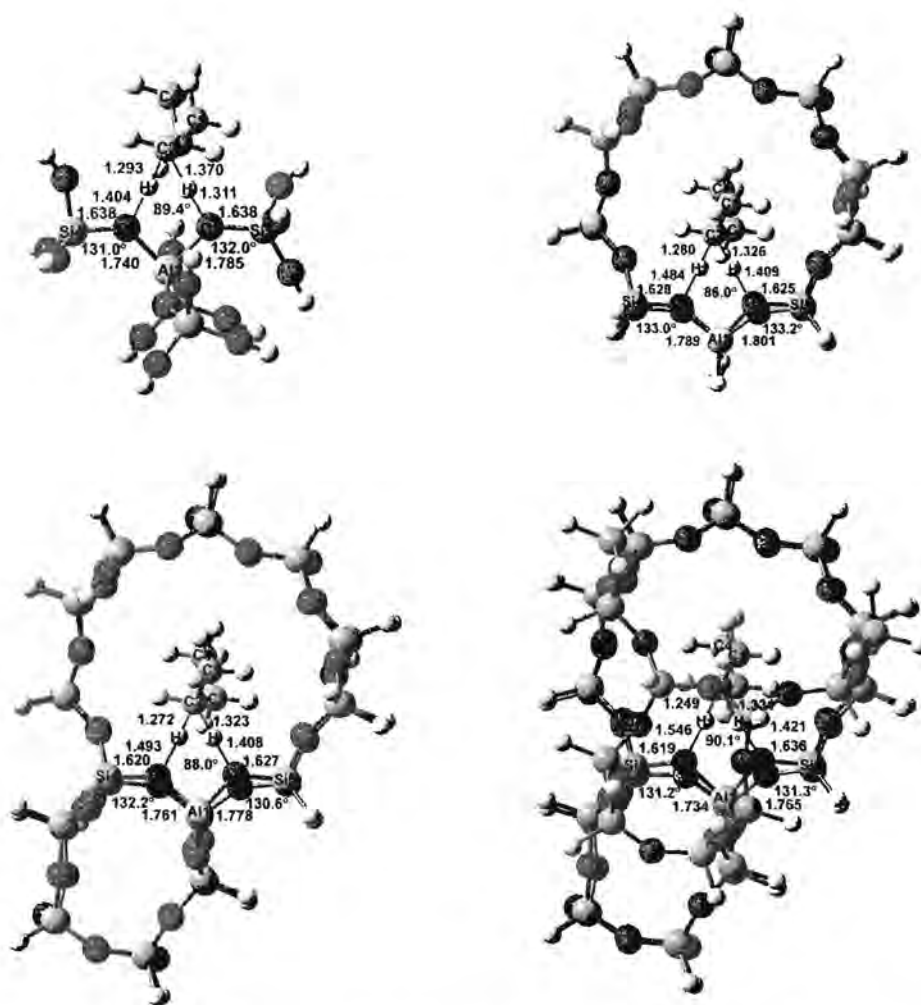
Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ ⁻	Si ₅ -O ₃ ⁻	O ₂ -Al ₁ ⁻	O ₂ -H ⁺	C ₁ -H ⁺	O ₃ -H	C ₁ -H	Al ₁ -C ₁
			Al ₁	Al ₁	O ₃					
5T	1.746	1.778	130.3°	133.0°	89.4°	1.355	1.316	1.303	1.348	3.580
20T	1.795	1.791	133.1°	134.6°	86.1°	1.409	1.305	1.416	1.290	3.703
28T	1.770	1.768	131.5°	132.2°	87.9°	1.416	1.301	1.427	1.285	3.678
38T	1.746	1.757	130.2°	133.1°	90.1°	1.447	1.285	1.444	1.282	3.644



รูปที่ 3.7 Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี *ri-pbe/SVP*.

ตารางที่ 3.8 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี *ri-pbe/SVP*

Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ ⁻ Al ₁	Si ₅ -O ₃ ⁻ Al ₁	O ₂ -Al ₁ ⁻ O ₃	O ₂ -H ⁺	C ₂ -H ⁺	O ₃ -H	C ₂ -H	Al ₁ -C ₁
5T	1.740	1.785	131.0°	132.0°	89.4°	1.404	1.293	1.311	1.370	3.617
20T	1.789	1.801	133.0°	133.2°	86.0°	1.484	1.280	1.409	1.326	3.762
28T	1.761	1.778	132.2°	130.6°	88.0°	1.493	1.272	1.408	1.323	3.724
38T	1.734	1.765	131.2°	131.3°	90.1°	1.546	1.249	1.421	1.331	3.712



รูปที่ 3.8 Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

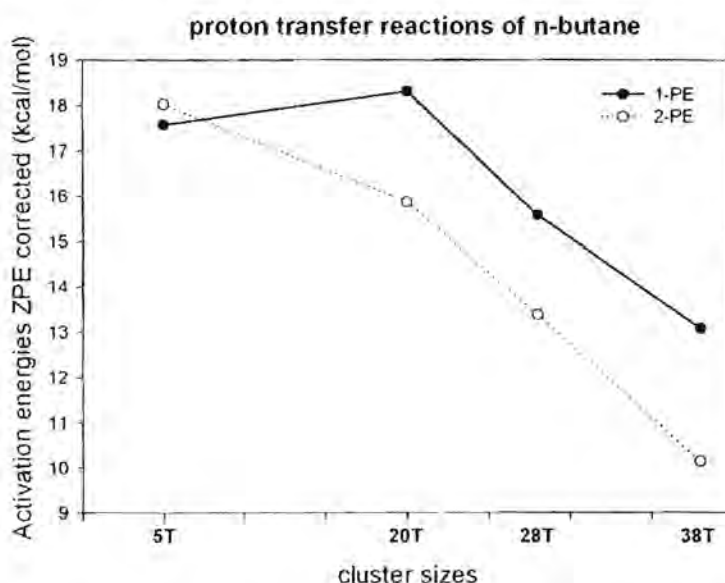
3.5 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane และ secondary n-butane ใน ZSM-5

ผลการคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state แสดงในตารางที่ 9 ตารางที่ 9 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state หลังจากทำ ZPE corrected ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane และ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe และเบซีสเซต SVP

ตารางที่ 3.9 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane และ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster Sizes	Activation energies (Δ ZPE corrected)	
	1 ^a -Proton exchange	2 ^b -Proton exchange
5T	17.6	18.0
20T	18.3	15.9
28T	15.6	13.4
38T	13.1	10.2

1^a คือ primary n-butane, 2^b คือ secondary n-butane



รูปที่ 3.9 พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary n-butane (1-PE) และ secondary n-butane (2-PE) หลังจากการคำนวณ ZPE corrected จำนวนที่ระเบียบวิธี ri-pbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.

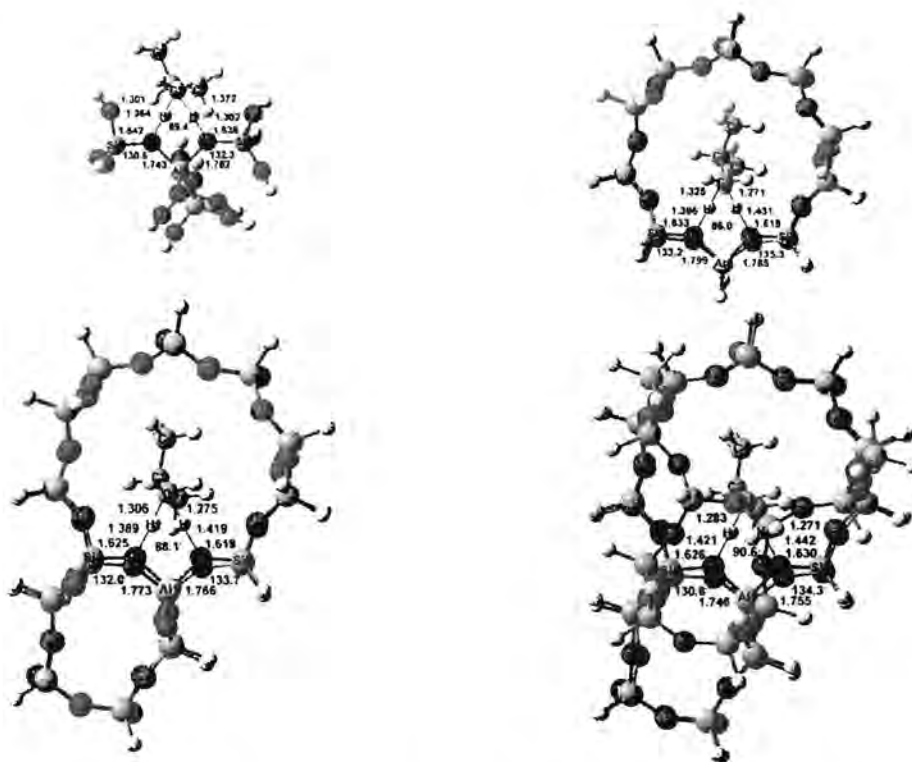
3.6 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane และ tertiary iso-butane แบบจำลอง ZSM-5

ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3.10-3.11 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane และ secondary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T จำนวนด้วยระเบียบวิธี ri-pbe/SVP ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.10-11 รูปที่ 3.10 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane แสดงพร้อม label ของอะตอม รูป

ที่ 3.11 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ secondary iso-butane แสดง พร้อม label ของอะตอม

ตารางที่ 3.10 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

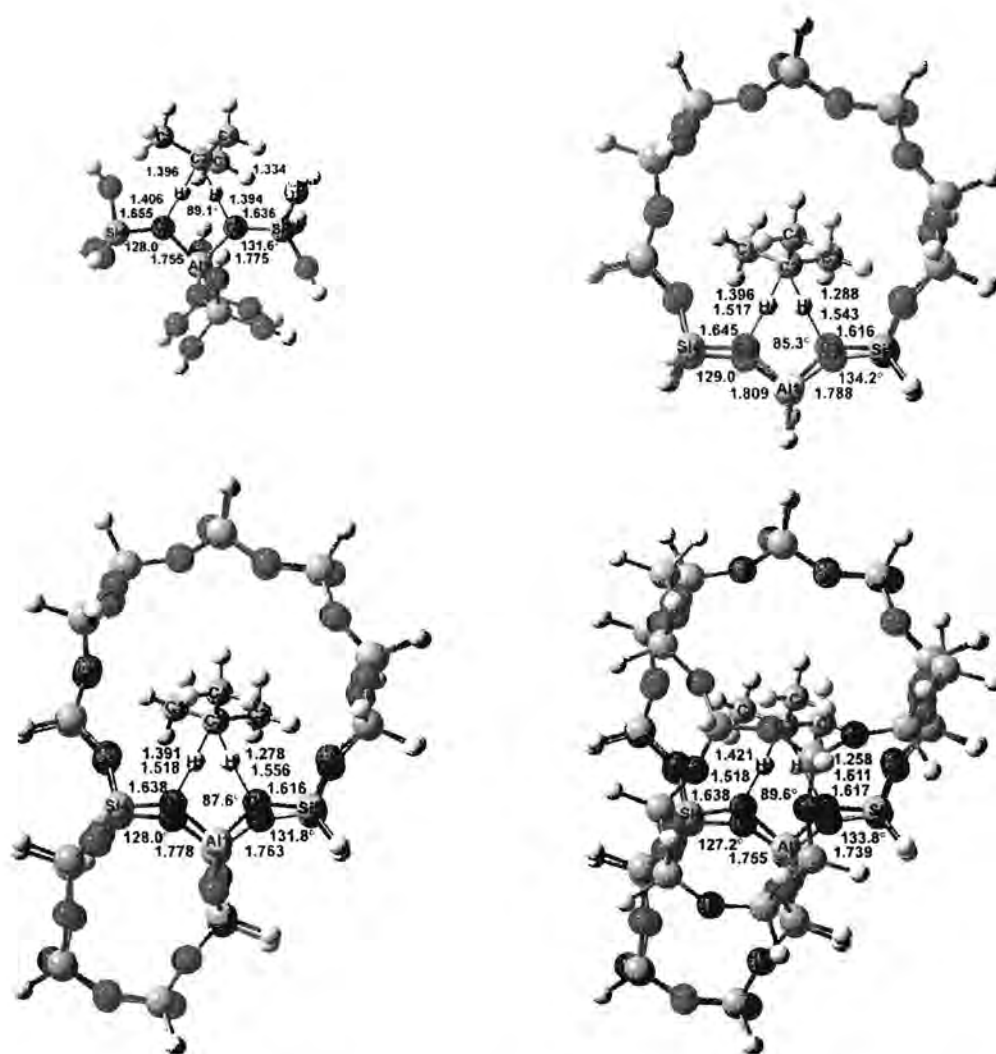
Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ ⁻ Al ₁	Si ₅ -O ₃ ⁻ Al ₁	O ₂ -Al ₁ ⁻ O ₃	O ₂ -H+	C ₁ -H+	O ₃ -H	C ₁ -H	Al ₁ -C ₁
5T	1.743	1.782	130.6°	132.3°	89.4°	1.364	1.301	1.302	1.372	3.617
20T	1.799	1.785	133.2°	135.3°	86.0°	1.396	1.325	1.431	1.271	3.762
28T	1.773	1.766	132.0°	133.7°	88.1°	1.389	1.306	1.419	1.275	3.724
38T	1.746	1.755	130.8°	134.3°	90.6°	1.421	1.283	1.442	1.271	3.712



รูปที่ 3.10 Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.11 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ ⁻ Al ₁	Si ₅ -O ₃ ⁻ Al ₁	O ₂ -Al ₁ - O ₃	O ₂ -H+	C ₂ -H+	O ₃ -H	C ₂ -H	Al ₁ -C ₁
5T	1.755	1.775	128.0°	131.6°	89.1°	1.406	1.396	1.394	1.334	3.684
20T	1.809	1.788	129.0°	134.2°	85.3°	1.517	1.396	1.543	1.288	3.898
28T	1.778	1.763	128.0°	131.8°	87.6°	1.518	1.391	1.556	1.278	3.855
38T	1.755	1.739	127.2°	133.8°	89.6°	1.518	1.421	1.611	1.258	3.855



รูปที่ 3.11 Transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

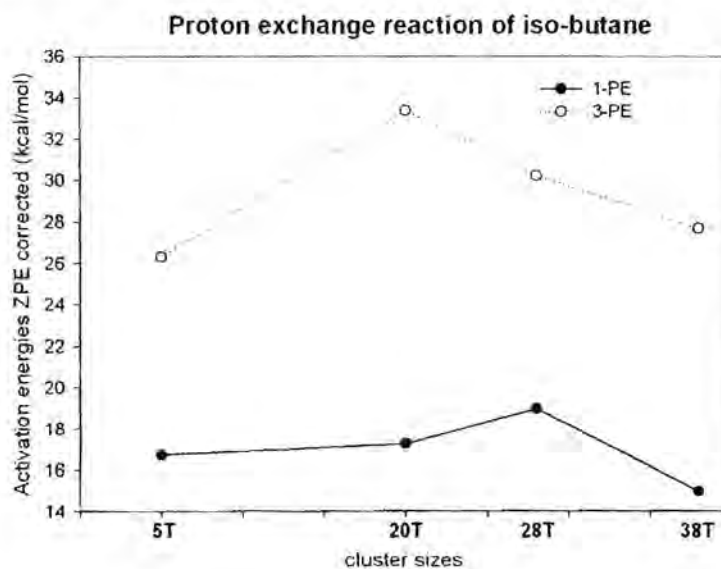
3.7 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane และ tertiary iso-butane ใน ZSM-5

ผลการคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state แสดงในตารางที่ 3.12 ตารางที่ 3.12 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state หลังจากทำ ZPE corrected ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane และ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe / SVP

ตารางที่ 3.12 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane และ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster Sizes	Activation energies (Δ ZPE corrected)	
	1 ^a -Proton exchange	3 ^b -Proton exchange
5T	16.7	26.3
20T	17.3	33.4
28T	19.0	30.2
38T	15.0	27.7

1^a คือ primary iso-butane, 3^b คือ tertiary iso-butane



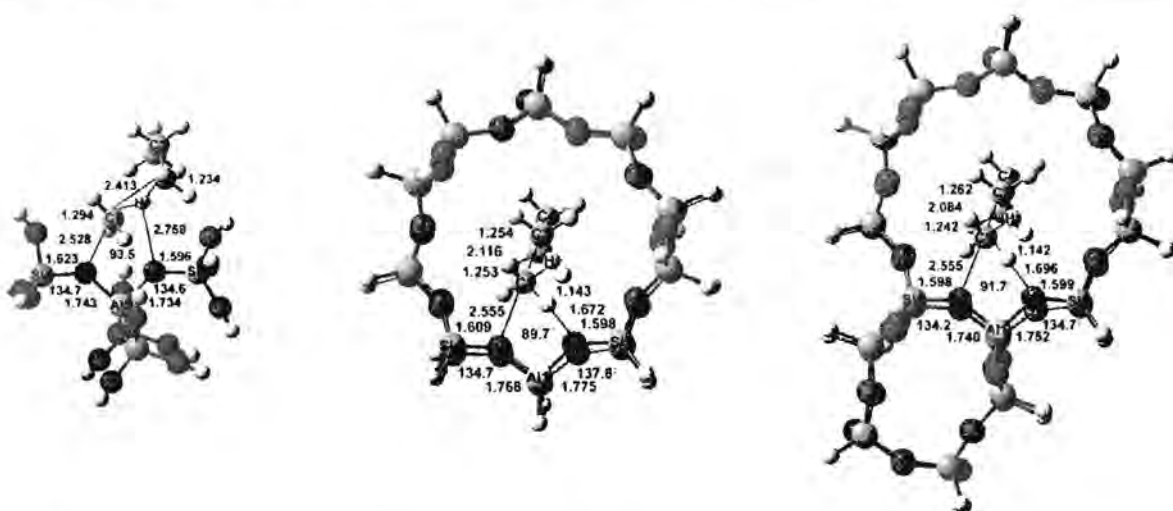
รูปที่ 3.12 พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ primary iso-butane (1-PE) และ tertiary iso-butane (3-PE) หลังจากการทำ ZPE corrected คำนวณที่ระเบียบวิธี ri-pbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.

3.8 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ primary n-nutane ในแบบจำลอง ZSM-5

ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3.13-3.14 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe/SVP ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.13-3.14 รูปที่ 3.13 transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ primary n-nutane ในแบบจำลอง ZSM-5 พร้อม label ของอะตอม รูปที่ 3.14 transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ primary n-nutane ในแบบจำลอง ZSM-5 พร้อม label ของอะตอม

ตารางที่ 3.13 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ primary n-nutane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

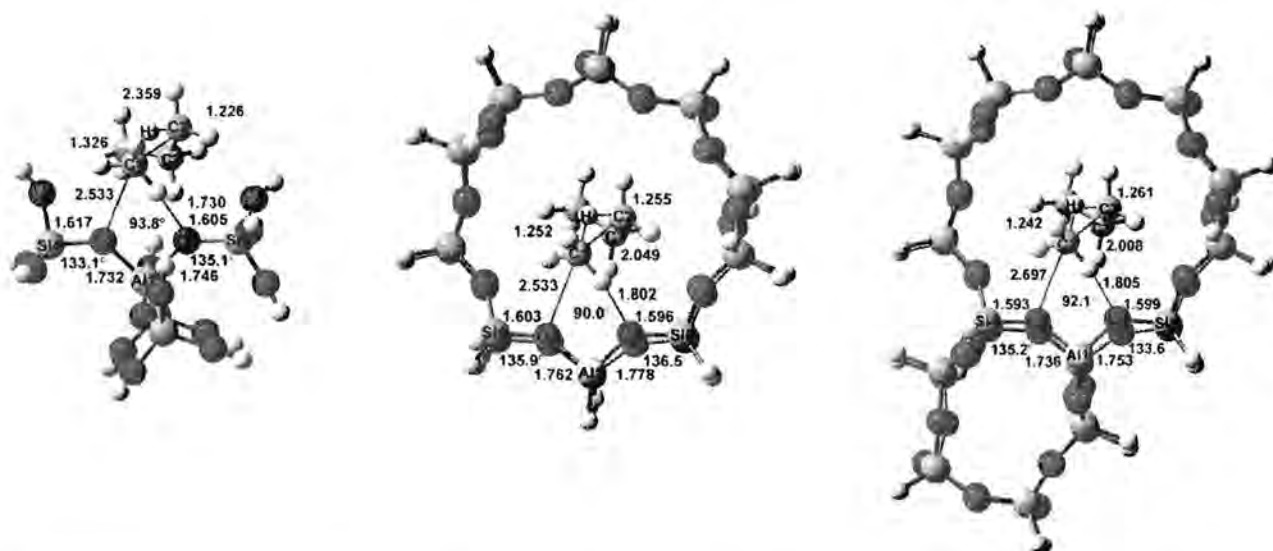
Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ ⁻ Al ₁	Si ₅ -O ₃ ⁻ Al ₁	O ₂ ⁻ Al ₁ -O ₃	O ₂ -C ₁	O ₃ -H	C ₁ -H	C ₁ -H+	C ₂ -H+	C ₁ -C ₂
5T	1.743	1.734	134.7°	134.6°	93.5°	2.528	2.545	1.100	1.294	1.234	2.413
20T	1.768	1.775	134.7°	137.8°	89.7°	2.555	1.672	1.143	1.253	1.254	2.116
28T	1.740	1.752	134.2°	134.7°	91.7°	2.555	1.696	1.142	1.262	1.242	2.084



รูปที่ 3.13 Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 กับ primary n-nutane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, และ c) 28T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.14 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ ⁻ Al ₁	Si ₅ -O ₃ ⁻ Al ₁	O ₂ ⁻ Al ₁ -O ₃	O ₂ -C ₁	O ₃ -H	C ₁ -H	C ₁ -H ⁺	C ₂ -H ⁺	C ₁ -C ₂
5T	1.732	1.746	133.1°	135.1°	93.8°	2.533	1.730	1.116	1.326	1.226	2.359
20T	1.762	1.778	135.9°	136.5°	90.0°	2.533	1.802	1.118	1.252	1.255	2.049
28T	1.736	1.753	135.20°	133.6°	92.1°	2.697	1.805	1.119	1.242	1.261	2.008



รูปที่ 3.14 Transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 2 กับ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, และ c) 28T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

3.9 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ secondary n-butane และ iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5

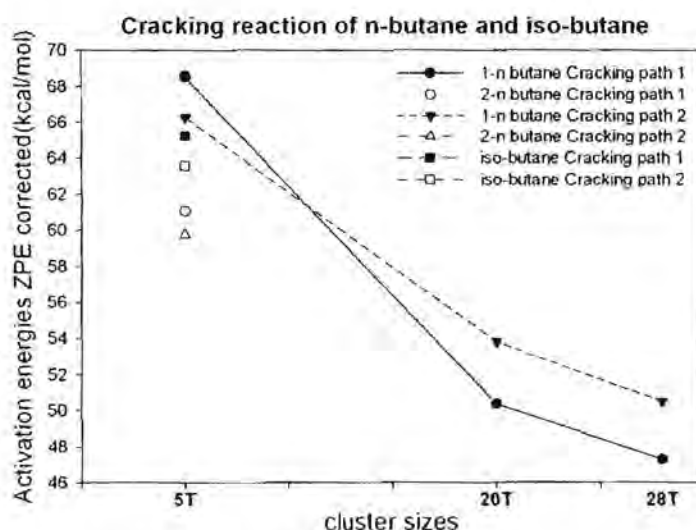
ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3.15 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และ 2 ของ secondary n-butane และ iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe/SVP ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.15 รูปที่ 3.15 transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ secondary n-butane และ iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 พร้อม label ของอะตอม

ตารางที่ 3.16 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ primary n-butane, secondary n-butane และ iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, และ 28T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Activation energies (Δ ZPE corrected) of n-butane				
Cluster Sizes	1^a -n butane	1^b -n butane	2^b - n butane	2^b - n butane
	cracking path 1	cracking path 2	cracking path 1	cracking path 2
5T	71.88	69.07	64.47	62.27
20T	51.65	54.85		
28T	48.48	51.43		

Activation energies (Δ ZPE corrected) of iso-butane		
Cluster Sizes	cracking path1	cracking path2
	5T	68.25

1^a คือ primary propane, 2^b คือ secondary propane



รูปที่ 3.16 พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการแตกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ของ primary n-butane, secondary n-butane และ iso-butane หลังจากการคำนวณ ZPE corrected จำนวนที่ระเบียบวิธี ri-pbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.

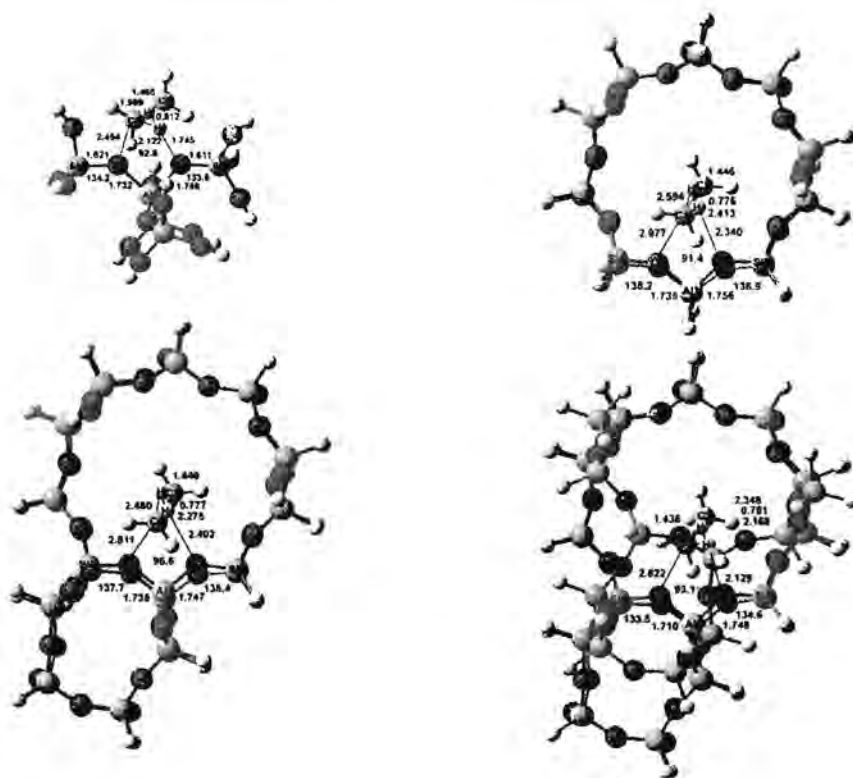
3.11 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5

ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 3.17-3.23 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane,

primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T จำนวนด้วยระเบียบวิธี ri-pbe/SVP ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.17-3.23 แสดงโครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) พร้อม label ของอะตอม ตามลำดับ

ตารางที่ 3.17 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ ethane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T จำนวนด้วยวิธี ri-pbe/SVP

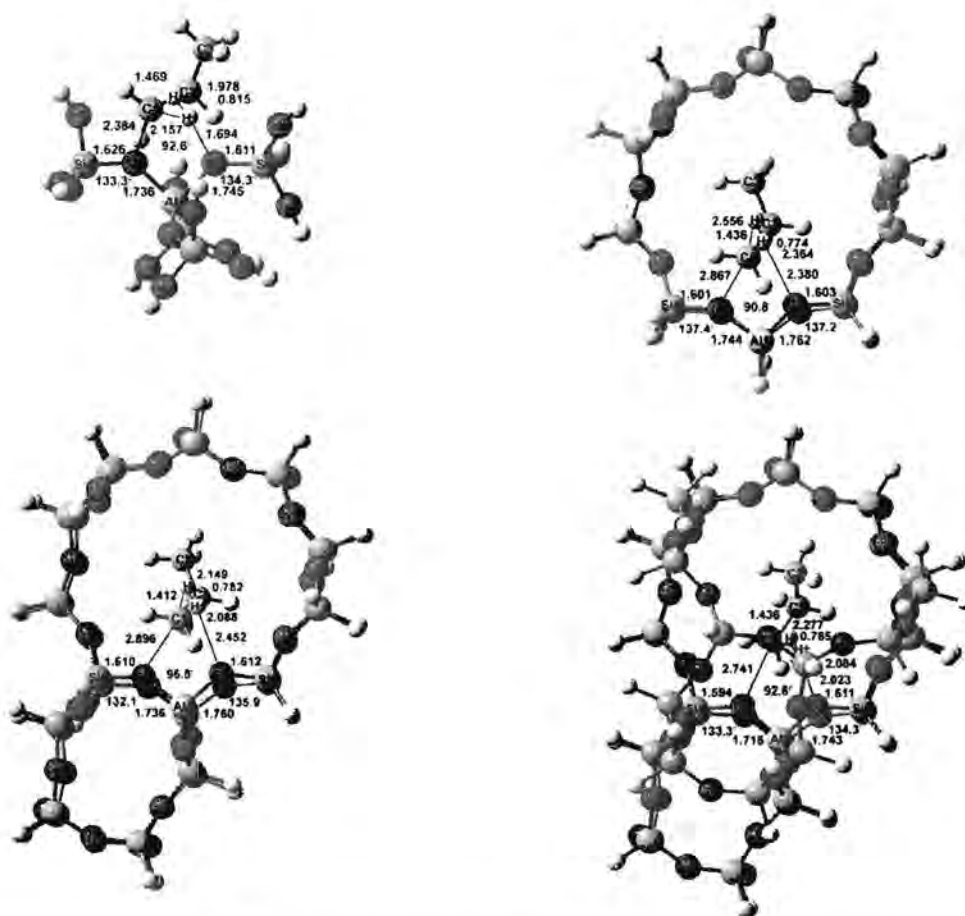
Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ -Al ₁	Si ₅ -O ₃ -Al ₁	O ₂ ⁻ Al ₁ -O ₃	C ₁ -O ₂	C ₁ -H	C ₁ -H [†]	H-H [†]	O ₃ -H [†]	C ₁ -C ₂	Al ₁ -C ₁
	5T	1.732	1.748	134.2°	133.6°	92.8°	2.454	1.989	2.122	0.812	1.745	1.465
20T	1.735	1.756	138.2°	136.9°	91.4°	2.977	2.594	2.413	0.776	2.340	1.446	3.865
28T	1.735	1.747	137.7°	135.4°	96.6°	2.811	2.460	2.275	0.777	2.402	1.440	3.654
38T	1.710	1.748	133.5°	134.6°	93.1°	2.822	2.348	2.168	0.781	2.129	1.436	3.615



รูปที่ 3.17 Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ ethane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T จำนวนด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.18 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

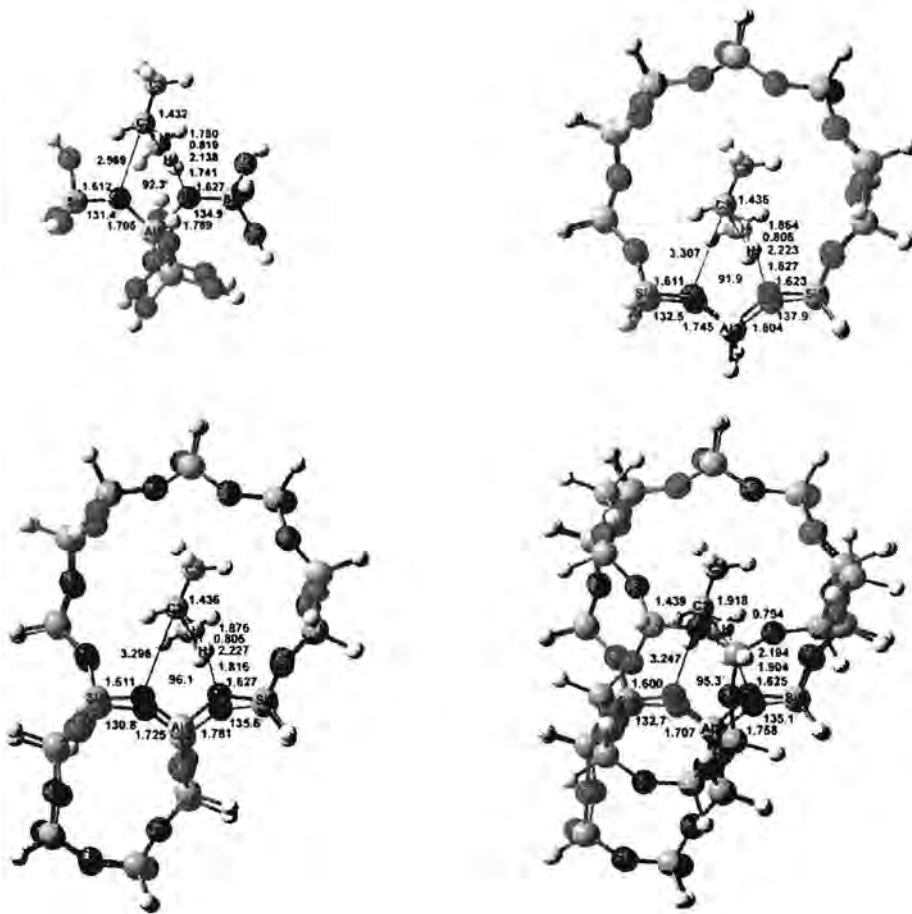
Cluster sizes	Al_1-O_2	Al_1-O_3	$Si_4-O_2-Al_1$	$Si_5-O_3-Al_1$	$O_2-Al_1-O_3$	C_1-O_2	C_1-H	C_1-H^*	$H-H^*$	O_3-H^*	C_1-C_2	Al_1-C_1
	5T	1.736	1.745	133.3°	134.3°	92.6°	2.384	1.978	2.157	0.815	1.694	1.469
20T	1.744	1.762	137.4°	137.2°	90.8°	2.867	2.556	2.364	0.774	2.380	1.436	3.760
28T	1.736	1.760	132.1°	135.9°	96.8°	2.896	2.149	2.088	0.782	2.452	1.412	3.724
38T	1.715	1.743	133.3°	134.3°	92.6°	2.741	2.277	2.084	0.785	2.023	1.436	3.608



รูปที่ 3.18 Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.19 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

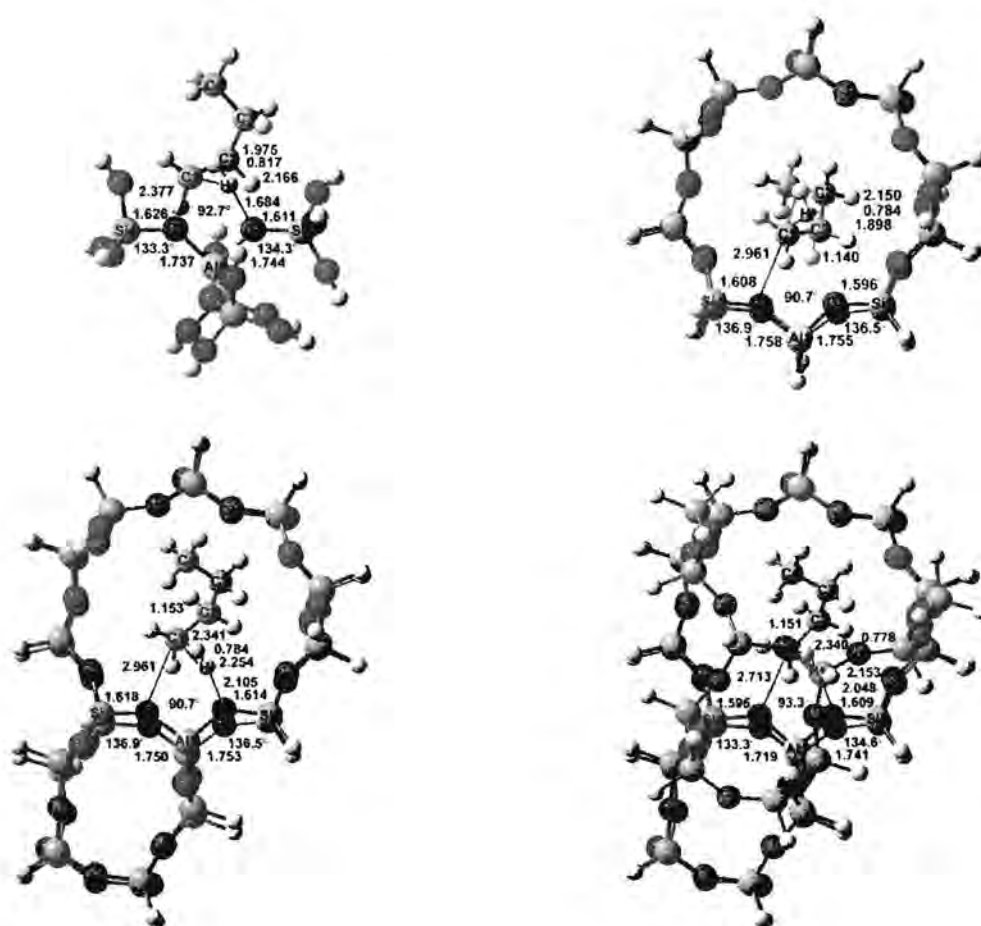
Cluster sizes	Al_1-O_2	Al_1-O_3	$Si_4-O_2-Al_1$	$Si_5-O_3-Al_1$	O_2-O_3	C_2-O_2	C_2-H	C_2-H^+	$H-H^+$	O_3-H^+	C_1-C_2	Al_1-C_2
	5T	1.705	1.789	131.4°	134.9°	92.3°	2.969	1.780	2.138	0.819	1.741	1.432
20T	1.745	1.804	132.5°	137.9°	91.9°	3.307	1.864	2.223	0.806	1.827	1.436	4.263
28T	1.725	1.781	130.8°	135.6°	96.1°	3.296	1.876	2.227	0.805	1.816	1.437	4.190
38T	1.707	1.758	132.7°	135.1°	95.3°	3.247	1.918	2.194	0.794	1.904	1.439	4.227



รูปที่ 3.19 Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary propane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.20 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี π -pbe/SVP

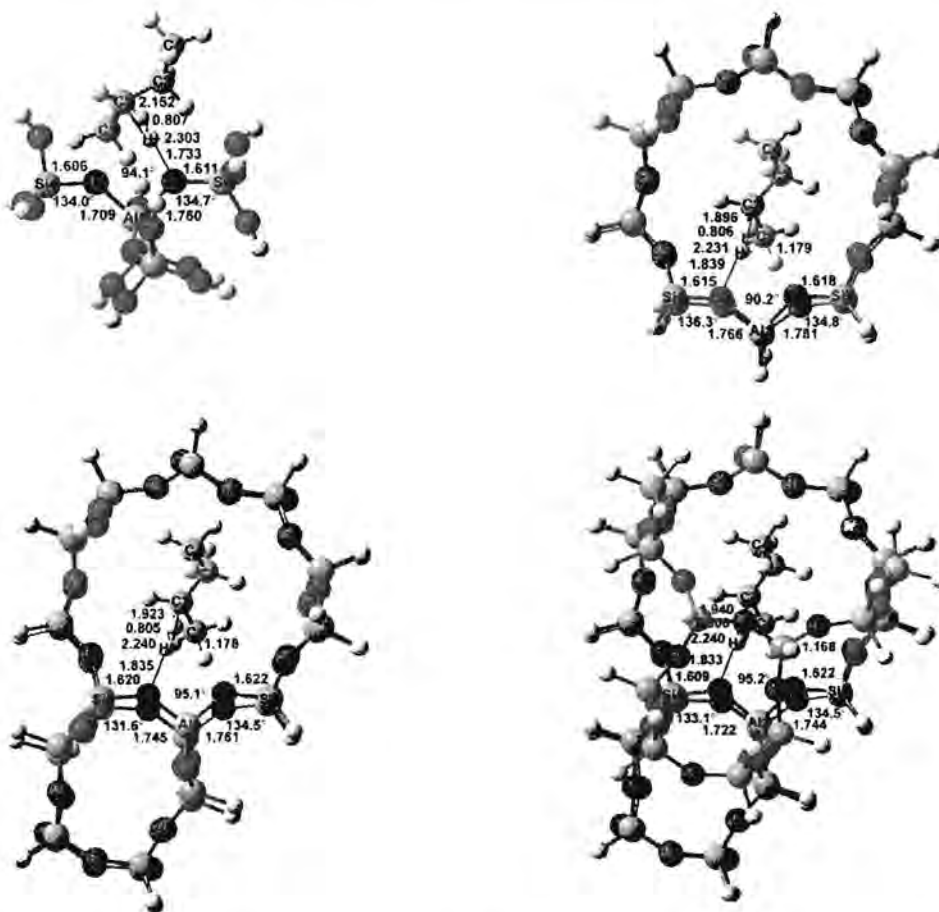
Cluster sizes	Al_1-O_2	Al_1-O_3	$Si_4-O_2-Al_1$	$Si_5-O_3-Al_1$	O_2^- Al_1-O_3	C_1-O_2	C_1-H	C_1-H^+	$H-H^+$	O_3-H^+	C_1-C_2	Al_1-C_1
	5T	1.737	1.744	133.3°	134.3°	92.7°	2.377	1.975	2.166	0.817	1.684	1.470
20T	1.758	1.755	136.9°	136.5°	90.7°	2.961	2.150	1.898	0.784	3.198	1.439	3.760
28T	1.750	1.753	136.9°	136.5°	90.7°	2.961	2.341	2.254	0.784	2.105	1.430	3.724
38T	1.719	1.741	133.3°	134.6°	93.3°	2.713	2.340	2.153	0.778	2.048	1.434	3.608



รูปที่ 3.20 Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี π -pbe/SVP.

ตารางที่ 3.21 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

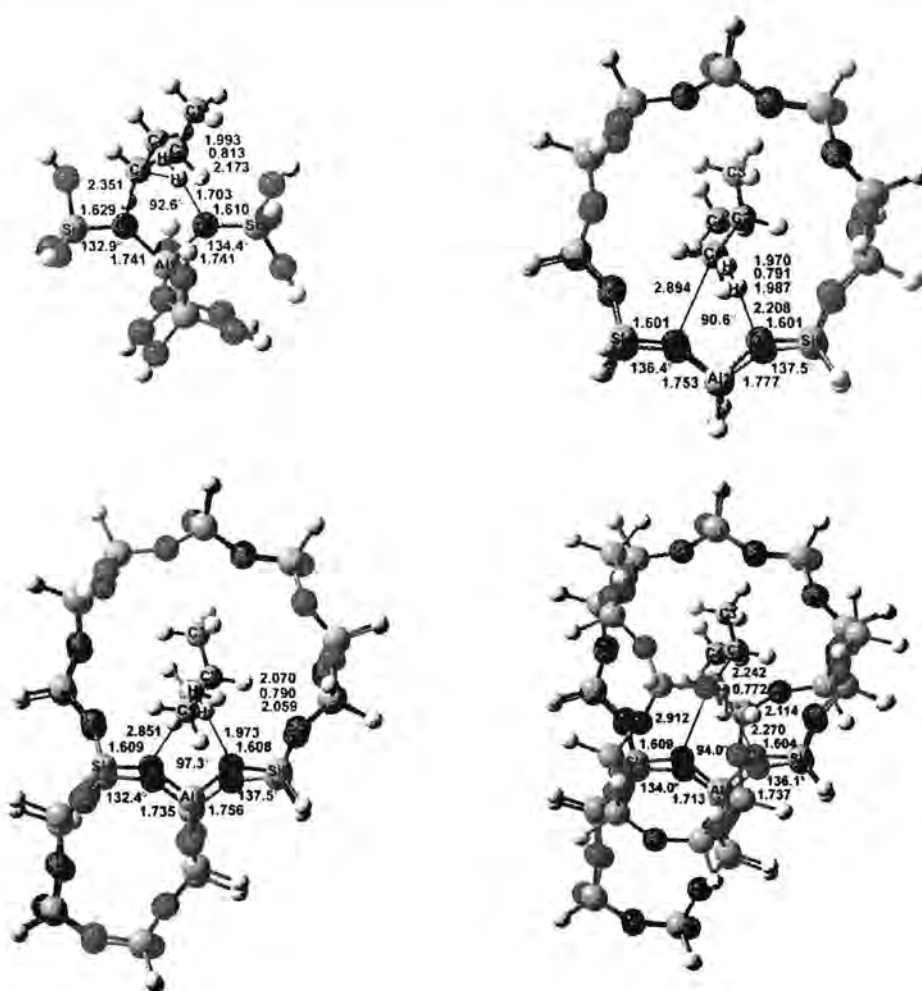
Cluster sizes	Al_1-O_2	Al_1-O_3	$Si_4-O_2-Al_1$	$Si_5-O_3-Al_1$	O_2^- Al_1-O_3	C_2-O_2	C_2-H	C_2-H^+	$H-H^+$	O_3-H^+	C_1-C_2	Al_1-C_2
	5T	1.709	1.760	134.0°	134.7°	94.1°	3.014	2.152	2.303	0.807	1.733	1.460
20T	1.766	1.781	136.3°	134.8°	90.2°	3.451	1.896	2.231	0.806	2.525	1.433	4.451
28T	1.745	1.761	131.6°	134.5°	95.1°	3.466	1.923	2.240	0.805	2.626	1.432	4.394
38T	1.722	1.744	133.1°	134.5°	95.2°	3.511	1.940	2.240	0.800	2.687	1.436	4.459



รูปที่ 3.21 Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ secondary n-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.22 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

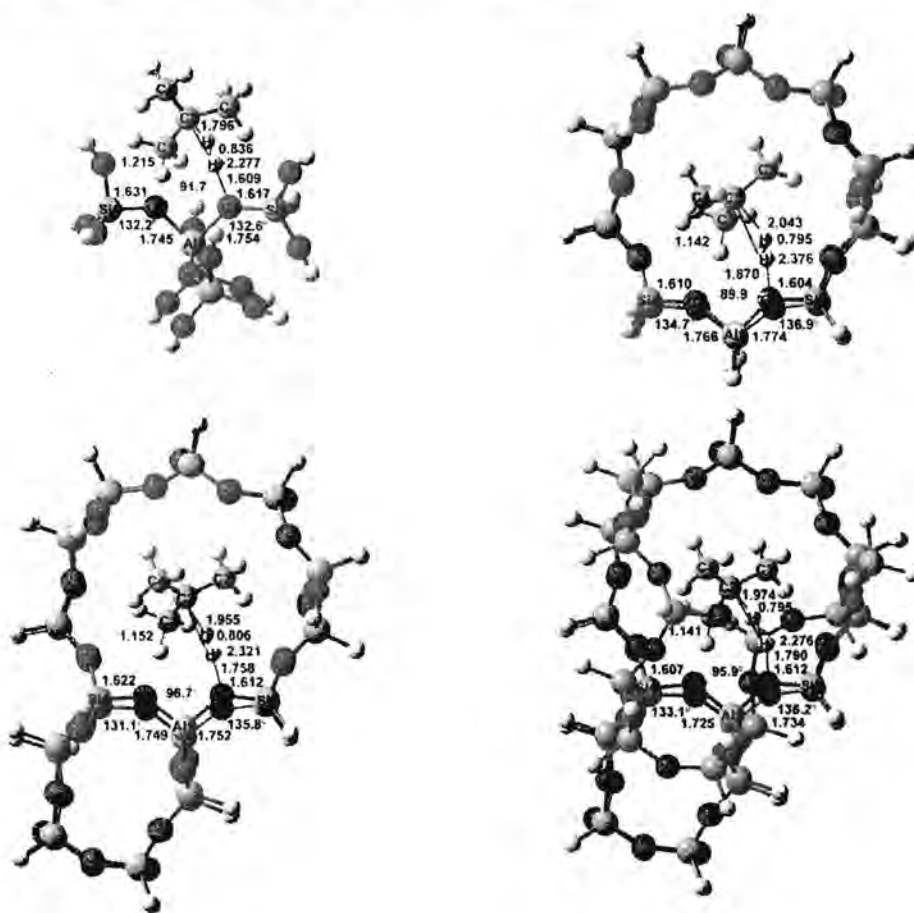
Cluster sizes	Al_1-O_2	Al_1-O_3	$Si_4-O_2-Al_1$	$Si_5-O_3-Al_1$	O_2^- Al_1-O_3	C_1-O_2	C_1-H	C_1-H^*	$H-H^*$	O_3-H^*	C_1-C_2	Al_1-C_1
	5T	1.741	1.741	132.9°	134.4°	92.6°	2.351	1.993	2.173	0.813	1.703	1.481
20T	1.753	1.777	136.4°	137.5°	90.6°	2.894	1.970	1.987	0.797	2.208	1.439	3.779
28T	1.735	1.756	132.4°	137.5°	97.3°	2.851	2.070	2.059	0.790	1.973	1.431	3.679
38T	1.713	1.737	134.0°	136.1°	94.0°	2.912	2.242	2.114	0.772	2.270	1.425	3.817



รูปที่ 3.22 Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ primary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

ตารางที่ 3.23 โครงสร้าง transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster sizes	Al ₁ -O ₂	Al ₁ -O ₃	Si ₄ -O ₂ -Al ₁	Si ₅ -O ₃ -Al ₁	O ₂ ⁻ -Al ₁ -O ₃	C ₂ -O ₂	C ₂ -H	C ₂ -H ⁺	H-H ⁺	O ₃ -H ⁺	C ₁ -C ₂	Al ₁ -C ₂
	5T	1.745	1.754	132.2°	132.6°	91.7°	3.405	1.796	2.277	0.836	1.609	1.432
20T	1.766	1.774	134.7°	136.9°	89.9°	3.758	2.043	2.376	0.795	1.870	1.453	4.579
28T	1.749	1.752	131.1°	135.8°	96.7°	3.676	1.955	2.321	0.806	1.758	1.451	4.456
38T	1.725	1.734	133.1°	136.2°	95.9°	3.618	1.975	2.276	0.795	1.790	1.454	4.511



รูปที่ 3.23 Transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ tertiary iso-butane ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด a) 5T, b) 20T, c) 28T และ d) 38T คำนวณด้วยวิธี ri-pbe/SVP.

3.12 ผลของโครงสร้าง ZSM-5 ต่อปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5

ผลการคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state แสดงในตารางที่ 3.24 ตารางที่ 3.24 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) ของ transition state หลังจากทำ ZPE corrected ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T คำนวณด้วยระเบียบวิธี ri-pbe / SVP

ตารางที่ 3.24 พลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mol) หลังจากทำการคำนวณ ZPE corrected ของ transition state ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5 ขนาด 5T, 20T, 28T, และ 38T ด้วยวิธี ri-pbe/SVP

Cluster Sizes	Activation energies (Δ ZPE corrected)		
	ethane	Primary propane	Secondary propane
5T	77.9	76.7	60.1
20T	61.5	64.7	47.8
28T	64.3	60.9	46.0
38T	56.5	60.7	41.6

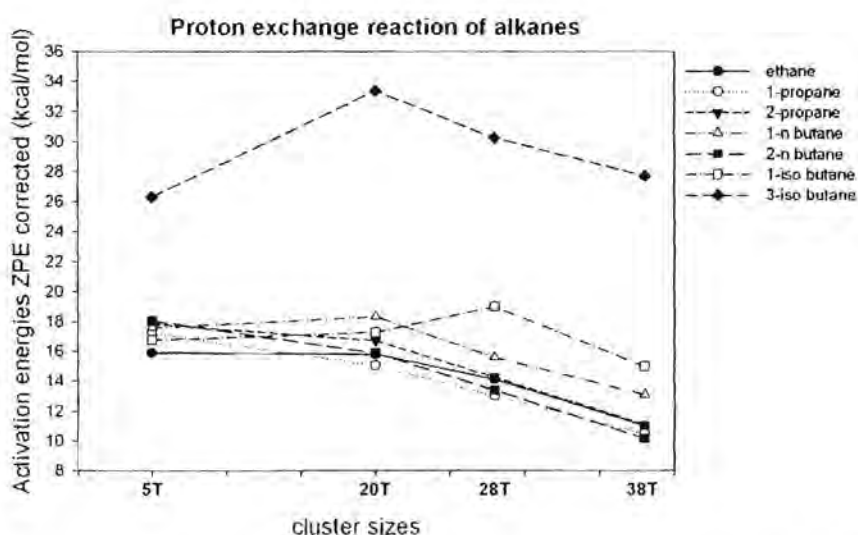
Cluster Sizes	Activation energies (Δ ZPE corrected)			
	Primary n-butane	Secondary n-butane	Primary iso-butane	Tertiary iso-butane
5T	76.8	71.2	79.0	52.9
20T	72.1	47.0	63.6	46.7
28T	64.5	44.3	67.1	43.2
38T	61.2	38.5	56.8	41.6

4. สรุป

4.1 ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) ในแบบจำลอง ZSM-5

จากตารางที่ 3.6, 3.9 และ ตารางที่ 3.12 เห็นได้ว่าค่า ΔE^\ddagger ขึ้นกับขนาดของแบบจำลองคลัสเตอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มขนาดคลัสเตอร์จาก 5T, 20T, 28T, และ 38T พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการถ่ายโอน

โปรตอนกับแอลเคนลดลงดังรูปที่ 3.23 ที่ ti-pbe/SVP ค่า ΔE^\ddagger ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) มีค่าตั้งแต่ 27.7 – 10.1 kcal/mol ดังแสดงในรูปที่ 3.12 นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบ ΔE^\ddagger ของขนาดคลัสเตอร์ 38T พบว่าค่า ΔE^\ddagger ไม่ขึ้นกับขนาดความยาวของสายแอลเคน โดยปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับ 3-iso-butane มีค่ามากที่สุด เนื่องจากผลของ steric effect ของหมู่เมทิลรูป ร่องลงมาคือ 1-iso-butane และ 1-n-butane ในส่วนของ ethane 1-propane, 2-propane และ 2-n-butane ΔE^\ddagger มีค่าไม่แตกต่างกันมากนักประมาณ 1-2 kcal/mol และ 2-n-butane ให้ค่า ΔE^\ddagger ต่ำที่สุด

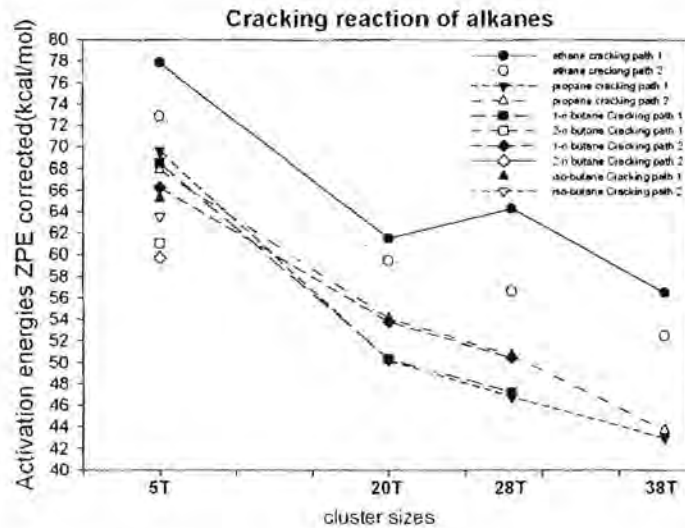


รูปที่ 3.24 พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) หลังจากการทำ ZPE corrected คำนวณที่ระเบียบวิธี pbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.

4.2 ปฏิกิริยาการแตกแอลเคนแบบที่ 1 และ 2 (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) ในแบบจำลอง ZSM-5

จากตารางที่ 3.6, 3.16 และรูปที่ 3.24 เห็นได้ว่าค่า ΔE^\ddagger ของปฏิกิริยาการแตกแอลเคน ขึ้นกับขนาดของแบบจำลองคลัสเตอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มขนาดคลัสเตอร์จาก 5T, 20T, 28T, และ 38T พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการแตกแอลเคน (อีเทน โพรเพน และบิวเทน) ทั้งแบบที่ 1 และ 2 ลดลงเมื่อเพิ่มขนาดคลัสเตอร์ ดังรูปที่ 3.25 คำนวณที่ ti-pbe/SVP เมื่อเปรียบเทียบ ΔE^\ddagger ของขนาดคลัสเตอร์ 38T ค่า ΔE^\ddagger ของปฏิกิริยาการแตกแอลเคนทั้งแบบที่ 1 และ 2 มีค่าตั้งแต่ 52.0 – 43.0 kcal/mol พบว่า ΔE^\ddagger ของการแตกตัวของอีเทนแบบที่ 1 มีค่ามากที่สุด รองลงมาคือการแตกตัวของอีเทนแบบที่ 2 และการแตกตัวของโพรเพนแบบที่ 2 การแตกตัวของโพรเพนแบบที่ 1 ใช้พลังงานก่อกัมมันต์ต่ำที่สุด ขณะที่การแตก primary n-butane และ iso-butane แบบที่ 1 และ 2 มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ใกล้เคียงกับโพรเพน จึงประมาณได้ว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์น่าจะ

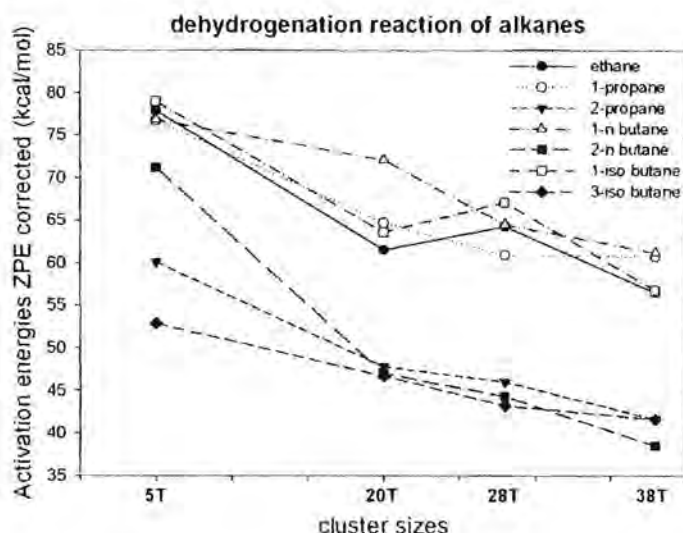
ใกล้เคียงกันด้วย ในกรณีของ secondary n-butane เมื่อเริ่มต้นค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในคลัสเตอร์ขนาด 5T ต่ำกว่า ดังนั้นค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของ secondary n-butane ที่มีแนวโน้มต่ำลงตามผลของขนาดคลัสเตอร์ และควรมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าของ โพรเพน แสดงในรูปที่ 3.25



รูปที่ 3.25 พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการแตกแอลเคน (อีเทน และ โพรเพน) แบบที่ 1 และ 2 จำนวนที่ระบุวิธี pbe/SVP กับขนาดของคลัสเตอร์.

4.3 ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) ในแบบจำลอง ZSM-5

จากตารางที่ 3.24 เห็นได้ว่าค่า ΔE^\ddagger ขึ้นกับขนาดของแบบจำลองคลัสเตอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มขนาดคลัสเตอร์จาก 5T, 20T, 28T, และ 38T พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน ดังรูปที่ 3.25 ที่ *m*-pbe/SVP ค่า ΔE^\ddagger ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลเคน (อีเทน โพรเพน บิวเทน และ ไอโซบิวเทน) มีค่าตั้งแต่ 63.0 - 39.0 kcal/mol ดังแสดงในรูปที่ 3.25 นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบ ΔE^\ddagger ของขนาดคลัสเตอร์ 38T พบว่าค่า ΔE^\ddagger ไม่ขึ้นกับขนาดความยาวของสายแอลเคน โดยปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแบ่งได้เป็นสองกลุ่ม กลุ่มแรก 1-n-butane มีค่ามากที่สุด และมีค่าใกล้เคียงกับ 1-propane ขณะที่ 1-iso-butane และ ethane มีค่าต่ำกว่าประมาณ 5 kcal/mol กลุ่มสองพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าประมาณ 20 kcal/mol โดย 2-propane และ 3-iso-butane มีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 43 kcal/mol และ 2-n-butane มีค่าพลังงาน ΔE^\ddagger ต่ำที่สุด



รูปที่ 3.26 พลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของแอลเคน (ethane, primary propane, secondary propane, primary n-butane, secondary n-butane, primary iso-butane และ tertiary iso-butane) หลังจากการทำ ZPE corrected จำนวนที่ระเบียบวิธี ripbe/SVP กับผลของขนาดคลัสเตอร์.

จากรูปที่ 3.24, 3.23 และ 3.25 การเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคนเกิดขึ้นได้ง่ายที่สุด ปฏิกิริยาการแตก แอลเคนและปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของแอลเคนเกิดได้ใกล้เคียงกัน แต่ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันเกิดได้ยากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง [17-18] และขนาดของคลัสเตอร์มีต่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการแตกแอลเคนแบบที่ 1 และ 2 รวมทั้งมีผลต่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันมากกว่าโดยลดพลังงานก่อกัมมันต์ลงประมาณ 20-25 kcal/mol ขณะที่ผลของขนาดของคลัสเตอร์ที่ใหญ่ขึ้นต่อพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนลดลงเพียง 7-5 kcal/mol

นอกจากนั้นจะเห็นได้ว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (ΔE^\ddagger) ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนกับแอลเคนและปฏิกิริยาการแตกแอลเคนแบบที่ 1 และ 2 รวมทั้งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน พิจารณาพลังงานที่ขนาดของคลัสเตอร์ 38T พบว่าค่าหนึ่งแต่ยังไม่เสถียรภาพมากพอ โดยมีแนวโน้มที่จะลดลงได้อีกเมื่อเพิ่มขนาดของคลัสเตอร์ขึ้น [19-25]

5. เอกสารอ้างอิง

1. Jentoft, F.C.; Gates, B.C.; *Top. Catal.*, **4**, 1, 1997.
2. Pinto, R.R.; Borges, P.; Lemos, M.A.N.D.A.; Lemos, F.; Ribeiro, F.R.; *Appl. Catal. A*, **272**, 23, 2004.
3. Wang, X.; Carabineiro, H.; Lemos, F.; Lemos, M.A.N.D.A.; Ribeiro, F.R.; *J. Mol. Catal. A*, **216**, 131, 2004.
4. Liu, Ch.; Deng, Yq.; Pan, Yq.; Gu, Ysh.; Qiao, Bt.; Gao, Xh.; *J. Mol. Catal. A*; **215**, 195, 2004.
5. Marcilla, A.; Beltran, M.J.; Hernandez, F.; Navarro, R.; *Appl. Catal. A*, **278**, 37, 2004.

6. Gobin, K.; Manos, G.; *Polymer Degrad. and Stab.*, **83**, 267, 2004.
7. Trombetta, M.; Busca, G.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Pavan, M.; *Appl. Catal. A.*, **182**, 225, 1999.
8. Trombetta, M.; Armaroli, T.; Alejandre, A.G.; Solis, J.R.; Busca, G.; *Appl. Catal. A.*, **192**, 125, 2000.
9. Amoroli, T.; Bevilacqua, M.; Trombetta, M.; Milella, F.; Alejandre, A.G.; Ramirez, J.; Notari, B.; Willey, R.J.; Busca, G.; *Appl. Catal. A.*, **216**, 59, 2001.
10. Amoroli, T.; Trombetta, M.; Alejandre, A.G.; Solis, J.R.; Busca, G.; *Chem. Phys.*, **2**, 3341, 2000.
11. Kawai, T.; Tsutsumi, K., *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 992, 1998.
12. Trombetta, M.; Busca, G.; *J. Catal.*, **187**, 521, 1999.
13. *DMol Insight II release 96.0, User Guide*. ed.; San Diego, **1996**
14. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys. Lett.* **1992**, 97, 2571.
15. Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrich, R., *J. Chem. Phys. Lett.* **1994**, 100, 5829.
16. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
17. Narbeshuber, T. F.; Vinek, H.; Lercher, J. A., Monomolecular Conversion of Light Alkanes over H-ZSM-5. *J. Catal.* **1995**, 157, 388-395.
18. C. Stefanadis; B.C. Gates; Haag, W. O., *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, 363.
19. V.B. Kazansky; I.N. Senchenya; M. Frash; Vansanten, R. A., *Catal.Lett.* **1994**, 27, 345.
20. Blaszkowski, S. R., Nascimento, M. A. C., van Santen, R. A., Activation of C-H and C-C Bonds by an Acidic Zeolite: A Density Functional Study. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3463-3472.
21. Rigby, A. M.; Kramer, G. J.; Santen, R. A. v., *J. Catal.* **1997**, 170, 1-10.
22. S. A. Zygmunt, L. A. C., P. Zapol, and L. E. Iton, Ab Initio and Density Functional Study of the Activation Barrier for Ethane Cracking in Cluster Models of Zeolite H-ZSM-5. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1944-1949.
23. Collins, S. J., O. Malley, P., The mechanism of alkane activation over zeolite Bronsted acid sites. A density-functional study. *J. Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 555-561.
24. Yitian Xiao, J. M. L., G. B. Hieshima, and R. J. Hill, Understanding the Kinetics and Mechanisms of Hydrocarbon Thermal Cracking: An *Ab Initio* Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4033-4040.
25. Kazansky, V. B., Frash, M. V., van Santen, R. A., Quantumchemical study of the isobutane cracking on zeolites. *Appl. Catal* **1996**, (A146), 225.

บทที่ 4

เรื่อง การเตรียมคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนจากไม้ไผ่เป็นขั้วไฟฟ้า ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่อง การประยุกต์ใช้วัสดุพูนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี

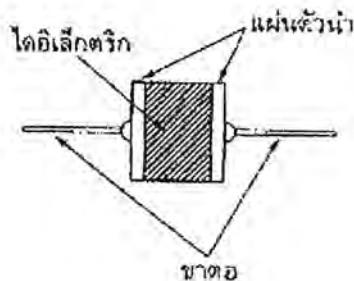
1. บทนำ

การพัฒนาเทคโนโลยีด้านชีวมวลเป็นเรื่องที่มีความสำคัญมากในสถานการณ์โลกปัจจุบัน เพราะการเจริญเติบโตของประชากรเพิ่มเป็นทวีคูณทำให้อัตราการใช้ทรัพยากรยิ่งเพิ่มสูงขึ้น การนำเอาขยะหรือของเสียกลับมาใช้ใหม่ได้จึงเป็นการใช้ประโยชน์จากทรัพยากรที่มีอย่างจำกัดได้อย่างคุ้มค่า อย่างไรก็ตามประเทศไทยในแถบเอเชียส่วนใหญ่มีทรัพยากรชีวมวลมากจึงมีตัวเลือกในการนำมาศึกษาทดลองได้อย่างหลากหลาย การคิดค้นวิธีการเตรียมออกไซด์ของโลหะชนิดต่างๆให้อยู่ในระดับนาโน โดยมีขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยากและมีความแปลกใหม่โดยใช้ประโยชน์จากขยะชีวมวล (waste biomass) จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ชีวมวลเป็นสารพวกอินทรีย์วัตถุ เช่น ไม้ พืชผลชนิดต่างๆ วัชพืช ของเหลือทิ้งจากมนุษย์และสัตว์ วัสดุหรือผลิตภัณฑ์จากชีวมวลสามารถช่วยลดหรือขจัดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกในชั้นบรรยากาศ อันที่จริงแล้วชีวมวลนับว่าเป็นพืชหรือวัสดุที่มีราคาถูกเนื่องจากโดยส่วนใหญ่มักเป็นผลพลอยได้จากวัสดุที่เกิดขึ้นระหว่างการทำเกษตรกรรมทำป่าไม้หรือเป็นของเหลือทิ้งจากอาหารหรือจากกระบวนการผลิต เป็นต้น สารชีวมวลที่สนใจได้แก่ ไม้ไผ่

ไม้ไผ่เป็นพืชที่เจริญเติบโตง่าย ราคาไม่แพง และมีอย่างอุดมสมบูรณ์ในประเทศแถบเอเชียรวมทั้งประเทศไทย ทุกวันนี้มีการใช้วัสดุหรือผลิตภัณฑ์จากไม้ไผ่ในลักษณะที่ใช้แล้วทิ้ง เช่น ไม้เสียบลูกชิ้น เปลือกข้าวหลาม ตะเกียบ เป็นต้น ทำให้เกิดการใช้ทรัพยากรไปอย่างไม่คุ้มค่าโดยเฉพาะตะเกียบที่มีปริมาณขยะมากกว่าวัสดุไม้ไผ่ชนิดอื่น ทั้งยังเป็นการเพิ่มปัญหาในการจัดเก็บแยกขยะและหาพื้นที่ฝังกลบขยะไม้ ดังนั้นทางเลือกที่ดีกว่าทั้งวัสดุไม้ไผ่ที่เป็นขยะชีวมวลเหล่านั้น ไปก็คือการแปรรูปผลิตภัณฑ์ไม้ไผ่ไปเป็นคาร์บอนที่มีรูพูนด้วยการทำคาร์บอนในเซชันซึ่งจะได้คาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าคาร์บอนธรรมดาเพื่อทำเป็นตัวดูดซับ [1] หรือนำไปเตรียมเป็นคอมพอสิตกับโลหะชนิดต่างๆ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือประยุกต์สำหรับใช้ในงานทางเคมีไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์สารเคมีหรือทำเป็นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตสำหรับเป็นตัวเก็บประจุ (capacitors) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ในการเก็บพลังงานทางเคมีไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงมากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในยานพาหนะที่ใช้ไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ยังมีรายงานเกี่ยวกับการนำสารชีวมวลชนิดอื่น เช่น ขี้เลื่อย กะลามะพร้าว แกลบ มาใช้เตรียมเป็นคอมพอสิตกับโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ [2] ซิงค์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ [3] ไทเทเนียมไดออกไซด์ [4] เป็นต้น โดยวิธีการเตรียมโลหะออกไซด์ดังกล่าวนิยมเตรียมแบบวิธีโซล-เจล โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า "Sol" ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตร เป็นของแข็งที่เรียกว่า "Gel" โดยมีปัจจัยหลายอย่างที่มีผลต่ออัตรา

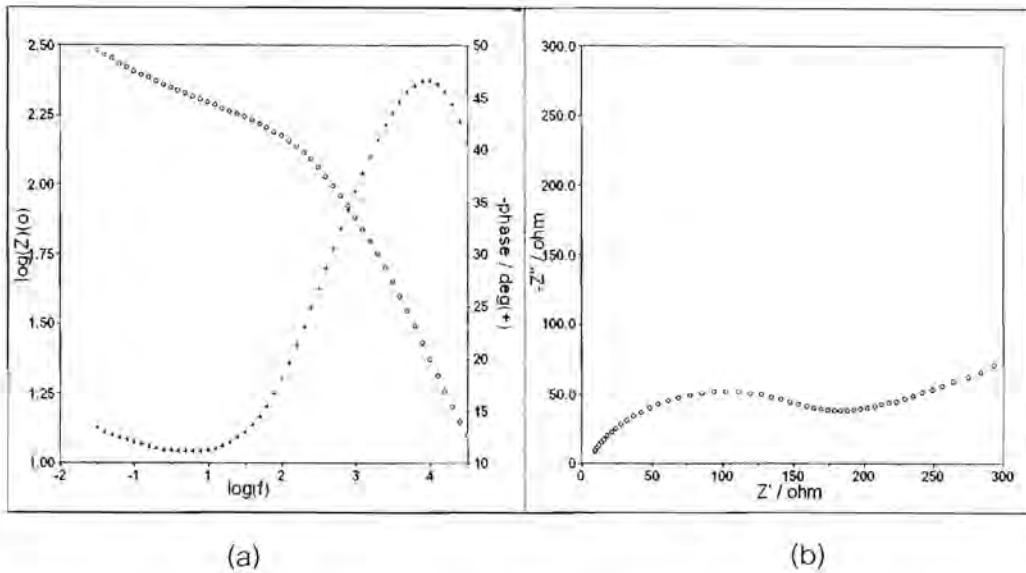
การเกิดปฏิกิริยา เช่น pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ เป็นต้น ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกันและได้อนุภาคของโลหะออกไซด์ขนาดใหญ่ ซึ่งต่อมาทีมงานวิจัยหลายชิ้นได้ศึกษาว่าการเตรียมโลหะออกไซด์เป็นคอมพอสิตกับคาร์บอน [5,6] ซึ่งได้ขนาดอนุภาคของโลหะออกไซด์มีขนาดเล็กกว่าที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล คอมพอสิตของโลหะออกไซด์กับคาร์บอนเกิดขึ้นได้ง่ายด้วยวิธีอิมเพกเนชัน โดยทำให้โลหะกระจายตัวบนคาร์บอนได้โดยตรงแล้วเมื่อนำไปเผาจะได้คอมพอสิตที่มีโลหะออกไซด์อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน นอกจากคาร์บอนแล้วสารที่มีรูพรุนระดับนาโน ได้แก่ SiO_2 [7], ZrO_2 , ซีโอไลต์ ที่สามารถใช้เตรียมเป็นคอมพอสิตกับไทเทเนียมไดออกไซด์เช่นกัน ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการเตรียมคอมพอสิตของไทเทเนียมกับคาร์บอนเพื่อควบคุมขนาดของผลึกให้อยู่ในรูพรุนของคาร์บอน ทั้งยังเป็นการปรับปรุงพื้นผิว รูปร่าง และโครงสร้างเพื่อเพิ่มเสถียรต่อความร้อนและเพิ่มค่าความจุจำเพาะในการเก็บประจุของคอมพอสิตด้วย

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกขยะชีวมวลคือตะกียบไม้ไผ่เป็นแหล่งกำเนิดของคาร์บอน ซึ่งนิยมใช้คาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับงานวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเนื่องจากราคาไม่แพง มีความเฉื่อย เป็นตัวนำไฟฟ้า เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ช้า มีศักย์ไฟฟ้าในช่วงกว้างให้เลือกใช้ได้ สามารถควบคุมการถ่ายเทอิเล็กตรอนดี คุณสมบัติต่างๆเหล่านี้ขึ้นอยู่กับวัสดุดิบที่ใช้ทำคาร์บอนและวิธีการเตรียมพื้นผิวของคาร์บอน คาร์บอนมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น แกรไฟต์ คาร์บอนไฟเบอร์ กราฟชีคาร์บอน คาร์บอนกัมมันต์ จะใช้คาร์บอนชนิดใดขึ้นกับชนิดของขั้วไฟฟ้าที่นำไปใช้งานด้วย คาร์บอนกัมมันต์เป็นคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนมาก และขนาดรูพรุนสม่ำเสมอจึงได้รับความสนใจในการประยุกต์ใช้เตรียมเป็นขั้วไฟฟ้า และพบว่าคาร์บอนที่มีการผสมโลหะออกไซด์ลงไปจะช่วยเพิ่มค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าและปรับปรุงการนำไฟฟ้าได้ [8] โลหะออกไซด์ที่เลือกใช้เป็นสารประกอบของคอมพอสิตคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเตรียมเป็นคอมพอสิตกับคาร์บอนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตสำหรับวิเคราะห์สารหรือทำเป็นตัวเก็บประจุ โดยข้อดีของไทเทเนียมไดออกไซด์คือ เป็นสารที่มีความทนทานต่อสารเคมี มีความนำไฟฟ้าต่ำและเป็นสารกึ่งตัวนำ มีราคาถูกกว่าโลหะชนิดอื่นที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า เช่น แพลทินัม ทองคำ และเงิน นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีคุณสมบัติในการเก็บประจุได้ดีเนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) สูง ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างของผลึกอยู่ 3 แบบคือ แอนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูไคท์ (brookite) โครงสร้างแบบแอนาเทสและรูไทล์มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง ส่วนบรูไคท์เป็นโครงสร้างที่ไม่ค่อยได้รับความสนใจเนื่องจากเตรียมได้ยาก อย่างไรก็ตามในด้านเคมีไฟฟ้ายังไม่ค่อยมีข้อยืนยันที่แน่นอนว่าโครงสร้างแบบใดดีที่สุด โดยโครงสร้างของตัวเก็บประจุนั้นพื้นฐานจะทำมาจากแผ่นตัวนำ 2 แผ่น โดยมีฉนวนคั่นกลางไว้ ซึ่งเรียกกันว่า ไดอิเล็กตริก (dielectric) ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 โครงสร้างของตัวเก็บประจุ.

ค่าการเก็บประจุ (capacitance, C) จะถูกกำหนดโดยพื้นที่ของแผ่นตัวนำและค่าความนำสนามไฟฟ้า (permittivity) ของไดอิเล็กตริก โดยค่าความจุจะมีค่าเท่ากับ $C = \frac{EA}{d}$ โดยที่ E คือค่าสนามไฟฟ้าของไดอิเล็กตริก, A คือพื้นที่ของแผ่นตัวนำ และ d คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นตัวนำทั้ง 2 แผ่น จะเห็นว่าทั้ง 3 พารามิเตอร์นี้เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อค่าความจุไฟฟ้าและชนิดของวัสดุที่ใช้ทำจะเป็นตัวส่งเสริมให้ตัวเก็บประจุมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันไป โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ในการหาค่าการเก็บประจุ เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบเคมีไฟฟ้า โดยช่วยแยกแยะอิทธิพลของลักษณะทางกายภาพและปรากฏการณ์ทางเคมีที่สลับซับซ้อนไฟฟ้าค่าหนึ่งในการทำงานด้วยการทดลองเพียงขั้นตอนเดียวก็ได้รวบรวมความถี่ที่ใช้งานไว้อย่างเพียงพอ โดยทั่วไปการทดลองอิมพีแดนซ์ของระบบไฟฟ้าเคมีจะประกอบไปด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่งมีระบบภายใต้การวิเคราะห์ของเครื่อง Potentiostat และเครื่องวิเคราะห์ตอบสนองค่าความถี่ (Frequency Response Analyzer, FRA) เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดลองประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าภายใต้การวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าสมทบ (counter electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้วงจรไฟฟ้าครบวงจร ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ใช้ในการกำหนดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีความแน่นอน กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ เรียกว่า Nyquist plot ส่วนความสัมพันธ์ของอิมพีแดนซ์และการเลื่อนเฟสจะเขียนในรูปฟังก์ชันของความถี่โดยสามารถแสดงทั้งสองกราฟร่วมกันได้ในรูปของ Bode plot ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์ และการเลื่อนเฟสในรูปฟังก์ชันของความถี่ และ (b) Nyquist plot.

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเสนอวิธีใหม่สำหรับเตรียมคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนโดยใช้ตะกั่วที่ทำจากไม้ไผ่เป็นสารตั้งต้นคือทำอิมเพรกเนชันก่อนทำคาร์บอนในเซชันซึ่งถือว่าเป็นวิธีใหม่ที่ยังไม่มีรายงานการศึกษาการเตรียมคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนจากไม้ไผ่แล้วเปรียบเทียบกับการเตรียมคอมพอสิตกับวิธีดั้งเดิมที่ทำคาร์บอนในเซชันได้คาร์บอนก่อนทำอิมเพรกเนชัน โดยจะศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีต่อสมบัติของคอมพอสิตที่เตรียมได้ เช่น ขนาดของอนุภาค ความเสถียรต่ออุณหภูมิ พื้นที่ผิวจำเพาะและอิมพีแดนซ์ในการเก็บประจุ เพื่อนำคอมพอสิตที่เหมาะสมไปประยุกต์เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับงานวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าในการทำเป็นตัวเก็บประจุ

2. วิธีการทดลอง

2.1 หากภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคาร์บอนที่มีรูพรุนจากผงตะกั่วไม้ไผ่

ขั้นที่ 1 เตรียมคาร์บอน โดยนำผงตะกั่วไม้ไผ่ไปคาร์บอนในรีแอกเตอร์ซึ่งทำด้วยควอทซ์ ที่วางอยู่ในเตาเผาแบบท่อ ใช้อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้แกสไนโตรเจน

ขั้นที่ 2 เตรียมคาร์บอนกัมมันต์ โดยใช้วิธีของ Kumar [9] นำผงตะกั่วไม้ไผ่มาทำอิมเพรกเนชันด้วยกรดฟอสฟอริกแล้วนำไปก่อกัมมันต์ที่ 500 องศาเซลเซียส

2.2 เตรียมคอมพอสิตเปรียบเทียบกับกันระหว่างวิธีใหม่กับวิธีดั้งเดิมและศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดของอนุภาคและ โครงสร้างแอนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ในช่วง 500-700 องศาเซลเซียส โดย

อาศัยวิธีทางเคมีที่อ้างอิงในเอกสารวิชาการของ Tatsuda [5] เป็นแนวทาง และใช้ไทเทเนียมเททระไฮโดรฟอสเฟต (TTIP) เป็นแหล่งของไทเทเนียม

วิธีที่ A (วิธีใหม่) อิมเพกเนชันก่อนทำคาร์บอนในเซชัน

→ เตรียมคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (รหัส A1)

นำผงไม้ไผ่แห้งในสารละลายไทเทเนียมเททระไฮโดรฟอสเฟตใน 2-โพรพานอล ระยะเวลา 2-โพรพานอล ระยะเวลา แอลกอฮอล์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส แล้วนำไปทำคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้แกสไนโตรเจนจะได้คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (รหัส A1)

→ เตรียมคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (รหัส A2)

นำคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (รหัส A1) ไปทำปรับสภาพ (modification) โดยทำอิมเพกเนชันด้วย กรดฟอสฟอริก แล้วนำไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งของการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์ด้วยสารเคมี จึงจะได้คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (รหัส A2)

วิธีที่ B (วิธีดั้งเดิม) อิมเพกเนชันหลังทำคาร์บอนในเซชัน

→ เตรียมคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (รหัส B1)

นำคาร์บอนจากขั้นที่ 1 ไปแช่ในสารละลายไทเทเนียมเททระไฮโดรฟอสเฟตใน 2-โพรพานอล ระยะเวลา 2-โพรพานอล ระยะเวลา แอลกอฮอล์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้แกสไนโตรเจน เพื่อเปลี่ยนไทเทเนียมเททระไฮโดรฟอสเฟต (TTIP) เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จะได้คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (รหัส B1)

→ เตรียมคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (รหัส B2)

นำคาร์บอนกัมมันต์จากขั้นที่ 2 ไปแช่ในสารละลายไทเทเนียมเททระไฮโดรฟอสเฟตใน 2-โพรพานอล ระยะเวลา 2-โพรพานอล ระยะเวลา แอลกอฮอล์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียสภายใต้แกสไนโตรเจนเพื่อเปลี่ยนไทเทเนียมเททระไฮโดรฟอสเฟต (TTIP) เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จะได้คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (รหัส B2)

2.3 เตรียมคอมพอสิต รหัส A1, A2, B1, B2 เพื่อศึกษาปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลต่อการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า โดยปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่ต้องการศึกษาคือ 10%, 20%, 30% และ 40% โดยเตรียมคอมพอสิตตามวิธีข้างต้นทั้งสี่วิธี แต่ใช้อุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส

2.4 ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของคาร์บอน, คาร์บอนกัมมันต์, คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน, คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ และ bulk TiO_2 (ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน) จากวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิมด้วยเทคนิค

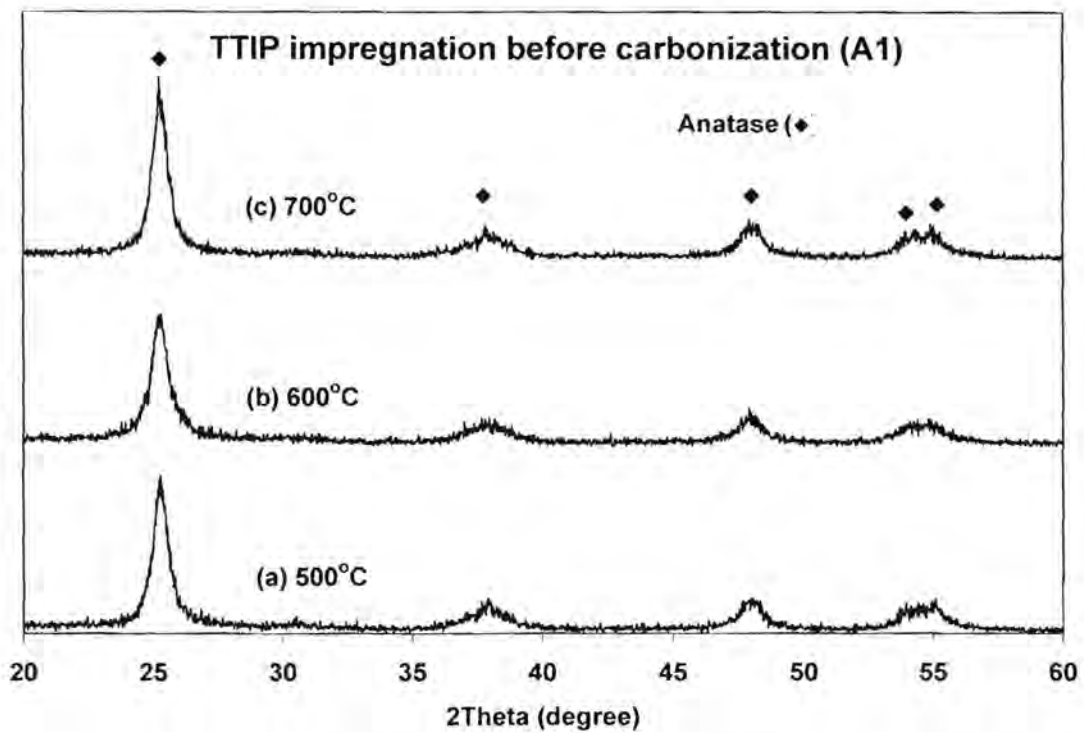
- 1) XRD เพื่อตรวจสอบชนิด โครงสร้างและขนาดผลึกของไทเทเนียม ไดออกไซด์กับคาร์บอน
- 2) การดูดซับใน โดโรเจนเพื่อดู Adsorption isotherm และหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยวิธี BET
- 3) SEM เพื่อตรวจสอบสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

2.5 เตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้คอมพอสิตที่เตรียมได้จากวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิม โดยนำคอมพอสิตมาผสมให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับ Polyvinylidene Fluoride (PVDF) ซึ่งใช้เป็น Binder แล้วเติมเอทานอล นำไป sonicate และนำสารมาหยดลงบนผิวของขั้วไฟฟ้าทองแดง (Cu substrate) แล้วนำไปอบระเหยแอลกอฮอล์ ออกจะได้ฟิล์มของคอมพอสิตบนขั้วไฟฟ้าซึ่งจะนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ต่อไป

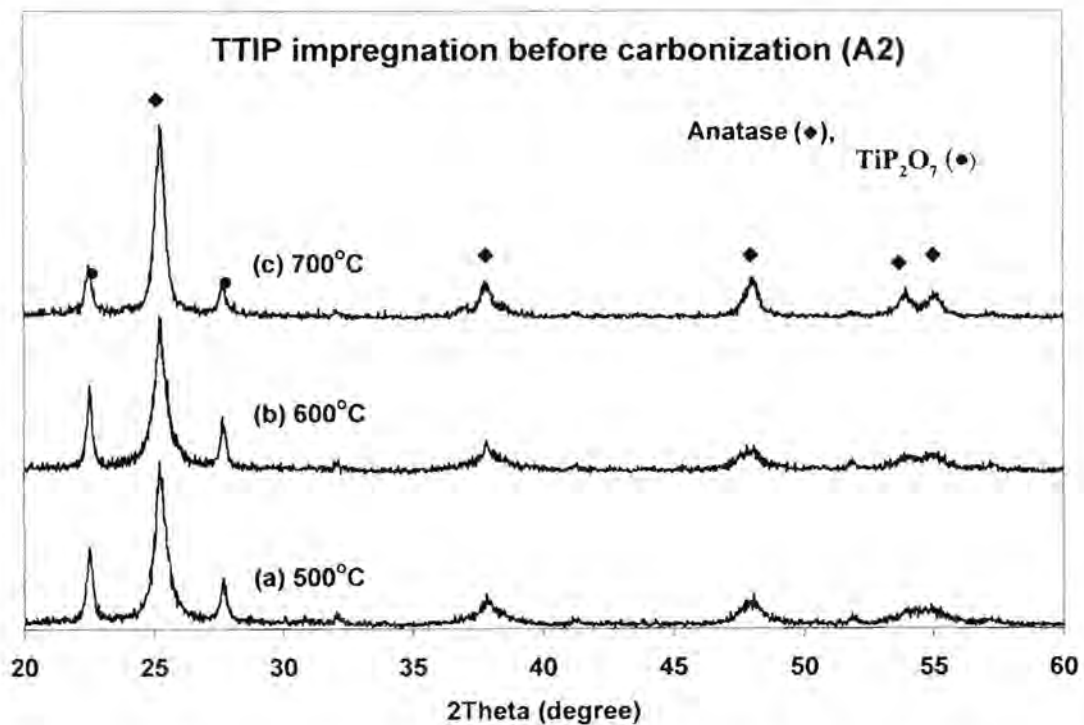
2.6 เทคนิคที่ใช้ในการหาค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตที่เตรียมได้แต่ละตัวคือ Cyclic Voltammetry และ Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) เพื่อศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิ การบอในเซชัน, สัดส่วนระหว่างไทเทเนียม ไดออกไซด์กับคาร์บอน ในคอมพอสิต, สัดส่วนระหว่างไทเทเนียม ไดออกไซด์กับคาร์บอนกับมันต์ในคอมพอสิต ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการทำเป็นตัวเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

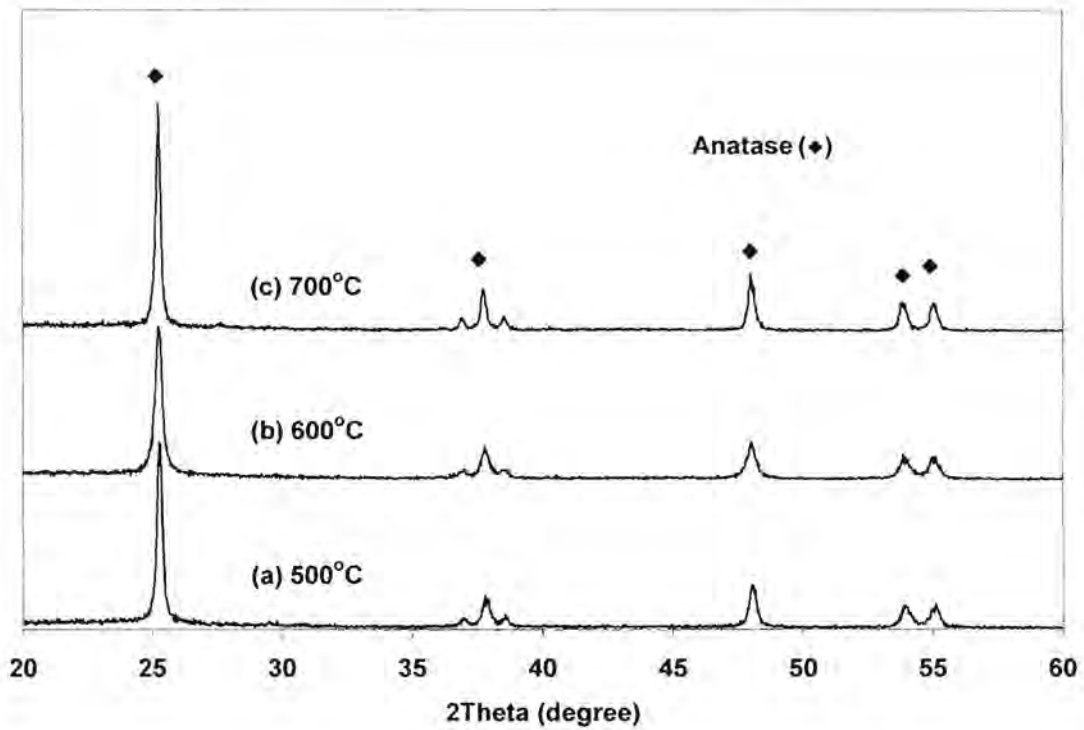
XRD patterns ของคอมพอสิต $\text{TiO}_2/\text{คาร์บอน}$ (A1) และ $\text{TiO}_2/\text{คาร์บอน}$ (A2) ที่เตรียมโดยวิธีใหม่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500, 600, และ 700 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ พบลักษณะเฉพาะของพีกที่เป็นแอนาเทสจำนวน 5 พีก ที่ตำแหน่ง $2\theta = 25.3, 37.8, 48.0, 53.9, 55.0$ องศา ทั้งสามอุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน แต่ลักษณะของพีกดังกล่าวจะมีความกว้างที่ฐานของพีกกว้างกว่าคอมพอสิต $\text{TiO}_2/\text{คาร์บอน}$ (B1) และ $\text{TiO}_2/\text{คาร์บอน}$ กับมันต์ (B2) ที่เตรียมโดยวิธีดั้งเดิมดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ คอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีดั้งเดิมได้ลักษณะของพีกฐานแคบและพีกแหลมกว่าการเตรียมโดยวิธีใหม่ ลักษณะดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเตรียมคอมพอสิตแบบวิธีใหม่จะได้ขนาดของผลึก (crystal size) ที่เล็กมากและเล็กกว่าวิธีแบบดั้งเดิม คอมพอสิตที่เตรียมได้จากวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิมจะเกิดโครงสร้างแบบแอนาเทสทั้งหมดและไม่พบโครงสร้างแบบรูไทล์เลยแม้แต่ในกรณีคอมพอสิตที่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิสูงสุดคือ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งโดยทั่วไปการเปลี่ยนโครงสร้างของไทเทเนียม ไดออกไซด์จากแอนาเทสเป็นรูไทล์จะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงถึงประมาณ 600 องศาเซลเซียส แล้วจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นรูไทล์อย่างสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิสูงมากกว่า 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนในคอมพอสิตมีผลต่อความเสถียรของโครงสร้างแอนาเทส จึงช่วยให้ผลึกนาโนแอนาเทสไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นรูไทล์ถึงแม้อุณหภูมิจะสูงถึง 700 องศาเซลเซียส ดังนั้นวิธีแบบเดิมในอดีตที่เตรียมแบบโซล-เจลและไม่มีตัวรองรับคาร์บอนจะได้คอมพอสิตที่ไม่เสถียรต่ออุณหภูมิและจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นรูไทล์ได้ง่ายกว่าเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงมากขึ้น โดยพบว่าผลึกนาโนแอนาเทสที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล จะมีความเสถียรน้อยกว่ามากคือสามารถทนอุณหภูมิได้แค่ประมาณ 300 องศาเซลเซียส เท่านั้น



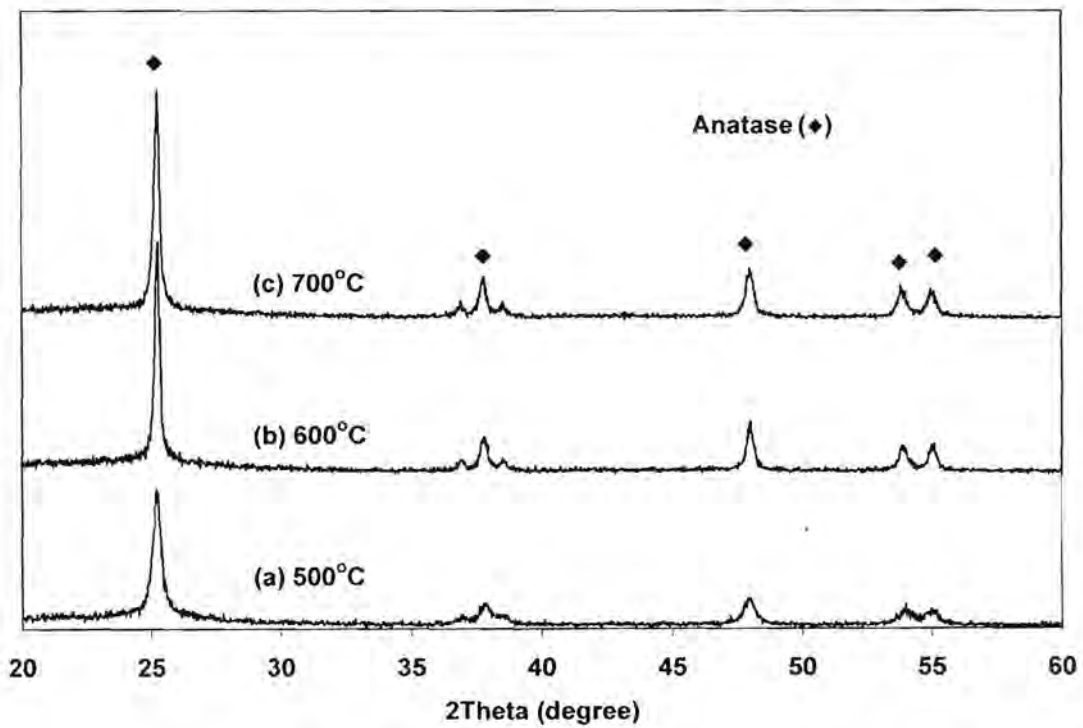
รูปที่ 4.3 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.



รูปที่ 4.4 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.



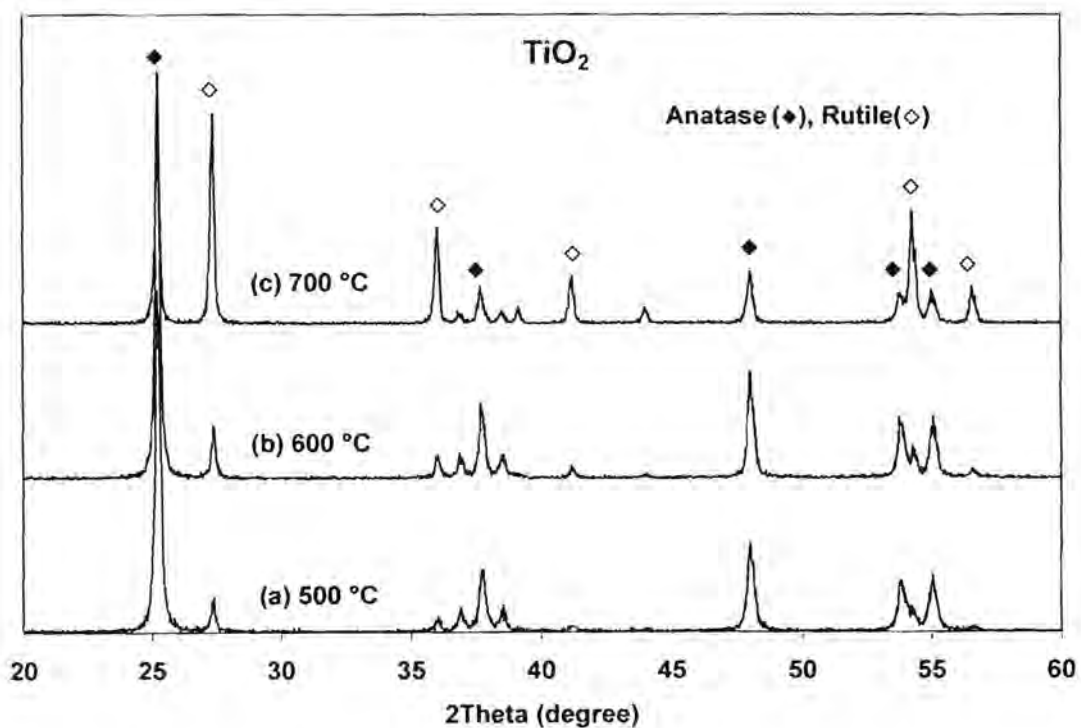
รูปที่ 4.5 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C .



รูปที่ 4.6 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C .

เป็นที่น่าสังเกตว่า TiO_2 /คาร์บอน (A2) ในรูปที่ 4.4 มีโครงสร้างใหม่เกิดร่วมกับแอนาเทสคือ ไทเทเนียมไพโรฟอสเฟต (TiP_2O_7) ซึ่งเกิดจากการที่ปรับสภาพคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ด้วยกรดฟอสฟอริกแล้วนำไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อนทำให้ไทเทเนียมรวมตัวกับฟอสเฟตกลายเป็นไทเทเนียมไพโรฟอสเฟต ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติเสถียรต่อความร้อนและนำไฟฟ้า มีผู้สังเคราะห์ไทเทเนียมไพโรฟอสเฟตแต่ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาสูงถึง 800 องศาเซลเซียสจึงจะได้ผลึกของสารประกอบชนิดนี้ [10] แต่ในกรณีของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ก็มีการใช้กรดฟอสฟอริกในการก่อกัมมันต์แต่ไม่พบฟักไทเทเนียมไพโรฟอสเฟตในคอมพอสิตเลย เนื่องจากขั้นตอนในการเตรียม TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) นั้นจะใช้กรดฟอสฟอริกในขั้นตอนเพื่อก่อกัมมันต์ให้เป็นคาร์บอนกัมมันต์ ดังนั้นฟอสเฟตจับตัวเกาะกับคาร์บอนได้น้อยและแทบจะไม่เหลือเลยเมื่อล้างคาร์บอนกัมมันต์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่น กรดฟอสฟอริกจึงทำหน้าที่เป็นตัวช่วยเพิ่มจำนวนของรูพรุนคาร์บอนขณะที่ได้รับความร้อนทำให้ได้คาร์บอนกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงและเมื่อนำคาร์บอนกัมมันต์มาเตรียมเป็นคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) จึงไม่เกิดไทเทเนียมไพโรฟอสเฟต นอกจากช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวแล้วการก่อกัมมันต์ยังช่วยเพิ่มความนำไฟฟ้าให้กับคอมพอสิตด้วย

รูปที่ 4.7 แสดง XRD patterns ของ TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอนเลย โดยมีขั้นตอนการเตรียมเหมือนกับคอมพอสิตทุกอย่างเพียงแต่ไม่เติมคาร์บอนหรือคาร์บอนกัมมันต์ลงไปและเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.7 XRD patterns ของ TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C.

พบว่าคอมพอสิตที่ได้ไม่เสถียรต่ออุณหภูมิและจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นรูไทล์ได้ง่ายกว่าเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงมากขึ้น และแสดงให้เห็นอีกว่าถ้าไม่มีตัวรองรับคาร์บอนเลขที่อุณหภูมิไม่สูงมาก เช่น 500 องศาเซลเซียส ก็ยังพบฟีกของโครงสร้างรูไทล์เกิดปะปนกับโครงสร้างแอนาเทสด้วย และพบรูไทล์ทั้งสามอุณหภูมิ โดยลักษณะเฉพาะของรูไทล์จะปรากฏที่ตำแหน่ง $2\theta = 27.4, 36.0, 41.2, 54.3, 56.6$ องศา

จากตารางที่ 4.1 พบว่าขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีใหม่จะให้ผลึกที่มีขนาดเล็กอยู่ในช่วง 12-19 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าวิธีแบบดั้งเดิมที่ให้ขนาดของผลึกส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 15-40 นาโนเมตร และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยไม่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ (Bulk TiO₂) จะได้ผลึกแอนาเทสที่มีขนาดใหญ่อันหนึ่ง ซึ่งได้ค่าอยู่ในช่วง 34-39 นาโนเมตร ดังนั้นสามารถบอกได้ว่าวิธีการเตรียมแบบใหม่ อิมเพรกเนชันก่อนคาร์บอนในเซชันจะเกิดผลึกของแอนาเทสที่มีขนาดเล็กกว่าวิธีดั้งเดิมที่อิมเพรกเนชันหลังคาร์บอนในเซชัน

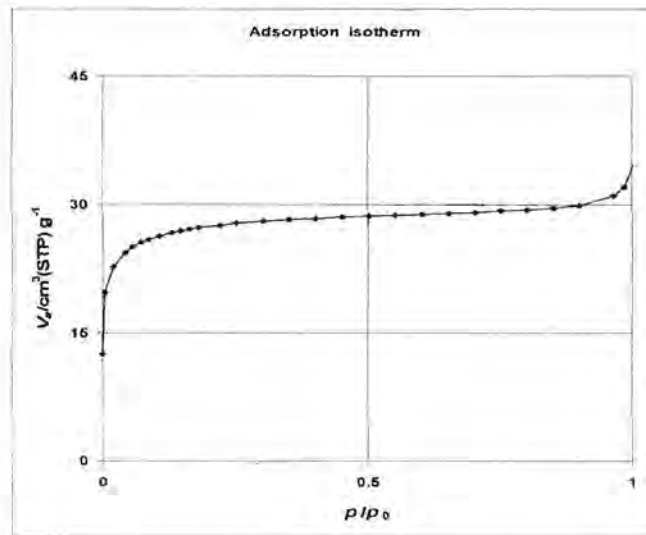
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (crystal size) และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของคอมพอสิตและ Bulk TiO₂ ที่เตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ

ภาวะการทดลอง	Crystal size by XRD (nm)			BET specific surface area (m ² /g)		
	500°C	600°C	700°C	500°C	600°C	700°C
อุณหภูมิที่ใช้เตรียม						
วิธี A						
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A1)	13	14	12	135	227	259
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A2)	19	19	16	174	231	203
วิธี B						
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (B1)	35	25	40	190	229	212
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	38	15	31	711	680	661
Bulk TiO ₂ (ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน)	34	41	39	-	-	-

แต่การเตรียมแบบวิธีใหม่นี้จะให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของคอมพอสิตน้อยกว่าที่เตรียมแบบวิธีดั้งเดิม โดยวิธีใหม่จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 135-259 m²/g ซึ่งวิธีใหม่ A2 อาจมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจากวิธีใหม่ A1 เช่น คอมพอสิต TiO₂/คาร์บอน (A1) คาร์บอนในเซชันที่ 700 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวลดลงจาก 259 m²/g เป็น 203 m²/g เมื่อนำไปก่อกัมมันต์ อาจเนื่องจากการก่อกัมมันต์คาร์บอนในคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอน (A1) ด้วยกรดฟอสฟอริกมากกว่าการก่อกัมมันต์คาร์บอนธรรมดาในวิธี B2 และหลังก่อกัมมันต์อาจมีฟอสเฟตหลงเหลืออยู่ทำให้เกิดโครงสร้างอื่นเป็นผลึกกันข้างเคียงซึ่งยืนยันได้จากข้อมูล XRD ข้างต้น จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะคอมพอสิต A2 ลดลงได้ ส่วนวิธีดั้งเดิมจะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง

190-711 m²/g ซึ่งวิธีดั้งเดิม B2 จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจากวิธีดั้งเดิม B1 เนื่องจากคาร์บอนกัมมันต์จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าคาร์บอนธรรมดาแน่นอน

รูปที่ 4.8 แสดง ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนของคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอน ที่เตรียมโดยวิธีใหม่ พบว่าได้ลักษณะไอโซเทิร์มของสารที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) และคอมพอสิตทุกตัวที่เตรียมได้ แสดงไอโซเทิร์มลักษณะนี้หมด

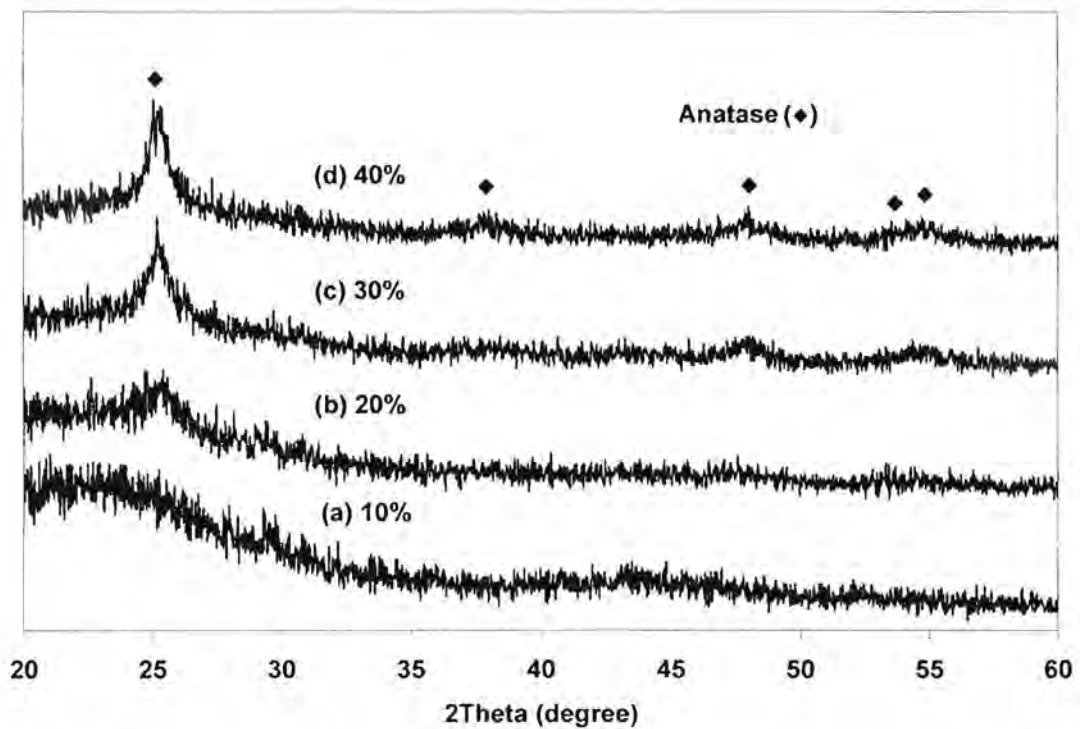


รูปที่ 4.8 ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนของคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอน ที่เตรียมโดยวิธีใหม่ อิมเพรกเนชันก่อนคาร์บอนในเซชัน.

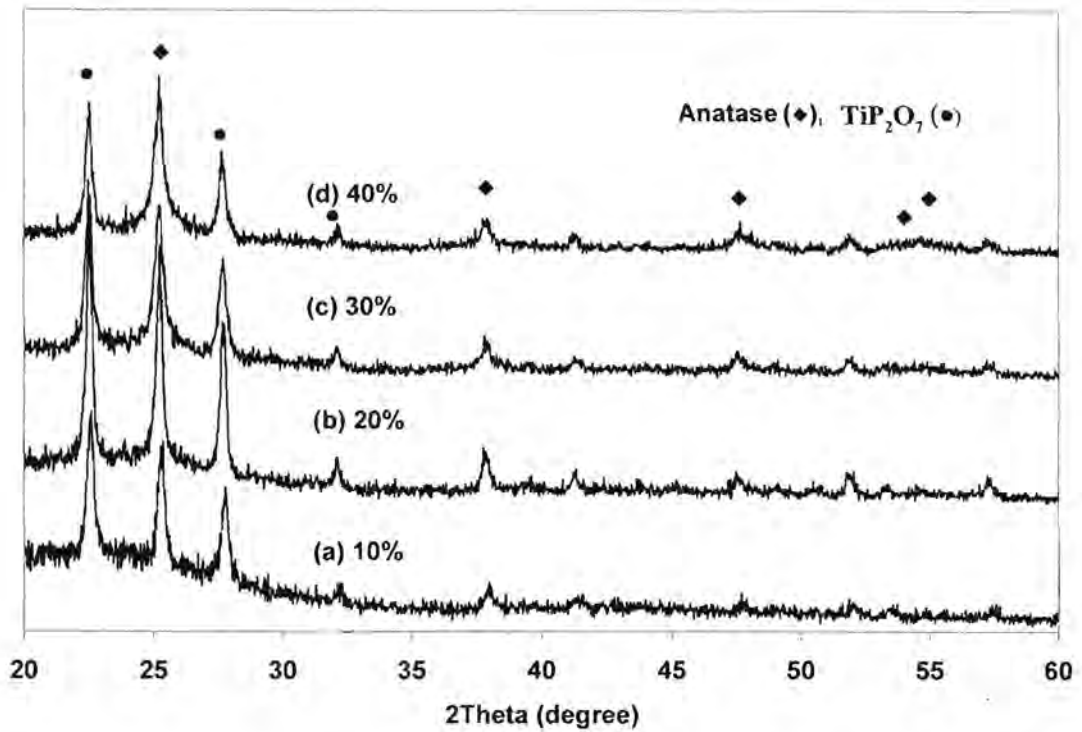
คอมพอสิตจากวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิม (A1, A2, B1, B2) มีความเสถียรต่ออุณหภูมิในช่วง 500, 600, และ 700 องศาเซลเซียส สังเกตได้จาก XRD ว่าไม่พบฟีกของรูไทล์เลย แต่เพื่อศึกษาผลของปริมาณของไทเทเนียมในคอมพอสิตต่อการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าจึงได้เตรียมคอมพอสิตตามวิธีข้างต้นทั้งสี่วิธี และใช้อุณหภูมิในการคาร์บอนในเซชันที่ 500 องศาเซลเซียส ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่ต้องการศึกษาคือ 10%, 20%, 30% และ 40%

XRD patterns ของคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอนและTiO₂/คาร์บอนกัมมันต์ ที่เตรียมโดยวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิมคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.9-4.12 มีแนวโน้มและลักษณะของฟีกเป็นไปตามคอมพอสิตข้างต้นที่เตรียมเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดและโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์คือ คอมพอสิตจากวิธี A1 (รูปที่ 4.9) ลักษณะของ XRD แสดงโครงสร้างเฉพาะของโครงสร้างแอนาเทสคีนชัดเจนเมื่อปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตเพิ่มขึ้นจาก 10% เป็น 20%, 30% และ 40% ตามลำดับ เนื่องจากถ้าสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์น้อยทำให้สัดส่วนของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจึงไปบดบังฟีกของแอนาเทสคีนทำให้แสดงลักษณะความเป็น amorphous ของคาร์บอนออกมา และมีแนวโน้มเหมือนกันในคอมพอสิตจากวิธี A2 (รูปที่ 4.10) แต่วิธีนี้พบโครงสร้างของ ไทเทเนียมไพโรฟอสเฟตด้วยดังที่ได้กล่าวอธิบายไปข้างต้น คอมพอสิตจากวิธี B1 (รูปที่ 4.11) และ B2 (รูปที่ 4.12) พบ

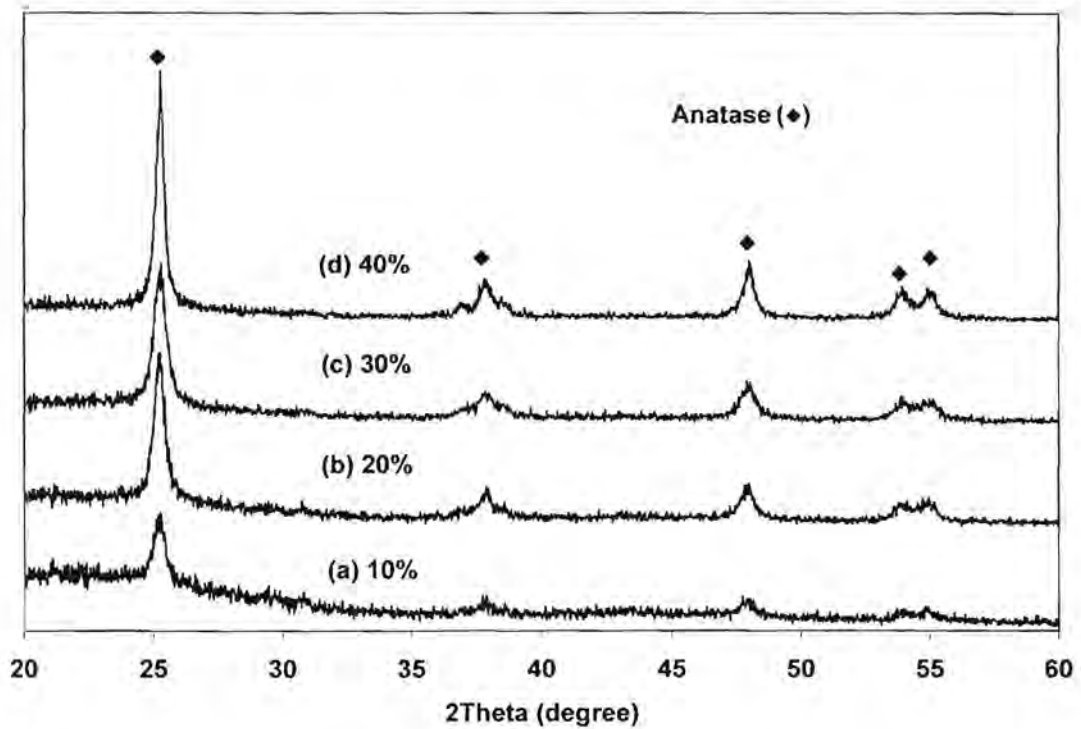
โครงสร้างแอนาเทสเด่นชัดขึ้นตามปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตด้วยเช่นกัน แต่คอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีดั้งเดิมนี้ได้ลักษณะของฟีกที่แคบและมีความเข้มสูงกว่าการเตรียมโดยวิธีใหม่ ลักษณะดังกล่าวนี้สอดคล้องกับคอมพอสิตข้างต้นที่เตรียมเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดและโครงสร้างแอนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่เนื่องจากปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์น้อยลงทำให้เห็นฟีกของแอนาเทสได้ไม่ชัดเจนเท่า



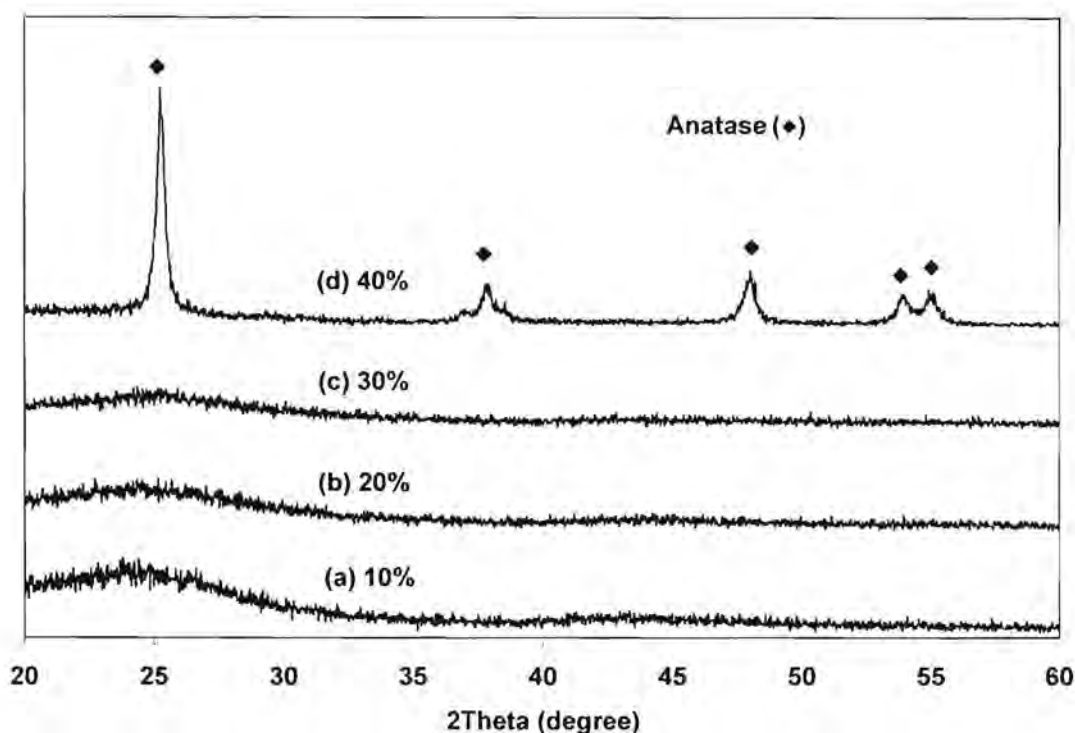
รูปที่ 4.9 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอน (A1) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%.



รูปที่ 4.10 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%.



รูปที่ 4.11 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%.



รูปที่ 4.12 XRD patterns ของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40%.

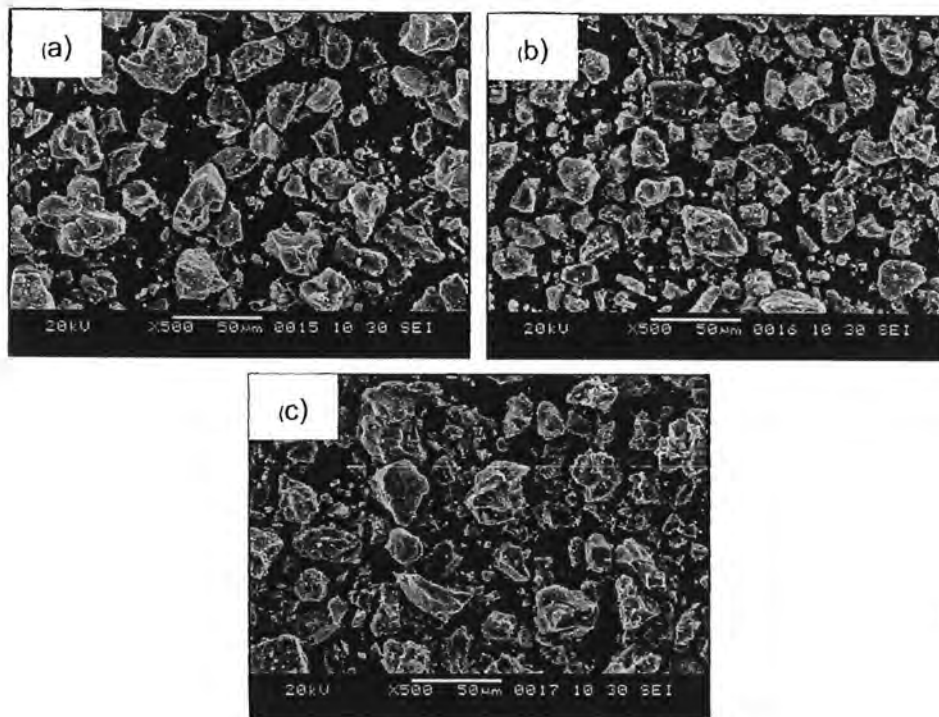
จากตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธี A1 จะให้ผลึกที่มีขนาดเล็กประมาณ 14 นาโนเมตร และเมื่อก่อกัมมันต์โดยวิธี A2 พบว่าทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ในกรณีวิธี B1 และ B2 เป็นที่น่าสังเกตว่าการลดปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ลงมีผลทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดลดลงเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากเมื่อปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลงสัดส่วนของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นจะทำหน้าที่ควบคุมขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์ขณะทำคาร์บอนในเซชัน แต่อย่างไรก็ตามค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของคอมพอสิตวิธีใหม่มีค่าน้อยกว่าที่เตรียมแบบวิธีดั้งเดิม โดยวิธีใหม่ได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง $123\text{-}240 \text{ m}^2/\text{g}$ ส่วนวิธีดั้งเดิมได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง $243\text{-}1,280 \text{ m}^2/\text{g}$ และเห็นได้ว่าการเพิ่มปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มลดลง เพราะเกิดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูพรุนของคาร์บอนและคาร์บอนกัมมันต์มากขึ้นนั่นเอง เป็นที่น่าสนใจว่าการก่อกัมมันต์คอมพอสิตวิธี A2 ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของคอมพอสิต A1 เพิ่มขึ้นทุกคอมพอสิต ดังนั้นแสดงว่าคอมพอสิตที่มีอุณหภูมิในการทำคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส สามารถก่อกัมมันต์คอมพอสิตให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงได้ดีกว่าคอมพอสิตที่มีอุณหภูมิ คาร์บอนในเซชันที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ดังที่ได้กล่าวมาในตารางที่ 1 ที่พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของคอมพอสิตอาจลดลงเมื่อก่อกัมมันต์ ซึ่งพบในกรณีคอมพอสิตที่มีอุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่ 700 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ของคอมพอสิตที่มี สัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกัน

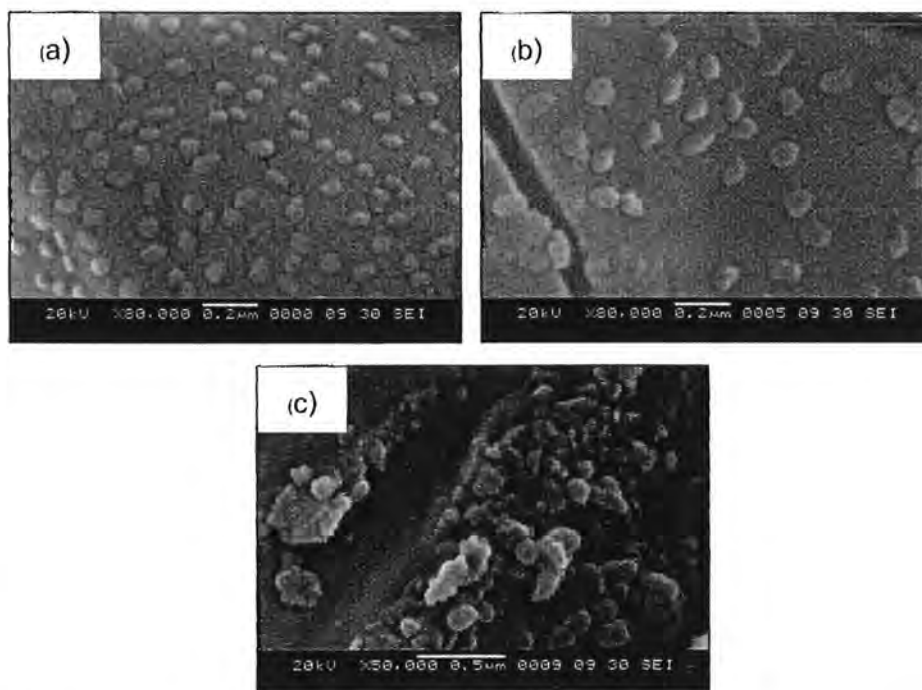
ภาวะการทดลอง	ขนาดผลึก (nm)				พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET (m^2/g)			
	10%	20%	30%	40%	10%	20%	30%	40%
ปริมาณของ TiO_2								
วิธี A :								
- TiO_2 /คาร์บอน (A1)	-	-	14	14	181	148	141	123
- TiO_2 /คาร์บอน (A2)	29	23	23	22	215	240	196	211
วิธี B								
- TiO_2 /คาร์บอน (B1)	19	19	17	25	346	317	262	243
- TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	-	-	-	24	1,280	1,062	880	692

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในรูปที่ 4.13 แสดงลักษณะของ TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอนและคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดใหญ่บ้างเล็กบ้าง มีรูปร่างไม่แน่นอนและไม่สม่ำเสมอ มีขนาดอนุภาคประมาณ 10-40 ไมโครเมตร ขนาดไม่แตกต่างกันทั้งสามอุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน

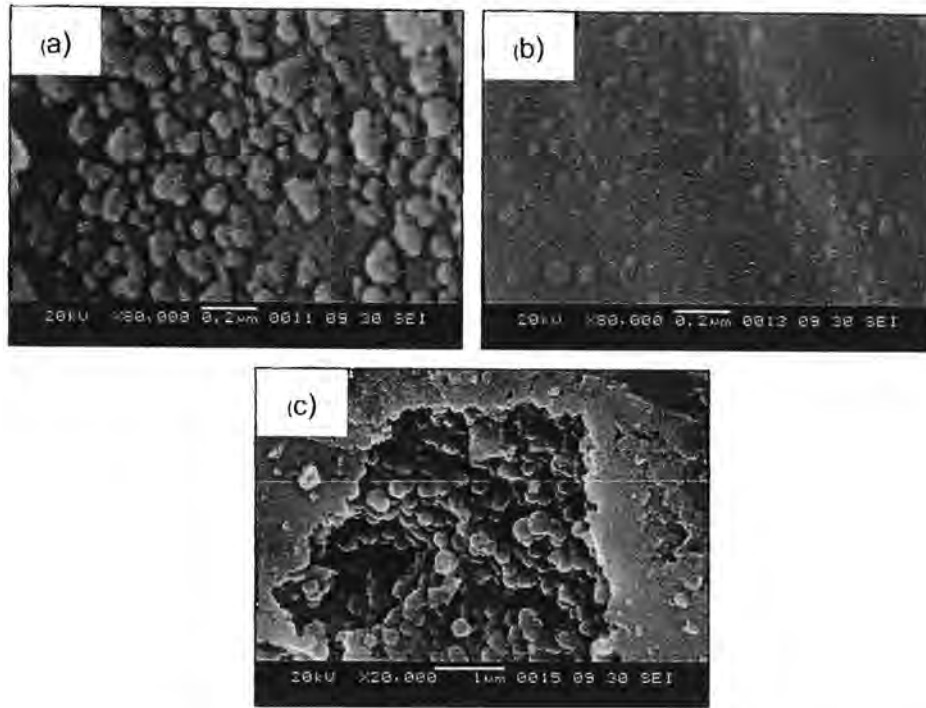
รูปที่ 4.14 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่เตรียมโดยวิธีใหม่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ทั้งสามภาพยืนยันตามข้อมูล XRD ข้างต้นที่ว่า การเตรียมแบบวิธีใหม่นี้จะให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กมากกระจายและฝังตัวอยู่บนผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่กำลังขยายถึง 80,000 เท่า และมีขนาดของอนุภาคสม่ำเสมอประมาณ 70-100 นาโนเมตร แต่เมื่อนำเอาคอมพอสิตนี้ไปก่อกัมมันต์ให้เป็น TiO_2 /คาร์บอน (A2) ดังรูปที่ 4.15 พบว่าอนุภาคอาจมีแนวโน้มที่จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยและกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ เกิดการหลอมรวม (aggregate) ของอนุภาคเล็กๆ รวมกันเกิดเป็นอนุภาคใหม่ที่ใหญ่ขึ้นเล็กน้อย อาจเนื่องจากการก่อกัมมันต์



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะของ Bulk TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C (c) 700°C ที่กำลังขยาย 500 เท่า.

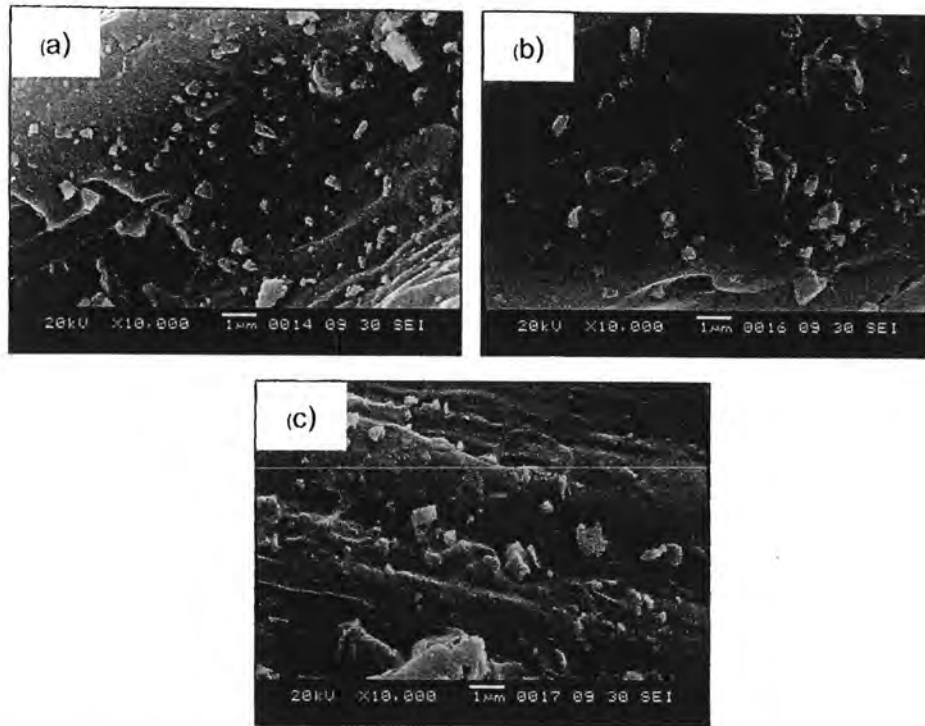


รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C ที่กำลังขยาย 80,000 เท่า และ (c) 700°C ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า.

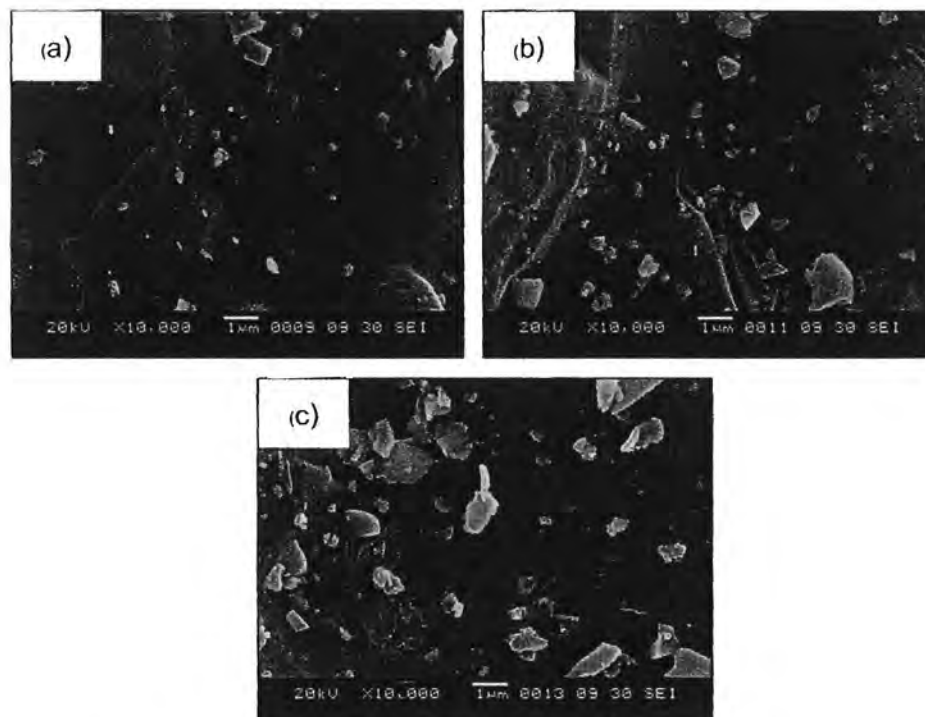


รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C ที่กำลังขยาย 80,000 เท่า และ (c) 700°C ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.

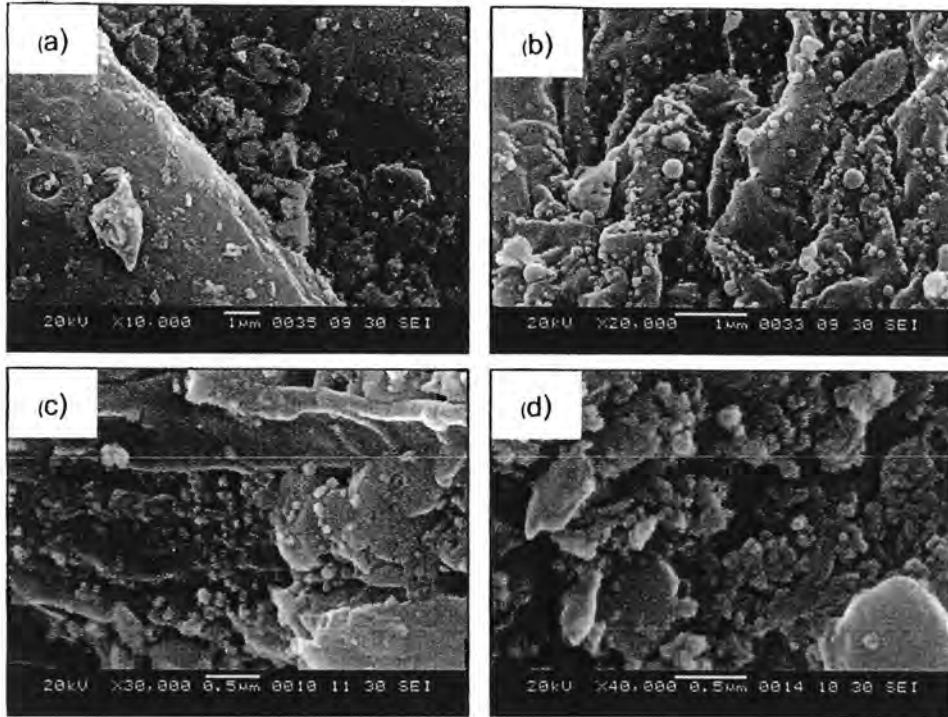
แต่ในกรณีของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) และ TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่เตรียมแบบวิธีดั้งเดิม ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และรูปที่ 4.17 ตามลำดับ พบว่าตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีดั้งเดิมจะไม่พบอนุภาคนาโนเล็กเท่าการเตรียมแบบวิธีใหม่เลย แต่พบอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอนกระจายตัวไม่สม่ำเสมออยู่บนคาร์บอน อนุภาคใหญ่เกาะกันเป็นก้อนบนพื้นผิวของคาร์บอน ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูปที่ 4.18 แสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่มีอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกันคือ 10, 20, 30 และ 40% พบผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนผิวของตัวรองรับคาร์บอนที่กำลังขยาย 10,000-40,000 เท่าตามลำดับ โดยมีปริมาณของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายตัวเพิ่มมากขึ้นตามสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นด้วยและมีขนาดของอนุภาคเล็กประมาณ 100-150 นาโนเมตร เมื่อนำเอาคอมพอสิตนี้ไปก่อกัมมันต์ให้เป็น TiO_2 /คาร์บอน (A2) ดังรูปที่ 4.19 พบว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเนื่องจากการหลอมรวมของอนุภาคเกิดขึ้นได้เมื่อก่อกัมมันต์คอมพอสิตและได้อนุภาคกระจายตัวไม่สม่ำเสมอเป็นกลุ่มก้อนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และมีขนาดอนุภาคประมาณ 100-500 นาโนเมตร ส่วนในกรณีของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) และ TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่เตรียมแบบวิธีดั้งเดิม ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.20 และ 4.21 ตามลำดับ พบอนุภาคนาโนใหญ่กว่าวิธีแบบใหม่ มีรูปร่างไม่แน่นอนใหญ่บ้างเล็กบ้างบนผิวของคาร์บอน มีขนาดประมาณ 1-2 ไมโครเมตร และจำนวนของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์พบได้มากขึ้นตามสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นด้วย



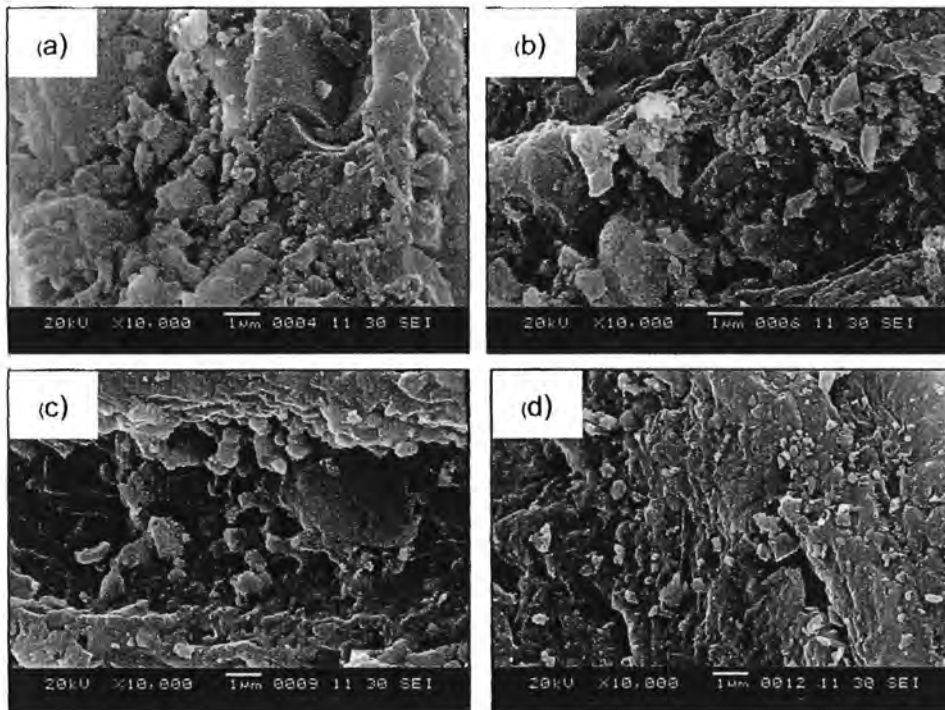
รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอน (B1) ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.



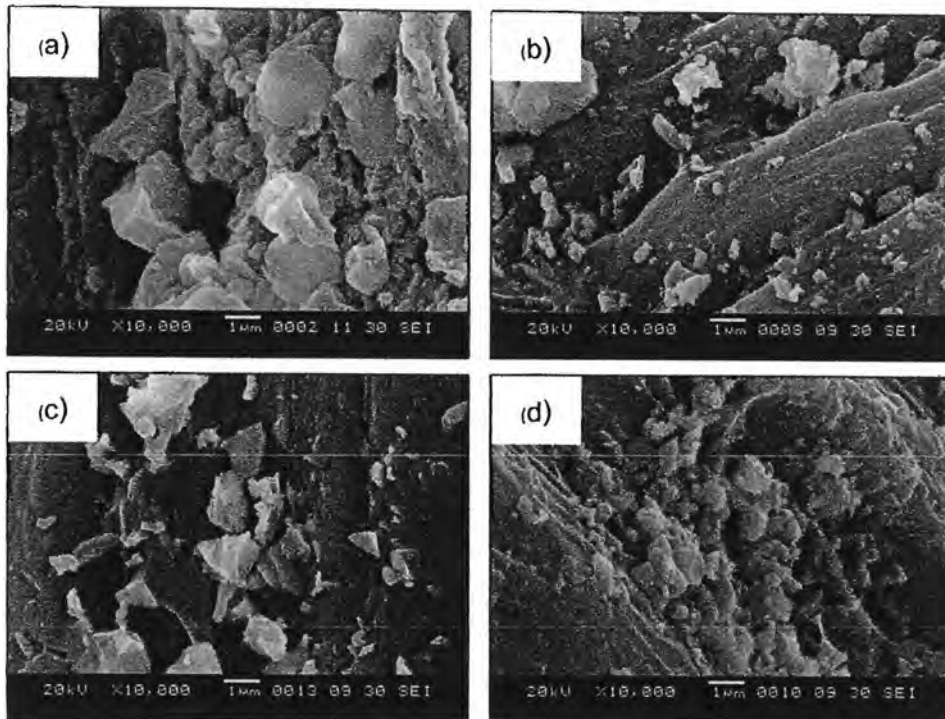
รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่อุณหภูมิต่างๆ ((a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.



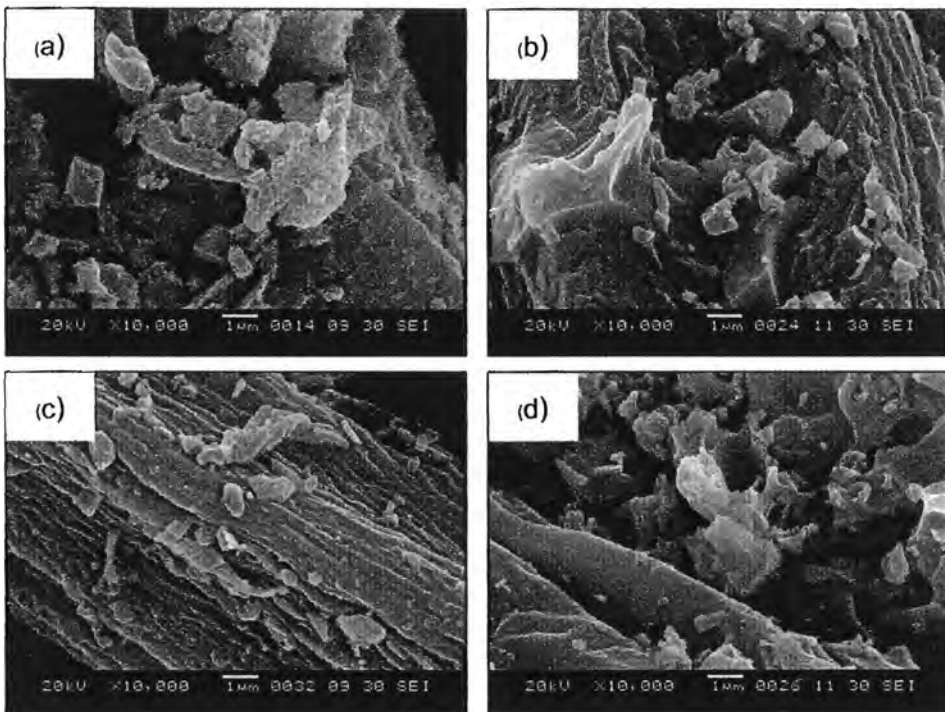
รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000-40,000 เท่า ตามลำดับ.



รูปที่ 4.19 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.



รูปที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.



รูปที่ 4.21 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะอนุภาคของคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.

คอมพอสิตทั้งหมดที่เตรียมได้จากวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิมซึ่งผ่านการตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างแล้ว สามารถนำมาเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตโดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว เพื่อทดสอบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตแต่ละตัว โดยมีทองแดงเป็น substrate โดยขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) มี 3 M KCl-Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และลวดแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าสมทบ (counter electrode) การตรวจสอบลักษณะทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้เครื่องมือ Potentiostat (Autolab PGSTAT 30) และเทคนิคที่ใช้ในการหาค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตแต่ละตัวมี 2 เทคนิคคือ เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (GPES software) โดยคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะ (specific capacitance, C) จากไซคลิกโวลแทมโมแกรม มีสมการดังนี้

$$C = \frac{i}{sm}$$

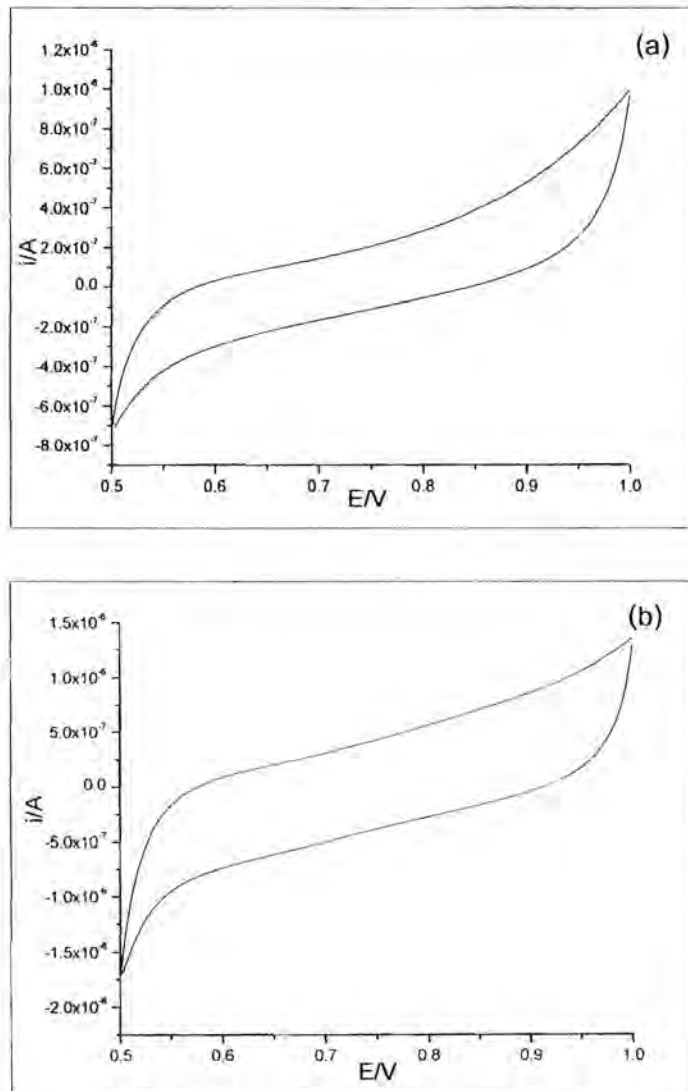
i = กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (แอมแปร์), S = อัตราการสแกน (โวลต์ต่อวินาที), m = มวลสาร (กรัม)

อีกเทคนิคคือเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี โดยคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะจากการกำหนดเส้นโค้งของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์และคำนวณค่าโดยซอฟต์แวร์ (FRA software) โดยทำการทดลองในช่วงความถี่ 10 กิโลเฮิร์ตซ์จนถึง 1 มิลลิเฮิร์ตซ์

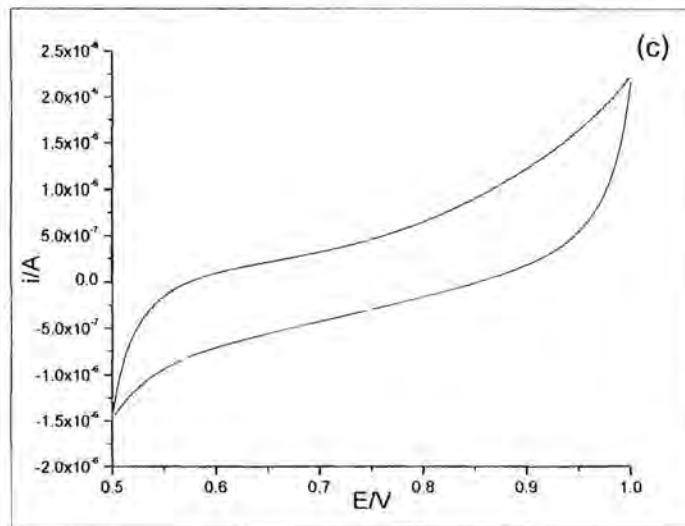
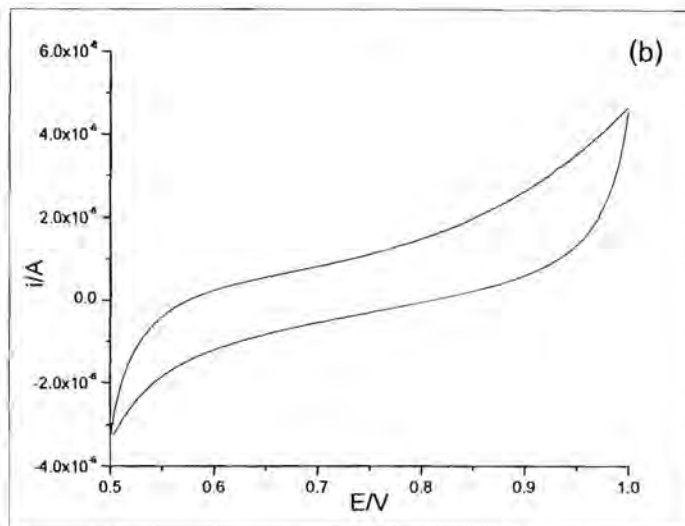
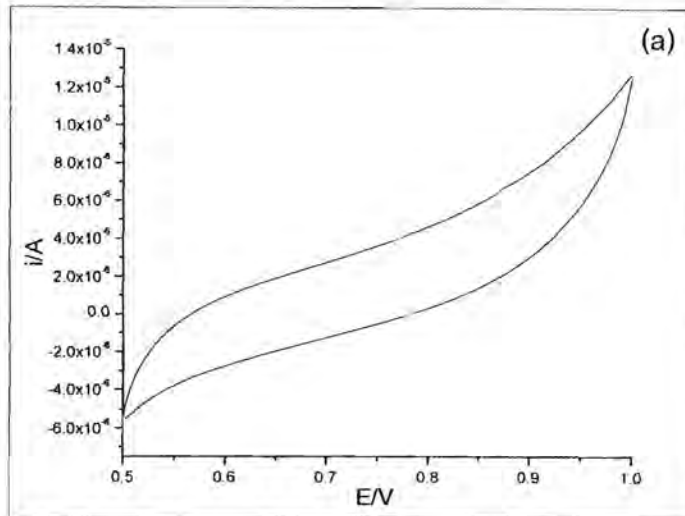
โดยในที่นี้จะกล่าวถึงเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีก่อน จากรูปที่ 4.22 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในระบบเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว และวัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H₂SO₄ ในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.5-1 โวลต์ มีอัตราการสแกน 0.01 โวลต์ต่อวินาที พบว่าได้โวลแทมโมแกรมของ Charging current หรือ Capacitive current กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าจะมีความสัมพันธ์กัน ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์ได้ลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมมีลักษณะเป็นวงกว้างคล้ายสี่เหลี่ยม ตามแบบฉบับของตัวเก็บประจุในอุดมคติ (ideal capacitor) โดยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์ให้กระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอน เหตุผลเนื่องจากการก่อกัมมันต์อาจทำให้ขั้วไฟฟ้าเกิดหมู่ฟังก์ชันที่มีประสิทธิภาพในการเกิด Electrical double layer และการก่อกัมมันต์เป็นการเพิ่มความเป็นรูพรุนของคาร์บอน พื้นที่ผิวของคาร์บอนกัมมันต์จึงสูงขึ้นทำให้เกิด Electrical double layer ได้ดีขึ้นด้วย ดังนั้นจึงให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่สูงกว่า

รูปที่ 4.23-4.26 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอน และ TiO₂/คาร์บอนกัมมันต์ โดยวิธี A1, A2, B1, B2 ตามลำดับ และเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าได้โวลแทมโมแกรมเหมือนกันกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์ที่ยังไม่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นคอมพอสิตคือได้โวลแทมโมแกรมของ Charging current หรือ Capacitive current และโวลแทมโมแกรมที่ได้ให้กระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าด้วยซึ่งจะแสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยให้เห็นในตารางที่ 4.3

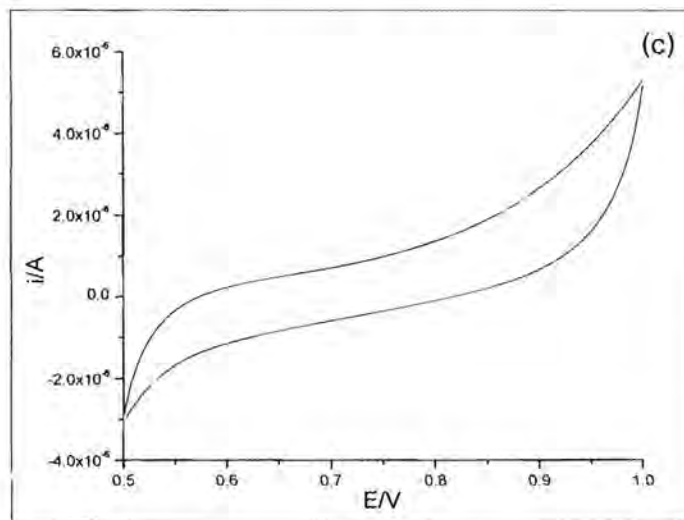
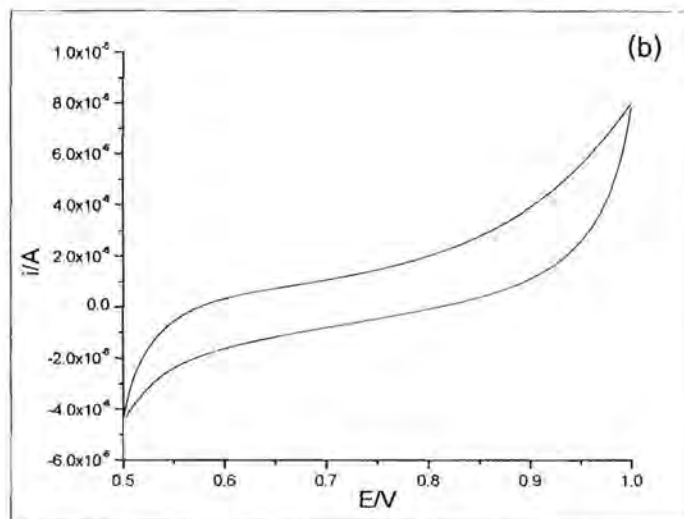
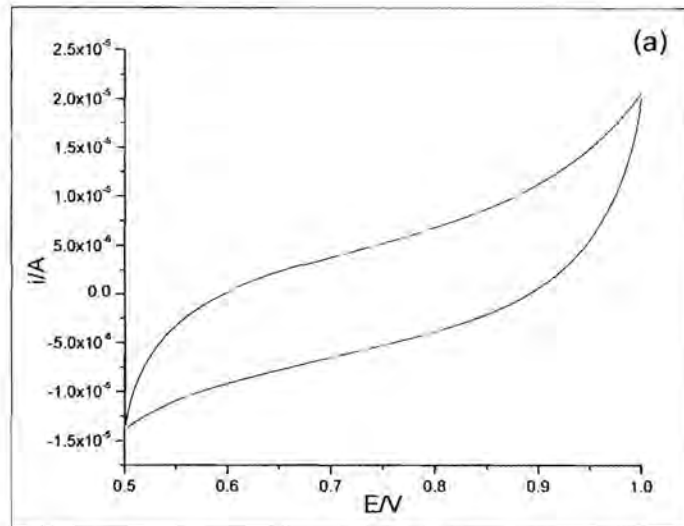
และเป็นที่น่าสนใจกว่าชีวไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ มีแนวโน้มให้กระแสที่สูงกว่าชีวไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน ทั้งวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิม จากรูปที่ 4.27 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของชีวไฟฟ้า Bulk TiO_2 (TiO_2 100%, ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน) ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Capacitive current คล้ายกันกับชีวไฟฟ้าคอมพอสิต แต่ให้กระแสที่ไม่สูงมากเท่าชีวไฟฟ้าคอมพอสิตทั้งวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิม



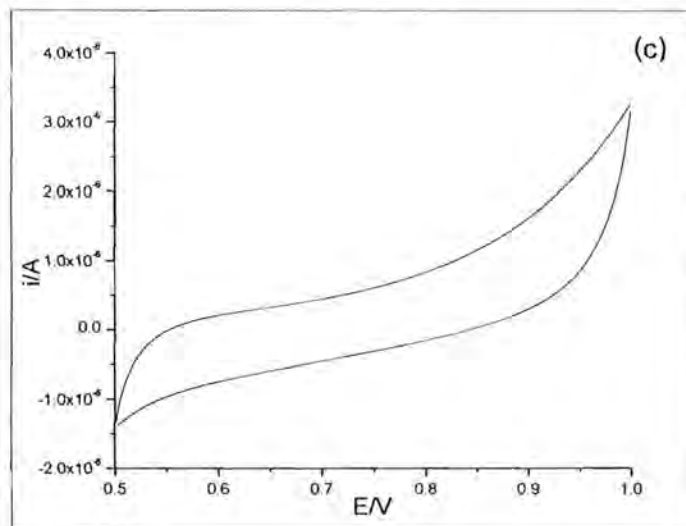
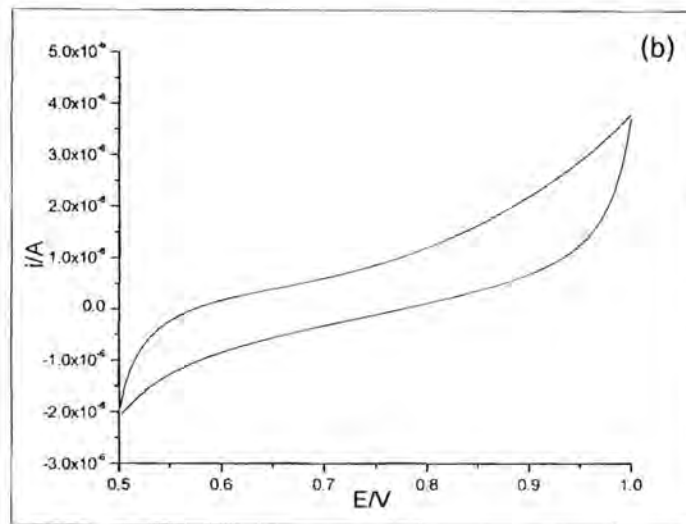
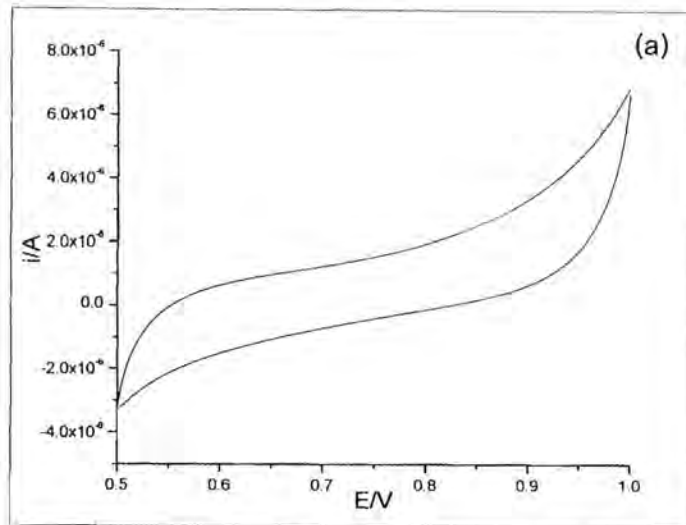
รูปที่ 4.22 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของชีวไฟฟ้า (a) คาร์บอน (b) คาร์บอนกัมมันต์ วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



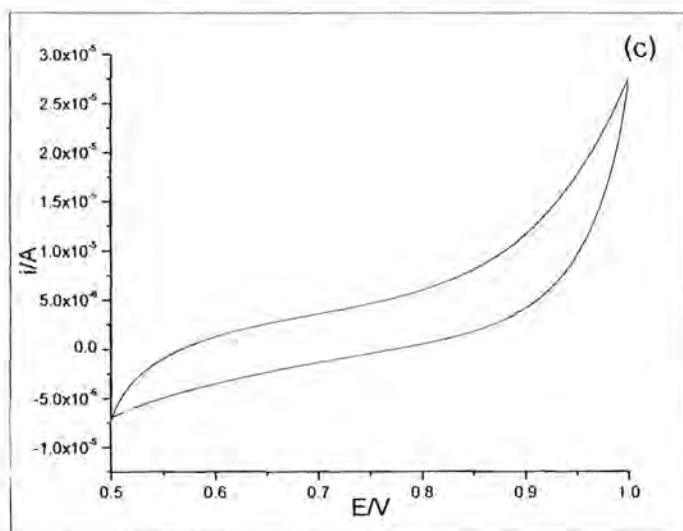
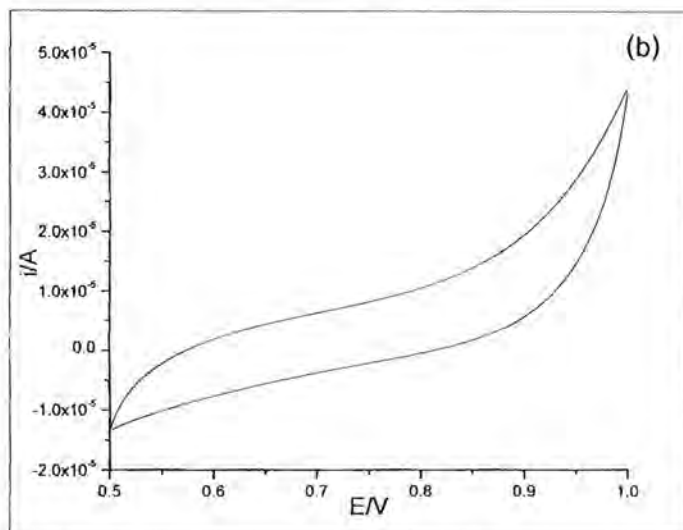
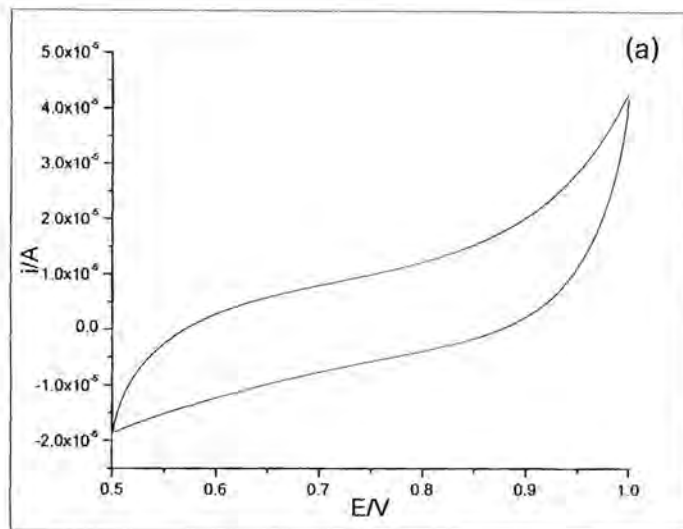
รูปที่ 4.23 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



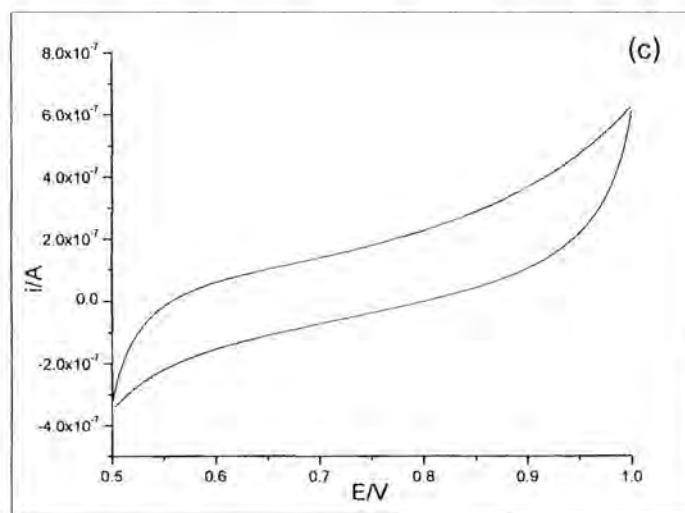
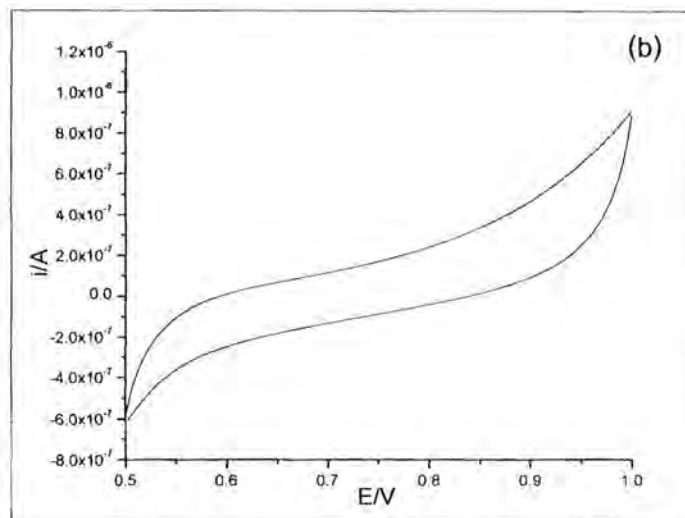
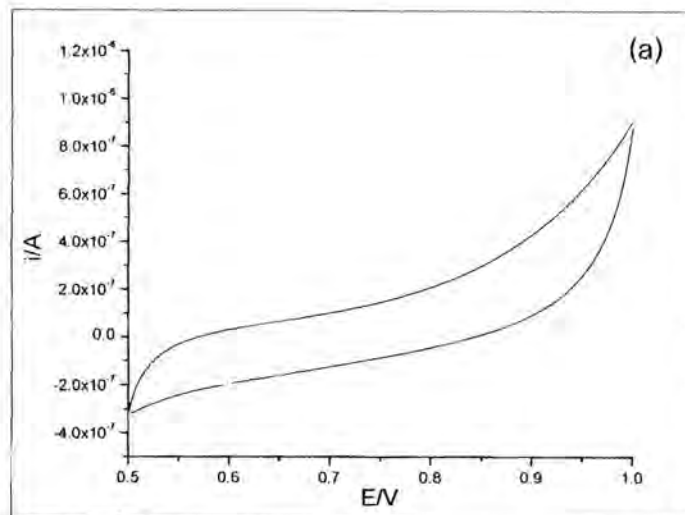
รูปที่ 4.24 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต $\text{TiO}_2/\text{คาร์บอน (A2)}$ จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C แล้วปรับสภาพด้วยกรดฟอสฟอริก วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.25 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.26 ไชคัลลิโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO₂/คาร์บอนกัมมันต์ (B2) จากการเตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C, (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H₂SO₄.



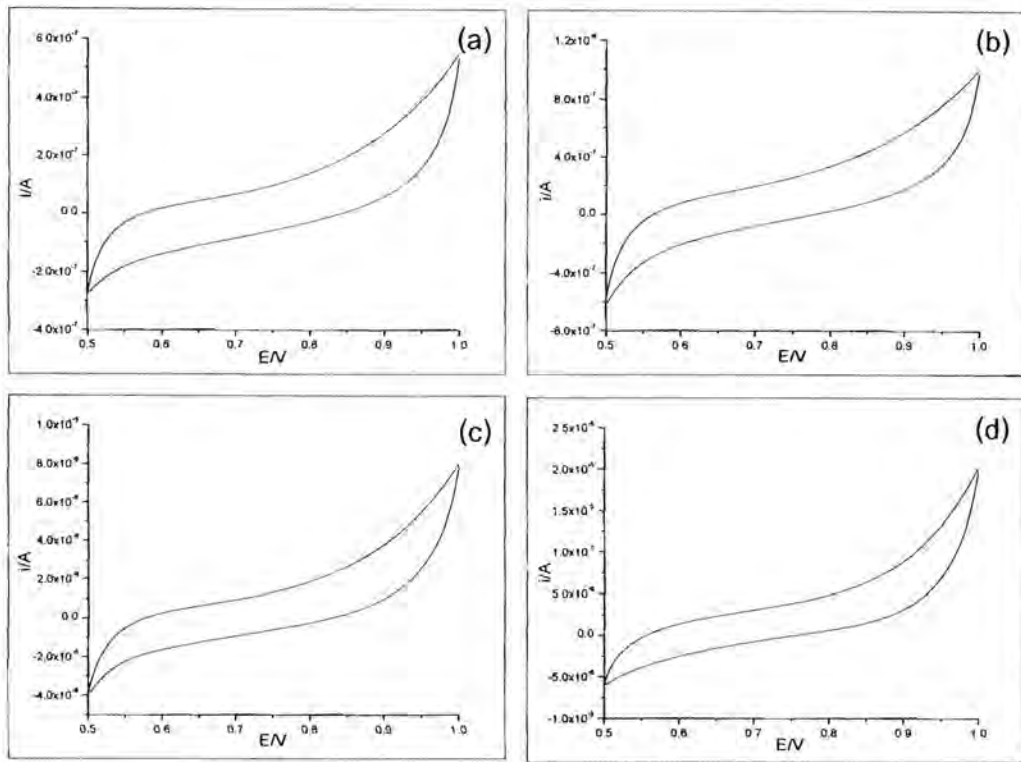
รูปที่ 4.27 ไชคติกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับ และเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

ตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (วิธี A2 และ B2) มีแนวโน้มให้กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (วิธี A1 และ B1) ทั้งวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิม การก่อกัมมันต์ทำให้ขั้วไฟฟ้านำไฟฟ้าได้ดีขึ้น โดยเห็นได้จากได้จากขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์ที่ให้กระแสสูงกว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนธรรมดา ขณะที่ขั้วไฟฟ้า TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอนเลยนั้นให้กระแสค่อนข้างต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าการก่อกัมมันต์เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของสารทำให้เกิดปฏิกิริยาในรูปของสารที่ผิวของขั้วไฟฟ้าได้ดี การนำไฟฟ้าจึงดีขึ้นด้วย ดังนั้นจึงให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าสารที่ไม่ได้ก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริก

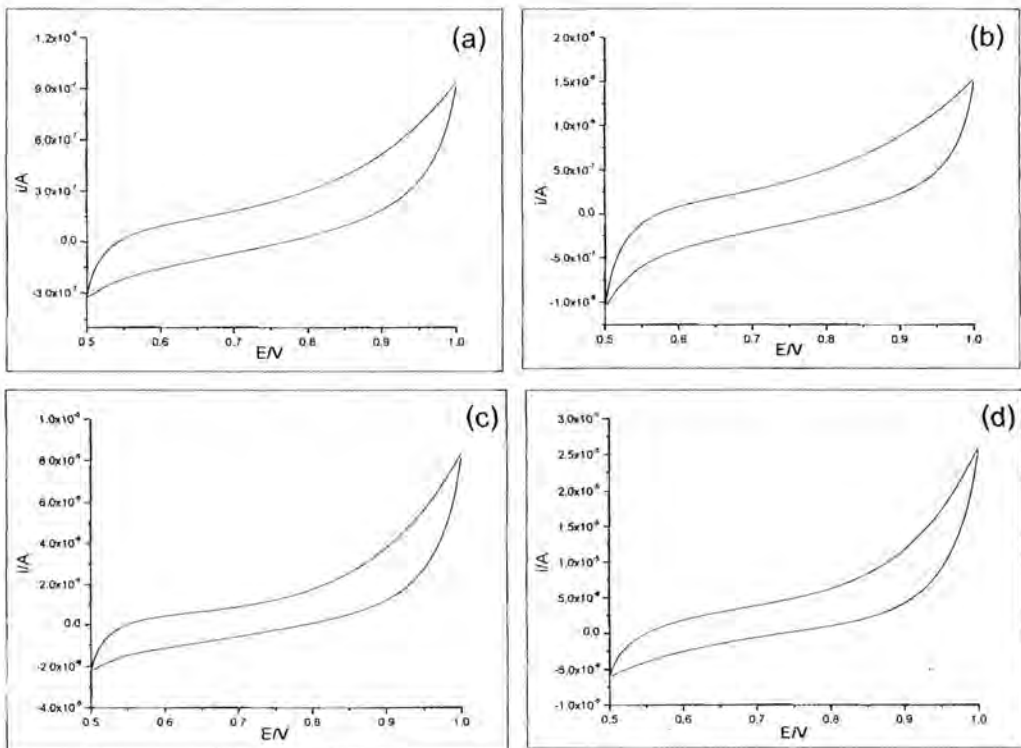
ตารางที่ 4.3 กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าขั้วคาร์บอน, ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์, ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต, ขั้วไฟฟ้า TiO_2 จากการเตรียมที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส

ภาวะการทดลอง	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (แอมแปร์)		
	500°C	600°C	700°C
อุณหภูมิที่ใช้เตรียม			
วิธี A			
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1)	2.31×10^{-6}	7.82×10^{-7}	5.25×10^{-7}
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2)	4.66×10^{-6}	1.10×10^{-6}	7.53×10^{-7}
วิธี B			
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1)	1.12×10^{-6}	6.51×10^{-7}	4.13×10^{-7}
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	7.96×10^{-6}	6.73×10^{-6}	4.66×10^{-6}
Bulk TiO_2	1.30×10^{-7}	1.20×10^{-7}	1.10×10^{-7}
คาร์บอน		1.76×10^{-7}	
คาร์บอนกัมมันต์		3.98×10^{-7}	

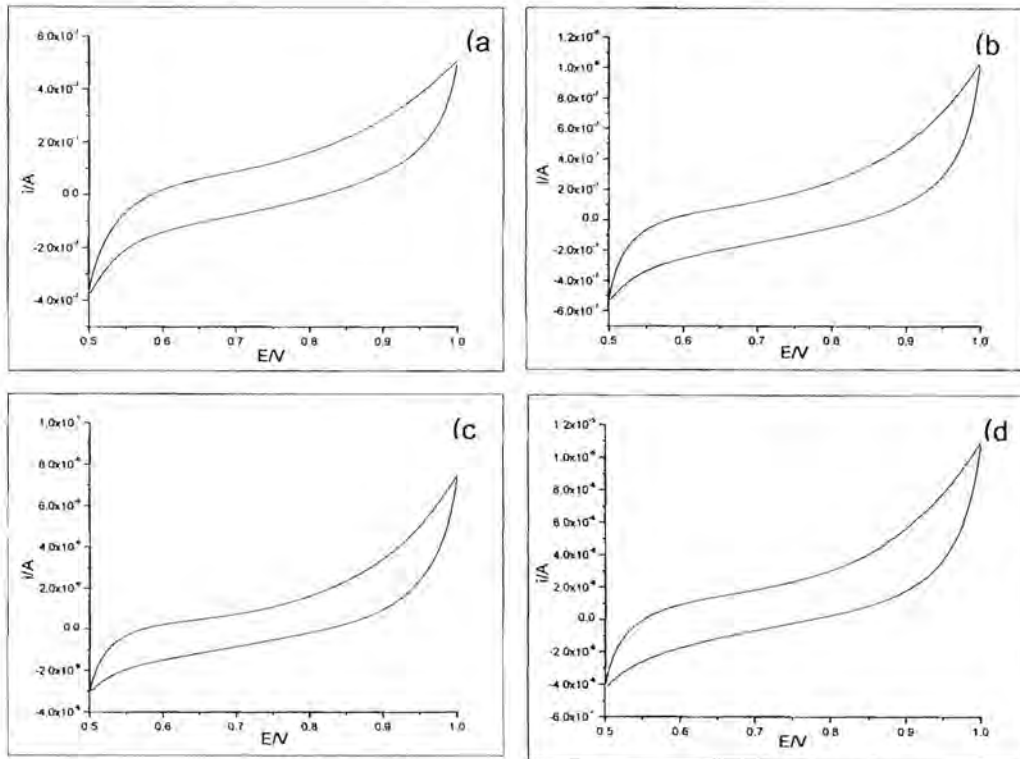
รูปที่ 4.28-4.31 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน และ TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ โดยวิธี A1, A2, B1, B2 ตามลำดับ จากการเตรียมที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกันในช่วง 10-40% พบว่าได้ลักษณะเดียวกันหมดคือเป็นไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Charging current หรือ Capacitive current และโวลแทมโมแกรมมีลักษณะเป็นวงกว้างแต่ไม่เป็นสี่เหลี่ยมเหมือนกับตัวเก็บประจุในอุดมคติ สัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตทำให้ได้กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่แตกต่างกันออกไปดังแสดงในตารางที่ 4.4



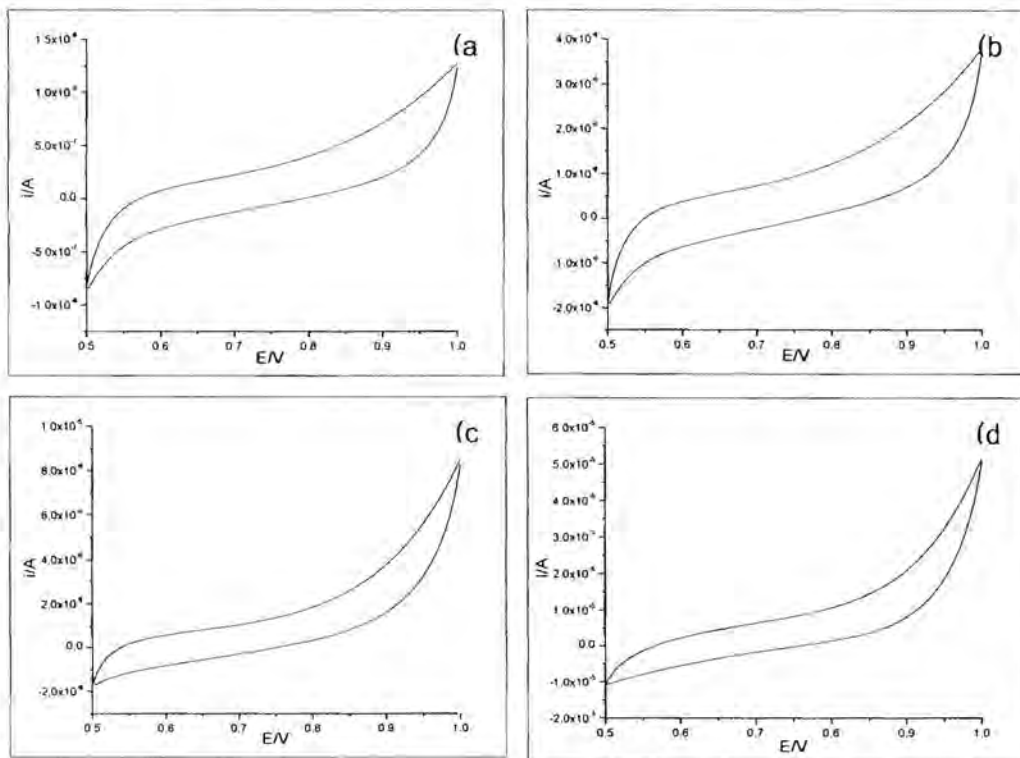
รูปที่ 4.28 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.29 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.30 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.31 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีอัตราส่วนของ TiO_2 ในคอมพอสิตต่างกัน (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะ (specific capacitance, C) ได้จากสมการต่อไปนี้

$$C = \frac{i}{sm}$$

ซึ่ง i = กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (แอมแปร์), S = อัตราการสแกน (โวลต์ต่อวินาที), m = มวลสาร (กรัม)

ตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ ซึ่งได้กักกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริกนั้นมีแนวโน้มให้กระแสที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน ทั้งวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิม ขณะที่อัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่มีแนวโน้มสูงขึ้นด้วย จาก 10-40 % ตามลำดับ ดังนั้นปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต 40% จะให้กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่สูงสุดในทุกคอมพอสิตทั้งวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิมค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยของแต่ละขั้วไฟฟ้าจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงในตารางที่ 4.4 ที่ผ่านมา และมีอัตราการสแกนของทุกขั้วไฟฟ้า 0.01 โวลต์ต่อวินาที มวลของคอมพอสิตของทุกขั้วที่ใช้คือ 0.0005 กรัม

ตารางที่ 4.4 กระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต ซึ่งมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่างกัน คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ภาวะการทดลอง	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (แอมแปร์)			
	10%	20%	30%	40%
วิธี A				
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1)	8.58×10^{-8}	1.69×10^{-7}	1.03×10^{-6}	3.10×10^{-6}
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2)	1.87×10^{-7}	2.54×10^{-7}	1.13×10^{-6}	4.24×10^{-6}
วิธี B				
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1)	8.19×10^{-8}	1.55×10^{-7}	9.22×10^{-7}	1.92×10^{-6}
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	2.00×10^{-7}	7.05×10^{-7}	1.49×10^{-6}	8.79×10^{-6}

ตารางที่ 4.5 แสดงผลของอุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่มีต่อค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ซึ่งคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่ได้จากวิธีใหม่อยู่ในช่วง 105-932 mF/g จากวิธีดั้งเดิม A1 และ A2 อยู่ในช่วง 83-1,592 mF/g และทั้งสองวิธีที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมีแนวโน้มที่สูงที่สุด ในขณะที่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการคาร์บอนในเซชันเพิ่มขึ้นเป็น 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะทำให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะลดลงตามลำดับ อาจเป็นไปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนในเซชันทำให้มีผลต่อคุณสมบัติของผลึก

ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเก็บประจุก็เป็นได้ ไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเป็นคอมพอสิตกับคาร์บอนจากไม้ไผ่จึงมีคุณสมบัติดีกว่าเมื่อเทียบกับการเตรียมเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์โดยไม่มีตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะที่น้อยมากอยู่ในช่วง 22-26 mF/g ขณะที่ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนกัมมันต์มีค่าการเก็บประจุจำเพาะมากกว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนแต่ค่านี้ก็ยังไม่ค่อยดีกว่าขั้วไฟฟ้าที่เป็นคอมพอสิตกับไทเทเนียมไดออกไซด์มาก ดังนั้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตที่เตรียมได้จึงมีประสิทธิภาพมากในการเก็บประจุ

ตารางที่ 4.5 ค่าการเก็บประจุจำเพาะ จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ

ภาวะการทดลอง	ค่าการเก็บประจุจำเพาะ (mF/g) จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี		
	500°C	600°C	700°C
อุณหภูมิที่ใช้เตรียมคอมพอสิต			
วิธี A			
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A1)	462	156	105
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A2)	932	220	151
วิธี B			
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (B1)	224	130	83
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	1,592	1,346	932
TiO ₂	26	24	22
คาร์บอน		35	
คาร์บอนกัมมันต์		80	

ในกรณีวิธีใหม่ A1 และ วิธีดั้งเดิม B1 ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ได้ผ่านการก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริก พบว่าวิธีใหม่ A1 จะให้ค่าการเก็บประจุที่มากกว่าวิธีดั้งเดิม B1 แสดงให้เห็นว่าการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีใหม่เกิดประสิทธิภาพทั้งยังเป็นการลดขั้นตอนการสังเคราะห์คอมพอสิตได้มาก เหตุผลที่วิธีใหม่ได้ค่าการเก็บประจุที่มากกว่าเนื่องจากวิธีใหม่สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ขนาดผลึก (crystal size) ที่เล็กกว่าวิธีดั้งเดิมถึงครึ่งหนึ่ง ดังข้อมูลในตารางที่ 4.1 ที่ได้กล่าวอธิบายไว้ข้างต้น ขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เล็กจะมีประสิทธิภาพในการเกิด Electrical double layer ดี มีผลให้การเก็บประจุของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่ผิวของขั้วไฟฟ้าสูงขึ้นได้ ในกรณีวิธีใหม่ A2 และ วิธีดั้งเดิม B2 ซึ่งเป็นวิธีที่ผ่านการก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริกเหมือนกันแต่แตกต่างกันในขั้นตอนการเตรียม จะเห็นว่าค่าการเก็บประจุจำเพาะของ TiO₂/คาร์บอนกัมมันต์ (B2) จะสูงสำหรับทุกอุณหภูมิที่มันซ์คาร์บอนในเซชันและสูงกว่า TiO₂/คาร์บอน (A2) ทั้งที่วิธีดั้งเดิมมีขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใหญ่กว่า ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าพื้นที่ผิวมีผลต่อค่าการเก็บประจุ พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO₂/คาร์บอนกัมมันต์ (B2) มีค่าสูงถึง

711 m²/g (ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส, ดูจากตารางที่ 4.1) ทำให้ค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า TiO₂/คาร์บอนกัมมันต์ (B2) มีค่ามากที่สุด

ถ้าเปรียบเทียบกับวิธีใหม่ ที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดฟอสฟอริก (A1) และวิธีใหม่ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดฟอสฟอริกแล้ว (A2) นั้น พบว่าการก่อกัมมันต์ทำให้ได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะที่สูงขึ้นยิ่งในกรณีที่ใช้อุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าเป็นอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันที่เมื่อก่อกัมมันต์สารจะให้พื้นที่ผิวสูงได้ดังที่กล่าวอธิบายไว้ข้างต้นนั้น สามารถให้ค่าการเก็บประจุสูงขึ้นมาเป็นสองเท่าคือจาก 461 mF/g เป็น 931 mF/g เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่ก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริกได้นอกจากจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของคอมพอสิตที่ใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าแล้วยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้าเก็บประจุได้ดีอีกด้วย ส่วนอุณหภูมิอื่นค่าการเก็บประจุก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยคือ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชัน 600 องศาเซลเซียส ค่าการเก็บประจุเมื่อก่อกัมมันต์สูงขึ้นจาก 156 mF/g เป็น 220 mF/g และที่อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชัน 700 องศาเซลเซียส ค่าการเก็บประจุเมื่อก่อกัมมันต์สูงขึ้นจาก 105 mF/g เป็น 151 mF/g

เช่นเดียวกันกับการเปรียบเทียบกับวิธีดั้งเดิมที่ไม่ได้ผ่านการก่อกัมมันต์ B1 กับวิธีดั้งเดิมที่ผ่านการก่อกัมมันต์แล้ว B2 ก็พบว่าค่าการเก็บประจุของขั้วที่ผ่านการก่อกัมมันต์แล้วมีค่าการเก็บประจุสูงเกินเหตุผลก็เช่นเดียวกันกับที่ได้กล่าวมา แต่วิธี B2 สามารถก่อกัมมันต์ได้ดีกว่าจึงให้พื้นที่ผิวที่สูงกว่าและค่าการเก็บประจุที่สูงขึ้นด้วย ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วพบว่าวิธี B2 จะก่อกัมมันต์ได้ดีกว่าเพราะเป็นการก่อกัมมันต์คาร์บอนไม่ใช่การก่อกัมมันต์คอมพอสิตเหมือนในกรณีวิธี A2 ซึ่งก็เป็นการยืนยันได้ว่าทำไมวิธี B2 จึงให้ค่าการเก็บประจุที่ดีกว่านั่นเอง ค่าทั้งหมดจากตารางสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียส จะให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะที่สูงที่สุด และค่าสูงสุดจากวิธีใหม่คือ 932 mF/g ขณะที่ค่าสูงสุดจากวิธีดั้งเดิมคือ 1,592 mF/g

โดยทั่วไปค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของคอมพอสิตและขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตล้วนมีผลต่อค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าทั้งสิ้น ปัจจัยที่สำคัญของการเก็บประจุก็คือพื้นที่ผิวจำเพาะของคอมพอสิตต้องสูงพอในระดับหนึ่งและขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต้องมีขนาดเล็กเพื่อที่จะมีประสิทธิภาพในการเกิด Electrical double layer ที่ผิวของขั้วทำให้การเก็บประจุที่ผิวของขั้วไฟฟ้าดีที่สุด และกระบวนการเตรียมคอมพอสิตที่ผ่านการก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริกจะช่วยให้คอมพอสิตมีการนำไฟฟ้าได้ดีขึ้นทำให้ลดค่าความต้านทานลงจึงเก็บประจุได้มาก ทั้งนี้ปริมาณที่เหมาะสมของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตก็มีบทบาทสำคัญเช่นกันซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

ตารางที่ 4.6 แสดงผลของ ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่มีต่อค่าการเก็บประจุจำเพาะที่หาจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี จากตารางแสดงค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆซึ่งมี ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในคอมพอสิต 10, 20, 30 และ 40 % และคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และอัตราการสแกนของทุกขั้วคือ 0.01 โวลต์ต่อวินาที มวลสารของทุกขั้วที่ใช้คือ 0.0005 กรัม พบว่าค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ใน

คอมพอสิต 10-40 % จากวิธี A1 และ A2 อยู่ในช่วง 17-848 mF/g และจากวิธี B1 และ B2 อยู่ในช่วง 16-1,758 mF/g เมื่อเปรียบเทียบวิธีใหม่ A1 และ วิธีดั้งเดิม B1 ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ได้ผ่านการก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริก พบว่ามีแนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับกรณีศึกษาผลของอุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่มีต่อค่าการเก็บประจุจำเพาะคือ วิธีใหม่ A1 จะให้ค่าการเก็บประจุที่มากกว่าวิธีดั้งเดิม B1 สำหรับทุกปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ และมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อ ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย โดยปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ 40% ให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดจากวิธีใหม่ A1 คือ 620 mF/g และจากวิธีดั้งเดิม B1 คือ 384 mF/g ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีใหม่นี้ทำให้ขั้วไฟฟ้าเกิดประสิทธิภาพเก็บประจุได้มากขึ้น เหตุผลเพราะวิธีใหม่สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ขนาดผลึก (crystal size) ที่เล็กกว่าคือประมาณ 14 นาโนเมตร (ดูตารางที่ 4.2) ขนาดผลึกที่เล็กมีประสิทธิภาพในการเกิด Electrical double layer สูง มีผลทำให้การเก็บประจุของผลึกนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผิวของขั้วไฟฟ้าสูงขึ้นได้ แม้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวิธีดั้งเดิม B1 จะมากกว่าวิธีใหม่ A1 ก็ตาม

ตารางที่ 4.6 ค่าการเก็บประจุจำเพาะ จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของขั้วไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตต่างกัน

ภาวะการทดลอง	ค่าการเก็บประจุจำเพาะ (mF/g) จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี			
	10%	20%	30%	40%
วิธี A				
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A1)	17	34	206	620
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A2)	37	51	226	848
วิธี B				
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (B1)	16	31	184	384
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	40	141	298	1,758

เมื่อเปรียบเทียบวิธีใหม่ A2 และ วิธีดั้งเดิม B2 ซึ่งเป็นวิธีที่ผ่านการก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริกเหมือนกันแต่แตกต่างกันในขั้นตอนการเตรียม จะเห็นว่าค่าการเก็บประจุของวิธีดั้งเดิม B2 จะสูงกว่าวิธีใหม่ A2 ทุกปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ และมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อ ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย โดยปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ 40% ให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดจากวิธีดั้งเดิม B2 คือ 1,758 mF/g และจากวิธีใหม่ A2 คือ 848 mF/g ทั้งที่ทั้งสองวิธีนี้มีขนาดผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ต่างกันมาก (ดูตารางที่ 2) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าการ

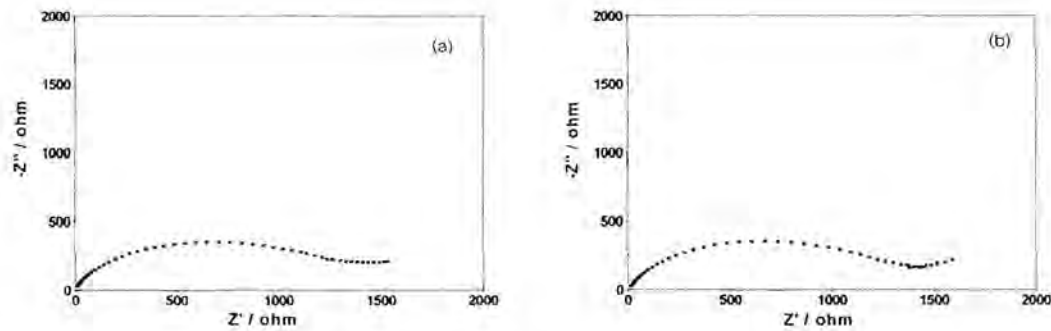
เก็บประจุสูงขึ้นด้วย โดยตามตารางที่ 2 ถ้าพิจารณา ที่ ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เดียวกันวิธีดั้งเดิม B2 ส่วนมีค่าพื้นที่ผิวสูงกว่าวิธีใหม่ A2 ทั้งสิ้น แต่ถ้าพิจารณาตาม ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะย่อมมีค่าลดลง เนื่องจากผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์จะไปกระจายอยู่ตามรูพรุนของคาร์บอน แต่ค่าการเก็บประจุจำเพาะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น นั่นแสดงว่าปัจจัยที่มีผลต่อค่าการเก็บประจุไม่ใช่เพียงแค่ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์หรือพื้นที่ผิวจำเพาะของคอมพอสิตเท่านั้น ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่เหมาะสมก็ส่งผลต่อค่าการเก็บประจุทั้งสิ้น

ถ้าเปรียบเทียบวิธีใหม่ที่ไม่ได้ผ่านการก่อกัมมันต์ A1 และวิธีใหม่ที่ได้ผ่านการก่อกัมมันต์แล้ว A2 นั้น พบว่าการก่อกัมมันต์ทำให้ได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะที่สูงขึ้น เหตุผลอาจเนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่ก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริกนอกจากจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของคอมพอสิตแล้วยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้าเก็บประจุได้ดีอีกด้วย โดยพิจารณาปริมาณไทเทเนียมในคอมพอสิตที่ 10-30 % การก่อกัมมันต์ทำให้การเก็บประจุสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ขณะที่ปริมาณไทเทเนียมในคอมพอสิต 40% การก่อกัมมันต์ทำให้ค่าการเก็บประจุสูงขึ้นมากกว่าคือจาก 620 mF/g เป็น 848 mF/g เช่นเดียวกันกับการเปรียบเทียบวิธีดั้งเดิมที่ไม่ได้ผ่านการก่อกัมมันต์ B1 กับวิธีดั้งเดิมที่ได้ผ่านการก่อกัมมันต์แล้ว B2 ก็พบว่าค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการก่อกัมมันต์แล้วมีค่าการเก็บประจุสูงขึ้นเหตุผลก็เช่นเดียวกันกับที่ได้กล่าวมา แต่วิธี B2 สามารถก่อกัมมันต์ได้ดีกว่าวิธี A2 จึงให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่ามากในแต่ละคอมพอสิตที่มี ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากัน ทำให้ค่าการเก็บประจุที่สูงขึ้นมากด้วย

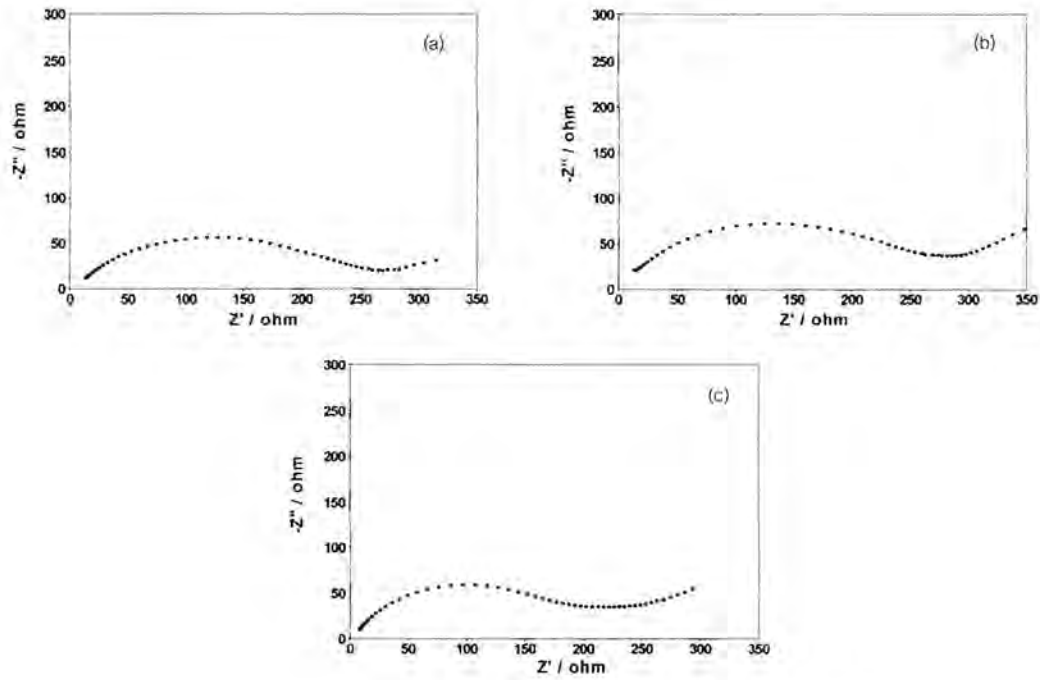
เทคนิคที่สองที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้คือ เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) เป็นเทคนิคที่ใช้หาค่าการเก็บประจุจำเพาะได้เช่นเดียวกัน โดย EIS ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในด้านวัสดุศาสตร์ ใช้ในการศึกษาลักษณะการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านเยื่อและการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ สเปกตรัมอิมพีแดนซ์มีลักษณะเป็นรูปครึ่งวงกลมของ Nyquist plot แสดงถึงลักษณะของอิมพีแดนซ์ที่สัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะเริ่มวัดที่ค่าความถี่สูงไปต่ำ แกนนอนค่า Z' เป็นส่วนจริง (real part) แกนตั้งค่า Z'' เป็นส่วนจินตภาพ (imaginary part) ที่ความถี่สูงจะเกิดเป็นรูปครึ่งวงกลมเล็กๆในช่วงแรก เนื่องจากการต้านทานการส่งต่อประจุ เมื่อความถี่ลดลงจะเกิดเป็นวงและบริเวณความถี่ต่ำจะเห็นเส้นตรงเป็นทางทำมุม 45 องศา ซึ่งเรียกอิมพีแดนซ์ความถี่ต่ำว่าอิมพีแดนซ์แบบวาเบอร์ และลักษณะนี้เป็นลักษณะการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า และจากอิมพีแดนซ์นี้สามารถหาค่าความจุจำเพาะได้จากการกำหนดจุดบนครึ่งวงกลมของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์และคำนวณโดยใช้ซอฟต์แวร์ (Autolab PGSTAT 30, FRA software)

จากสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าในรูปที่ 4.32-4.37 พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมสามารถบอกแนวโน้มของการเก็บประจุได้ จากรูปที่ 4.32 เส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมของขั้วคาร์บอนกัมมันต์กว้างกว่าของขั้วคาร์บอนธรรมดาเล็กน้อยจึงได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะสูงกว่าเล็กน้อยด้วย แต่เพราะค่า

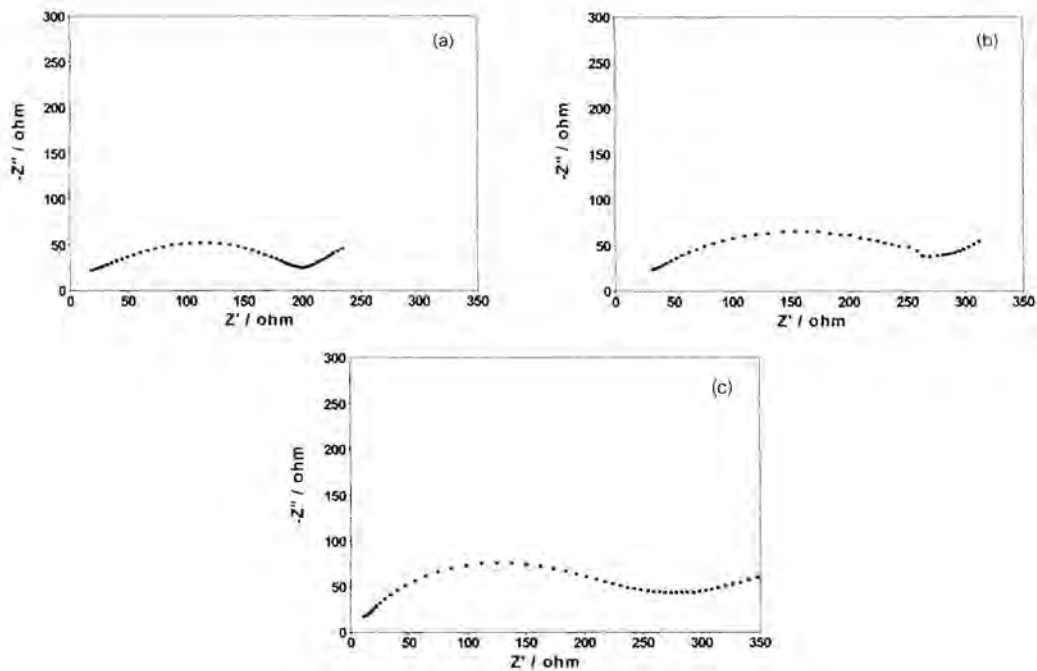
อิมพีแดนซ์ Z' ทั้งสองค่าสูงเกินไปแสดงว่ามีความต้านทานมากจึงทำให้ขั้วนำไฟฟ้าไม่ดี พบว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตจากวิธีใหม่ A1 (รูปที่ 4.33) เมื่อเตรียมที่แต่ละอุณหภูมิคาร์บอนในเซชันมีเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมไม่แตกต่างกันมากนักและเมื่อเทียบค่า Z' ของวิธี A1 กับขั้วคาร์บอนธรรมดาและขั้วคาร์บอนกัมมันต์พบว่า มีค่าต่ำกว่ามาก นั่นแสดงว่าขั้วคอมพอสิตมีความต้านทานลดลงและนำไฟฟ้าได้มากขึ้นจึงมีประสิทธิภาพในการเกิด Electrical double layer ได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะสูงขึ้นด้วย ดังนั้นขั้วเก็บประจุไฟฟ้าที่ดีต้องไม่มีความต้านทานสูงเกินไปและควรนำไฟฟ้าได้ดีพอสมควรด้วยจึงเหมาะสมต่อการเก็บประจุ จากรูปที่ 4.33 พบว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตวิธีใหม่ A1 ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีวาเบิร์กอิมพีแดนซ์ (Warburg Impedance) สั้น คือลักษณะของหางครึ่งวงกลมสั้น นั่นหมายความว่าเกิดการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ในรูพรุนของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตต่ำจึงสามารถเก็บประจุได้มากกว่า ดังนั้นค่าการเก็บประจุจำเพาะที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส จึงมีค่าสูงที่สุดในวิธี A1 คือ 259 mF/g (แสดงดังตารางที่ 4.7)



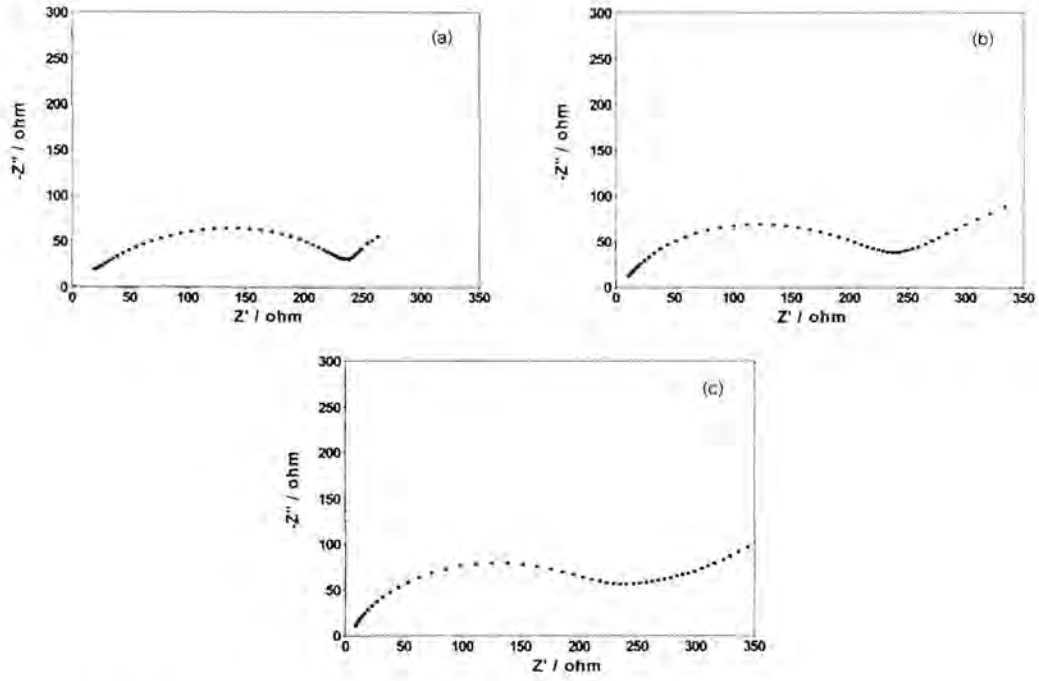
รูปที่ 4.32 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้า (a) คาร์บอน (b) คาร์บอนกัมมันต์ วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 M H_2SO_4 .



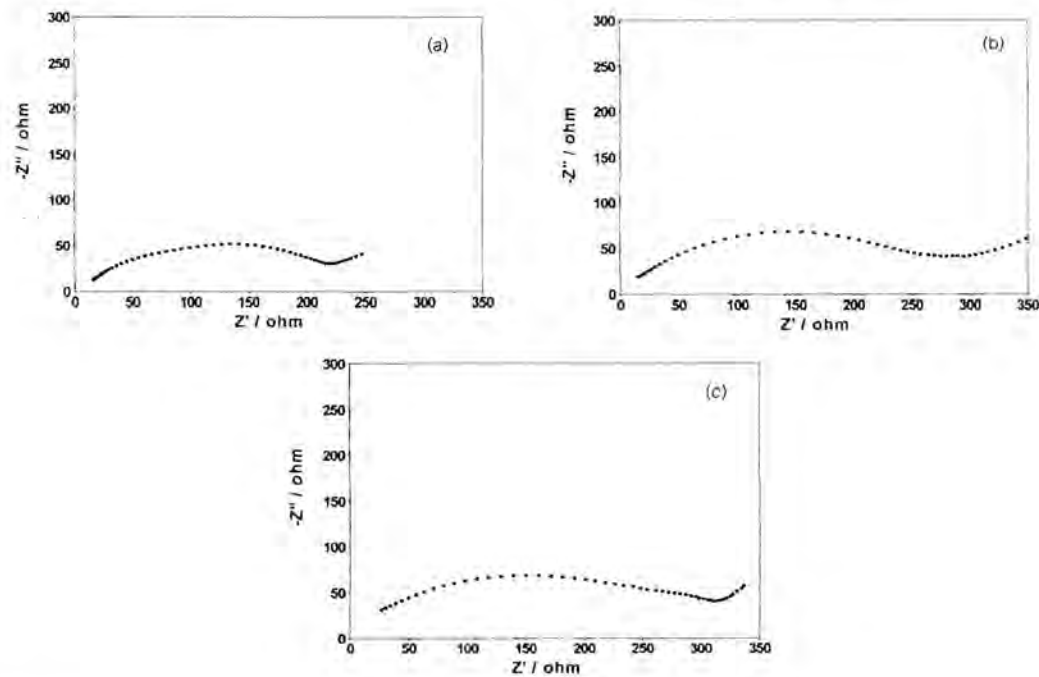
รูปที่ 4.33 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



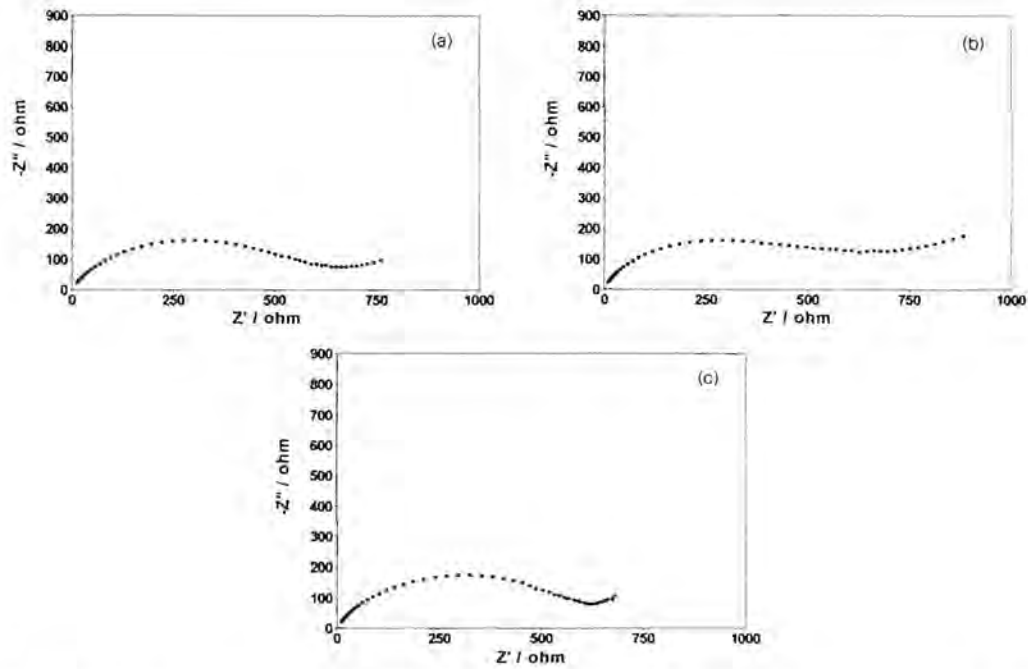
รูปที่ 3.32 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C แล้วปรับสภาพด้วยกรดฟอสฟอริก วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.35 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.36 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.37 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้า TiO_2 ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน จากการเตรียมที่อุณหภูมิ (a) 500°C , (b) 600°C และ (c) 700°C วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

จากรูปที่ 4.34 ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตวิธีใหม่ A2 จากการเตรียมที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมไม่ต่างกันมากนัก คือมีค่าอิมพีแดนซ์ Z' พอๆ กับ ขณะที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส ให้ค่าอิมพีแดนซ์ Z' ที่ต่ำลงเล็กน้อย เนื่องจากวิธีใหม่ A2 นี้เป็นวิธีที่ก่อกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริก ซึ่งที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถ ก่อกัมมันต์คอมพอสิตให้มีพื้นที่ผิวสูงได้ดีทำให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้มีค่าการเก็บประจุไฟฟ้า มากที่สุดในวิธีใหม่ A2 และทำให้มีค่าการเก็บประจุมากกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ก่อกัมมันต์ A1 ด้วย ค่าการ เก็บประจุจำเพาะที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส จึงมีค่าสูงที่สุดในวิธี A2 คือ 381 mF/g ซึ่ง สอดคล้องกับเทคนิคโวลแทมเมตรีที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น

สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตวิธีดั้งเดิม B1 แสดงในรูปที่ 4.35 อุณหภูมิคาร์บอนใน เซชันที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมไม่ต่างกันมากนักและมีค่าพอๆ กันกับขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตวิธีใหม่ A1 ณ อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันเดียวกันนี้ แต่ที่ค่าการเก็บประจุวิธีวิธี ใหม่ A1 สูงกว่าเพราะขั้วไฟฟ้าวิธี B1 เกิดวาเบอร์กิมพีแดนซ์ (Warburg Impedance) สูง คือลักษณะของหาง ครึ่งวงกลมยาว นั้นหมายความว่าเกิดการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ในรูพรุนของผิวขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต สูงจึงสามารถเก็บประจุได้น้อยลง

สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตวิธีดั้งเดิม B2 แสดงในรูปที่ 4.36 มีแนวโน้มการเก็บ ประจุจำเพาะคล้ายกับขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตวิธีดั้งเดิมที่ไม่ได้ก่อกัมมันต์ B1 คือ อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่ 500 องศาเซลเซียส มีค่าการเก็บประจุจำเพาะที่ดีที่สุดและดีกว่าขั้วไฟฟ้าวิธีดั้งเดิม B2 เพราะว่าการ

ก่อกัมมันต์นั่นเองสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้า Bulk TiO₂ คือ TiO₂ 100% ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน แสดงในรูปที่ 4.37 พบลักษณะที่ค่าอิมพีแดนซ์ Z' สูงคล้ายกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนและคาร์บอนกัมมันต์ แสดงว่ามีความต้านทานมากจึงทำให้ขั้วนำไฟฟ้าไม่ดี มีประสิทธิภาพในการเกิด Electrical double layer ต่ำจึงเก็บประจุไม่มากนัก

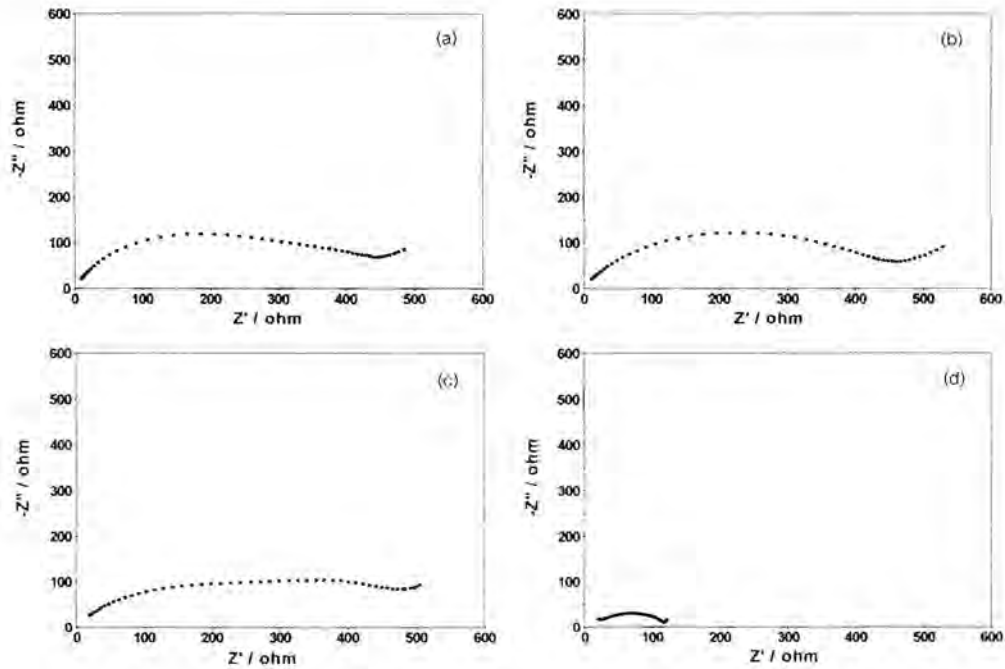
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการเก็บประจุจำเพาะ (specific capacitance) จากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยได้จากการกำหนดจุดบนครึ่งวงกลมของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์และคำนวณโดยใช้ซอฟต์แวร์ (Autolab PGSTAT 30, FRA software) ค่าการเก็บประจุจำเพาะทุกขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตมีแนวโน้มมากที่สุดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากวิธีใหม่ได้ค่าการเก็บประจุมากที่สุดคือ 381 mF/g และจากวิธีดั้งเดิมคือ 423 mF/g ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการก่อกัมมันต์ทั้งสิ้น

ตารางที่ 4.7 ค่าการเก็บประจุจำเพาะจากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ

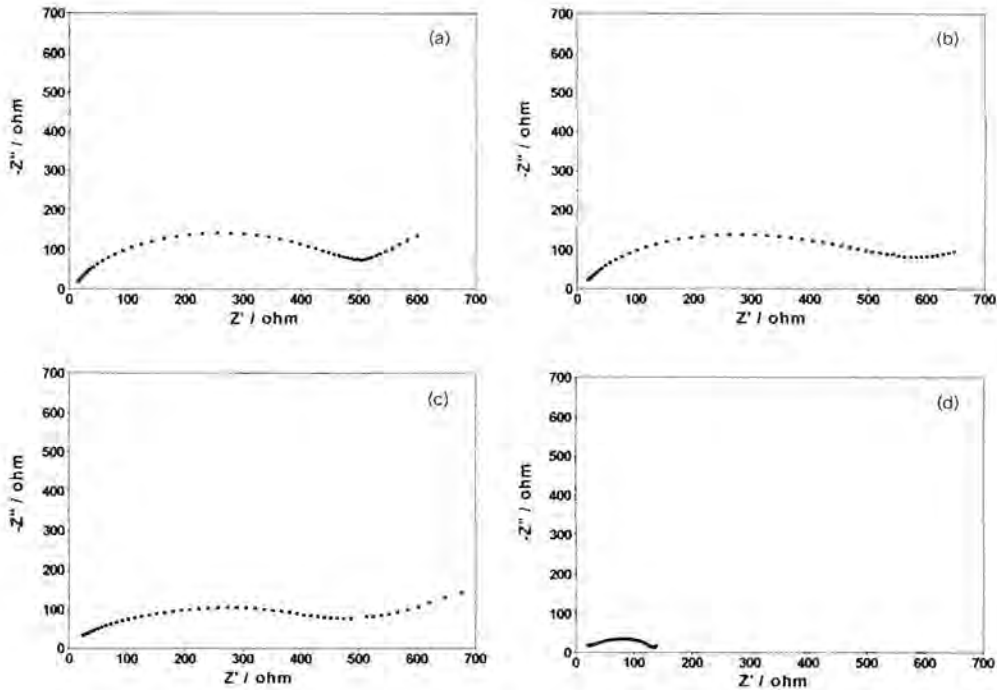
ภาวะการทดลอง	ค่าการเก็บประจุจำเพาะ (mF/g) จากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี		
	500°C	600°C	700°C
อุณหภูมิที่ใช้เตรียม			
วิธี A			
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A1)	259	123	92
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (A2)	381	146	103
วิธี B			
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอน (B1)	187	95	67
คอมพอสิต TiO ₂ /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	423	216	158
Bulk TiO ₂	79	69	57
คาร์บอน	52		
คาร์บอนกัมมันต์	59		

สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต A1 และ A2 ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต ต่างๆ ได้แก่ 10%, 20%, 30%, และ 40% แสดงในรูปที่ 4.38-4.39 พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมไม่แตกต่างกันมากนักในกรณีที่มี TiO₂ ในคอมพอสิต 10-30% แต่ที่นำสังเกตคือที่ 40% ค่าอิมพีแดนซ์ Z' มีค่าต่ำลงมาก แสดงว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตมีความต้านทานลดลงและนำไฟฟ้าได้มากขึ้น มีประสิทธิภาพในการเกิด Electrical double layer สูง จึงได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะสูงขึ้นมาจากคอมพอสิตที่มีปริมาณ TiO₂ 10-30% แสดงว่าปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ 40% จะทำให้ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต

สปีดสามารถนำไฟฟ้าได้ดีในระดับหนึ่งเพื่อให้เกิดความว่องไวในการเก็บประจุและมีความต้านทาน (Z') ไม่สูงเกินไปเพื่อที่จะได้ถ่ายเทประจุได้ดีด้วย จากสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ 40% พบว่ามีวาร์เบิร์กอิมพีแดนซ์ (Warburg Impedance) สั้นมาก คือแทบจะไม่มีหางเลย ซึ่งหมายความว่า การแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ในรูพรุนของผิวขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตต่ำ และเกิด Electrical double layer ดี จึงสามารถเก็บประจุได้มาก

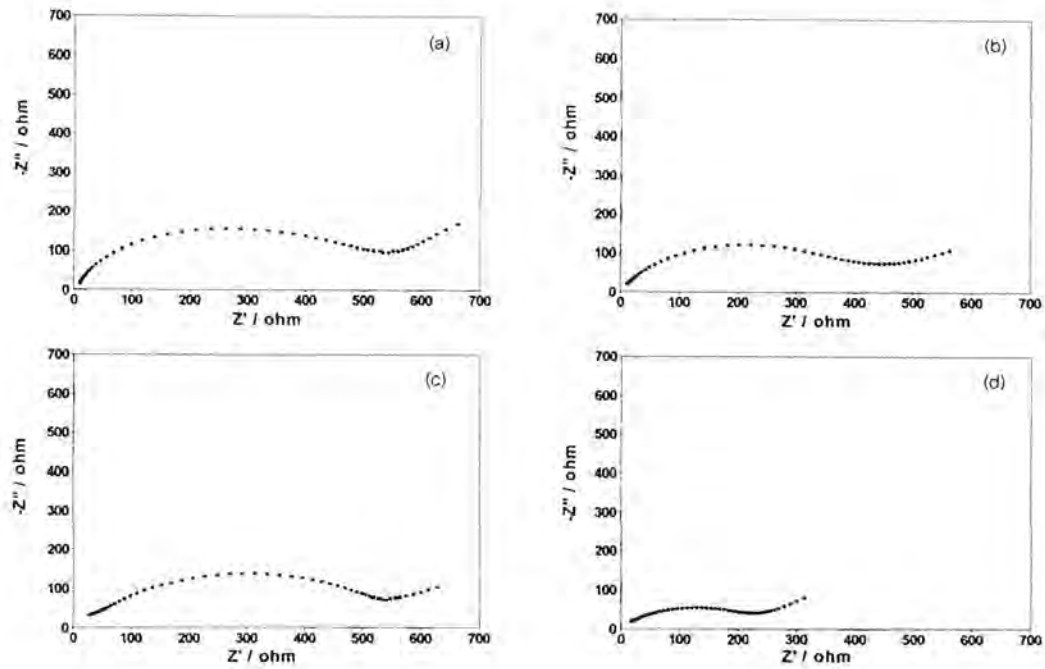


รูปที่ 4.38 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (AI) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

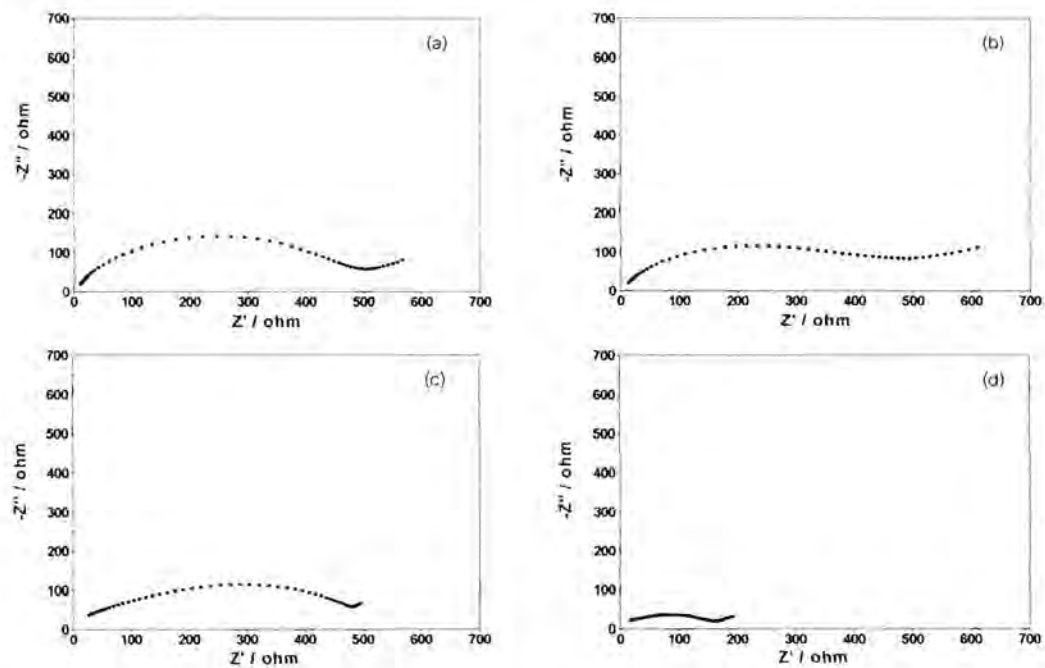


รูปที่ 4.39 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต B1 และ B2 แสดงในรูปที่ 4.40 และ 4.41 พบว่ามีแนวโน้มเหมือนกันคือ ในกรณีที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตตั้งแต่ 10-30% ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมหรือ ค่า Z' ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 40% ค่า Z' มีค่าต่ำลงและในกรณีขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต B2 นำไฟฟ้าได้มากขึ้นเพราะเกิด Electrical double layer ดีจึงมีค่าการเก็บประจุมากกว่า



รูปที่ 4.40 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



รูปที่ 4.41 สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2) ที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% และ (d) 40% วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

จากตารางที่ 4.8 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่เป็นผลเนื่องจากปริมาณของ TiO_2 ในคอมพอสิตที่แตกต่างกันซึ่งได้จากการคำนวณโดยการ fit curve ในซอฟต์แวร์ พบว่าค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต 10-40 % จากวิธีใหม่ A อยู่ในช่วง 54-412 mF/g และจากวิธีดั้งเดิม B อยู่ในช่วง 47-558 mF/g เมื่อปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตเท่ากับ 40% จะให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าสูงสุดสำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากทุกวิธี โดยวิธี B2 ให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าสูงสุด การใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากคาร์บอนเพียงชนิดเดียวไม่ว่าจะเป็นคาร์บอนธรรมชาติหรือคาร์บอนกัมมันต์โดยไม่ใส่ไทเทเนียมไดออกไซด์แม้จะนำไฟฟ้าได้แต่มีค่าการเก็บประจุที่ไม่ดี เพราะไม่มีสมบัติการเก็บประจุที่ดีอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือถ้าใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวแต่ไม่มีคาร์บอนเป็นสารรองรับก็มีประสิทธิภาพไม่ดีเท่ากับการใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนเพราะไม่นำไฟฟ้า ต้องอาศัยการเสริมกันของสมบัติที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีของคาร์บอนและสมบัติการเก็บประจุที่ดีของไทเทเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนที่เหมาะสมจึงจะได้ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตที่มีค่าการเก็บประจุสูงสุด

ตารางที่ 4.8 ค่าการเก็บประจุจำเพาะจากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิต 10, 20, 30 และ 40 %

ภาวะการทดลอง	ค่าการเก็บประจุจำเพาะ (mF/g) จากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี			
	10%	20%	30%	40%
ปริมาณของ TiO_2	10%	20%	30%	40%
วิธี A				
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A1)	54	100	204	370
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (A2)	59	105	217	412
วิธี B				
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอน (B1)	47	91	179	313
คอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ (B2)	67	122	259	558

4. สรุป

ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตทุกชนิดในโครงการนี้มีความสามารถเก็บประจุได้ดีกว่าการขั้วไฟฟ้าที่ทำจากคาร์บอนหรือไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างเดียว ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/คาร์บอนสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีใหม่โดยการอิมเพกนชันผงไม้ไผ่ด้วยสารละลายไทเทเนียมเทตระไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ ตามด้วยการทำคาร์บอนในเซชันภายใต้บรรยากาศใน ไตรเจนเพื่อให้เกิด

โครงสร้างผลึกแอนาเทสไทเทเนียมไดออกไซด์ วิธีใหม่นี้สามารถลดขั้นตอนในการเตรียมเพราะการให้ความร้อนจนเกิดเป็นโครงสร้างแบบแอนาเทสและการทำคาร์บอนในเซชันให้เป็นคาร์บอนเกิดไปพร้อมๆในเวลาเดียวกัน และคอมพอสิตที่ได้จากวิธีใหม่นี้จะมีขนาดของผลึกแอนาเทสที่เล็กมาก คาร์บอนที่ได้จากไม้ไผ่ในคอมพอสิตสามารถที่จะปรับปรุงคุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบของนาโนแอนาเทสให้มีความสามารถทนต่อการเปลี่ยนโครงสร้างจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปถึง 700 องศาเซลเซียส คอมพอสิตที่ได้สามารถนำไปทดสอบทำเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้สำหรับเป็นตัวเก็บประจุได้ และคอมพอสิตที่ก่อกัมมันต์ทั้งจากวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิมจะส่งผลดีต่อการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าทำให้ได้ค่าที่ดีขึ้น

จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่ใช้ศึกษาผลของอุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่มีต่อค่าการเก็บประจุ จำเพาะพบว่าวิธีใหม่ A และวิธีดั้งเดิม B มีแนวโน้มได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส ซึ่งจากวิธีใหม่ได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดคือ 932 mF/g และจากวิธีดั้งเดิมได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดคือ 1,592 mF/g จากการศึกษาผลของปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่มีต่อการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า พบว่าขั้วไฟฟ้าทุกชนิดมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุได้ดีที่สุดเมื่อมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตเท่ากับ 40% และค่าการเก็บประจุจำเพาะจะมีค่าลดลงเมื่อลดปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ลง โดยค่าการเก็บประจุจำเพาะสูงสุดจากวิธีใหม่คือ 848 mF/g ขณะที่ค่าสูงสุดจากวิธีดั้งเดิมคือ 1,758 mF/g

จากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี ภูมิการศึกษาผลของอุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่มีต่อค่าการเก็บประจุจำเพาะพบว่าวิธีใหม่และวิธีดั้งเดิมมีแนวโน้มได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชัน 500 องศาเซลเซียส จากวิธีใหม่ได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดคือ 381 mF/g และจากวิธีดั้งเดิมได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากที่สุดคือ 423 mF/g จากการศึกษาผลของ ปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่มีต่อการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า พบว่าขั้วไฟฟ้าทุกชนิดมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุได้ดีที่สุดเมื่อมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตเท่ากับ 40% โดยค่าการเก็บประจุจำเพาะสูงสุดจากวิธีใหม่คือ 412 mF/g ขณะที่ค่าสูงสุดจากวิธีดั้งเดิมคือ 558 mF/g

ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบค่าการเก็บประจุจำเพาะที่ได้จากเทคนิคทั้งสองพบว่ามีแนวโน้มเป็นไปได้ในทิศทางเดียวกันคืออุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่เหมาะสมคือ 500 องศาเซลเซียส และของไทเทเนียมไดออกไซด์ในคอมพอสิตที่เหมาะสมคือ 40% แต่อย่างไรก็ตาม ค่าการเก็บประจุจำเพาะที่ได้จากวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรีจะให้ค่าเก็บประจุที่สูงกว่าเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี ดังนั้นการเตรียมเป็นคอมพอสิต TiO_2 /คาร์บอนหรือ TiO_2 /คาร์บอนกัมมันต์ จากไม้ไผ่จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจในการเพิ่มค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าและปรับปรุงคุณสมบัติเพื่อประยุกต์ใช้ในงานด้านเคมีไฟฟ้าต่อไป

5. เอกสารอ้างอิง

1. Mizuta, K.; Matsumoto, T.; Hatate, Y.; Nishihara, K.; Nakanishi, T. "Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal" *Bioresource Technology*, 2004, 95, 255-257.

2. Sakata, Y.; Uddin, M. A.; Muto, A.; Imaoka, M. "Carbon-supported well-dispersed Cu-ZnO catalysts prepared from sawdust impregnated with $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ solution catalytic activity in CO_2 hydrogenation to methanol" *Microporous Materials*, **1997**, *9*, 183-187.
3. Muto, A.; Bhaskar, T.; Kaneshiro, Y.; Sakata, Y.; Kusano, Y.; Murakami, K. "Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts by dry method: effect of oxidizing conditions" *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *275*, 173-181.
4. Liang, H.; Chen, F.; Li, R.; Wang, L.; Deng, Z. "Electrochemical study of activated carbon-semiconducting oxide composites as electrode materials of double-layer capacitors" *Electrochimica Acta*, **2004**, *49*, 3463-3467.
5. Tatsuda, N.; Itahara, H.; Setoyama, N.; Fukushima, Y. "Preparation of titanium dioxide/activated carbon composites using supercritical carbon dioxide" *Carbon*, **2005**, *43*, 2358-2365.
6. Yuan, G.-h.; Jiang, Z.-h.; Aramata, A.; Gao, Y.-z. "Electrochemical behavior of activated-carbon capacitor material loaded with nickel oxide" *Carbon*, **2005**, *43*, 2913-2917.
7. Li, Z.; Hou, B.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y.; Hu, W.; Deng, F. "Comparative study of sol-gel hydrothermal and sol-gel synthesis of titanium-silica composite nanoparticles" *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, *178*, 146-154.
8. Dandekar, M. S.; Arabale, G.; Vijayamohanan, K. "Preparation and characterization of composite electrodes of coconut-shell-based activated carbon and hydrous ruthenium oxide for supercapacitors" *Journal of Power Sources*, **2005**, *141*, 198-203.
9. Prakash Kumar, B. G.; Miranda, L. R.; Velan, M. "Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods" *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, *126*, 63-70.
10. Shi, Z.; Wang, Q.; Ye, W.; Li, Y.; Yang, Y. "Synthesis and characterization of mesoporous titanium pyrophosphate as lithium intercalation electrode materials" *Microporous and Mesoporous materials*, **2006**, *88*, 232-237.

ภาคผนวก

แผนการบริหารและแผนการดำเนินงาน พร้อมทั้งขั้นตอนการดำเนินงานตลอดแผนงานวิจัย

แผนงานวิจัย: การประยุกต์ใช้วัสดุพูนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการทางเคมี

ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย: ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ

ผู้ประสานงาน: ดร. ดวงกมล นันทศรี

โครงการวิจัยเรื่องที่ 1 เอพอกซีเคชั่นแอลกินเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์

หัวหน้าโครงการวิจัยเรื่องที่ 1 ผศ.ดร. วรินทร์ ชวศิริ

โครงการวิจัยเรื่องที่ 2 การสังเคราะห์ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 และไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยู สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเคมีอินทรีย์

หัวหน้าโครงการวิจัยเรื่องที่ 2 ดร. ดวงกมล นันทศรี

โครงการวิจัยเรื่องที่ 3 การศึกษาทางทฤษฎีของกระบวนการแตกสารไฮโดรคาร์บอน โดยใช้ ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

หัวหน้าโครงการวิจัยเรื่องที่ 3 รศ.ดร. วุฒิชัย พาราสุข

โครงการวิจัยเรื่องที่ 4 การเตรียมและตรวจสอบลักษณะเฉพาะของคอมพोजิตไทเทเนียม/คาร์บอน เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทางเคมีไฟฟ้า

หัวหน้าโครงการวิจัยเรื่องที่ 4 ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ

ระยะเวลาเงินทุนตลอดโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2550 - 30 กันยายน 2551

แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 1

กิจกรรม	เดือนที่ 1-3	เดือนที่ 3-6	เดือนที่ 6-9	เดือนที่ 9-12
1. การเตรียมลิแกนด์ในกลุ่มคาติกซ์[4]-ไพรอลและซิฟเบสในกลุ่มไทโอพีน	↔			
2. พิสูจน์เอกลักษณ์ของลิแกนด์ที่เตรียมได้โดยอาศัยข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี	↔			
3. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์		↔		
4. พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี		↔		
5. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันของแอลคีนโดยใช้ไซโคลเฮกซีนเป็นสารต้นแบบ			↔	
6. ศึกษาความเลือกจำเพาะของระบบทั้ง regio-, chemo- และ stereoselectivity			↔	
7. ศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันภายใต้ภาวะต่างๆ				↔
8. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยวิธีทางสเปกโทรสโกปี และวิธีการทางเคมี				↔
9. สรุปผลและเขียนรายงาน				↔

แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 2

กิจกรรม	เดือนที่ 1-3	เดือนที่ 3-6	เดือนที่ 6-9	เดือนที่ 9-12
1. หาดภาวะที่เหมาะสมและนำผลที่ได้มาสังเคราะห์โททาโนซิลิกาไลต์-1	←	→		
2. ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของโททาโนซิลิกาไลต์-1	←	→		
3. หาดภาวะที่เหมาะสมและนำผลที่ได้มาสังเคราะห์โททาโน-เอ็มดับเบิลยูเอ็มดับเบิลยู	←	→		
4. ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของโททาโน-เอ็มดับเบิลยูเอ็มดับเบิลยู	←	→		
5. ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโททาโนซิลิกาไลต์-1 สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน			←	→
7. ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโททาโน-เอ็มดับเบิลยูเอ็มดับเบิลยูสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน			←	→
6. สรุปผลและเขียนรายงาน				↔

แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 3

กิจกรรม	เดือนที่ 1-3	เดือนที่ 3-6	เดือนที่ 6-9	เดือนที่ 9-12
1. หาดำแหน่งจุดขับ โมเลกุลแอลเคนต่างๆ บนพื้นผิวซิลิกาไลต์-1	↔			
2. หากลไกปฏิกิริยาของกระบวนการแตกตัวของแอลเคนต่างๆ ด้วยกรด และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น		↔		
3. หากลไกปฏิกิริยาของกระบวนการแตกตัวของแอลเคนต่างๆ ด้วยกรด บนพื้นผิวซีโอไลต์ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น			↔	
4. หากลไกปฏิกิริยาของกระบวนการแตกตัวของแอลเคนต่างๆ ด้วยกรด ภายในโพรงซีโอไลต์ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น			↔	
5. สรุปผลและเขียนรายงาน				↔

แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัยเรื่องที่ 4

กิจกรรม	เดือนที่ 1-3	เดือนที่ 3-6	เดือนที่ 6-9	เดือนที่ 9-12
1. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคาร์บอนที่มีรูพรุนจากเศษไม้ไผ่	←→			
2. เตรียมคอมพोजิต TiO ₂ /คาร์บอนที่มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ค่าต่างๆ	←→			
3. ตรวจสอบสมบัติของคาร์บอน, คาร์บอนกัมมันตรังสี, และคอมพोजิต TiO ₂ /คาร์บอน		←→		
4 เตรียมขั้วไฟฟ้าจาก TiO ₂ /คาร์บอน ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของเทคนิคโวลแทมเมทรี และ แอมเพอโรเมทรี			←→	
5 ประยุกต์ TiO ₂ /คาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับงานวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า				←→
6 สรุปผลและเขียนรายงาน				↔

เป้าหมายและตัวชี้วัดในแบบวช

การถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัย	หน่วยนับ	ที่เสนอไว้เมื่อจบปีที่ 2	ที่ทำได้จริง
1. บทความพร้อมตีพิมพ์ระดับนานาชาติ	บทความ	4	3
2. บทความตีพิมพ์ระดับนานาชาติ	บทความ	-	1
3. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับชาติ	ครั้ง	5	3
4. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ	ครั้ง	2	7

บทความตีพิมพ์ระดับนานาชาติ 1 บทความ

1. Buranaprasertsuk, P.; Tangsakol, Y.; Chavasiri, W. "Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Cobalt(II) Calyx[4]pyrrole" *Catalytic Commun.* **2007**, *8*, 310-314.

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับชาติ 2 เรื่อง

1. Duangamol Nuntasri, Saksit Wongkularb and Aticha Chaisuwan "Synthesis of Titanosilicalite-1 and Titanium-MWW as Catalysts for Phenol Oxidation" The 34 th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, October 31-November 2, 2008, C2_C0243.
2. Chamaiporn Mungthangtham1, Orawon Chailapakul and Aticha Chaisuwan "Preparation of a Composite of Titanium Dioxide and Carbon for Application in a Capacitor" The 34 th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, October 31-November 2, 2008, E_E0114

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 8 เรื่อง

1. Buranaprasertsuk, P.; Tangsakol, Y.; Chavasiri, W. "Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Cobalt(II) Calix[4]pyrrole" North American Catalysis Society-20th North American meeting, Hiuston, Texas, USA, 17-22 June **2007**, *Poster Presentation*.
2. Tiphinnakorn, S.; Buranaprasertsuk, P.; chavasiri, W. "Aerobic Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Cobalt(II) Calix[4]pyrrole" 234th ACS National Meeting&Expositioon, Boston, MA, USA, 17-26 August **2007**, *Oral Presentation*.
3. Nuntasri, D.; Wongkularb, S.; Chaisuwan, A. "Synthesis of Titanosilicalite-1 and Titanium-MWW as Catalysts for Phenol Oxidation" *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009)*, Phisanulok, Thailand, January 14 - 16, **2009**, *Poster Presentation*.
4. Sukrat, K.; Lischka, H.; Parasuk, V "H+-Exchange, Dehydrogenation, and Protolytic Cracking of Ethane by ZSM-5" *Electron Correlation and Molecular Dynamics for Excited States and Photochemistry: Symposium in honor of Hans Lischka's 65th birthday*, Vienna, Austria, July 3 – 4, **2008**, 22. *Oral Presentation*.
5. Sukrat, K.; Parasuk, V.; Tunega, K.; Aquino, A.; Lischka, H. "Theoretical study of degradation reactions of ethane in ZSM-5 zeolite" *Electron Correlation and Molecular Dynamics for Excited States and Photochemistry: Symposium in honor of Hans Lischka's 65th birthday*, Vienna, Austria, July 3 – 4, **2008**, 42. *Poster Presentation*.

6. Sukrat, K.; Parasuk, V.; Tunega, K.; Aquino, A.; Lischka, H. "Theoretical Study of Degradation Reactions of Alkanes (C2-C4) in the ZSM-5 Zeolite" *The Eighth Triennial Congress of The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008)*, Sydney, Australia, September 14 – 19, **2008**, PP254. *Poster Presentation*.
7. Mungthangtham1, C.; Chaisuwan, A. "Preparation of Titanium Dioxide/Bamboo Based Carbon Composite" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, University of Malaya, Malaysia, 12-14 December **2007**, *Poster Presentation*.
8. Mungthangtham1, C.; Chailapakul, O.; Chaisuwan, A. "Preparation of a Composite of Titanium Dioxide and Carbon for Application in a Capacitor" *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009)*, Phisanulok, Thailand, January 14 - 16, **2009**, *Poster Presentation*.

ประวัติผู้วิจัย 1

1. ชื่อ-นามสกุล นางอริชา ฉายสุวรรณ
Mrs. Aticha Chaisuwan

2. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ ระดับ 7

3. หน่วยงานสังกัดและที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้

กระทรวง ศึกษาธิการ
กรม/มหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กอง/คณะ วิทยาศาสตร์
แผนก/ภาควิชา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ ถนนพญาไท เขต ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
โทรศัพท์ 02-218-7619
โทรสาร 02-218-7598
e-mail aticha.c@chula.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

<u>ปริญญา</u>	<u>ปีที่จบ</u>	<u>มหาวิทยาลัย</u>	<u>สาขาวิชา</u>
วท.บ.	2524	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	เคมี
วท.ม.	2527	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	เคมีวิเคราะห์
Ph.D.	2534	University of New Mexico, U.S.A.	เคมีอินทรีย์
อบรมวิจัย 3 เดือน	2541	University of Tokyo, Japan	Zeolite catalysts

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

1. Synthesis and application of zeolites
2. EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) analysis
3. Preparation and characterization of porous materials
4. Catalysis

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

6.1 โครงการวิจัยที่ทำในฐานะหัวหน้าโครงการวิจัย

1. "Novel Intrazeolite Catalysts for Oxo Reaction of Olefins" มุลินธิวิทยาศาสตร์โทเร ปีงบประมาณ 2536
2. "New Strategy for Immobilization of Catalysts in Zeolite Cavities" มุลินธิกระจกอาสาฮี ปีงบประมาณ 2537
3. “โครงการถ่ายทอดเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น ด้านเคมีพื้นผิวและการเร่งปฏิกิริยา” สำนักบริหารโครงการเงินกู้ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2540-2548
4. "Catalysts in Cavities of Zeolite Y for Oxidation of Hydrocarbon Compounds" งบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-วช. ปีงบประมาณ 2541
5. “Synthesis and Characterization of Ti-MCM-41” งบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-วช. ปีงบประมาณ 2543
6. “Synthesis of and Characterization of Tungsten-Containing MCM-41 Catalyst for Metathesis of Olefins” งบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-วช. ปีงบประมาณ 2545
7. “โครงการจัดตั้งหน่วยปฏิบัติการวิจัย เคมีวัสดุและการเร่งปฏิกิริยา” กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2546-ปัจจุบัน
8. “Synthesis of and Characterization of Composite ZSM-5/Al-MCM-41 Catalyst for Polymer Cracking” งบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-วช. ปีงบประมาณ 2547
9. “แผนงานวิจัยการประยุกต์ใช้วัสดุพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี” “โครงการการเตรียมและตรวจสอบลักษณะเฉพาะของคอมพोजิตไทเทเนียม/ คาร์บอนเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทางเคมีไฟฟ้า” งบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-วช. ปีงบประมาณ 2551
10. โครงการ “Database Search of Bisphenol F” ทุนวิจัยของบริษัท พีทีที. ฟีนอล จำกัด

6.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว (3 ปีย้อนหลัง)

6.2.1 งานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ

I. Chaianansutcharit, S.; Katesuteth, R.; Chaisuwan, A.; Bhaskar, T.; Nigo, A.; Muto, A.; Sakata, Y. “Catalytic Degradation of Polyolefins with Hexagonal Mesoporous Silica: Effect of Aluminum Addition” *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, *80*, 360-368. (หัวหน้าโครงการ)

6.2.2 งานวิจัยที่เสนอในที่ประชุมวิชาการ

1. Phongphaew, W.; Chaisuwan, A. "Comparison of Synthesis Methods for Fe-MFI Catalysts" *The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand*, 118-20 October 2007, Bangkok, Thailand, C2_C0219. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
2. Kache, N.; Chaianansutcharit, S.; Chaisuwan, A. "Cracking of Polypropylene over Zeolite beta/Al-HMS Mixed Catalysts" *The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand*, 118-20 October 2007, Bangkok, Thailand, E_E0099. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
3. Wanchai, K.; Chaisuwan, A. "Synthesis of Nano-particle Zeolite Beta from Mesoporous SBA-15" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
4. Mungthangtham, C.; Chaisuwan, A. "Preparation of Titanium Dioxide/Bamboo Based Carbon Composite" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
5. Kunawong, T.; Chaisuwan, A. "Effect of Ultrasound Irradiation on Zeolite Beta Activity in Polypropylene Waste Degradation" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
6. Phongphaew, W.; Chaisuwan, A. "Particle Size Dependence of Catalytic Degradation of HDPE over Iron-containing MFI Catalysts" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
7. Wanchai, K.; Chaisuwan, A. "Synthesis of Nano-particle Zeolite Beta from Mesoporous SBA-15" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
8. Mungthangtham, C.; Chaisuwan, A. "Preparation of Titanium Dioxide/Bamboo Based Carbon Composite" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
9. Kunawong, T.; Chaisuwan, A. "Effect of Ultrasound Irradiation on Zeolite Beta Activity in Polypropylene Waste Degradation" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
10. Phongphaew, W.; Chaisuwan, A. "Particle Size Dependence of Catalytic Degradation of HDPE over Iron-containing MFI Catalysts" *The 3rd Mathematic and Physical Science Graduate Conference (MPSGC)*, 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

11. Wanchai, K.; Chaisuwan, A. "From Mesoporous SBA-15 to Microporous Zeolite Beta" *Yonsei U.-Chulalongkorn U. The 2nd Joint Symposium*, 18-19 June 2008, Yonsei University, Korea. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

12. Mungthangtham, C.; Chaisuwan, A. "Preparation of a composite of titanium dioxide and carbon for application in a capacitor" *The 34th Congress on Science and Technology of Thailand*, 31 October-2 November 2008, Bangkok, Thailand, E-E0114. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

13. Nuntasri, D., Wongkularb, S.; Chaisuwan, A. "Synthesis of Titanosilicalite-1 and Titanium-MWW as Catalysts for Phenol Oxidation" *The 34th Congress on Science and Technology of Thailand*, 31 October-2 November 2008, Bangkok, Thailand, C2_C0243. (ผู้วิจัยร่วม)

14. Mungthangtham, C.; Chailapakul, O.; Chaisuwan, A. "Preparation of a Composite of Titanium Dioxide and Carbon for Application in a Capacitor" *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009)*, January 14 - 16, 2009, Phisanulok, Thailand, S7-PO-15. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

15. Nuntasri, D.; Wongkularb, S.; Chaisuwan, A. "Synthesis of Titanosilicalite-1 and Titanium-MWW as Catalysts for Phenol Oxidation" *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009)*, January 14 - 16, 2009, Phisanulok, Thailand, S11-PO-7. (ผู้วิจัยร่วม)

6.3 งานวิจัยที่กำลังดำเนินการ

1. Catalysts for production of fuels (หัวหน้าโครงการวิจัย)
2. Preparation and application of porous materials (หัวหน้าโครงการวิจัย)

ประวัติผู้วิจัย 2

1. ชื่อ-นามสกุล นายวรินทร์ ชวศิริ
Mr. Warinthorn Chavasiri

2. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ระดับ 8

3. หน่วยงานสังกัดและที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้

กระทรวง ศึกษาธิการ
กรม/มหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กอง/คณะ วิทยาศาสตร์
แผนก/ภาควิชา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ ถนนพญาไท เขต ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
โทรศัพท์ 02-218-7625
โทรสาร 02-218-7598
e-mail warintho@yahoo.com

4. ประวัติการศึกษา

ปริญญา	ปีที่ยจบ	มหาวิทยาลัย	สาขาวิชา
วท.บ.	2528	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	เคมี
วท.ม.	2531	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	เคมี
Ph.D.	2536	Texas A&M University, U.S.A.	เคมี

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

- Catalysis
- Synthetic Methodology
- Chemical Ecology and Natural Products Chemistry

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

6.1 โครงการวิจัยที่ทำในฐานะหัวหน้าโครงการวิจัย

1. “การพัฒนารีเอเจนต์เพื่อเตรียมแอซิดคลอไรด์สำหรับการสังเคราะห์สารออกฤทธิ์ทางชีวภาพ, สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (โครงการความร่วมมือ ไทย-เกาหลี), 2547.
2. “สารเคมีเพื่อการเกษตรเพื่อการพัฒนาประเทศที่ยั่งยืน”, หัวหน้าโครงการย่อย “สารควบคุมแมลงจากไม้แดง”, งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2548.

3. “การเพิ่มมูลค่าสารปิโตรเคมีด้วยปฏิกิริยาเบนซิลิกออกซิเดชัน” งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2548.
4. “แผนงานวิจัยการประยุกต์ใช้วัสดุพอรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี”
“เอพอกซิเดชันแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์” งบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-วช. ปีงบประมาณ 2551
6. “Database Search of Alkyl Phenols” ทุนวิจัยของบริษัท พีทีที. ฟีนอล จำกัด

6.2 ผลงานวิจัยตีพิมพ์ระดับนานาชาติ (3 ปีย้อนหลัง)

1. Pluempanupat, W.; Chantarasriwong, O.; Taboonpong, P.; Jang, D.O.; Chavasiri, W. “Reactivity of Chlorinating Agents for the Chlorination of Alcohols and Carboxylic Acids: A Comparative Study” *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 223-226.
2. Kang, D.H.; Joo, T.Y.; Chavasiri, W.; Jang, D.O. “Radical Mediated Direct Conversion of Aldehydes into Acid Bromides” *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 285-287.
3. Buranaprasertsuk, P.; Tangsakol, Y.; Chavasiri, W. “Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Cobalt(II) Calix[4]pyrrole” *Catalytic Commun.* **2007**, *8*, 310-314.
4. Jarupinthusophon, S.; Thong-in, U.; Chavasiri, W. “Catalytic Oxidative Cleavage of Terminal Olefins by Chromium(III) Stearate” *J. Mol. Cat. A, Chem.* **2007**, *270*, 289-294.
5. Aungsupravate, O.; Kangwansupamonkon, W.; Chavasiri, W.; Kiatkamjornwong, S. “Synthesis and Properties of Solvent Absorptive Methyl Methacrylate-Divinylbenzene Copolymer Beads” *Polymer Engineering & Science*, **2007**, *47*, 447-459.
6. Deesamer, S.; Kokpol, U.; Chavasiri, W.; Douillard, S.; Barbier, P.; Vidal, N.; Combes, S.; Finet, J.-P. “Synthesis and Biological Evaluation of Isoflavone Analogues from *Dalbergia oliveri* Gamble” *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 12986-12993.
7. Pluempanupat, W.; Adasakwattana, S.; Yibchok-Anun, S.; Chavasiri, W. “Synthesis of *N*-Phenylphthalimides Derivatives as α -Glucosidase Inhibitor” *Arch. Pharm. Res.* **2007**, *30*, 1501-1506. (Impact factor: 0.929) (December)
8. Tongkate, P., Pluempanupat, W., Chavasiri, W. “Hexabromoacetone and ethyl tribromoacetate: a highly efficient reagent for bromination of alcohol” *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 1146-1148.

9. Chang, J.W.W.; Chee, S.; Mak, S.; Buranaprasertsuk, P.; Chan, P.W.H.; Chavasiri, W. "Copper-catalyzed Ullmann coupling under ligand and additive free conditions. Part I: *O*-arylation of phenols with aryl halides" *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 2018-2022.

10. Buranaprasertsuk, P.; Chang, J.W.W.; Chan, P.W.H.; Chavasiri, W. "Copper-catalyzed Ullmann coupling under ligand and additive free conditions. Part II: *S*-arylation of thiols with aryl iodides" *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 2023-2025.

11. Munbunjong, W.; Lee, E.H.; Ngermmaneerat, P.; Kim, S.J.; Singh, G.; Chavasiri, W.; Jang, D.O. "Indium-mediated cleavage of diphenyl diselenide and diphenyl disulfide: efficient one-pot synthesis of unsymmetrical diorganyl selenides, sulfides, and selenoesters" *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2467-2471.

6.3 งานวิจัยที่กำลังดำเนินการ

1. "การพัฒนารีเอเจนต์เพื่อเตรียมแอซิดคลอไรด์สำหรับการสังเคราะห์สารออกฤทธิ์ทางชีวภาพ. สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (โครงการความร่วมมือไทย-เกาหลี), ปีที่ 2, 2548.
2. "Catalysis Applied for Fine Chemicals"
3. "การเสาะหาสารออกฤทธิ์ทางชีวภาพและสารเคมีเพื่อการเกษตร"

ประวัติผู้วิจัย 3

1. ชื่อ-นามสกุล นางสาวดวงกมล นันทศรี
Ms. Duangamol Nuntasri

2. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ ระดับ 7

3. หน่วยงานสังกัดและที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้

กระทรวง ศึกษาธิการ
กรม/มหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กอง/คณะ วิทยาศาสตร์
แผนก/ภาควิชา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ ถนนพญาไท เขต ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
โทรศัพท์ 02-218-7622, 081-912-6954
โทรสาร 02-218-7622, 02-254-1309 หรือ 02-218-7598
e-mail: duangamol.n@chula.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

Degree/area	Year	Univ./Country
Ph.D. / Chemical Engineering	2003	Yokohama National University / Japan
M.Sc. / Organic Chemistry	1998	Chulalongkorn U./Thailand
B.Sc. / Chemistry	1996	Chulalongkorn U./Thailand

5. สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ

Synthesis, characterization and application of zeolites and related microporous mesoporous materials as catalysts in petrochemical industry
Green Chemistry Process

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งในและนอกประเทศ

6.1 โครงการวิจัย

- 2002-ปัจจุบัน โครงการศึกษากระบวนการทาง Green Chemistry: ผู้วิจัยทุนพัฒนาอาจารย์/นักวิจัยใหม่ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 2004-ปัจจุบัน โครงการนาโนพอลิเมอร์: เลขานุการโครงการฯ ทุนสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
 - 15 March 2005 – 18 June 2005 OECF visiting scholar to study “Catalytic Cracking of Plastic Waste by using Mesoporous Materials” Okayama University, Japan
 - November 13, 2005 – December 10, 2005 workshop at Instrument Technology Research Center National Applied Research Laboratories, Shinchu Science Park, Taiwan / Title: Nanomaterial / Nanostructural Inspection & Fabrication
- 2006 กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน โครงการอุดหนุนการวิจัยสำหรับนิตินระดับอุดมศึกษา แสพพลังงานทดแทน ประจำปีงบประมาณ 2549 ส่วนอนุรักษ์พลังงานและพลังงานหมุนเวียน สำนักนโยบายและแผนพลังงาน (หัวหน้าโครงการวิจัย, เมธีวิจัย)
- 2007 The Asahi Glass Foundation (Oversea Research Grant 2007) “Fuel Production from Recycling Plastic Waste by Catalytic Cracking Using Al-SBA-15 and B-SBA-15 Catalysts” (หัวหน้าโครงการวิจัย)
ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี ตั้งแต่ สิงหาคม 2550 ถึง สิงหาคม 2551
- ทุนวิจัยของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) งบประมาณ ประจำปี พ.ศ. 2550 งานวิจัยเรื่องการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสมเบส ETS-10 “Biodiesel Production via Heterogenous Base ETS-10 Catalyst” (หัวหน้าโครงการวิจัย)
ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี ตั้งแต่ 13 กรกฎาคม 2550 ถึง 12 กรกฎาคม 2551
- ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน 2551
แผนงานวิจัย การประยุกต์ใช้วัสดุพอรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี
โครงการวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์ไทเทเนียมซัลโฟนาเต-1และไทเทเนียมเอ็มดับเบิลยูดับเบิลยู สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบเคมีอินทรีย์
คณะผู้ดำเนินการ ดร. ดวงกมล นันทศรี หัวหน้าโครงการ
ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2550 ถึง 30 กันยายน 2551
- ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ สกว. 2 ปี
โครงการวิจัยเรื่อง การเปลี่ยนขยะพอลิโอฟีนไปเป็นเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 และ MCM-22 ชนิดแยกชั้น (Conversion polyolefin waste to fuel using MCM-22 zeolite and delaminated MCM-22 catalysts) (หัวหน้าโครงการวิจัย)

- ระยะเวลาดำเนินการ 2 ปี ตั้งแต่ 15 พฤษภาคม 2551 ถึง 14 พฤษภาคม 2553
- ทุนวิจัยของบริษัท ซี เค็มคอนเนกซ์ จำกัด ศึกษาวิจัยเรื่อง “การเตรียมซีโอไลต์จากวัตถุดิบในประเทศเพื่ออุตสาหกรรมผงซักฟอก” (หัวหน้าโครงการวิจัย)
ระยะเวลาดำเนินการ 9 เดือน ตั้งแต่ 1 มิถุนายน 2551 ถึง 28 กุมภาพันธ์ 2552
 - ทุนวิจัยของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) งบประมาณ ประจำปี พ.ศ. 2551 งานวิจัยเรื่องการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิด modified ETS-10 “Biodiesel Production via Heterogenous Modified ETS-10 Catalyst” (หัวหน้าโครงการวิจัย)
ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี ตั้งแต่ 16 ตุลาคม 2551 ถึง 15 มกราคม 2552
 - ทุนวิจัยของบริษัท พีทีที. ฟีนอล จำกัด โครงการ “Database Search of Bisphenol F” (ผู้ร่วมโครงการวิจัย)
ระยะเวลาดำเนินการ 6 เดือน ตั้งแต่ 3 กุมภาพันธ์ 2552 ถึง 3 สิงหาคม 2552

6.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว (3 ปีซ้อนหลัง)

(i) Publication

1. Atchara Pianwanit, Chinapong Kritayakornupong, Arhit Vongachariya, Nattaya Selphusit, Tanawut Ploymeerusmee, Tawun Remsungnen, Duangamol Nuntasri, Siegfried Fritzsche, Supot Hannongbua “The optimal binding sites of CH₄ and CO₂ molecules on the metal-organic framework MOF-5: ONIOM calculations” *Chemical Physics*, Volume 349, Issues 1-3, 16 June 2008, p. 77-82 (ผู้ร่วมโครงการวิจัย)

(ii) Oral Presentations in International Conferences

1. Duangamol Nuntasri, “Micro- and Mesoporous Green Catalysts for Petrochemical Industrial”, International Symposium Series: Yonsei U – Chulalongkorn U The 2nd Joint Symposium, June 18 – 19, 2008, Seoul, Korea. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

(ii) Poster Presentations in International Conference

1. Duangamol Nuntasri, Satima Saranark, and Aticha Chaisuwan “Transesterification of Palm Oil Using ETS-10 and Na-loaded ETS-10 Catalyst”, 41st IUPAC World Chemistry Congress, Aug. 5 – 11, 2007, Liggotto Conference Centre, Turino, Italy. Poster no. S01P20. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
2. Jeenpatiphat, S. and Nuntasri, D. “Biodiesel production from free fatty acid using ion-exchanged ETS-10 heterogeneous base catalyst” The 3rd Mathematics and Physical Sciences Graduate Congress (3rd MPSGC), 12-14 December 2007, University of Malaya, Malaysia. poster no. A024. (หัวหน้าโครงการวิจัย)
3. Jeenpatiphat, S., Nuntasri, D. and Kangvansaichol, K. “Heterogeneous esterification of free fatty acid using ion-exchanged ETS-10 base catalyst” *Pure and Applied Chemistry International*

Conference 2008 (PACCON2008), January 30 – February 1, 2008, Bangkok, Thailand, poster no. S9-PO-9. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

4. Srikongyoo, N. and Nuntasri, D. “Preparation and characterization of delaminated ERB-1” Pure and Applied Chemistry International Conference 2008 (PACCON2008), January 30 – February 1, 2008, Bangkok, Thailand, poster no. S9-PO-5. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

5. Tongtootush, T. and Nuntasri, D. “Thermal and Catalytic Cracking of Glycerol waste from Biodiesel Production Using Al-SBA-15” Pure and Applied Chemistry International Conference 2009 (PACCON2009), January 14 – 16, 2009, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, poster no. S11-PO-1. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

6. Wongkulab, S. and Nuntasri, D. “Oxidation of Phenol over Titanosilicate Catalysts with Hydrogen Peroxide” Pure and Applied Chemistry International Conference 2009 (PACCON2009), January 14 – 16, 2009, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, poster no. S11-PO-7. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

(iii) Poster Presentations in National Conference

1. Rangsak Chakkasemkij, and Duangamol Nuntasri “Catalytic Cracking of Biodiesel Waste Using Al-SBA-15”, P-PS 040, The 10th National Graduate Research Conference, Sukhothai Thammathirat Open University, Thailand, 11 – 12 September 2008. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

2. Duangamol Nuntasri, Saksit Wongkularb and Aticha Chaisuwan “Synthesis of Titanosilicate-1 and Titanium-MWW as Catalysts for Phenol Hydroxylation”, C2_C0243, The 34th Congress on Science and Technology of Thailand (SST. 34), Queen Sirikit National Convention Center (QSNCC), Thailand, 31 October – 2 November 2008. (หัวหน้าโครงการวิจัย)

3. Salintip Laokroekkiat, Sirikarn Apariman, Buncha Pulpoka, and Duangamol Nuntasri “Synthesis of Metal Organic Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption”, E_E0113, The 34th Congress on Science and Technology of Thailand (SST. 34), Queen Sirikit National Convention Center (QSNCC), Thailand, 31 October – 2 November 2008. (ผู้ร่วมโครงการวิจัย)

6.3 งานวิจัยที่กำลังทำ

1. การผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์
2. การสังเคราะห์และประยุกต์ใช้ซีโอไลต์
3. การเตรียมและศึกษาสมบัติของเฟรมเวิร์คโลหะอินทรีย์

ประวัติผู้วิจัย 4

1. ชื่อ-นามสกุล นาย วุฒิชัย พาราสุข
Mr. Vudhichai Parasuk
2. ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ระดับ 9

3. หน่วยงานสังกัดและที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้

กระทรวง ศึกษาธิการ
กรม/มหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กอง/คณะ วิทยาศาสตร์
แผนก/ภาควิชา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ ถนนพญาไท เขต ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
โทรศัพท์ 02-218-7603
โทรสาร 02-218-7598
e-mail parasuk@atc.atccu.chula.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

ปริญญา	ปีจบ	มหาวิทยาลัย	สาขาวิชา
วท.บ. (เกียรตินิยมอันดับ 2)	2529	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	เคมี
Ph.D.	2534	University of Minnesota, U.S.A.	เคมี

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

- เคมีคอมพิวเตอร์ (Computational Chemistry)
- Quantum Mechanical Calculations (ab initio)
- Electronic Structure Theory

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

6.1 โครงการวิจัยที่ทำในฐานะหัวหน้าโครงการวิจัย

1. “แผนงานวิจัยการประยุกต์ใช้วัสดุพูนและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับอุตสาหกรรมเคมี”
“การศึกษาทางทฤษฎีของกระบวนการแตกย่อยสารไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา” งบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-วช. ปีงบประมาณ 2551
2. “การพัฒนากระบวนการชีวสารสนเทศ ทำนายผลการคือยาด้านไวรัสเอชไอวีในผู้ติดเชื้อไวรัสเอชไอวี”

เฉพาะบุคคล (พีโนทัยป์) จากข้อมูลจีโนมทัยป์ ด้วยวิธี การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์และ
ปัญญาประดิษฐ์”, ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีแห่งชาติ, 2547

3. “โปรแกรมวิเคราะห์ตัวประกอบสำหรับการประยุกต์ทางสเปกโทรเคมี”, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.
4. “การศึกษาทางทฤษฎีของการหมุนแบบบดบังของ fluorotoluene ที่สถานะ S_0 และ S_1 ”, งบประมาณแผ่นดิน, 2543
5. “สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของเซอร์โคโนซีนในการพอลิเมอร์ไรซ์โพรพิลีน: การศึกษาทางเคมีควอนตัม”, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
6. “การศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโมเลกุลของคลัสเตอร์และไอออนคลัสเตอร์ขนาดเล็กของเหล็กด้วยวิธี แอบ อินซิโอ”, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย, 2540
7. “การศึกษาทางภาคทฤษฎีของการดูดซับเชิงฟิสิกส์ของ N_2 บนพื้นผิวของกราฟไฟต์โดยอาศัยแบบจำลองคลัสเตอร์”, สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ, 2536.
8. “การศึกษาทางภาคทฤษฎีของการดูดซับเชิงฟิสิกส์ของออกซิเจนบนพื้นผิวกราฟไฟต์: การศึกษาโดยวิธีการคำนวณแบบ แอบ อินซิโอ”, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.

6.2 ผลงานวิจัยตีพิมพ์ระดับนานาชาติ (3 ปีย้อนหลัง)

1. Aruksakunwong, O; Malaisree, M.; Decha, P.; Sompornpisut, P.; Parasuk, V.; Pianwanit, S.; Hannongbua, S. “On the lower susceptibility of oseltamivir to influenza neuraminidase subtype NI than those in N2 and N9” *Biophys. J.* **2007**, 92, 798. (ผู้วิจัยร่วม)
2. Nunthaboot, N.; Painwanit, S.; Parasuk, V.; Kokpol, S.; Jerry O. Ebalunode, J. O.; Briggs, J. M. “Hybrid Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Molecular Dynamics Simulations of HIV-1 Integrase/Inhibitor Complexes”, *Biophysical Journal*, **2007**, 3613-3626, 93. (ผู้วิจัยร่วม)
3. Sukrat, K.; Parasuk, V. “Importance of hydrogen bond to stabilities of copper-water complexes” *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 447, 58. (หัวหน้าโครงการ)
4. Nunthaboot, N.; Painwanit, S.; Parasuk, V.; Kokpol, S.; Wolschann, P. “Theoretical Study on the HIV-1 Integrase Inhibitor 1-(5-hloroindo-3-yl)3-hydroxy-3-(2H-tetrazol-5-yl)-Propenone (SCITEP)”, *J. of Mol. Struct.*, **2007**, 844-845, 208. (ผู้วิจัยร่วม)
5. Rungrotmongkol, T; Malaisree, M; Decha, D; Intharathep, P; Aruksakunwong, O; Pianwanit, S; Parasuk, V; Hannongbua, S. “Susceptibility and drug-resistance of highly pathogenic A H5N1 to the neuraminidase inhibitors: molecular dynamics simulations” *FEBS JOURNAL*, **2007**, 365-365, 274. (ผู้วิจัยร่วม)
6. Decha P, Rungrotmongkol T, Intharathep P, et al “Source of high pathogenicity of an avian

influenza virus H5N1: Why H5 is better cleaved by furin” *Biophysical Journal*, 2008, 128-134, 95. (ผู้วิจัย
ร่วม)

7.3 งานวิจัยที่กำลังดำเนินการ

7.3.3 “การพัฒนาโปรแกรมสำหรับแยกจัดข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีแบบจำลองตัวเอง” (หัวหน้า
โครงการวิจัย)

7.3.5 “การพัฒนาฯด้านเชื้อ H5N1” (ผู้ร่วมวิจัย)

ประวัติผู้วิจัย 5

1. ชื่อ-นามสกุล น.ศ. อรวรรณ ชัยถภากุล
Miss. Orawon Chailapakul
2. ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ระดับ 9
3. หน่วยงานสังกัดและที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้
กระทรวง ศึกษาธิการ
กรม/มหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กอง/คณะ วิทยาศาสตร์
แผนก/ภาควิชา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ ถนนพญาไท เขต ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330
โทรศัพท์ 02-218-7615
โทรสาร 02-218-7598
e-mail orawon.c@chula.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

<u>ปริญญา</u>	<u>ปีที่จบ</u>	<u>มหาวิทยาลัย</u>	<u>สาขาวิชา</u>
วท.บ.	2525	มหาวิทยาลัยมหิดล	เคมี
วท.ม.	2528	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	เคมีวิเคราะห์
Ph.D.	2537	University of New Mexico, U.S.A.	เคมีวิเคราะห์

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Electroanalytical analysis

Diamond based sensor

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

6.1 โครงการวิจัยที่ทำในฐานะหัวหน้าโครงการวิจัย

1. ทุนวิจัยหลังปริญญาเอก สกว.
2. ทุนเมธีวิจัย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
3. ทุนวิจัยปริญญาเอกกาญจนาภิเษก สกว.

6.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว (3 ปีซ้อนหลัง)

1. Preechaworapun, A.; Ivandini, T. A.; Suzuki, A.; Fujishima, A.; Chailapakul, O.; Einaga, Y. Development of Amperometric Immunosensor Using Boron-Doped Diamond with Poly(*o*-aminobenzoic acid) *Anal. Chem.* **2008**, 80, 2077-2083. (ผู้ร่วมวิจัย)
2. Chailapakul, O.; Wonsawat, W.; Siangproh, W.; Grudpan, G.; Zhao, Y.; Zhu, Z.; Analysis of Sudan I, Sudan II, Sudan III, and Sudan IV in Food by HPLC with Electrochemical Detection: Comparison of Glassy Carbon Electrode with Carbon Nanotube-Ionic Liquid Gel Modified Electrode *Food Chemistry*, **2008**; 109, 876-882. (หัวหน้าโครงการ)
3. Chailapakul, O.; Korsrisakul, S.; Siangproh, W.; Grudpan, K.; Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: An alternative approach to food analysis *Talanta*, **2008**, 74 (4) 683-689. (ผู้ร่วมวิจัย)
4. Vickers, J.A.; Dressen, B. M.; Weston, M.C.; Boonsong, K.; Chailapakul, O.; Cropek, D.M.; Henry, C.S. Thermoset polyester as an alternative material for microchip electrophoresis/electrochemistry *Electrophoresis* **2007** 28 (7), 1123-1129. (ผู้ร่วมวิจัย)
5. Apilux, A.; Tabata, M.; Chailapakul, O.; Electrochemical behaviors of native and thermally denatured fish DNA in the presence of cytosine derivatives and porphyrin by cyclic voltammetry using boron-doped diamond electrodes *Bioelectrochemistry*. **2007**, 70 (2), 435-439. (หัวหน้าโครงการ)
6. Amatongchai, M.; Hofmann, O.; Nacapricha, D.; Chailapakul, O.; deMello, A. J.; A microfluidic system for evaluation of antioxidant capacity based on a peroxyoxalate chemiluminescence assay *Anal and Bioanal Chem* **2007**, 387 (1), 277-285. (ผู้ร่วมวิจัย)
7. Dungchai, W.; Siangproh, W.; Lin, J.M.; Chailapakul, O.; Lin, S.; Ying, X., Development of a sensitive micro-magnetic chemiluminescence enzyme immunoassay for the determination of carcinoembryonic antigen. *Anal Bioanal Chem*, **2007**, 387 (6), 1965-1971. (ผู้ร่วมวิจัย)

7.3 งานวิจัยที่กำลังดำเนินการ

1. Modification and application of diamond electrode (หัวหน้าโครงการวิจัย)
2. Composite TiO₂/carbon as electrochemical electrode (ผู้วิจัยร่วม)