



รายงานการวิจัย

การพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงขนาดนาโน

Development of Nano Photocatalyst Synthesized Technique

คณะผู้วิจัย

นายชัชวาลย์ สุขมัน

ดร.ชนธิป สามารถ

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

งบประมาณแผ่นดิน ปี พ.ศ. 2551

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

การพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงขนาดนาโน

Development of Nano Photocatalyst synthesized Technique

นายชัชวาลย์ สุขมัน

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

ดร.ชนาธิป สามารถ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (ศูนย์รังสิต)

สนับสนุนโดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีกรุงเทพ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ที่ได้สนับสนุนทุนวิจัยเงินงบประมาณประจำปี 2551 ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ และภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (ศูนย์รังสิต) ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ทำการทดลอง และทำยสุดขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา (สวพ.) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ที่อำนวยความสะดวกในการตรวจทานเล่มงานวิจัย

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ไททาเนียที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซล - เจล ซึ่งมีพื้นที่ผิวเท่ากับ $202.05 \text{ m}^2/\text{g}$ จำนวน 2 g ถูกนำไปฝังในไมโครอิมัลชันของซีเรียมไนเตรด เฮกซะไฮเดรต ที่มีความเข้มข้นต่างกัน อัตราส่วนเชิงมวลของซีเรียมไนเตรด เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททาเนีย เท่ากับ 0.5:2 1:2 และ 2:2 ระหว่างการฝังมีการกวนเกิดขึ้นตลอดเวลา ทำการแยกตะกอนที่เกิดขึ้นออก แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ คือ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในส่วนของการทดสอบปฏิกิริยา เมธิลิน บลู ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 3 ppm ถูกนำไปทดสอบในปฏิกิริยาโดยใช้ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในอัตราส่วนต่างกันภายใต้ชุดปฏิกิริยาที่สร้างขึ้น จากผลการทดลองแสดงว่า อัตราส่วนเชิงมวลของซีเรียมไนเตรด เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททาเนีย ที่ 2:2 ให้ค่าประสิทธิภาพการสลายสีสูงที่สุดที่ร้อยละ 88 ในระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่เท่ากัน 180 นาที ซึ่งความเข้มข้นสุดท้ายของเมธิลินบลู ที่ได้รับ มีค่าต่ำสุดที่ 0.35 ppm



ABSTRACT

The aim of this work was to synthesis $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ for using as photocatalyst. The 2 g of sol - gel synthesized titania that have a surface areas of $202.05 \text{ m}^2/\text{g}$ were impregnated in cerium (III) nitrate hexahydrate microemulsion with different concentration. The mass ratios of cerium (III) nitrate hexahydrate to titania were 0.5 : 2, 1 : 2 and 2 : 2. During impregnation, the system was stirred continuously. The obtained precipitates were separated to dry at 250°C for 3 hrs and then they were calcined at 600°C for 1 hr to produced $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. Methylene blue with initial concentration of 3 ppm was examined dye decomposition by using received $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ in each ratio under created reactor. From the result showed that the mass ratio of cerium (III) nitrate hexahydrate to titania at 2 : 2 gave the highest efficiency of dye decomposition at 88 percents. In the same reaction time of 180 min, the lowest obtained final concentration of methylene blue was 0.35 ppm.



สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)

ABSTRACT

กิตติกรรมประกาศ

สารบัญ

รายการตาราง

รายการรูป

ประมวลคำศัพท์และคำย่อ

ก

ข

จ

ฉ

ซ

บทที่

1. บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

1

1.2 วัตถุประสงค์ของการทำวิจัย

2

1.3 ขอบเขตของการทำวิจัย

2

1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการทำวิจัย

2

2. วารสารปริทัศน์

2.1 โลหะออกไซด์

4

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์

12

2.3 คุณสมบัติของ CMC

17

2.4 กระบวนการไมโครอิมัลชัน

18

2.5 กระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

หรือโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชัน

24

2.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

32

3. วิธีการทำวิจัย

3.1 อุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือในการทำวิจัย

34

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

35

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4. ผลการทำวิจัย	
4.1 การสังเคราะห์ไททานีด้วยวิธีโซล-เจล โดยการเติม CMC	38
4.2 การสังเคราะห์ซีเรีย (CeO_2) ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน	40
4.3 การสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการฝังแบบเปียก	41
4.4 การทดสอบปฏิกิริยาการสลายสีโดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง	44
5. สรุปผลการทำวิจัย	
5.1 การสังเคราะห์ไททานีด้วยวิธีโซล-เจล โดยการเติม CMC	46
5.2 การสังเคราะห์ซีเรีย (CeO_2) ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน	46
5.3 การสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการฝังแบบเปียก	46
5.4 การทดสอบปฏิกิริยาการสลายสีโดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง	47
5.5 ข้อเสนอแนะ	47
เอกสารอ้างอิง	48
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. ตัวอย่างการคำนวณขนาดผลึก	51
ภาคผนวก ข. การวัดพื้นที่ผิวเฉลี่ยและขนาดรูพรุนของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ โดย (Branuer-Emmett-Teller, BET)	52
ภาคผนวก ค. การหาโครงสร้างของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ โดยเอกซ์ – เรย์ดิฟแฟรกชันสเปกโทรสโกปี (X – Ray Diffraction Spectroscopy, XRD)	56
ภาคผนวก ง. การศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	59

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
ภาคผนวก จ. การทดสอบประสิทธิภาพการสลายสีเมธิลีน บลู ด้วยเครื่อง ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์(UV-Visible spectrophotometer)	63
ภาคผนวก ฉ. กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของเมธิลีน บลู ที่ใช้ทดสอบประสิทธิภาพการสลายสีด้วย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	66
ภาคผนวก ช. กราฟมาตรฐาน X – Ray Diffraction Spectroscopy(XRD) ของ TiO_2 (ไททาเนีย)	67
ภาคผนวก ซ. กราฟมาตรฐาน X – Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) ของ CeO_2 (ซีเรีย)	68
ประวัติผู้เขียน	69



รายการตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ระบบของผลึก 7 ชนิด	6
2.2 ความยาวพันธะของไททาเนีย	11
4.1 ขนาดพื้นที่ผิวเฉลี่ยของไททาเนีย และขนาดรูพรุนของ 0.3 M TiO_2 ในสารละลาย EtOH ที่ทำการเติม 1% CMC ที่ปริมาตรต่างกัน (แคลไซน์ที่ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)	39
4.2 พื้นที่ผิวเฉลี่ยของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่มีจำนวนกรัมของซีเรียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่างกัน	42



รายการรูป

รูป	หน้า
2.1 แกนคริสตัลโลกราฟิของผลึกรูปลูกบาศก์	5
2.2 หน่วยเซลล์ที่เกิดจาก space lattice	6
2.3 หน่วยเซลล์ต่างๆ ของระบบลูกบาศก์	7
2.4 แลตติซบราเวส์ในแต่ละระบบของผลึก	8
2.5 โครงสร้างโมเลกุลของไททานี	10
2.6 โครงสร้างผลึกของซีเรียออกไซด์	11
2.7 สูตรโครงสร้างของ CMC (Carboxyl methyl cellulose)	17
2.8 ลักษณะและขนาดวัฏภาคภายในของไมโครอิมัลชัน	19
2.9 ไมโครอิมัลชันในรูปแบบต่างๆ	20
2.10 ลักษณะการรวมตัวของอนุภาคในรูปแบบต่างๆ	21
2.11 ความไม่เสถียรของระบบอิมัลชัน (a) Coalescence; (b) Breaking; (c) Flocculation; (d) Creaming	21
2.12 ลักษณะโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว	22
2.13 ลักษณะโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ	23
2.14 โครงสร้างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ	25
2.15 การเกิดโพลและอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ	26
3.1 ชุดการทดสอบการสลายสีโดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง	
a) กล้องใส่ ชุดทดสอบ (b) ชุดทดสอบการสลายสีที่ภายในบรรจุหลอด UV กำลัง 400 watt	37
4.1 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคไททานีที่สังเคราะห์ได้	38
4.2 ผลของปริมาณ 1% CMC ต่อพื้นที่ผิวของไททานีเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C	40
4.3 สารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน (a) สารละลายไมโครอิมัลชันที่เตรียมได้ และ (b) อนุภาค CeO_2 ที่เตรียมได้จากเทคนิคไมโครอิมัลชัน	40
4.4 อนุภาคของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ หลังการแคลไซน์	41
4.5 เส้นสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction ของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่เตรียมจากปริมาณซีเรียมในเตรต เฮกซะไฮเดรตต่างกันคือ (a) 0.5 g (b) 1 g และ (c) 2 g	42

รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.6 โครงสร้างทางจุลภาคของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต และไททาเนีย คือ (a) 0.5 : 2 (b) 1 : 2 และ (c) 2 : 2	43
4.7 ค่าของการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลีน บลู เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อไททาเนีย ต่างกัน (a) 0.5 : 2 (b) 1 : 2 และ (c) 2 : 2	44
4.8 ค่าความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลายเมธิลีน บลู ของซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททาเนียที่อัตราส่วนต่างๆ	45
ข.1 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วย Branuer-Emmett-Teller (BET)	53
ข.2 แบบจำลองการดูดซับโมเลกุลหลายชั้น	54
ข.3 The BET model for adsorption	54
ค.1 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (Diffraction Spectroscopy, XRD)	56
ค.2 ส่วนประกอบของหลอดผลิตรังสีเอกซ์	57
ค.3 ลักษณะของมุมที่รังสีเอกซ์ตกกระทบและเกิดการกระเจิงแสง	58
ง.1 องค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	60
ง.2 ส่วนประกอบของเครื่อง	62
จ.1 องค์ประกอบของเครื่องสเปกโทรมิเตอร์	63
จ.2 สเปกตรัมของสารตัวอย่าง	65
จ.3 กราฟมาตรฐานทั่วไปสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสาร โดยใช้ สเปกโทรสโกปี	65
ฉ.1 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลีน บลู ที่แต่ละความเข้มข้น (ppm)	66
ช.1 รูปแบบมาตรฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์หรือเรียกว่า XRD สเปกตรัมของ ไททาเนีย	67
ช.1 กราฟมาตรฐาน XRD ของซีเรีย	68

ประมวลคำศัพท์และคำย่อ

- = X-Ray Diffraction
- = Scanning Electron Microscope
- = Branuer-Emmett-Teller
- = Gas Chromatography
- = นาโนเมตร
- = ไททานีล
- = Carboxyl methyl cellulose
- = Hexadecyl trimethyl ammonium bromine
- = Part per million



บทที่ 1

บทนำ

บทนี้จะกล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของการทำงานวิจัย ขอบเขตของการทำงานวิจัยและประโยชน์ที่ได้จากการทำงานวิจัย

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไททาเนียมไดออกไซด์ หรือไททาเนีย (TiO_2) คือสารประกอบของไททาเนียมที่ได้จากธรรมชาติ หรือจากการสังเคราะห์ ไททาเนียที่พบทั่วไปอยู่ในรูปผลึกมี 3 ชนิด คือ รูไทล์ (Rutile) อนาเทส (Anatase) และบรูคไคต์ (Brookite) ไททาเนียที่พบในธรรมชาติจะมีสีแดงหรือสีแดงอมน้ำตาลถึงดำ ซึ่งเกิดจากโลหะเหล็ก โครเมียมหรือวานาเดียมผสม โดยอาจมีปริมาณมากถึง 10% ของไททาเนียมทั้งหมด ในการสังเคราะห์ไททาเนียจะได้ไททาเนียที่บริสุทธิ์ ผลึกมีสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส และมีความเสถียรในทุกๆอุณหภูมิ แต่ต้องไม่เกินจุดหลอมเหลวของไททาเนียที่ 1850°C ไททาเนียมีความสามารถในการสะท้อนความยาวคลื่นวิสิเบิล (Visible) และอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet) ได้สูงมาก ไททาเนียในรูปผลึกอนาเทส และรูไทล์ได้มีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เช่น หมึกพิมพ์สีของพลาสติก ยาง กระดาษ และการเคลือบผิวโลหะ ฯลฯ นอกจากนั้นไททาเนียยังเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ดีในปฏิกิริยาการใช้แสง ดังนั้นในปฏิกิริยาเคมีหลายชนิดจึงเลือกใช้ไททาเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เช่น ปฏิกิริยาการแยกสลายสารอินทรีย์ เป็นต้น ประสิทธิภาพของไททาเนียที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ขึ้นอยู่กับชนิดของผลึก ขนาดอนุภาค และลักษณะของผลึก โดยทั่วไปนิยมใช้ผลึกไททาเนียที่อยู่ในรูปอนาเทสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เพราะมีความว่องไวต่อแสงที่สุด นอกจากนั้นไททาเนียยังเป็นสารที่มีราคาไม่แพงมากและทนการกัดกร่อนจากแสงสูง

วิธีสังเคราะห์ไททาเนียมีหลายวิธี ได้แก่ วิธีไมโครเวฟที่ความดันสูง (Microwave high-pressure method) วิธีไกลโคเทอร์มอล (Glycothermal method) วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal-method) และวิธีโซล-เจล (Sol-gel method) วิธีโซล-เจล ถูกนำไปใช้เพื่อผลิตวัสดุต่างๆอย่างกว้างขวาง เช่น การสังเคราะห์วัสดุประเภทเซรามิก การสังเคราะห์เมมเบรน การสังเคราะห์สารเคลือบผิว เป็นต้น จากการศึกษาหลักการของวิธีโซล-เจล คือ สารที่ใช้เตรียมจะเปลี่ยนจากสถานะของเหลว (Sol) เป็นเจล (Gel) ซึ่งสารที่ได้จะอยู่ในลักษณะกึ่งของแข็ง จากนั้นนำเจลที่ได้ไปประเหยนํ้าออก จากนั้นนำไปเผาจะได้สารที่อยู่ในรูปของผลึก ข้อดีของวิธีโซล-เจล คือ

1. สามารถควบคุมองค์ประกอบได้ดีกว่าวิธีอื่น เนื่องจากสารตั้งต้นผสมเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล

2. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เพราะใช้สารตั้งต้นที่เป็นโลหะอัลลอยด์ซึ่งมีสิ่งเจือปนน้อยกว่าออกไซด์

ถึงแม้ไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซล-เจล จะมีข้อดีอยู่มาก แต่ก็ยังมีข้อจำกัดหลายประการที่ทำให้ไททาเนียที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพในการใช้งานในช่วงแคบๆ เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สูงพอมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่ดี เป็นต้น ดังนั้นในวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะสังเคราะห์ไททาเนียให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น และมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าเดิม นอกจากนั้นยังได้ศึกษาการนำซีเรียออกไซด์ หรือซีเรีย (CeO_2) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครอิมัลชันมาเติมลงบนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้แล้วด้วยวิธีโซล-เจลซึ่งการเคลือบซีเรียลงบนอนุภาคไททาเนียนั้นทำได้ด้วย การฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) โดยคณะผู้วิจัยคาดหวังว่าการนำซีเรียมาทำงานร่วมกับไททาเนียจะทำให้ปฏิกิริยาเชิงแสงเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการทำวิจัย

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ โดยใช้เทคนิคไมโครอิมัลชัน

1.2.2 ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

1.3 ขอบเขตของการทำวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์อนุภาคไททาเนีย (TiO_2) โดยใช้วิธีโซล-เจล

1.3.2 เตรียมซีเรียออกไซด์ (CeO_2) ให้อยู่ในรูปอิมัลชัน โดยเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวคือ Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)

1.3.3 สังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ โดยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

1.3.4 ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3 โดยวิธีการ XRD, BET และ SEM

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

วิจัยนี้เป็นการพัฒนาไททาเนียซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นโดยนำซีเรียออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครอิมัลชันมาเคลือบทับลงบนอนุภาคไททาเนีย ซึ่งซีเรียออกไซด์จะช่วยให้อัตราประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลจากวิจัยนี้สามารถ

นำไปใช้ในกระบวนการการบำบัดน้ำเสียที่ใช้ปฏิกิริยาทางแสง หรือปฏิกิริยาทางแสงอื่นๆ ได้อย่าง
หลากหลาย



บทที่ 2

วาระสารปริทัศน์

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและบทความซึ่งเกี่ยวข้องกับการศึกษาสมบัติของไททาเนีย (TiO_2) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจล (Sol-gel method) ศึกษาสมบัติของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน (microemulsion) เพื่อเป็นแนวทางในการทำปริญญานิพนธ์ มีหัวข้อดังต่อไปนี้

2.1 โลหะออกไซด์[9]

การเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญมาก โดยส่วนใหญ่เป็นงานที่เกี่ยวข้องกับเคมี และการผลิตเชื้อเพลิง ในอุตสาหกรรมเคมี มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือสารที่ใช้ในการเพิ่มหรือลดอัตราของปฏิกิริยาและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะ โลหะออกไซด์ เป็นต้น โลหะออกไซด์ที่ศึกษา คือ ไททาเนีย (TiO_2) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

2.1.1 โครงสร้างผลึก (Crystal structure)

2.1.1.1 แลตติซและหน่วยเซลล์ (Lattice and unit cell)

ผลึกประกอบขึ้นจากการเรียงตัวของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล อย่างเป็นระเบียบสม่ำเสมอใน 3 มิติ และยึดกันอยู่ด้วยแรงชนิดต่างๆ กัน ผลึกมีโครงสร้างรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน โดยทั่วไปอธิบายเกี่ยวกับผลึกใช้ในแนวความคิดที่เรียกว่า แลตติซ (Lattice) โดยใช้จินตนาการว่าผลึกสามารถสร้างขึ้นจากจุดเล็กๆ ติดต่อกันแบบซ้ำๆ ในทุกทิศทางเหมือนกัน โดยให้จุดเล็กๆนี้ เป็นจุดแลตติซ (Lattice point) แต่ละจุดแลตติซจะต้องมีสิ่งแวดล้อมเหมือนกับจุดอื่นๆ ในทุกทิศทางที่เหมือนกัน แลตติซใน 3 มิติเรียกว่า สเปซแลตติซ (Space lattice)

2.1.1.2 ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices)

อาจพิจารณาแลตติซในลักษณะของระนาบหลายๆระนาบที่ขนานกันเป็นระยะๆ เท่าๆกัน ซึ่งระนาบดังกล่าวเรียกว่า ระนาบแลตติซ (Lattice plane) ผิวหน้าของผลึกที่สมบูรณ์จะขนานกับระนาบแลตติซเหล่านี้ การระบุระนาบจะใช้อักษร (h k l) (ให้สังเกตการใช้วงเล็บ และไม่มีเครื่องหมาย “,” คั่น) ค่า h k l เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ระนาบของผลึกเป็นสิ่งที่สำคัญที่สุดอีกประการหนึ่งในการศึกษาผลึก เพราะในแต่ละระนาบจะประกอบไปด้วยอะตอมไอออน หรือโมเลกุลเรียงตัวกันอยู่บนระนาบนั้น จุดที่ระนาบหนึ่งๆ ตัดแกนผลึกจะได้มาจากค่าส่วนกลับของดัชนี

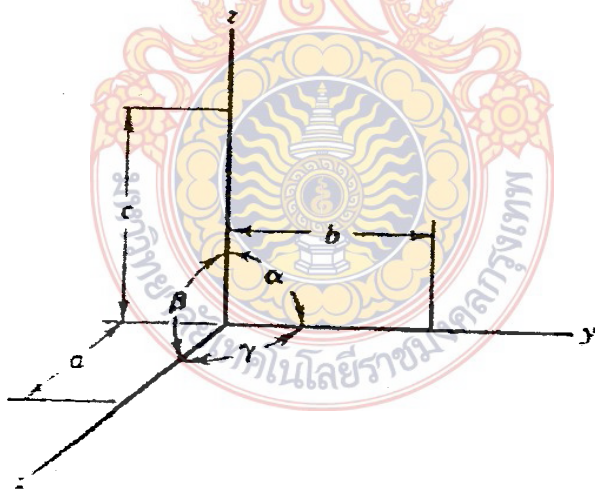
มิลเลอร์ เช่น ระนาบ (0 1 0) จะตัดแกน x y z ที่จุด $\frac{1}{0}, \frac{1}{1}, \frac{1}{0}$ หรือจุด $\alpha, 1, \alpha$ นั่นเอง (ระนาบนั้นตัด

หมายถึงไม่ตัดกับแกนนั้น) ถ้าหากเป็นจุดตัดในทิศทางลบจะใส่เครื่องหมายบาร์ (Bar) ไว้บนตัวเลข

นั้นๆ เช่น ระนาบ (1 1 1) จะตัดแกน x y z ที่จุด $\frac{1}{-1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{1}$ หรือจุด $-1, 1, 1$

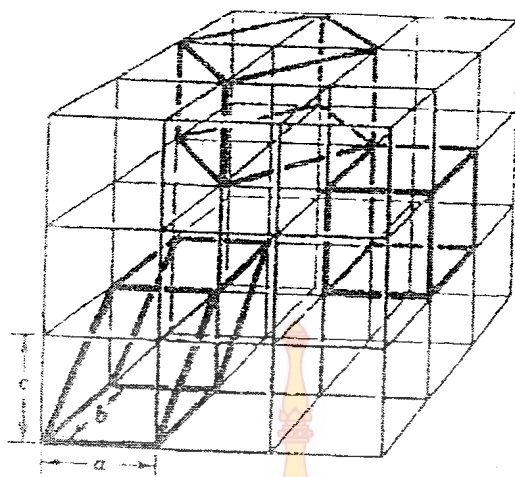
2.1.1.3 ระบบผลึก (Crystal system)

เนื่องจากผลึกมีรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน การบอกรูปทรงของผลึกอาจทำได้โดยการตั้งแกนให้มีความสัมพันธ์กับรูปร่างภายนอกของผลึกนั้นๆ คือ ตั้งให้ขนานหรือทับกับพื้นที่ผิวของผลึกในสามมิติ เรียกแกนทั้ง 3 นี้ว่า แกนคริสตัลโลกราฟิค (Crystallographic axes) ดังนั้นรูปแบบของผลึกจึงกำหนดขึ้นโดยการตัดของพื้นที่ผิวกับแกนต่างๆ และมุมที่เกิดขึ้นระหว่างแกนกรณีที่ผลึกมีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ แกนและมุมต่างๆ ของแกนคริสตัลโลกราฟิค มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.1 ในรูปนี้จะเห็นว่าแกน x y z มีจุดตัดที่ a, b และ c ตามลำดับ มุมที่เกิดขึ้นระหว่างแกน y และแกน z เรียกว่ามุม α ระหว่างแกน x และแกน y เรียกว่ามุม β ส่วนมุมที่เกิดขึ้นระหว่างแกน x และแกน y เรียกว่ามุม γ



รูปที่ 2.1 แกนคริสตัลโลกราฟิคของผลึกรูปลูกบาศก์ [9]

ผลึกประกอบขึ้นจากชุดของแลตติซเป็นไปตามที่อยู่ของอะตอม หรือไอออนในผลึกโครงร่างที่ประกอบให้เป็นผลึก อาจใช้จินตนาการได้จากการเรียงตัวของจุดแลตติซในทิศทางต่างๆ แบบเป็นตาข่ายดังในรูปที่ 2.2 รูปร่างผลึกอาจบอกได้จากหน่วยที่เล็กที่สุดเรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell)



รูปที่ 2.2 หน่วยเซลล์ที่เกิดจาก space lattice [9]

ซึ่งแสดงไว้ด้วยเส้นทึบในรูป สิ่งสำคัญในการเลือกหน่วยเซลล์คือ พยายามเลือกหน่วยเซลล์ให้มีสมมาตรสูงสุด ส่วนขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์กำหนดโดยความยาวขอบ a , b , c ตามแกนคริสตัลโลกราฟิก และมุม แกนที่เลือกขึ้นจะเป็นสิ่งกำหนดรูปร่างของหน่วยเซลล์ หน่วยเซลล์ที่สร้างขึ้นซ้ำๆ กันในสามมิติจะได้รูปร่างผลึกใหญ่

หน่วยเซลล์ที่สร้างขึ้น จะมีจุดแลตติซส่วนหนึ่งหรือทั้งหมดตามมุมต่างๆ ของหน่วยเซลล์ ทำให้เกิดระบบของผลึกเป็น 7 ระบบด้วยกัน ซึ่งจะเห็นได้จากตารางที่ 2.1

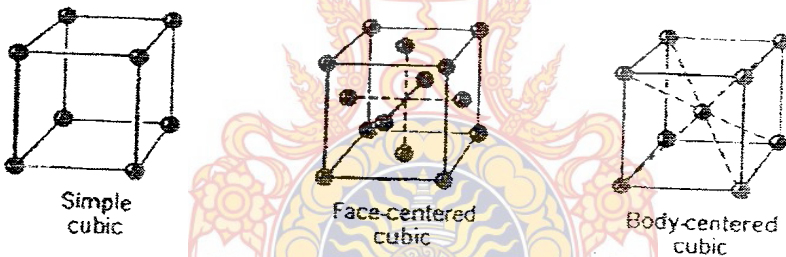
ตารางที่ 2.1 ระบบของผลึก 7 ชนิด

ระนาบ	มุม	ความยาวของแกน
Triclinic	$\alpha \neq \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Monoclinic	$\alpha \neq \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Orthorhombic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
Rhombohedral (Trigonal)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$
Cubic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$

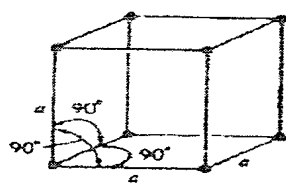
อย่างไรก็ตามจุดตามมุมต่างๆ ที่ประกอบขึ้นเป็นหน่วยเซลล์ไม่สามารถบรรยาย
 รูปส่วนประกอบได้ละเอียดพอ เป็นต้นว่าในระบบลูกบาศก์ (Cubic system) นอกจากจะมีอะตอมหรือ
 ไอออนตามมุมทั้งแปดแล้วอาจจะมีอะตอมหรือไอออนที่จุดศูนย์กลางของพื้นผิวทั้งหก หรือตรงใจ
 กลางของลูกบาศก์ด้วยก็ได้ เพราะฉะนั้นสำหรับระบบลูกบาศก์จึงมีแลตติซ หรือหน่วยเซลล์ถึงสาม
 อย่างคือ

- 1) Simple หรือ Primitive cubic โดยมีจุดที่มุมของลูกบาศก์เท่านั้น
- 2) Face centered cubic โดยมีจุดที่มุมของลูกบาศก์และตรงจุดศูนย์กลางของ
 ผิวหน้าทุกหน้า
- 3) Body centered cubic โดยมีจุดที่มุมและที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์

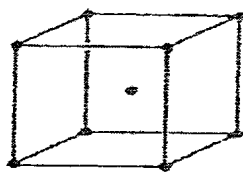
ทั้งสามอย่างปรากฏดังแสดงในรูปที่ 2.3 ส่วนประกอบอื่นๆ มีแลตติซอย่างอื่น
 นอกเหนือจากที่เป็น Simple หรือ Primitive และแลตติซที่กล่าวนี้เรียกว่าแลตติซบราวเส์ (Bravais
 lattices) มีทั้งหมด 14 แบบ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.4



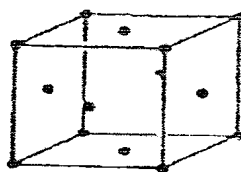
รูปที่ 2.3 หน่วยเซลล์ต่างๆ ของระบบลูกบาศก์ [9]



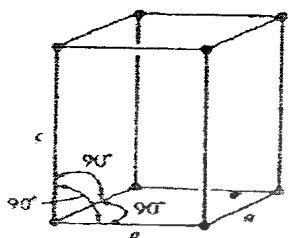
Cubic



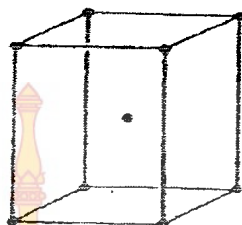
Body-centered Cubic



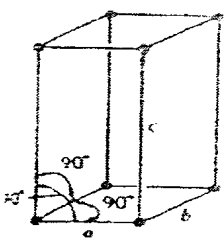
Face-centered Cubic



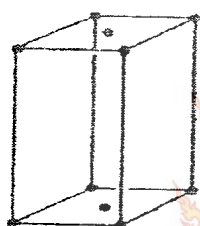
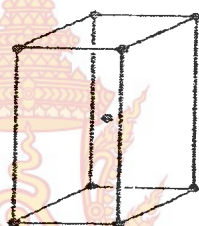
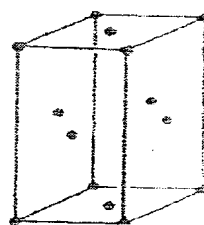
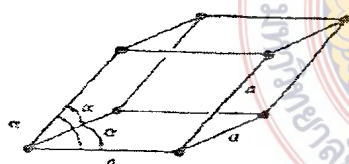
Tetragonal



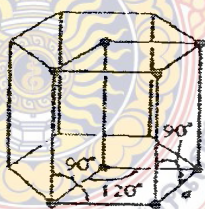
Body-centered Tetragonal



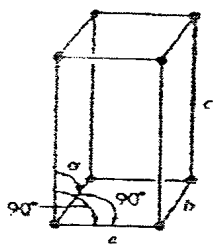
Orthorhombic

End-centered
OrthorhombicBody-centered
OrthorhombicFace-centered
Orthorhombic

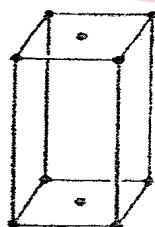
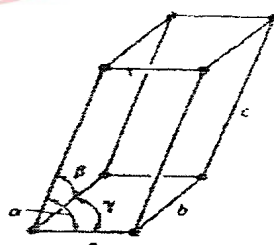
Rhombohedral



Hexagonal



Monoclinic

End-centered
Monoclinic

Triclinic

รูปที่ 2.4 แลตติซบราเวส์ในแต่ละระบบของผลึก [9]

ในผลึกระบบต่างๆ ระยะห่างระหว่างระนาบที่ขนานกัน (d_{hkl}) จะมีความสัมพันธ์กับค่าพารามิเตอร์ของแลตติซ (Lattice parameter) ของหน่วยเซลล์ ดังนี้

Cubic
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Tetragonal
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Orthorhombic
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclinic
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

2.1.1.4 ของแข็งผลึก (Crystalline solids) [9]

ไอออนมีแนวโน้มที่จะเกิดพันธะกับธาตุในกลุ่มที่อยู่ทางซ้ายหรือทางขวาของตารางธาตุ ดังนั้นเราจึงคาดว่าโลหะ (Metal) ในหมู่ 1 และ 2 จะเกิดเป็นแคทไอออนและอโลหะ (Non-metal) ของโลหะหมู่ 6 และ 7 และในโตรเจน จะเกิดเป็นแอนไอออนเพราะเมื่อรับอิเล็กตรอนทำให้เกิดโครงสร้างเวเลนซ์อิเล็กตรอนแบบแก๊สเฉื่อย (Noble gas) ที่เสถียรได้ แคทไอออนเกิดจากธาตุหมู่ 3 บางตัวได้ เช่น อะลูมิเนียม (Al^{3+}) เกิดจากโลหะแทรนซิชันที่มีเลขออกซิเดชันต่ำและมีโอกาสที่จะเกิดจากธาตุในหมู่ 4 ที่มีเลขอะตอม (Atomic number) สูง เช่น Sn Pb เกิดเป็น Sn^{4+} และ Pb^{4+}

พันธะไอออนิก (Ionic bond) เกิดขึ้นระหว่างไอออน 2 ตัวที่มีประจุตรงข้ามกัน เนื่องจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic attraction) ระหว่างไอออน พันธะไอออนิกแข็งแรงแต่ไม่มีทิศทาง (Non-directional) ผลึกไอออนิก (Ionic crystal) ประกอบด้วยแถวของไอออนที่ไม่มีที่สิ้นสุดซึ่งจัดตัวอยู่ด้วยกันในทางที่ทำให้แรงดึงดูดคูลอมบ์ (Coulomb attraction) ระหว่างไอออนที่มีประจุตรงข้ามกันมีมากที่สุดและแรงผลึก (Ionic compound) ในเฮไลต์และออกไซด์ของโลหะหมู่ 1 และ 2 และมีโครงสร้างผลึกดังเช่นที่กล่าวในตอนต้น

ของแข็งไอออนิกประเภทออกไซด์ (Ionic solids-oxides type) แบ่งเป็น

- 1) โมโนออกไซด์ (MO) ได้แก่ MgO , CaO , BaO , FeO
- 2) ไดออกไซด์ (MO_2) ได้แก่ TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2

3) ไตรออกไซด์ ได้แก่ คอรัมดัม (Corundum; M_2O_3), ReO_3

4) ออกไซด์ผสม (Mixed oxides) ได้แก่ สปินเนล (Spinel) เพอโรฟสไกท์ (Perovskite) และอิลมิไนท์ (Ilmenite)

ในที่นี้จะกล่าวถึงโครงสร้างของไททาเนียและซีเรียออกไซด์ ซึ่งเป็นโครงสร้างตัวเร่งที่เตรียมได้เท่านั้น

2.1.2 โครงสร้างของไททาเนีย (TiO_2) [13]

ไททาเนีย (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เพื่อการบำบัดทางสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไททาเนียมีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยา และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

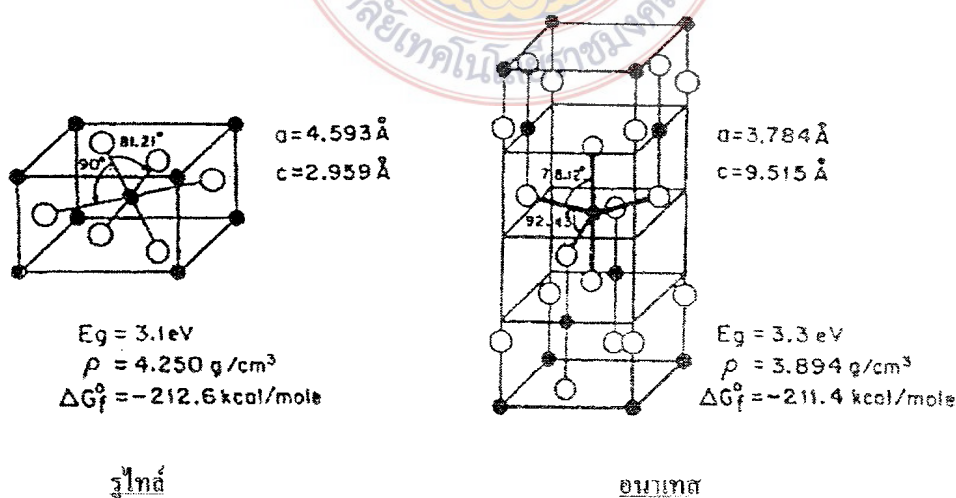
ไททาเนียที่มีอยู่ในธรรมชาติมีรูปแบบผลึกอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่ คือ

1) รูไทล์ (Rutile) สามารถโน้มน้าวให้มีเสถียรภาพมากได้ที่อุณหภูมิสูงๆ ชนิดของไททาเนียที่ใช้ในอุตสาหกรรม ส่วนมากจะเป็นแบบรูไทล์ เกือบทุกโรงงาน เช่น โรงงานสี โรงงานทำเครื่องสำอาง โรงงานทำอาหาร และบางครั้งพบในหินอัคนี

2) อนาเทส (Anatase) สามารถโน้มน้าวให้มีเสถียรภาพมากได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่ารูไทล์ ผลึกชนิดนี้นิยมใช้ในกระบวนการใช้แสงขั้นสูง

3) บรูกไคต์ (Brookite) เป็นผลึกที่พบในแร่เท่านั้น และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic)

ส่วนผลึกที่นำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียมีอยู่ 2 ชนิดคือ อนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) รูปโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของไททาเนีย [9]

อนาเทสเป็นรูปผลึกที่มีความว่องไวและความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์มากกว่า รูไทล์และบรูกไคต์ เนื่องจากอนาเทสมีพื้นที่ผิวมากซึ่งการเปลี่ยนไปเป็นรูไทล์จะทำให้พื้นที่ผิวดลดลง การลดลงของพื้นที่ผิวจะเกี่ยวข้องกับการสูญเสียความว่องไวในการปฏิกิริยา รูไทล์มีความหนาแน่น 4.2 g/cm³ ส่วนอนาเทสมีความหนาแน่น 3.9 g/cm³ ดังนั้นรูไทล์จึงจัดเรียงตัวแบบชิดกันมากกว่า อนาเทส [19]

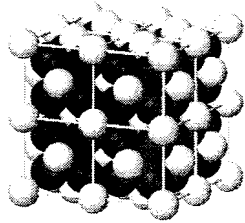
ตารางที่ 2.2 ความยาวพันธะของไททาเนีย [15]

โครงสร้าง	Ti – O ความยาวพันธะ (Å)
อนาเทส	4-1.934
	2-1.980
รูไทล์	4-1.949
	2-1.980
บรูกไคต์	2-1.990
	1.81, 1.92, 1.94, 1.95

ที่มา: Labouriul และ Earl (1997)

2.1.3 โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ หรือซีเรีย (CeO₂) [20]

ซีเรียมเป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่มธาตุหายาก ซึ่งเรียกว่า Lanthanide ซีเรียมถูกพบในแร่ monazite และ xenotime ซึ่งเป็นผลพลอยได้ในการทำเหมืองแร่ดินุกทางภาคใต้ของประเทศไทย สารประกอบซีเรียมมีหลายรูปแบบ เช่น ซีเรียมไนเตรด ซีเรียมคลอไรด์ ซีเรียมออกไซด์ และซีเรียมซัลไฟด์ เป็นต้น ซีเรียมออกไซด์หรือเรียกว่า ซีเรีย ถูกใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวางและยิ่งไปกว่านั้นการประยุกต์ใช้ซีเรียกำลังเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซีเรียมีสูตรคือ CeO₂ ซึ่งมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 172.12 โครงสร้างผลึกแสดง ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้างผลึกของซีเรียมออกไซด์ [20]

มีอนุภาคเป็นผงแข็งสีเหลือง มีจุดหลอมเหลวที่ 2500°C มีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 7.3 g/cm^3 ไม่สามารถละลายน้ำได้ แต่ละลายในกรดแร่เข้มข้นได้ปานกลาง ดูดซับความชื้นได้น้อยและคาร์บอนไดออกไซด์จากสภาวะบรรยากาศได้น้อย โครงสร้างผลึกเป็นแบบ cubic face center (CFC)

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์

2.2.1 เทคนิค โซล-เจล (Sol-gel technique)

วิธีนี้เป็นการเปลี่ยนสารละลายของสารตั้งต้น (Molecular precursor) ให้อยู่ในรูปของโซล โดยปฏิกิริยาเคมี (โซล หมายถึง อนุภาคของแข็งที่มีขนาด $1-100 \text{ nm}$ แขนงลอยอยู่ในของเหลว) แล้วเกิดเป็นเจล (เจล หมายถึง มีของแข็งเป็นโครงสร้างหลักอยู่ในตัวทำละลายแล้วเกิดปฏิกิริยาควบแน่นของโซลมากขึ้นๆ เป็นโครงตาข่าย 3 มิติ) ทำให้แห้ง (Drying) แล้วทำให้เกิดความหนาแน่น (Densification) เพื่อให้เกิดเป็นของแข็ง (Solid material) ต่อไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นองค์ประกอบเดี่ยวหรือหลายองค์ประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูง เป็นสารเอกพันธ์ (Homogeneous) ที่อุณหภูมิต่ำ

เริ่มต้นจากสารละลายทำให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ (Organic-inorganic polymerization) เพื่อให้เกิดเป็นโครงตาข่ายของแข็ง (Solid network) มี 2 วิธีที่จะใช้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโมเลกุลสารตั้งต้น วิธีแรกคือ วิธีทางเคมีอนินทรีย์ จะเกิดเกลือโลหะในสารละลายที่มีน้ำ วิธีที่สองคือ วิธีทางเคมีอินทรีย์ เกิดเป็นโลหะอัลคอกไซด์ในตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งทั้งสองวิธีนี้จะเริ่มเกิดผ่านไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ทำให้ได้ M-OH ปฏิกิริยานี้เกิดได้ง่ายโดยการเติมน้ำเข้าไปที่หมู่อัลคอกไซด์หรือการเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-เบส ของสารละลายที่มีน้ำหลังจากเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ทำให้ได้สปีชีส์ของโลหะ-ออกซิเจน-โลหะ เมื่อเกิดการควบแน่นต่อไปในสารละลายจะนำไปสู่การเกิดเป็นโอลิโกเมอร์ (Oligomer) ออกโซพอลิเมอร์และคอลลอยด์เป็นการเกิดโซล ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นเจลแล้วทำให้แห้งจนสุดท้ายได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผง (Powder catalysts)

การเตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล เป็นวิธีที่ง่ายต่อการควบคุม คือ

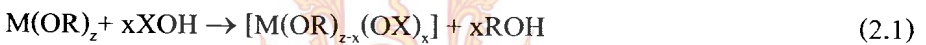
- คงสมบัติเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์สูงเพราะใช้วัตถุดิบในการเริ่มต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง
- เปลี่ยนลักษณะทางกายภาพของสารได้ เช่น การกระจายตัวของขนาดรูพรุน
- ทำให้องค์ประกอบต่างๆ รวมเป็นเนื้อเดียวกันได้
- เตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ
- ทำให้มีหลายองค์ประกอบได้ภายในขั้นตอนเดียว

วิธีการเกิดโซล-เจล มี 4 ขั้นตอน ดังนี้

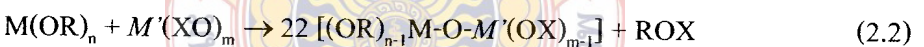
1. การเกิดเป็นเจล (Formation of gel)
2. ระยะเวลาการเกิดเจล (Aging of gel)
3. การนำเอาตัวทำละลายออก (Removal of solvent)
4. การให้ความร้อน (Heat treatment)

2.2.1.1 การเกิดเป็นเจล (Formation of gel)

สารตั้งต้นที่ใช้สำหรับวิธีการเตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล สามารถใช้เกลือของโลหะหรือโลหะอัลคอกไซด์ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม โลหะอัลคอกไซด์นิยมใช้กันมากเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วกับน้ำ ในกระบวนการโซล-เจลโดยทั่วไปมี 2 ปฏิกิริยาที่ใช้ธิบายกระบวนการคือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของโลหะอัลคอกไซด์ (MOR) เกิดผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution) ของอัลคอกไซด์ลิแกนด์ ด้วยสปีชีส์ไฮดรอกไซด์ (Hydroxylated species; XOH)

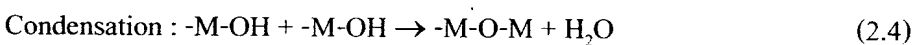
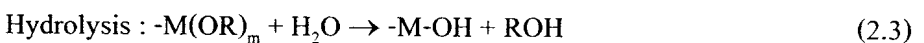


การเกิดโอลิโกเมอร์ผ่านปฏิกิริยาการเติมเข้าของนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic Addition) ที่โมเลกุลอัลคอกไซด์ พิจารณาจากโลหะอัลคอกไซด์ 2 ชนิดที่แตกต่างกัน ใช้ปฏิกิริยาการควบแน่นธิวอิสธิบายได้ว่าการสังเคราะห์นี้สารที่ระเหยออกหมด



เมื่อ X เป็น โปรตอนหรืออะซิติก

ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่สูงของออกซิเจน ($X=3.5$) ทำให้พันธะ $M^{d+} - OR^d$ มีความเป็นขั้วและอะตอมของโลหะมีความว่องไวกับนิวคลีโอไฟล์ โลหะอัลคอกไซด์ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกหรือกรดไฮโดรฟลูออริกเกิดเป็น [M(OR)_{z-x}(OX)_x] ดังนั้นปฏิกิริยาเหล่านี้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลของอัลคอกไซด์ สารตั้งต้นที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะมีความว่องไวและควบคุมปฏิกิริยาควบแน่นด้วย เช่น การเติมกรดแอซิติกในไททานเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium isopropoxide) ซึ่งป้องกันการเกิดตะกอนและเวลาในการเกิดเป็นเจลที่รวดเร็วเกินไป หมู่แอซิเตต (AcO) ทำหน้าที่เป็นบริดจิงลิแกนด์ไบเดนเทต (Bridging bidentate ligand) จากอัตราส่วนโมลาร์ (molar ratio) AcOH/Ti เท่ากับ 1 ทำให้เกิดสปีชีส์โอลิโกเมอร์ของ $[Ti(O-i-Pr)_3(OAc)_n]$ ($n=2, 3$)



แบ่งเป็น 3 กรณี ดังนี้

1. $h > 1$; แสดงว่า มีจำนวนโมลของน้ำน้อยกว่าจำนวนโมลของ $M(OR)_m$ ทำให้เกิดเป็นหมู่ $-M-OH$ น้อย ดังนั้นจึงมีสารตั้งต้นของการควบแน่นต่ำ การเชื่อมโยง (Cross-linking) จึงไม่สามารถเกิดได้ในสถานะที่ไม่มีน้ำมากเกินไป

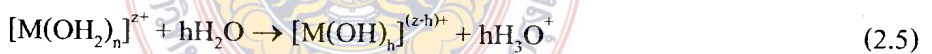
2. $1 < h < m$; แสดงว่า มีจำนวนโมลของน้ำมากกว่าจำนวนโมลของ $M(OR)_m$ แต่มีจำนวนของน้ำน้อยกว่าจำนวนของหมู่อัลคอกไซด์ การเกิดเจลก็สามารถเกิดได้แต่หมู่อัลคอกไซด์ไม่สามารถเปลี่ยนเป็น $-M-O-M-$ ได้ทั้งหมด

3. $h > m$; แสดงว่า มีจำนวนโมลของน้ำมากกว่าหมู่อัลคอกไซด์ ทำให้สามารถเกิดเจล หรือการเกิดตะกอนได้ เมื่อมีน้ำมากพอในการเติมเข้าที่หมู่อัลคอกไซด์

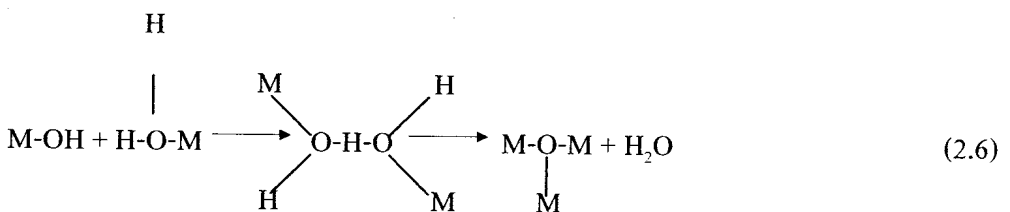
ดังนั้นในการเกิดกระบวนการ โซล-เจล ควรจะมีปริมาณของน้ำมากเกินไป แต่เมื่อพิจารณาในขั้นต่อไป คือ การนำเอาของเหลวออกจากเจลแล้วจึงควรมีการกำจัดปริมาณน้ำด้วย

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแคตไอออนของโลหะและปฏิกิริยาควบแน่น (Hydrolysis of metal cations and condensation)

โดยทั่วไปในสารละลายน้ำจะเกิดโซลเวชัน (Solvation) โมเลกุลน้ำเป็นโมเลกุลที่มีขั้วเข้าล้อมรอบแคตไอออนซึ่งมีประจุบวก ทำให้เกิดสปีชีส์ $[M(OH_2)_n]^{z+}$ น้ำทำหน้าที่เป็นเบสลิวิส ทำให้เกิดพันธะ $M-OH_2$ เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ทำให้พันธะ $O-H$ ของโมเลกุลน้ำที่โคออร์ดิเนตมีความเป็นกรดที่แรงกว่าโมเลกุลน้ำที่โมเลกุลอิสระ ดังนั้นจึงเกิดการสูญเสียโปรตอน (Deprotonation) ได้เอง

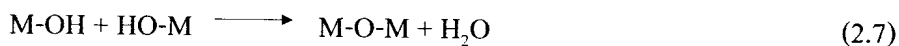


ปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ของแคตไอออนโลหะไฮเดรต (Hydrated metal cations) เกิดผ่านปฏิกิริยาโอเลชันหรือออกไซด์ชัน พอลิเมอร์ที่ได้อาจเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดผ่านการกำจัดโมเลกุลน้ำจาก Mononuclear hydroxo-aqua cation, $[M(OH)(OH_2)_{n-1}]^{(z-1)+}$



ลิแกนด์ไฮดรอกซิลของอะตอมโลหะจะสร้างพันธะที่สั้นและสมมาตรกับพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุลน้ำที่โคออร์ดิเนตกับอีกอะตอมโลหะหนึ่ง ดังนั้นจึงเกิดเป็นไฮโดรเจนออกไซด์บริดจิงลิแกนด์ (Hydrogen-oxide bridging ligand) ระหว่างอะตอมของโลหะทั้งสอง

ปฏิกิริยาออกโซเลชันเกี่ยวข้องกับกระบวนการควบแน่นของ OH-2 หมู่เกิดเป็นโมเลกุลน้ำ 1 โมเลกุล ดังนั้นจึงเกิดออกโซบริดจ์ระหว่างโลหะอะตอมทั้งสอง กล่าวได้ว่าเป็นการกำจัดน้ำ (Dehydration) ของสปีชีส์โอเลต (Olated species) ดังนั้นออกโซเลชันเป็นโซเวชันโอเลชัน (Solvation olation)



ปฏิกิริยาโอเลชันและออกโซเลชัน จำเป็นต้องมีประจุหนึ่งหมู่ของหมู่ -OH ที่โคออร์ดิเนตกับโลหะ อย่างไรก็ตามจะไม่เกิดการควบแน่นเมื่อโลหะมีประจุเป็นบวกต่ำ ($\delta m > 0.3$)

2.2.1.2 ระยะเวลาในการเกิดเจล (Aging of gel)

ช่วงเวลาระหว่างการเกิดและการนำเอาตัวทำละลายออกเรียกว่าเอจิง (Aging) แต่ยังคงมีของเหลวในรูพรุน (Pore liquid) อยู่ในเมทริกซ์

เจล (Gel) มีลักษณะยืดหยุ่นเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย ในเจลที่เป็นอนุพันธ์อัลคอกไซด์ (Alkoxide-derived gel) เกิดการควบแน่นระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่อยู่พื้นผิว (Surface functional group) เกิดต่อเนื่องไปหลังจากจุดที่เปลี่ยนเป็นเจล เมื่อเกิดการควบแน่นมากขึ้นๆ จนทำให้เจลหดตัวขับเอาตัวทำละลายออกหมดเรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่า ซิเนอไรซิส (Syneresis)

การทำให้หยาบ (Coarsening) เป็นกระบวนการเชิงฟิสิกส์ที่เกี่ยวกับความสามารถในการรวมกันของพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน ทำให้ได้ขนาดของโพรงต่างกันด้วย ถ้ารูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้น เป็นผลให้มีพื้นที่ผิวเฉพาะ (Specific surface area) ลดลง

พารามิเตอร์ที่มีผลต่อระยะเวลาการเกิดเจล คือ อุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบส ของของเหลวในรูพรุน

2.2.1.3 การทำให้แห้ง (Drying)

การทำให้แห้ง (Drying) คือ การเอาของเหลวในรูพรุน (Pore liquid) ออกจากโครงตาข่ายเจล (Gel network) ดังนั้น ความดันคาпилลารี (Capillary pressure) มีส่วนช่วยทำให้เกิดวิฏาณของเหลว-ไอ (Liquid-Vapor interface) ภายในรูพรุนด้วย ซึ่งความดันคาпилลารีจะมีมากสำหรับรูพรุนขนาดเล็ก กล่าวคือ ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กมากในการทำให้แห้ง เมื่อเอาของเหลวในรูพรุนออก ทำให้เกิดแรงดันภายในรูพรุนมาก เช่น รูพรุนรัศมี 1 nm จะมีความดันคาпилลารี 1.5×10^8 Pa มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในช่วงกว้าง มีผลทำให้ความดันต่างกันนำไปสู่การยุบตัวของโครงสร้างรูพรุน

วิธีการที่จะทำให้แห้งเป็นโครงตาข่าย (Gel network) โดยการทำให้ความดันคาпилลารีมีค่าน้อยที่สุด และมีความแตกต่างของความดันน้อยที่สุดด้วย

2.2.1.4 การแคลไซน์/การหลอมรวมกัน (Calcination/Sintering)

หลังจากที่เอาของเหลวในรูปพรุนออก เมื่อให้ความร้อนมากขึ้นเรื่อยๆ เพื่อเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้งานได้โดยการให้ความร้อนจะผ่านแก๊สที่ว่องไว (Reactive gas) ไปด้วย เช่น ออกซิเจนหรือไฮโดรเจนเพื่อกำจัดการอินทรีย์ (Residual organic) ออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์สารตัวเร่งนั้น เพื่อนำไปใช้ตามจุดประสงค์ที่ต้องการ โดยทำที่อุณหภูมิสูงกว่าที่จะเกิดการหลอมรวมกันได้ เพราะต้องการตัวเร่งที่เสถียรที่ใช้ในปฏิกิริยานั้นๆ ได้ กระบวนการแคลไซน์ทำให้เกิดเป็นผลึกในโครงสร้างที่ค่าแตกต่างกันเมื่อทำที่อุณหภูมิต่างกัน ดังนั้นพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) เวลาและสิ่งแวดล้อมของแก๊ส (Gaseous environment)

2.2.2 วิธีอื่นๆ

2.2.2.1 วิธีการฝังตัว (Impregnation method)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินาลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรด เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการฝังตัวสามารถแบ่งออกได้ 2 วิธี คือ

1. การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation)

วิธีนี้เป็นการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะ ที่มีปริมาณมากเกินไป ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ จะรู้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกนักถ้าทำในห้องปฏิบัติการ

2. การฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation or Impregnation to incipient wetness)

เป็นวิธีการที่ใช้กันทั่วไปในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

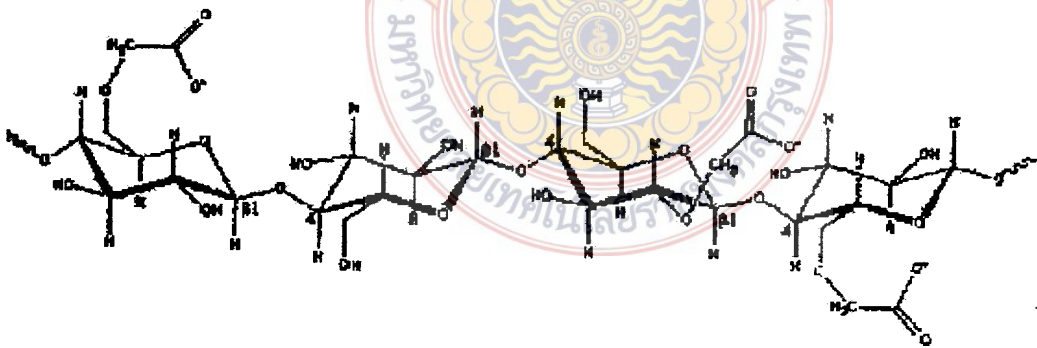
2.2.2.2 วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation method)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ (Support) โดยวิธีตกตะกอนหรือตกตะกอนร่วม เป็นเทคนิคที่สำคัญมาก อย่างไรก็ตามการตกตะกอนเป็นวิธีการเตรียมที่ใช้มากกว่าวิธี

อื่นๆ เนื่องจากผลิตภัณฑ์สามารถแยกออกมาได้หลังจากการตกตะกอน และปริมาณจำนวนมากของสารละลายที่มีเกลือเป็นส่วนประกอบสามารถเกิดได้หลังจากการตกตะกอน การตกตะกอนเป็นวิธีการประยุกต์ที่ใช้มากที่สุดในการเตรียมตัวเร่ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารพวย ประโยชน์หลักของการตกตะกอนสำหรับการเตรียมของวัตถุดิบนั้นเป็นไปได้ว่าจะทำให้เกิดวัตถุดิบที่บริสุทธิ์ และสามารถเปลี่ยนแปลงยึดหยุ่นในกระบวนการเกิด เพื่อให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นโดยพื้นฐานจะเป็นตัวประกอบมากกว่า 1 ชนิด โดยสามารถเตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมตามความหมายของ IUPAC การตกตะกอนร่วม หมายถึง การตกตะกอนพร้อมๆ กันขององค์ประกอบที่สามารถละลายได้อย่างปกติ เป็นอนุภาคนาโนใหญ่จากสารละลาย โดยเกิดเป็นผลึก อาจจะใช้การดูดซับ (Adsorption) หรือการดักจับด้วยกลไก (Mechanical entrapment) กล่าวโดยสรุป การตกตะกอนร่วม คือ การตกตะกอนพร้อมๆ กันขององค์ประกอบมากกว่า 1 ชนิด การตกตะกอนร่วมเป็นวิธีที่เหมาะสมที่จะทำให้เกิดการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการสร้างสารเริ่มต้นที่ต้องการสร้างปริมาณสารสัมพันธ์ที่แน่นอน ซึ่งง่ายต่อการเปลี่ยนไปเป็นตัวเร่งที่มีความว่องไว (Active catalyst) มีการกระจายตัวขององค์ประกอบที่เป็นตัวเร่งที่ดี ซึ่งถ้าใช้วิธีอื่นจะทำให้ยาก

2.3 คุณสมบัติของ CMC (Carboxyl methyl cellulose) [21]

สูตรโครงสร้าง



รูปที่ 2.7 สูตรโครงสร้างของ CMC (Carboxyl methyl cellulose) [21]

ความหนืด

ความหนืดเป็นสิ่งสำคัญในการเตรียมสารละลาย CMC ซึ่งสามารถเตรียมได้ที่ความหนืดต่างๆ เช่น สารละลายที่สามารถปรับเปลี่ยนความหนืดและเปลี่ยนค่าแรงเค้นได้ ดังนั้น จึงสามารถเตรียมสารละลาย CMC จะประกอบไปด้วยชนิดและจำนวนของตัวบวกรวมที่ละลายใน CMC และในการเตรียมจะต้องมีการควบคุมอุณหภูมิสถานะที่มีแรงเค้นที่เหมาะสม

ความเข้มข้น

ความหนืดของสารละลาย CMC ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น

แรงเค้น

สารละลาย CMC ที่ใช้จะมีลักษณะ ข้น แฉวนลอยในน้ำ เป็นเจล มีความเสถียรหรือมีการเปลี่ยนแปลงของลักษณะสารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ หรือให้เกิดการแฉวนลอยในน้ำ ซึ่งจะต้องเตรียมให้สารมีแรงเค้นที่เหมาะสม

อุณหภูมิ

ความหนืดของสารละลาย CMC ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้นการกำหนดอุณหภูมิจึงทำให้มีความสำคัญต่อระดับความหนืดของสารละลาย CMC อย่างไรก็ดีตามระยะเวลาที่ให้ความร้อนและระดับความร้อนที่ให้ถ้าสูงเกินไปก็จะไม่ดีต่อการเตรียมสารละลาย CMC และทำให้ความหนืดลดลงไปด้วย

ค่า pH

สารละลาย CMC โดยทั่วไปแล้วจะมีความหนืดที่เหมาะสมในช่วง pH ที่เหมาะสม สารละลาย CMC ที่มีความหนืดมากๆ และมีความเสถียรที่ดีจะอยู่ในช่วง pH 7-9 ที่ pH สูงกว่า 10 ความหนืดของสารละลาย CMC จะลดลงเล็กน้อย ถ้า pH ต่ำกว่า 4 จะละลายในกรดได้น้อยมากและจะมีความหนืดที่สูงมาก

2.4 กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) [8]

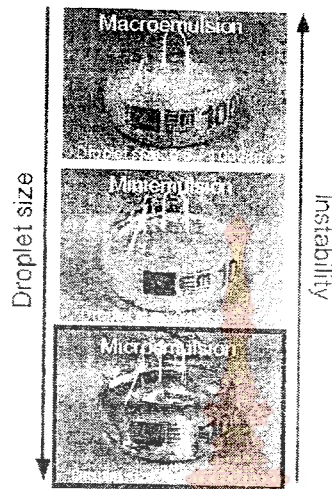
2.4.1 อิมัลชัน (Emulsion)

อิมัลชัน หมายถึง ผลิตภัณฑ์รูปหนึ่งซึ่งประกอบไปด้วยของเหลวที่ไม่สามารถละลายเข้ากันได้อย่างน้อย 2 ชนิดขึ้นไปมารวมกัน และสามารถทำให้ของเหลวทั้ง 2 ชนิดนี้อยู่รวมกันโดยไม่แยกชั้นกัน ซึ่งต้องใช้สารที่เรียกว่า Emulsifier เข้าช่วยทำให้อิมัลชันที่เห็นมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ถ้าส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์จะเห็นเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคภายใน กับ วัฏภาคภายนอก

ชนิดของอิมัลชัน อาจแบ่งได้ตามขนาดของวัฏภาคภายในได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. แมคโครอิมัลชัน (Macroemulsion) คือ อิมัลชันที่มีขนาดของวัฏภาคภายในประมาณ 0.5-1000 ไมโครเมตร มีลักษณะภายนอกขุ่นอย่างเห็นได้ชัด
2. มินิอิมัลชัน (Miniemulsion) คือ อิมัลชันที่มีขนาดของวัฏภาคภายในประมาณ 0.1-0.5 ไมโครเมตร มีลักษณะกึ่งกลางระหว่างความใสและความขุ่น

3. ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) คือ อิมัลชันที่มีขนาดของวัฏภาคภายในประมาณ 0.005-0.1 ไมโครเมตร มีลักษณะใสจนสามารถมองเห็นทะลุผ่านได้



รูปที่ 2.8 ลักษณะและขนาดวัฏภาคภายในของไมโครอิมัลชัน [8]

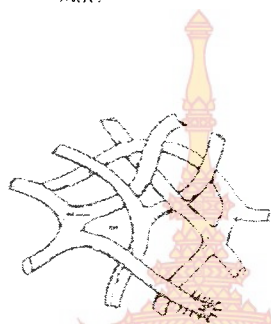
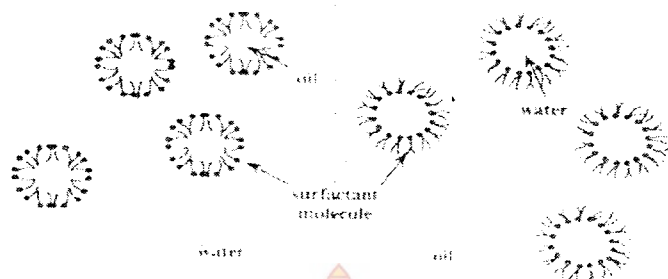
2.4.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

เป็นระบบที่มีความคงตัวเชิงอุณหพลศาสตร์ ซึ่งประกอบด้วยของเหลวสองชนิดที่ไม่ผสมกัน คือน้ำ และตัวทำละลายอินทรีย์ โดยมีสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นตัวช่วยให้เกิดการผสมกันได้ โดยที่น้ำหรือตัวทำละลายอินทรีย์นั้นจะเกิดการกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ ขนาดนาโนเมตร และคงตัวโดยมองเห็นเป็นเนื้อเดียวกันได้ เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่เหมาะสมเข้าช่วยซึ่งการกระจายตัวที่เกิดขึ้นนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบคือ

1. Oil - in - water microemulsion หรือ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า micells
2. Water - in - oil microemulsion หรือ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า reversed micells
3. Bicontinuous microemulsion

(a) Oil - in - water microemulsion

(b) Water - in - oil microemulsion



(c) Bicontinuous microemulsion

รูปที่ 2.9 ไมโครอิมัลชันในรูปแบบต่างๆ [8]

ระบบอิมัลชันทั้ง 3 แบบที่กล่าวมานี้จะมีของเหลวอยู่ 2 เฟส ที่กระจายตัวอยู่ด้วยกัน โดยไม่ละลายเข้าหากัน ซึ่งในความหมายของชื่อ Water - in - oil microemulsion (w/o) หรือ Oil - in - water microemulsion (o/w) นั้นจะทำให้ทราบว่า เฟสแรกจะเป็นเฟสที่กระจายตัว (Dispersed phase) เข้าไปเป็นหยดเล็กๆ ที่ถูกล้อมรอบด้วยเฟสที่สองซึ่งจะเป็นเฟสที่สองซึ่งจะเป็นเฟสที่ต่อเนื่องไม่ขาดตอน (Continuous phase)

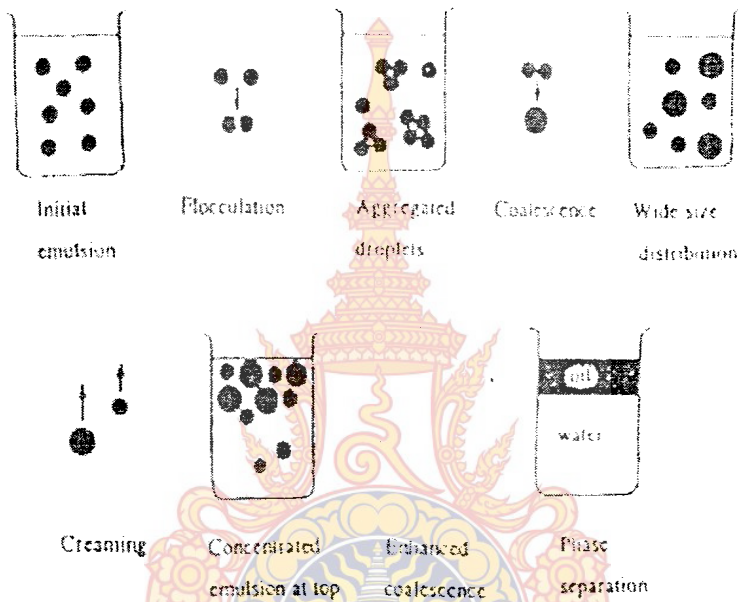
2.4.3 ความไม่เสถียรในระบบไมโครอิมัลชัน

ในระบบอิมัลชันนั้นอาจเกิดความไม่เสถียรขึ้นได้ ซึ่งความไม่เสถียรที่เกิดขึ้นนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 แบบคือ

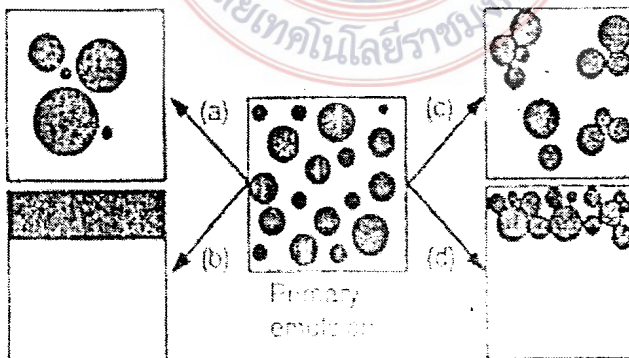
1. Flocculation เป็นความไม่คงตัวชนิดไม่ถาวร เกิดจากวิถีภายใต้อิทธิพลที่กระจายตัวอยู่มีแรงผลักดันน้อย ทำให้เกิดการเคลื่อนที่เข้ามาอยู่ชิดกันแต่ไม่รวมตัวกัน
2. Coalescence เป็นความไม่คงตัวชนิดถาวร โดยจะเกิดการรวมตัวของวิถีภายใต้อิทธิพลใน 2 หยดหรือมากกว่าเป็นหยดเดียว ซึ่งส่งผลให้ปริมาตรเพิ่มขึ้นแต่พื้นที่ผิวรวมลดลง

3. Creaming เมื่อวัฏภาคภายในที่แยกตัวไปอยู่ชิดกันเป็นจำนวนมากแล้ว จะส่งผลให้เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นระหว่างเฟสกระจายตัวและเฟสต่อเนื่องขึ้นมากพอที่จะทำให้เกิดการลอยตัวขึ้น (การเกิดเป็นครีม) หรือจมลง (การตกตะกอน)

4. Breaking หรือ Enhance coalescence (การแตกตัว) เกิดจากการรวมตัวอย่างต่อเนื่องของอนุภาคเล็กๆ ให้กลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่อย่างรวดเร็ว จนทำให้สามารถเห็นการแยกตัวออกเป็น 2 เฟสด้วยตาเปล่า



รูปที่ 2.10 ลักษณะการรวมตัวของอนุภาคในรูปแบบต่างๆ [8]

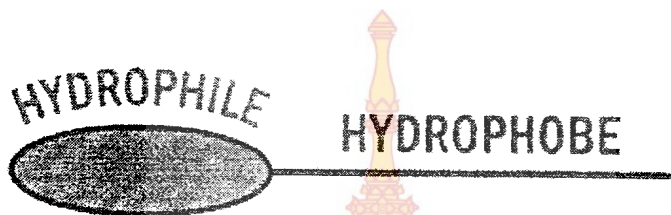


รูปที่ 2.11 ความไม่เสถียรของระบบอิมัลชัน (a) Coalescence; (b) Breaking; (c) Flocculation; (d) Creaming [8]

2.4.4 สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) [14]

สารลดแรงตึงผิวนี้นี้มีความสามารถในการดูดซับที่ผิวหน้าและช่วยลดแรงตึงผิว ซึ่งโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวนี้นี้จะประกอบไปด้วย 2 ส่วนคือ

1. ส่วนที่เป็น nonpolar hydrophobic tail จะมีลักษณะเป็นไฮโดรคาร์บอนสายตรง หรือมีกิ่งซึ่งไม่มีขั้ว
2. ส่วนที่เป็น polar hydrophilic group ส่วนนี้เป็นส่วนที่มีขั้วซึ่งอาจเป็นได้ทั้งขั้วบวกและขั้วลบ



รูปที่ 2.12 ลักษณะ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว [8]

สามารถแบ่งประเภทของสารลดแรงตึงผิวออกตามลักษณะ โครงสร้างของส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic group) ได้เป็น 4 แบบคือ

1. Anionic surfactant คือ สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนที่ชอบน้ำเป็นประจุลบ เช่น
 - Carboxylic acids
 - Sulfuric ester (sulfate)
 - Alkane sulfonic acids
 - Alkyl aromatic sulfonic acids
 - Miscellaneous anion hydrophilic groups
2. Cation surfactant คือ สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนที่ชอบน้ำเป็นประจุบวก เช่น
 - Quaternary Ammonium Salt
 - Imidazolinium Salt
 - Ethoxylated Fatty Amines
3. Nonionic surfactant คือ สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนที่ชอบน้ำไม่มีประจุ เช่น
 - Ether linkage to solubilizing group
 - Ester linkage
 - Amide linkage
 - Multiple linkage

- Miscellaneous linkage

4. Amphoteric surfactant คือ สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนที่ชอบน้ำเป็นได้ทั้งประจุบวกและประจุลบ เช่น

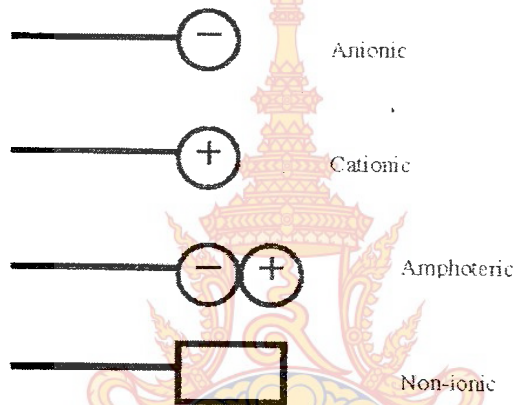
- Amino and carboxyl

- Amino and sulfuric ester

- Amino and alkane sulfonic acid

- Amino and aromatic sulfonic acid

- Miscellaneous combination of basic and acid group



รูปที่ 2.13 ลักษณะโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ [8]

ธรรมชาติของสารลดแรงตึงผิวนั้นจะเป็นตัวแปรที่สำคัญตัวหนึ่งในการที่จะควบคุมชนิด และรูปแบบของการเกิดอิมัลชันได้ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่ดีนั้นควรมีสมบัติในการปรับตัวให้เข้ากับพื้นผิวของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี และเนื่องจากความซับซ้อนของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจึงเป็นการยากที่จะกำหนดชนิดของสารลดแรงตึงผิวให้เหมาะกับระบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ สารที่เติมลงในสารละลาย specific surfactant interaction ดังนั้นการเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวโดยการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวโดยการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวกับสมบัติของระบบ ส่วนใหญ่จึงขึ้นกับประสิทธิภาพการทดลองมากกว่าตามทฤษฎี โดยทั่วไปการเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวนั้นสิ่งที่ควรพิจารณา คือ สารลดแรงตึงผิวนั้นจะต้องมีพื้นที่มากพอที่จะทำปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดการดูดซับที่ผิวหน้าของน้ำ – ตัวทำละลายอินทรีย์อย่างเพียงพอ ซึ่งทั้งนี้ทั้งนั้นจะต้องสอดคล้องกับสภาวะที่ใช้ คือ ธรรมชาติของเฟสตัวทำละลายอินทรีย์ อุณหภูมิ และความดัน นอกจากนั้นสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ควรจะมี ความแข็งแรงของฟิล์มที่ผิวระหว่าง 2 เฟสเพื่อที่จะทำให้ระบบอิมัลชันมีความคงตัวสูง และส่วน

ที่สำคัญอีกส่วนในการพิจารณาเลือกชนิดของสารลดแรงตึงผิวคือ ชนิดของอิมัลชันที่ต้องการ และธรรมชาติของเฟสตัวทำละลายอินทรีย์กล่าวคือ ในระบบ w/o microemulsion ควรเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์สูง ส่วนระบบ o/w microemulsion ควรใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความเป็นขั้วสูง เนื่องจากจะมีความสามารถในการละลายในน้ำได้ดี

2.5 กระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชัน

(Photocatalytic oxidation) [11]

กระบวนการโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชัน เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photoreaction) ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยานี้เป็นแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalysis) คือ การเร่งที่ผิวหน้าระหว่างสถานะที่ต่างกันของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งสถานะ โดยทั่วไปโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับ (Adsorbed) ไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มสลาย

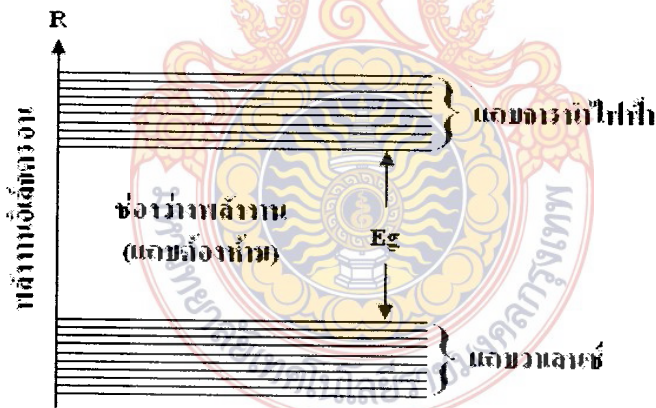
2.5.1 แคตะไลซิส (Catalysis) [9]

ปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เข้ามาช่วยเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น เรียกว่าปฏิกิริยาแคตะไลซิส (Catalytic reaction หรือ Catalysis) ปฏิกิริยาแคตะไลซิสสามารถแบ่งออกได้เป็น ปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous reaction) กับปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ในปฏิกิริยาแคตะไลซิสแบบเอกพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น ของเหลวหรือแก๊ส ในปฏิกิริยาแคตะไลซิสแบบวิวิธพันธุ์ สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะที่ต่างกัน โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งและสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส ในกระบวนการอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับระบบวิวิธพันธุ์ ปฏิกิริยาแคตะไลซิสแบบวิวิธพันธุ์ทุกปฏิกิริยาจะเริ่มต้นด้วย การดูดซับ (Adsorption) แก๊สที่ทำปฏิกิริยา (Reacting gases) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้พันธะภายในโมเลกุล (Intramolecular bond) อ่อนแอลง ถัดมาสปีชีส์ (Species) ที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวซึ่งจะมีหลายขั้นตอนและสุดท้ายผลิตภัณฑ์จะเกิดการคายซับ (Desorb) ออกจากพื้นผิวในสถานะแก๊ส [17]

มีตัวแปรหลายตัวที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา เช่น การเป็นพิษ (Poisoning) การอุดตัน (Fouling) การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering or Migration) การสูญเสียสปีชีส์ที่ว่องไว (Loss of active species) และอื่นๆ เครื่องมือต่างๆ ที่ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) ไมโครสโกปี (Microscopy) ดิฟแฟรกชัน (Diffraction) เป็นต้น

อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยหนึ่งหรือหลายของค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวอยู่บนตัวรองรับ (Support) ที่มีพื้นที่ผิวมาก ตัวรองรับเป็นส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจริงๆ มาเกาะอยู่ พื้นที่ผิวข้างนอกของตัวรองรับจะมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ส่วนใหญ่จะอยู่ภายในรูพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น ตัวรองรับสามารถมีพื้นที่ผิวในรูพรุนได้ตั้งแต่ $1 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนที่มีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น จุดประสงค์หลักของการใช้ตัวรองรับก็เพื่อให้ได้มาซึ่งการกระจายตัวที่เหมาะสมขององค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและความเสถียร เมื่อเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering) อย่างไรก็ตามกระบวนการโดยรวมจะเกิดที่องค์ประกอบที่ว่องไวกับที่ตัวรองรับ [17]

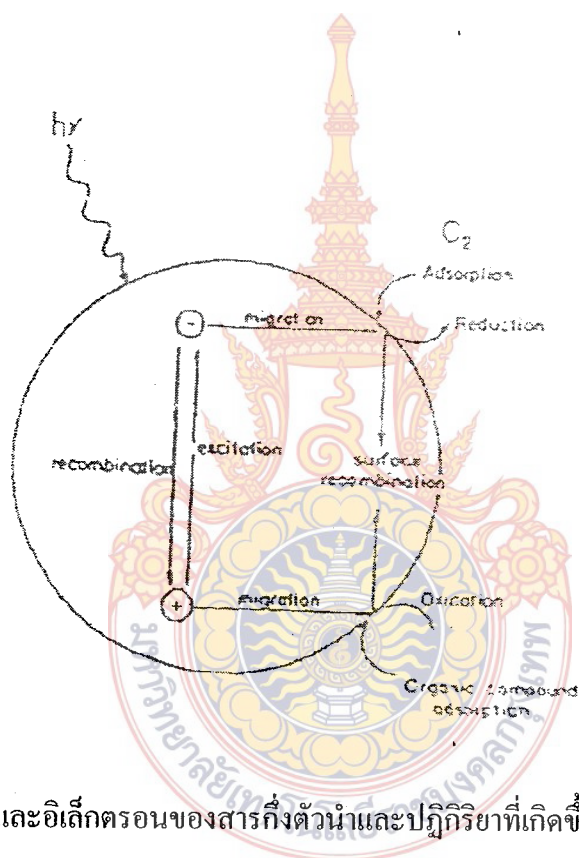
ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชันนี้ เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำทั้งนี้เพื่อที่จะให้เข้าใจการเกิดปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องศึกษา และทำความเข้าใจกับโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ สารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานที่น่าสนใจอยู่สองแถบ คือ แถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกแยกจากกัน โดยมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ซึ่งมีความกว้าง E_g กันอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 โครงสร้างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ [11]

กระบวนการโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชัน ในเฟสน้ำ (Aqueous phase) คือ กระบวนการโฟโตออกซิเดชัน (Photo oxidation) ของอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง (Photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน E_g ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น เปลี่ยนที่อยู่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ เรียกว่า โฮล (Hole) แทนด้วยสัญลักษณ์ h^+ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในแถบ

การนำไฟฟ้าแทนด้วยสัญลักษณ์ e_{cb}^- ซึ่ง h_{vb}^+ และ e_{cb}^- สามารถที่จะกลับมาอยู่ในสถานะเดิมได้อีก เรียกว่า รีคอมไบเนชัน (Recombination) ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญของกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน และที่ผิวหน้าระหว่างของแข็งและของเหลว (Solid-Liquid interface) อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำไฟฟ้าไปสู่ตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ในสารละลาย เรียก รีดักชัน (Reduction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในสารละลายไปสู่โซลในแถบวาเลนซ์ เรียก ออกซิเดชัน (Oxidation) (รูปที่ 2.15) ซึ่งโซลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์เป็นตัวรองรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong - oxidation)



รูปที่ 2.15 การเกิดโซลและอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ [11]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันคือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจาก

- 1) มีเสถียรภาพต่อสารเคมี ไม่ละลาย สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในปริมาณสูง
- 2) มีประสิทธิภาพ ราคาสูงและไม่มีอันตราย
- 3) มีช่องว่างพลังงาน E_g ไม่สูง ($E_g > 3.2 \text{ eV}$) และดูดซับแสงที่ความยาวคลื่นต่ำ

ประมาณ 390 nm.

2.5.2 กระบวนการบำบัดโดยใช้แสงอัลตราไวโอเลต ร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์

เนื่องจากไททาเนียมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่ง ดังนั้นเมื่อได้รับพลังงานการกระตุ้นจากแสงยูวี ทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์เคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชัน เกิดเป็น e^- และ h^+ ดังสมการ



ในสถานะที่ไม่มีตัวให้หรือรับอิเล็กตรอน (Electron donor หรือ Electron acceptor) e^- และ h^+ ที่เกิดขึ้นจะกลับมารวมตัวกันอีกภายในระยะเวลาอันรวดเร็ว ประมาณ 1×10^{-9} วินาที (Nanoseconds) และจะได้รับความร้อนออกมา ดังสมการ



h^+ อาจทำปฏิกิริยาโดยตรงกับโมเลกุลของสารที่ติดกับผิวของอนุภาค TiO_2 หรือทำปฏิกิริยากับ OH^- และ H_2O ที่ติดกับผิวของอนุภาค TiO_2 OH^- และ H_2O เกิดเป็น $OH^\bullet$ ดังสมการ



e^- ในบางกรณีอาจทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารประกอบที่จะบำบัด หรือโดยส่วนใหญ่แล้วจะทำปฏิกิริยากับ O_2 เป็น $O_2^{\bullet-}$, O_2^{2-} ดังสมการ



ซึ่ง O_2^{2-} จะทำปฏิกิริยาต่อไปจนได้เป็น H_2O_2 ดังสมการ



ซึ่ง H_2O_2 ที่เกิดขึ้นจากการฉายแสงยูวีไปยัง TiO_2 ก็สามารถทำให้เกิด $OH^\bullet$ ได้ดังสมการ (2.14) (เช่นเดียวกับกระบวนการ UV/ H_2O_2)





หรือสามารถทำปฏิกิริยากับแสงยูวีโดยตรง เกิดเป็น $OH^{\cdot}$ ได้ดังสมการที่ (2.14) (เช่นเดียวกับกระบวนการ UV/H₂O₂)



$OH^{\cdot}$ ที่เกิดขึ้นจะไปทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการบำบัดต่อไป

นอกจากนี้ Matthew ได้ให้ความเห็นว่า สมการที่ (2.10) และ (2.11) เป็นปฏิกิริยาหลักในการเกิด $OH^{\cdot}$ บนผิวไททาเนีย ถ้าไม่มีตัวรับอิเล็กตรอนที่จะมาทำปฏิกิริยากับ e_{hv}^- ที่ผิวไททาเนีย e_{hv}^- และ h_{hv}^+ จะกลับมารวมตัวกันภายในระยะเวลาอันรวดเร็วดังที่กล่าวมาแล้วในสมการที่ (2.9) ดังนั้นการเพิ่มปริมาณ O₂ ในสารละลายจะทำให้ e_{hv}^- ถูกดึงไปทำปฏิกิริยาตามสมการที่ (2.12) และ (2.13) จึงไม่เกิดการกลับมารวมตัวกันใหม่ เป็นเหตุให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น

$OH^{\cdot}$ จะเป็นตัวออกซิไดซ์สี และสลายพันธะ โครโมฟอร์ของสี (Chromophore) ทำให้สีจากเดิมที่เคยสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าเปลี่ยนเป็นไม่มีสี

2.5.3 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชัน

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชัน ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-เบส ปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ Dosage) ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนเบื้องต้น (Initial substrate concentration) อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย (Dissolved oxygen) ความเข้มของแสง (Light intensity) และปริมาณไอออนบวก-ลบในสารละลาย (Dissolved anions – cations)

2.5.3.1 ค่าความเป็นกรด – เบส (pH) ประสิทธิภาพในการโฟโตออกซิเดชันขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด – เบส ในสารละลายซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่าความเป็นกรด – เบส มีผลต่อความสามารถในการดูดเกาะของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย เพราะประจุไฟฟ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเมื่อค่าความเป็นกรด – เบส สูงหรือต่ำ โดยประจุที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาประจุบวกที่ค่าความเป็นกรด – เบส ต่ำและจะเป็นลบที่ค่าความเป็นกรด – เบสสูง สำหรับไททาเนียมไดออกไซด์ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ทำให้ประจุเป็นกลาง จากการศึกษาของ Tang และคณะได้สรุปว่าไฮดรอกซิล (h_{hv}^+) จะมีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตแคตะไลซิส (Photocatalysis) เมื่อค่าความเป็นกรด – เบสน้อยกว่า 3 ในขณะที่ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^{\cdot}$) มีความสำคัญในการทำปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด – เบสมากกว่า 3 นอกจากนี้ค่าความเป็นกรด – เบสที่เปลี่ยนแปลงไปแล้วยังทำให้ค่าช่องว่างพลังงาน Eg ของสารกึ่งตัวนำประเภทเมทัล-ออกไซด์ (Metal oxide) เปลี่ยนแปลงได้ (0.059 mV/pH unit)

สีย้อมผ้าต่างชนิดกันมีความสามารถในการที่จะสลายตัวได้ ในสภาวะค่าความเป็นกรด - เบส ซึ่งการสลายตัวนี้มีผลมาจากความสามารถในการดูดเกาะของสีย้อมผ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

2.5.3.2 ความเข้มข้นของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ในสารละลายทำหน้าที่ให้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^{\cdot}$) ทำปฏิกิริยาและเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีและไททาเนียมไม่เพียงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้สารอินทรีย์ในสารละลายยึดเกาะ การยึดเกาะของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ขึ้นอยู่กับปริมาณและขนาดอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงเป็นหนึ่งในปัจจัยควบคุมการเกิดปฏิกิริยา

ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่มากเกินไปในสารละลาย จะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันลดลงเนื่องจากอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มากเกินไป จะไปขัดขวางแสงยูวีที่ส่องลงไปในสารละลาย ทำให้ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคของแสงยูวีที่ส่องลงไปในสารละลาย ทำให้ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคของแสง (Photon : $h\nu$) และปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลลดลง ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาเรื่องโฟโตออกซิเดชันส่วนใหญ่จะมีปริมาณความเข้มข้น 1 – 5 g/L

2.5.3.3 ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนดั้งเดิม ข้อมูลวิจัยจำนวนมากได้แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสีย้อมผ้าตั้งต้นที่ต่ำจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสูง Davis และคณะ ได้ชี้ให้เห็นว่าแสงยูวีจะถูกดูดซับทั้งจากอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระจายอยู่ในสารละลายและสีย้อมผ้าในสารละลาย ซึ่งเป็นผลในการลดการส่องผ่านของแสงยูวี แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นด้วยเหมือนกัน ถ้าหากโครงสร้างโมเลกุลมีความซับซ้อนต่ำ เช่น คลอโรฟอร์ม (Chloroform) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัด แต่หากโครงสร้างมากขึ้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้นก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดมากขึ้นด้วย แต่ในทางตรงกันข้ามจากการศึกษาของ Gupta ได้ทดสอบสารพีซีอี (Perchloroethylene, PCE) ผลที่ได้คือประสิทธิภาพในการกำจัดจะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของพีซีอีตั้งต้นสูงขึ้น

2.5.3.4 อุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราการกำจัดสีในสารละลายเพิ่มขึ้น Bing – Nan และคณะ ได้ทำการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 55°C ประสิทธิภาพในการกำจัดสีมีค่ามากกว่าเป็น 2 เท่าที่อุณหภูมิ 25°C และเมื่อดูจากทฤษฎีทางจลนศาสตร์ (Kinetic theory) อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราการทำปฏิกิริยาจากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius) เขียนได้ดังนี้

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (2.21)$$

เมื่อ k = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา, $(\text{min})^{-1}$ (Reaction Rate Constant, min^{-1})

A = แฟกเตอร์แห่งความถี่, $(\text{min})^{-1}$ (Frequency Factor or Pre – Exponential, min^{-1})

R = ค่าคงที่ = $8.3143 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Constant = $8.3143 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) (Absolute Temperature, K)

ซึ่งสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ได้จากความชันของกราฟลอการิทึม (Logarithm) ที่เขียนกราฟระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) กับค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ $1/T$

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \quad (2.22)$$

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิสเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ e_{cb}^- และ h_{cb}^+ กับสารปนเปื้อนในสารละลายมีค่ามากกว่าอัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ e_{cb}^- และ h_{cb}^+ (Recombination) และอาจเนื่องมาจากความถี่ในการชนกันของโมเลกุลมีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและอาจเนื่องมาจากการลดลงของพลังงานการกระตุ้นในการทำปฏิกิริยา

2.5.3.5 ปริมาณออกซิเจนละลาย อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนละลายเพิ่มขึ้น ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิส เพราะออกซิเจนจะยึดเกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำหน้าที่ยึดจับ e_{cb}^- ที่แถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์ไอออน และจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) ต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และด้วยเหตุนี้ออกซิเจนจึงทำหน้าที่เป็นตัวขัดขวางการกลับมารวมตัวกันใหม่ (Recombination) ของ e_{cb}^- และ h_{cb}^+ นอกจากนั้นออกซิเจนยังทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล

2.5.3.6 ความเข้มข้นของแสง เนื่องจากความเข้มข้นของแสงโดยตรง (ความเข้มแสง คือพลังงานต่อหน่วยพื้นที่ต่อเวลา; อนุภาคแสง 1 โฟตอน (Photon) ที่มีความถี่ ν มีพลังงาน $E = h\nu$ คิดเป็น 1 ควอนตัม) ถ้าให้พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบนหนึ่งหน่วยพื้นที่ของผิวโลหะเป็น E_T ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบบน} &= \text{พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบน} / \text{พลังงานของแสง 1 โฟตอน} \\ &= E_T = hv \end{aligned}$$

จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบบน 1 วินาที = ความเข้มของแสง / h

ไอน์สไตน์ (Einstein) ได้ตั้งสมมุติฐานว่า 1 โฟตอนจะทำให้เกิด 1 โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ดังนั้นจำนวนโฟโตอิเล็กตรอน α ความเข้มแสงเพื่อที่จะกระตุ้นไททาเนียม-ไดออกไซด์ให้เกิด e_{cb}^- และ h_{cb}^+ ต้องใช้ความยาวคลื่นแสงที่ส่องประมาณ 390 nm หรือต้องมีพลังงานอย่างน้อย 3.2 eV Ollis และคณะ ได้สรุปผลของความเข้มของแสงที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไว้ว่า ที่ระดับความเข้มแสงต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสง และที่

ระดับความเข้มแสงปานกลางอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามรากที่สองของความเข้มแสง และที่ระดับความเข้มแสงสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มแสง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่เมื่อถึงจุดจำกัดของการเคลื่อนย้ายมวล (Mass transfer limit) อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการสลายตัวของควอนตัม (Quantum efficiency of degradation = สัดส่วนของการสลายตัวต่อจำนวนโฟตอนที่ใช้) จะมีค่าคงที่ที่ระดับความเข้มแสงต่ำและจะแปรผกผันกับรากที่สองของความเข้มแสงที่ระดับความเข้มแสงปานกลางและจะแปรผกผันกับความเข้มแสงที่ระดับความเข้มสูง

Kawakuchi ได้สรุปเกี่ยวกับสมการ Langmuir – Hinshelwood kinetic rate ไว้ว่าที่ระดับความเข้มแสงสูง การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) จากปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (First order) ไปสู่รากที่สอง (Square root order) เกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และที่ระดับความเข้มแสงต่ำ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) เปลี่ยนจากปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ไปสู่ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero order) เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

2.5.3.7 ปริมาณไอออนบวก-ลบ ในสารละลาย โดยปกติแล้วน้ำเสียชุมชนและน้ำเสียอุตสาหกรรมจะมีสารอนินทรีย์ (Anious หรือ Cations) ประกอบอยู่ด้วยนอกเหนือจากสารอินทรีย์ เช่น เหล็ก (III) (Fe^{3+}) เหล็ก (II) (Ferrous) แมงกานีส (Manganese) สังกะสี (Zinc) คลอไรด์ (Chloride) คาร์บอเนต (Carbonate) ไบคาร์บอเนต (Bicarbonate) ซัลเฟต (Sulfate) ไนเตรต (Nitrate) และฟอสเฟต (Phosphate) ซึ่งไอออนบางชนิดจะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาและบางชนิดจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา น้ำเสียที่ถูกปนเปื้อนด้วยสารอินทรีย์ หากมีความเข้มข้นของโลหะสูงในน้ำเสียนั้น อาจจะต้องทำการบำบัดขั้นต้นเพื่อกำจัดโลหะออกบางส่วน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายตัวของสารอินทรีย์ในปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน

ความเข้มข้น 1 mM CO_3^{2-} , 0.2 มิลลิโมลาร์ Al^{3+} 0.5 มิลลิโมลาร์ Zn^{2+} สามารถลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาของคลอโรฟอร์ม (Chloroform) ได้ 50%, 70% และ 60% ตามลำดับ ในทางตรงกันข้าม $Fe(III)$ จะเพิ่มอัตราการกำจัดฟีนอล (Phenol) อาจเนื่องมาจาก $Fe(III)$ เป็นตัวรับอิเล็กตรอนและสามารถทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลเพิ่มขึ้น และปริมาณสารเงิน (Ag)ปรอท (Hg) ทองแดง (Cu) แพลทินัม (Pt) หรือแคดเมียม (Cd) แต่ละชนิดเท่ากับ 0.49 mM สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของกรดซาลิไซลิก (Salicylic acid) ในสภาวะขาดแคลนออกซิเจนได้

โซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$) โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โดยปกติแล้วจะถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่ง Bing – Nan และคณะ ได้ศึกษาพบว่าคาร์บอเนต (CO_3^{2-})₂ เป็นตัวยับยั้งการกำจัดสีมากที่สุด รองลงมาได้แก่ คลอไรด์ (Cl^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) ตามลำดับ และจากการศึกษาของ Haarstrick และคณะ พบว่าไบคาร์บอเนต Halmann ได้ศึกษาพบว่าคาร์บอเนต

ไบคาร์บอเนต ในเตรต และเปอร์คลอเรตไอออน (Perchlorate ions) มีผลเล็กน้อยต่อปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน

ในสภาวะความเป็นเบส อัตราการสลาย 2,4,6 – TCP (2,4,6 - Triclorophenol) โดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อคลอไรด์ไอออนมีความเข้มข้นมากกว่า 60 mg/L การเกิดปฏิกิริยาสามารถถูกขัดขวางได้โดยประจุบวก เช่น Na^+ เนื่องจากประจุบวกสามารถที่จะรับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิส และทำให้เกิดการรวมตัวกันใหม่ของ e_{cb}^- และ h_{cb}^+ (Recombination) จากการทดลอง Davis และ Huang สรุปได้ว่ามีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยในอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อันเนื่องมาจากไอออนที่เปลี่ยนไป ซึ่งนี่คือข้อดีอย่างหนึ่งของการใช้กระบวนการโฟโตแคตะไลซิส

2.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ชฎาภา ชยามานนท์ [5] ศึกษาการสังเคราะห์สารดูดซับจากโซลเจลและคุณสมบัติในการดูดซับสารระเหยอินทรีย์ในการสังเคราะห์ใช้ Tetraethoxysilane (TEOS) เป็นสารตั้งต้นและสารลดแรงตึงผิวเป็น Template โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ (1) ชนิดของสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ Cationic Type: Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) , Anionic Type: Sodium Dodecyl Sulfate(SDS) และ Nonionic Type: Polyoxyethylene Cetyl Ether (Brif56) (2) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS (3) อัตราส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อ TEOS (4) สภาวะกรดและเบส และศึกษาความสามารถในการดูดซับโทลูอินและฟอร์มาลดีไฮด์

จากผลการทดลองพบว่าปริมาณและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น เมื่อพีเอชของสารละลายตั้งต้นสูงขึ้น และอัตราส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อ TEOS เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับสารระเหยอินทรีย์เพิ่มขึ้นด้วย แต่ในการเพิ่มอัตราส่วนของน้ำไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับเมื่อสังเคราะห์โดยใช้ CTAB เป็น Template และพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ CTAB ต่อ TEOS เท่ากับ 0.375 ในสภาวะต่าง มีความสามารถในการดูดซับมากที่สุด โดยสามารถดูดซับโทลูอินได้ 1.2693 กรัมโทลูอิน/กรัมสารดูดซับ และสามารถดูดซับฟอร์มาลดีไฮด์ได้ 1.1297 กรัมฟอร์มาลดีไฮด์/กรัมสารดูดซับ และเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับของ Xerogel กับ สารดูดซับที่สังเคราะห์โดยใช้ Template เทคนิค พบว่า ความสามารถในการดูดซับโทลูอินและฟอร์มาลดีไฮด์ของ Xerogel ต่ำกว่ามาก

จินดา เงินสุทธิชัย และ จิรวดี ศรีธรา [4] ศึกษาวิธีการสังเคราะห์นาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เพื่อให้ได้โครงสร้างผลึกชนิด anatase โดยใช้เทคนิคการสังเคราะห์ที่เรียกว่า โซล - เจล (sol - gel) โดยผลึก anatase ของ TiO_2 นี้มีข้อได้เปรียบในแง่ของการเพิ่มพื้นที่ผิของ

อนุภาค ซึ่งจะมีประโยชน์เป็นอย่างมากในเชิงการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้นของการสังเคราะห์ TiO_2 ด้วยเทคนิค sol - gel ในงานวิจัยครั้งนี้จะใช้สารละลายของ ไททานิล ซัลเฟต (titanyl sulfate) ซึ่งสารนี้เป็นเกลืออนินทรีย์ของไททาเนียม แทนการใช้ไททาเนียม อัลคอกไซด์ (titanium alkoxide) จากงานวิจัยพบว่า titania sol ที่ได้มีความเสถียรสูงพอสมควร ลักษณะผลึก TiO_2 ที่ได้จะมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาวละเอียดขนาดของอนุภาคก่อนทำ calcinations จะอยู่ในช่วงแคบ เมื่อตกผลึก TiO_2 โครงสร้าง anatase ที่ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 10 - 20 nm ซึ่งอนุภาคนี้นำมาใช้ในการทำ calcinations อยู่ในช่วง 400 - 600 °C พงษ์ศุภนาโน TiO_2 ที่ได้ ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิคหลาย ๆ ชนิด ซึ่งได้แก่ SEM, TEM, XRD, FTIR, DSC, TGA/DTA

Thammanoon Sreethawong และคณะ [18] สังเคราะห์ไททาเนียที่มีอนุภาคนาโนโดยเติมแพลทินัมลงไปโดยวิธีโซล-เจล ในการสังเคราะห์กำหนดให้เติมแพลทินัมร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก ผลที่ได้คือมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแบบใช้แสงที่ดี เนื่องจากมีขนาดนาโน พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนมาก เมื่อนำไปทดสอบมีการกำหนดเวลาในการให้แสงและกำหนดค่า pH ความเข้มข้นของสารละลาย พบว่าในสถานะที่เหมาะสมสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดี

A. Al - Kahlout [14] ซึ่ง EQCM และศึกษากลไกการเกิดสีของ $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ ที่เตรียมไว้ด้วยวิธีโซล - เจล ด้วยเครื่องชั่งที่มีการตรวจจับได้ว่องไวมากในการวิเคราะห์มวลที่เปลี่ยนในระหว่างการเกิดสี/การตกสี ในกระบวนการเตรียม $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ ด้วยวิธีโซล - เจล จะเกิดตะกอน 2 ชั้น โดยมีทองคำปรกคลุมแล้วเผาที่อุณหภูมิ 300°C ในอากาศ ในกระบวนการไฟฟ้าเคมีจะศึกษาความเป็นอิเล็กโทรไลต์ของ KOH. ในช่วง -0.4 ถึง +0.57 Vs และ SCE อยู่ที่ 650 V มวลและกระแสไฟฟ้าที่ใช้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามรอบ รอบสูงสุดอยู่ที่ 570 รอบ สุดท้ายพบว่าจะมีการแลกเปลี่ยน OH^- และเกิดการออกซิเดชัน Ni^{2+} เป็น Ni^{3+}

บทที่ 3

วิธีการทำงานวิจัย

บทนี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ CeO_2 / TiO_2 ตลอดจนวิธีการสังเคราะห์ และเครื่องมือในการทำวิจัย

3.1 อุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือในการทำวิจัย

3.1.1 สารเคมี

1. ไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium (IV) isopropoxide, Fluka)
2. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide 85%, Ajax Chemicals)
3. กรดแอซติก (Acetic acid 100%, J.T. Baker)
4. คาร์บอกซิล เมทิล เซลลูโลส (Carboxyl methyl cellulose, CMC, Akucell)
5. เอทานอล (Ethanol, Merck)
6. ซีเรียมไนเตรด เฮกซะไฮเดรต (Cerium (III) nitrate Hexahydrate, Fluka)
7. เฮกเซน (Hexane 95%, Fisher Scientific)
8. บิวทานอล (Butanol-1, Analar)
9. เฮกซะเดซิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์ (CTAB) (Hexadecyl trimethyl-ammonium bromide, Fluka)
10. ไฮไดรซีน (Hydrazine hydrate 98%, Carlo Erba)
11. เมทิลีน บลู (Methylene Blue, Unilab)
12. น้ำกลั่น

3.1.2 อุปกรณ์

1. ปิเปต ขนาด 1 mL 2 mL และ 10 mL
2. หลอดหยด
3. บีกเกอร์ ขนาด 50 และ 250 mL
4. กระดาษกรอง Whatman
5. ขวดเก็บสารตัวอย่าง (Vial) ขนาด 5 mL
6. จานเพาะเชื้อ (Petri dishes)

3.1.3 เครื่องมือ

1. เตาอบ (Oven) Memmert, UFE700
2. เตาเผา (Furnace) Carbolite, CMF1100
3. เครื่องวัดค่าพีเอช (pH meter) Mettler Toledo, Seven Easy
4. เครื่องกวน (Magnetic stirrer) Hotplate & Stirrer, Wellab Wsahs 1
5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Philips, PW 1830 generator
6. X – ray diffraction (XRD), D8 Advance
7. Scanning Electron Microscope (SEM) Leo, 1455VP
8. UV-Visible spectrophotometer (UV-Vis) Cecil instrument, Ce1010

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 การสังเคราะห์ไททาเนีย (TiO_2) ด้วยวิธีโซล-เจลโดยการเติม CMC

1. เตรียมสารละลายไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ความเข้มข้น 0.3 M โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ปริมาตร 300 mL
2. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 M โดยใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย
3. ค่อยๆเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงในสารละลายไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ พร้อมทั้งกวนตลอดเวลา จนสารละลายผสมมีค่า pH ประมาณ 9
4. ล้างตะกอนที่ได้จากข้อ 3 หลายๆครั้ง จนกระทั่งน้ำล้างตะกอนมีค่า pH ประมาณ 7
5. นำตะกอนที่ได้จากข้อ 4 มาทำการเปปไทด์ โดยค่อยๆเติมกรดแอซิติกความเข้มข้น 1 M ขณะเดียวกันนั้น ค่อยๆเติม 1% w/v CMC ปริมาตร 1, 2, 3 และ 4 mL จนกระทั่งสารละลายมีค่า pH ประมาณ 4.5
6. ทำการกรองสารละลายที่ได้อีกครั้งเพื่อกำจัดสิ่งสกปรก
7. นำสารละลายที่ผ่านการกรอง ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จนเกิดเป็นเจล
8. นำเจลที่ได้จากข้อ 7 ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
9. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.2.2 การสังเคราะห์ซีเรีย (CeO_2) ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

1. เติมนิวทานอล 13 mL ใส่ลงไปในเฮกเซน 100 mL จากนั้นเติม CTAB จำนวน 5 g ลงไป
2. นำซีเรียมันโนเรต เฮกซะไฮเดรต จำนวน 2 g มาละลายกับน้ำกลั่น 0.1 mL แล้วเติมลงไปในสารละลายในข้อ 1
3. กวนทิ้งไว้จนได้ไมโครอิมัลชัน เป็นสารละลายใส
4. เติม 5% v/v ไฮดราซีน ลงไปในข้อ 3 ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
6. นำผลิตภัณฑ์ได้จากข้อ 5 ไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของซีเรียที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET)

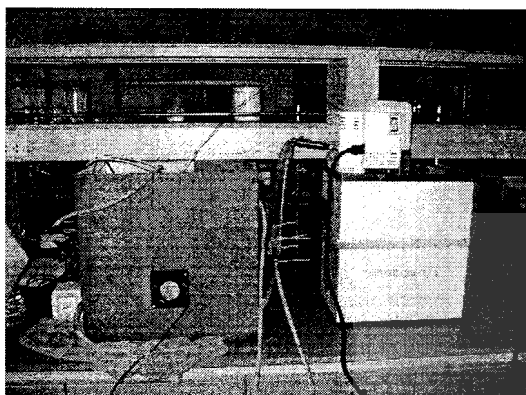
3.2.3 การสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการฝังแบบเปียก

1. นำไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณ 2 g ใส่ลงไปในไมโครอิมัลชัน ที่ประกอบไปด้วยซีเรียมันโนเรต เฮกซะไฮเดรต ปริมาณ 0.5 g พร้อมทั้งกวนเป็นเวลา 30 นาที
2. นำตะกอนที่กรองได้จากข้อ 1 มาอบที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ทำซ้ำข้อ 1-3 โดยเปลี่ยนสัดส่วนของซีเรียมันโนเรต เฮกซะไฮเดรต ในไมโคร-อิมัลชัน เป็น 1 และ 2 ตามลำดับ
5. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของ ($\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscope (SEM)

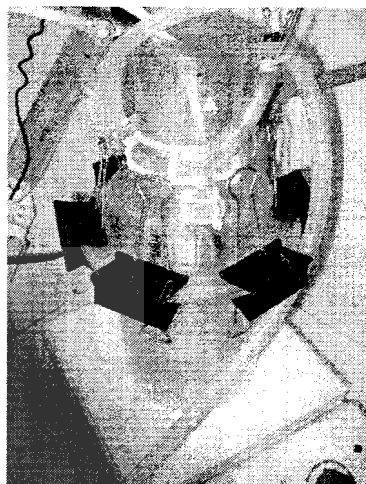
3.2.4 การทดสอบปฏิกิริยาการสลายสีโดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง

1. เตรียมชุดทดลองในรูปที่ 3.1
2. ใส่สารละลายเมธิลีน บลู ความเข้มข้น 3 ppm ลงไปในชุดทดลองที่เตรียมไว้ในข้อ 1
3. ใส่ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ปริมาณ 0.3 g (เตรียมจากโซเดียมมันโนเรต เฮกซะไฮเดรต จำนวน 0.5 g) ลงไปในสารละลายเมธิลีน บลู ที่ใส่ไว้ในชุดทดลอง
4. ทำการฉายแสง UV ขนาด 400 watt ลงในชุดทดสอบ
5. ในระหว่างการทดลอง ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายเมธิลีน บลู ที่ผ่านการฉายแสง ทุกๆ 15 นาที
6. นำสารละลายเมธิลีน บลู ที่เก็บได้ในข้อ 5 มาทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer

7. ทำซ้ำข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนเป็น $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่เตรียมจากเตรียมจากโซเดียมไนเตรด-เฮกซะไฮเดรต ที่ 1 และ 2 g ตามลำดับ

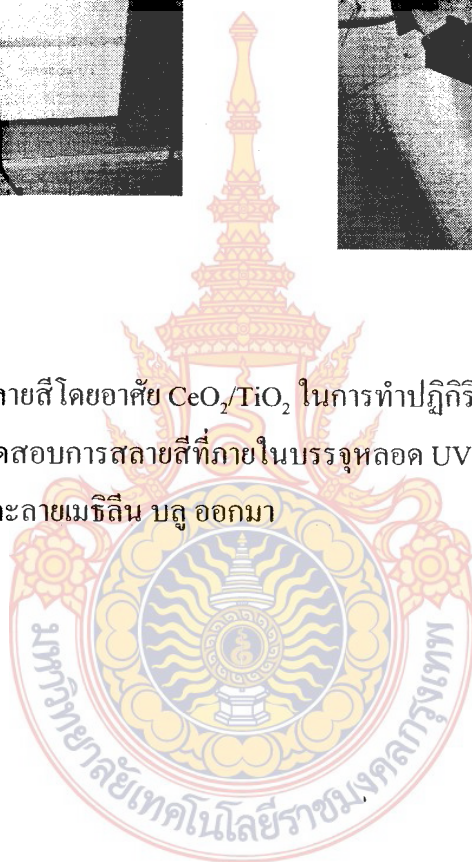


(a)



(b)

รูปที่ 3.1 ชุดการทดสอบการสลายสีโดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง (a) กล่องใส่ชุดทดสอบ (b) ชุดทดสอบการสลายสีที่อยู่ในบรรจุหลอด UV กำลัง 400 watt มีสายยางต่อกับเครื่องเพื่อดูดสารละลายเมธิลีน บลู ออกมา



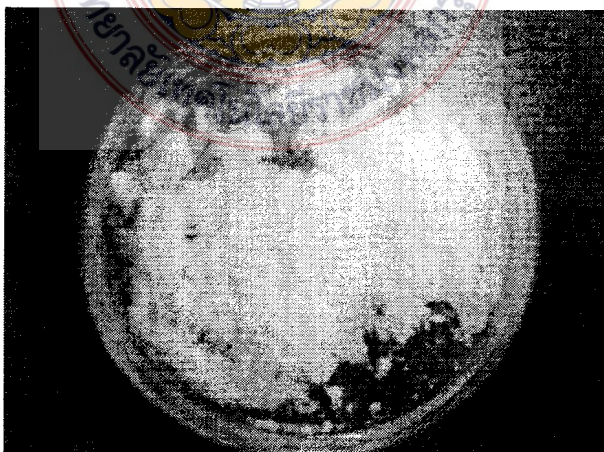
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในการศึกษางานวิจัยนี้ได้แบ่งการศึกษออกเป็น 4 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์ไททาเนีย (TiO_2) ด้วยวิธีโซล-เจล ส่วนที่สองเป็นการเตรียมซีเรีย (CeO_2) ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน ส่วนที่สามเป็นการสังเคราะห์ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการฝังแบบเปียก และส่วนที่สี่ เป็นการทดสอบปฏิกิริยาการสลายสี โดยอาศัย $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง ผลผลิตในแต่ละส่วนถูกนำไปวิเคราะห์หาสมบัติทางด้านต่างๆ ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray Diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscope (SEM) ซึ่งผลของการวิเคราะห์กล่าวได้ดังนี้

4.1 การสังเคราะห์ไททาเนียด้วยวิธีโซล-เจล โดยการเติม CMC

สารละลายของไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ในตัวทำละลายเอทานอล ที่เตรียมได้เป็นสารละลายใสไม่มีสี เมื่อนำตะกอนที่เกิดขึ้นไปเป่าให้แห้งด้วยกรดแอซิดิกและเติมสารละลาย 1% w/v CMC ลงไปจะได้สารละลายที่มีความหนืดมากขึ้น จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนเกิดเจลและทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง จะได้อนุภาคของไททาเนียที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวทึบแสงดังรูป 4.1



รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคไททาเนียที่สังเคราะห์ได้

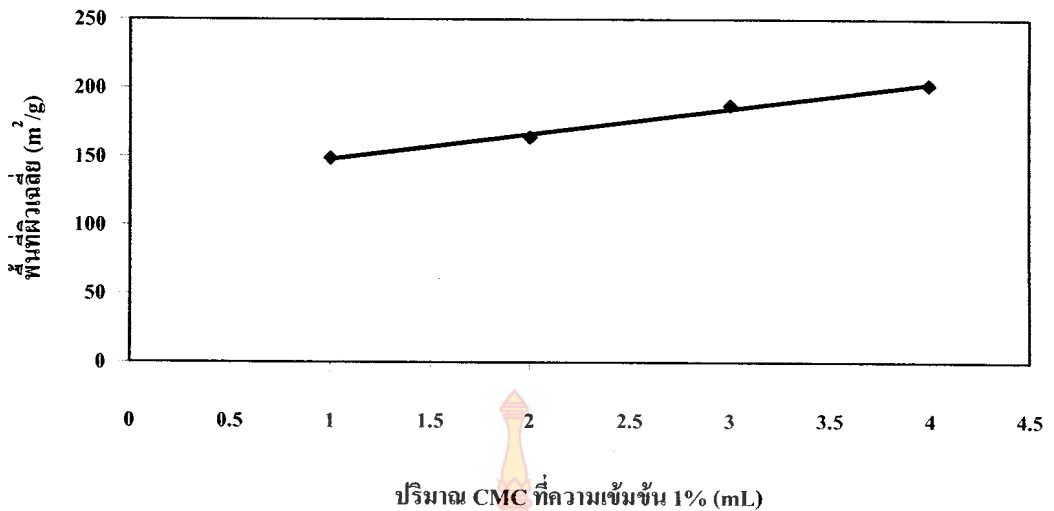
การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของไททาเนียที่สังเคราะห์ได้

อนุภาคไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี BET เพื่อศึกษาผลของการเติม 1% CMC ลงไประหว่างทำการเปปไทด์ จากผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ขนาดพื้นที่ผิวเฉลี่ยของไททาเนีย และขนาดรูพรุนของ 0.3 M TiO₂ ในสารละลาย EtOH ที่ทำการเติม 1% CMC ที่ปริมาตรต่างกัน (แคลไซน์ที่ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)

ภาวะที่ใช้	พื้นที่ผิวเฉลี่ย (m ² /g)	ขนาดรูพรุน (nm)
2 M KOH / 1 M CH ₃ COOH + 1 % CMC 1 ml	148.97	2.198
2 M KOH / 1 M CH ₃ COOH + 1 % CMC 2 ml	164.19	2.171
2 M KOH / 1 M CH ₃ COOH + 1 % CMC 3 ml	187.31	2.171
2 M KOH / 1 M CH ₃ COOH + 1 % CMC 4 ml	202.05	2.171

จากการวิเคราะห์พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ในตัวทำละลายเอทานอลที่ 0.3 M เท่ากัน และใช้อุณหภูมิในการอบและแคลไซน์เท่ากัน พบว่าการเติม 1% w/v CMC ในปริมาณที่มากขึ้น จะทำให้อนุภาคไททาเนียที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นตามไปด้วย สามารถแสดงความสัมพันธ์ในรูปแบบกราฟได้ดังรูปที่ 4.2

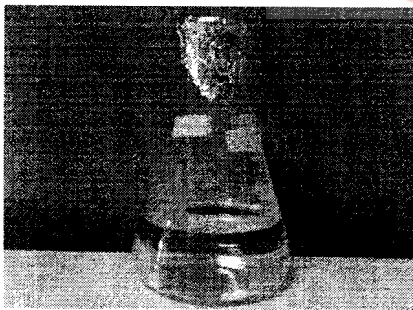


รูปที่ 4.2 ผลของปริมาณ 1% CMC ต่อพื้นที่ผิวของไททาเนียเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C

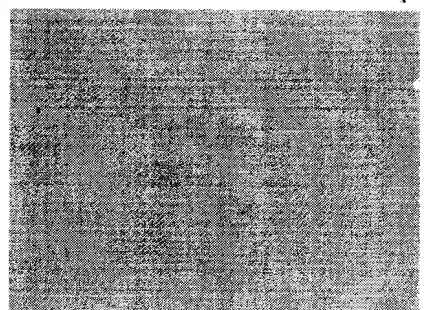
จากรูปเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจาก สาร CMC เปรียบเสมือนแม่แบบเพื่อให้อนุภาคไททาเนียมาเกาะ ถ้าเติมปริมาณแม่แบบในที่นี้ คือ การเพิ่มปริมาตร CMC ลงไป จะทำให้อนุภาคไททาเนียสามารถเลือกจับตำแหน่งบนแม่แบบเพิ่มมากขึ้น ทำให้อนุภาคไททาเนียที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น

4.2 การสังเคราะห์ซีเรีย (CeO₂) ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

การสังเคราะห์ CeO₂ ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน พบว่าไมโครอิมัลชันเป็นสารละลายใสไม่มีสี หลังจากเติมไฮดราซีนลงไป จะมีตะกอนตกลงมา เมื่อนำไปกรองและนำไปอบที่ 250°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อนุภาคซีเรียที่ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเหลือง ดังรูปที่ 4.3



(a)



(b)

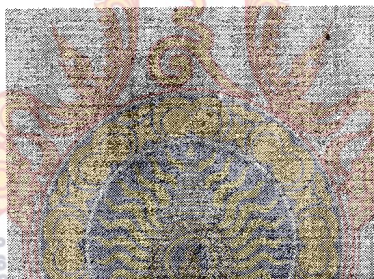
รูปที่ 4.3 สารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน (a) สารละลายไมโครอิมัลชันที่เตรียมได้ และ (b) อนุภาค CeO₂ ที่เตรียมได้จากเทคนิคไมโครอิมัลชัน

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้

อนุภาคซีเรียที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี BET และผลจากการวิเคราะห์พบว่าพื้นที่ผิวของซีเรียที่ได้คือ $34.08 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีขนาดอนุภาคเท่ากับ 1.938 nm ซึ่งพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคของซีเรียที่ได้น่าจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบและการแคลไซน์ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้คือ 250°C และ 600°C ตามลำดับ

4.3 การสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการฝังแบบเปียก

การเตรียม $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ โดยวิธีการฝังแบบเปียก เราต้องเตรียมสารเป็นสองส่วน คือ ส่วนแรก เลือกนำอนุภาคไททานีที่สังเคราะห์ได้ในหัวข้อที่ 4.1 ที่มีพื้นที่ผิวสูงสุดมาจุ่มแช่ในสารละลายไมโครอิมัลชัน ซึ่งเตรียมโดยการใช้ปริมาณของซีเรียในเตรต เฮกซะไฮเดรตที่ต่างกัน คือ 0.5 l และ 2 g ในระหว่างการจุ่มแช่ มีการกวนโดยตลอด หลังจากกรองตะกอนออกจากสารละลายไมโครอิมัลชัน นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุภาคขนาดเล็กสีเหลืองนวล ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 อนุภาคของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ หลังการแคลไซน์

4.3.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้

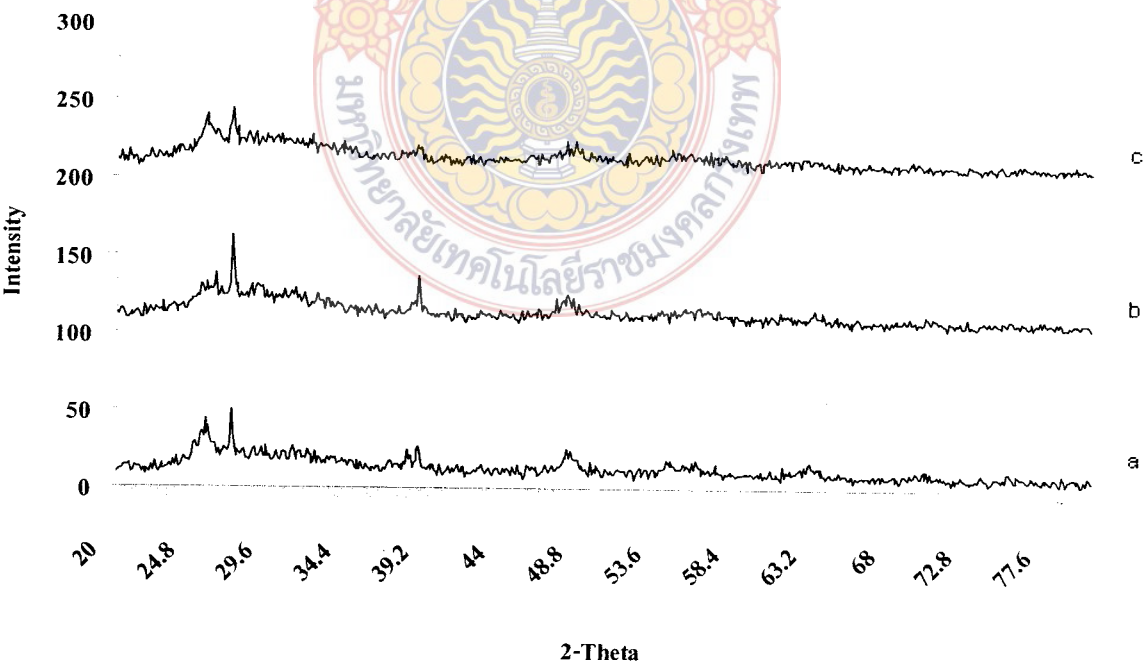
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี BET เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนซีเรียในเตรต เฮกซะไฮเดรตต่อไททานี ที่ถูกใช้ในการสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี BET จากตัวอย่าง $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่มีสัดส่วนของซีเรียในเตรต เฮกซะไฮเดรต ที่ต่างกัน

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวเฉลี่ยของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซีเรียมนิเตรต-เฮกซะไฮเดรต และ ไททานียา ต่างกัน (อบที่อุณหภูมิ 250°C นาน 3 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C นาน 1 ชั่วโมง)

อัตราส่วนน้ำหนักระหว่าง		
ซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรตและไททานียา (g)	พื้นที่ผิวเฉลี่ย (m^2/g)	ขนาดรูพรุน (nm)
0.5 : 2	44.03	1.930
1 : 2	38.94	2.884
2 : 2	30.83	3.838

จากผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.2 ตัวอย่าง $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่มีซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ที่ 0.5 g ให้พื้นที่ผิวสูงสุด พร้อมกับมีอนุภาครูพรุนที่ 1.930 nm ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะอนุภาคของซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ไปปิดทับรูพรุนของไททานียาน้อย จึงทำให้มีพื้นที่ผิวเฉลี่ยสูงกว่าซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ที่สัดส่วนอื่นๆ

4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างอนุภาคของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์

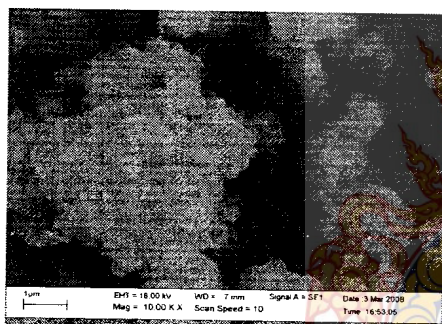


รูปที่ 4.5 เส้นสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction ของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่เตรียมจากปริมาณซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรตต่างกันคือ (a) 0.5 g (b) 1 g และ (c) 2 g

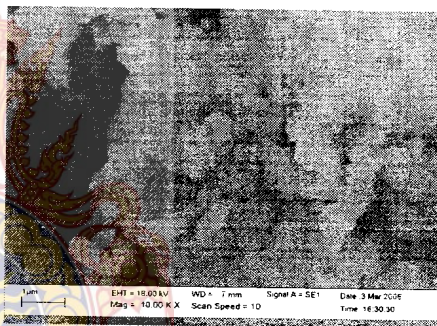
เอกซ์-เรย์ดิฟแฟรกชันเป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบโครงสร้างค่าความเป็นผลึกของสารจากการวิเคราะห์เฟสของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ด้วยวิธี XRD พบว่าเป็นไปดังรูปที่ 4.5 โดยพีคของซีเรียเกิดขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 27.2, 32.5, 47.8, 56.0 และ 69.9 ตามลำดับ ขณะที่พีคของไททานียปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 26.0, 38.3, 52.3, 69.7 และ 70.0 ตามลำดับ แสดงว่าจากการสังเคราะห์ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ในการทดลองเกิด $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ขึ้นจริง เมื่อสังเกตรูปที่ 4.5 พบว่าที่พีคของไททานียจะมีทั้งไททานียที่เป็นเฟสอานาเทสและเฟสรูไทล์ ทั้งนี้เนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C ซึ่งจะทำให้ไททานียเป็นเฟสรูไทล์

4.3.3 ลักษณะผลึกของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopes

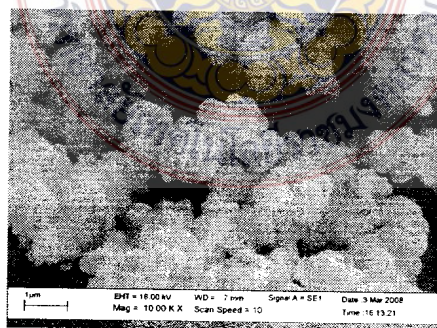
ภาพจากการถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าผลึกมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนดังรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นลักษณะพื้นผิว และความขรุขระ อาจเนื่องมาจากมีอนุภาคนาขนาดเล็กจำนวนมากของซีเรียซ้อนทับบนอนุภาคของไททานีย



(a)



(b)

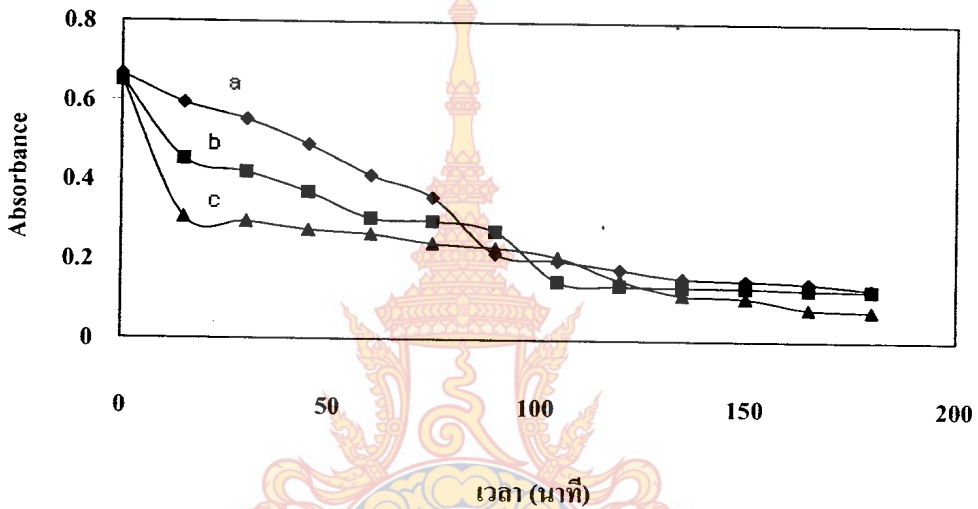


(c)

รูปที่ 4.6 โครงสร้างทางจุลภาคของ $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซีเรียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และไททานีย คือ (a) 0.5 : 2 (b) 1 : 2 และ (c) 2 : 2

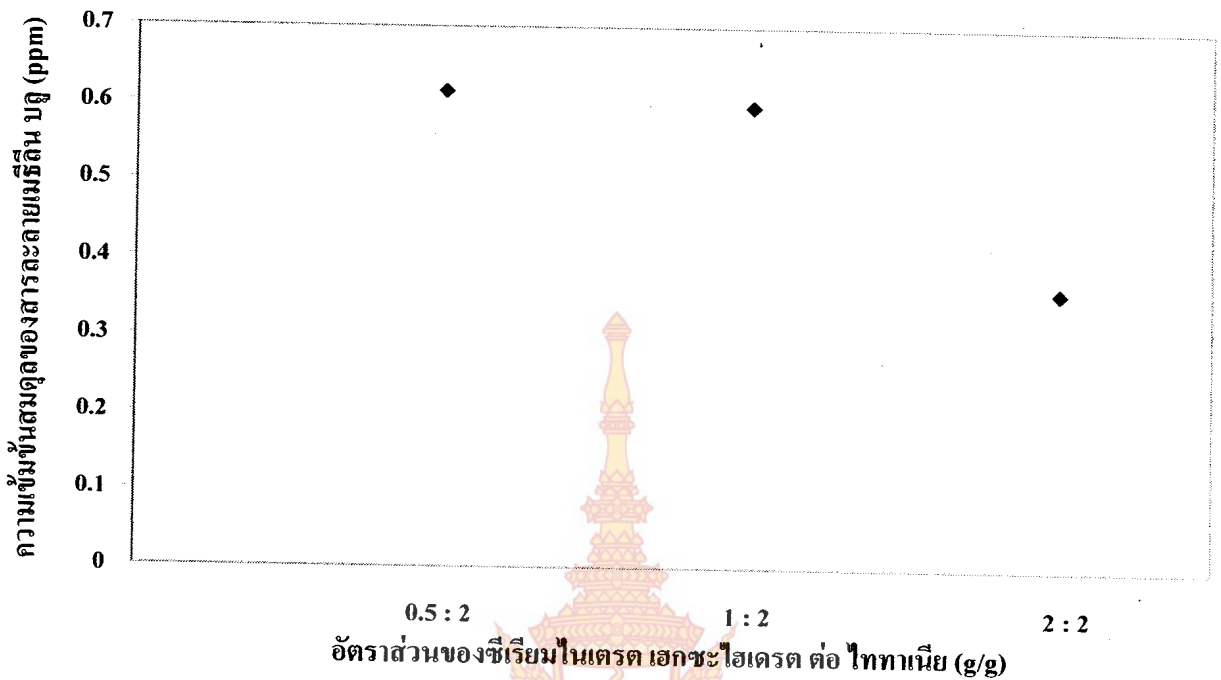
4.4 การทดสอบปฏิกิริยาการสลายสีโดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง

จากการทำการสลายเมธิลีน บลู ด้วย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ร่วมกับแสงพบว่า $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่เตรียมจากการใช้ซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ปริมาณ 2 g มีประสิทธิภาพในการสลายสีของเมธิลีน บลู ดีที่สุดเมื่อเทียบกับ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่เตรียมจากซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ที่สัดส่วนอื่นๆ ในเวลาที่ใช้ในการสลายเมธิลีน บลู เท่ากันคือ 180 นาที สังเกตได้ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ค่าของการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลีน บลู เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อไททานเนียม ต่างกัน (a) 0.5 : 2 (b) 1 : 2 และ (c) 2 : 2

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททานเนียมที่ 2 : 2 สามารถสลายสีของเมธิลีน บลู ได้ดีที่สุดซึ่งน่าจะเป็นเพราะมีปริมาณของซีเรียบนอนูภาคไททานเนียมมากจึงทำให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น และจากรูปที่ 4.7 สามารถนำมาเขียนใหม่ในรูปของกราฟความเข้มข้นที่เวลาสุดท้ายกับอัตราส่วนของซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททานเนียมที่อัตราส่วนต่างๆ ได้ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ความเข้มข้นสมมูลของสารละลายเมธิลีน บลู เมื่อใช้ซีเรียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททาเนีย ที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูปที่ 4.8 พบว่าที่เวลา 180 นาที ซีเรียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททาเนีย ที่อัตราส่วน 0.5 : 2 มีค่าการดูดกลืนแสง 0.132 เทียบเป็นความเข้มข้น 0.6154 ppm จาก 3 ppm ของสารละลาย เมธิลีน บลู, 1 : 2 มีค่าการดูดกลืนแสง 0.128 เทียบเป็นความเข้มข้น 0.5968 ppm จาก 3 ppm ของสารละลาย เมธิลีน บลู และ 2 : 2 มีค่าการดูดกลืนแสง 0.077 เทียบเป็นความเข้มข้น 0.3599 ppm จาก 3 ppm ของสารละลายเมธิลีน บลู ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.8

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองในการทำงานวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คณะผู้วิจัยเห็นว่าสามารถสรุปผลการทำวิจัย พร้อมทั้งมีข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่อการพัฒนางานทางด้านการสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ดังนี้

5.1 การสังเคราะห์ไททาเนียด้วยวิธีโซล-เจล โดยการเติม CMC

จากการสังเคราะห์ไททาเนียด้วยวิธีโซล-เจล พบว่า ในระหว่างการสังเคราะห์ไททาเนียโดยใช้สารเติมแต่งประเภทโพลีเมอร์เข้าร่วม โดยในการทดลองนี้ใช้ CMC (Carboxyl methyl cellulose) สามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่สังเคราะห์ได้เป็นอย่างมาก จากผลการทดลอง เมื่อใช้ 1%CMC ในปริมาตร 4 mL เติมลงไประหว่างการสังเคราะห์สามารถทำให้ไททาเนียที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวสูงถึง $202.05 \text{ m}^2/\text{g}$ และเมื่อนำไปเทียบกับ การสังเคราะห์ไททาเนียโดยไม่ใช้สารเติมแต่งใดๆ พบว่า พื้นที่ผิวสูงขึ้นร้อยละ 73.70 จากเดิมที่มีพื้นที่ผิว $116.32 \text{ m}^2/\text{g}$

5.2 การสังเคราะห์ซีเรีย (CeO_2) ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

จากการสังเคราะห์ซีเรีย (CeO_2) ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน พบว่าไมโครอิมัลชันเป็นสารละลายใสไม่มีสี อนุภาคซีเรียได้ถูกนำไปหาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธี BET พบว่ามีพื้นที่ผิว $34.8 \text{ m}^2/\text{g}$

5.3 การสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการฝังแบบเปียก

จากการสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการฝังแบบเปียก พบว่าอนุภาคของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเล็กเป็นผงสีเหลือง โดยอัตราส่วนของซีเรียในเตรต เฮกซะไฮเดรตต่อไททาเนีย ที่ 2 ต่อ 2 จะทำให้อนุภาคมีพื้นที่ผิวมากที่สุด เมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) สามารถบอกได้ว่ามีฟลักของซีเรียเกิดขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 27.2, 32.5, 47.8, 56.0 และ 69.9 ตามลำดับ สำหรับฟลักของไททาเนียพบว่ามีเฟสอนาเทสเกิดร่วมกับเฟสรูไทล์ โดยเกิดขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 26.0, 38.3, 53.2, 62.7 และ 70 ตามลำดับ

5.4 การทดสอบปฏิกิริยาการสลายสีโดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง

ผลจากการทดสอบปฏิกิริยาการสลายสี โดยอาศัย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแสง พบว่า การใช้ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่อัตราส่วน 2 : 2 ของ ซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททาเนีย ร่วมกับแสงในการทำปฏิกิริยาการสลายสี สามารถสลายสีได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่อัตราส่วนอื่น ในเวลาที่เท่ากันคือ 180 นาที ซึ่งอ้างอิงจากการตรวจสอบความเข้มของสีโดยใช้เครื่อง UV-Visible spectrophotometer เมื่อเทียบในหน่วยความเข้มข้นพบว่า ที่อัตราส่วน 2 : 2 ของ ซีเรียมนิเตรต เฮกซะไฮเดรต ต่อ ไททาเนีย สามารถทำการสลายสีที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ที่ 3 ppm ให้เหลือเพียง 0.3599 ppm ในระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 180 นาที

5.5 ข้อเสนอแนะ

5.5.1 ทำการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการเตรียมไมโครอิมัลชัน

5.5.2 วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่แตกต่างไปจากวิธีในงานวิจัยนี้



เอกสารอ้างอิง

- [1] กุลยา ศิริวารีกุล. 2548. การย่อยสลายสีย้อมโครเคท์เรด 80 โดยใช้แสงและอนุภากระดับนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์เป็นแคตะลิสต์. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [2] คณะผู้จัดทำเคมี. 2526. เคมีทั่วไปเล่ม 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [3] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดาบุรุษย์. 2527. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานการประยุกต์. หน้า 63-88. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [4] จินดา เงินสุทธิชัยพร และจิรวดี ศรีธรา. 2548. การสังเคราะห์อนุภากระดับนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์จากไททานิล ซัลเฟตโดยใช้เทคนิคโซล – เจล. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [5] ชฎาภา ธาษามานนท์. 2547. การผลิตและศึกษาสารดูดซับจากโซลเจลสำหรับการดูดซับสารระเหยอินทรีย์ (VOCs). วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี.
- [6] ธนิศร์ แก้วจรัส, สุทธาสินี เสถียรจิกานนท์ และพีรณัฐ อรุณคุณารักษ์. 2544. การใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- [7] ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์. 2549. “พลังงานไฮโดรเจนจากน้ำด้วยแสงอาทิตย์และตัวเร่งปฏิกิริยา: ปฏิกิริยาแยกโมเลกุลน้ำ” [Online] เข้าถึงได้จาก: <http://www.vchakarn.com>. (วันที่สืบค้น 29 กรกฎาคม 2551)
- [8] นคร สีวะวรรณวงศ์ วรรณมา มีกำ และวรัญญา เห็นวัฒนธรรม. 2547. การศึกษาการเตรียมนิกเกิลขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี.
- [9] ประวิทย์ ตันจงนาวิน. 2540. เคมีแคตะลิสต์. ม.ป.ท.. แผนกเอกสารการพิมพ์.
- [10] แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. (2535). หลักการและเทคนิควิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์ ISBN 974-340-465-1.

- [11] วิทธีนันท์ ศิริพงษ์. 2544. การบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ไททาเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [12] 2551. “น้ำ” [Online] เข้าถึงได้จาก: <http://th.wikipedia.org/wiki>. (วันที่สืบค้น 9 สิงหาคม 2551)
- [13] 2551. “ไฮโดรเจน” [Online] เข้าถึงได้จาก: <http://th.wikipedia.org/wiki>. (วันที่สืบค้น 9 สิงหาคม 2551)
- [14] A. Al – Kahlout. **Coloration mechanisms of sol – gel NiO – TiO₂ layers studied by EQCM**. Leibniz – Institut fur Neue Meterialien Germany.
- [15] Labouriul, Earl. Catal. B: Env, 21 (2) (1997) 193.
- [16] Larry R. Taylor, Richard B. Papp and Bruce D. Pollard. 1994. **Instrumental Methods for Determining Elements**. pp.163-164, 176. VCH Publishers, Inc.,.
- [17] Niltharach, A. 2003. **Metal Oxides as Oxidative Catalysis for Catalytic Oxidation of Volatile Organic Chemical**. Master Degree Inorganic Chemistry, Science, Kasetsart University.
- [18] Tammanoon Sreeyhawong. n.d. **Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H₂ evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO₂ prepared by single step sol – gel process with surfactant template**. Chulalongkorn University.
- [19] Voorhoeve R.J.H. 1997. **Advance Materials in Catalysis**. ed. Burton J. Jand Garten R.L., Eds., Academic Press, New York. pp. 129 – 139
- [20] n.d. “Ceria-3D-ionic.png” [Online] A variable: <http://en.wikipedia.org/wiki/Image>. (Retrieved December 13, 2007)
- [21] n.d. “CMC (Carboxyl methyl cellulose)” [Online] A variable: <http://www.ttcexpert.com>. (Retrieved December 5, 2007)
- [22] n.d. “Gas Chromatography (GC)” [Online] A variable: <http://www.ligandsci.com>. (Retrieved May 30, 2007)



ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณขนาดผลึก

สมการข้างล่างนี้ เป็นสมการที่ใช้ในการคำนวณหาขนาดผลึกของอนุภาค $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้

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

- เมื่อ
- D คือ ขนาดของอนุภาคในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบที่เกิดจากการกระเจิงของรังสี
 - k คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
 - λ คือ ความกว้างของพีคมีค่าเป็นเรเดียน
 - θ คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์กับระนาบที่เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์
 - β คือ ค่าคงที่ มักมีค่าเท่ากับ 1



ภาคผนวก ข

การวัดพื้นที่ผิวเฉลี่ยและขนาดรูพรุนของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ โดย (Branuer-Emmett-Teller, BET)

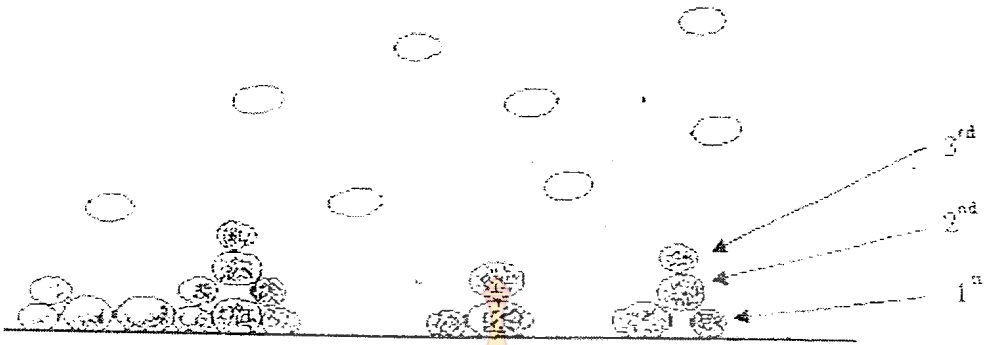
ในบทนี้จะกล่าวถึงการวิเคราะห์โครงสร้างโดย Branuer-Emmett-Teller ซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยใช้หลักการดูดซับของสาร

ข.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยใช้วิธี (BET) [8]

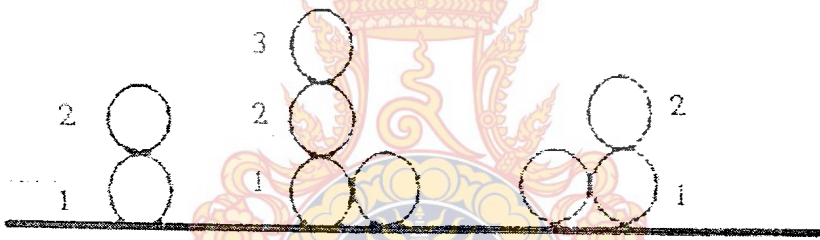
การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุนเป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้ว่างองค์ประกอบกัมมันต์ที่จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาดูดซับของแก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Branuer-Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวน โมเลกุลที่ใช้เพื่อให้เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน ดังกราฟในรูปที่ ข.1 จะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบแสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นที่ผิวเป็นชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกิดจุดที่เป็นดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

ข.2 สมการของ Branuer-Emmett-Teller (BET) [8]

ในปี 1983 Branuer-Emmett-Teller ได้ศึกษากลไกของการดูดซับต่อจาก Langmuir ในส่วนที่เกี่ยวกับการจัดเรียงโมเลกุลของสารดูดซับในชั้นที่สูงกว่า ทั้งนี้เพราะก่อนหน้านี้เขาได้หลักฐานจากการทดลองที่ยืนยันได้แน่ชัดว่า การดูดซับจะไม่เกิดขึ้นเพียงครั้งเดียวแต่จะมีการดูดซับในชั้นที่สองและชั้นที่สูงกว่าติดตามมาด้วย เสนอตามแนวคิดของ BET ถือว่าเมื่อระบบอยู่ในสมดุลที่ความดันย่อยในแต่ละฐานดูดซับบนพื้นที่ผิวจะมีโมเลกุลของสารถูกดูดซับจำนวนหนึ่งกลั่นตัวอยู่บนฐานดูดซับแต่ละฐานมากน้อยต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ ข.1 และรูปที่ ข.2



รูปที่ ข.1 แบบจำลองการดูดซับ โมเลกุลหลายชั้น [8]



รูปที่ ข.2 The BET model for adsorption [8]

จากข้อสมมติฐานทั้งหมดจะให้สมการดังต่อไปนี้

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

ข.1

- โดยที่
- V คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
 - V_m คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับเพื่อเกิดเป็นแบบนเดี่ยว (Monolayer)
 - P_0 คือ ความดันไออิ่มตัว (Saturation pressure) ของแก๊สที่อุณหภูมิทดลอง
 - C คือ ค่าคงที่โดยมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนของการดูดซับ และค่าความร้อนของการกลายเป็นไอ

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

ข.2

โดยที่ q_1 คือ ความร้อนของการดูดซับของการเกิดชั้นแรก

q_L คือ ค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลวของแก๊สที่มาดูดซับบนชั้นอื่นๆทั้งหมด

ถ้า $q_1 > q_L$ จะสอดคล้องกับ adsorption isotherm ชนิดที่ 2 แต่ถ้า $q_1 < q_L$ จะสอดคล้องกับ adsorption isotherm ชนิดที่ 3

จากสมการ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $P/V(P_0 - P)$ กับ P/P_0 จะให้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (slope) เท่ากับ $(C-1)/V_\infty C$ และสมการจุดตัด (intercept) เท่ากับ $1/V_\infty C$ จากค่าความชันและจุดตัดสามารถใช้หาค่า V_∞ และ C ได้ สมการของ BET สามารถใช้ได้กับการดูดซับจำนวนมากที่มีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 และช่วงนี้ปกติจะใช้สำหรับวัดค่าพื้นที่ผิว เมื่อค่า P/P_0 เพิ่มขึ้นจะเกิดการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) และ pore condensation ทำให้เส้นกราฟไม่เป็นเส้นตรงที่ได้จากการพล็อตสมการของ BET จะเกิดที่ P/P_0 ต่ำมาก ประมาณ 0.01 หรือ น้อยกว่า

จากสมการ $V_\infty = 1/(S+I)$ เมื่อ S คือ ค่าความชันซึ่งมีค่าเท่ากับ $(C+1)/V_\infty C$ และ I คือ จุดตัดที่มีค่าเท่ากับ $1/V_\infty C$

$$S+1 = \frac{1}{V_\infty C} [(C-1)+1] = \frac{1}{V_\infty} \quad \text{ข.3}$$

ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จาก V_∞ ถ้ารู้พื้นที่โดยเฉลี่ยของโมเลกุลที่มาดูดซับ Inter vapor ใดๆ ก็ตามที่สามารถควมแน่นได้ สามารถใช้วิธีของ BET แต่เพื่อให้ได้ผลการวัดที่น่าเชื่อถือ โมเลกุลควรจะเล็กและมีลักษณะเป็นทรงกลม จะใช้ในโตรเจนเหลวเป็นตัวให้ความเย็น และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับเนื่องจากมีราคาถูกและมีความบริสุทธิ์ ไนโตรเจนจะให้ลักษณะ adsorption isotherm ชนิดที่ 2 บนผิวหน้าทั้งหมด

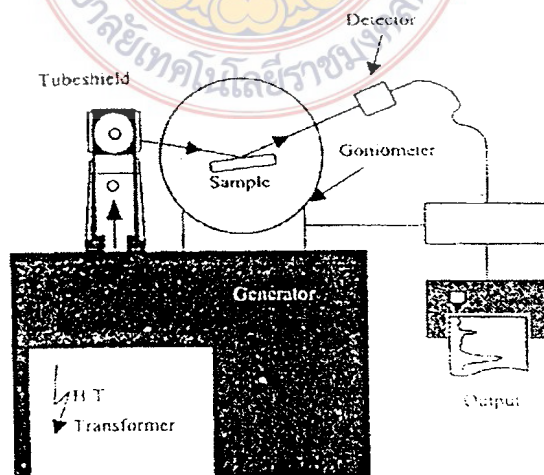
ความดันไอล้อยของแก๊สไนโตรเจนมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 10-100 kPa เพื่อให้ได้ค่า P/P_0 อยู่ในช่วงประมาณ 0.5-0.3

การหาโครงสร้างของ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ โดยเอกซ์ – เรย์ดิฟแฟรกชันสเปกโทรสโกปี
(X – Ray Diffraction Spectroscopy, XRD) [10]

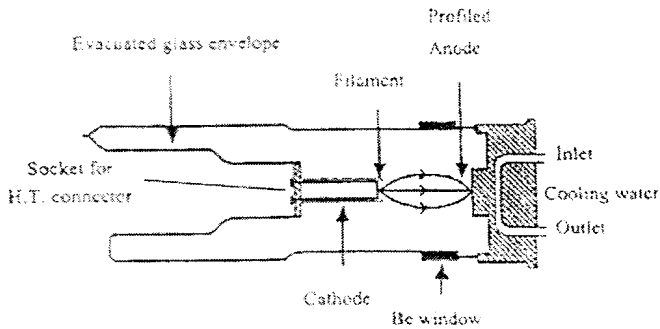
เอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรกชันเป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย (non-destruction analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมภายใน โมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับระบบโครงสร้างผลึก

รังสีเอกซ์ (X-Ray) นั้นจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจทะลุทะลวงสูง และมีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 10 นาโนเมตร ซึ่งการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นจะก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น เกิดการเปล่งแสง (emission) การดูดกลืน (adsorption) การกระเจิงแสง (scattering) หรือการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้นซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้ล้วนเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิดซึ่งหลักการดังกล่าวนี้ทำให้เราสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้คือ

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมีได้
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal struture) หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ ค.1 หลักการทำงานของเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (Diffraction Spectroscopy, XRD) [10]

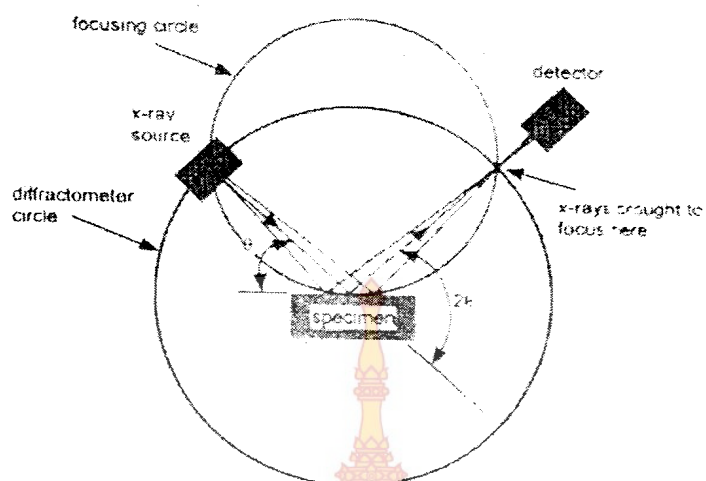


รูปที่ ค.2 ส่วนประกอบของหลอดผลิตรังสีเอกซ์ [10]

หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันนั้น เริ่มจากหม้อแปลงไฟฟ้าแรงดันสูง (high-tension transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดทำให้ไส้หลอดเกิดการร้อนขึ้น อิเล็กตรอนจะไปจับกันหนาแน่นที่บริเวณไส้หลอด ส่งผลให้เกิดความต่างศักย์ที่บริเวณระหว่างขั้วแคโทดกับขั้วแอโนดสูง ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งไปชนเป้า (target) ที่ขั้วแอโนด เกิดการปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งรังสีเอกซ์นี้จะผ่านออกมาทางหน้าต่างที่ทำด้วยเบริลเลียม (Be window) ส่วนของหลอดรังสีเอกซ์นี้มีหลายแบบเรียกชื่อตามชนิดของโลหะที่ใช้ทำขั้วแอโนด เช่น Mo W Cr Cu Co Ag Fe ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นต่างๆ กันไป ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์

โดยทั่วไปแล้วนิยมใช้ขั้วแอโนดที่ทำมาจาก Cu ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่น 1.542 อังสตรอม หลังจากที่รังสีเอกซ์ได้ผ่านหน้าต่างออกมาแล้วก็จะถูกบีบให้ลำแสงแคบลงโดยใช้ไดเวอร์เจนสลิต ลำของรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบบนตัวอย่างซึ่งติดไว้กับแกนโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนออกมาจากตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิตและเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณเพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟรคโตแกรม (diffractogram) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ ซึ่งเกิดจากการกระเจิงของรังสีเอกซ์กับค่าความเข้มของรังสี

- Basics



รูปที่ ก.3 ลักษณะของมุมที่รังสีเอกซ์ตกกระทบและเกิดการกระเจิงแสง [10]



ภาคผนวก ง

การศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

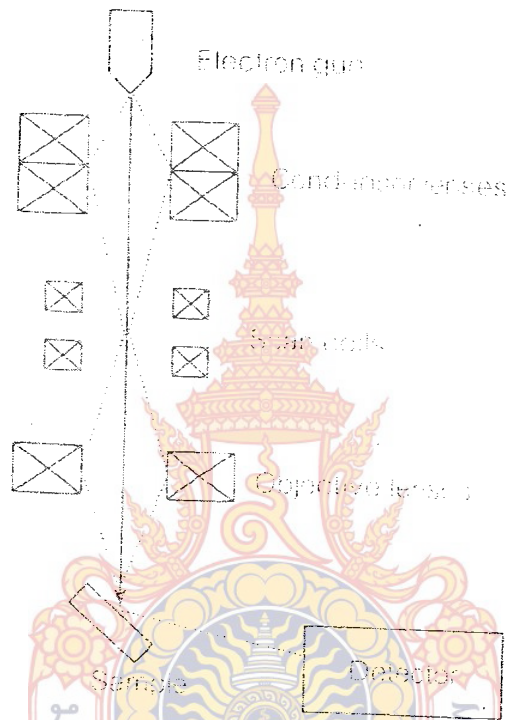
ในบทนี้จะกล่าวถึงส่วนประกอบการทำงานของเครื่อง และการเตรียมชิ้นงานก่อนทำการวิเคราะห์

ง.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [3]

รูปที่ ง.1 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning-Electron Microscope, SEM) เครื่องมามีส่วนประกอบอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

1. เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตนเลส อิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ
 2. เลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มกำลังขยายของกำลังขยาย
 3. ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอน และแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างที่เป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้า
 4. เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายและความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก
 5. ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยจะเก็บสัญญาณภาพแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ
- การทำงานของ SEM เริ่มจากการผ่านลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีขนาดแคบไปบนพื้นผิวหน้าตัวอย่าง แล้ววัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิหรืออิเล็กตรอนที่กระเจิงแสงกลับเทียบกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ตำแหน่งของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนทราสต์ กล่าวคือส่วนของผิวหน้าที่หันไป

ทางตัว ตรวจวัด จะสว่างกว่าส่วนของผิวหน้าซึ่งอยู่ตรงข้ามกับตัวตรวจวัด อิเล็กตรอนทุติยภูมิที่ออกมาจากส่วนของผิวหน้ามักจะมีค่าพลังงานต่ำ (ประมาณ 5-50 eV) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ จากส่วนที่ลึกจากผิวหน้าจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะผิวหน้าและลักษณะของตัวอย่าง เนื่องจากธาตุหนัก จะทำให้เกิดการกระเจิงได้ดีกว่า จึงปรากฏเป็นภาพที่สว่างกว่า



รูปที่ ง.1 องค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [3]

ง.2 การเตรียมตัวอย่าง

ในการวิเคราะห์และการใช้เครื่อง SEM เพื่อให้ได้ภาพที่ดีนั้นนอกจากจะขึ้นกับประสิทธิภาพหรือความสามารถของเครื่องแล้ว ยังขึ้นกับชนิดของตัวอย่างและเทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสมด้วย สิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการเตรียมตัวอย่างโดยเครื่อง SEM มีรายละเอียดโดยสังเขป ดังนี้

ง.2.1 ประเภทตัวอย่าง

เป็นวัสดุตัวอย่างหรือผงวัสดุตัวอย่างที่เป็นของแข็งมีความต้านต่ำกว่า 1 หรือเท่ากับ 10^{-3} ทอร์

ง.2.2 ขนาด

ขนาดของตัวอย่างถูกจำกัดโดยขนาดของช่องใส่ตัวอย่างและแท่นวางตัวอย่าง ของเครื่อง SEM ซึ่งแตกต่างกันแล้วแต่บริษัทและรุ่นที่ผลิต โดยในบางรุ่นอาจวางตัวอย่างขนาดใหญ่ได้ประมาณ 15 ถึง 30 cm อย่างไรก็ตามขอบเขตของการส่องกราดของลำอิเล็กตรอนจำกัดอยู่ในวงพื้นที่ไม่เกิน 4 ถึง 8 cm

ง.2.3 การเตรียมตัวอย่าง

ง.2.3.1 การเตรียมตัวอย่างบนแท่นวางตัวอย่าง

กรณีตัวอย่างเป็นชิ้นงาน ก่อนนำเข้าศึกษาในเครื่องต้องทำการตัดชิ้นงานเข้ากับก้านวางตัวอย่างซึ่งส่วนใหญ่ทำด้วยโลหะมีลักษณะเป็นรูปทรงกลมมีก้านที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเหมาะสมใส่ได้พอดีกับช่องว่างในฐาน วางตัวอย่างและใช้สารยึดติดตัวอย่างเข้ากับก้านวางตัวอย่าง วิธีการทำโดยการทาหรือติดสารยึดติดตัวอย่างลงบนแผ่นหน้าของก้านวางตัวอย่างและติดตัวอย่างด้านที่ไม่ต้องการศึกษาลงบนแผ่นหน้าก้านวางตัวอย่าง ทิ้งให้ติดสนิทหรือแห้งคิระยะหนึ่ง ในกรณีตัวอย่างไม่นำไฟฟ้า ต้องนำตัวอย่างนั้นไปผ่านขั้นตอนการฉาบด้วยโลหะก่อนนำไปศึกษา

กรณีตัวอย่างเป็นผงมักใช้สารยึดติดตัวอย่างจำพวกที่เป็นเทปกาวยสองหน้า ติดด้านบนของก้านวางตัวอย่างและโรยผงตัวอย่างให้กระจายลงบนด้านหน้าของก้านวาง จากนั้นใช้ลมยางเป่าทำการปิดฝุ่นและเศษของผงตัวอย่างที่ไม่ยึดติดบนก้านวาง จากนั้นจึงนำเข้าเครื่อง SEM เพื่อทำการศึกษาต่อไป หรือทำการฉาบผิวด้วยโลหะ ในกรณีตัวอย่างไม่นำไฟฟ้า

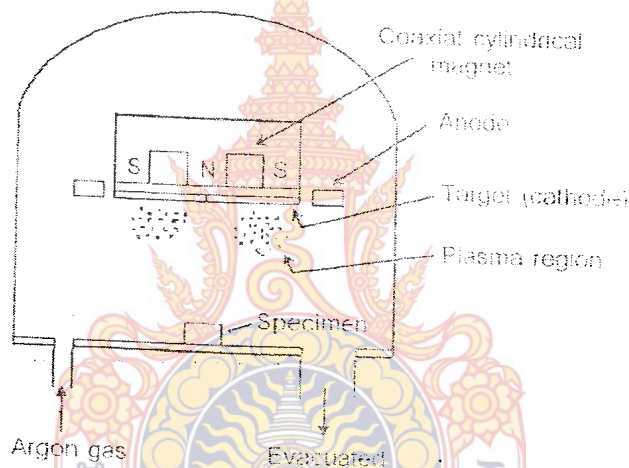
ง.2.3.2 การเคลือบผิวชิ้นงาน (Coating)

ในการเคลือบผิวหรือฉาบชิ้นงานตัวอย่างนิยมใช้สารตัวนำไฟฟ้าจำพวกโลหะหนักที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น คาร์บอน ทอง และโลหะผสมทอง-พัลลาเดียม เป็นต้น โดยมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มสมบัติในการนำไฟฟ้าให้กับตัวอย่าง ทั้งนี้หลักการเบื้องต้นของการฉาบผิวคือต้องกระทำภายใต้ภาวะสุญญากาศและกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสม เพื่อให้โลหะหนักเปลี่ยนสภาพจากแท่นโลหะมาเป็นโมเลกุล และตกลงบนผิวตัวอย่างในอัตราส่วนเดียวกัน ทำให้โลหะฉาบผิวตัวอย่างได้เป็นเนื้อเดียวกัน

ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องเป็นตัวอย่างที่นำไฟฟ้าได้ เนื่องจากต้องส่องกราดตัวอย่างด้วยอิเล็กตรอน และต้องทำให้แห้งด้วยการอบไล่ความชื้น เนื่องจากความชื้นในตัวอย่างอาจจะเหຍออกมาเมื่อนำเข้าสู่ระบบสุญญากาศของเครื่อง ถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำมาเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า ตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น ตัวอย่างชีวภาพ (แมลง พืช เนื้อเยื่อ) ต้องเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า การเคลือบ

จะช่วยลดการสะสมของประจุ (Charge-up) และเพิ่มปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิได้ดี กล่าวคือมีค่าพลังงานไอออไนเซชันต่ำ และมีจุดหลอมเหลวสูง โดยมักใช้ทองเป็นโลหะเคลือบ เทคนิคที่นิยมใช้ได้แก่ การสปัตเตอร์ (Sputtering) ซึ่งแผนภาพของเครื่องสปัตเตอร์ แสดงไว้ในรูปที่ ๖.๒ การสปัตเตอร์ต้องทำในระบบสุญญากาศจึงต้องต่อกับปั๊มสุญญากาศ โดยแทนที่อากาศด้วยแก๊สเฉื่อยและดูดออกหลายๆครั้ง ก่อนทำการสปัตเตอร์โดยให้ทองเป็นแคโทดหรือเป้า ทำให้ผิวหน้าของตัวอย่างถูกเคลือบบางๆ ด้วยทอง ความหนาประมาณ ๗.๕-๓.๐ nm

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM โดยการนำตัวอย่างที่เคลือบแล้วเข้าสู่ตัวเครื่องและดูดอากาศออกก่อนที่จะเคลื่อนเข้าไปบนที่วางตัวอย่างซึ่งเป็นตำแหน่งที่จะยิงอิเล็กตรอนเพื่อทำการวิเคราะห์



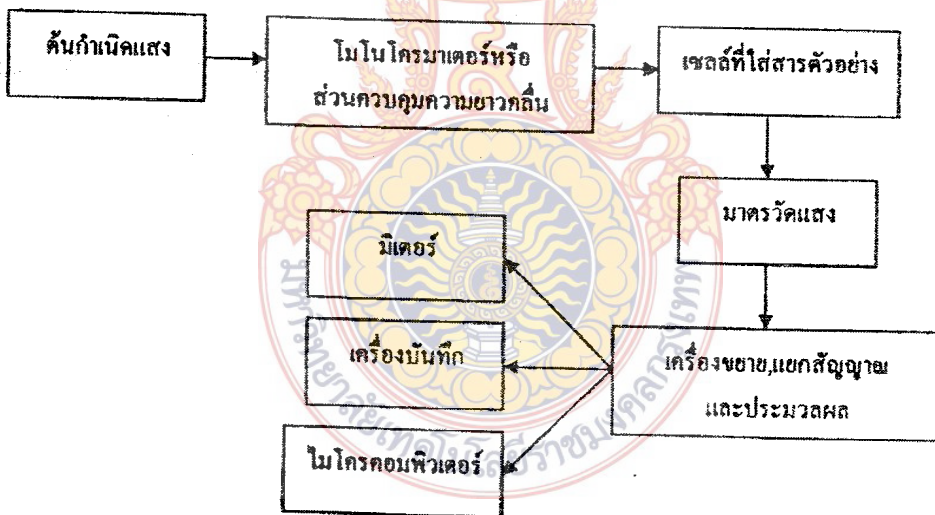
รูปที่ ๖.๒ ส่วนประกอบของเครื่อง [3]

ภาคผนวก จ

การทดสอบประสิทธิภาพการสลายสีเมธิลิน บลู ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) [11]

การดูดกลืนคลื่นแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-700 nm ของสารเคมีนั้น ส่วนใหญ่ ได้แก่ พวกละสารอินทรีย์ (Organic compound) สารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวางเพราะวิธีนี้ให้ความถูกต้องแม่นยำดีและมีสภาพไวสูง

เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์โดยทั่วไปจะประกอบไปด้วยส่วนต่างๆ ดังรูปที่ จ.1



รูปที่ จ.1 องค์ประกอบของเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ [11]

ขั้นตอนต่างๆ ของการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างทั้งทางคุณภาพและทางปริมาณวิเคราะห์ ควรจะได้ ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่างๆ เสียก่อน ที่สำคัญคือ

1. ศึกษาการเตรียมสารตัวอย่าง โดยเลือกตัวทำละลายให้เหมาะสม
2. เลือกใช้สภาวะของเครื่องมือให้ถูกต้อง

3. ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงโดยใช้สแกนค่าการดูดกลืนคลืนแสงกับความยาวคลื่น จากสเปกตรัมจะทำให้ทราบว่าควรเลือกความยาวคลื่นสูงสุด ($\lambda_{\max}$) ที่ความยาวคลื่นที่เท่าใด

4. การศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่ทำให้ค่าดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงได้

- 1) ตัวทำละลาย
- 2) pH ของสารละลาย
- 3) สารรบกวนมีหรือไม่ ถ้ามีต้องหาวิธีแก้ไขหรือทำให้หมดไปเสียก่อน
- 4) ในกรณีที่ใช้วิธีทำให้สารประกอบเชิงซ้อน ควรศึกษาความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนเสียก่อน

5) ถ้าทำการวิเคราะห์หาปริมาณ จะต้องเตรียมสารละลายมาตรฐานในช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมที่เป็นไปตามกฎของเบียร์ เมื่อทำการกราฟมาตรฐานก็จะหาปริมาณของสารตัวอย่างได้

$$A = \epsilon bc = \log P/P_0$$

เมื่อ A = แอ็บซอร์เบอ (Absorbance)

ϵ = โมลาร์แอ็บซอร์ปติวิตี (Molar absorptivity)

b = ความกว้างของเซลล์ (cm)

c = ความเข้มข้น (mol/L)

P = Radiant power ที่ผ่านออกมาเมื่อฉายแสงผ่านสารละลาย

P_0 = Radiant power ที่ผ่านออกมาเมื่อฉายแสงผ่าน Blank

ถ้าความเข้มข้นเป็น g/L หรือหน่วยอื่น ให้เขียนเป็น

$$A = abc$$

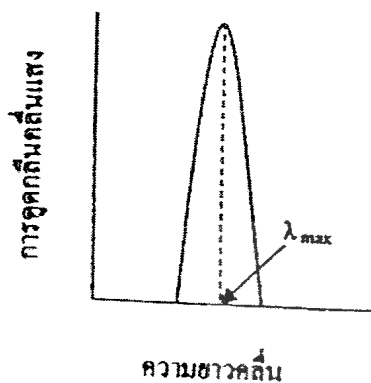
a = แอ็บซอร์ปติวิตี (Absorptivity)

ทั้ง ϵ และ a เป็นค่าคงที่ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความยาวคลื่น

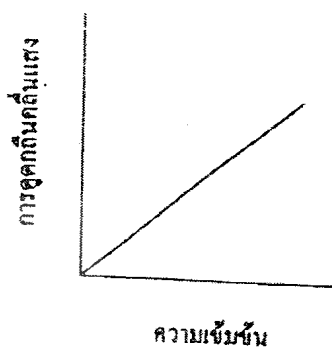
สมการนี้เรียกว่า กฎของเบียร์ (Beer's law) หรือกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lamber's law) ซึ่งอาจกล่าวสั้นๆ ได้ว่า “ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้น” โดยแสงที่ใช้จะต้องเป็น Monochromatic radiation และสารละลายที่จะนำไปวัดต้องเป็นเนื้อเดียวกันและเป็นสารละลายเจือจาง

การวิเคราะห์หาปริมาณของสารด้วยการใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี ในกรณีที่สารตัวอย่างมีสารที่จะวิเคราะห์เพียงสารเดียวอาจใช้วิธีการทำกราฟมาตรฐาน โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนคลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด ($\lambda_{\max}$)

โดยเทียบกับ Blank นำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นจะได้กราฟเส้นตรงดังรูปที่ จ.2 และ จ.3



รูปที่ จ.2 สเปกตรัมของสารตัวอย่าง [11]

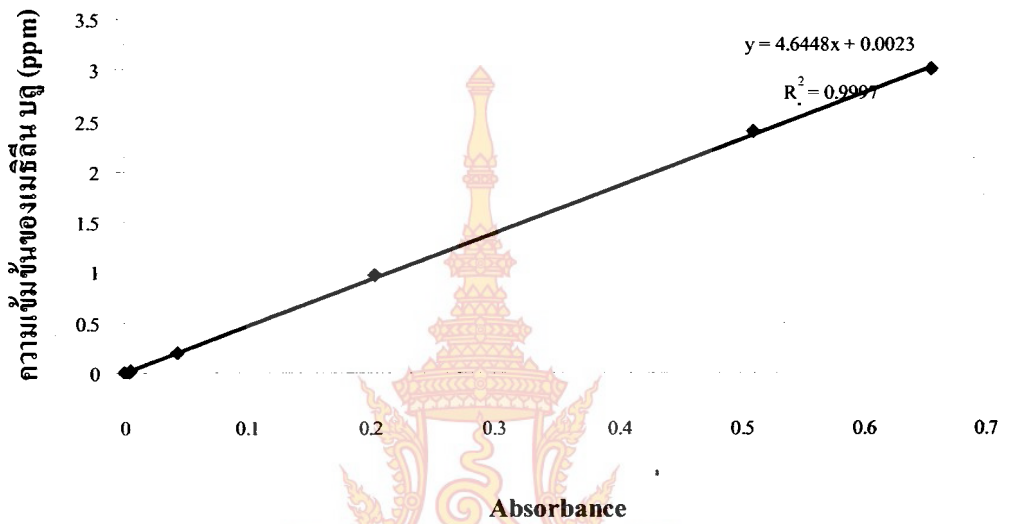


รูปที่จ.3 กราฟมาตรฐานทั่วไปสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสารโดยใช้สเปกโทรสโกปี [11]



ภาคผนวก ง

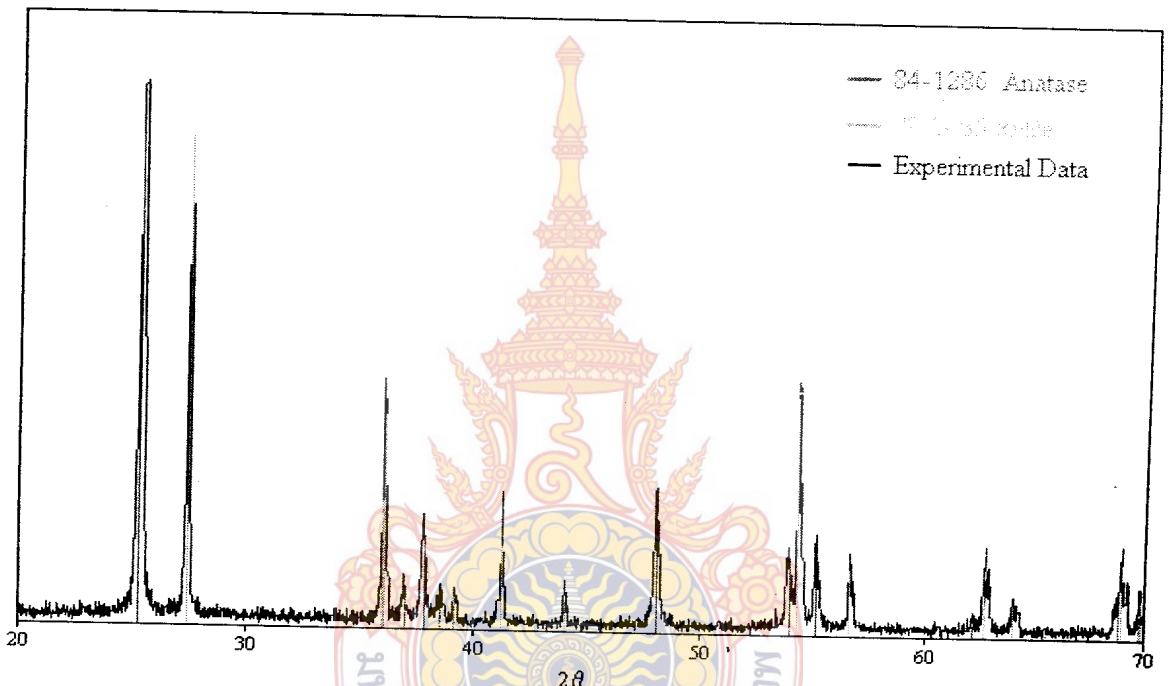
กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของเมธิลีน บลู ที่ใช้ทดสอบประสิทธิภาพการสลายสีด้วย $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$



รูปที่ ง.1 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลีน บลู ที่แต่ละความเข้มข้น (ppm)

ภาคผนวก ข

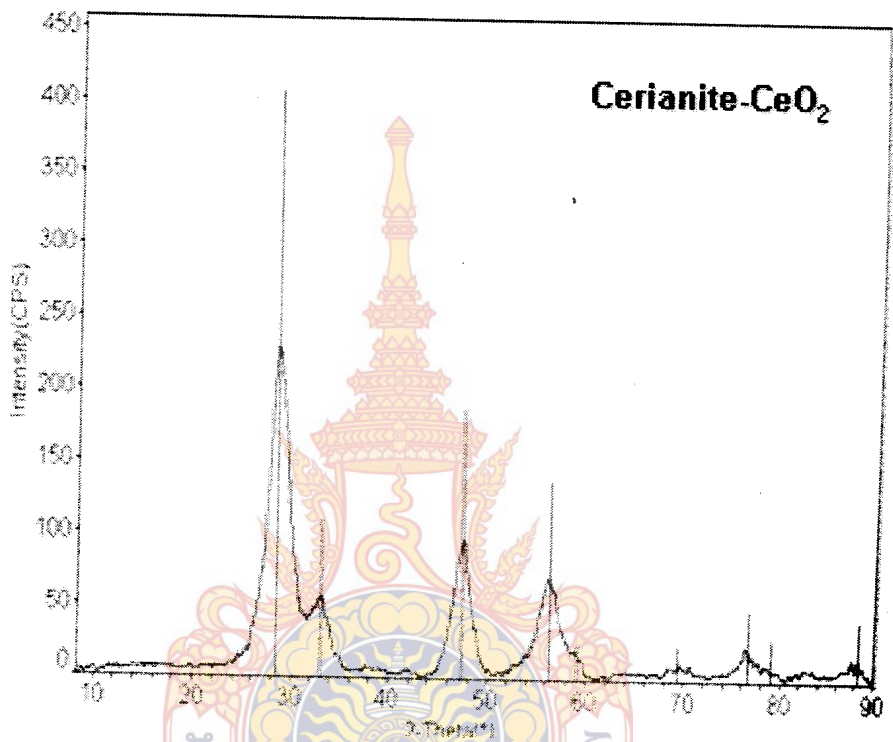
กราฟมาตรฐาน X – Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) ของ TiO_2 (ไททาเนีย)



รูปที่ ข.1 รูปแบบมาตรฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือเรียกว่า XRD สเปกตรัมของ ไททาเนีย

ภาคผนวก ข

กราฟมาตรฐาน X – Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) ของ CeO_2 (ซีเรีย)



รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐาน XRD ของซีเรีย

ประวัตินักวิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อ นายชัชวาลย์ สุขม่น
Mr. Chatchawan Sookman

2. หมายเลขบัตรประจำตัวประชาชน 3 73020 06040 21

3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ ระดับ 5

4. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ
โทรศัพท์ 0 2286 3991 – 5 ต่อ 9734, 1210, 1201 โทรสาร 0 2286 3991 – 5 ต่อ 9734
e-mail : csookman@yahoo.com

5. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการ ศึกษา	ระดับ ปริญญา	อักษรย่อ ปริญญา และชื่อเต็ม วศ.ม.	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบัน การศึกษา	ประเทศ
2543	โท	วิศวกรรมศาสตร- มหาบัณฑิต	วิศวกรรม เคมี	วิศวกรรม เคมี	มหาวิทยาลัย เทคโนโลยี พระจอมเกล้า ธนบุรี	ไทย
		วท.บ.			มหาวิทยาลัย	
2540	ตรี	วิทยาศาสตร์บัณฑิต	เคมี	เคมี	นเรศวร	ไทย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
การสังเคราะห์เยื่อแผ่นเซรามิก เทคโนโลยีเยื่อแผ่น การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศโดยระบุสถานภาพในการทำวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

7.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย : ชื่อแผนงานวิจัย

-

7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย: ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการสะเทินน้ำเสียกรดด้วยเปลือกไข่ในฟลูอิดไคซ์เบดแบบทอสองชั้น

หัวหน้าโครงการวิจัย: ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการสะเทินน้ำเสียกรดด้วยเปลือกหอยในฟลูอิดไคซ์เบดแบบทอสองชั้น

หัวหน้าโครงการวิจัย: กระบวนการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง

7.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน (อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

ผลงานวิจัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจลเพื่อเคลือบบนเยื่อแผ่นอะลูมินาสำหรับสังเคราะห์สารประกอบโอเลฟิน (Synthesis of metal oxide catalysts by sol-gel method coated on alumina membrane for olefin synthesis) งบประมาณผลประโยชน์ ปี 2548

วารสารนานาชาติ (International journal)

C. Sookman and P. Kongkachuichay, "Effect of Base Type on Properties of NiO Synthesized by Sol-Gel Method", Adv. In Tech. of Mat. And Mat. Proc. J., 8[1] (2006) 73-76.

การสัมมนาระดับภูมิภาคและนานาชาติ (International & region conference)

The Influence of Base Type on the Characterization of a Nickel Oxide Catalyst Formed by a Sol-Gel Technique, *Proceedings of the International Conference on Recent Advances in mechanical & Materials Engineering*, 30-31 May 2005, Malaysia.

The Effect of Calcined Temperature on the Property of Nickel Oxide Catalyst Synthesized by Sol-Gel Method, *Proceeding of the 3rd EMSES International Symposium on Eco-Energy and Material Science and Engineering*, 6-9 April 2005, Chiang-Mai.

Non-Hydrothermal Synthesis Mesoporous Silica from Rice Husk Ash, *International conference on recent Advances in Mechanical & Material Engineering*, 30-31 May 2005, Kuala Lumpur, Malaysia.

Synthesis of Mesoporous Silica from Rice Husk Ash, *3rd International Conference on Materials for Advance Technology*, 3-8 July 2005, Singapore.

Synthesis of Nanoporous Silica from Natural Resources, *The 3rd Workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education*, 7-10 August 2005, Penang, Malaysia.

Samart C., W. Srichaisirivech and C. Sookman (2007) *Nanoporous Silica and Its Application in Drug Delivery*. The 1st Thailand nanotechnology conference. 14-16 August, Chiang Mai, Thailand.

Sookman C. and Samart C. (2007) *Increasing Surface Area of Synthesized Titania Particle Using CMC*. German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology. 27-28 September, Chonburi, Thailand.

Samart C. and C. Sookman (2008) *Enhanced Surface Area of Titanium Dioxide Nanoparticle by Carboxy Methyl Cellulose*. The 2nd Progress in Advanced Materials: Micro/Nano Materials and Applications 16-18 January, Konkhean, Thailand

Samart C. and C. Sookman (2008) *Catalytic activity of modified titanium dioxide in water splitting reaction*. The 8th International Symposium on "Global Renaissance by Green Energy Revolution" 22-23 Jan, Nagaoka, Japan

Sritongkittikul P., C. Samart and C. Sookman (2008) *Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil by KI supported on mesoporous silica*. The 8th International Symposium on "Global Renaissance by Green Energy Revolution" 22-23 Jan, Nagaoka, Japan

Samart C. and C. Sookman (2008) *Synthesis of mesoporous silica for control releasing application*. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2008) 30 Jan-1 Feb, Bangkok, Thailand

Samart C. and C. Sookman (2008) *Effect of silica sources in nanoporous silica synthesis on releasing behavior of indigo carmine*. The 2nd Thailand Nanotechnology Conference 2008 13-15 Aug, Phuket, Thailand

การสัมมนาในระดับท้องถิ่น (Local Conference)

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลระเห่น. 2548 รายงานการประชุมสัมมนาทางวิชาการ สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 21. ระหว่างวันที่ 28-30 มีนาคม 2548 ณ โรงแรมเชียงใหม่ภูคำ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ งบประมาณประจำปี 2547 สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล

ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการสะเทินน้ำเสียด้วยเปลือกหอยในฟลูอิดไดซ์เบดแบบท่สองชั้น. 2547 รายงานการประชุมสัมมนาทางวิชาการสถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 20. ระหว่างวันที่ 11-13 กุมภาพันธ์ 2547 ณ โรงแรมอมรินทร์ลาทุน อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก งบประมาณประจำปี 2546 สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล

ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการสะเทินน้ำเสียด้วยเปลือกไข่ในฟลูอิดไดซ์เบดแบบท่สองชั้น. 2546 รายงานการประชุมสัมมนาทางวิชาการสถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 19. ณ ศูนย์กลางสถาบันเทคโนโลยีราชมงคล คลองหก จังหวัดปทุมธานี งบประมาณประจำปี 2545 สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล

Modification of Crude Palm Oil Diesel Engine Fuel, 29th Congress on Science and Technology of Thailand, 2546, Thailand.

รางวัลที่เคยได้รับ (Received award)

Award for Excellent Poster Presentation at The 3rd workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education Penang, Malaysia

The 3rd award for poster competition in The 1st Thailand nanotechnology conference 2007. 14-16 August, Chiang Mai, Thailand.

7.4 งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัยว่าได้ทำ

การวิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละเท่าใด

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณประจำปี 2550-งบแผ่นดิน เริ่มตั้งแต่ตุลาคม 2549 การวิจัยลุล่วงแล้ว 90%

การพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณประจำปี 2551-งบแผ่นดิน เริ่มตั้งแต่ตุลาคม 2550 การวิจัยลุล่วงไปแล้ว 90%

ผู้ร่วมโครงการวิจัย

1. ชื่อ

นายชนาธิป สามารถ

Mr. Chanatip Samart
2. หมายเลขบัตรประจำตัวประชาชน

3 20070 00082 52
3. ตำแหน่งปัจจุบัน

อาจารย์
4. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12121

โทรศัพท์ 0 25644440-59 โทรสาร 0 25644483

e-mail : chanatip@tu.ac.th

5. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อปริญญา และชื่อเต็ม	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบันการศึกษา	ประเทศ
2549	เอก	วศ.ค. วิศวกรรมศาสตร- ดุยภัณฑ์จัดทำ	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	ไทย
2546	โท	วศ.ม. วิศวกรรมศาสตร- มหบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	ไทย
2543	ตรี	วท.บ. วิทยาศาสตร์บัณฑิต	เคมีอุตสาหกรรม	-	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	ไทย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
- การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ไพโรไลซิส วัสดุที่มีรูพรุน

7. ประสิทธิภาพที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศโดยระบุสถานภาพในการทำวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

7.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย : ชื่อแผนงานวิจัย

-

7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย

-

7.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน (อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

ผลงานวิจัย

-

วารสารสารนานาชาติ (International journal)

-

วารสารในประเทศ (Local journal)

Samart C. and A. Duangchan (2006) Application of Experimental Design Method for Copolyrolysis of PVC and Cattle Manure. *KMITL Science Journal* 6: 471-478

การสัมมนาระดับภูมิภาคและนานาชาติ (International®ion conference)

Samart C. and A. Duangchan (2002) Pyrolysis of polyvinyl chloride using Ni/Mo and acid catalysts. *Proceeding of The 12th National Chemical Engineering and Applied Chemistry*. Bangkok, Thailand, Publish in English, on CD.

Samart C. and A. Duangchan (2003) Upgrading of pyrolyzed oil derived from pyrolysis of polyvinyl chloride and polypropylene. *Macro Review special issue of Proceeding of the Asia- Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies*, Mie, Japan.

Samart C. and A. Duangchan (2004) In situ removal of HCl in copyrolysis process of fertilizer/ cattle manure and polyvinyl chloride. *The joint international conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE)"* 1-3 December, Huahin, Thailand.

Samart C. and A. Duangchan (2005) Fuel oil production from copyrolysis of PVC with cattle manure. *The 3rd Eco-Energy and Materials Science and Engineering*. 6- 9 April, Chiang-Mai, Thailand.

Samart C. and A. Duangchan (2005) Co- pyrolysis of polyvinyl chloride and fertilizer from manure to fuel oil. *The Asia- Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies*. 9- 11 May, Wellington, New Zealand.

Samart C., A. Cherngvanich and C Sookman (2005) Non- hydrothermal synthesis mesoporous silica from rice husk ash. *International Conference on Recent Advances in Mechanical & Material Engineering*. 30-31 May, Kualalumpur, Malaysia.

Samart C., A. Cherngvanich and C Sookman (2005) Synthesis of mesoporous silica from rice husk ash. *3rd international conference on materials for advance technology*. 3-8 July, Singapore.

Samart C. and A. Duangchan (2005) Copyrolysis of PVC with cattle manure to fuel oil. *The 3rd workshop on regional network formation for enhancing research and education*. 7-10 August, Penang, Malaysia

Samart C. and C. Sookman (2005) Synthesis of Nanoporous Silica from Natural Resources. *The 3rd workshop on regional network formation for enhancing research and education*. 7-10 August, Penang, Malaysia

Samart C. and A. Duangchan (2006) Application of Experimental Design Method for Copyrolysis of PVC and Cattle Manure. *KMITL International Conference on Science and Applied Science 2006*. 8-10 March, Bangkok, Thailand.

Samart C. and A. Duangchan (2006) Investigation of Kinetic Parameters of Copyrolysis of PVC and Cattle Manure. *International Conference on Modeling in Chemical and Biological Engineering Sciences*. 25-27 October, Bangkok, Thailand.

Samart C., W. Srichaisirivech and C. Sookman (2007) *Nanoporous Silica and Its Application in Drug Delivery*. The 1st Thailand nanotechnology conference. 14-16 August, Chiang Mai, Thailand.

Sookman C. and Samart C.(2007) *Increasing Surface Area of Synthesized Titania Particle Using CMC*. German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology. 27-28 September, Chonburi, Thailand.

Samart C. and A. Duangchan (2007) *Effect of Silica Alumina:ZnO Ratios of Composite Catalyst on Upgrading Oil Derived from Copyrolysis of Mixed Plastics and Cattle Manure*. The 6th Asia- Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies. 6-11 May, Bangkok, Thailand.

Samart C., W. Srichaisirivech and C. Sookman (2007) *Nanoporous Silica and Its Application in Drug Delivery*. The 1st Thailand nanotechnology conference. 14-16 August, Chiang Mai, Thailand.

Samart C., S. Anantawarasakul and A. Duangchan (2007) *Thermogravimetric Study of PVC and Cattle Manure Mixtures*. The 17th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Annual Conference. 28-29 October, Chiang Mai, Thailand

Samart C. and C. Sookman (2008) *Enhanced Surface Area of Titanium Dioxide Nanoparticle by Carboxy Methyl Cellulose*. The 2nd Progress in Advanced Materials: Micro/Nano Materials and Applications 16-18 January, Konkhean, Thailand

Samart C. and C. Sookman (2008) *Catalytic activity of modified titanium dioxide in water splitting reaction*. The 8th International Symposium on "Global Renaissance by Green Energy Revolution" 22-23 Jan, Nagaoka, Japan

Sritongkittikul P., C. Samart and C. Sookman (2008) *Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil by KI supported on mesoporous silica*. The 8th International Symposium on "Global Renaissance by Green Energy Revolution" 22-23 Jan, Nagaoka, Japan

Samart C. and C. Sokman (2008) *Synthesis of mesoporous silica for control releasing application*. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2008) 30Jan-1Feb, Bangkok, Thailand

Samart C. and C. Sokman (2008) *Effect of silica sources in nanoporous silica synthesis on releasing behavior of indigo carmine*. The 2nd Thailand Nanotechnology Conference 2008 13-15 Aug, Phuket, Thailand

สัมมนาในประเทศ (Local Conference)

ชนาธิป สามารถ และอภิญา ดวงจันทร์ (2549) กระบวนการเปลี่ยนพอลิไวนิลคลอไรด์ไปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนซิลิกาอะลูมินา และตัวเร่ง

ปฏิบัติการรุด สัมนาวิจัยพลังงาน สร้างฐานเศรษฐกิจพอเพียง 13-14 ธันวาคม กรุงเทพฯ
ประเทศไทย

รางวัลที่เคยได้รับ (Received award)

Award for Excellent Poster Presentation at The 3rd workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education Penang, Malaysia

The 3rd award for poster competition in The 1st Thailand nanotechnology conference 2007. 14-16 August, Chiang Mai, Thailand.

7.4 งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัยว่าได้ทำการวิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละเท่าใด

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (ผู้ร่วมโครงการ) ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณปี 2550-งบแผ่นดิน ทำการวิจัยลุล่วงแล้วประมาณ 90%

การพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (ผู้ร่วมโครงการ) ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณประจำปี 2551-งบแผ่นดิน เริ่มตั้งแต่ตุลาคม 2550 การวิจัยลุล่วงไปแล้ว 90%

