

รายงานการวิจัย

การศึกษาการบำบัดมลพิษที่เกิดจากไอของสารประกอบซัลเฟอร์โดยใช้เทคนิค XPS และ
DRIFT ด้วยปฏิกิริยาการใช้แสง ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมขนาดนาโนเมตร
ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์

Study of removal of sulfur –containing compound pollutants via XPS and DRIFT
methods by photocatalytic reaction using nano-titania synthesized
by flame spray pyrolysis technique

คณะผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วราภรณ์ ฐนะกุลรังสรรค์

รองศาสตราจารย์ ดร. อรรถธีรา วรยิ่งยง

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. โอกร เมฆาสวรรณดำรง

นางสาวกนกวรรณ จ้าวสุวรรณ

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

งบประมาณเงินแผ่นดิน ปี พ.ศ. 2550

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัย ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ที่ได้สนับสนุน
ทุนวิจัยงบประมาณเงินแผ่นดิน ประจำปี พ.ศ. 2550

ขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์
ในการใช้เครื่องวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ
แห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน



บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของ TiO_2 , CeO_2 และ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟรมสเปรย์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสารประกอบของซัลเฟอร์ซึ่งเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยใช้ไทเทเนียม (IV) ไอโซพรอปอกไซด์ ไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ และแอมโมเนียมซีเรียม (IV) ไนเตรท เป็นสารตั้งต้น แบ่งการวิจัยเป็น 2 ส่วน ส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของ TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นและอัตราไหลของสารตั้งต้น และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน พบว่าอนุภาค TiO_2 ขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกเดี่ยวและเป็นเฟสผสมของแอนาเทสและรูไทล์ และภาวะในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ TiO_2 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 M ด้วยอัตราไหลเท่ากับ 5 mL/min และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 5 L/h ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาผลของการเติมซีเรียมลงใน TiO_2 พบว่าซีเรียมที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ และปริมาณของเฟสรูไทล์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซีเรียมที่เติมสูงขึ้น และการเติมซีเรียมอนุภาค $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ สามารถเลื่อนระดับพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์ในการดูดกลืนแสงของ TiO_2 จากช่วงแสงยูวีให้อยู่ในช่วงวิสิเบิล



ABSTRACT

The objectives of this research were to synthesize nanoparticles of TiO_2 , CeO_2 and CeO_2 - TiO_2 via flame spray pyrolysis for using as the photocatalysis of degradation of sulfur compounds which pollute the environment. Titanium (IV) isopropoxide, titanium (IV) butoxide and ammonium cerium (IV) nitrate were used as precursors. The study was divided into two parts. The first part was to synthesize TiO_2 in order to study the effect of condition variables on the characteristics of TiO_2 . Three variables were: the concentration and flow rate of the precursors, and the flow rate of O_2 (the sheath gas). It was found that the synthesized nanoparticles of TiO_2 were single crystal and were the mixture of anatase and rutile phases. The suitable conditions to synthesize TiO_2 with high surface area were 0.3 M of precursor concentration with flow rate of 5 mL/min and O_2 flow rate of 5 L/h. The second part was to study the effect of addition of cerium in TiO_2 . It was observed that cerium added affected the phase change from anatase to rutile, and the amount of rutile phase was increased as an increase of cerium. Moreover, the synthesized CeO_2 - TiO_2 apparently shifted the UV-absorption band of TiO_2 toward visible range.



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ข
บทคัดย่อ	ค
ABSTRACT	ง
สารบัญ	จ
รายการตาราง	ช
รายการรูป	ฉ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2. การทบทวนวรรณกรรม	5
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	5
2.1.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์	5
2.1.2 ซีเรียมไดออกไซด์	9
2.2 การเผาแบบเฟลมสเปรย์	11
2.2.1 กระบวนการเผาแบบเฟลมสเปรย์	11
2.2.2 การเกิดอนุภาค	13
2.3 การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	14
2.3.1 การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	14
2.3.2 สารกึ่งตัวนำ	16
2.3.3 แถบช่วงของสารกึ่งตัวนำเชิงปริมาตร	16
2.3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสารกึ่งตัวนำ	18

บทที่	หน้า
2.3.5 การสลายด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	19
2.4 งานวิจัยที่ผ่านมา	23
2.4.1 การสังเคราะห์ผลึกขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์	23
2.4.2 อิทธิพลของแรงกระทำระหว่างซีเรียมและไทเทเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	24
2.4.3 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	24
2.4.4 การกำจัดไทโอไฟนด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	26
3. วิธีการวิจัย	28
3.1 วัสดุและอุปกรณ์	28
3.1.1 อุปกรณ์ในการทดลอง	28
3.1.2 วัสดุและสารเคมี	28
3.1.3 เครื่องมือทดลองและเครื่องมือวิเคราะห์	29
3.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียมขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์	29
3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น	29
3.2.2 อุปกรณ์และวิธีการ	29
3.2.3 การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้	30
3.3 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียม ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์	32
3.3.1 การเตรียมสารตั้งต้น	32
3.3.2 อุปกรณ์และวิธีการ	33
3.3.3 การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้	33
4. ผลการทดลองและอภิปรายผล	34
4.1 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียมขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์	34
4.1.1 การสังเคราะห์ไทเทเนียม	34
4.1.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้	34

บทที่	หน้า
4.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียม ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียม ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์	38
4.2.1 การสังเคราะห์ไทเทเนียม ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียม	38
4.2.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม ซีเรีย และ ซีเรีย-ไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้	39
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	48
5.1 สรุปผลการวิจัย	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	49
บรรณานุกรม	50
ภาคผนวก	53
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	53
ภาคผนวก ข การคำนวณขนาดผลึก	55
ภาคผนวก ค การคำนวณพลังงานช่องว่างแถบ	57
ประวัตินักวิจัย	58

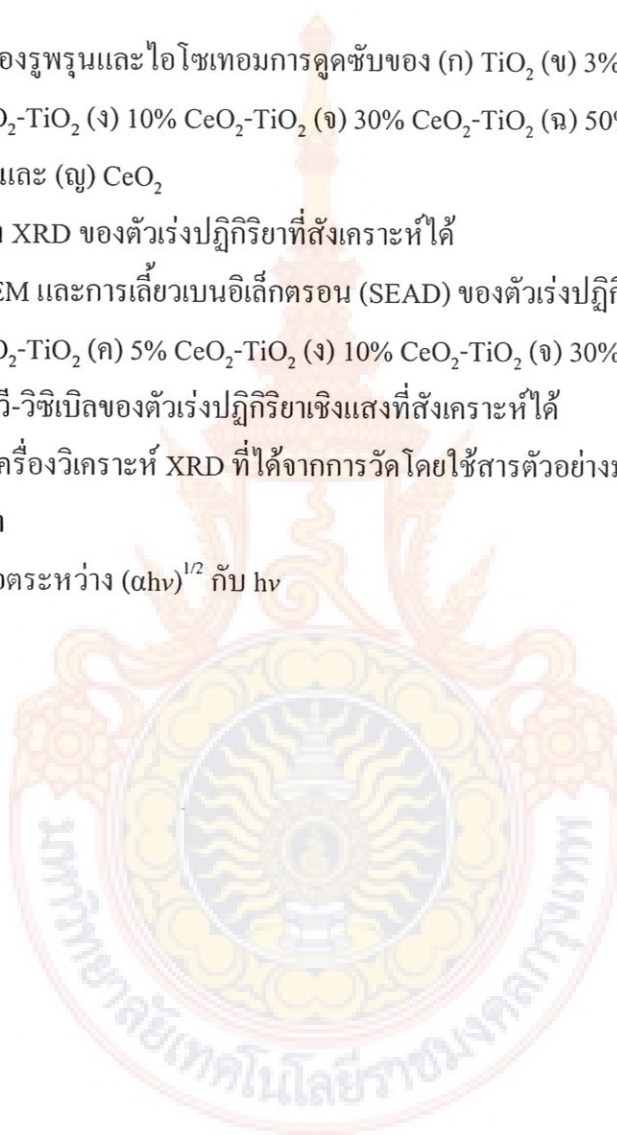
รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติของแอนาเทส บรูคไคท์ และรูไทล์	6
2.2 สมบัติของซีเรียมไดออกไซด์	11
2.3 ตัวรีดิวซ์ที่ใช้ในการลดมลพิษ	18
4.1 ขนาดผลึกและปริมาณของรูไทล์ในไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้	36
4.2 สมบัติทางกายภาพที่ได้จากการวัดการดูดซับในโดรเจนของไทเทเนีย ซีเรียม และซีเรีย-ไทเทเนีย	39
4.3 การระบุเฟสของผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ซึ่งคำนวณจากพีคของ XRD	42
4.4 พารามิเตอร์แลตทิซของ TiO_2 , 3% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, 5% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, และ 10% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	43
4.5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ซึ่งคำนวณจากภาพ TEM	44
4.6 ความยาวคลื่นการดูดกลืนและพลังงานช่องว่างแถบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้	47

รายการรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียม (ก) รูไทล์ (ข) แอนาเทส	7
2.2 พื้นผิวของระนาบ (110) และ (101) ของ (ก) รูไทล์ (ข) แอนาเทส	8
2.3 ตัดปลายเชิงปริมาตรของ CeO_2 (ก) (111) (ข) (110) และ (ค) (100)	10
2.4 แผนภาพของกระบวนการเผาแบบเฟลมสเปรย์	13
2.5 แผนภาพของกลไกในการเกิดอนุภาคซิลิกาและการเติบโตในเปลวไฟที่แพร่	14
2.6 แผนภาพของกลไกในการเกิดอนุภาคเจอมาเนียและการเติบโตในเปลวไฟที่แพร่	15
2.7 (ก) แถบ ช่องว่างแถบ และการกระตุ้นโพรงอิเล็กทรอนิกส์ในสารกึ่งตัวนำเชิงปริมาตร ค่าพลังงานอยู่ในแกนตั้ง (ข) การทำนายการกระตุ้นโพรงอิเล็กทรอนิกส์ในอนุภาค สารกึ่งตัวนำขนาดนาโนเมตรทรงกลม	17
2.8 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เกิดบนอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่เปล่งแสง	19
2.9 การจับอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าและที่กลุ่มอนุภาค	20
3.1 ลักษณะของสารตั้งต้นที่เตรียมได้	30
3.2 ชุดสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์ (FSP)	31
4.1 ลักษณะของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์	35
4.2 แบบรูป XRD ของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้ เมื่ออัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h และอัตราไหลของสารตั้งต้น 0.3 M เท่ากับ (a) 3 mL/min (b) 5 mL/min (c) 8 mL/min; เมื่อ อัตราไหลของสารตั้งต้น 3 M เท่ากับ 5 mL/min และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน เท่ากับ (d) 3 L/h (e) 8 L/h; เมื่ออัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h และอัตราไหลของสารตั้งต้น 5 mL/min มีความเข้มข้นเท่ากับ (f) 0.5 M (g) 0.8 M	35
4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ของรูพรุนเมื่ออัตราไหลของสารตั้งต้น 5 mL/min และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h	37
4.4 ผลของอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ของรูพรุนเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 M และอัตราไหลของสารตั้งต้น 5 mL/min	37

รูปที่	หน้า
4.5 ผลของอัตราไหลของสารตั้งต้น ค่พื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 M และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h	38
4.6 อัตราไหลของรูพรุนและไอโซเทอมการดูดซับของ (ก) TiO_2 (ข) 3% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ค) 5% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ง) 10% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (จ) 30% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ฉ) 50% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ช) 70% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ และ (ญ) CeO_2	41
4.7 แบบรูปของ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้	42
4.8 ภาพจาก TEM และการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SEAD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) TiO_2 (ข) 3% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ค) 5% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ง) 10% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (จ) 30% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ฉ) CeO_2	46
4.9 สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้	46
ข.1 ค่า B_s ของเครื่องวิเคราะห์ XRD ที่ได้จากการวัดโดยใช้สารตัวอย่างมาตรฐาน α -อะลูมินา	56
ก.1 กราฟที่พล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$	57



บทที่ 1

บทนำ

บทนี้จะกล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของงานวิจัย ขอบเขตของงานวิจัย และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การพัฒนาอุตสาหกรรม การเกษตร และการป้องกันประเทศทำให้มีการทิ้งมลพิษจำนวนมากทั้งสารที่เป็นพิษ อากาศ และน้ำ มลพิษทางอากาศส่วนใหญ่เกิดจากการปล่อยทิ้งของแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้จากระบบเครื่องยนต์และการเผาไหม้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล ในขณะที่มลพิษทางน้ำเกิดจากของเสียในอุตสาหกรรมและอุบัติเหตุทางสิ่งแวดล้อม ระเบียบและข้อบังคับของรัฐบาลมีข้อกำหนดปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ที่สามารถปล่อยทิ้งได้ เช่น ปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในอากาศที่ปล่อยทิ้งได้เข้มงวดกว่าในอดีต สารประกอบอินทรีย์ระเหยได้เป็นมลพิษเคมีทางอากาศซึ่งเป็นปัญหามลพิษที่มีผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชน [1] เพื่อที่จะแก้ปัญหานี้ งานวิจัยจะเน้นที่การทดสอบคุณลักษณะและการบำบัดสารประกอบเคมีพิษเหล่านี้จากอากาศ ปฏิริยาออกซิเดชันด้วยการเร่งปฏิกิริยาทางแสงของสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ เป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจปฏิกิริยาหนึ่งในการบำบัดมลพิษจากอากาศ และอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนีย (TiO_2) ซึ่งเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีค่าการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูง โดยเฉพาะเฟสแอนาเทสหรือเฟสสมระหว่างแอนาเทสและรูไทล์ มีราคาถูก มีความเสถียรภายใต้การเปล่งแสงยูวี และลดความเป็นพิษ [2] ปรากฏการณ์นี้นำไปสู่ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และการสลายตัวของสารประกอบด้วยกลไกมากมายที่ทำให้เกิดการดูดซับมลพิษบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง [3] และปฏิกิริยาการสลายอนุมูลซึ่งมีอนุมูล $\text{OH}^\cdot$ เป็นสารตัวแรก [4] ผลลัพธ์สุดท้ายจะอยู่ในสถานะที่เหมาะสมและมลพิษทั้งหมดจะอยู่ในรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และเกลือของสารอนินทรีย์

ในระยะเวลาสองสามปีที่ผ่านมา ไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่น่าสนใจมาก [5] แต่เพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์นี้ งานวิจัยในช่วงที่ผ่านมาได้มีการเติมโลหะลงบนไทเทเนียและศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับไทเทเนีย [6] อนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เป็นโลหะออกไซด์ที่ว่องไวที่สุดที่ประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามมักพบว่าถ้าใช้โลหะเพียงชนิดเดียวในการเร่งปฏิกิริยา จะมีข้อเสียเกิดร่วมด้วยเสมอ ในปฏิกิริยาเคมีส่วนมากแอนาเทสไทเทเนียจะให้การเร่ง

ปฏิกิริยาสูงกว่ารูไทล์ไทเทเนียม แต่เนื่องจากแอนาเทสไทเทเนียมมีแถบพลังงาน (Band gap) ที่กว้าง (3.2 eV) ทำให้ตอบสนองเฉพาะแสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 nm เท่านั้น ทำให้เป็นข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้กับพลังงานแสงอาทิตย์ แต่อย่างไรก็ตาม CeO_2 บริสุทธิ์มีความเสถียรทางความร้อนต่ำและเกิดการหลอมรวมตัว (Sintering) อย่างรวดเร็วภายใต้อุณหภูมิสูง จึงทำให้เกิดการสูญเสียออกซิเจนที่สะสมไว้อย่างมาก [5] ผลึกนาโน $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนเชิงแสงวิธีพ่นของสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น การฝังตัวของไอ (Vapor decomposition) วิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal method) วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) วิธีโซล-เจล (Sol-gel method) และกระบวนการเผาแบบเฟลมสเปย์ (Flame spray pyrolysis (FSP) process)

กระบวนการเผาแบบเฟลมสเปย์ (FSP) เป็นกระบวนการหนึ่งที่สารตั้งต้นถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศของแก๊สโดยการเผาไหม้ของหยดเชื้อเพลิง หยดเชื้อเพลิงเหล่านี้ประกอบด้วยสารตั้งต้นและเชื้อเพลิงเหลว ข้อดีของกระบวนการวัฏภาคแก๊สเป็นการผลิตอนุภาคที่มีความบริสุทธิ์สูงที่ประกอบด้วยอนุภาคเริ่มต้นขนาดเล็กที่ไม่มีรูพรุน และการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบๆ ข้อเสียของกระบวนการนี้ ได้แก่ ความยุ่งยากที่เกิดจากอนุภาครวมกันเป็นกลุ่มก้อนและเกิดวัสดุที่ประกอบด้วยธาตุหลายชนิด กระบวนการนี้แตกต่างจากการสังเคราะห์อนุภาคด้วยเปลวไฟแบบเดิมซึ่งสารตั้งต้นจะอยู่ในเฟสแก๊สตั้งแต่เริ่มต้น ข้อดีของ FSP เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแบบเดิม คือ จำนวนชนิดของสารตั้งต้นและเชื้อเพลิงเหลวใช้ได้มากกว่า นอกจากนั้นยังสามารถเพิ่มสารอื่นลงในของเหลวทำให้สามารถผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่น [7] FSP เป็นเทคนิคที่สะดวกในการสังเคราะห์วัสดุนาโนที่ประกอบด้วยธาตุหลายชนิดในขั้นตอนเดียว ของผสมของสารตั้งต้นสามารถใช้ในการผลิตอนุภาคที่ประกอบด้วยธาตุหลายชนิดที่มีสมบัติพิเศษ เช่น ความนำยวดยิ่ง (Superconductivity) พาราแมกเนติกยวดยิ่ง (Superparamagnetism) หรือเพิ่มความไวในการเร่งปฏิกิริยา การทำให้เย็นอย่างรวดเร็วภายหลังกระบวนการ FSP ทำให้วัสดุที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงและสามารถจัดสมบัติทางโครงสร้างและเคมี นอกจากนั้นอนุภาคที่เกิดจากธาตุหายากจะมีขนาดเล็ก เนื่องจากของเหลวแต่ละหยดประกอบด้วยสารตั้งต้นที่มีปริมาณมวลสารสัมพันธ์ตามที่ต้องการในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจึงสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่เป็นโลหะหรือของผสมของโลหะออกไซด์ที่สามารถประยุกต์ใช้งานได้ในช่วงกว้าง เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวจับวัด (Sensors) และเซรามิกส์เชิงไฟฟ้า (Electroceramics) [8]

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ผลึกไทเทเนียม ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียมขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปย์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไทโอฟินหรือไทโอฟิวแรนซึ่งสารประกอบของซัลเฟอร์ที่เป็นพิษ ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ

ไทโอพีนด้วยออกซิเจนเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่หนึ่ง และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาคือ ซัลโฟน กรดออกซาลิก ซัลเฟตไฮดรอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ [9]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของตัวแปร ที่มีต่อคุณลักษณะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของการเติมซีเรียลงในไทเทเนียม โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียไทเทเนียม และซีเรีย-ไทเทเนียม ที่มีขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาผลของตัวแปร ที่มีต่อสมบัติของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์ ตัวแปรที่ศึกษา คือ ความเข้มข้นของสารละลาย อัตราป้อนสารละลาย และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน รวมทั้งตรวจสอบคุณลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้

1.3.2 ตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 1.3.1 ได้แก่

1.3.2.1 การวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET

1.3.2.2 ตรวจสอบโครงสร้างของผลึก โดยการวิเคราะห์ด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis, XRD)

1.3.2.3 ศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

1.3.3 ศึกษาผลของการเติมซีเรียลงในไทเทเนียม โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมที่มีขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์ โดยการเติมซีเรียปริมาณต่างๆ กัน

1.3.4 ตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 1.3.3 ได้แก่

1.3.4.1 การวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET

1.3.4.2 ตรวจสอบโครงสร้างของผลึก โดยการวิเคราะห์ด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis, XRD)

1.3.4.3 ศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

1.3.4.4 วิเคราะห์พลังงานช่องว่างแถบ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีดูดกลืนรังสียูวี-วิสิเบิล (UV-visible absorption spectroscopy)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียที่มีขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย์

1.4.2 ได้รู้เทคนิคการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย์

1.4.3 ได้ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ หรือระดับชาติ (วารสารทางวิชาการและ/หรือการประชุมวิชาการ)



บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

บทนี้จะกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) การเผาแบบเฟลมสเปรย์ (Flame spray pyrolysis, FSP) การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) และกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process) รวมทั้งการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียม (TiO_2) และซีเรีย-ไทเทเนียม ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$)

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

หัวข้อนี้จะกล่าวถึงสมบัติและการประยุกต์ใช้โลหะออกไซด์ ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) และซีเรียไดออกไซด์ (Cerium dioxide, CeO_2) ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงของสารประกอบซัลเฟอร์ในเฟสแก๊ส

2.1.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์

2.1.1.1 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึก 3 แบบ ได้แก่

(1) แอนาเทส มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ เป็นโครงสร้างที่มีความว่องไวเชิงแสงสูงกว่าโครงสร้างแบบอื่นๆ

(2) บรูคไคท์ พบในสินแร่ โครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก

(3) รูไทล์ มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง โครงสร้างนี้ใช้เป็นผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมจำนวนมาก ได้แก่ สี เครื่องสำอาง ส่วนผสมในอาหาร และบางครั้งพบในหินภูเขาไฟ

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของไทเทเนียมทั้ง 3 แบบ

สาเหตุที่โครงสร้างแบบแอนาเทสมีความว่องไวเชิงแสงสูงกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์ อาจเกิดจากความแตกต่างของโครงสร้างที่เรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structures) พลังงานช่องว่างแถบ (Band gap energy) ของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) คือพลังงานต่ำสุดของแสงที่ต้องการในการทำให้สารเกิดการนำทางไฟฟ้า หรืออาจกล่าวอีกอย่างหนึ่ง คือ ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเพียงพอที่จะเกิดการเคลื่อนที่ พลังงานช่องว่างแถบของแอนาเทสเท่ากับ 3.2 eV ซึ่งสอดคล้องกับแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 388 nm ในขณะที่พลังงานช่องว่างแถบของรูไทล์เท่ากับ 3.0 eV ซึ่งสอดคล้องกับแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 413 nm ระดับของแถบการนำ (Conduction

band, CB) ของแอนาเทสมีค่าสูงกว่าของรูไทล์เท่ากับ 0.2 eV ความหมายทางเทคนิคที่จะอธิบายมากขึ้น คือ พลังงานช่องว่างแถบของสารกึ่งตัวนำแสดงค่าพลังงานต่ำสุดของแสงที่จำเป็นในการผลิตอิเล็กตรอนในแถบการนำ และทำให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (การนำเชิงแสง) และเกิดโฮล (Hole) ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนหายไปในแถบแวลเลนซ์ (Valence band, VB) โฮลเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำเพื่อทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลที่ว่องไวสูง (Reactive hydroxyl radical, OH[•]) ทั้งโฮลและอนุมูลไฮดรอกซิลสามารถไฮโดรไลส์สารอินทรีย์ส่วนมาก

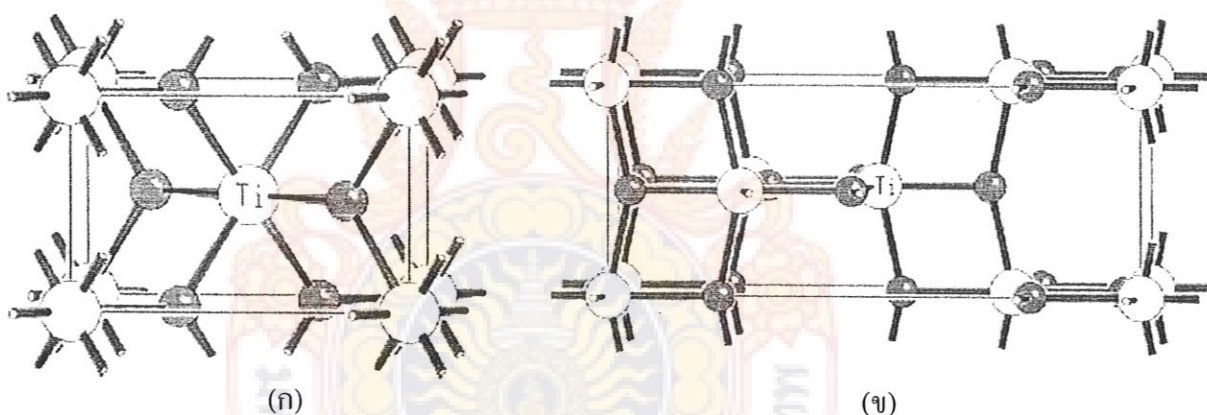
ตารางที่ 2.1 สมบัติของแอนาเทส บรูคไคท์ และรูไทล์

สมบัติ	แอนาเทส	บรูคไคท์	รูไทล์
โครงสร้างผลึก	เทตระโกนัล	ออร์โธรมบิก	เทตระโกนัล
เชิงแสง	แกนเดี่ยว ลบ	สองแกน บวก	แกนเดี่ยว ลบ
ความหนาแน่น (g/cm ³)	3.9	4.0	4.23
ความแข็ง (Mohr scale)	5(1/2) – 6	5(1/2) – 6	7 – 7(1/2)
เซลล์หน่วย	D ₄ a ¹⁹ .4TiO ₂	D ₂ h ¹⁵ .8TiO ₂	D ₄ h ¹² .3TiO ₂
มิติ (nm)			
a	0.3758	0.9166	0.4584
b	-	0.5436	-
c	0.9514	0.5135	2.953
ดรรชนีหักเห	2.52	-	2.52
สภาพยอม (Permittivity)	31	-	114
จุดหลอมเหลว	เปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิสูง	-	1858 °C

ที่มา: (Othmer, 1991; Fujishima et al., 1999)

พลังงานแถบแวลเลนซ์ของทั้งแอนาเทสและรูไทล์มีค่าต่ำมาก เพราะฉะนั้นทั้งโฮล แถบแวลเลนซ์ และอนุมูลไฮดรอกซิลมีกำลังในการออกซิไดส์สูงมาก พลังงานแถบการนำของรูไทล์มีค่าใกล้เคียงกับศักย์ภาพที่ต้องการทางไฟฟ้าในการรีดิวส์น้ำเป็นไฮโดรเจน แต่ถ้าเป็นของแอนาเทสจะมีพลังงานสูงกว่า หมายความว่าจะมีกำลังรีดิวส์สูงกว่า ดังนั้นแอนาเทสจึงสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สำคัญมากที่มีการรีดิวส์ทางไฟฟ้าของออกซิเจนเป็นออกไซด์ยวดยิ่ง (Superoxide, O₂^{-•})

อย่างไรก็ตามไทเทเนียมที่ประยุกต์ใช้มีเพียงเฟสรูไทล์และแอนาเทสเท่านั้น โดยโครงสร้างของเฟสทั้งสอง มีบล็อกโครงสร้างพื้นฐานประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนจำนวน 6 อะตอม ล้อมรอบอะตอมของไทเทเนียมซึ่งทำให้โครงสร้างแบบออกทะฮีดรอลเกิดการบิดเบี้ยวมากขึ้นหรือน้อยลง ดังแสดงในรูปที่ 2.1 องค์ประกอบของเซลล์หน่วย (Unit cell) แสดงด้วยสูตร Ti_2O_4 และ Ti_4O_8 ตามลำดับ ในโครงสร้างทั้ง 3 แบบ การจัดชั้นของออกทะฮีดรอลจัดเป็น 3 ชั้นที่มีออกซิเจนเป็นอะตอมร่วม รูไทล์เป็นโครงสร้างที่เป็นพอลิมอร์ฟมากที่สุดในธรรมชาติ เทคนิคในการเกิดผลึกส่วนมากจะได้ไทเทเนียมในเฟสรูไทล์ ดังนั้นจึงต้องให้ความสนใจในการศึกษาเฟสนี้เมื่อเปรียบเทียบกับเฟสรูไทล์ พบว่าเฟสแอนาเทสมีการศึกษาน้อยกว่าถึงแม้ว่าจะเฟสนี้จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมมากกว่า ถ้าในรายงานที่ศึกษาไม่ได้ระบุชนิดของเฟส ให้หมายถึงเฟสรูไทล์ เฟสแอนาเทสจะมีความหนาแน่นและความเสถียรน้อยกว่าเฟสรูไทล์ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ [10] อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์มากมาย เช่น สิ่งปนเปื้อน ประวัติของตัวอย่าง และขนาดผลึก



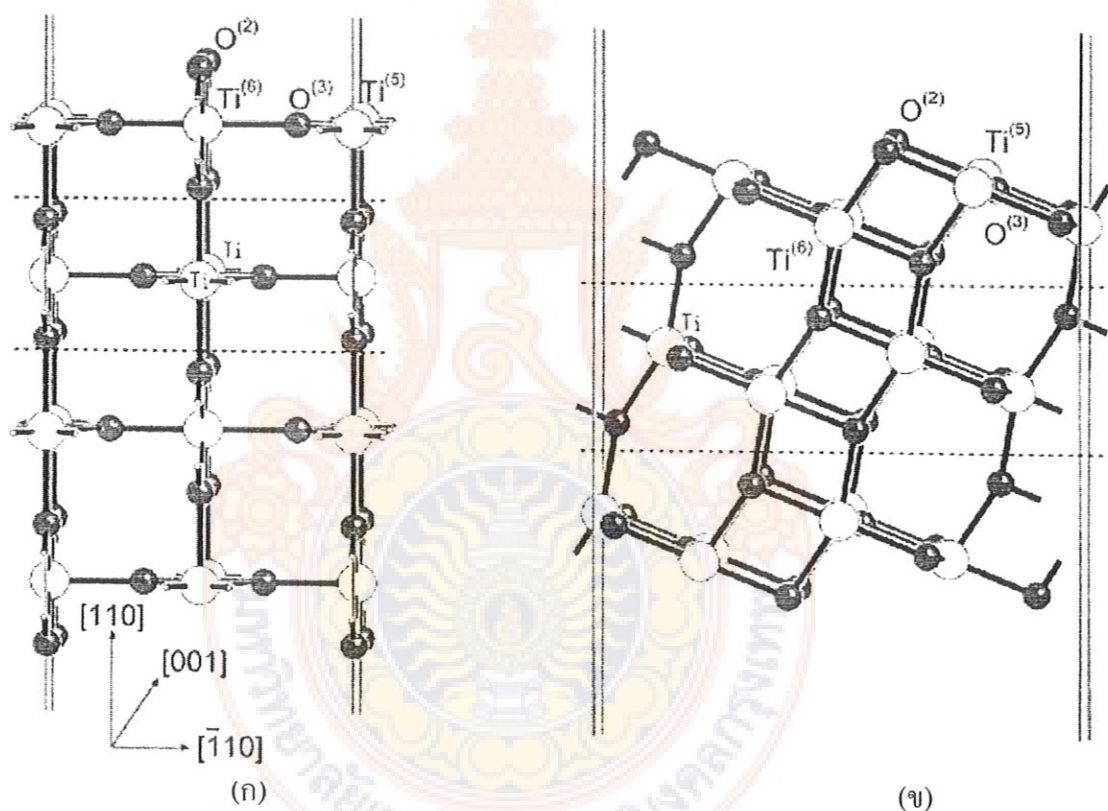
รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียม (ก) รูไทล์ (ข) แอนาเทส

อะตอมออกซิเจนที่ปลายสุดบนระนาบ (110) และ (101) ที่ควบคุมที่ผิวหน้า (1×1) เป็นรูไทล์และแอนาเทสที่เสถียรที่สุด [11-14] ผิวหน้าทั้งสองเป็น 6 ชั้น และ 5 ชั้นที่ล้อมรอบอะตอมของไทเทเนียม ($Ti(6)$ และ $Ti(5)$) เช่นเดียวกับเป็น 3 ชั้น และ 2 ชั้นที่ล้อมรอบอะตอมของออกซิเจน ($O(3)$ และ $O(2)$) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 การเอาอะตอมของออกซิเจนออกเรียกว่า อะตอมออกซิเจนสะพาน (Bridging oxygen atoms) เป็นสิ่งที่น่าสนใจและท้าทาย

โครงสร้างทั้งสามแบบสามารถสังเคราะห์เลียนแบบธรรมชาติ แต่มีเพียงเฟสรูไทล์ที่มีความเสถียรทางความร้อน โดยมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่โปร่งแสง การเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์จะมีการคายพลังงานออกมาประมาณ 12.6 kJ/mol หรือ 3.01 kcal/mol แต่อัตราการเปลี่ยนเฟสจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและการมีสารอื่นอยู่ด้วย ซึ่งอาจทำให้เพิ่มการเร่งหรือ

หน่วยปฏิกิริยา อุณหภูมิต่ำสุดที่มีการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ที่วัดได้มีค่าประมาณ 700°C แต่อุณหภูมินี้ไม่ใช่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ การเปลี่ยนเฟสเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ผันกลับ ดังนั้นค่า ΔG ของการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ จึงมีค่าเป็นลบเสมอ

บรรจุโคที่สามารถผลิตได้โดยการเผาไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่มีอันตรรูปเป็นอัญฐานซึ่งสังเคราะห์จากแอลคิลไทเทเนตกับโซเดียม หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในออคเทลที่ 200 ถึง 600°C เป็นเวลาหลายวัน เฟสของไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมคือ แอนาเทสและรูไทล์ ซึ่งสามารถระบุได้ว่าเป็นเฟสชนิดใดโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectrometry)



รูปที่ 2.2 พื้นผิวของระนาบ (110) และ (101) ของ (ก) รูไทล์ (ข) แอนาเทส

เนื่องจากโครงสร้างผลึกของแอนาเทสและรูไทล์เป็นเทอร์อะโกนอล และเป็นแอนไอโซทรอปิกเหมือนกัน สมบัติทางกายภาพ เช่น ดัชนีหักเหของแสงมีค่าแปรตามทิศทางที่สัมพันธ์กับแกนของผลึก ในการประยุกต์ใช้สารเหล่านี้ ความแตกต่างระหว่างทิศทางของผลึกจะสูญเสียไปเนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมากมีการเคลื่อนที่อย่างอิสระ และนี่เป็นค่าเฉลี่ยของสมบัติที่มีนัยสำคัญ

การวัดสมบัติทางกายภาพเมื่อพิจารณาทิศทางของผลึก (Crystallographic directions) ของผลึก รูไทล์ทั้งชนิดธรรมชาติและสังเคราะห์ ผลึกแอนาเทสทั้งชนิดธรรมชาติและสังเคราะห์ และbrookite ชนิดธรรมชาติ การวัดค่าดัชนีหักเหของแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ต้องใช้ผลึกที่มีทิศทางที่เหมาะสมที่สอดคล้องกับแกนของผลึกที่เป็นปริซึมในเครื่องวัด ผลึกที่มีขนาดเหมาะสมของเฟสทั้งสามชนิดที่เกิดในธรรมชาติและถูกศึกษา อย่างไรก็ตาม รูไทล์เป็นเพียงเฟสเดียวที่เมื่อหลอมเหลวแล้วจะให้ขนาดผลึกจากการสังเคราะห์ที่ใหญ่เพียงพอ ค่าดัชนีหักเหของแสงของรูไทล์เท่ากับ 2.75 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของรูไทล์แปรตามทิศทางในผลึกและแปรตามสูตรปริมาณมวลสารสัมพันธ์ของ TiO_2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเฉลี่ยของรูไทล์ที่เป็นผง (Powder form) เท่ากับ 114 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเฉลี่ยของผงแอนาเทสเท่ากับ 48

2.1.1.2 การประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุพื้นฐานที่พบในชีวิตประจำวัน โดยใช้มากในอุตสาหกรรมสี พลาสติก กระดาษ หมึก เส้นใย เครื่องสำอาง ครีมกันแดด และอาหาร

ในธรรมชาตินั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ใช้เป็นผงสีในอุตสาหกรรมสีจะแตกต่างจากที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ในปัจจุบันเทคโนโลยีของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นที่สนใจในอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมลพิษในสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาที่รุนแรงมากขึ้น จึงต้องการแก้ไขอย่างเร่งด่วน การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในงานวิจัยและการพัฒนาต่างๆ ได้แก่ เป็นสารป้องกันการเกิดหมอกจากควันพิษ (Fog-proof) สารต่อต้านแบคทีเรีย (Anti-bacterial) สารต่อต้านไวรัส (Anti-viral) สารกำจัดเชื้อรา (Fungicidal) สารทำความสะอาดด้วยตนเอง (Self-cleaning) การกำจัดกลิ่น (Deodorizing) การปรับอากาศ (Air purification) สารต่อต้านมะเร็ง (Anti-cancer) สารปรับสภาพน้ำใช้และน้ำดี (Water treatment and water purification)

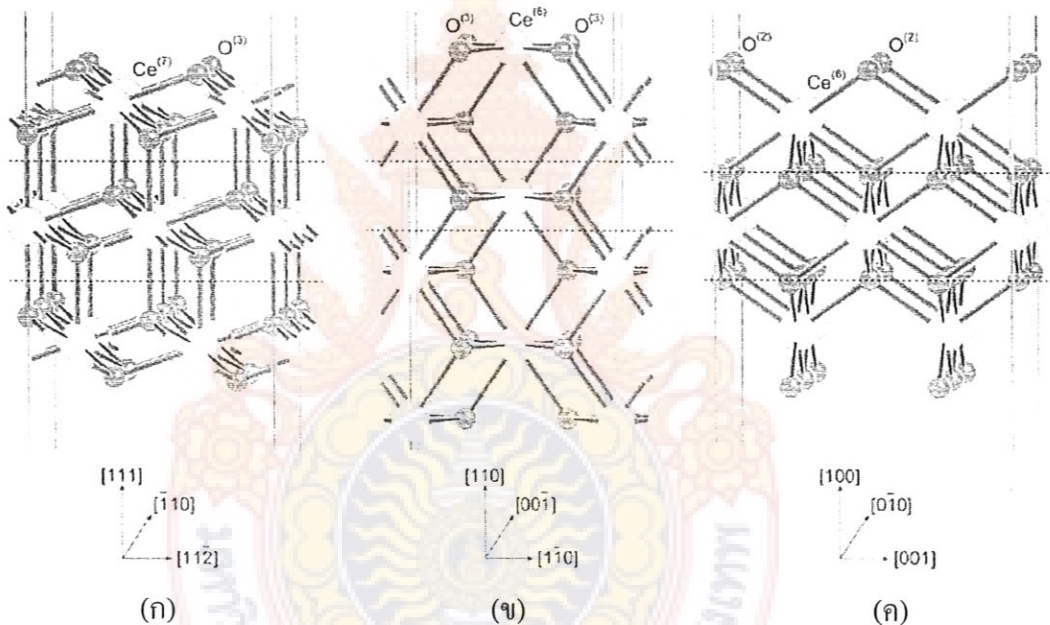
2.1.2 ซีเรียมไดออกไซด์

2.1.2.1 สมบัติของซีเรียมไดออกไซด์

พลังงานช่องว่างแถบของซีเรียมไดออกไซด์หรือซีเรีย (CeO₂) ที่มีโครงสร้างทางเคมีแบบซีเรียไนท์ เท่ากับ 3.1 eV ซึ่งสามารถกรองแสงยูวีที่ความยาวคลื่นของแสงน้อยกว่า 400 nm นอกจากนั้นซีเรียมไดออกไซด์มีปริมาณมาก ไม่เป็นพิษ และราคาต่ำ ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติของซีเรียมไดออกไซด์

โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์เป็นแบบคิวบิกฟลูออไรท์ (CaF₂) ซึ่งเหมือนกับโครงสร้างของเซอร์โคเนีย [15, 16] โครงสร้างประกอบด้วยแถวลำดับลูกบาศก์ของฟลักไดออกซิเจน 4 ชั้น (Cubic array of fourfold coordinated oxygen ions) ที่มีไอออนของโลหะอยู่

ที่ครึ่งหนึ่งของชอกฟักัดประจุบวก 8 ชั้น (Eightfold coordinated cationic interstice) ความเสถียรสัมพัทธ์ของผิวซีเรียจะลดลงเป็นลำดับในระนาบต่างๆ ดังนี้ $(111) > (110) > (100)$ [17-19] จะสังเกตได้ว่าซีเรียที่ระนาบ (111) ซึ่งไม่มีขั้วจะผ่อนคลายลง [20, 21] และถูกปิดด้วยฟักัดอะตอมออกซิเจน 3 ชั้น (Threefold coordinated oxygen atoms, $O(3)$) และแสดงให้เห็นฟักัดอะตอมซีเรีย 7 ชั้น (Sevenfold coordinated cerium atoms, $Ce(7)$) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 [22-25] ระนาบ (110) และ (100) จะเห็นการผ่อนคลายที่ผิวอย่างมีนัยสำคัญ [26-28] ระนาบ (110) ถูกปิดด้วยระนาบของซีเรียที่มีออกซิเจน 3 ชั้น และฟักัดอะตอมซีเรีย 6 ชั้น (Sixfold coordinated cerium atoms, $Ce(6)$), ในขณะที่ระนาบ (100) ถูกปิดด้วยฟักัดอะตอมออกซิเจน 2 ชั้น (Twofold coordinated oxygen atoms, $O(2)$)



รูปที่ 2.3 ตัดปลายเชิงปริมาตรของ CeO_2 (ก) (111) (ข) (110) และ (ค) (100)

2.1.2.2 การประยุกต์ใช้ซีเรียไดออกไซด์

การประยุกต์ใช้ออกไซด์ของธาตุหายากซีเรียไดออกไซด์ (Rare earth oxide ceria) ส่วนใหญ่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [29] การใช้งานส่วนมากจะใช้ในการลดสารประกอบของไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดในแก๊สเสียจากรถยนต์ ระบบบำบัดประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง (three-way catalyst) ซึ่งใช้เซรามิกส์หรือสารที่มีโลหะที่มีการเคลือบอะลูมินา ซีเรีย หรือออกไซด์อื่นๆ และรวมกับโลหะ เช่น แพลทินัม พัลลาเดียม และโรเดียม ความสำคัญของซีเรียในการเร่งปฏิกิริยาเกิดจากความจุในการกักเก็บออกซิเจน (Oxygen storage capability) จำนวนมาก ตัวอย่างเช่น ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เร็วและเกิดซ้ำได้ซึ่งขึ้นอยู่กับกระแสของ

เครื่องปฏิกรณ์ ลักษณะนี้สัมพันธ์กับ facile creation, healing และการแพร่ของช่องว่างออกซิเจน โดยเฉพาะที่ผิวหน้าของซีเรีย นอกจากนี้ซีเรียมีศักยภาพที่จะใช้ในเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง [30-34]

นิยมใช้ซีเรียมไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์ป้องกันแดด และใช้มากที่สุดในส่วนกักเก็บออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางในรถยนต์ และนิยมใช้ซีเรียร่วมกับออกไซด์อื่นๆ ในปัจจุบันซีเรียมไดออกไซด์สามารถใช้เป็นวัสดุสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยแสงของน้ำและสารอินทรีย์ที่ระเหยได้อื่นๆ

ตารางที่ 2.2 สมบัติของซีเรียมไดออกไซด์

สมบัติ	ซีเรียมไดออกไซด์
สี	สีเหลืองอ่อนถึงขาว
ความหนาแน่น (g/cm ³)	7.1
ความเป็นกรด	ด่างอ่อน
ΔH_f^{298} (kcal/mol)	-246
จุดหลอมเหลว (K)	2873
โครงสร้างผลึก	ลูกบาศก์แบบแกนหน้า
สภาพไฟฟ้าลบ (Pauling)	2.3
ขอบการดูดกลืน (nm)	~420 nm
พลังงานช่องว่าง (eV)	~2.95
สภาพนำ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$1.2\text{-}2 \times 10^{-8}$

ที่มา: Sato *et al.*, 2004

2.2 การเผาแบบเฟลมสเปรย์

2.2.1 กระบวนการเผาแบบเฟลมสเปรย์

การเผาไหม้ของหยดสารตั้งต้นเหลว เพื่อสังเคราะห์ผงของออกไซด์ผสมด้วยวิธีที่เรียกว่ากระบวนการเผาแบบเฟลมสเปรย์ (Flame spray pyrolysis process, FSPP) นี้ ได้มีการศึกษาอย่างเป็นระบบโดยใช้หัวฉีดในการผสมแก๊สจากภายนอก (External-mixing gas-assisted atomizer) ด้วยทางเข้าของเปลว (Flameletes) จำนวน 6 ตัวเพื่อผสมมีเทนกับออกซิเจนก่อน เครื่องปฏิกรณ์เหล่านี้มีการใช้ในอุตสาหกรรมเพื่อผลิตสารต่างๆ ได้แก่ SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ และออกไซด์อื่นๆ โดยการเผาไหม้ไอของสารประกอบฮาไลด์และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ การเผาไหม้โดยการสเปรย์เมื่อ

เทียบกับเครื่องปฏิกรณ์เปลวไฟแบบเดิมเป็นที่น่าสนใจมากกว่า เนื่องจากสามารถใช้ชนิดของสารตั้งต้นเหลวได้มากกว่า

กระบวนการเผาแบบเฟลมสเปรย์ สามารถผลิตผงโลหะออกไซด์ผสมที่มีขนาดระหว่าง 1 – 200 nm ด้วยสารตั้งต้นราคาถูกลงด้วยอัตราสูงถึง 250 g/h ในวิธีการสลายด้วยการสเปรย์แบบเดิมสารละลายจะถูกฉีดพ่นไปบนเครื่องปฏิกรณ์แบบผนังร้อน ซึ่งของเหลวในหยดของอนุภาคจะเกิดการระเหิดตัวละลายจะแห้ง เกิดปฏิกิริยาสลายโดยความร้อน (Thermolysis) ของอนุภาคที่แห้งที่อุณหภูมิสูงเพื่อเกิดเป็นอนุภาคนาโนไมโครที่มีรูพรุน และเกิดกลุ่มอนุภาคที่หนาแน่นขึ้นเนื่องจากการรวมตัวทางความร้อน

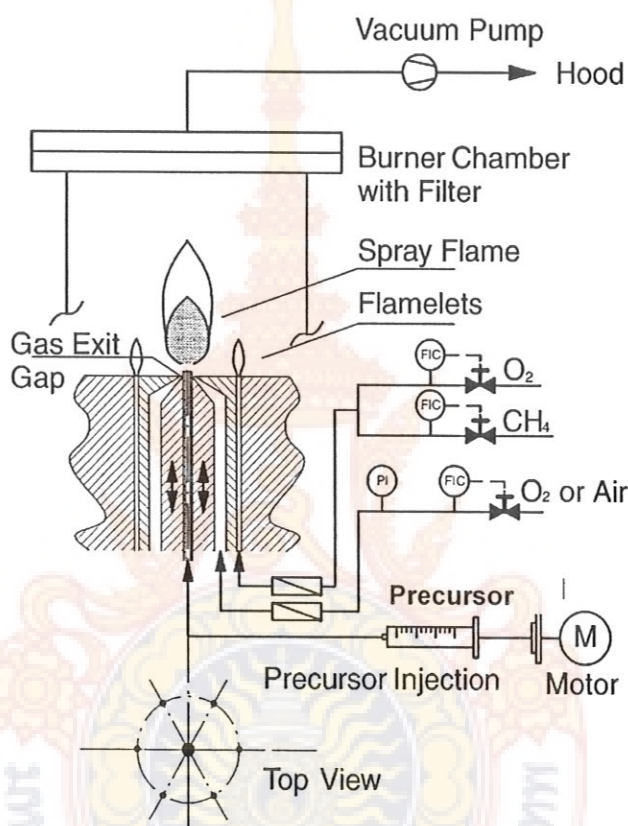
เทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์โดยทั่วไปนั้น การใช้เปลวไฟเป็นแหล่งความร้อน จะป้อนเชื้อเพลิงกับการฉีดสารละลายของสารตั้งต้นจะแยกจากกัน เช่น ป้อนเชื้อเพลิงคือแก๊สผสมของไฮโดรเจนกับออกซิเจน (Oxy-hydrogen) เข้าทางหนึ่ง และฉีดพ่นสารละลายของสารตั้งต้นเข้าอีกทางหนึ่ง เมื่อผสมกันแล้ว หยดสารละลายจะระเหิดอย่างรวดเร็ว สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยากับเปลวไฟของเชื้อเพลิง แต่วิธีการสังเคราะห์ผงโลหะออกไซด์ผสมของ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ด้วยในงานวิจัยนี้ สารละลายของสารตั้งต้นที่ถูกฉีดพ่นออกมาจะเกิดเป็นเปลวไฟ ทำให้เกิดการระเหิดของตัวทำละลาย และหยดของเหลวเกิดการเผาไหม้ ข้อดีของวิธีทั่วไป คือ สามารถละลายสารตั้งต้นโดยตรงกับเชื้อเพลิง การนำสารตั้งต้นเข้าสู่บริเวณปฏิกิริยาที่ร้อน (Hot reaction zone) หรือเปลวไฟทำได้ง่าย และการฉีดพ่นด้วยความเร็วสูงเพื่อทำให้แอโรซอล (Aerosol) ที่เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจะยึดหยุ่นได้มากกว่า

รูปที่ 2.4 แสดงแผนภาพในการทดลอง ชุดทดลองการเผาแบบเฟลมสเปรย์ประกอบด้วยหัวฉีดเพื่อช่วยในการผสมแก๊สภายนอก (External-mixing gas-assisted nozzle) ซึ่งทำจากท่อเล็กๆ (Capillary tube) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.91 mm เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.6 mm ซึ่งใส่อยู่ในท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.2 mm จึงทำให้เกิดช่องเปิดวงแหวนที่มีพื้นที่สูงสุด 0.48 mm^2 สารตั้งต้นและเชื้อเพลิงจะไหลผ่านท่อเล็กๆ ส่วนแก๊สกระจายจะไหลในช่องวงแหวน ปลายเปิดของท่อเล็กๆอยู่สูงกว่าปลายเปิดของท่อวงแหวน 0.5 mm เพื่อให้มุมในการสเปรย์มีค่าคงที่สำหรับอัตราไหลของของเหลวทุกค่า นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการฉีดพ่นที่ดีเมื่ออัตราไหลของของเหลวมีค่าต่ำมากๆ และป้องกันการซึมผ่านของของเหลวเข้าสู่ท่อแก๊สและเกิดการอุดตันในหัวฉีด ชุดทดลองนี้ออกแบบให้การปรับหัวฉีดของแก๊สกระจายแปรค่าได้อย่างต่อเนื่อง เมื่อท่อทางออกมีพื้นที่ระหว่าง 0 - 0.48 mm^2 เก็บอนุภาคที่สังเคราะห์ได้บนแผ่นกรองที่ทำจากไฟเบอร์แก้วที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 cm ซึ่งวางอยู่ที่ปลายทางออกของปล่องแก๊สที่ยาว 15.5 cm และมีเส้นผ่าน

ศูนย์กลาง 12 cm โดยปลายล่างของปล่องแก๊สอยู่สูงกว่าหัวฉีด 12 cm อัตราไหลของแก๊สไหลผ่านแผ่นกรองเท่ากับ 130 l/min โดยควบคุมให้คงที่ด้วยปั๊มพีเอสยูนาทาส [35]

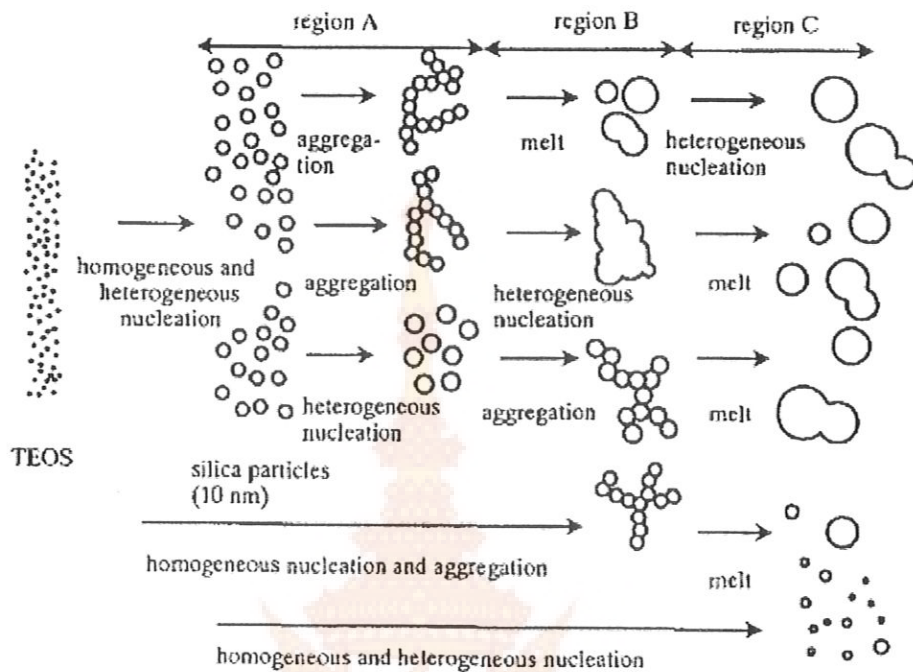
2.2.2 การเกิดอนุภาค

การเกิดอนุภาคในเปลวไฟเป็นงานวิจัยที่น่าสนใจมาก เพราะต้องใช้ความรู้ทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์



รูปที่ 2.4 แผนภาพของกระบวนการเผาแบบเปลวสเปรย์

สารตั้งต้นและแก๊สที่ไหลเข้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง เพื่อเกิดโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ โมเลกุลที่เกิดเหล่านี้จะเกิดเป็นอนุภาคอย่างรวดเร็วทั้งจากการชนกันของโมเลกุลอย่างไม่มีข้อจำกัด หรือเกิดกระบวนการถูกจับเคลื่อนด้วยการจับก้อน (Coagulation-driven process) และจากการเติบโตของกลุ่มโมเลกุลที่อยู่ต่ำกว่าวิกฤติ หรือเกิดกระบวนการถูกจับเคลื่อนด้วยการเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation-driven process) ซึ่งจะเกิดที่กระแสน้ำในเครื่องปฏิกรณ์ (Downstream in the reactor) ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำ อนุภาคเหล่านี้จะเติบโตต่อไปด้วยการควบแน่น (Condensation) และ/หรือ การจับก้อน (Coagulation) อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิลดลงอนุภาคที่ชนกันจะไม่เกิดการรวมตัวอย่างสมบูรณ์ ทำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคเริ่มต้น อนุภาคที่รวมตัวเหล่านี้เกิดจากการแข่งขันระหว่างการจับก้อนและการหลอมรวมตัวทางความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และ 2.6 [36]



รูปที่ 2.5 แผนภาพของกลไกในการเกิดอนุภาคซิลิกาและการเติบโตในเปลวไฟที่แพร่

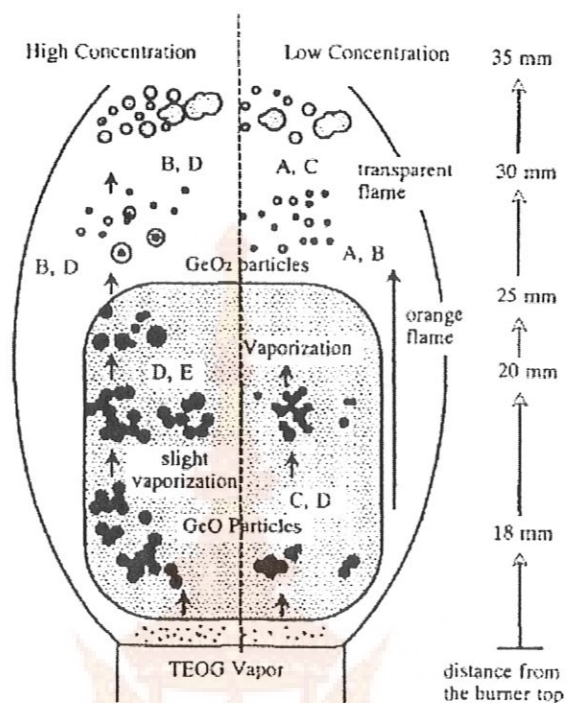
2.3 การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

หัวข้อนี้จะกล่าวถึงการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) สารกึ่งตัวนำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และการสลายสารประกอบอินทรีย์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การกล่าวถึงบทความที่น่าสนใจเกี่ยวกับทฤษฎีพื้นฐานในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic Process)

2.3.1 การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การศึกษาทางวิทยาศาสตร์เกี่ยวกับการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเกิดขึ้นประมาณ 25 ปีที่ผ่านมา งานวิจัยส่วนมากสนใจที่การเพิ่มการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการดัดแปรไทเทเนียมด้วยการเติมโลหะ หรือไอออนของโลหะ การลดสีข้อม สารประกอบกึ่งตัวนำ การเติมไอออนลบและสร้างไอออนโลหะ บทความที่เกี่ยวข้องกับการทบทวนวรรณกรรมส่วนใหญ่จะเน้นที่การใช้สารกึ่งตัวนำในการทำน้ำ/อากาศให้บริสุทธิ์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง [37]

ในช่วงระยะเวลา 20 ปีที่ผ่านมา กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเกี่ยวข้องกับอนุภาคสารกึ่งตัวนำภายใต้การเปล่งแสงยูวี ซึ่งแสดงข้อดีของศักยภาพและการใช้ประโยชน์ในการบำบัดมลพิษในน้ำเสีย [38]



A: Homogeneous and heterogeneous nucleation

B: Oxidation

C: Aggregation • GeO particles

D: Vaporization ◦ GeO₂ particles

E: Melt

รูปที่ 2.6 แผนภาพของกลไกในการเกิดอนุภาคเจอมาเนียและการเติบโตในเปลวไฟที่แพร่

ตั้งแต่มีการพบการแยกน้ำด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเชิงแสง (Photoelectrochemical splitting) ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นที่สนใจอย่างมาก เนื่องจากปฏิกิริยาเชิงแสงมีข้อดีอย่างมากในการบำบัดโลหะจากมลพิษที่เป็นสารอินทรีย์ในน้ำเสียและอากาศ [39] การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในสิ่งแวดล้อมเป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากความสามารถของวัสดุ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอุดมคติที่มีความเกี่ยวข้องกับหลายด้าน ไทเทเนียมเป็นนิยมนำใช้กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากไทเทเนียมมีสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี ราคาถูก มีความเสถียรทางเคมี และไม่เป็นพิษ [39, 40] ดังนั้นไทเทเนียมจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีในการประยุกต์ใช้ด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงของโมเลกุลของสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ขนาดเล็กในมลพิษอากาศและมลพิษน้ำ [41]

2.3.2 สารกึ่งตัวนำ

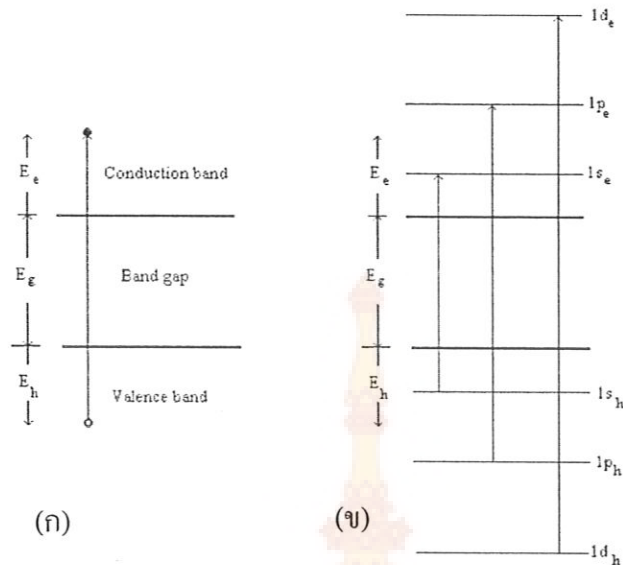
ในเซลล์ต่างศักย์เชิงแสงอาทิตย์ (Solar photovoltaic cell) คู่โฟรงอิเล็กตรอนถูกจับอย่างมีประสิทธิภาพในทิศทางตรงกันข้ามด้วยสนามไฟฟ้าที่ขอบ หรือส่วนที่ตัดกันของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพี (n- and p-type semiconductors) หรือที่ส่วนตัดกันของสารกึ่งตัวนำหรือโลหะ มีการแสดงความเป็นไปได้ของการแยกสลายด้วยไฟฟ้าเชิงแสงในครั้งแรก กับระบบที่ใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมชนิดเอ็น (n-type TiO_2 semiconductor) ซึ่งถูกต่อผ่านโพลไฟฟ้าไปยังขั้วไฟฟ้าแพลทินัมซึ่งเปล่งแสงใกล้ช่วงยูวี เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสัมผัสกับสารละลาย จะเกิดสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ที่รอยต่อผิว ซึ่งอาจเกิดจากการเกิดขึ้นช่องว่างประจุ (Space-charge layer) ภายในบริเวณผิวหน้าบางๆ ของสารกึ่งตัวนำ ที่ซึ่งแถบพลังงานอิเล็กตรอนิกส์โค้งงอขึ้นหรือลงในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและพีตามลำดับ ถ้าขั้วไฟฟ้านี้ได้รับโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าพลังงานช่องว่างแถบ (E_g) ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อ 2.3.3) ของวัสดุนั้น จะเกิดคูโฟรงอิเล็กตรอนและแยกจากกันในระดับช่องว่างประจุ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะเกิดสนามไฟฟ้าขวางชั้นช่องว่างประจุ ทำให้โฟรงเชิงแสงที่เกิดขึ้นไปสู่บริเวณระหว่างผิว เช่นระหว่างผิวของแข็ง-ของเหลว และทำให้อิเล็กตรอนไปสู่ภายในขั้วไฟฟ้า และจากที่นั่นไปสู่รอยต่อไฟฟ้าไปสู่วงจรภายนอก [40]

โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำมีบทบาทสำคัญการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สารกึ่งตัวนำ [37] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสารกึ่งตัวนำจึงเป็นที่สนใจในการประยุกต์ใช้ในการช่วยเสริมสิ่งแวดล้อมและการแยกน้ำ [42]

เป็นที่รู้กันว่า ไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดตัวหนึ่งในการสลายสารปนเปื้อนอินทรีย์ [37, 42] แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียหลักของไทเทเนียม คือ ช่องว่างแถบที่กว้าง 3.2 eV ซึ่งจำกัดการประยุกต์ใช้ในพื้นที่ของแสงที่เห็นด้วยตาเปล่า

2.3.3 ช่องว่างแถบของสารกึ่งตัวนำเชิงปริมาตร

สถานะควอนตัมของอิเล็กตรอนในผลึกปริมาณมาก จะมีพลังงานที่ประกอบด้วยแถบของค่าพลังงานที่ยอมให้เกิดการแยกโดยช่วงในพลังงานที่ไม่มีสถานะปรากฏอยู่ ภายในแถบพลังงานแปรต่อเนื่องอย่างมีความสำคัญ ในสารกึ่งตัวนำทั่วไปอิเล็กตรอนรอบนอกอยู่ในแถบที่เรียกว่าแถบเวเลนซ์ และจากการประมาณค่าครั้งแรก สถานะทั้งหมดในแถบนี้ถูกเติมด้วยอิเล็กตรอน แถบสูงสุดต่อมาเรียกว่าแถบการนำ ซึ่งแถบนี้จะว่างเปล่า ดังแสดงในรูปที่ 2.7(ก) แถบการนำจะแยกออกจากแถบเวเลนซ์ด้วยช่องว่างแถบ ซึ่งแทนด้วย E_g ในรูป และมีการทำนายการกระตุ้นของโฟรงอิเล็กตรอน (Electron-hole excitations) ในสารกึ่งตัวนำทรงกลมดังแสดงในรูปที่ 2.7(ข) [43]



รูปที่ 2.7 (ก) แถบ ช่องว่างแถบ และการกระตุ้นโพรงอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำเชิงปริมาตร ค่าพลังงานอยู่ในแกนตั้ง (ข) การทำนายการกระตุ้นโพรงอิเล็กตรอนในอนุภาคสารกึ่งตัวนำขนาดนาโนเมตรทรงกลม

เมื่อโฟตอนถูกดูดกลืนโดยสารกึ่งตัวนำปริมาณมาก อิเล็กตรอนอาจถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ไปสู่แถบการนำ ซึ่งจะเห็นได้ชัดจากรูปที่ 2.7(ก) พลังงานต่ำสุดในการกระตุ้นนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนอยู่ในสถานะที่ส่วนยอดของแถบเวเลนซ์ และถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในสถานะที่ส่วนล่างของแถบการนำ พลังงานของโฟตอนที่จำเป็นสำหรับการกระตุ้นนี้มีค่าเท่ากับพลังงานช่องว่างแถบ (E_g) ถ้าพลังงานของโฟตอนที่อยู่ในกรณีนี้มีค่าน้อยกว่า E_g สารกึ่งตัวนำจะไม่เกิดการดูดกลืน ถ้าพลังงานของโฟตอนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจากค่าที่ต่ำกว่า E_g จนมีค่าสูงกว่า E_g ค่าการดูดกลืนจะเพิ่มขึ้นทันที ซึ่งจะเห็นสเปกตรัมการดูดกลืนชันขึ้น ซึ่งกรณีนี้บางครั้งจะเรียกว่า ขอบการดูดกลืน (Absorption edge) ดังนั้นการวัดพลังงานของโฟตอนที่ขอบของการดูดกลืนจะได้ค่า E_g

ในบทความทบทวนที่ผ่านมา [37] ได้อธิบายเกี่ยวกับการผลิตไฮโดรเจนด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และให้ความสนใจกับการทำให้บริสุทธิ์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ทั้งการให้น้ำ/อากาศให้บริสุทธิ์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และการผลิตไฮโดรเจนด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ต้องการการเกิดโฟตอนของโพรง/อิเล็กตรอนคู่ (Hole/electron pairs) อย่างไรก็ตามการใช้โพรง/อิเล็กตรอนคู่ และระบบกระบวนการจะแตกต่างกัน ในการให้น้ำ/อากาศให้บริสุทธิ์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโพรงแถบเวเลนซ์ (Valence band holes) เป็นส่วนสำคัญที่เหนี่ยวนำให้เกิดการสลายของสารปนเปื้อน

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นกลไกพื้นฐานของการทำน้ำ/อากาศให้บริสุทธิ์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การดูดซับที่ผิวหน้าและปฏิกิริยาการเร่งเชิงแสงสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยสารกึ่งตัวนำขนาดนาโนที่มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวมากกว่า ในเวลาที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาเทคนิคในการคัดแปรและการเติมสารเคมีเพื่อปรับปรุงความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมภายใต้การส่องแสงในช่วงที่ตามองเห็น [37]

2.3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสารกึ่งตัวนำ

เมื่อสารกึ่งตัวนำเปล่งแสงด้วยพลังงานที่เหมาะสมของแสง ตัวอย่างเช่น มีค่าสูงกว่าช่องว่างแถบ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบแวลเลนซ์ไปสู่แถบการนำ ซึ่งได้รับกำลังในการรีดิวซ์ของพลังงานแถบการนำ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 [44] และโพรงบวกลูกสร้างขึ้นในแถบแวลเลนซ์กำลังในการออกซิไดส์ของพลังงานแถบแวลเลนซ์ กลุ่มสร้างโฟตอนเหล่านี้สามารถทำให้ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมกันในการปล่อยพลังงานความร้อน และ/หรือการเปล่งแสง หรือเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ รวมทั้งเกิดการดูดซับตัวรับอิเล็กตรอนหรือตัวให้อิเล็กตรอน ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และยังขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างและเคมีฟิสิกส์ของผิวหน้า [44]

ตารางที่ 2.3 ตัวรีดิวซ์ที่ใช้ในการลดมลพิษ

ชนิดของสาร	ศักย์รีดิวซ์มาตรฐานกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนปกติ ¹ (V)
Hydrated electrons	−2.90
Hydroxide radical, $\cdot OH$	2.80
Superoxide radical, $O_2^{\cdot -}$	−0.33
Ozone, O_3	2.07
Hydrogen peroxide, H_2O_2	1.78
$c_{CB}^- (TiO_2)$	−0.50
$h_{CB}^+ (TiO_2)$	2.70

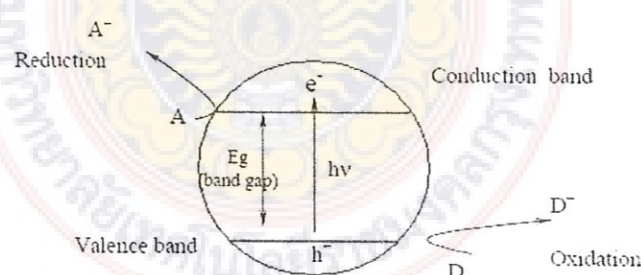
¹ ตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่าจะมีค่าศักย์ที่เป็นลบสูงกว่า

อนุมูลตัวออกซิไดส์ที่เกิดจากแสงที่อยู่ในโพรงทำให้เกิดออกซิไดส์กับสารต่างๆ ถ้ามีแก๊สออกซิเจนเพื่อจับอิเล็กตรอนที่เกิดจากแสงทำให้เกิดการปรับปรุงการแยกประจุ เพราะฉะนั้นจึงทำให้เกิดโพรง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสารกึ่งตัวนำเหล่านี้มีช่วงแถบในบริเวณรังสีอัลตราไวโอเลต เช่น สมมูลกับหรือมากกว่า 3.2 eV ($\lambda = 387 \text{ nm}$) ดังนั้นสารเหล่านี้จึงทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยการเปล่งแสง (Illumination) การแผ่รังสียูวี (UV radiation) แต่สเปกตรัมของแสงอาทิตย์มีแสงยูวีเพียง 5-7% ในขณะที่เป็นแสงที่เห็นด้วยตาเปล่า 46% และเป็นแสงอินฟราเรด 47% [45] ปริมาณแสงยูวีในสเปกตรัมแสงอาทิตย์จำนวนน้อยนี้ ทำให้เป็นอุปสรรคในการใช้แหล่งธรรมชาติของแสงในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อสลายสารปนเปื้อนอินทรีย์และอนินทรีย์ รวมทั้งการฆ่าเชื้อแบคทีเรียจากน้ำและอากาศในปริมาณมาก การรวมตัวของประจุที่ผิวหน้าและในปริมาตร (Surface and volumetric charge recombination) ยังเป็นอีกอุปสรรคหนึ่งที่กีดขวางการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่จะทำให้วิธีการทำสารให้บริสุทธิ์มีประสิทธิภาพ

2.3.5 การสลายด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

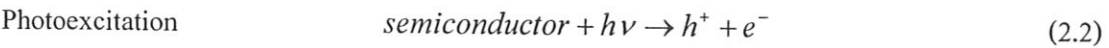
ช่วงแถบจะให้นิยามของความไวต่อความยาวคลื่นของสารกึ่งตัวนำในการเปล่งแสง [46] อนุภาคสารกึ่งตัวนำจะดูดกลืน พลังงานของโฟตอนสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่วงแถบ จากนั้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ ถูกทำให้เข้าสู่แถบการนำด้วยการเกิดเวเลนซ์อิเล็กตรอนิกส์พร้อมกันหรือเกิด “โพรง” (h^+) ในแถบสมดุ การกระบวนการนี้คือการกระตุ้นเชิงแสงของอิเล็กตรอน รูปที่ 2.8 แสดงกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เกิดบนอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่เปล่งแสง



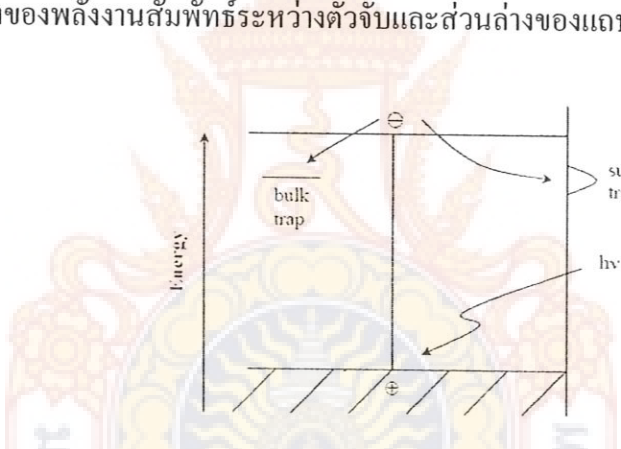
รูปที่ 2.8 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เกิดบนอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่เปล่งแสง

วัสดุส่วนมากที่นำไฟฟ้า เช่น โลหะที่มีตัวพาประจุ (Charge carriers) 2 ชนิด คืออิเล็กตรอน (e^-) และ โพรง (h^+) จะรวมตัวกันทันทีที่ผิวหน้า หรือที่กลุ่มอนุภาคในเวลาเพียง 2-3 ns และเกิดพลังงานกระจายในรูปความร้อน ดังสมการที่ (2.1) บนสารกึ่งตัวนำจะต้องใช้เวลามากที่จะยอมให้ตัวพาเหล่านี้จับที่ผิวหน้าที่ซึ่งตัวพาสามารถทำปฏิกิริยากับตัวให้ (Donor, D) หรือตัวรับ

(Acceptor, A) ดูดซับหรืออยู่ใกล้ผิวหน้าของอนุภาค ดังสมการที่ (2.2) ถึง (2.4) [47] ต่อจากนั้นจะเกิดออกซิเดชันและรีดักชัน



กระบวนการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโพรง อาจได้รับความช่วยเหลือจากการจับที่กลุ่มอนุภาคและผิวหน้า รูปที่ 2.9 [48] ระดับพลังงานของกลุ่มอนุภาคและผิวหน้าตกอยู่ภายในช่วงแถบ ตัวจับที่ผิวหน้าและกลุ่มอนุภาคเกิดการเคลื่อนที่ และอิเล็กตรอนที่ถูกจับในสถานะนั้นจะเข้าร่วมกับตำแหน่งเฉพาะตำแหน่งหนึ่งบนผิวหน้า หรือในกลุ่มของอนุภาคจำนวนของตัวจับที่ผิวหน้าและกลุ่มอนุภาคขึ้นกับแฟกเตอร์สองตัว คือ การลดลงของเอนโทรปีซึ่งเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกจับและความแตกต่างของพลังงานสัมพัทธ์ระหว่างตัวจับและส่วนล่างของแถบการนำ



รูปที่ 2.9 การจับอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าและที่กลุ่มอนุภาค

เมื่อโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับถูกออกซิไดส์โดยโพรง จะเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ($OH^\bullet$) ซึ่งมีกำลังออกซิไดส์สูงกว่า ดังแสดงในสมการที่ (2.5) และ (2.6)



อนุมูลไฮดรอกซิลสามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ โดยตอนเริ่มต้นจะเกิดอนุมูลอิสระ เมื่อโมเลกุลของออกซิเจนปรากฏ โดยปฏิกิริยามักเกิดในที่ที่มีออกซิเจนซึ่งได้จากอากาศในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับสิ่งแวดล้อม ออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระเหล่านี้เกิดเป็นอนุมูลเปอร์ออกซิอินทรีย์ ซึ่งอนุมูลเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยาถูกโซ่ในเวลาสั้นๆ สารประกอบอินทรีย์จะถูกสลาย เช่น เปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ [40, 49]

ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย การผลิตอนุมูลไฮดรอกซิล ($\text{OH}^\bullet$) เป็นที่ต้องการ เนื่องจากมีกลุ่มไฮดรอกซิลและโมเลกุลของน้ำจำนวนมากบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามในวัฏภาคแก๊สสารอินทรีย์สามารถเป็นตัวจับได้เองสำหรับโพรงที่เกิดจากแสง เนื่องจากในวัฏภาคแก๊ส โมเลกุลของน้ำไม่ใช่ตัวหลักในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าจะมีไอน้ำ กลุ่มไฮดรอกซิลที่อยู่บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสง จึงไม่อาจตัดทิ้งได้ [49]

ขณะที่อิเล็กตรอนซึ่งเกิดในคู่อิเล็กตรอน (electron-hole pairs) ต้องทำหน้าที่ด้วยอิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกใช้เพื่อรีดิวซ์ เช่น เติมอิเล็กตรอนให้ออกซิเจนในอากาศ เนื่องจากอิเล็กตรอนถูกรีดิวซ์ง่ายกว่าน้ำ มันจึงถูกรีดิวซ์เพื่อเกิดเป็นประจุลบอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ (O_2^-) ดังแสดงในสมการที่ (2.7)



ประจุลบอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากันเองเกิดเป็นอนุมูลเปอร์ออกซิลดังกล่าวข้างต้น ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เสถียรที่ได้ประกอบด้วยออกซิเจนอย่างน้อย 4 อะตอม และสามารถสลายเพื่อเกิดเป็นโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ ในระดับโมเลกุลซูเปอร์ออกไซด์ทำหน้าที่เหมือนประจุซูเปอร์ (Supercharge) ซึ่งทำให้กระบวนการออกซิเดชันเพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งในความจริงก็คือเป็นปฏิกิริยาการเผาไหม้ นอกจากกลไกนี้ กลไกที่ถูกเสนอเมื่อเร็วๆ นี้คือ การเกิดออกซิเจนอะตอม ($\text{O}^\bullet$) ที่ว่องไวอย่างมากในอากาศ ทำให้กระทบโดยตรงกับพันธะของคาร์บอนในสารอินทรีย์

โดยทั่วไปกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถอธิบายได้อย่างง่ายๆ ในเทอมของขั้นตอนต่อไปนี้: (1) การดูดซับโมเลกุลบนผิวของสารกึ่งตัวนำ (2) การเกิดคู่อิเล็กตรอนเชิงแสง ($e^- - h^+$) โดยการเปล่งแสง (3) การจับอิเล็กตรอน (โพรง) ที่ตำแหน่งที่ผิว (Surface sites) (4) การเกิดกระบวนการรีดอกซ์โดยการถ่ายโอน e^- และ h^+ จากผิวหน้าไปยังโมเลกุลที่ถูกดูดซับ [41]

ขั้นตอนบางขั้นตอนอาจขึ้นอยู่กับสารมัธยันตร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของไทเทเนียม ตัวอย่างเช่น เป็นที่เชื่อกันว่าโมเลกุลของออกซิเจนเป็นตัวค้นหาอิเล็กตรอนที่มีประสิทธิภาพมาก จึงทำให้เกิด O_2^- ที่สัมพันธ์กับสารมัธยันตร์ที่ป้องกันการรวมตัวของ $e^- - h^+$ ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการ และมีผลต่อขั้นตอนที่ (3) ข้างต้น นอกจากนั้น O_2^- ที่เกิดจากสารมัธยันตร์สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสารออกซิไดส์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ซึ่งมีผลต่อขั้นตอนที่ (4) ข้างต้น ดังนั้นโมเลกุลของออกซิเจนจึงมีบทบาทสำคัญในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยเป็นสารหลักในกระบวนการรีดอกซ์เชิงแสงซึ่งเกิดร่วมกับกระบวนการออกซิเดชันเชิงแสง [41]

การศึกษาในช่วงต้นแสดงให้เห็นว่า ไทเทเนียและออกซิเจนทำให้สารอินทรีย์จำนวนมากเกิดปฏิกิริยาแร่ไวแสง (Photomineralized) อย่างสมบูรณ์ กลไกในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นกระบวนการออกซิเดชันเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบวิวิธพันธุ์ได้กล่าวโดยละเอียดไว้ในบทความ [38]

กลไกของปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ใช้ไทเทเนีย ประกอบด้วยอนุมูลอิสระที่เกิดจากแสงยูวี กล่าวสั้นๆ คือ เมื่อสารกึ่งตัวนำ เช่น ไทเทเนียดูดกลืนพลังงานของโฟตอนเท่ากับหรือมากกว่าความกว้างของช่องว่างแถบ อิเล็กตรอนอาจถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำ e_{CB}^- ทำให้เกิดช่องว่างอิเล็กตรอนหรือโพรง (hole) ในแถบเวเลนซ์ (h_{VB}^+) ถ้ามีการแยกประจุเกิดขึ้น อิเล็กตรอนและโพรงอาจเคลื่อนไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับสิ่งที่ถูกดูดซับไว้ โดยเฉพาะ h_{VB}^+ อาจทำปฏิกิริยากับ H_2O หรือ OH^- ที่อยู่รอบๆ ผิวหน้า เพื่อเกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล และ e_{CB}^- ถูกจับโดยออกซิเจนเพื่อเกิดเป็นประจุลบอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ (O_2^-) ดังแสดงในสมการที่ (2.8) ถึง (2.10) [38]



อนุมูล $OH^\bullet$ และ $O_2^{\bullet -}$ เป็นตัวออกซิไดส์ที่เริ่มกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ออกซิเจนมีความสำคัญในปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ของแร่ (Mineralization of organics) อย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในสมการที่ (2.9) [50] ที่ทำให้เกิดอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ กรอบของโมเลกุลของออกซิเจน และอนุมูลไฮดรอกซิลที่ถูกดูดซับจะทำให้เกิดโดยโพรง อาจทำให้เกิด H_2O_2 บทบาทของ H_2O_2 ในการทำให้เกิดสารที่เรืองไวแสงในสมการต่อไปนี้ [51]



มีการศึกษาผลของไฮโดรเจนเพอออกไซด์ (H_2O_2) มากมาย [52-54] และพบว่า H_2O_2 เพิ่มอัตราการสลายเชิงแสงของมลพิษจากสารอินทรีย์ เหตุผลในการเพิ่มอัตราการสลายของสีย้อมเมื่อมีการเติม H_2O_2 มีมากมาย เหตุผลแรกของการเพิ่มอัตราการสลาย คือการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอน

ที่ถูกจับที่ผิวออกไป ทำให้อัตราการรวมตัวของโพรงอิเล็กตรอนลดลงและเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้โพรงในการเกิดปฏิกิริยา เช่น $(OH^- + h^+ \rightarrow OH^\bullet)$ เหตุผลที่สอง คือ H_2O_2 อาจแยกโดยแสงทำให้เกิดเป็นอนุมูล $OH^\bullet$ โดยตรง เช่นจากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงแบบเอกพันธ์โดยใช้แสงยูวีหรือ $(H_2O_2 + O_2)$ เหตุผลที่สาม คือ วัสดุภาวสารละลายอาจเกิดภาวะขาดออกซิเจน ซึ่งอาจเกิดจากออกซิเจนถูกใช้หมดหรือการถ่ายโอนมวลของออกซิเจนช้าลง ดังนั้นการเติม H_2O_2 จึงเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า จึงทำให้เกิดการให้ออกซิเจนอย่างพอเพียง

2.4 งานวิจัยที่ผ่านมา

2.4.1 การสังเคราะห์ผลึกขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์

Hendrik K. Kammler และคณะ (2001) ทบทวนการเกิดและควบคุมคุณลักษณะของอนุภาคในเครื่องปฏิกรณ์การเผาแบบเฟลมสเปรย์ กระบวนการ FSP เป็นกระบวนการที่น่าสนใจมากเนื่องจากสามารถใช้สารตั้งต้นได้หลายชนิด จึงสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนได้มากมาย และเทคนิคนี้ยังเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพในการควบคุมคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ถ้าสารตั้งต้นอยู่ในเฟสแก๊ส ตัวแปรที่น่าสนใจ ได้แก่ การผสมของสารตั้งต้น ชนิดของสารตั้งต้น สารเติมแต่ง สนามไฟฟ้าภายนอก อุณหภูมิของเปลวไฟ และเวลาที่อนุภาคอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ แต่ถ้าสารตั้งต้นอยู่ในเฟสของเหลว ตัวแปรที่น่าสนใจ ได้แก่ องค์ประกอบของสารตั้งต้นในของเหลว และองค์ประกอบของเชื้อเพลิงเหลว

Roger Mueller และคณะ (2002) ศึกษาผลของอัตราการผลิตที่ 100, 200 และ 300 g/h สารตั้งต้นที่ใช้คือ เฮกซะเมทิลไดไซโลเซน (Hexamethyl disiloxane, HMDSO) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 1.26, 3.0 and 4.7 M และการเพิ่มขึ้นของอัตราไหลของแก๊สกระจาย คือ อากาศ หรือ O_2 เท่ากับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยมวลของแก๊สต่อของเหลว (Gas liquid mass ratio, GLMR) ต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคตั้งต้น โครงสร้างอนุภาค และปริมาณของคาร์บอนในโครงสร้างนาโนของอนุภาคซิลิกาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค FSP ซึ่งควบคุมคุณลักษณะอย่างใกล้ชิดที่อัตราการผลิตสูง (สูงถึง 1.1 kg/h) ผลการทดลองสอดคล้องกับวิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบเวพอร์-เฟดเฟลมแอโรซอล (Vapor-fed flame aerosol synthesis) ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคตั้งต้นเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ถูกควบคุมให้มีขนาดระหว่าง 10 – 75 nm โดยไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งเป็นการยืนยันว่า การเกิดอนุภาคจะเกิดขึ้นระหว่าง FSP ในเฟสแก๊สตามด้วยการทำให้หยดสารตั้งต้นระเหยอย่างรวดเร็ว วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ได้ศึกษา FSP แบบต่อเนื่องอย่างเป็นระบบเพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยอัตราการผลิตสูง

2.4.2 อิทธิพลของแรงกระทำระหว่างซีเรียมและไทเทเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Zhaolin Liu และคณะ (2005) ศึกษาผลของซีเรียมออกไซด์ที่เติมลงในอนุภาคนาโนไทเทเนียมซึ่งสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาไฮโดร-เจลของ $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ ในสารละลายของ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายทำให้ได้ออกไซด์ผสมที่มี TiO_2 เป็นเฟสหลักและ CeO_{2-y} , $0 < y < 0.5$, 3–7% Ce โดยน้ำหนัก เป็นเฟสที่เติมลงไป พบว่าผงของออกไซด์ที่มีปริมาณซีเรียมแตกต่างกันทำให้เกิดการหน่วงในการเปลี่ยนแปลงของเฟสแอนาเทสเป็นเฟสรูไทล์ที่อุณหภูมิในการเผาสูงถึง 800°C การเปลี่ยนแปลงจากแอนาเทสเฟสเป็นรูไทล์เฟสถูกเบี่ยงเบนในออกไซด์ $\text{CeO}_{2-y}\text{-TiO}_2$ ในการทดลองจากรูปแบบของ XRD พบเฟส CeO_{2-y} ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600 ถึง 800°C แต่สิ่งหลักที่พบในงานวิจัยนี้คือ การดูดกลืนแสงจะเบี่ยงไปทางแสงสีแดงในช่วง 380–460 nm และปริมาณของ CeO_{2-y} มีผลต่อความเข้มของการดูดกลืน ผง $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ทำให้ช่วงการดูดกลืนแสงยูวีของ TiO_2 เกิดการเบี่ยงเบนไปสู่ช่วงแสงที่มองเห็นด้วยตาเปล่า และพบว่าปริมาณของ CeO_{2-y} ที่เหมาะสมซึ่งทำให้เกิดการดูดกลืนแสงมากที่สุด คือ 5% โดยน้ำหนัก

Shaoxia Yang และคณะ (2005) ศึกษาผลของแรงกระทำระหว่างซีเรียมและไทเทเนียมต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีไฮโดร-เจลถูกพัฒนาและใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยอากาศชื้นที่มีการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic wet air oxidation, CWAO) ด้วยกรดแอสติกที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 230°C และความดัน 5 MPa เป็นเวลา 180 นาที และใช้บำบัดค่าความต้องการออกซิเจนทางเคมี (Chemical oxygen demand, COD) ด้วยวิธีทางชีววิทยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อปริมาณของ Ti บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ เพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดผลึกเฉลี่ยของ CeO_2 ลดลงและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น แวเลนซ์ของ Ce^{3+} เพิ่มขึ้น และค่าการดูดกลืนออกซิเจนทางเคมีลดลงเล็กน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ให้ค่าความว่องไวและความเสถียรที่ดีในปฏิกิริยา WAO ของกรดแอสติก อันดับความว่องไวในปฏิกิริยา CWAO ของกรดแอสติกเป็นดังนี้ $\text{Ce/Ti } 1/1 > \text{Ce/Ti } 3/1 > \text{Ce/Ti } 1/3 > \text{Ce/Ti } 5/1 > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 >$ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ce ต่อ Ti เท่ากับ 1 เมื่อ Ce/Ti เท่ากับ 1 การบำบัด COD หรือการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติก เท่ากับ 64% ในปฏิกิริยา CWAO ของกรดแอสติก

2.4.3 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

Pierre-Alexandre Deveau และคณะ (2007) ศึกษาเปรียบเทียบที่แตกต่างกัน 3 ระบบด้วยภาวะในการทดลองที่แตกต่างกัน 3 ระดับ (โดยเฉพาะความเข้มข้น) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีการเร่งปฏิกิริยา 3 แบบ แบบหนึ่งอยู่ในภาวะไหลแบบสเตตติกส์ และอีกสองแบบอยู่ในภาวะไหลแบบไดนามิกส์เพื่อทำให้เข้าใจปรากฏการณ์การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 ในแก๊สและการดูดซับ

กลไกที่เกิดในเฟสและการสลายโทลูอิน จุดเด่นของการศึกษานี้คือ เป็นไปไม่ได้ที่จะรวมการสลายของสารพิษและการแยกโลหะโดยไม่มีการดูดซับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แสง การคายซับและการสลายเชิงแสงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสัมพัทธ์ในเฟสแก๊ส และพลังงานกระตุ้นของการคายซับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา PC500 TiO_2 จากบริษัท Millenium ซึ่งเป็นเฟสแอนาเทส 100% ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10 nm และพื้นที่ผิว $350 \text{ m}^2/\text{g}$ เป็นตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ความเข้มข้นของโทลูอินมีค่าสูง และสามารถบำบัดได้ถึง 80% เมื่อเทียบกับขนาดของเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงที่ประยุกต์ใช้ในการบำบัดมลพิษจากแก๊ส

R. Kavitha และคณะ (2007) ศึกษาผลของเวลาในการเคลือบและอุณหภูมิของสารตั้งต้นที่มีต่อขนาดอนุภาค ความเข้มข้นของสารละลายของสารเริ่มต้นในเฟส และความขรุขระ และความหนาของชั้นฟิล์ม TiO_2 ที่เคลือบบนสารตั้งต้นซิลิกาที่สังเคราะห์โดยการเผาแบบเฟลมสเปรย์เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมเรมาซอลบริดเลียนท์บลูในสารละลาย ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ฟิล์มที่ได้เป็นเฟสแอนาเทสเมื่ออุณหภูมิของสารตั้งต้นต่ำ เป็นเฟสรูไทล์เมื่ออุณหภูมิของสารตั้งต้นสูง และเป็นเฟสผสมของเฟสทั้งสองชนิดนี้เมื่ออุณหภูมิของสารตั้งต้นปานกลาง เนื่องจากการเคลือบจะเกิดเมื่ออุณหภูมิของสารตั้งต้นสูง เมื่อเวลาในการเคลือบและความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น ความขรุขระที่ปรากฏบนผิวหน้าจะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการลดลงอย่างมากของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคเริ่มต้น ทำให้เห็นการเกิดฟิล์มเมื่อความเข้มข้นของสารละลายของสารเริ่มต้นมีค่าต่ำ ในส่วนของปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อสลายสีย้อมเรมาซอลบริดเลียนท์บลูประสบความสำเร็จเป็นอย่างดีเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ZnO_2 และ TiO_2 ที่เป็นเฟสแอนาเทสภายใต้การส่องรังสียูวี แต่การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของฟิล์ม ZnO_2 มีค่าสูงกว่าของฟิล์ม TiO_2 ทั้งเฟสแอนาเทสและเฟสรูไทล์

Yongqing Zhai และคณะ (2007) ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ และค่าการดูดกลืนของ CeO_2 ขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้ ในปฏิกิริยาสลายที่มีการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและการสลายสีย้อมด้วย CeO_2 ขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น คือ ซีเรียมคาร์บอเนตที่มีผลึกน้ำ ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH_4HCO_3) เป็นสารตกตะกอนเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของซีเรียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นในช่วง 285-365 nm และมีค่าการดูดกลืนสัมพัทธ์สูงในช่วงแสงที่มองเห็นด้วยตาเปล่า ในการใช้ CeO_2 ขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาสลายที่มีการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าอัตราการสลายของสีแอซิกแบล็ก10บี (Acidic Black 10B) ในน้ำเสียจากสีย้อมสูงถึง 97%

Gratian R. Bamwenda และคณะ (2007) ศึกษาการใช้ CeO_2 เป็นสารสำหรับเชิงแสงเพื่อใช้ในการผลิตออกซิเจนในรูปของ Ce^{4+} และ Fe^{3+} และหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา

ผลได้ของแก๊สออกซิเจนขึ้นอยู่กับเวลาในการให้แสง ความเข้มข้นของ CeO_2 ความเข้มข้นของตัวรับอิเล็กตรอน และ pH ของสารละลาย การผลิตแก๊สออกซิเจนเชิงแสงที่เหมาะสมได้จากภาวะปฏิบัติการ 2y คือ เวลาในการให้แสงน้อยกว่า 10 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ CeO_2 2–5 g/dm^3 $[\text{Ce}^{4+}]$ 4–5 mM ค่า pH น้อยกว่า 3 และความยาวคลื่นของแสงน้อยกว่า 420 nm ในระหว่างปฏิบัติการที่ใช้เวลามาก สารละลาย CeO_2 แสดงความเสถียรเชิงแสงและความว่องไวที่น่าพอใจหลังจากการให้แสง 400 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่าในการผลิตแก๊สออกซิเจนขึ้นอยู่กับเวลาในการให้แสง ความเข้มข้นของ CeO_2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวรับอิเล็กตรอน และ pH เป็นอย่างมาก ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่า สารละลาย CeO_2 ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายประกอบด้วย Ce^{4+} และ Fe^{3+} ซึ่งมีความเสถียร เป็นสารที่น่าสนใจที่จะใช้เป็นสารกระตุ้นทางแสงในการผลิตแก๊สออกซิเจนเชิงแสงและมีแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นเล็กน้อยภายใต้ภาวะในการศึกษาแตกต่างกัน

Baoshun Liu และคณะ (2007) ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของฟิล์ม $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีแมกนีตรอนสเปคัลเทอริง (Magnetron sputtering) ภายใต้แสงยูวีและแสงที่มองเห็นได้ และศึกษาเปรียบเทียบกับฟิล์ม TiO_2 และ CeO_2 จากการศึกษาพบว่าฟิล์ม $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ให้ค่าการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงกว่าฟิล์ม TiO_2 บริสุทธิ์ สาเหตุหลักเกิดจากการที่แสงเหนี่ยวนำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากเครือข่ายของ TiO_2 ไปยังเครือข่ายของ CeO_2 เนื่องจากช่วยให้เกิดการเหนี่ยวนำเชิงแสงในช่วงอายุการใช้งาน (Life span) ของ TiO_2 ในการทดลองภายใต้แสงที่มองเห็นได้พบว่าฟิล์มของ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ให้ความว่องไวที่มีประสิทธิภาพ ถึงแม้ว่าจะไม่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบนเปลวไฟของ TiO_2 และ CeO_2 บริสุทธิ์

2.4.4 การกำจัดไทโอฟีนด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

Zhao Di-Shun และคณะ (2008) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงทางเคมีของไทโอฟีนที่ละลายในนอร์มัล-ออกเทน (n-octane) ทำให้เกิดการสลายเชิงแสงและกำจัดลงในเฟสของน้ำที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศโดยใช้ O_2 เป็นตัวออกซิไดส์ กระบวนการดัดฟูลูโรเซนของไทโอฟีนโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงร่วมกับการสกัดของเหลวด้วยของเหลว และได้ผลการศึกษาดังนี้

(1) การสลายไทโอฟีนละลายในนอร์มัล-ออกเทนด้วยการสลายเชิงแสง ประสิทธิภาพสำเร็จโดยใช้หลอดไฟปรอทที่ความดันสูง และกำจัดลงในเฟสของน้ำที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน อากาศเป็นตัวออกซิไดส์ที่มีประสิทธิภาพสำหรับไทโอฟีนภายใต้แสงยูวี และปฏิกิริยาดัดฟูลูโรเซนของไทโอฟีนถูกปรับปรุงโดยการเติมซีโอไลต์สังเคราะห์ซึ่งเป็นตัวดูดซับแก๊สออกซิเจน ผลได้จากปฏิกิริยาดัดฟูลูโรเซนของไทโอฟีนที่ละลายในนอร์มัล-ออกเทนเท่ากับ 92.3% เมื่อใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ 0.15 g และเวลาในการให้แสง 5 ชั่วโมง

(2) อัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงของไทโอพีนด้วยแก๊สออกซิเจน เป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง และผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสง คือ ซัลโฟน กรดออกซาลิก ซัลเฟตไอออน และคาร์บอนไดออกไซด์

Fabielle C. Marques และคณะ (2008) ศึกษาการสลายไทโอพีนในเฟสแก๊สโดยใช้ $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Cr เท่ากับ 100, 50 and ∞ และฝัง TiO_2 10 และ 20 % โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง และใช้แสงอาทิตย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ให้ชื่อว่า 10 หรือ 20% $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(50)$ และ 10 หรือ 20% $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)$ จากการศึกษาพบว่า Cr-MCM-41 ที่มีอัตราส่วนของ Si/Cr ต่ำ มีค่าการเปลี่ยนแปลงต่ำที่สุด ดังนั้นในการทดสอบด้วยหลอดไฟยูวีจะได้รับการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ 100% เมื่อใช้ 20% $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)$ และมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ TiO_2 P25 ซึ่งอาจเกิดเนื่องจาก TiO_2 มีการกระจายตัวสูงบนผิวหน้าของ Cr-MCM-41 เมื่อทดลองโดยใช้หลอดไฟแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า พบว่าความเข้มข้นของโครเมียมเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีอัตราส่วนของ Si/Cr สูงจะมีค่าการเปลี่ยนแปลงต่ำ โดย 20% $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(50)$ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงกว่าของ 20% $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)$ และ TiO_2 P25



บทที่ 3

วิธีการวิจัย

บทนี้เป็นการกล่าวถึงวิธีการวิจัยในการสังเคราะห์ TiO_2 ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีการเผาแบบเฟลมสเปรย์ และตรวจสอบคุณลักษณะเพื่อศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อการสังเคราะห์ด้วยการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนหรือวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET method) ตรวจสอบความเป็นผลึก เฟสของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้ และโครงสร้างของผลึกโดยการวิเคราะห์ด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน หัวข้อที่ 3.3 กล่าวถึงการสังเคราะห์อนุภาค TiO_2 , CeO_2 และ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ขนาดนาโนเมตร และตรวจสอบคุณลักษณะเพื่อศึกษาผลของการเติมซีเรียมลงในไทเทเนียมด้วยเทคนิควิธีการเดียวกันกับในหัวข้อ 3.2 รวมทั้งเพิ่มการวิเคราะห์ปลั่งช่องว่างแถบด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีดูดกลืนรังสียูวี-วิสิเบิล เพื่อศึกษาผลของการเติมซีเรียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นของการดูดกลืนรังสี

3.1 วัสดุและอุปกรณ์

3.1.1 อุปกรณ์ในการทดลอง ประกอบด้วย

3.1.1.1 อุปกรณ์ปรับเทียบและควบคุมการไหล (Calibrated mass flow controllers, Aalborg)

3.1.1.2 วัสดุกรองทำจากไมโครไฟเบอร์แก้ว (Glass microfibre filter, Whatman)

3.1.1.3 ปัมพ์สุญญากาศ (Vacuum pump, Kinetic Engineering Co.,Ltd).

3.1.2 วัสดุและสารเคมี ประกอบด้วย

3.1.2.1 ไทเทเนียม (IV) ไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium(IV) isopropoxide, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 97% Aldrich)

3.1.2.2 ไซลีน (Xylene, C_8H_{10}), 98% Panreac)

3.1.2.3 ไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ (Titanium(IV) butoxide, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 97% Aldrich)

3.1.2.4 แอมโมเนียมซีเรียม (IV) ไนเตรต (Ammonium cerium (IV) nitrate, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 99.99% Aldrich)

3.1.2.5 แอนไฮดรัสเอทานอล (Anhydrous ethanol, C_2H_5OH , T.J.)

3.1.2.6 แก๊สออกซิเจน (Oxygen, Thai Industrial Gas Co., Ltd.)

3.1.2.7 แก๊สมีเทน (Methane, Thai Industrial Gas Co., Ltd.)

3.1.2.8 แก๊สฮีเลียม (Helium gas, Praxair)

3.1.3 เครื่องมือทดลองและเครื่องมือวิเคราะห์

3.1.3.1 เครื่องสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย (FSP)

3.1.3.2 เครื่องวัดพื้นที่ผิว การกระจายของรูพรุน และไอโซเทอมการดูดซับ (BELSORP π apparatus; high precision surface area and pore size analyzer, BEL Japan, Inc.)

3.1.3.3 เครื่องวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (SIEMENS D5000)

3.1.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (JEOL JEM-2010)

3.1.3.5 เครื่องแลมบ์ดา 650 ยูวี/วิสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Lambda 650 UV/Vis spectrophotometer)

3.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียมนาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย

3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น

เตรียมสารละลายสารตั้งต้นให้มีความเข้มข้น 0.3, 0.5 และ 0.8 M โดยการละลายไทเทเนียม (IV) ไอโซพรอปอกไซด์ในตัวทำละลายไซลีนให้มีปริมาตร 200 mL ใส่สารละลายที่เตรียมได้ลงในขวดที่มีฝาปิดแบบเกลียวขนาด 200 mL ดังแสดงในรูปที่ 3.1

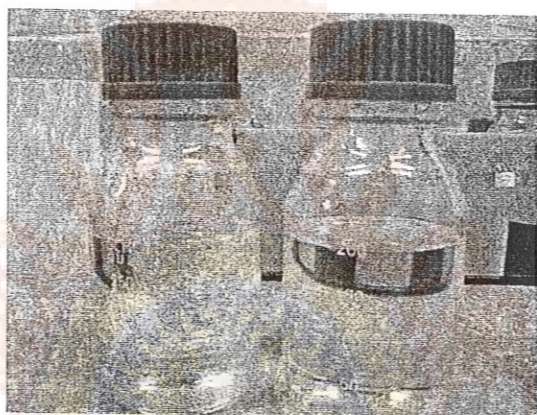
นำสารตั้งต้นที่เตรียมได้ทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมโดยใช้เครื่องสังเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย ดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยการแปรอัตราป้อนสารตั้งต้นเท่ากับ 3, 5 และ 8 mL/min และการกระจายตัวของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 3, 5 และ 8 L/h ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 25°C และความดันแตกต่างของเครื่องเท่ากับ 1.5 bar

3.2.2 อุปกรณ์และวิธีการ

รูปที่ 3.2 แสดงการติดตั้งเครื่องสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของอนุภาค TiO_2 ขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย (FSP)

การสังเคราะห์อนุภาคนาโน โดยใช้ชุดสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ยเป็นดังนี้ ป้อนสารตั้งต้นซึ่งเป็นของเหลวที่มีความเข้มข้นตามที่

กำหนด เข้าสู่ศูนย์กลางของเปลวไฟผสมของมีเทนและออกซิเจนโดยใช้ปั๊มไพโซริงค์ด้วยอัตราไหลตามที่กำหนด และของเหลวถูกทำให้กระจายด้วยแก๊สออกซิเจนซึ่งเข้ามาอีกกระแสหนึ่ง เพื่อเกิดเป็นหยดของเหลวละเอียด (Fine spray) ที่หัวฉีดปรับความดันลดที่ปลายแคปิลารีให้มีค่าคงที่เท่ากับ 1.5 bar โดยการปรับพื้นที่ช่องว่างของออร์ฟิคซึ่งอยู่ที่หัวฉีด เฟลมสเปรย์ถูกล้อมรอบและทำให้ติดไฟด้วยเปลวไฟวงแหวนที่มีขนาดเล็กกว่าซึ่งเกิดจากช่องว่างวงแหวน อัตราไหลของแก๊สผสมของมีเทนและออกซิเจนซึ่งมีอัตราส่วนของมีเทนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1.5 L ต่อ 3 L ถูกปรับให้คงที่เท่ากับ 4.5 L/min ในการทดลองทุกการทดลอง แก๊สออกซิเจนอีกกระแสหนึ่ง (O_2 sheath gas) ซึ่งไหลผ่านช่องวงแหวนด้วยอัตราไหลตามที่กำหนด จะอยู่วงนอกเพื่อสนับสนุนเปลวไฟ อัตราไหลของแก๊สทุกชนิดถูกควบคุมด้วยอุปกรณ์ปรับเทียบและควบคุมการไหล (Calibrated mass flow controllers) เก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยวัสดุกรองทำจากไมโครไฟเบอร์แก้ว (Glass microfibre) โดยใช้ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) ช่วยในการดูดผลิตภัณฑ์เข้าสู่วัสดุกรอง



รูปที่ 3.1 ลักษณะของสารตั้งต้นที่เตรียมได้

3.2.3 การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้

3.2.3.1 การวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET

1. ชุดวิเคราะห์ขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวความเที่ยงสูงเบลซอร์ฟี่ π

การวัดพื้นที่ผิว การกระจายของรูพรุน และไอโซเทอมการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากการดูดซับไนโตรเจนทางกายภาพด้วยวิธี BET (Brunauer-Emmett-Teller) โดยใช้ชุดวิเคราะห์ขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวความเที่ยงสูงเบลซอร์ฟี่ π (BELSORP π apparatus; high precision surface area and pore size analyzer, BEL Japan, Inc.) ชุดทดลองประกอบด้วย 2 ส่วน ส่วนแรกเรียกว่า เบลเพรพ (BELPREP) ซึ่งเป็นส่วนเตรียมการทดสอบ และส่วนที่สองเรียกว่า

3.2.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ SIEMENS รุ่น D5000 ของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จะวิเคราะห์จากมุม 2θ จาก 10° ถึง 70° โดยสแกนช่วงละ 0.04° โดยใช้ Ni-filtered Cu K α radiation ($1.5418 \text{ \AA}$) การวิเคราะห์ด้วย XRD จะใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ควบคุมด้วยโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ (XRD spectra) จะเขียนด้วยโปรแกรมซอฟต์แวร์ชื่อ XFIT การคำนวณขนาดเฉลี่ยของผลึกจะประมาณจากกราฟที่ได้ด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ซึ่งแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ข

3.2.3.2 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน

การศึกษานาโนภาคและสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ยี่ห้อ JEOL JEM-2010 ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center) ซึ่งใช้ LaB6 electron gun ความต่างศักย์ไฟฟ้า 80 และ 200 kV ที่มีจุดละเอียด (Point resolution) เท่ากับ 0.23 nm ภาพถ่ายจาก TEM ZTEM images ถ่ายด้วย TEM ที่มีกำลังขยายเท่ากับ 300000 และ TEM HT โดยตัวอย่างจะอยู่ในแนวลาด (Specimen high tilt configuration) เท่ากับ 200000 โครงสร้างของผลึกของตัวอย่างที่แสดงใน TEM วิเคราะห์ด้วย Selected area electron diffraction (SAED) ด้วยกำลังขยายที่ละเอียดในระดับเหนือสูง (Ultrahigh resolution configurations) ที่สามารถวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ในพื้นที่อัลตราไมโคร (Ultra-micro area) การเลี้ยวเบนลำอิเล็กตรอนในพื้นที่อัลตราไมโคร และการเลี้ยวเบนลำอิเล็กตรอนกู่เข้า (Convergent electron beam diffraction) และใช้รังสีเอกซ์กระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray, EDX) ในการวิเคราะห์คุณภาพทางเคมีด้วย The Oxford Instruments Link 300 X-Ray Microanalysis System ซึ่งเป็นเครื่องมือประกอบ

3.3 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียม ซิเรีย และซิเรีย-ไทเทเนียมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบฟลอมสเปร์ย์

3.3.1 การเตรียมสารตั้งต้น

เตรียมสารละลายสารตั้งต้นให้มีความเข้มข้น 0.3 M โดยการละลายไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ปริมาณที่เหมาะสมและ/หรือแอมโมเนียมซิเรียม (IV) ไนเตรตในแอนไฮดรัสเอทานอล ในกรณีที่เป็นการเตรียมสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์อนุภาคซิเรีย-ไทเทเนียมขนาดนาโนเมตรให้อัตราส่วนโดยโมลของแอมโมเนียมซิเรียม (IV) ไนเตรตต่อไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ เท่ากับ

$\frac{3}{97}, \frac{5}{95}, \frac{10}{90}, \frac{30}{70}, \frac{50}{50}, \frac{70}{30}$ ต่อจากนั้นให้กวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารละลายตกตะกอน

3.3.2 อุปกรณ์และวิธีการ

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนีย ได้ใช้อุปกรณ์และวิธีการเช่นเดียวกับในข้อที่ 3.2.2 แต่ให้อัตราการป้อนสารตั้งต้นเท่ากับ 5 mL/min ในการทดลองทุกการทดลอง และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน (O_2 sheath gas) ซึ่งไหลผ่านช่องวงแหวนด้วยอัตราไหล 5 L/min ในการทดลองทุกการทดลอง

3.3.3 การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

การวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ใช้อุปกรณ์และวิธีการเช่นเดียวกับในข้อ 3.2.3 แต่เพิ่มการวัดช่องว่างแถบยูวีของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้เพื่อศึกษาผลของการเติมซีเรียลงในตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นของการดูดกลืนรังสี

วิธีการในการวัดพลังงานช่องว่างแถบยูวีเป็นดังนี้

สเปกตรัมการดูดกลืนในช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-visible absorption spectra) และพลังงานช่องว่างแถบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้จากเครื่องแลมบ์ดา 650 ยูวี/วิสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และเปรียบเทียบกับข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคอื่นๆ เครื่องแลมบ์ดา 650 ยูวี/วิสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เป็นของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย วิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 200-900 nm และซอฟต์แวร์ UV WinLab software ของ Perkin Elmer การประมาณค่าพลังงานช่องว่างแถบของตัวเร่งปฏิกิริยาจากสเปกตรัมการดูดกลืน แสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ก

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

บทนี้จะกล่าวถึง ผลการวิจัยที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์ รวมทั้งตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในหัวข้อที่ 4.1 กล่าวถึงการสังเคราะห์ไทเทเนียและตรวจสอบคุณลักษณะเพื่อศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนีย คุณลักษณะที่ตรวจสอบ ได้แก่ การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET การตรวจสอบโครงสร้างของผลึกโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และหัวข้อ 4.2 กล่าวถึงการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนีย รวมทั้งตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เพื่อศึกษาผลของการเติมซีเรียมลงในไทเทเนีย วิธีการตรวจสอบใช้วิธีเดียวกับในหัวข้อที่ 4.1 และเพิ่มการวิเคราะห์หลังช่องว่างแถบด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีดูดกลืนรังสียูวี-วิสิเบิล

4.1 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียนาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์

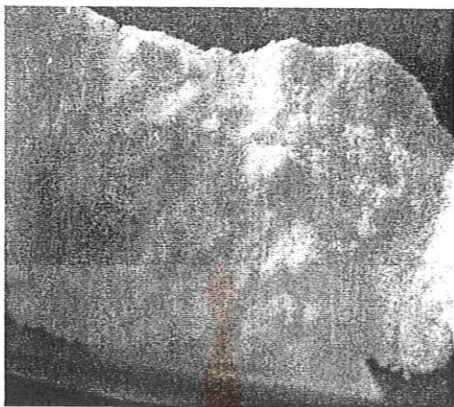
4.1.1 การสังเคราะห์ไทเทเนีย

ในการสังเคราะห์ไทเทเนียด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์โดยภาวะที่ใช้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายของสารตั้งต้น คือ ไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ 0.3 M อัตราการป้อนสารตั้งต้นเท่ากับ 5 mL/min อัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/min อนุภาคไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้เป็นผงสีขาวทึบแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.1

4.1.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้

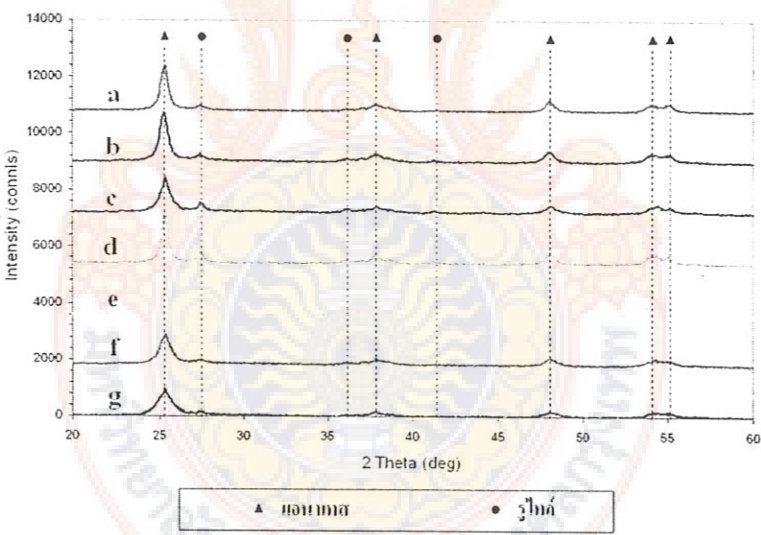
4.1.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของอนุภาคไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้

การวิเคราะห์ใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นเฟสแอนาเทสเพราะมีพีคเกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 25.4° , 38.1° , 48.2° และ 54.2° และเป็นเฟสรูไทล์เพราะมีพีคเกิดขึ้นที่มุม 27.6° , 36.4° , 41.6° และ 55.3° ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ดังนั้นไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้จึงเป็นเฟสผสมระหว่างแอนาเทสและรูไทล์ โดยมีปริมาณของทั้งสองเฟสแตกต่างกันตามภาวะการทดลอง



รูปที่ 4.1 ลักษณะของไทเทเนียที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์

ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกของแอนาเทสและรูไทล์ และปริมาณของรูไทล์ในไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ พบว่าเมื่อศึกษาโดยแปรอัตราไหลของสารตั้งต้น พบว่าอัตราไหลเพิ่มขึ้นขนาดผลึกของแอนาเทสจะใหญ่ขึ้นและปริมาณของรูไทล์เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของรูไทล์จะไม่แน่นอน



รูปที่ 4.2 แบบรูป XRD ของไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ เมื่ออัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h และอัตราไหลของสารตั้งต้น 0.3 M เท่ากับ (a) 3 mL/min (b) 5 mL/min (c) 8 mL/min; เมื่ออัตราไหลของสารตั้งต้น 3 M เท่ากับ 5 mL/min และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ (d) 3 L/h (e) 8 L/h; เมื่ออัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h และอัตราไหลของสารตั้งต้น 5 mL/min มีความเข้มข้นเท่ากับ (f) 0.5 M (g) 0.8 M

การศึกษาเมื่อแปรความเข้มข้นของสารตั้งต้น พบว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของแอนาเทสใหญ่ขึ้นและปริมาณของรูไทล์ลดลง แต่ขนาดผลึกของรูไทล์คงที่

การศึกษาเมื่อแปรอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน พบว่าขนาดผลึกของแอนาเทสและรูไทล์ และปริมาณของรูไทล์ลดลงเมื่ออัตราไหลของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 3 L/h เป็น 5 L/h แต่เมื่ออัตราไหลของแก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 8 L/h ขนาดผลึกของแอนาเทสและรูไทล์ และปริมาณของรูไทล์เพิ่มขึ้น

จึงเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรทั้งสาม มีผลต่อขนาดผลึกของทั้งแอนาเทสและรูไทล์ และมีผลต่อปริมาณรูไทล์ โดยอัตราการไหลและความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีผลต่อขนาดผลึกของแอนาเทสและปริมาณของรูไทล์อย่างชัดเจน

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกและปริมาณของรูไทล์ในไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้

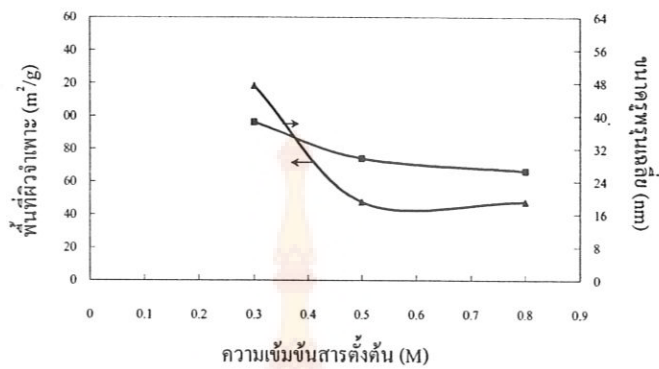
ตัวอย่างที่	ความเข้มข้น ของสารตั้งต้น (M)	อัตราไหลของ ออกซิเจน (L/h)	อัตราไหลของ สารตั้งต้น (mL/min)	ขนาดผลึกของ แอนาเทส (nm)	ขนาดผลึก ของรูไทล์ (nm)	% รูไทล์
1	0.3	5	3	8	29	8
2	0.3	5	5	11	16	11
3	0.3	5	8	21	22	13
4	0.3	3	5	19	22	17
2	0.3	5	5	11	16	11
5	0.3	8	5	14	29	16
2	0.3	5	5	11	16	11
6	0.5	5	5	16	16	9
7	0.8	5	5	17	16	6

4.1.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้

การวิเคราะห์ใช้เครื่องเบลชอร์ฟ π โดยใช้เทคนิค BET พบว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด คือ 0.3 M

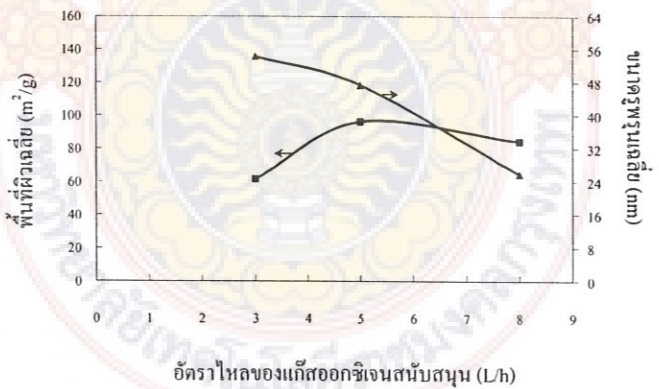
ในการศึกษาผลของอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย พบว่าเมื่ออัตราไหลของแก๊สออกซิเจนสูงขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนลดลง ส่วนผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะพบว่าเมื่ออัตราไหลของแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3 L/h เป็น 5 L/h

พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออัตราไหลของแก๊สเพิ่มเป็น 8 L/h พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนเมื่ออัตราไหลของสารตั้งต้น 5 mL/min และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h

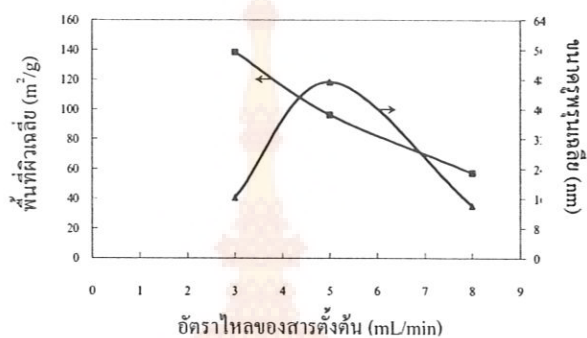
ในการศึกษาผลของอัตราไหลของสารตั้งต้นต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ และเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่า เมื่ออัตราไหลเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ส่วนผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนมีค่าสูงสุดเมื่ออัตราไหลของสารตั้งต้นเท่ากับ 5 mL/min



รูปที่ 4.4 ผลของอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 M และอัตราไหลของสารตั้งต้น 5 mL/min

จากรูปที่ 4.2 ถึง 4.4 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีความสัมพันธ์กับเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน โดยอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนเล็กกว่าอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ

เนื่องจากวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์ไทเทเนียเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงพิจารณาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์จากภาวะที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด ดังนั้น ภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษาในหัวข้อนี้ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 3 M อัตราไหลของสารตั้งต้นเท่ากับ 5 mL/min และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 5 L/h



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราไหลของสารตั้งต้น ต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 M และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจน 5 L/h

4.1.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะ และขนาดของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ในการวิเคราะห์ลักษณะของผลึก ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าผลึกมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใกล้เคียงกัน และเมื่อวัดขนาดและเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าขนาดผลึกมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าผลึกที่ได้เป็นผลึกเดี่ยว (Single crystal) ซึ่งเป็นสมบัติของผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้

4.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย์

4.2.1 การสังเคราะห์ไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนีย

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปร์ย์มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียดทึบแสง

4.2.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้

4.2.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาคไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด คุณลักษณะเหล่านี้คำนวณจากไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจน สังเกตได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก 82.5 m²/g เป็น 34.8 m²/g เมื่อปริมาณซีเรียที่เติมมากขึ้นจาก 0% ถึง 30% แต่เมื่อเติมซีเรียเพิ่มขึ้นอีกจนถึง 100% พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มจาก 54.3 m²/g เป็น 77.3 m²/g

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางกายภาพที่ได้จากการวัดการดูดซับไนโตรเจนของไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนีย

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	d _{BET} (nm)*	ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางเฉลี่ย (nm)	ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (cm ³ /g)
TiO ₂	82.5	17.2	35.63	0.9813
3% CeO ₂ -TiO ₂	67.7	20.5	36.17	0.6137
5% CeO ₂ -TiO ₂	76.6	17.8	37.07	0.7022
10% CeO ₂ -TiO ₂	74.5	17.6	44.10	0.6839
30% CeO ₂ -TiO ₂	34.8	32.9	68.64	0.9436
50% CeO ₂ -TiO ₂	54.3	18.6	71.61	1.1219
70% CeO ₂ -TiO ₂	72.8	12.4	56.28	1.1718
CeO ₂	77.3	10.2	36.51	0.7299

*เส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกคำนวณจากสมการ: $d_{BET} = \frac{6}{\rho A}$

รูปที่ 4.6 (ก) ถึง 4.6 (ญ) แสดงไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนของ TiO₂, 3% CeO₂-TiO₂, 5% CeO₂-TiO₂, 10% CeO₂-TiO₂, 30% CeO₂-TiO₂, 50% CeO₂-TiO₂, 70% CeO₂-TiO₂ และ CeO₂ ลักษณะของเส้นกราฟไอโซเทอม จะแสดงพฤติกรรมคุณลักษณะของโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค FSP มีรูปแบบการดูดซับแบบที่ IV ก่อเกิดการดูดซับแบบควบแน่นในหลอดขนาดเล็กมาก (Capillary condensation) ที่เรียกว่า ผลจากฮิสเทเรซิส (Hysteresis effect) โดยมีลูอิสเทอเรซิส

(Hysteresis loop) ที่แสดงให้เห็นว่ารูพรุนที่เกิดในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบหลอดรูเล็ก (Tabular shaped capillaries) ที่มีปลายเปิดทั้งสองด้าน อ้างอิงจากการแบ่งโดยไอยูแพค (IUPAC classification) [55]

4.2.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของอนุภาคไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้ ด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

แบบรูปของ XRD ที่แสดงโครงสร้างเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, และ CeO_2 แสดงในรูปที่ 4.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เป็นเฟสแอนาเทสซึ่งแสดงด้วยพีกที่มุม 2θ เท่ากับ 25.28° , 37.80° , 48.05° , 53.89° และมีเฟสรูไทล์เป็นสารปนเปื้อน ซึ่งแสดงด้วยพีกที่มุม 2θ เท่ากับ 27.45° , 35.93° , 41.23° จากรูปพบว่าปริมาณแอนาเทสลดลงเมื่อปริมาณของซีเรียมเพิ่มขึ้น และไม่พบแอนาเทสเมื่อมีซีเรียมตั้งแต่ 30% นอกจากนั้นยังพบว่าพีกของซีเรียมออกไซด์เริ่มปรากฏเมื่อมีซีเรียมตั้งแต่ 5% ซึ่งแสดงด้วยพีกที่มุม 2θ เท่ากับ 28.57° , 33.10° , 47.53° , 56.38°

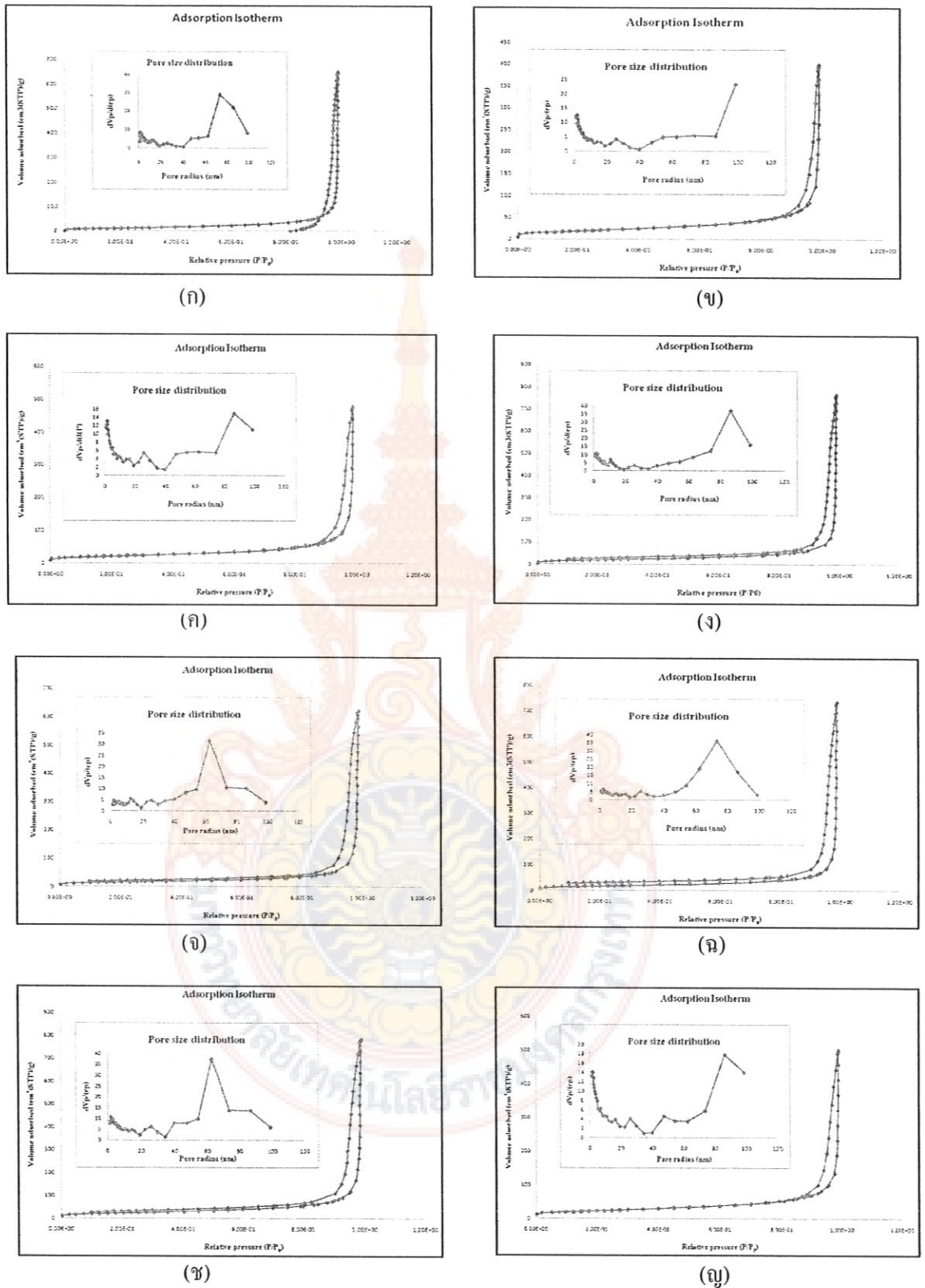
ขนาดของผลึกและปริมาณของเฟสรูไทล์ คำนวณได้จากพีกของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ ดังนี้

$$W_R = [1 + 0.8I_A/I_R]^{-1} \quad (4.1)$$

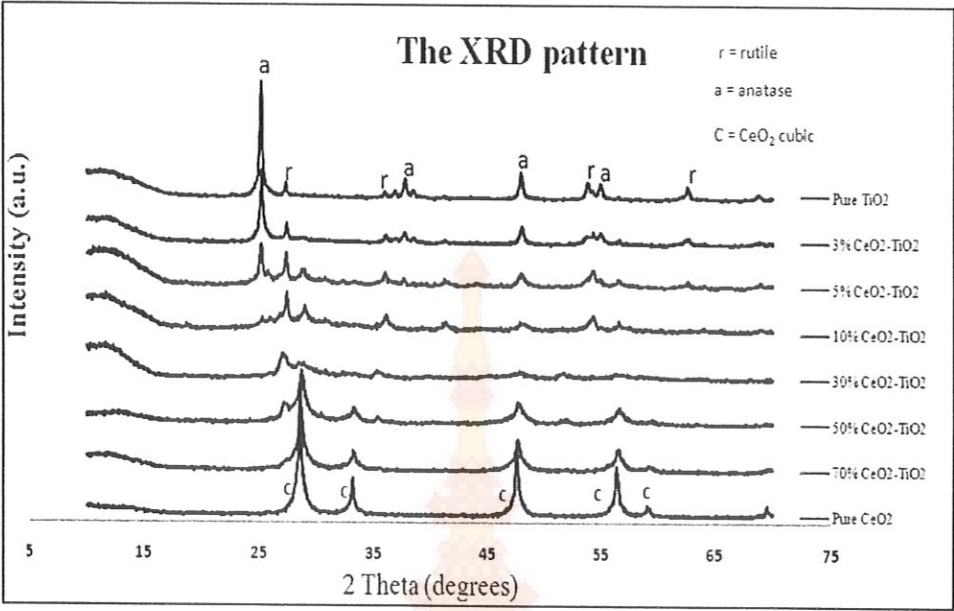
เมื่อ I_A และ I_R แทนความเข้มปริพันธ์ (Integrated intensities) ของแอนาเทสและรูไทล์ตามลำดับ ตารางที่ 4.3 แสดงเฟสของผลึก อัตราส่วนของรูไทล์ต่อแอนาเทส และขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย FSP ทั้งสามชนิด พบว่าอัตราส่วนของรูไทล์ต่อแอนาเทสมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.20 เป็น 3.22 เมื่อซีเรียมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 10% ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ J.H. Xu และคณะ [56] ขนาดผลึกของเฟสแอนาเทสมีค่าลดลงจาก 32.5 nm เป็น 28.3 nm เมื่อซีเรียมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 10% ในทำนองเดียวกันพบว่า ขนาดผลึกของเฟสรูไทล์มีค่าลดลงจาก 36.2 nm เป็น 11.1 nm เมื่อซีเรียมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 30% และเฟสแอนาเทสจะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์จนกระทั่งไม่พบเฟสแอนาเทสเมื่อมีซีเรียม 30% ถึง 70% ปริมาณของเฟสรูไทล์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซีเรียมเพิ่มขึ้นจนกระทั่งมีซีเรียมตั้งแต่ 50% พีกของซีเรียมออกไซด์จะเห็นเด่นชัดกว่า

พารามิเตอร์ของเซลล์หน่วยของเฟสแอนาเทสคำนวณได้จากสมการที่ (4.2) ดังนี้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$



รูปที่ 4.6 การกระจายของรูพรุนและไอโซเทอมการดูดซับของ (ก) TiO_2 (ข) 3% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ค) 5% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ง) 10% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (จ) 30% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ฉ) 50% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (ช) 70% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ และ (ญ) CeO_2



รูปที่ 4.7 แบบรูปของ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

จากผลของ XRD ใช้ฟังก์การเลี้ยวเบนของระนาบ (101) และ (200) ที่มุม 2θ เท่ากับ 25° และ 48° ในการคำนวณพารามิเตอร์ของเซลล์หน่วยของเฟสแอนาเทสในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย-ไทเทเนีย ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 การระบุเฟสของผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ซึ่งคำนวณจากฟังก์ของ XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เฟสของผลึก	อัตราส่วนของ		ขนาดผลึก		
		รูไทล์ต่อ	แอนาเทส	แอนาเทส	รูไทล์	CeO ₂
		แอนาเทส	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
TiO ₂	แอนาเทส-รูไทล์	0.20	32.5	36.2	n/a	
3 at% CeO ₂ -TiO ₂	แอนาเทส-รูไทล์	0.34	26.1	36.7	n/a	
5 at% CeO ₂ -TiO ₂	แอนาเทส-รูไทล์	1.11	29.3	32.0	n/a	
10 at% CeO ₂ -TiO ₂	แอนาเทส-รูไทล์	3.22	28.3	17.7	n/a	
30 at% CeO ₂ -TiO ₂	รูไทล์ – CeO ₂	0	n/a	11.1	5.5	
50 at% CeO ₂ -TiO ₂	รูไทล์ – CeO ₂	0	n/a	17.3	10.5	
70 at% CeO ₂ -TiO ₂	รูไทล์ – CeO ₂	0	n/a	n/a	15.9	
CeO ₂	CeO ₂	0	n/a	n/a	7.4	

หัวข้อน่าสนใจ ซึ่งเป็นที่นิยมในการอภิปรายของนักวิจัยที่ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมซีเรียมลงในไทเทเนีย สถานะของซีเรียมในระบบ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ เนื่องจากไอออนของ Ce^{3+} (1.03 Å) และ Ce^{4+} (1.02 Å) มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของ Ti^{4+} (0.64 Å) มาก [57] จึงยังไม่มีข้อสรุปว่าไอออนของซีเรียมที่มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของไทเทเนียม สามารถแทนที่ไอออนของไทเทเนียมได้หรือไม่ Tong และคณะ [58] พบว่าไม่มีความแตกต่างระหว่างพารามิเตอร์แลตทิซ ‘c’ ระหว่าง TiO_2 ที่ไม่ได้เติมซีเรียมและ Ce-TiO_2 และเสนอว่าไอออนของซีเรียมไม่สามารถถูกเติมลงในแลตทิซของ TiO_2 Xie และคณะ [59] ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ $\text{Ce}^{4+}\text{-TiO}_2$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี-เปปไทเซชัน (Chemical coprecipitation-peptization method) และเผาที่อุณหภูมิ 573 K ซึ่งได้ไทเทเนียแอนาเทสเป็นส่วนมากและมีผลึกของซีเรียมไทเทเนต ($\text{Ce}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$) เพียงเล็กน้อย Xie และคณะ เสนอว่า ไอออนของซีเรียมมีแนวโน้มที่จะสร้างพันธะกับประจุลบออกซิเจนบนผิวหน้าของอนุภาคนาโนเมตร TiO_2 เพื่อเกิดเป็นผลึกของซีเรียมไทเทเนต อย่างไรก็ตาม Lopez และคณะ [60] ได้คำนวณพารามิเตอร์เซลล์หน่วยของออกไซด์ผสมของ 90 wt% TiO_2 -10 wt% CeO_2 ซึ่งเผาที่อุณหภูมิต่างๆ และจากผลของ XRD และสังเกตการขยายตัวของเซลล์หน่วยที่อุณหภูมิต่ำของแอนาเทสซึ่งมีซีเรียมอยู่ ซึ่งกำหนดให้เป็นตัวชี้วัดในการแทน Ti^{4+} ด้วย Ce^{4+} ในโครงสร้างแอนาเทส จากผลการทดลองพบว่า พารามิเตอร์เซลล์หน่วยไม่ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าพารามิเตอร์ ‘a’ และ ‘c’ มีการขยายตัวเมื่อมีการเติมซีเรียม ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.4 พารามิเตอร์แลตทิซของ TiO_2 , 3% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, 5% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, และ 10% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พารามิเตอร์แลตทิซของเฟสแอนาเทส	
	a=b (Å)	c (Å)
TiO_2	3.7956	9.6629
3 at% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	3.7927	9.5720
5 at% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	3.7930	9.7286
10 at% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	3.7835	9.6271

4.2.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน

การใช้ TEM เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 4.8 แสดงภาพจาก TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด การใช้เปลวไฟในการสังเคราะห์ทำให้ได้อนุภาคไทเทเนียทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 12.3 nm (รูปที่ 4.8 ก) และอนุภาคซีเรียมรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 8.2 nm (รูปที่ 4.8 จ) ตารางที่ 4.5

แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางซึ่งคำนวณจากภาพ TEM ของออกไซด์ผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ที่มีซีเรียม 3, 5, 10 และ 30% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 12.1, 10.3, 9.7 และ 8.9 nm ตามลำดับ ซึ่งค่าเหล่านี้จะสอดคล้องกับปริมาณของซีเรียมที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ซึ่งคำนวณจากภาพ TEM

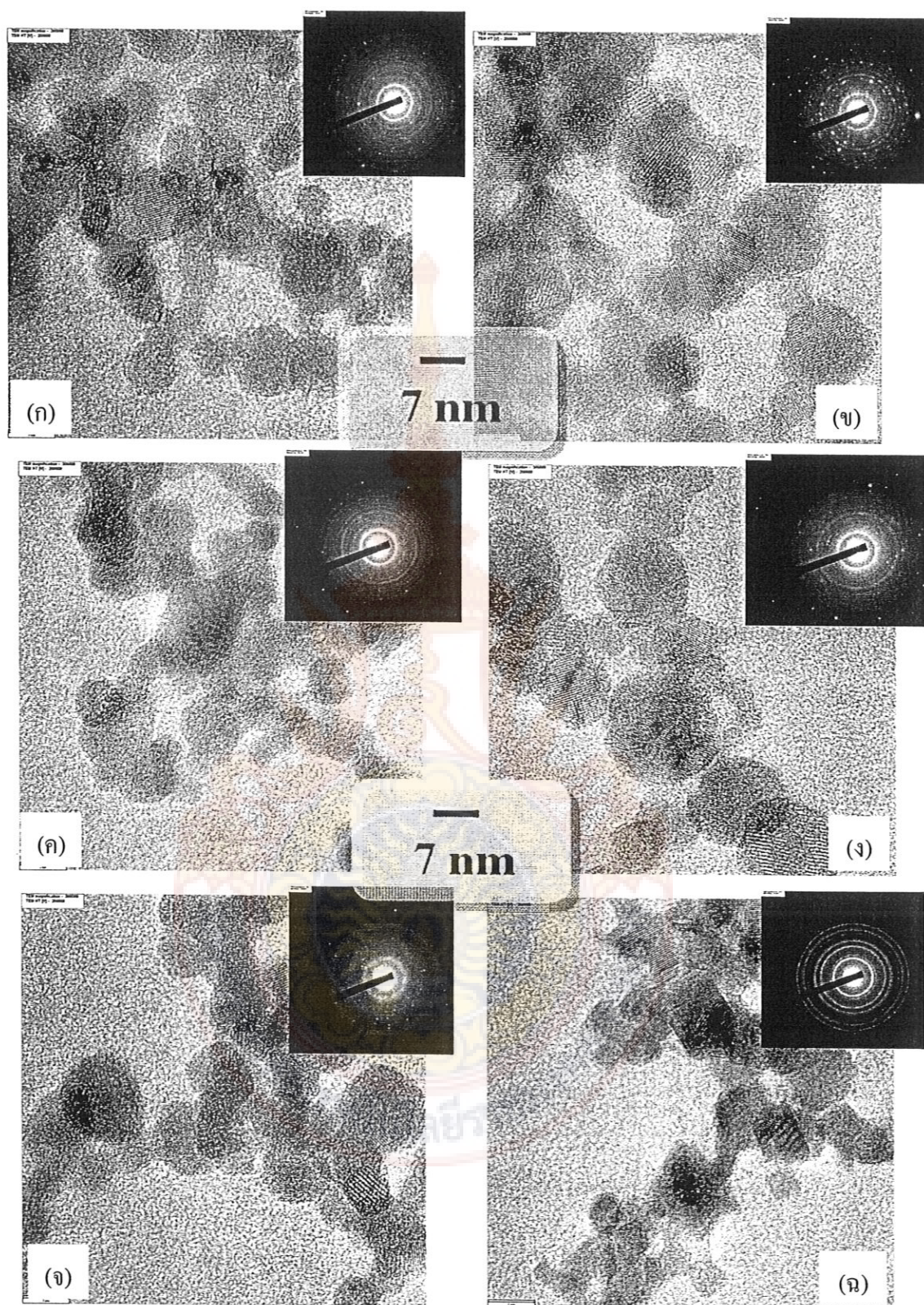
ตัวเร่งปฏิกิริยา	d_{TEM} (nm)
TiO_2	12.3
3% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	12.1
5% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	10.3
10% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	9.7
30% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	8.9
CeO_2	8.2

ภาพจาก TEM และแบบรูปของ SEAD แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงขนาดนาโนเมตรมีโครงสร้างผลึกแบบเดี่ยวและมีค่าความเป็นผลึกสูง ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ก) ถึง 4.8 (ง) ภาพ TEM ของ TiO_2 และ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ที่มีซีเรียม 3, 5 และ 10% บ่งชี้ให้เห็นว่า รูปร่างของอนุภาคที่มีปริมาณของ CeO_2 น้อย จะมีรูปร่างกลม และไม่เปลี่ยนรูปร่างมากนักเมื่อเทียบกับ TiO_2 นอกจากนี้จะเห็นว่าออกไซด์ผสมของ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าขนาดอนุภาคของ TiO_2

ภาพจาก TEM ของ CeO_2 จะเห็นว่าเป็นอนุภาคนาโนที่มีโครงสร้างลูกบาศก์ [61] จากภาพเห็นได้ว่ารูปร่างของอนุภาคเป็นสี่เหลี่ยม และขนาดอนุภาคที่คำนวณได้มีค่าประมาณ 8 nm และจากรูปที่ 4.8 (ง) ในแบบรูปของ SAED และวงแหวนเดอบาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer rings) ของอนุภาคนาโน ซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นของซีเรียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ฟลูออไรด์

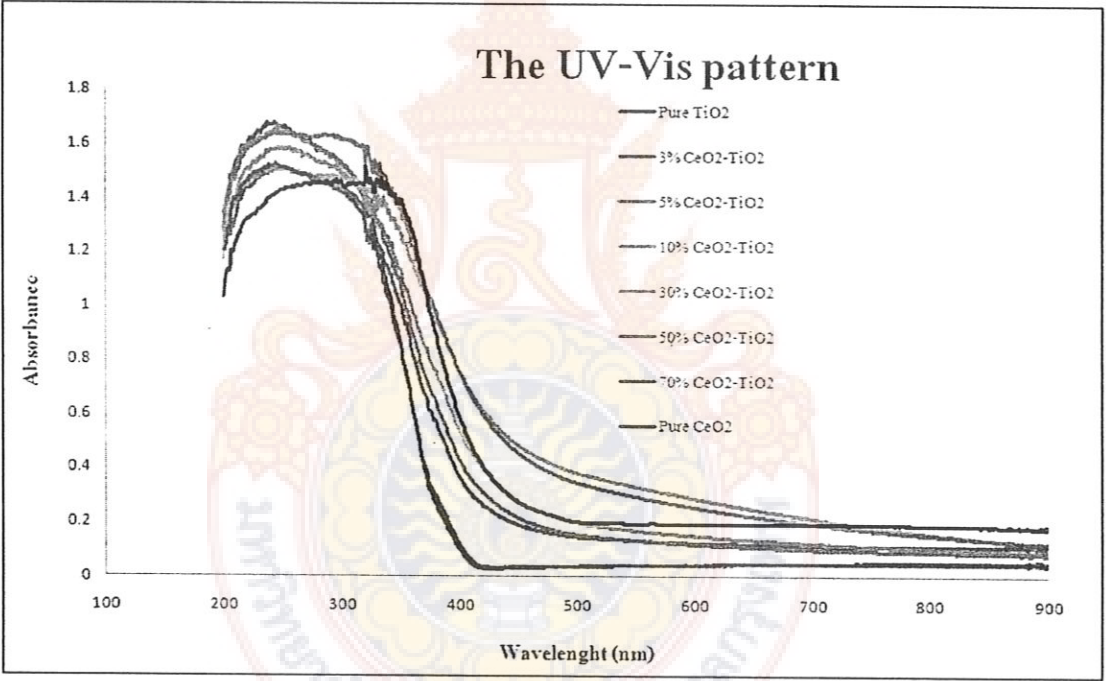
4.2.2.4 การวิเคราะห์พลังช่องว่างแถบด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีดูดกลืนรังสียูวี-วิสิเบิล

รูปที่ 4.9 แสดงสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของอนุภาคนาโน TiO_2 , CeO_2 , และ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ขอบการดูดกลืน (absorption edge, λ°) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความยาวคลื่นระหว่าง 467 ถึง 388 nm พลังงานช่องว่างแถบที่คำนวณจากสเปกตรัมการดูดกลืนแดงในตารางที่ 4.6 การดูดกลืนแรงเกิดที่ 388 nm ซึ่งเป็นคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ เห็นได้อย่างชัดเจนว่าแถบการดูดกลืนเลื่อนเข้าสู่ช่วงของแสงที่เห็นได้ด้วยตาเปล่า (Visible range, 300-800 nm) ขอบ



รูปที่ 4.8 ภาพจาก TEM และการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SEAD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) TiO_2 (ข) 3% CeO_2 - TiO_2 (ค) 5% CeO_2 - TiO_2 (ง) 10% CeO_2 - TiO_2 (จ) 30% CeO_2 - TiO_2 (ฉ) CeO_2

การดูดกลืนของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ที่มีซีเรียม 3, 5, 10 และ 30% ความยาวคลื่นถูกขยายเป็น 388, 418, 420, 435 และ 467 nm ตามลำดับ ค่าแปรของการดูดกลืนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของซีเรียมเพิ่มจนถึง 30% แต่เมื่อปริมาณของซีเรียมเพิ่มต่อไป พบว่าค่าแปรของการดูดกลืนลดลง จึงทำนายได้ว่าไอออน Ti^{4+} ถูกแทนที่ด้วยไอออน $\text{Ce}^{4+/3+}$ เพื่อเกิดเป็นเฟสระหว่างผิวหน้า ซึ่งอาจถือได้ว่าเป็นแถบป็นเปลี่ยนระหว่างผิวที่มีเอกลักษณ์แบบเอ็น (n-type identity) ซึ่งเกิดเนื่องจากโพรงของ Ti^{4+} ใช้โพรงของ Ce^{3+} โพรงหนึ่ง จะเกิดอิเล็กตรอนหนึ่งตัว การเลื่อนของความยาวคลื่นแบบนี้เกิดจากการถ่ายโอนประจุระหว่างแถบป็นกับแถบการนำของ TiO_2 [62, 63] นอกจากนั้นการดูดกลืนโลหะแรร์เอิร์ทที่เติมลงในสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณโลหะแรร์เอิร์ทที่เติมมากขึ้น



รูปที่ 4.9 สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.6 ความยาวคลื่นการดูดกลืนและพลังงานช่องว่างแถบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้

Catalysts	Absorbed wavelength (nm)	Band gap energy (eV)
TiO ₂	388	3.24
3% CeO ₂ -TiO ₂	418	3.06
5% CeO ₂ -TiO ₂	420	3.08
10% CeO ₂ -TiO ₂	435	3.02
30% CeO ₂ -TiO ₂	467	2.82
50% CeO ₂ -TiO ₂	455	2.92
70% CeO ₂ -TiO ₂	390	3.22
CeO ₂	425	3.03



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

บทนี้เป็นการสรุปผลการวิจัยจากการสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของไทเทเนีย ซีเรีย และซีเรีย-ไทเทเนีย เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในปฏิกิริยาสลายสารประกอบซัลเฟอร์ ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัยนี้ที่ได้รับงบประมาณต่อเนื่อง 2 ปี (ปีงบประมาณ พ.ศ. 2550 และ พ.ศ. 2551) รวมทั้งให้ข้อเสนอแนะจากประสบการณ์ที่ได้จากการทำโครงการวิจัยนี้แนวทางสำหรับผู้สนใจจะศึกษาวิจัยด้านนี้ต่อไป ส่วนผลงานวิจัยของทั้งโครงการจะรายงานในรายงานฉบับสมบูรณ์ ประจำปีงบประมาณปี พ.ศ. 2551 ต่อไป

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ในการสังเคราะห์ TiO_2 ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีการเผาแบบเฟลมสเปรย์ ได้ผงสีขาวละเอียดทึบแสง และเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าเป็นผลึกเดี่ยว และ TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้เป็นเฟสผสมของแอนาเทสและรูไทล์ เมื่อศึกษาผลของตัวแปร ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราการไหลของสารตั้งต้น และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนซึ่งทำหน้าที่ช่วยการกระจายของสารตั้งต้นระหว่างเกิดปฏิกิริยา พบว่า ภาวะที่จะสังเคราะห์เพื่อให้ TiO_2 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 M ด้วยอัตราป้อนเท่ากับ 5 mL/min และอัตราไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 5 L/h

5.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์

สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , CeO_2 และ TiO_2 - CeO_2 ที่มีขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียดทึบแสง

5.1.3 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , CeO_2 และ TiO_2 - CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้

- (1) ซีเรียที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ และปริมาณของเฟสรูไทล์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซีเรียที่เติมสูงขึ้น
- (2) การเติมซีเรียลงในตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงให้สามารถดูดกลืนแสงจากช่วงยูวีเป็นช่วงที่ตามองเห็น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษาเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์เพื่อสังเคราะห์โลหะออกไซด์อื่นๆ และ/หรือเลือกภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรในระดับอุตสาหกรรม

5.2.2 ควรศึกษาผลที่เกิดจากชนิดและปริมาณของโลหะแร่เอิร์ท ที่เติมลงในไทเทเนียมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์ ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วงแสงที่ตามองเห็น



บรรณานุกรม

- [1] G.E. Imoberdorf, A.E. Cassano, H.A. Irazoqui, O.M. Alfano, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2007) 1138 – 1154.
- [2] M.D. Hernández-Alonso, A.B. Hungria, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.M. Coronado, J.C. Conesa, J. Soria, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 167–175.
- [3] J. Zhao, *Building Environ.* 38 (2000) 645–654.
- [4] F.D. Yu, L.A. Luo, G. Grevillot, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 467–473.; A. Mills, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 108 (1997) 327–336.
- [5] J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang, W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8952–8961.
- [6] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, H. Jiang, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 161–167.
- [7] M.B. Larsen, M.L. Hansen, P. Glarborg, L. Skaarup-Jensen, K. Dam-Johansen, F. Frandsen, *Fuel* 86 (2007) 2343–2350.
- [8] H.K. Kammler, L. Mädler, and S.E. Pratsinis, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 6.
- [9] D. Zhao, F. Li, E. Zhou and Z. Sun, *Chem. Res. Chinese Universities* 24(1) (2008) 96–100.
- [10] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112.
- [11] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [12] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R.D. Kingsmith, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16721.
- [13] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 155409.
- [14] U. Diebold, N. Ruzycki, G.S. Herman, A. Selloni, *Catal. Today* 85 (2003) 93.
- [15] L. Eyring, in: K.A. Gschneider, L. Eyring, M.B. Maple (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 3, North Holland, Amsterdam, 1979 (Chapter 27).
- [16] L. Gerward, J.S. Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, K. V., A. Svane, *J. Alloys Comp.* 400(2005) 56.
- [17] M. Nolan, S. Grigoleit, D.C. Sayle, S.C. Parker, G.W. Watson, *Surf. Sci.* 576 (2005) 217.
- [18] N.V. Skorodumova, M. Baudin, K. Hermansson, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 075401.
- [19] Y. Jiang, J.B. Adams, M. van Schilfgaarde, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 064701.
- [20] H. Norenberg, G.A.D. Briggs, *Surf. Sci.* 424 (1999) L352.
- [21] A. Siokou, R.M. Nix, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6984.
- [22] H. Norenberg, G.A.D. Briggs, *Surf. Sci.* 404 (1998) 734.

- [23] D.R. Mullins, P.V. Radulovic, S.H. Overbury, *Surf. Sci.* 429 (1999) 186.
- [24] Y. Namai, K.I. Fukui, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11666.
- [25] Y. Namai, Y. Fukui, K. Iwasawa, *Catal. Today* 85 (2003) 79.
- [26] H. N^orenberg, G.A.D. Briggs, *Surf. Sci.* 433 (1999) 127.
- [27] H. N^orenberg, J.H. Harding, *Surf. Sci.* 477 (2001) 17.
- [28] G.S. Herman, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 14899.
- [29] A. Trovarelli (Ed.), *Catalytic Science Series*, vol. 2, Imperial College Press, London, 2002.
- [30] M. Sahibzada, B.C.H. Steele, K. Zheng, R.A. Rudkin, I.S. Metcalfe, *Catal. Today* 38(1997) 459.
- [31] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J.-I. Tokuno, S.-I. Yoshida, M. Sano, *Science* 288 (2000) 2031.
- [32] S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Nature* 404 (2000) 265.
- [33] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* 301 (2003) 935.
- [34] G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, *Science* 303 (2004) 993.
- [35] L. M^adler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, *Aerosol Sci.* 33 (2002) 369–389.
- [36] S.E. Pratsinis, S. Vemury, *Powder Technology* 88 (1996) 267–273.
- [37] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 11 (2007) 401–425.
- [38] M. Saquib, M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneer. *Desalination* 219 (2008) 301–311.
- [39] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chena, D. He, M. Anpo, *J. Colloid Interface Sci.* 315 (2007) 382–388.
- [40] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21.
- [41] F. Filippone, G. Mattiol, A.A. Bonapasta, *Catal. Today* 129 (2007) 169–176.
- [42] L. Ge, *Mater. Letter* 62 (2008) 926–928.
- [43] S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, 1997.
- [44] R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello, J. Membr. Sci. 206 (2002) 399–415.
- [45] R. Ullah, J. Dutta, J. Hazard. Mater. Inc. Press, 2008.
- [46] M.A. Fox, and M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.

- [47] M.L. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89-114.
- [48] A.L. Linsebigler, G. Lu, and Jr.J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
- [49] R.M. Alherici, and W.F. Jardim, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 55-68.
- [50] E. Pelizzetti, C. Minero, *Physicochem. Eng. Aspects: A* 151 (1999) 321-327.
- [51] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Solar Energ. Mater. Solar Cells* 86 (2005) 309-348.
- [52] M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Saquib, M. Muneer, *Dyes Pigments* 76 (2008) 358-365.
- [53] T.Y. Wei, C.C. Wan, *J. Photochem. Photobiol. A Chem* 69 (1992) 241-249.
- [54] M. Hallam, *J Photochem Photobiol A Chem* 66 (1992) 215-223.
- [55] M.C. Canela, R. M. Albelici, R.C.R. Sofia, M.N. Eberlin, and W.F. Jardim, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2788-2792.
- [56] J.H. Xu, J. Li, W.L. Dai, Y. Cao, H. Li, and K. Fan, *Appl. Cat. B: Environ.* 79: (2008) 72-80.
- [57] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, and W. C. H. Choy, *Appl. Catal. A.* 285 (2005) 181-189.
- [58] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He, and H. Anpo, *J. Colloid. Interf. Sci.* 315 (2007) 382-388.
- [59] Y. Xie and C. Yaun, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 251-259.
- [60] T. López, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, and A. Buljan, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1873-1885.
- [61] K. Nakagawa, Y. Murata, M. Kishida, M. Adachi, M. Hiro, K. Susa, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 30-39.
- [62] E. Borgarello, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizzetti, M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2996.
- [63] A.W. Xu, Y. Gao, H.Q. Liu, *J. Catal.* 207 (2002) 151.

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีในการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ เป็นดังนี้
สารเคมี ประกอบด้วย

- ไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ (ของเหลว)

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล} = 340.32 \text{ g/mol}$$

$$\text{ความหนาแน่น} = 1 \text{ g/mL}$$

- แอมโมเนียมซีเรียม (IV) ไนเตรต (ของแข็ง)

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล} = 548.22 \text{ g/mol}$$

- แอนไฮดรัสเอทานอล

ตัวอย่างการคำนวณเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ที่มีซีเรียม 5 % โดยโมล
ใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.3 M จะได้

$$\text{ความเข้มข้นของไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์} = 0.3 \times 0.95$$

$$= 0.285 \text{ M}$$

$$\text{จำนวนโมลของไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์} = \frac{\text{น้ำหนัก(g)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุล(g/mol)}}$$

$$\text{น้ำหนักของไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ตามทฤษฎี} = 0.285 \times 340.32$$

$$= 97 \text{ g}$$

$$\text{ความบริสุทธิ์ของไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์} = 97\%$$

$$\text{น้ำหนักของไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ที่ใช้จริง} = \frac{96.9919}{0.97}$$

$$= 100 \text{ g}$$

เนื่องจากความหนาแน่น = 1 g/mL

$$\text{จึงได้ปริมาตรของไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์} = 100 \text{ mL}$$

$$\text{ความเข้มข้นของแอมโมเนียมซีเรียม (IV) ไนเตรต} = 0.3 \times 0.05$$

$$= 0.015 \text{ M}$$

$$\text{จำนวนโมลของแอมโมเนียมซีเรียม (IV) ไนเตรต} = \frac{\text{น้ำหนัก(g)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุล(g/mol)}}$$

$$\begin{aligned}
 \text{น้ำหนักของแอมโมเนียมซีเรียม (IV) ในเทรตามทฤษฎี} &= 0.015 \times 548.22 \\
 &= 8.22 \text{ g} \\
 \text{ความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมซีเรียม (IV) ในเทรต} &= 97\% \\
 \text{น้ำหนักของแอมโมเนียมซีเรียม (IV) ในเทรตที่ใช้จริง} &= \frac{8.2233}{0.97} \\
 &= 8.48 \text{ g}
 \end{aligned}$$



ภาคผนวก ข

การคำนวณขนาดผลึก

การคำนวณขนาดผลึกจากแบบรูป XRD จะคำนวณจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีคเลี้ยวเบน (Half-height width of the diffraction peak) โดยใช้สมการของเดบาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer equation)

จากสมการของเชอร์เรอร์

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ข.1})$$

เมื่อ D = ขนาดผลึก, Å

K = แฟกเตอร์ของรูปร่างผลึก เท่ากับ 0.9

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เท่ากับ 1.5418 Å สำหรับ Cu K α

θ = มุมของพีคจากแบบรูป XRD มีหน่วยองศา ($^{\circ}$)

β = ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบน มีหน่วยเรเดียน

ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบน (β) เป็นความกว้างบริสุทธิ์ของการเลี้ยวเบนของผงที่ไม่มี ความกว้างของพีควัสดุอื่นปนเปื้อนเนื่องจากการทดลอง ซึ่งได้จากผลึกของ α - อะลูมินาซึ่งเป็นสาร ตัวอย่างมาตรฐานในการวัดค่าความกว้างของเครื่องมือ เนื่องจาก α - อะลูมินามีขนาดผลึกใหญ่กว่า 2000 Å ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบน คำนวณได้จากสูตรของวอร์เรน (Warren's formula)

$$\beta = \sqrt{B_M^2 - B_S^2} \quad (\text{ข.2})$$

เมื่อ B_M = ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนซึ่งวัดที่ครึ่งหนึ่งของความสูง มีหน่วยเรเดียน

B_S = ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกันของสารตัวอย่างมาตรฐาน มีหน่วย เรเดียน

ตัวอย่างการคำนวณขนาดผลึกของไทเทเนีย

ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนของเฟสแอนาเทสในระนาบ 110 ที่ครึ่งหนึ่งของความสูง เท่ากับ 0.2511° หรือ 0.00438 เรเดียน

จากรูปที่ ข.1 ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกันของ α - อะลูมินา (B_S) ที่มุม 2 θ เท่ากับ 34.08° จะได้เท่ากับ 0.00405 เรเดียน

จากสมการที่ (ข.2) จะได้

$$\beta = \sqrt{B_m^2 - B_s^2}$$
$$\beta = \sqrt{0.00438^2 - 0.00405^2}$$
$$= 0.004378 \text{ เรเดียน}$$

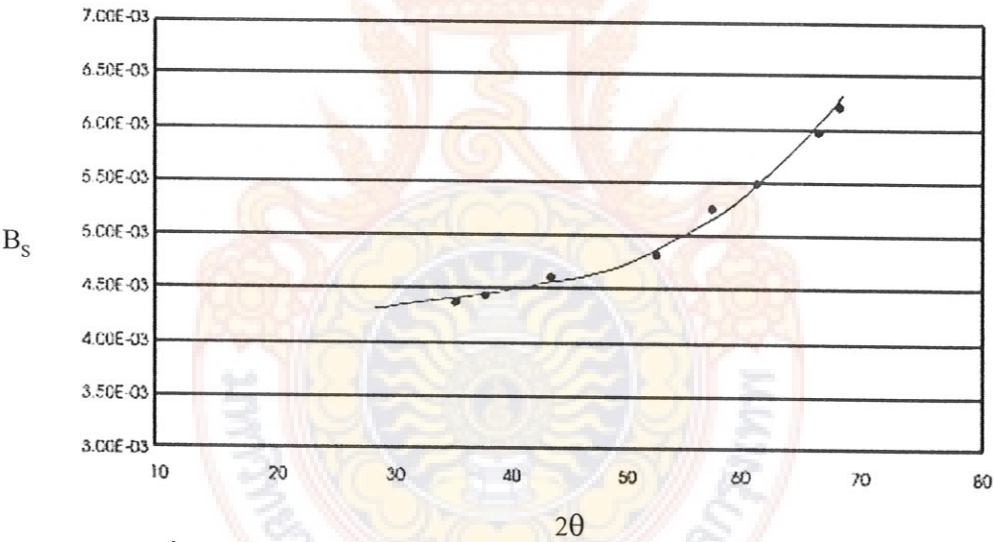
(ข.2)

แทนค่าลงในสมการที่ (ข.1) เมื่อ $\beta = 0.004378$

$$2\theta = 34.08^\circ$$
$$\theta = 17.04^\circ$$
$$\lambda = 1.5418$$

จะได้ ขนาดผลึกของไทเทเนียม

$$= \frac{0.9 \times 1.5418}{0.004378 \cos 17.04}$$
$$= 324.7 \text{ \AA}$$
$$= 32.5 \text{ nm}$$



รูปที่ ข.1 ค่า B_s ของเครื่องวิเคราะห์ XRD ที่ได้จากการวัดโดยใช้สารตัวอย่าง
มาตรฐาน α - อะลูมินา

ภาคผนวก ค

การคำนวณพลังงานช่องว่างแถบ

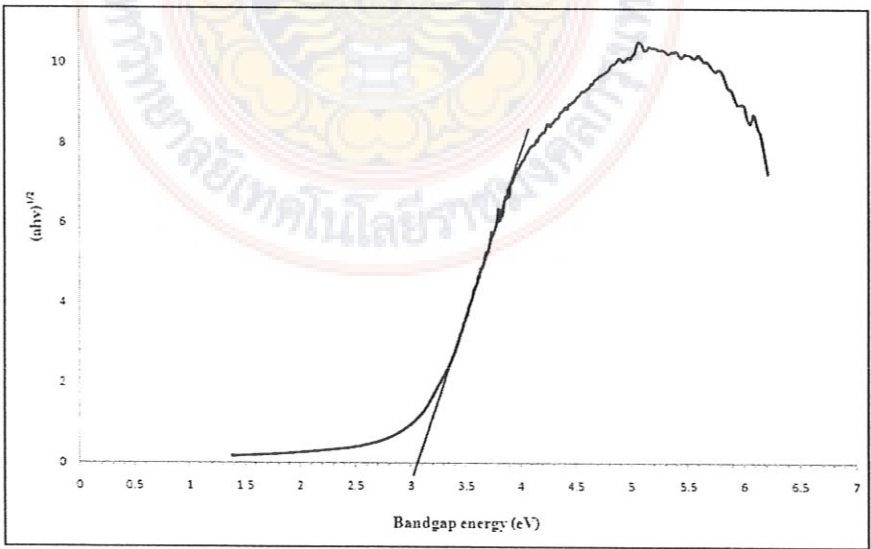
การคำนวณพลังงานช่องว่างแถบจะใช้กราฟส่วนต่อขยายพลังงานส่วนที่มีความชันมากที่สุดลากตัดแกน x ของกราฟที่พล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$ [75]

$$h\nu = \frac{1240.69255}{\lambda}$$
$$R = 10^{-\text{absorbed}}$$
$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

ตัวอย่างการคำนวณพลังงานช่องว่างแถบของ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ที่มีซีเรียม 5% ความยาวคลื่น 900 nm

Wavelength	absorbed	R	$(1-R)^2$	α	$h\nu$	$(\alpha h\nu)^{1/2}$
900	0.083531	0.82502859	0.030615	0.0185539	1.378547	0.159929

ใช้ข้อมูลนี้เขียนกราฟ ดังแสดงในรูปที่ ค.1 จากจุดที่มีความชันมากที่สุดลากเส้นต่อลงมาตัดแกน x จะได้ค่าพลังงานช่องว่างแถบ ซึ่งจากรูปที่ ค.1 จะได้พลังงานช่องว่างแถบเท่ากับ 3.08 eV



รูปที่ ค.1 กราฟที่พล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$

ประวัตินักวิจัย



หัวหน้าโครงการ

1. ชื่อ
- นางสาววารรณ์ ธนะกุลรังสรรค์
- MISS WARAPORN TANAKULRUNGSANK
2. ตำแหน่งปัจจุบัน
- ข้าราชการตำแหน่งผู้ช่วยศาสตราจารย์
3. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
- สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
- มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ
- 2 ถนนนางลิ้นจี่ เขตสาทร กรุงเทพฯ 10120
- โทรศัพท์ 0 2287 9734
- โทรสาร 0 2287 9734
- e-mail: warapornt@rmut.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อปริญญาและชื่อเต็ม	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบันการศึกษา	ประเทศ
2536	เอก	D. Eng. Doctor of Engineering	Catalyst Engineering	Catalyst Engineering	Kyoto University	ญี่ปุ่น
2530	โท	วศ.ม. วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย
2521	ตรี	วท.บ. วิทยาศาสตร์บัณฑิต	เคมีวิศวกรรม	เคมีวิศวกรรม	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
- วิศวกรรมเคมี วิศวกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา
6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ

6.1 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย

1. การศึกษาการบำบัดมลพิษที่เกิดจากไอของสารประกอบซัลเฟอร์โดยใช้เทคนิค XPS และ DRIFT ด้วยปฏิกิริยาการใช้แสง ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์
2. การควบคุมโครงสร้างรูพรุนขนาดเมโซของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์
3. การสังเคราะห์พอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) ที่กราฟต์บนแป้งข้าวโพดโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา

6.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

1. การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟลมสเปรย์ การประชุม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ครั้งที่ 1 ระหว่างวันที่ 27 – 23 สิงหาคม 2551 ณ โรงแรมธรรมรินทร์ ธนา อำเภอเมือง จังหวัดตรัง งบประมาณประจำปี 2550
2. การสังเคราะห์พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) กราฟต์บนแป้งข้าวโพดโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 ระหว่างวันที่ 29 – 30 ตุลาคม 2550 ณ โรงแรม ดิเอมเพรส อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ งบประมาณประจำปี 2550
3. อิทธิพลของสารกระตุ้นที่มีต่อหนูหน้ำที่และประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากกากกาแฟ งบประมาณผลประโยชน์ ประจำปี 2550 ผู้ร่วมวิจัย
4. การผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ งบประมาณผลประโยชน์ ประจำปี 2550 ผู้ร่วมวิจัย
5. การควบคุมโครงสร้างรูพรุนขนาดเมโซของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ ประจำปี 2549 หัวหน้าโครงการ
6. การแยกโลหะหนักออกจากสารละลายด้วยถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว โดยใช้หูดูดซับแบบชั้นตรง งบประมาณประจำปี 2549
7. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจลเพื่อเคลือบบนเยื่อแผ่นอะลูมินา สำหรับสังเคราะห์สารประกอบโอเลฟิน งบประมาณผลประโยชน์ ประจำปี 2548 หัวหน้าโครงการ
8. การสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง งบประมาณผลประโยชน์ ประจำปี 2548 ผู้ร่วมวิจัย
9. การผลิตถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟโดยใช้ฟลูอิดไอเซชันไอน้ำ งบประมาณผลประโยชน์ ประจำปี 2548 ผู้ร่วมวิจัย
10. การสร้างอิทธิพลของปริมาตรแอลกอฮอล์ความเข้มข้นสูง งบประมาณผลประโยชน์ ประจำปี 2548 ผู้ร่วมวิจัย

11. กระดาษต้นไม้วากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร งบประมาณผลประโยชน์ประจำปี 2548 ผู้ร่วมวิจัย
12. การบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิส โดยใช้ไทเทเนีย การประชุมสัมมนาทางวิชาการ สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 21 ระหว่างวันที่ 28 – 30 มีนาคม 2548 ณ โรงแรมเชียงใหม่ภูคำ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ งบประมาณประจำปี 2546 (งบวัสดุฝึก) สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล วิทยาเขตเทคนิคกรุงเทพฯ
13. การปรับปรุงน้ำมันปาล์มดิบเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลหมุนช้า การประชุมสัมมนาทางวิชาการ สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 20 ระหว่างวันที่ 11 – 13 กุมภาพันธ์ 2547 ณ โรงแรมอมรินทร์ลาดูน อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก งบประมาณประจำปี 2545 สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล
14. การผลิตถ่านอัดก้อนจากผงถ่านแอมทราไซด์และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร การประชุมสัมมนาทางวิชาการ สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 20 ระหว่างวันที่ 11 – 13 กุมภาพันธ์ 2547 ณ โรงแรมอมรินทร์ลาดูน อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก งบประมาณประจำปี 2545 (งบวัสดุฝึก) สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล วิทยาเขตเทคนิคกรุงเทพฯ
15. การศึกษาสมบัติการดูดซับของถ่านกัมมันต์. 2543 รายงานการประชุมสัมมนาทางวิชาการ สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 17. 3, 740-752 โครงการวิจัยและพัฒนาหน้กากปกป้องกันสารพิษทางทหาร งบประมาณประจำปี 2541 กองทัพอากาศ กระทรวงกลาโหม
16. The influence of base type on the characterization of a nickel oxide catalyst formed by a sol-gel technique, 2005, Proceeding of the International Conference on Recent Advances in Mechanical & Materials Engineering (ICRAMME 05), May 30-31, 2005, Kuala Lumpur, Malaysia, Paper No. 57.
17. Modification of Crude Palm Oil to Diesel Engine Fuel, 29th Congress on Science and Technology of Thailand, October 20-22, 2003, Khon Kean, Thailand, SI-3 งบประมาณประจำปี 2545 สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล
18. The effect of silica added on large surface area of nanocrystalline titania”, Proceeding of the 10th International Ceramics Congress: Part B, Section D Sintering Science and Technology, Florence, Italy, July 2002, p.101-108 ทุนเมธีวิจัยอาวุโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
19. Phase transformation behavior of nanocrystalline χ -alumina powder obtained by thermal decomposition of AIP in inert organic solvent, 2004, *Journal of Materials*

- Science* **39** (10): 2417-2421 ทนกาญจนาภิเษก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
20. Synthesis of thermally stable micro spherical χ -alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in mineral oil, 2003, *Inorganic Chemistry Communication* **6**: 930-934 ทนกาญจนาภิเษก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 21. The influence of Si-O-Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method, 2003, *Journal of Material processing Technology* **136**: 186-189 ทนกาญจนาภิเษก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 22. Critical nanoparticle size for thermal stability, 2003, *Journal of Materials Science Letters*, **22**: 1587-1589 ทนเมธีวิทย์อาวุธโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 23. Synthesis of thermally stable micro spherical chi-alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in mineral oil, 2003, *Inor. Chem. Comm.*, **6** 930-934, ทนกาญจนาภิเษก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 24. Effect of crystallite size and calcination temperature on the thermal stability of single nanocrystalline chromium oxide: expressed by novel correlation, 2003, *Materials Research Innovation*, **7**, 118-123 ทนเมธีวิทย์อาวุธโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 25. New correlation for the effects of the crystallite size and calcination temperature on the single iron oxide nano-crystallites, 2003, *Crystal Growth & Design*, **2** (3), 215-210 ทนเมธีวิทย์อาวุธโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 26. Synthesis of large-surface area silica-modified zirconia by the glycothermal method, 2002, *Journal of Materials Science Letters*, **21** (18), 1461-1464 ทนกาญจนาภิเษก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 27. Thermal Stability of Silica-Modified Titania Ultrafine Particles Synthesized by the Glycothermal Method, 2000, *Ceramic Transactions*, **115**, 643-654 ทนเมธีวิทย์อาวุธโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 28. One pot solvothermal synthesis of thermal stable, porous silica-modified alumina powders by supercritical removal of organic solvents, 2000, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **9** (2), 35-54 ทนเมธีวิทย์อาวุธโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 29. Effect of organic solvents on the thermal stability of porous silica-modified alumina powders prepared via one pot solvothermal synthesis, 2000 *Inorganic Chemistry*

- Communication*, **3**, 671-676, 2000. ทุนเมธีวิจัยอาวุโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
30. Synthesis of large-surface area silica-modified titania ultrafine particles by the glycothermal method, 2000, *J. Material Science Letters*, **19**, 1439-1443 ทุนเมธีวิจัยอาวุโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 31. Mechanism of Diesel Exhaust Gas Abatement by Synthetic Zeolite ZSM-5, 1998, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **7** (2), 32-38 ทุนวิชัยบัณฑิตศึกษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 32. Selective Aromatization of Propane on Metallosilicate Catalysts , 1996, *Journal of Science Faculty, Chiangmai University*, **23** (2), 42-49 งบประมาณประจำปี 2537 สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล
 33. Inui, T., K. Fujioka, Y. Fujii, T. Takeguchi, H. Nishiyama and W. Tanakulrungsank, "Highly Active Catalysts for Syngas Production to Methanol and More Valuable Hydrocarbons", *Study of Surface Science and Catalysis*, 1993. ผู้ร่วมวิจัย
 34. Inui, T., K. Fujioka, W. Tanakulrungsank and T. Takeguchi, "Spillover Effect in Methane Reforming Reactions in Ni-based Composite Catalysts Modified with Precious Metals", *Study of Surface Science and Catalysis*, 1993. ผู้ร่วมวิจัย
 35. Takeguchi, T., W. Tanakulrungsank and T. Inui, "Separation and/or Concentration of CO₂-N₂ Gaseous Mixture by Pressure-Swing Adsorption using Metal-incorporated Microporous Crystals with High Surface Area", *Gas Separation and Purification*, **7**, 3, 1993. ผู้วิจัย
 36. Inui, T., S. Shibata and W. Tanakulrungsank, "Purification of O₂-N₂ Gaseous Mixture by Pressure-Swing Adsorption using Na-A Zeolites", *Gas Separation and Purification*, **6**, 185, 1992. ผู้ร่วมวิจัย

ผู้ร่วมวิจัย

- ชื่อ นาง อรรถธีรา วรยิ่งยง
Mrs. ATTERA WORAYINGYONG
- ตำแหน่งปัจจุบัน ข้าราชการตำแหน่งรองศาสตราจารย์
- หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
บางเขน เขตจตุจักร กทม 10903
โทรศัพท์ +66-2-5790658, +66-2-942 8034-5 ต่อ 133
โทรสาร +66-2-5793955
e-mail fsciarw@nontri.ku.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

ปีจบการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อปริญญาและชื่อเต็ม	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบันการศึกษา	ประเทศ
2533	เอก	Ph. D Doctor of Philosophy	Chemistry	Chemistry	University of Aberdeen	สหราชอาณาจักร
2530		Post-Master Research	Chemistry	Chemistry	University of Karlsruhe	สหพันธ์รัฐเยอรมัน
2523	โท	MS. Master of Science	Chemistry	Chemistry	University of Houston	สหรัฐอเมริกา
2521	ตรี	วท.บ. วิทยาศาสตรบัณฑิต	เคมี	เคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย

ทุนที่ได้รับ 1987 Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD)
1990 University of Aberdeen

- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Organometallic Chemistry และ การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

ผลงานการเขียน

1. ตำรากระบวนการเร่งปฏิกิริยา (2533) เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมี 403496
2. ตำราเคมีปิโตรเลียม (2541) เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมี 403496
3. ตำราเคมีออร์แกโนเมทัลลิก (2545) เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมี 403512

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ

6.1 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย

TiO₂ and CeO₂ /TiO₂ photocatalyzed oxidation for the degradation of gaseous sulfur containing compound pollutants as studied by XPS and DRIFTS

6.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

1. Eine Methode zur Ermittlung der Momentanen Stoffbilanz und der Zeitabhaengigen Selektivitaet beim Katalytischen Cracken. A.Worayingyong, S. Zhao, H. Niederberger, H, Schulz, 22th Intern. Sem. fuer Forschung und Lehre. Karlsruhe. 1987 p.93
สถานะภาพ: ผู้ร่วมวิจัย
2. Momentary Material Balance for Zeolite Deactivation of N-Dodecane Catalytic Cracking. A. Worayingyong, *J. Sci. Soc. Thailand*, 1989, 15, 191
สถานะภาพ: ผู้ร่วมวิจัย
3. Asymmetric Ethylation of Aromatic Aldehydes by Diethylzinc in the Presence of Chiral Auxiliaries Derived from (S)-[4-HOC₆H₄CH₂CH(NH₂)CPh₂OH]. J.L. Wardell, A. Worayingyong, *Appl. Organomet. Chem.*, 1995, 9, 547
สถานะภาพ: ผู้ร่วมวิจัย
4. A Comparative Study of Toluene Catalytic Oxidation over Cerium/TiO₂(anatase) and Vanadium/TiO₂(anatase) Catalysts, A. Worayingyong, A. Niltharach, Y. Poo-arporn, *Science Asia*, 2004, 30, 341-349
สถานะภาพ: หัวหน้าโครงการวิจัย
5. Characterization and Performance of nano LaCoO₃ Perovskite Catalysts: Low Temperature Oxidation of Aromatic in Waste Effluents in situ DRIFTS Studies, A. Worayingyong, S. Ausadasuk, S. Kityakarn (*sent for publication*)
สถานะภาพ: หัวหน้าโครงการวิจัย
6. The Influence of Cerium Ion on the Structure and Property of TiO₂(anatase), A. Worayingyong, A. Niltharach, Y. Poo-arporn, R. Rattanakalm, (*manuscript in preparation*).

ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ

นายโอกร เมฆาสุวรรณดำรง

Mr. OKORN MEKASUWANDUMRONG

2. ตำแหน่งปัจจุบัน

พนักงานมหาวิทยาลัยตำแหน่งอาจารย์

3. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม

มหาวิทยาลัยศิลปากร

พระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม 73000

โทรศัพท์ 0 3421 9364-8 ต่อ 1609

โทรสาร 0 3421 9358

e-mail okornm@yahoo.com

4. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อปริญญาและชื่อเต็ม	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบันการศึกษา	ประเทศ
2546	เอก	วศ.ค. วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย
2542	โท	วศ.ม. วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย
2540	ตรี	วศ.บ. วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Nanocrystal synthesis

Catalysis

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ

6.1 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย

การสังเคราะห์และทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโนเมตร โดยใช้เทคนิค

การเผาแบบเฟลมสเปรย์

6.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

1. P. Prasertthdam, **O. Mekasuvandumrong**, S. Phatanasri, M. Inoue, W. Tanakulrungsank, "One pot Solvothermal Synthesis of Thermally Stable, Porous-Modified Alumina Powders by Supercritical Removal of Organic Solvents, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol 9, No.2 (2000) 35.
2. P. Prasertthdam, M. Inoue, **O. Mekasuvandumrong**, W. Thanakulrangsak, S. Phatanasri, "Effect of Organic Solvents on the Thermal Stability of Porous Silica-modified Alumina Powders Prepared via One Pot Solvothermal synthesis", Inorg. Chem. Commun. 3 (2000) 671.
3. P. Prasertthdam, **O. Mekasuvandumrong**, J. Phungphadung, A. Kanyanucharat, W. Thanakulrangsak "New Correlation for the Effect of the Crystallite Size and Calcination Temperature on the Single Iron Oxide Nanocrystallites", Cryst. Growth Des. , 3 (2) (2003), 215.
4. **O. Mekasuvandumrong**, P. L. Silveston, P. Prasertthdam, M. Inoue, V. Pavarajarn, W. Tanakulrungsank "Synthesis of Thermally Stable Micro Spherical γ -Alumina by Thermal Decomposition of Aluminum Isopropoxide in Mineral Oil", Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 973.
5. P. Prasertthdam, **O. Mekasuvandumrong**, P. L. Silveston, J. Phungphadung, and P. Somrang "A New Correlation for the Effects of the Crystallite Size and Calcination Temperature on the Single Metal Oxides and Spinel Oxides Nanocrystal" Cryst. Growth Des. , 4 (1) (2003) 39.
6. **O. Mekasuvandumrong**, P. Prasertthdam, M. Inoue, V. Pavarajarn, W. Tanakulrungsank "Phase transformation behavior of nanocrystalline γ -alumina powder obtained by thermal decomposition of AIP in inert organic solvent" J. Mater. Sci. 39 (7) (2004) 2417.
7. **O. Mekasuvandumrong**, H. Kominami, P. Prasertthdam , M. Inoue "Synthesis of thermally stable γ -alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in toluene" J. Amer. Ceram. Soc. 87 (8) (2004) 1543-1549.
8. W. Payakgul, **O. Mekasuvandumrong**, V. Pavarajarn, P. Prasertthdam "Effects of reaction medium on the synthesis of TiO_2 nanocrystals by thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide" Ceramics International 31 (3) (2005) 391-397.

9. P. Soisuwan, D. C. Chambers, D. L. Trimm, **O. Mekasuwandumrong**, J. Panpranot, and P. Prasertthdam "Characteristics and catalytic properties of alumina-zirconia mixed prepared by a modified Pechini method" *Catalysis Letters* 103 (1-2) (2005) 63-68.
10. S. Chaianansutcharit, **O. Mekasuwandumrong**, and P. Prasertthdam "Effect of Organic Solvents on Iron Oxide Nanoparticles by the Solvothermal Method" *Cryst. Growth Des.*, inpressed (2005).

Conferences

1. P. Prasertthdam, Masashi Inoue, **O. Mekasuwandumrong**, W. Thanakulrangsarn, S. Phatanasri "Effect of organic solvents on the thermal stability of porous silica-modified alumina powders prepared via one pot solvothermal synthesis" *Material Congress 2002 England* วันที่ 8-14 April 2002
2. **O. Mekasuwandumrong**, P. Prasertthdam, M. Inoue, "One Pot Solvothermal Synthesis of Thermally Stable Porous Silica-modified Alumina Powders by Supercritical Removal of Organic Solvents" *CIMTEC 2002, Italy*, วันที่ 14-18 July 2002.
3. P. Soisuwan, P. Prasertthdam, D. Chambers, D. L. Trimm, **O. Mekasuwandumrong**, and J. Panpranot, and "Characteristics and Catalytic Properties of Alumina-Zirconia Mixed Oxides Prepared by the Modified Pechini method" *Proceedings of regional symposium on Chemical Engineering 1998, Bangkok, Thailand, Dec. 1-3, 2004.*
4. J. klongdee, V. Pavarajarn, **O. Mekasuwandumrong**, and P. Prasertthdam "Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ nanocrystals synthesized via thermal decomposition of titanium (IV) butoxide in organic solvents" *Proceedings of regional symposium on Chemical Engineering 1998, Bangkok, Thailand, Dec. 1-3, 2004.*
5. P. Tonto, P. Prasertthdam, and **O. Mekasuwandumrong** "Effect of organic solvents on crystal shape of zinc oxide synthesized via thermal decomposition method" *Proceedings of regional symposium on Chemical Engineering 1998, Bangkok, Thailand, Dec. 1-3, 2004.*

ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ นางสาวกนกวรรณ จ้าวสุวรรณ
MISS KANOKWAN NGAOSUWAN
2. ตำแหน่งปัจจุบัน ข้าราชการตำแหน่งอาจารย์
3. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ
2 ถนนนางลิ้นจี่ เขตสาทร กรุงเทพฯ 10120
โทรศัพท์ 0 2287 9734
โทรสาร 0 2287 9734
e-mail: pren@meetingmall.com

4. ประวัติการศึกษา

ปีจบการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อปริญญาและชื่อเต็ม	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบันการศึกษา	ประเทศ
2544	โท	วศ.ม. วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน	ไทย
2541	ตรี	วศ.บ. วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี สุรนารี	ไทย

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ การถ่ายเทมวลสาร

6. งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

1. Mathematical modeling and simulation for gas-liquid reactors, 2005, Computers and Chemical Engineering, in press, 2005
2. การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับปฏิกรณ์ก๊าซ-ลิฟด์ การประชุมสัมมนาทางวิชาการ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน ครั้งที่ 39 ระหว่างวันที่ 5 – 7 กุมภาพันธ์ 2545 ณ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน