



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2 ที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน
สำหรับการย่อยสลายสีย้อม

โดย: นายสิทธิพันธ์ ท่อแก้วและคณะ

ธันวาคม 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2 ที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน
สำหรับการย่อยสลายสีย้อม

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ.ดร. สิทธิพันธ์ ท่อแก้ว

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ องค์กรักษ์

2. รศ.ดร. เมตตา เจริญพานิช

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และ สกอ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : 5080064

ชื่อโครงการ : การสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2 ที่มีการเติมโลหะทรานซิชันสำหรับการย่อย
สลายสีย้อม

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน : ผศ. ดร. สิทธินันท์ ท่อแก้ว

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ องค์กรักษ์

E-mail Address: sittinun@swu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

สารผสมนาโนระหว่าง $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$ (HT) และ อนุภาค TiO_2 เตรียมจากการทำไฮโดรเทอร์มอลของ HT สารประกอบ HT สังเคราะห์จากการเผา K_2CO_3 และ TiO_2 ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส แล้วนำไปรีฟลักซ์ในสารละลายกรดไนตริก การทำไฮโดรเทอร์มอลที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ มีผลต่อรูปร่าง เฟส และโครงสร้างของผลึกที่ได้ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการทำไฮโดรเทอร์มอลวัดด้วยการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงแบบลิโกลด์

การเติมเงินลงในสารประกอบ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ และ HT จากสารละลาย AgNO_3 และศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของการเผาที่อุณหภูมิ 500 – 800 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า ความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้แสงแบบลิโกลด์ มีลำดับดังนี้ $\text{TiO}_2 > \text{HT} > \text{TiO}_2/\text{Ag} > \text{HT}/\text{Ag} \cong \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 > \text{blank} > \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ การเผา HT ให้ความสามารถในการย่อยสลายได้ดีกว่า TiO_2

การอินเทอร์คาล์ชันของ Fe_2O_3 ในสารประกอบ HT เตรียมโดยการแลกเปลี่ยนไอออนของสารประกอบ HT ในสารละลาย $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ จากการวิเคราะห์ลักษณะพีค XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่าเกิดการอินเทอร์คาล์ชันของสารประกอบเหล็กในชั้นของสารประกอบ HT ความสามารถในการย่อยสลายเรียงลำดับได้ดังนี้ $\text{HT} > \text{HT}/5\text{Fe} > \text{HT}/10\text{Fe} > \text{HT}/15\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx \text{Blank}$ และเป็น $\text{HT}/5\text{Fe} > \text{HT}/10\text{Fe} > \text{HT}/15\text{Fe} \approx \text{HT} > \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx \text{Blank}$ เมื่อแสงแบบลิโกลด์และแสงฟลูออเรสเซนซ์ ตามลำดับ ตัวอย่าง HT/5Fe เป็นตัวอย่างที่มีค่าคงที่ปฏิกิริยาสูงกว่าตัวอย่าง HT เมื่อใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสง ปริมาณ Fe_2O_3 และค่าพลังงานแถบของตัวอย่าง HT/5Fe มีค่าเท่ากับ 1.48 wt.% และ 2.29 eV ตามลำดับ

คำหลัก : สารประกอบไททาเนต, ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยแสง, สีเมทิลีนบลู

Abstract

Project Code : MRG4780086

Project Title : Synthesis of transition metal loaded TiO_2 compounds for dye degradation

Investigator : Asst.Prof.Dr. Sittinun Tawkaew

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

Srinakharinwirot University

E-mail Address : sittinun@swu.ac.th

Project Period : 2 years

Nanocomposite of $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$ fiber (HT) and anatase TiO_2 nanoparticle was prepared by hydrothermal treatment of the HT which was synthesized by calcination of K_2CO_3 and TiO_2 at $1,250^\circ\text{C}$ followed by refluxing in nitric acid. Effects of hydrothermal treatment conditions such as temperature and time on morphology, phase composition and crystal structure of the nanocomposites were extensively studied. Photocatalytic activities of the catalysts prepared at various hydrothermal conditions were evaluated by means of methylene blue decomposition under blacklight irradiation.

Silver (Ag) was incorporated into $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and HT catalysts from AgNO_3 solution to study its effect on catalyst performance. Some part of the HT catalyst was calcined at $500 - 800^\circ\text{C}$ to alter its property. The photodecomposition activities of methylene blue dye under blacklight irradiation were in the order of $\text{TiO}_2 > \text{HT} > \text{TiO}_2/\text{Ag} > \text{HT}/\text{Ag} \cong \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 > \text{blank} > \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/\text{Ag}$. The calcined HT had higher photocatalytic activity than TiO_2 catalyst.

Fe_2O_3 -intercalated HT compounds were prepared by performing ion exchange of the HT in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution. XRD results of the ion-exchanged products revealed the intercalation of iron species in layers of the HT. The photoactivity was in the series of $\text{HT} > \text{HT}/5\text{Fe} > \text{HT}/10\text{Fe} > \text{HT}/15\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx \text{Blank}$ and of $\text{HT}/5\text{Fe} > \text{HT}/10\text{Fe} > \text{HT}/15\text{Fe} \approx \text{HT} > \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx \text{Blank}$ under blacklight and fluorescent irradiation, respectively. The HT/5Fe sample also had higher reaction rate constant than the HT sample under sunlight irradiation. The amount of Fe_2O_3 loading and band gap energy of the HT/5Fe sample are 1.48 wt.% and 2.29 eV, respectively.

Keywords : titanate compound, photocatalyst, methylene blue

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร. เมตตา เจริญพานิช นักวิจัยที่ปรึกษาที่ได้ให้คำแนะนำความรู้และแนวคิด อีกทั้งสิ่งที่เป็นประโยชน์อื่นๆที่ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จขึ้น และขอขอบคุณนิสิตปริญญาตรีและปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ องครักษ์. ที่มีส่วนร่วมในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ บุคลากรของภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ องครักษ์. ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำการวิจัย และท้ายสุดนี้ ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนทุนในการศึกษาและวิจัย

สิทธิพันธ์ ท่อแก้ว

ธันวาคม 2551

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตวิจัย	3
วัตถุประสงค์	3
ขอบเขตวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
หลักการการไฮโดรเทอร์มอล	4
ไทเทเนียมไดออกไซด์	7
การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	8
ปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	13
ซีเมธิลลีนบลู	15
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
อุปกรณ์และวิธีการ	18
อุปกรณ์	18
สารเคมี	18
วิธีการทดลอง	19
ผลและวิจารณ์	22
การสังเคราะห์และสมบัติของสารประกอบ	
$K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7} - TiO_2$	22
การสังเคราะห์และสมบัติของสารประกอบ	
$K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ที่มีการเติมโลหะเงิน	33
การสังเคราะห์และสมบัติของสารประกอบ	
$K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ที่มีการเติมเหล็ก	38
สรุปผลการทดลอง	46
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	47
เอกสารอ้างอิง	48
ภาคผนวก	52
ฉ Manuscript บทความที่ส่งตีพิมพ์ในวารสาร	53

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติทางผลึกของ อนุาเทส บร็อคไคล์ และ รูไทล์	7
2	องค์ประกอบทางเคมีและค่าพลังงานแถบช่องว่างของสารตัวอย่าง	42

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1	การเปลี่ยนเฟสจาก $K_2Ti_4O_9$ ไปเป็น TiO_2	6
2	โครงสร้าง TiO_2	7
3	กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	8
4	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ	10
5	โครงสร้างของซีเมธิลลีนบลู	15
6	ชุดรีฟลักซ์	20
7	ออดิโอเคลฟสำหรับใช้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	21
8	แผนภาพอุปกรณ์ และการจัดอุปกรณ์ของชุดทดสอบการย่อยสลาย สารละลายซีเมธิลลีนบลู	22
9	ภาพลักษณะของ XRD, อัตราส่วนพีคหลักและอัตราส่วนอะตอมของ K/Ti ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้หลังการไฮโดรเทอร์มอล 6 ชั่วโมง	25
10	ภาพจุลโครงสร้างของ TiO_2 , $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$, $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ (HT) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140-220 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 6 ชั่วโมง	27
11	ภาพถ่าย TEM ของ (a) $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$, (b) HT และ (c) HT-220-6h	29
12	ภาพลักษณะของ XRD, อัตราส่วนพีคหลักและอัตราส่วนอะตอมของ K/Ti ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้หลังการไฮโดรเทอร์มอลที่ 220 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ	30
13	ภาพจุลโครงสร้างของสารตั้งต้น ($K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$, HT) และผลิตภัณฑ์ที่ ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-24 ชั่วโมง	31
14	เส้นความเข้มข้นของซีเมธิลลีนบลูในระหว่างเกิดการออกซิเดชันด้วย กระบวนการใช้แสงร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ	32
15	ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่ สภาวะต่างๆ	34
16	ลักษณะจุลโครงสร้างของ (a) TiO_2 (b) $K_2Ti_4O_9$ และ (c) HT	36
17	ลักษณะ XRD ของ (a) TiO_2 , (b) $K_2Ti_4O_9$ และ (c) HT	36
18	ลักษณะ XRD ของตัวอย่าง HT หลังการเผาที่อุณหภูมิ (a) 500; (b) 600; (c) 700 และ (d) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	37

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
19	ลักษณะจุลโครงสร้างของตัวอย่าง HT หลังการเผาที่อุณหภูมิ (a) 500; (b) 600; (c) 700 และ (d) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	38
20	การย่อยสลายสีเมทิลีนบลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้	39
21	ค่าคงที่ปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีเมทิลีนบลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้	39
22	ค่าคงที่ปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีเมทิลีนบลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HT หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	40
23	ลักษณะ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้	42
24	UV-Visible diffuse reflection spectra ของสารตัวอย่างหลังการแลกเปลี่ยนไอออน	43
25	ภาพถ่ายTEM ของตัวอย่าง HT และ HT/10Fe	44
26	การย่อยสลายสีเมทิลีนบล (20 มิลลิกรัมต่อลิตร) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เมื่อแหล่งกำเนิดแสงเป็น (a) แบล็กไลท์ และ (b) ฟลูออเรสเซนต์	46
27	ค่าคงที่ปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีเมทิลีนบล เมื่อ BL, FL และ SL คือ แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นแสงแบล็กไลท์ แสงฟลูออเรสเซนต์ และ แสงอาทิตย์ตามลำดับ	47

การสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2 ที่มีการเติมโลหะทรานซิชันสำหรับการย่อยสลายสีย้อม

Synthesis of transition metal loaded TiO_2 compounds for dye degradation

คำนำ

ปัจจุบันอุตสาหกรรมสิ่งทอจัดเป็นอุตสาหกรรมที่ทำรายได้เข้าประเทศสูงถึง 2 แสนล้านบาท ในปี 2546 อุตสาหกรรมนี้ใช้สีสังเคราะห์ในกระบวนการย้อมเป็นปริมาณมากและมีปริมาณสีย้อมที่ปนเปื้อนออกสู่แหล่งน้ำคิดเป็น 1-15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสีย้อมที่ใช้ในกระบวนการย้อม การบำบัดน้ำเสียที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่เป็นวิธีทางฟิสิกส์และเคมีร่วมกับกระบวนการทางชีวภาพ เช่นการตกตะกอนด้วยสารเคมีซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงและมีค่าใช้จ่ายต่ำ แต่กระบวนการนี้จำเป็นต้องบำบัดตะกอนที่เกิดขึ้นอีกครั้งหนึ่งทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดตะกอนอีกต่อหนึ่ง หรือกระบวนการทางชีวภาพ ซึ่งต้องใช้จุลินทรีย์ในการบำบัดน้ำเสีย ถ้าน้ำเสียมีสารอินทรีย์ซึ่งเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ หรือน้ำทิ้งมีอุณหภูมิสูง ทำให้จุลินทรีย์ไม่สามารถมีชีวิตอยู่ได้ ทำให้ระบบนี้ไม่สามารถทำงานได้ นอกจากนี้สีย้อมส่วนใหญ่เป็นสารอะโรมาติกส์ ทำให้ย่อยสลายได้ยากด้วยวิธีนี้ยาก ในปัจจุบันได้มีงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (photocatalyst) ซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้หลังจากการย่อยสลายคือคาร์บอนไดออกไซด์, น้ำ และเกลืออนินทรีย์

กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำเสียมีกลไกดังต่อไปนี้ เมื่อมีการฉายแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมไปยังสารเคมีคอนดักเตอร์ พบว่าอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนย้ายไปยังแถบการนำ ทำให้แถบวาเลนซ์เกิดโฮล (hole) ขึ้นในขณะที่แถบการนำมีอิเล็กตรอนเกิดขึ้น สำหรับอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนและสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในน้ำตามลำดับ ซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายหลังการย่อยคือสารโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น น้ำ, CO_2 , NO_3^- หรือ SO_4^{2-} เป็นต้น

ข้อจำกัดการประยุกต์ใช้กระบวนการย่อยสลายด้วยวิธีนี้คือ ขนาดของ band gap energy ของสารเคมีคอนดักเตอร์ ซึ่งเป็นตัวกำหนดขนาดของความยาวคลื่นของแสงที่ใช้ในปฏิกิริยา, ซึ่งมีสารเคมีคอนดักเตอร์หลายชนิดที่สามารถใช้ได้คือ TiO_2 CdS ZnO WO_3 เป็นต้น

แต่จากงานวิจัยหลายชิ้น พบว่า TiO_2 ชนิด anatase มีความเหมาะสม เนื่องจากเป็นสารที่เสถียร ความเร็วในการย่อยสลายสูง มีราคาถูกและหาง่าย แต่มีข้อจำกัด ต้องฉายแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 380 นาโนเมตร

การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาแบบใช้แสงจำเป็นต้องการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล (Recombination) ซึ่งสามารถทำได้โดยการใช้สาร scavenger ซึ่งทำหน้าที่ในการกำจัดโฮลที่เกิดขึ้น ได้แก่ สารอินทรีย์โมเลกุลเล็ก หรือ การทำ intercalation ของ TiO_2 ใน layer compound ได้แก่ titanate compound, niobate compound เป็นต้น หรือการเติมโลหะทรานซิชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มความสามารถในการเกิดอิเล็กตรอน

การศึกษานี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีการเติมโลหะทรานซิชันต่อคุณสมบัติการย่อยสลายสีย้อม ในการวิจัยนี้แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นที่ 1 การเตรียมสารประกอบ TiO_2 ให้มีโครงสร้างเป็นชั้นโดยวิธีทางไฮโดรเทอร์มอลจาก TiO_2 และ KOH และทดสอบการย่อยสลายสีย้อมเบื้องต้น ขั้นที่ 2 การสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2 ซึ่งมีการเติมโลหะทรานซิชันคือ Fe V และ Ag เพื่อหาชนิดและปริมาณที่เหมาะสม ขั้นที่ 3 การหาสภาวะในการย่อยสลายสีย้อมด้วยเครื่องย่อยสลายสีย้อมที่สร้างขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการย่อยสลายสีได้ดีที่สุดจากขั้นตอนที่ 2 และ ขั้นตอนที่ 4 ทำการเปรียบเทียบการย่อยสลายสีย้อมด้วยเครื่องย่อยสลายสีย้อมโดยใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสงแทนหลอดไฟฟ้า

วัตถุประสงค์และขอบเขตวิจัย

วัตถุประสงค์

เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารประกอบ TiO_2 ที่เติมและไม่เติมโลหะทรานซิชัน และหาสภาวะในการย่อยสลายสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเครื่องย่อยสลายสีย้อมเมื่อใช้หลอดไฟฟ้าหรือแสงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสง

ขอบเขตวิจัย

สังเคราะห์สารประกอบ TiO_2 ด้วยวิธีการเผา นำสารประกอบ TiO_2 ที่ได้นำไปวิเคราะห์สมบัติกายภาพ เช่น เฟส พื้นที่ผิว ลักษณะจุลโครงสร้าง เป็นต้น นำสารประกอบ TiO_2 ที่ได้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Fe V และ Ag และนำไปทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสีเมทิลีนบลูโดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดแบล็กไลต์และแสงอาทิตย์

การตรวจเอกสาร

หลักการการไฮโดรเทอร์มอล

การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Jing et al., 2004) (Cushing et al., 2003) เป็นวิธีที่ดีในการเตรียมอนุภาคที่มีโครงสร้างผลึกลักษณะพิเศษ ซึ่งมีข้อดีคือ มีความบริสุทธิ์สูง ไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ใช้พลังงานต่ำกว่าการสังเคราะห์ในสถานะของแข็ง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นในขั้นแรกของการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นปฏิกิริยาที่มีวิธีการเฉพาะตัว ทำให้โครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นยังคงอยู่หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ดังนั้นเมื่อใช้สารตั้งต้นที่มีลักษณะเป็น One-dimension ก็จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็น One-dimension ด้วย สารประกอบ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่มีลักษณะเป็นเลเยอร์ซึ่งเกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไทเทเนียมหรือเซอร์ามิคที่มีไทเทเนียมเป็นส่วนประกอบ โดยโครงสร้างผลึกของเส้นใย $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ จะยังคงอยู่หลังจากที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นมันจึงเป็นสารตั้งต้นที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ TiO_2 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่มีโครงสร้างผลึกเป็นเส้นใย

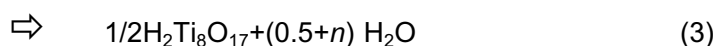
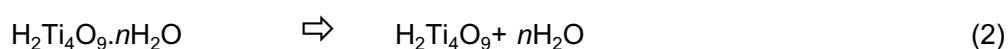
กระบวนการโซลโวลเทอรัมอลและไฮโดรเทอร์มอลเกิดขึ้นภายในภาชนะปิด เช่น บอมบ์ ออโตแคลฟ เป็นต้น สารละลายที่ถูกบรรจุไว้ภายในจะถูกทำให้มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือด ทำให้ความดันภายในภาชนะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายใต้สภาวะนี้ถูกเรียกว่า กระบวนการโซลโวลเทอรัมอล หรือถ้าในกรณีที่มีการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะถูกเรียกว่า กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จุดวิกฤตของน้ำอยู่ที่อุณหภูมิ 374 องศาเซลเซียส ความดัน 218 เอทีเอ็ม น้ำที่มีอุณหภูมิและความดันมากกว่านี้ จะอยู่ในสถานะของไหลยิ่งยวด ซึ่งมีข้อดีคือ สารต่างๆ มีความสามารถในการละลายสูง มีความว่องไวของเกล็ดของโลหะและสารประกอบในสภาวะอุณหภูมิและความดันสูงจะเพิ่มขึ้น โดยสารละลายจะไม่ถึงจุดวิกฤต บางครั้งจะมีการใช้กระบวนการโซลโวลเทอรัมอลในการเตรียมสารอนินทรีย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยจะไม่เหมือนกับวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซล-เจล ซึ่งก็มีการลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาลงเช่นเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีโซลโวลเทอรัมอลจะเป็นผลึกและไม่จำเป็นต้องนำไปผ่านการอบซ้ำอีกด้วย

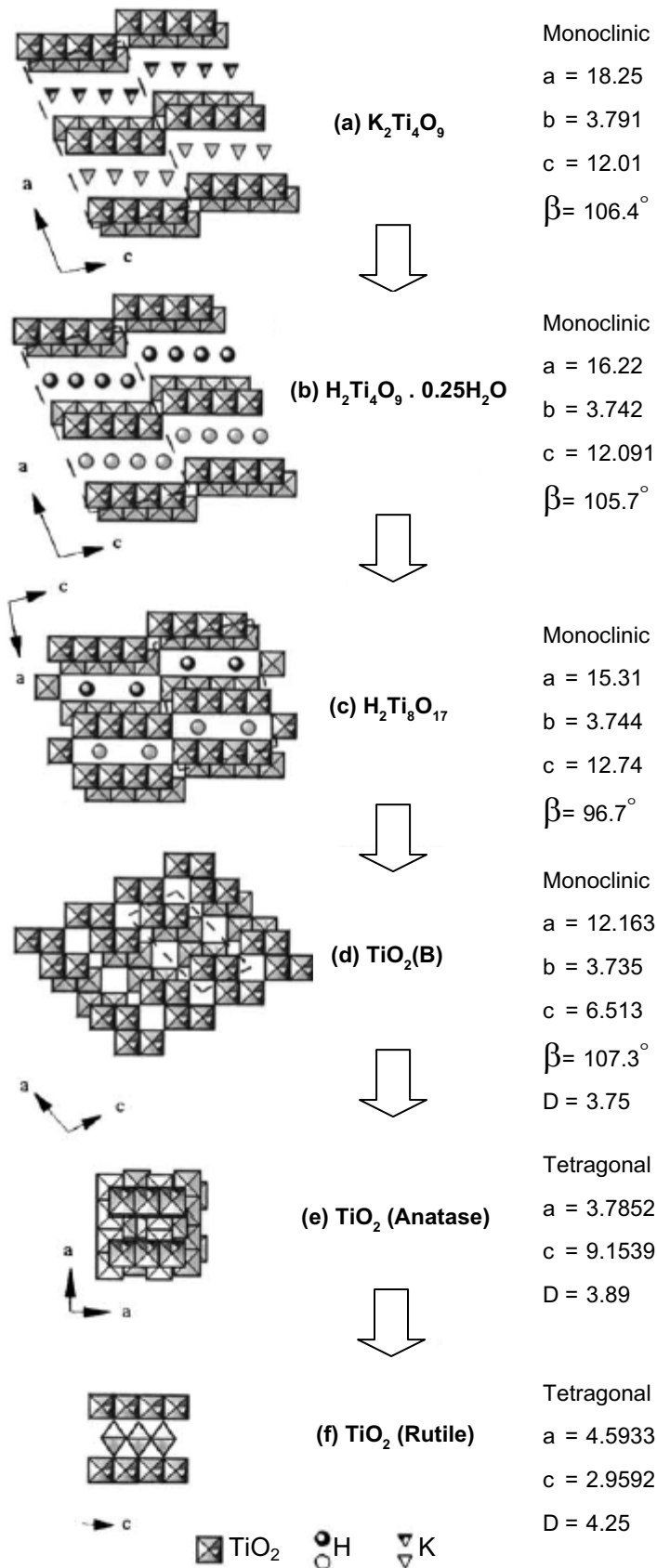
กลไกการเกิดไฮโดรเทอร์มอล (Jing et al., 2004) (Yin and Sato, 2005)

กลไกการเกิดไฮโดรเทอร์มอลได้ถูกเสนอไว้ 2 กลไก กลไกแรกเป็นการละลายและการเกิดผลึกใหม่ของสารโลหะที่ได้จากการละลายของสารตั้งต้น และตามด้วยการตกผลึกจาก

สารละลายอิมัลชัน กลไกอีกแบบหนึ่ง คือ การเปลี่ยนรูปในระหว่างการตกผลึก จะมีการนำน้ำออกจากโครงสร้างของสารตั้งต้น ซึ่งกลไกเหล่านี้จะใช้เป็นแบบจำลองในการเกิด TiO_2 ที่เป็นเส้นใย ซึ่งคาดว่า การดำเนินของปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกการเปลี่ยนรูป (Transformation process) ซึ่งให้ทำรูปร่างของสารตั้งต้นที่เป็นเส้นใยสามารถรักษาลักษณะได้ จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอลโดยผ่านกลไก Topotactic mechanism การจัดเรียงตัวตามแกนผลึกลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น และพบว่าการที่อนุภาคมีขนาดเล็กแสดงว่าเกิดกลไกการละลายและการตกผลึกใหม่ ซึ่งการทำให้เกิดกลไกการละลายและการตกผลึกใหม่ ทำให้ได้เส้นใยสมบูรณ์และมีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนสูง

รูปที่ 1 แสดงให้เป็นภาพของการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ไปเป็นเตตระไทเทเนตที่มีโปรตอนอยู่ในชั้น ซึ่งถูกเตรียมโดยการแลกเปลี่ยนไอออนของโพแทสเซียมเตตระไทเทเนตในสารละลาย HCl 1 โมลต่อลิตร ที่ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการอบแห้งที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน การวิเคราะห์ทางเคมีของผลิตภัณฑ์ถูกทำเพื่อให้แน่ใจว่าร้อยละ 99.9 ของ K^+ ได้แลกเปลี่ยนกับ H^+ โครงสร้างเตตระไทเทเนตที่มีโปรตอนอยู่ในชั้นมีความคล้ายคลึงกับโครงสร้างของ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ หลังจากวิธีทางความร้อนในอากาศและของเหลวที่เป็นสารละลาย ระยะระหว่างชั้นในโครงสร้างลดลงเนื่องจากการถูกดึงน้ำออก $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ที่มีโครงสร้างภายในเป็นโพรงจะเกิดขึ้นก่อน จากนั้นจะเป็น $\text{TiO}_2(\text{B})$ มอนอคลินิก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น $\text{TiO}_2(\text{B})$ มอนอคลินิกก็จะเปลี่ยนเป็นเฟสออร์โธไทเทตที่มีลักษณะเป็นเตตระโกนอลและไม่เสถียร และในที่สุดก็จะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์ที่มีความเสถียรทางความร้อนและเป็นรูปทรงเตตระโกนอลที่มีลักษณะแน่นกระบวนกรทั้งหมดสามารถอธิบายได้ดังนี้

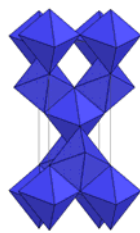




รูปที่ 1 การเปลี่ยนเฟสจาก $K_2Ti_4O_9$ ไปเป็น TiO_2 (Yin and Sato, 2005)

ไทเทเนียมไดออกไซด์

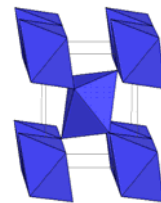
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติในรูปผลึกแบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ อนาเทส บร็อคไคล์ และ รูไทล์ คุณสมบัติทางผลึกได้แสดงในตาราง 1 ซึ่งผลึกของ TiO_2 ชนิด อนาเทส และชนิด รูไทล์ ทั้งสองชนิดมีโครงสร้างแบบ Tetragonal โดยชนิด อนาเทส จะเกิดเป็นแบบ Near regular-octahedra ส่วนชนิด รูไทล์ จะเป็นแบบ Slender prismatic ส่วนชนิด บร็อคไคล์ มีโครงสร้างแบบ ออร์โธโรมบิก ดังแสดงในรูปที่ 2 TiO_2 มีจุดหลอมเหลว 1855 องศาเซลเซียส และเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียร ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย เมื่อถูกให้ความร้อนสูงภายใต้ภาวะสุญญากาศพบว่าการสูญเสียออกซิเจนเพียงเล็กน้อย ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{TiO}_{1.79}$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีน้ำเงินเข้มและจะกลับเป็นสีขาวเมื่อนำมาเผาในสภาวะที่มีอากาศเกินพอ



(ก)



(ข)



(ค)

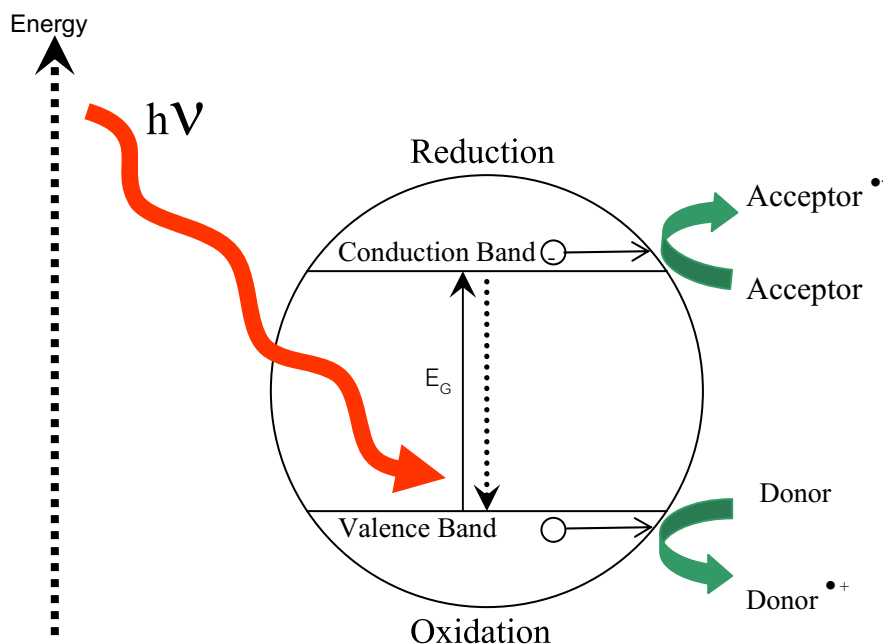
รูปที่ 2 โครงสร้าง TiO_2 ชนิด (ก) อนาเทส (ข) ชนิดบร็อคไคล์ และ (ค) ชนิดรูไทล์

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางผลึกของ อนาเทส บร็อคไคล์ และ รูไทล์

คุณสมบัติ	อนาเทส	บร็อคไคล์	รูไทล์
โครงสร้างผลึก	Tetragonal	Orthorhombic	Tetragonal
optical	Uniaxial,	Biaxial, positive	Uniaxial, positive
ความหนาแน่น, g ml^{-1}	negative	4.0	4.2
ความแข็ง (Mohs scale)	3.9	5.5 – 6.0	7.0 – 7.5
ขนาดโครงสร้างผลึก	5.5 - 6.0		
A	0.3758	0.9166	0.4584
B	-	0.5436	-
C	0.9514	0.5135	2.953

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

สารกึ่งตัวนำ (เช่น TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS และ ZnS) (Bahnemann, 2004) เมื่อได้รับพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลในชั้นแถบช่องว่าง ในกรณีที่ไม่มีตัวรับหรือให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกันอย่างรวดเร็วในระดับนาโนวินาที ซึ่งเรียกว่าการรวมตัวกัน (Recombination) ถ้ามีตัวรับอิเล็กตรอนหรือความบกพร่องที่ผิวเกิดขึ้น การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลจะถูกยับยั้ง โฮลเป็นสารออกซิแดนท์ซึ่งมีค่าระหว่าง +1.0 ถึง +3.5 โวลต์ เมื่อเทียบกับ NHE และขึ้นกับค่าพีเอชและชนิดของสารกึ่งตัวนำ ในขณะที่อิเล็กตรอนเป็นสารรีดิวซ์ที่ดี ซึ่งมีค่าระหว่าง +0.5 ถึง -1.5 โวลต์ เมื่อเทียบกับ NHE ปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ใช้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงใช้ความแรงของการออกซิไดซ์ของโฮลทั้งทางตรงและทางอ้อม ซึ่งทำให้เกิดประจุที่ผิวเนื่องจากปริมาณอิเล็กตรอนที่เหลืออยู่ ดังนั้นในสารละลายจึงต้องมีสารที่จับอิเล็กตรอน ในข้อไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะมีเพียงสารชนิดเดียวเท่านั้นระหว่างอิเล็กตรอนหรือโฮล ในกรณีที่เป็นสารกึ่งตัวนำในระบบแขวนลอย พบว่าอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเกิดได้ที่ผิวหน้า ซึ่งทำให้จำเป็นต้องพิจารณากลไกของการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 3 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Bahnemann, 2004)

รูปที่ 3 แสดงภาพที่ใช้ในการอธิบายกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งประกอบด้วยตำแหน่งของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไป (ชั้นวาเลนซ์ (Valence Band) และชั้นการ

นำไฟฟ้า (Conduction Band)) และรูปทางกายภาพของอนุภาคทรงกลมที่มีการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงาน $h\nu$ มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของช่องว่างพลังงาน (Bandgap) E_g จะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลในอนุภาคสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเกิดทั้งการรวมตัวและคายพลังงานที่ได้รับในรูปความร้อน หรือถูกจับไว้ที่บริเวณพื้นผิวที่ไม่เสถียร หรือเกิดปฏิกิริยากับตัวให้และตัวรับอิเล็กตรอนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าหรือชั้นดับเบิลเลเยอร์ของไอออน

การคำนวณความยาวคลื่นที่เหมาะสมจากการฉายด้วยแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต หรือในช่วงที่เห็นได้ด้วยตาเปล่า ซึ่งเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นระหว่าง 200 ถึง 800 นาโนเมตร พลังงานจากแสงที่ใช้ในปฏิกิริยา (E) ขึ้นอยู่กับค่าความถี่ (ν) ของแสงโดยมีความสัมพันธ์ ดังสมการที่ (5) ถึง (7)

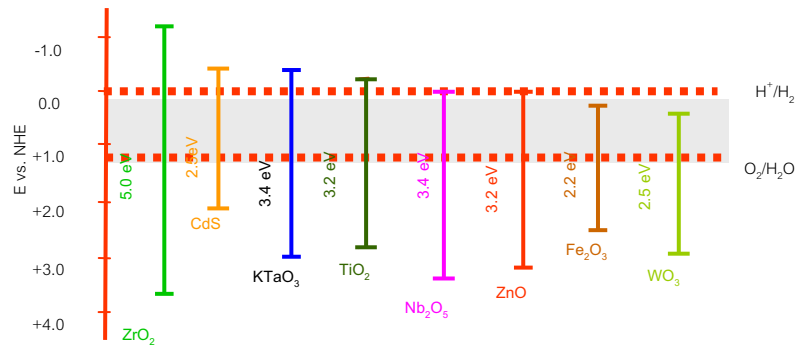
$$E = h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (7)$$

- เมื่อ E คือ พลังงานจากแสงที่ใช้ในปฏิกิริยา (จูล)
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.626×10^{-34} จูลวินาที)
 ν คือ ค่าความถี่ของแสง (วินาที⁻¹)
 λ คือ ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
 c คือ ความเร็วแสง (เมตรต่อวินาที)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ เพราะ ความมีเสถียรภาพ ไม่ละลายน้ำ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีประสิทธิภาพสูง ราคาถูกและไม่มีอันตราย มีช่องว่างพลังงาน E_g ไม่สูง ($E_g > 3.2$ อิเล็กตรอนโวลต์) และใช้แสงที่มีความยาวคลื่นต่ำ ประมาณ 390 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

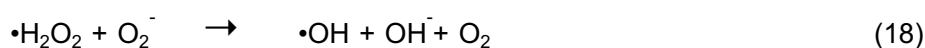
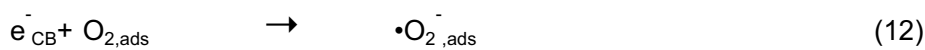
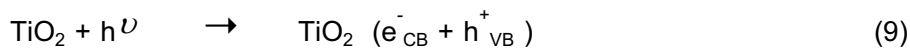
ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา สารออกซิไดซ์จะเกิดอยู่บนผิวหน้าของอนุภาคของสารกึ่งตัวนำในขณะที่มีการดูดกลืนโฟตอนยังไม่เสร็จสมบูรณ์ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนของโมเลกุลสารมลพิษอาจจะเกิดทั้งการออกซิเดชันทางอ้อมโดยไฮดรอกซิลแรดิคัลบนผิวหน้า (เช่น โฮลที่ถูกจับไว้ที่ผิวหน้าของอนุภาค) ทางตรงโดยผ่านโฮลในชั้นวาเลนซ์ก่อนที่มันจะถูกจับทั้งในอนุภาคและบนผิวหน้าของอนุภาคหรือแม้แต่ผ่านทางไฮดรอกซิลแรดิคัลในสารละลาย ไฮดรอกซิลแรดิคัลที่เป็นตัวออกซิแดนท์ที่สำคัญในกระบวนการกระตุ้นด้วยแสงของ TiO_2 เป็นที่สังเกตได้ว่าสาร Intermediate ตรวจพบระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารอะโรมาติกที่มีธาตุฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบโดยทั่วไป สาร Intermediate มีโครงสร้างเป็นสารประกอบไฮดรอกซิลซึ่งพบได้ในการย่อยสลายสารอะโรมาติก ไม่เพียงเท่านั้น ได้มีการศึกษาด้วยวิธี ESR ซึ่งพิสูจน์ให้เห็นว่ามีไฮดรอกซิลและไฮโดรเปอร์ออกซิลแรดิคัลเกิดขึ้นในสารแขวนลอยของ TiO_2 ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง Mao et al. (1991) พบว่าอัตราของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคลอรีเนตอีเทน ขึ้นกับความแข็งแรงของพันธะ C-H ของสารอินทรีย์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า H อะตอมที่หลุดออกมาโดย $\cdot\text{OH}$ เป็นขั้นตอนที่สำคัญในขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ความสัมพันธ์ของอัตราการย่อยสลายและความเข้มข้นของสารพิษอินทรีย์ที่ถูกดูดซับบนผิวแสดงถึงไฮดรอกซิลแรดิคัลถูกดูดซับบนพื้นผิว ในทางตรงกันข้าม Trichloroacetic acid และ Oxalic acid ถูกออกซิไดซ์โดยโฮลในชั้นวาเลนซ์ของ TiO_2 โดยผ่านกระบวนการ Photo-Kolbe ซึ่งสารประกอบเหล่านี้ไม่มีไฮโดรเจนอยู่ภายในอะตอมทำให้เกิดปฏิกิริยากับ $\cdot\text{OH}$

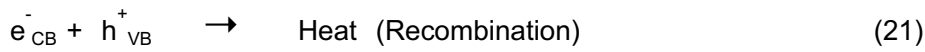
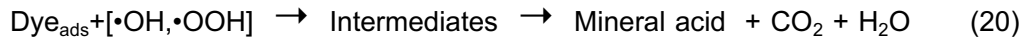
กระบวนการขั้นต้นเกิดขึ้นขณะที่เกิดการฉายรังสีให้กับช่องว่างพลังงานของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กมาก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 นาโนเมตร) ได้ถูกทำการศึกษาโดยใช้อุปกรณ์ฉายแสงเลเซอร์ที่เร็วมากโดยมี Time-resolution เป็นพิโควินาทีหรือน้อยกว่าพิโควินาที ในการศึกษานี้ทำได้โดยการฉายแสงแบบ Pulse ซึ่งทำให้เกิดโฮลและ

อิเล็กตรอน ซึ่งจะถูกจับไว้ที่ผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ การดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำจะเป็นของการดูดกลืนของโฮล และการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นยาวจะเป็นของอิเล็กตรอนที่ถูกจับไว้ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกจับไว้มีการดูดกลืนแสงที่ 650 นาโนเมตร และโฮลที่ถูกจับไว้จะดูดกลืนที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า เช่น ประมาณ 430 นาโนเมตร ซึ่งให้พิสัยกว้าง และไม่มีลักษณะที่แน่นอน ซึ่งมีการดูดกลืนแสงในช่วง 400 ถึง 800 นาโนเมตร จลนศาสตร์ของการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลถูกศึกษาในกรณีที่มีโมเลกุลของออกซิเจน อากาศ หรือโมเลกุลของไนโตรเจน ตามสมการ (8)



โดยค่าคงที่ของปฏิกิริยา $k_1 = 7.6 \times 10^7$ ลิตร โมล⁻¹ วินาที⁻¹ ได้ถูกศึกษาโดยใช้ปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนที่ถูกจับไว้กับโมเลกุลของออกซิเจน อัตราเร็วของปฏิกิริยานี้ต่ำกว่าปฏิกิริยาของไฮเดรทอิเล็กตรอน (e_{eq}^-) กับโมเลกุลของออกซิเจนในสารละลายมาก ($k_2 = 1.9 \times 10^{10}$ ลิตร โมล⁻¹ วินาที⁻¹) ความแตกต่างนี้ เนื่องจากอิเล็กตรอนหนึ่งตัวมีศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของ e_{eq}^- ($E = -0.87$ โวลต์ เมื่อเทียบกับ NHE) เป็นลบมากกว่าค่าศักย์ของแถบพลังงานปกติของคอลลอยด์ของอนุภาค TiO_2 ($E = 0.12 - 0.059 \cdot (pH)$ โวลต์ เมื่อเทียบกับ NHE) ดังนั้นไฮเดรทอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโมเลกุลของออกซิเจนเพื่อและเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์รีดิวซ์คอล $O_2^{\bullet -}$ ($E = -0.33$ โวลต์ เมื่อเทียบกับ NHE) ที่พีเอช 3 อิเล็กตรอนในแถบการนำไฟฟ้าของ TiO_2 ในคอลลอยด์จะไม่มีศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากพอที่จะรีดิวส์ O_2 ปฏิกิริยาการเร่งแบบใช้แสงโดยมี TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (9) - (21)





เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานจากแสงที่ตกกระทบบริเวณผิวหน้า ทำให้เกิด e_{CB}^- และ h_{VB}^+ ดังสมการที่ (9) h_{VB}^+ ซึ่งขาดอิเล็กตรอน จะรับอิเล็กตรอนจากน้ำ และ ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่ดูดซับบนผิวของ TiO_2 ดังสมการที่ (10) และ (11) ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot\text{OH}$) ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่แรง ส่วน e_{CB}^- จะให้อิเล็กตรอนกับ O_2 เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($\cdot\text{O}_2$) ดังสมการที่ (12) $\cdot\text{O}_2$ ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปเกิดเป็น $\cdot\text{OOH}$ และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ดังสมการที่ (13) และ (16) H_2O_2 ที่เกิดขึ้นเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปกับ e_{CB}^- เกิดเป็น $\cdot\text{OH}$ ดังสมการที่ (17) และ (18) และ H_2O_2 ได้รับพลังงานจากแสงทำให้เกิด $\cdot\text{OH}$ ดังสมการที่ (19) $\cdot\text{OH}$ เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดีมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จึงทำหน้าที่ย่อยสลายสีที่ดูดซับบนผิวของ TiO_2 ดังสมการที่ (20) แต่ถ้า e_{CB}^- และ h_{VB}^+ รวมตัวกัน การเร่งปฏิกิริยาดังแสงจะไม่เกิดขึ้น ดังสมการที่ (21)

จลนพลศาสตร์ของการเร่งปฏิกิริยาดังแสง

ปฏิกิริยารเร่งแบบใช้แสงโดยใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถใช้สมการกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir – Hinshelwood (L-H) ในการอธิบาย ซึ่งมี 2 กระบวนการ คือ การดูดซับของสารปนเปื้อนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่ง ซึ่งมีกฎอัตราการสลายตัวของสาร สามารถอธิบายได้ ดังสมการที่ (22)

$$r_A = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{k_{LH} K C_A}{1 + K C_A} \quad (22)$$

เมื่อ r_A คือ อัตราการสลายตัวของสีย้อม

C_A คือ ความเข้มข้นของสารในสารละลาย

k_{LH} คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

K คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสีย้อมที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

t คือ เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

จากสมการนี้ทำให้เป็นเส้นตรง โดยการเขียนกราฟส่วนกลับของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับ ส่วนกลับของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารปนเปื้อน ดังสมการที่ (23)

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{LH} K C_A} \quad (23)$$

จุดที่เส้นตรงตัดแกน Y คือ $\frac{1}{k_{LH}}$ และ ค่าความชันของเส้นตรง คือ $\frac{1}{k_{LH} K}$
 สำหรับการสลายตัวของสารอินทรีย์ด้วยการปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง สามารถลดรูปเป็นสมการจลน์
 พลาศาสตร์อันดับหนึ่ง ดังสมการที่ (24)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{1st} C_A \quad (24)$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k dt \quad (25)$$

$$\ln C_{A0} - \ln C_A = kt \quad (26)$$

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = kt \quad (27)$$

เมื่อ C_A คือ ความเข้มข้นของสารที่เวลาใด ๆ (t)

C_{A0} คือ ความเข้มข้นของสารที่เวลาเริ่มต้น ($t = 0$)

k_{1st} คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (เวลา⁻¹)

สมการที่ (27) สามารถเขียนกราฟระหว่าง $\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)$ กับ t ค่าความชันที่ได้ คือ ค่าคงที่ของ
 อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_{1st})

ปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ค่าพีเอช

พีเอชของสารละลายจะมีผลต่อประจุไฟฟ้าที่ผิวของ TiO_2 โดยพีเอช 6.9 ประจุที่ผิว TiO_2 เป็นศูนย์ ประจุที่ผิว TiO_2 จะมีประจุเป็นลบที่พีเอช มากกว่า 6.9 และประจุที่ผิว TiO_2 จะมีประจุเป็นบวกที่พีเอช น้อยกว่า 6.9 ดังสมการที่ (28) และ (29)





ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์

เมื่อ TiO_2 ได้รับพลังงานจากแสงทำให้เกิด e^-_{CB} และ h^+_{VB} ที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปดังสมการที่ (2.9) ถึง (2.21) ทำให้เกิด $\cdot\text{OH}$ ที่จะเข้าไปทำการย่อยสลายโมเลกุลสี และ TiO_2 ยังเป็นตัวกลางที่ทำให้โมเลกุลสีมาดูดซับบริเวณผิวหน้า ถ้ามีปริมาณ TiO_2 มาก พื้นที่ผิวที่ให้โมเลกุลสีดูดซับก็มากขึ้นด้วย จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการย่อยสลายโมเลกุลสีเพิ่มขึ้นด้วย แต่ถ้ามีปริมาณ TiO_2 มากเกินไปในสารละลาย จะทำให้ปฏิกิริยาการย่อยสลายสีลดลง เนื่องจากปริมาณ TiO_2 ที่มากเกินไป ทำให้สารละลายมีลักษณะขุ่นและทึบแสง ซึ่งจะขัดขวางแสงที่จะส่องผ่านไปยังสารละลาย อนุภาค TiO_2 ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงจึงลดลงส่งผลให้ e^-_{CB} และ h^+_{VB} ที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้น้อยลง $\cdot\text{OH}$ เกิดได้น้อยลง ดังนั้นปฏิกิริยาการย่อยสลายโมเลกุลสีจึงลดลง

ออกซิเจน

ออกซิเจน เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่เกิดจากการฉายแสงที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสม ดังสมการที่ (12) ดังนั้นออกซิเจนจึงเป็นตัวยับยั้งไม่ให้ e^-_{CB} และ h^+_{VB} เกิดการรวมตัวกัน นอกจากนี้ออกซิเจนยังทำให้เกิด $\cdot\text{O}_2$ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อไปจนกระทั่งเกิด $\cdot\text{OH}$ และเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสี ดังสมการที่ (20)

ความเข้มแสง

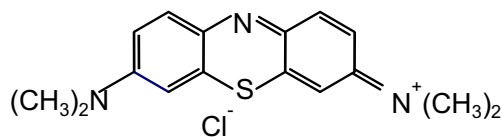
ความเข้มแสงขึ้นกับพลังงานของแสงโดยตรง ซึ่งจะต้องใช้กระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิด e^-_{CB} และ h^+_{VB} ด้วยแสงที่ความยาวคลื่นน้อยกว่า หรือเท่ากับช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการที่ (5) ถึง (7)

ความเข้มข้นสีย้อม

ข้อมูลงานวิจัยจำนวนมากแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นที่ต่ำ จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสูง และได้ชี้ให้เห็นว่าแสงจะดูดซับทั้งที่ TiO_2 และ สีย้อมในสารละลาย หากความเข้มข้นของสีย้อมมาก ก็จะลดการส่องผ่านของแสง แต่ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของสีย้อมด้วย หากโครงสร้างโมเลกุลไม่ซับซ้อนมากความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมก็ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัด แต่หากโครงสร้างมีความซับซ้อนมาก ความเข้มข้นของสีย้อมก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดมากขึ้นด้วย

สีเมธิลลีนบลู

เมธิลลีนบลู มีชื่ออีกอย่างเรียกว่า Methylthionine Chloride เป็นสีย้อมในกลุ่มของ Thiazine มีสูตรโมเลกุล ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 355 ลักษณะทั่วไปของเมธิลลีนบลู เป็นผลึกสีเขียวเข้ม มีนํ้าว ละลายได้ในน้ำและแอลกอฮอล์



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของสีเมธิลลีนบลู

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jing et al. (2004) ได้ศึกษาการเตรียมเส้นใย TiO_2 (ในเฟสอนาเทส) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ เป็นสารตั้งต้น เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อเฟส โครงสร้าง และการจัดเรียงตัว การทดลองพบว่าเส้นใยของเฟสอนาเทส สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 24 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในช่วงของ 0.025 ถึง 0.100 โมลต่อลิตร อนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.2 ถึง 1.0 ไมโครเมตร และความยาว 2 ถึง 20 ไมโครเมตร

Kolen'ko et al. (2004) ได้ศึกษาการเตรียมผลึกนาโนของ TiO_2 จาก $H_2TiO(C_2O_4)_2$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่า TiO_2 ที่เตรียมได้มีเฟสเป็นอนาเทสและรูไทล์เป็นส่วนประกอบ และมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 13 ถึง 50 นาโนเมตร จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของสารละลาย $H_2TiO(C_2O_4)_2$ เท่ากับ 0.28 โมลต่อลิตร มีการสร้างอนุภาคเป็นแบบ mesoporous และเป็นเฟสอนาเทส ซึ่งในขณะที่สารละลายความเข้มข้น 0.07 โมลต่อลิตร ไม่ทำให้เกิดโครงสร้างแบบ mesoporous

Yin et al. (2005) ได้เตรียม TiO_2/Pt ที่มีแพลตตินัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล จากสารประกอบ $H_{2-2x}[Pt(NH_3)_4]_xTi_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ และ $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O/Pt$ โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายและทำปฏิกิริยาที่ 325 องศาเซลเซียส พบว่า TiO_2/Pt ซึ่ง

เตรียมด้วยวิธีนี้ให้ผลในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน ดีกว่าการเตรียมด้วยการเผาแบบปกติ

Lee et al.(2004) ได้ศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของ TiO_2 เพื่อใช้ในการฆ่าเชื้อ *Giardia lamblia* ในสารละลาย จากการทดลองพบว่าคอลลอยด์ของ TiO_2 เตรียมโดยใช้ไทเทเนียมเตตระไฮโดรโพรอกไซด์ น้ำ และไฮโดรฟิสิกแอลกอฮอล์ แล้วนำไปเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอล จะถูกนำไปเคลือบบนแผ่นกระจกอบแห้งที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเป็นฟิล์ม TiO_2 ในเฟส อนาเทส และเมื่อนำไปทดสอบการฆ่าเชื้อ *Giardia lamblia* พบว่าสามารถฆ่าเชื้อชนิดนั้นได้ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

Ruiz et al. (2004) ได้เตรียม TiO_2 ที่มีขนาดนาโนเมตรจากไทเทเนียมเตตระไฮโดรโพรอกไซด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายกรดไนตริกเจือจาง (พีเอช 2 หรือ 3) โดยทำการศึกษาผลของพีเอชต่อการเปลี่ยนจากเฟสอนาเทสเป็นเฟสรูไทล์ในระหว่างการเผา พบว่าการเตรียม TiO_2 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะลดการเปลี่ยนจากเฟสอนาเทสเป็นรูไทล์ ได้ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธี โซล-เจล และการเตรียมที่พีเอช 3 จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้ช้ากว่าการเตรียมที่พีเอช 2

Sun et al. (2002) ศึกษาผลของการ intercalation ของ TiO_2 ใน bentonite ต่อการย่อยสลายสี Red GTL (Hangzhou Jinjiang Chemical) พบว่าสามารถเพิ่มความสามารถในการย่อยสลายสีชนิดนี้ได้ ทั้งนี้เนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ quantum size effect เกิดขึ้นทำให้ความสามารถในการออกซิเดชันมีค่าเพิ่มขึ้น

Kiriakidou et al (1999) ศึกษาผลของการเติมโลหะลงบน TiO_2 ต่อการย่อยสลายสี Acid orange 7 พบว่า โลหะ W^{6+} สามารถเพิ่มความสามารถการย่อยสลายสีเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติม Ca^{2+} สามารถเพิ่มความสามารถในการย่อยได้เล็กน้อย น้ำหนักของ W ที่เหมาะสมคือ 0.22 at%

Paola et al. (2002) ศึกษาปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์อะลิฟาติกและอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอนที่ความแรงของกรดที่ต้องการย่อยสลาย ซึ่งในที่นี้ใช้กรดเมทาโนอิก, กรดเอทานอิก, กรดเบนโซอิกและ 4-ไนโตรฟีนอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่เติมโลหะทรานซิชัน Co, Cr, Cu, Fe Mo และ W TiO_2 ที่เติมโลหะทรานซิชันแสดงถึงอัตราการย่อยสลายกรดเมทาโนอิกได้มากกว่า TiO_2 ที่ไม่ได้ปรับปรุง TiO_2/W มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการย่อยสลายกรดเบนโซอิกและ 4-ไนโตรฟีนอล TiO_2 ที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงย่อยสลายเอทานอิกได้ดีกว่า TiO_2 ที่เติมโลหะทรานซิชัน

Yeber et al. (2000) การศึกษาการย่อยสลายน้ำเสียจากการฟอกสีในสภาวะแบบ Batch โดยใช้ TiO_2 และ ZnO ที่รองรับบนแก้วที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่าน้ำเสียถูกฟอกสีได้อย่างสมบูรณ์และปริมาณฟีนอลทั้งหมดลดลงถึง 85% หลังจากบำบัดเป็นเวลา 120 นาที ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ค่า TOC ลดลงไปประมาณ 50% และความเป็นพิษลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความเป็นพิษเริ่มต้น นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ให้ผลดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น ZnO

Zamora et al. (1998) ศึกษาการใช้ TiO_2 , ZnO และ ZnO ที่รองรับบน Silica gel เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง UV ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานเซลลูโลสและโรงงานสิ่งทอ พบว่าการบำบัดด้วยวิธีนี้ทำให้มีความชัดเจนได้เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น ZnO บนบน silica gel ให้ค่าการดูดซับที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด TiO_2 และ ZnO นอกจากนี้ยังพบว่า TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า ZnO ในกรณีน้ำเสียที่มีสภาพเป็นกรดหรือเบสอ่อนๆ ในขณะที่ ZnO มีประสิทธิภาพดีกว่าในกรณีที่สารละลายเป็นเบสแก่ กระบวนการนี้สามารถลดความเป็นพิษลดลงได้ 50% ของน้ำเสียทั้งหมดตอนเริ่มต้น และเมื่อใช้แสง UV เพียงอย่างเดียวพบว่าความเข้มข้นของน้ำเสียไม่ลดลง

Brezova et al. (1997) ศึกษาการย่อยสลายฟีนอลโดยการเติมโลหะทรานซิชันบน TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยในสภาวะที่เติมออกซิเจนและฉายแสงยูวี สำหรับโลหะทรานซิชันบน TiO_2 ที่ใช้ คือ Li^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Pt^0 จากการทดลองพบว่า การเติมโลหะทรานซิชันลงบน TiO_2 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลและประสิทธิภาพในการย่อยสลายของฟีนอล เป็นดังนี้ $\text{Cd}^{2+} / \text{TiO}_2 > \text{Zn}^{2+} / \text{TiO}_2 > \text{Li}^+ / \text{TiO}_2$ ส่วนโลหะ Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} ทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายฟีนอลมีประสิทธิภาพต่ำกว่า TiO_2

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. การเตรียมสารประกอบ TiO_2

- 1.1. กระดาษกรองโพลีเอไมด์ ขนาด 0.2 ไมครอนเมตร รุ่น SARTOLON บริษัท Goettingen ประเทศเยอรมัน
- 1.2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น JSM 6301F ประเทศญี่ปุ่น
- 1.3. เครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectrophotometer, XRD) JEOL รุ่น JDX-3530 X-ray diffraction ประเทศญี่ปุ่น
- 1.4. เครื่องกวนแม่เหล็ก บริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 1.5. เตาเผา บริษัท สมศักดิ์ชัยพลาย ประเทศไทย
- 1.6. เตาอบไฟฟ้า รุ่น Lenton thermal designs ประเทศอังกฤษ
- 1.7. เตาไฟฟ้า บริษัท Electromantle MA ประเทศอังกฤษ
- 1.8. ปัมสุญญากาศ บริษัท Vacuubrand ประเทศเยอรมัน

2. การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

- 2.1. เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible Spectrophotometer) SHIMADSU รุ่น UV – 1610 ประเทศญี่ปุ่น
- 2.2. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) รุ่น Denver Instrument Model 15 ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2.3. เครื่องเหวี่ยง (centrifuge) LABQUIP รุ่น LEICESTER LE67 5FT ประเทศอังกฤษ
- 2.4. เครื่องอัลตราโซนิก บริษัท Ultrawave Limited ประเทศอังกฤษ
- 2.5. ชุดทดสอบการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

สารเคมี

1. การเตรียมสารประกอบ TiO_2

- 1.1. กรดไนตริก (HNO_3) บริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 1.2. ซิลเวอร์ไนเตรด (AgNO_3) บริษัท Mallinckrodt ประเทศสหรัฐอเมริกา

- 1.3. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ชนิด Cotiox KA-100 บริษัท Cosmochemical ประเทศเกาหลี และ ชนิด Degussa P25 ประเทศเยอรมัน
- 1.4. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) บริษัท Asia Pacific Specialty Chemicals Limited ประเทศออสเตรเลีย
- 1.5. เมทานอล (CH_3OH) บริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 1.6. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) บริษัท J.T. Baker ประเทศมาเลเซีย

2. การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

- 2.1. สีเมธิลีนบลู ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) บริษัท Riedel-DeHën ประเทศเยอรมัน

วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ สังเคราะห์โดยการเผาสารผสมระหว่าง K_2CO_3 และ TiO_2 ซึ่งโพแทสเซียมคาร์บอเนต 5 กรัม และไทเทเนียมไดออกไซด์ 8.7 กรัม บดให้เข้ากัน เติมน้ำเล็กน้อยให้เพื่อช่วยต่อการบด นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส บดให้ละเอียดอีกครั้ง ใส่ลงในถ้วยแพลทตินัม เผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

2. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่ง $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ จำนวน 10 กรัม มาทำการรีฟลักซ์ (รูปที่ 5) ในสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังรีฟลักซ์นำตัวอย่างมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งฟิเอชของน้ำล้างเป็น 6 ถึง 7 อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส



รูปที่ 6 ชุดรีฟลักซ์

3. การสังเคราะห์ $K_2Ti_4O_9/Ag$ และ $H_2Ti_4O_9/Ag$

$K_2Ti_4O_9/Ag$ เตรียมโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ชั่ง $AgNO_3$ 0.0425 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมนีโอทานอล 250 มิลลิลิตร และเติม $K_2Ti_4O_9$ 10 กรัม กวนทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง ฉายด้วยแสงแบล็คไลท์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

4. การสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2

นำสารประกอบ $H_2Ti_4O_9$ ไปใส่ลงในเครื่องออโตแคลฟ (รูปที่ 7) แล้วนำไปทำการให้ความร้อนในเตาอบ โดยทำการศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส บดให้ละเอียด จะได้เป็นสารประกอบ TiO_2



รูปที่ 7 ออโต้เซลล์สำหรับใช้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

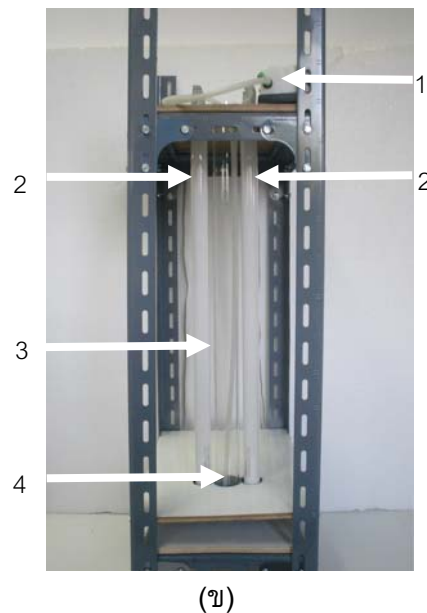
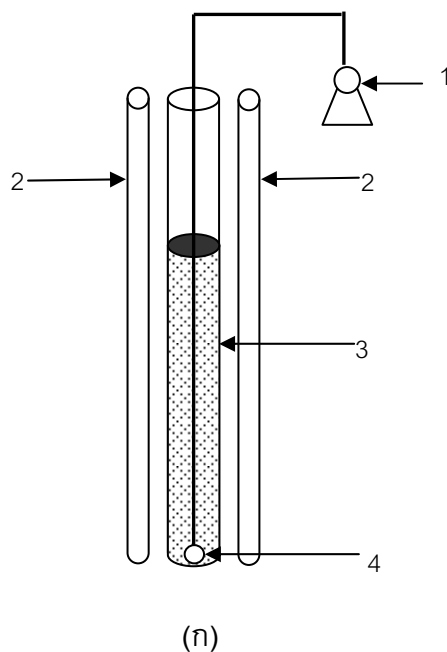
5. การทดสอบการดูดซับ

ซังตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2Ti_4O_9$ และ $H_2Ti_4O_9$ จำนวน 0.8 กรัม เติมลงในสารละลายสีเมธิลีนบลู ความเข้มข้น 10 20 40 80 100 150 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 80 มิลลิลิตร และซังตัวอย่างที่ได้จากการเผา $H_2Ti_4O_9$ ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800 องศาเซลเซียส จำนวน 0.2 กรัม เติมลงในสารละลายสีเมธิลีนบลู ความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ 1 คืน เขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่ความเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เก็บตัวอย่าง ปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที กรองสารละลายสีส่วนใสด้วยกระดาษกรองโพลิเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีเมธิลีนบลูที่เวลาต่างๆ โดยคำนวณจากกราฟมาตรฐานการดูดกลืนแสงสีเมธิลีนบลู

6. การทดสอบประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีเมธิลีนบลู

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ชุดทดสอบการย่อยสลายสีเมธิลีนบลู ซึ่งทำการทดลองโดยจัดอุปกรณ์ตามรูปที่ 8 ในการทดสอบเริ่มจาก ซังตัวเร่งปฏิกิริยา

จำนวน 0.280 กรัม (0.8 กรัมต่อลิตร) ใส่ลงในสารละลายสีเมธิลีนบลูเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 350 มิลลิลิตร ปรับพีเอชให้เป็น 7 ในเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.4 เซนติเมตร สูง 60 เซนติเมตร พร้อมกับการเติมออกซิเจนจากปั๊มอากาศ และการฉายแสงจากหลอดไฟแบล็คไลท์ กำลังไฟ 18 วัตต์ จำนวน 2 หลอด โดยมีระยะห่างระหว่างหลอดไฟแบล็คไลท์และเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอก 1 เซนติเมตร สารละลายสีเมธิลีนบลูที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะถูกพ่นอากาศเป็นเวลา 30 นาที ด้วยอัตราการพ่นอากาศ 232 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยออกซิเจน เก็บสารละลายสีเมธิลีนบลูทุกๆ 20 นาที เป็นเวลา 180 นาที ปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที กรองสารละลายสีส่วนใสด้วยกระดาษกรองโพลิเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีเมธิลีนบลูที่เวลาต่างๆ โดนคำนวณจากกราฟมาตรฐานการดูดกลืนแสงสีเมธิลีนบลู เช่นเดียวกับการใช้อุปกรณ์แบบที่ 1



รูปที่ 8 แผนภาพอุปกรณ์ (ก) และการจัดอุปกรณ์ (ข) ของชุดทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีเมธิลีนบลู ประกอบด้วย (1) ปั๊มอากาศ (2) หลอดไฟแบล็คไลท์ (3) หลอดแก้วไฟเร็กซ์ และ (4) หัวกระจายอากาศ

7. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาพของสารที่สังเคราะห์

โครงสร้างจุลภาพของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 6301F ประเทศญี่ปุ่น โครงสร้างผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD) บริษัท JEOL รุ่น JDX3530 X-ray diffraction ประเทศญี่ปุ่น การวัดความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์บริษัท SHIMADZU รุ่น UV-1610

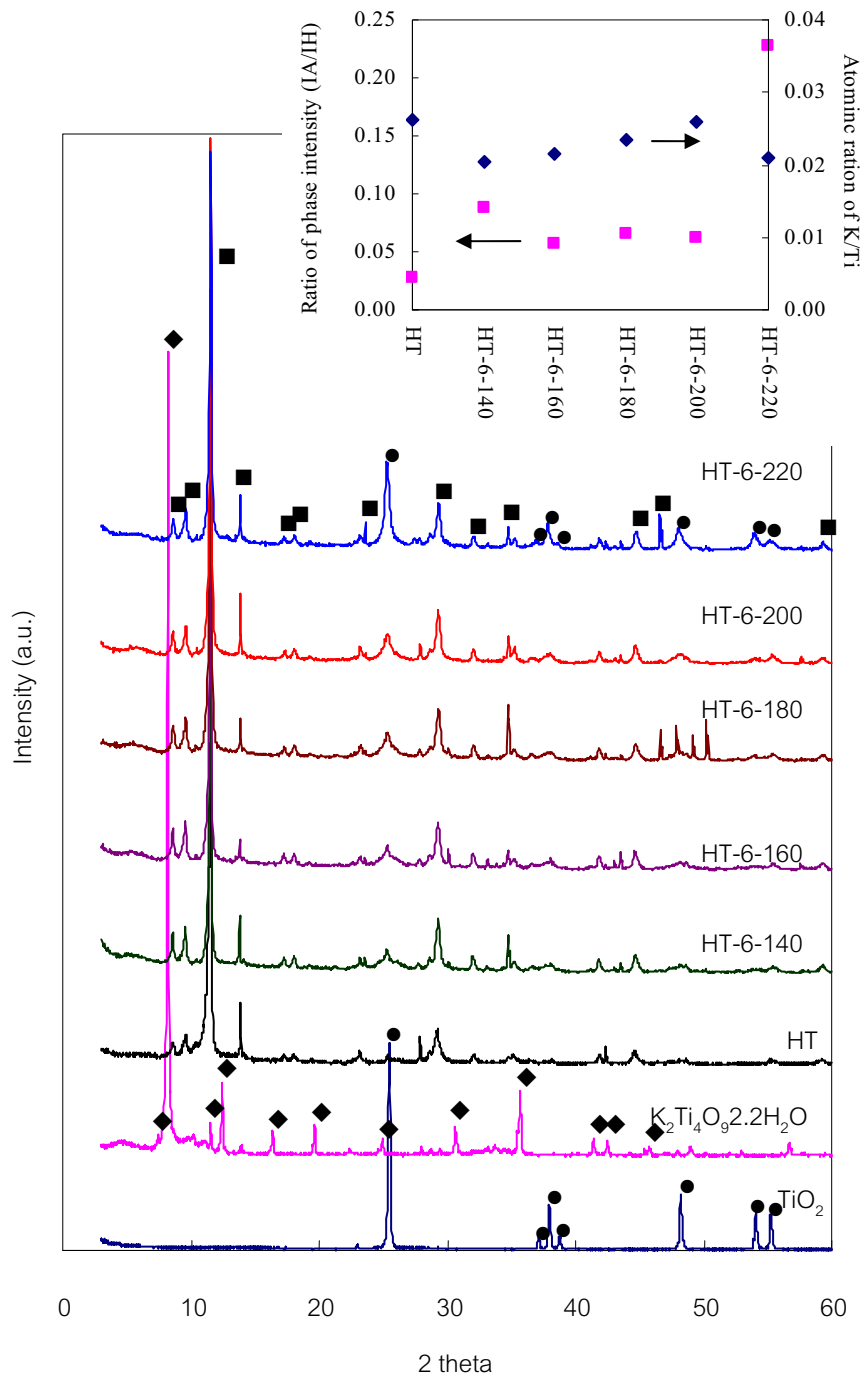
ผลและวิจารณ์

การสังเคราะห์และสมบัติของสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}-TiO_2$

ในการทดลองการสังเคราะห์สารประกอบระหว่าง $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}-TiO_2$ สามารถเตรียมจากโดยเริ่มต้น เตรียมสารประกอบ $K_2Ti_4O_9$ จากการบดสารผสมระหว่าง ระหว่าง TiO_2 และ K_2CO_3 ที่อัตราส่วนโดยโมล 3 ต่อ 1 จากนั้นนำไปการเผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเตรียมสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ โดยการนำสารประกอบ $K_2Ti_4O_9$ มารีฟลักซ์ในสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 3 โมล เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และนำสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ มาทำการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 140 – 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์เฟสของสารต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 9 จากรูปที่ 9 พบว่า TiO_2 ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นเป็นเฟสอโนนาเทส ซึ่งตรงกับการ์ด JCPDF# 21-1272 ในขณะที่ สารประกอบที่ได้จากการเผาของ TiO_2 และ K_2CO_3 ที่อัตราส่วนโดยโมล 3 ต่อ 1 ได้เป็นสารประกอบ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2H_2O$ ซึ่งตรงกับการ์ด JCPDF# 38-0697 หลังการรีฟลักซ์ สารประกอบ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2H_2O$ ในสารละลายกรดไนตริก พบว่า พีคหลักของ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2H_2O$ ที่ตำแหน่ง $2\theta = 8.2^\circ$ เกิดการเลื่อนไปที่ตำแหน่ง $2\theta = 11.5^\circ$ ซึ่งแสดงถึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง H^+ และ K^+ และจากการวิเคราะห์เฟสพบว่า เกิดเป็นสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ซึ่งตรงกับการ์ด JCPDF# 38-0698 นอกจากนี้ยังพบเฟสอโนนาเทสของ TiO_2 ปนอยู่ในตัวอย่างหลังการรีฟลักซ์

อัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีคหลักระหว่างพีคของอโนนาเทส ($2\theta = 25.3^\circ$) ต่อพีคหลักของ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ($2\theta = 11.5^\circ$) หรือ I_A/I_H ซึ่งให้ผลการคำนวณตามรูปที่ .9. จากรูปที่ 9 พบว่า อัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีคหลักระหว่างพีคของอโนนาเทสต่อพีคหลักของ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ มีค่าไม่แตกต่างกัน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.15 เมื่อใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลที่ 200 องศาเซลเซียส ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิในการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ 220 องศาเซลเซียส ให้ค่าอัตราส่วน I_A/I_H เป็น 0.35

ตัวอย่างหลังการรีฟลักซ์ พบว่า อัตราส่วนอะตอมของ K:Ti มีค่าเท่ากับ 0.026 เมื่อนำตัวอย่างหลังการรีฟลักซ์ไปทำการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 140 - 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าอัตราส่วนอะตอมของ K:Ti ยังคงมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งแสดงให้เห็น



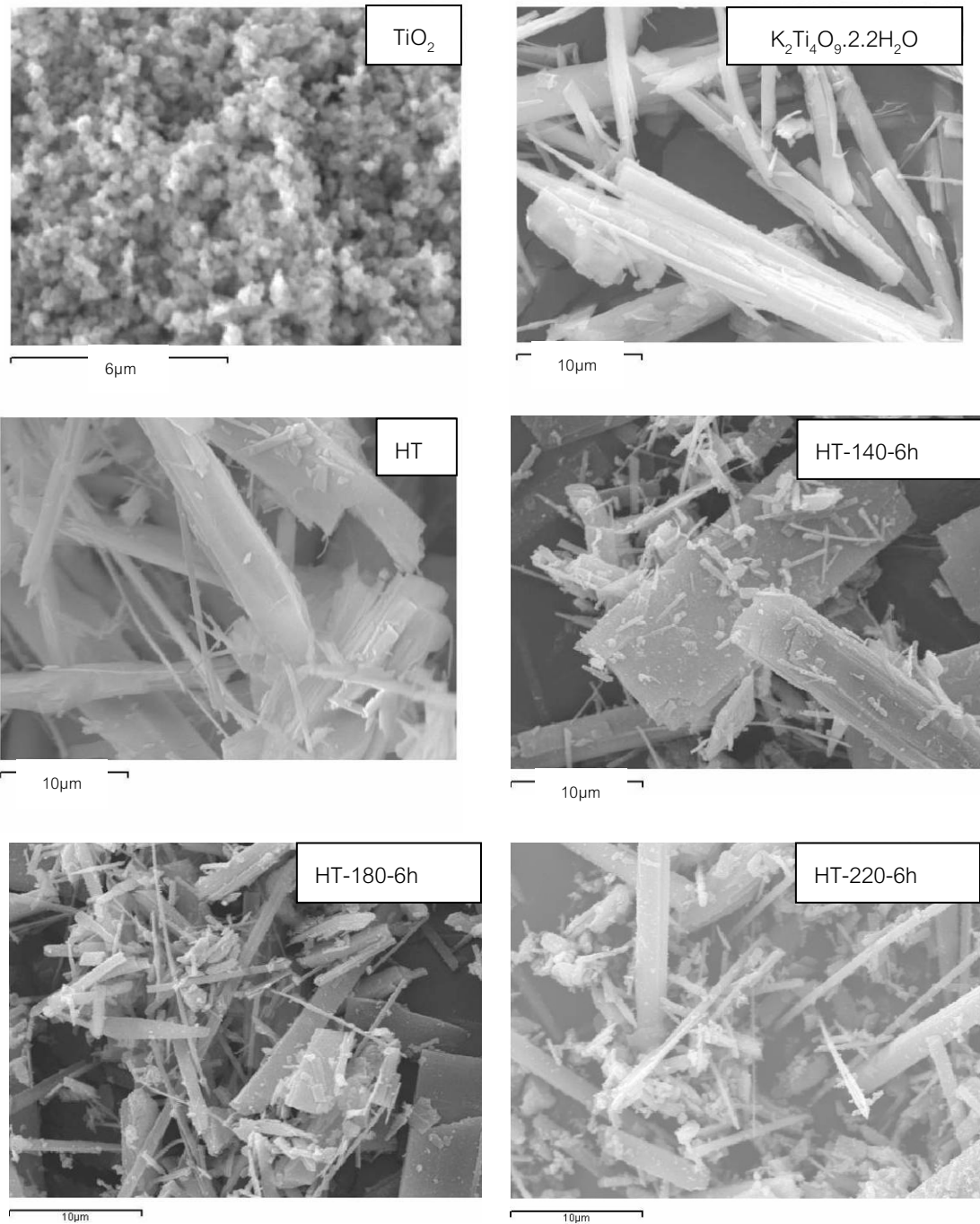
รูปที่ 9 ภาพลักษณะของ XRD, อัตราส่วนพีคหลักและอัตราส่วนอะตอมของ K/Ti ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้หลังการไฮโดรเทอร์มอล 6 ชั่วโมง เมื่อ $\blacklozenge$ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$; $\blacksquare$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$; $\bullet$ anatase TiO_2 .

เห็นว่าการเปลี่ยนเฟสจาก $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ เป็น TiO_2 ให้ผลเช่นเดียวกับการวิเคราะห์อัตราส่วนความเข้มของ หรือ I_A/I_H

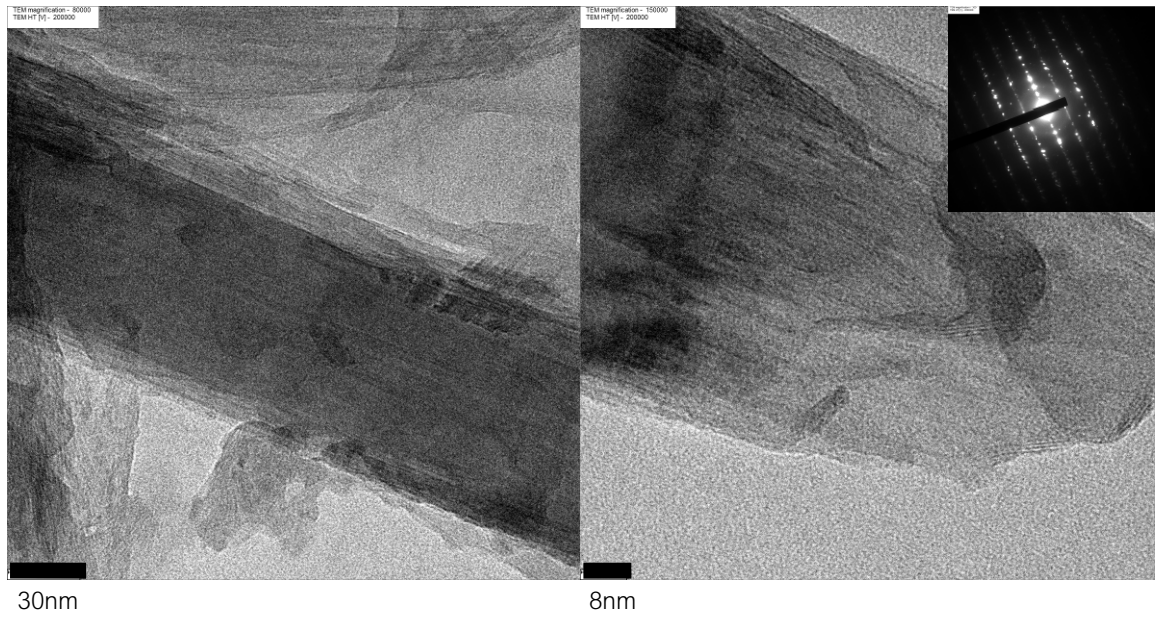
ในรูปที่ 10 แสดงลักษณะจุลโครงสร้างของตัวอย่างต่างๆ TiO_2 , $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$, $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ (HT) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140-220 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ลักษณะจุลโครงสร้างของ TiO_2 มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดอนุภาคระหว่าง 200 - 300 นาโนเมตร ในขณะที่ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ และ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ มีลักษณะเป็นเส้นใย ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง 0.5 - 5.0 ไมโครเมตร เมื่อนำ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ไปทำการไฮโดรเทอร์มอล พบว่า ลักษณะจุลโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังคงเป็นเส้นใย แต่มีขนาดเล็กลง เมื่อเทียบกับ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ซึ่งเป็นสารตั้งต้น จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของ TiO_2 , $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ และ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ มีค่าเท่ากับ 8.65, 3.25 และ 84.72 มิลลิกรัมต่อตารางเมตร ตามลำดับ

รูปที่ 11 แสดงภาพถ่าย TEM ของ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$, HT และ HT-220-6h ในรูป 11 (a) แสดงลักษณะของเลเยอร์ของสาร $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ ในขณะที่รูป 11 (b) แสดงลักษณะของเลเยอร์ของสาร $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ หลังจากการทำไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่า จะมีผลึกอนาเทสที่ผิวของเส้นใยเกิดขึ้น ซึ่งผลจากภาพถ่าย TEM พบว่าให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกับผลการทดลอง XRD

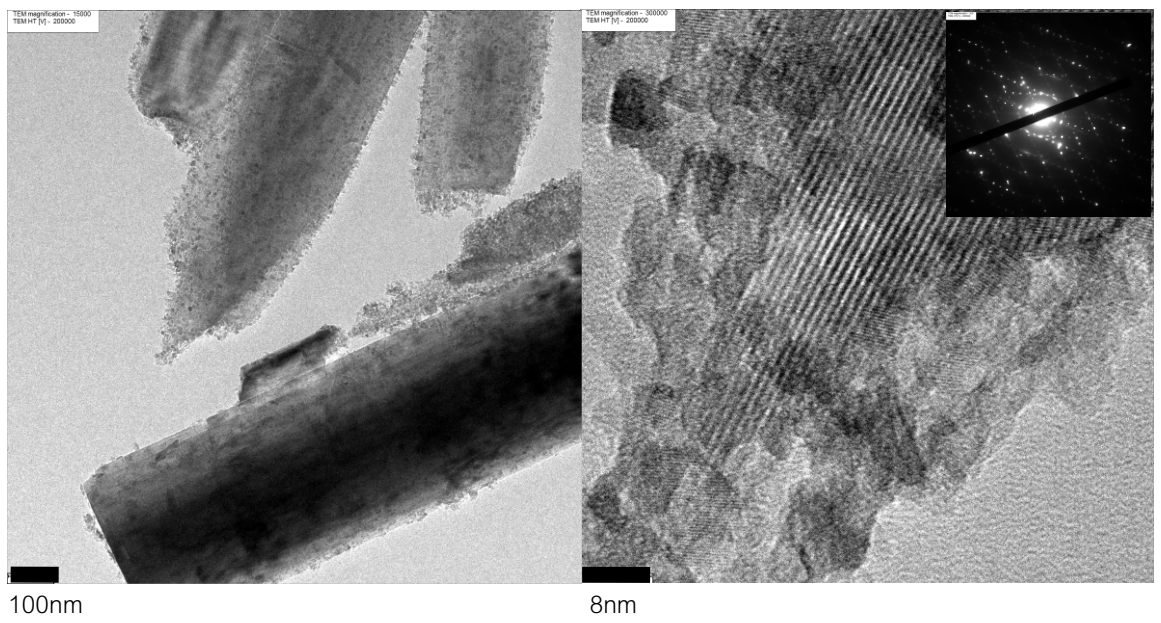
ในรูปที่ 12 แสดงลักษณะของ XRD ของ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 - 24 ชั่วโมง จากรูปที่ 12 พบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล ค่า I_A/I_H มีค่าเพิ่มขึ้นในลักษณะเชิงเส้นกับเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล นอกจากนี้ยังพบว่า พีคหลักของอนาเทสมีความเข้มสูงขึ้น ตามเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล ในขณะที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของ K:Ti มีค่าลดลงตามระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล โดยอัตราส่วนเชิงอะตอมของ K:Ti มีค่าลดลงจาก 0.26 ใน $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ เป็น 0.008 หลังการทำไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง การลดลงของอัตราส่วนเชิงอะตอมของ K:Ti เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงจาก $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ไปเป็น TiO_2 ซึ่งสามารถสังเกตได้จากภาพถ่ายจุลโครงสร้างในรูปที่ 13 ซึ่งจะเกิดเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กที่เกาะติดอยู่บนผิวของเส้นใย โดยปริมาณของอนุภาคที่ติดบนเส้นใยจะเพิ่มขึ้นตามเวลาในการทำไฮโดรเทอร์มอล



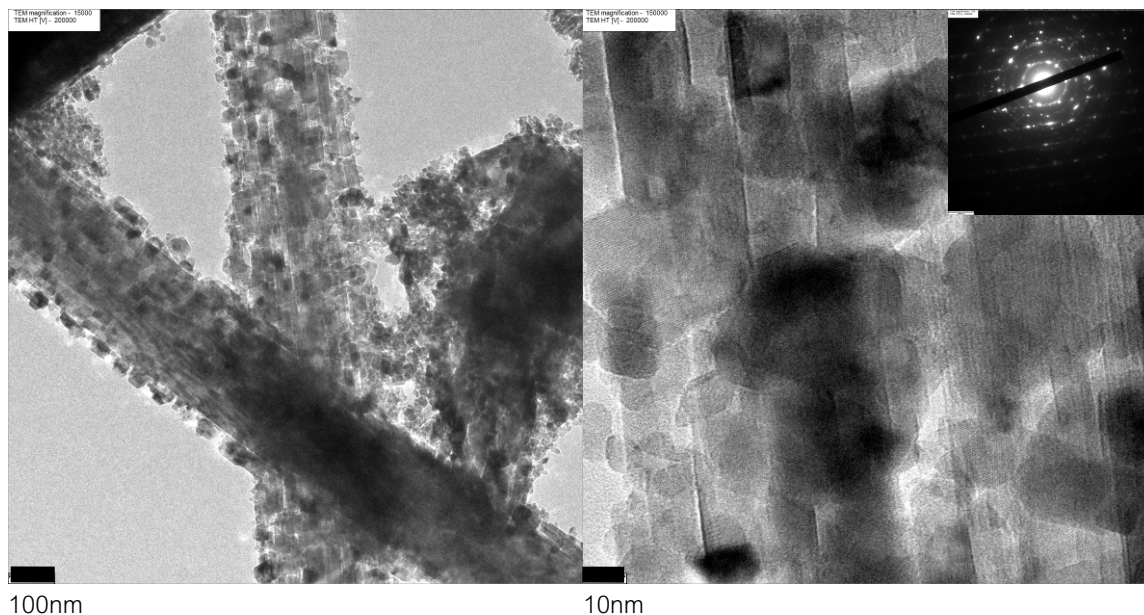
รูปที่ 10 ภาพจุลโครงสร้างของ TiO_2 , $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$ (HT) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140-220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



(a)



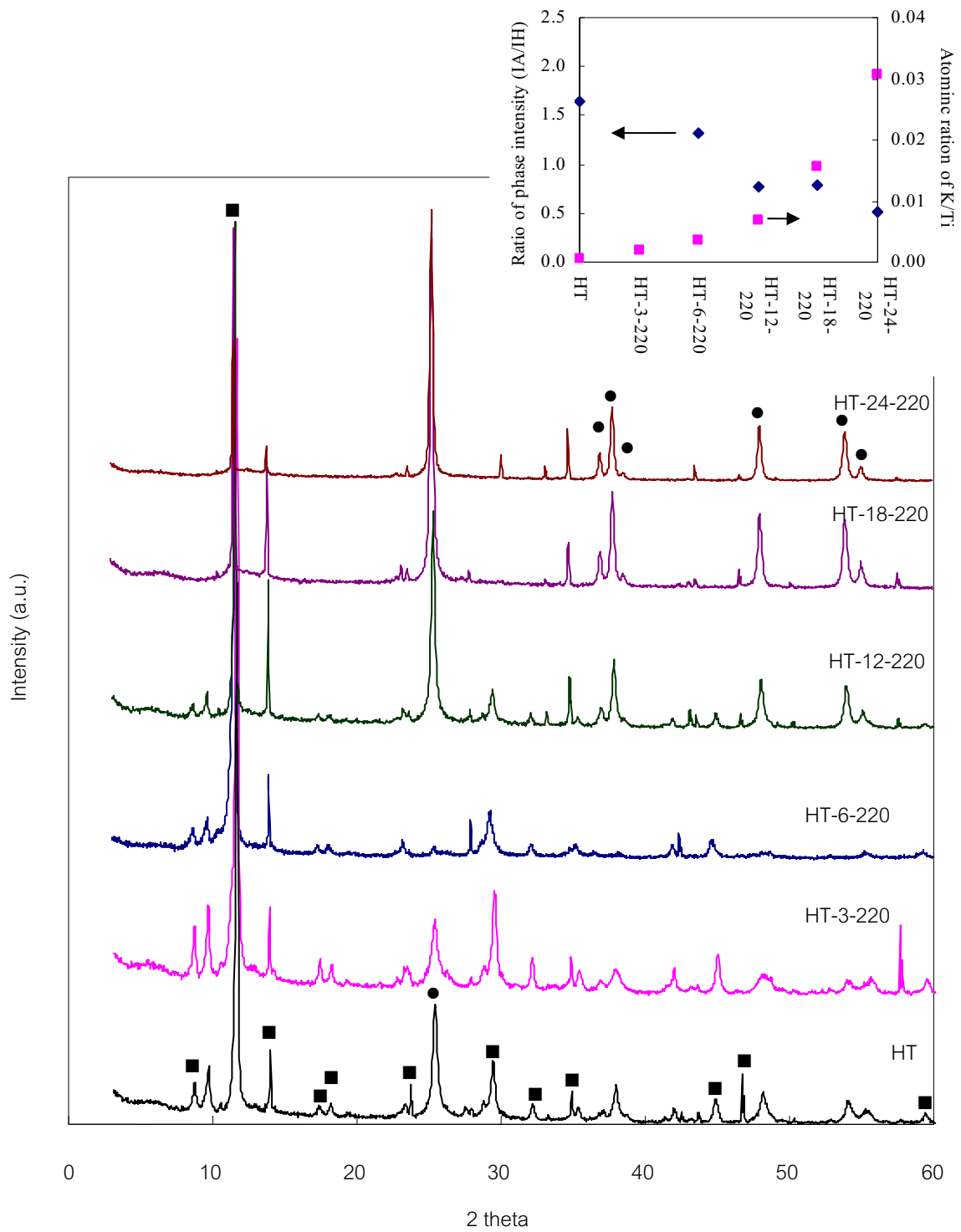
(b)



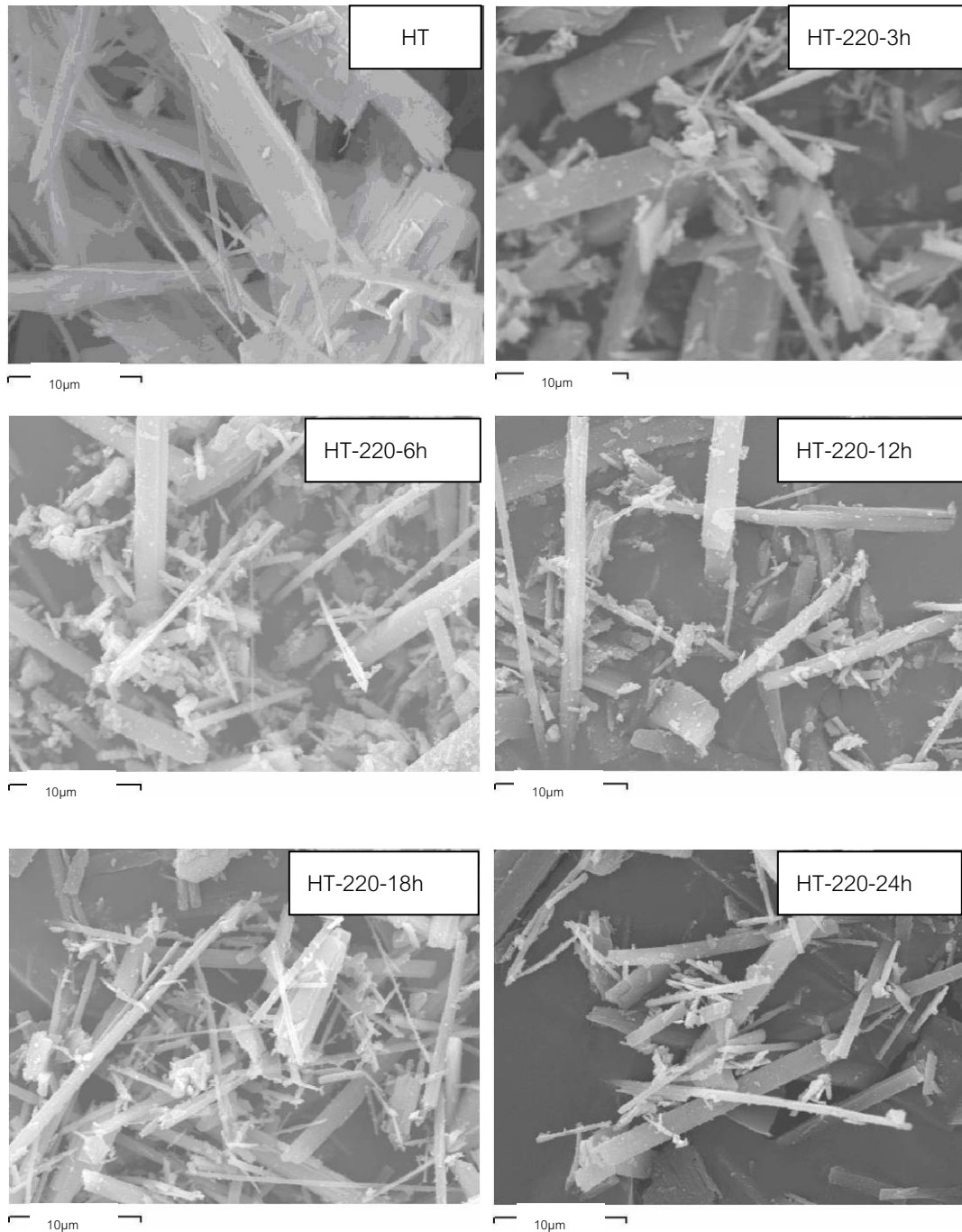
(c)

รูปที่ 11 ภาพถ่าย TEM ของ (a) $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$, (b) HT และ (c) HT-220-6h

การสร้างผลึกนาเทสในระหว่างการทำไฮโดรเทอร์มอลของเส้นใยไททานเตได้ถูกอธิบายในงานวิจัยของ Yin et al. (2000, 2003, 2005) ซึ่งได้อธิบายไว้ว่า การเกิดนาเทสจากเส้นใยไททานเตเกิดจากการสลายตัวของ protonic titanate เพื่อเป็นอนาเทส และ น้ำ โดยพบว่าการเกิดการสลายตัวให้อนาเทสจะเกิดเมื่อทำไฮโดรเทอร์มอลที่ 225 องศาเซลเซียส และไม่เกิดเฟสอนาเทส เมื่อทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้เฟสอนาเทสเกิดขึ้นในระหว่างการรีฟลักซ์ด้วยกรดของสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ เป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียรต่อสารละลายกรดที่มีความเข้มข้นสูงและมีอุณหภูมิสูง ซึ่งความเข้มข้นของกรดต้องมากกว่า 1.0 โมลต่อลิตร (Li et al., 2003) (Zhu et al., 2004) โดยสารประกอบเลเยอร์ไททานเตจะมีความเสถียรลดลงเมื่อความเข้มข้นของกรดมีค่าสูงขึ้น ในขณะที่จะมีความเสถียรมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของด่างเพิ่มขึ้น (Li et al., 2003)



รูปที่ 12 ภาพลักษณะของ XRD, อัตราส่วนพีคหลักและอัตราส่วนอะตอมของ K/Ti ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้หลังการไฮโดรเทอร์มอลที่ 220 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ เมื่อ $\blacklozenge$ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$; $\blacksquare$ $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$; $\bullet$ anatase TiO_2 .



รูปที่ 13 ภาพจุลโครงสร้างของสารตั้งต้น ($K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$, HT) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-24 ชั่วโมง