



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ (ทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่)

การศึกษาหาวิศวกรรมผลึกเพื่อเพิ่มความจำเพาะเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา
ด้วยแสงบิสมัทออกซีเฮไลด์ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐม
ภูมิเป็นแอลดีไฮด์

Crystal engineering routes toward selectivity improvement of
bismuth oxyhalide photocatalysts for partial oxidation of
primary alcohols to aldehydes

โดย ผศ.ดร. บุรภัทร์ อินทรีย์สังวร

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

มีนาคม 2562

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
(ทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่)

การศึกษาหาวิศวกรรมผลึกเพื่อเพิ่มความจำเพาะเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย
แสงบีสมัทออกไซด์เฮไลต์ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิเป็น
แอลดีไฮด์

โดย ผศ.ดร. บุรภัทร์ อินทรีย์สังวร

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Abstract

Project Code : MRG6080240

Project Title : Crystal engineering routes toward selectivity improvement of bismuth oxyhalide photocatalysts for partial oxidation of primary alcohols to aldehydes

Investigator : Asst. Prof. Dr. Burapat Inceesungvorn, Chiang Mai University

E-mail Address : binceesungvorn@gmail.com

Project Period : 2 years (2560-2562)

The initial pH value of precipitation methods has a significant impact on the photocatalytic activity of BiOBr photocatalyst. In this work, a series of BiOBr photocatalysts was prepared via a precipitation route at different initial pH values. Various characterization methods were performed to investigate the effects of pH on the structure, morphology, surface areas and optical properties of the as-prepared samples. The results indicated that the increasing pH facilitated the crystal planes of BiOBr and the agglomeration of BiOBr nanosheets leading to the decrease of crystallite plates and agglomerated size. As increasing the solution pH to 13 BiOBr also changed to Bi₂O₃. The photocatalytic activity evaluated by oxidation of benzylalcohol and benzylamine strongly depended on the initial pH value, with the BiOBr synthesised at pH 11 being the best photocatalytic activity. The enhanced photocatalytic activity of BiOBr at pH 11 was mainly attributed to its smaller crystallite size and hierarchical flower-like morphology compared to BiOBr obtained at other pHs.

Keywords: Bismuth oxyhalide; Visible light; Photocatalyst; Crystal plane

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG6080240

ชื่อโครงการ: การศึกษาหาวิศวกรรมผลึกเพื่อเพิ่มความจำเพาะเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง비스มัท ออกซีเฮไลต์ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิเป็นแอลดีไฮด์

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุรภัทร์ อินทรีย์สังวร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

อีเมลล์ : binceesungvorn@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี (2560-2562)

ค่าความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์비스มัทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีตกตะกอนมีผลต่อ ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์비스มัทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีตกตะกอน ที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆจากนั้นศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบสต่อโครงสร้างทางเคมี, สัณฐานวิทยา, พื้นที่ผิวจำเพาะ, สมบัติการดูดกลืนแสง และประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองบ่งบอกว่า ค่าความเป็นกรด-เบสส่งผลต่อระนาบผลึกและการจับกลุ่มกันของแผ่นนาโนของผลึก비스มัทออกซีโบรไมด์ นอกจากนั้นยังทำให้ความหนาของผลึกและเส้นผ่านศูนย์กลางของกลุ่มผลึกเล็กลงเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์สูงขึ้น ที่ค่าความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์เท่ากับ 13 บิสมัทออกซีโบรไมด์เปลี่ยนเป็นบิสมัทออกไซด์ ในการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์และเบนซิลเอมีน พบว่าค่าความเป็นกรด-เบสมีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา โดยบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 มี ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดเนื่องจากมีขนาดผลึกเล็กที่สุดและมีรูปร่างซับซ้อนคล้ายดอกไม้ เมื่อเปรียบเทียบกับบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ค่าความเป็นกรด-เบสอื่นๆ

คำสำคัญ: บิสมัทออกซีโบรไมด์; แสงวิชิเบิล; ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง; ระนาบผลึก

Executive summary

This work uses the crystal plane/morphology controlling approach to alter the surface reactivity of BiOBr toward an organic fine chemical synthesis; the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in this present work. The crystal planes and morphology of the BiOBr are tuned by simply varying a solution pH in the precipitation process. Although the activity toward benzyl alcohol oxidation is rather poor, the obtained catalysts show excellent conversion and product yield in the selective oxidation of benzylamine to imine. Overall, the results clearly demonstrate a success of this crystal plane controlling approach for photocatalytic activity improvement of BiOBr catalysts. The success from this work would escalate a further development of semiconductor photocatalysts in organic fine chemical synthesis.

บทที่ 1

บทนำ

เบนซัลดีไฮด์(Benzaldehyde) และสารอิมีน(Imines) เป็นสารอินทรีย์ที่นำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่นนำสารเบนซัลดีไฮด์มาใช้เป็นสารประกอบในน้ำหอมหรือนำมาใช้ในด้านเวชสำอาง[1] หรือนำสารอิมีนมาใช้เป็นสารตัวกลางในการสังเคราะห์ยา[2] ในการสังเคราะห์สารทั้งสองจะต้องใช้รีเอเจนต์ต่างๆในการสังเคราะห์[3][4] แต่รีเอเจนต์เหล่านั้นมีความเป็นพิษต่อผู้ทดลองและสิ่งแวดล้อม นอกจากนั้นยังต้องใช้เทคนิคที่มีความซับซ้อนและใช้เวลานานในการแยกสารเบนซัลดีไฮด์ และสารอิมีนออกจากสารอื่นๆหลังจากระเบิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้น ในปัจจุบันมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมาใช้ในการสังเคราะห์เบนซัลดีไฮด์และอิมีน ซึ่งสามารถช่วยเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจของสารตั้งต้น อีกทั้งเป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและใช้สารเคมีที่มีความเป็นพิษต่ำ

ในทศวรรษที่ผ่านมา ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงถือเป็นเทคโนโลยีชนิดใหม่ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในด้านการกำจัดมลพิษอินทรีย์ในน้ำและการแปลงเปลี่ยนพลังงาน [5-8] นอกจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงยังสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะโรมาติกแอลกอฮอล์และอะโรมาติกเอมีน ในช่วง10ปีที่ผ่านมาได้มีการนำไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอะโรมาติกแอลกอฮอล์และอะโรมาติกเอมีน [9][10] ต่อมาได้มีการปรับปรุงและออกแบบสารไททาเนียมไดออกไซด์ เช่น เฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ต่างกัน [11,12] หรือการเติมโลหะอื่น (metal-loading) [13,14] เป็นต้น ทั้งยังมีการใช้สารกึ่งตัวนำชนิดอื่นที่สามารถดูดกลืนแสงวิสิเบิลได้ดี เช่น CdS [15,16] และ $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ [17,18] เพื่อให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น

บิสมัทออกซีโบรไมด์ (Bismuth Oxybromide, BiOBr) เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทพี (P-type Semiconductor) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tratragonal Structure) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้น (Layered Structure) โดยเกิดจากชั้นของ $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ แทรกอยู่ระหว่างชั้นของ Br^- และในแต่ละชั้นจะเชื่อมกันด้วยแรง Van der Waals ทำให้เกิดโครงสร้างระดับนาโน 2 มิติที่มีรูปร่างแบบแผ่น (Nanosheets) อีกทั้งยังมีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 2.22-2.80 eV จึงสามารถดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลได้ [19] ทำให้มีการนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านแสงต่างๆ เช่น การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีเชิงแสง (Photoelectrochemical Water Splitting) [20] การตรึงไนโตรเจน (Nitrogen fixation) [21] ปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิงโดยใช้แสงอาทิตย์ (Photoreduction of CO_2 into solar fuels) [22] เป็นต้น บิสมัทออกซีโบรไมด์ถูกนำมาใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ สารเบน

ซิลแอลกอฮอล์และเบนซิลเอมีน ซึ่งเมื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลกอฮอล์จะให้ค่า Selectivity >99% อย่างไรก็ตามค่า Conversion ที่ได้ยังค่อนข้างต่ำเพียง 21.6 % [23] ดังนั้นผู้ทดลองจึงสนใจพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสทออกซีโบรไมด์ให้ดีขึ้น ผลงานวิจัยก่อนหน้านี้ [45] บ่งชี้ว่าค่าความเป็นกรด-เบสที่ต่างกันในการสังเคราะห์บิสทออกซีโบรไมด์มีผลต่อสัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิวของบิสทออกซีโบรไมด์ ซึ่งอาจทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์และเอมีนมีประสิทธิภาพดีขึ้นได้ ผู้ทดลองจึงสนใจศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบสต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

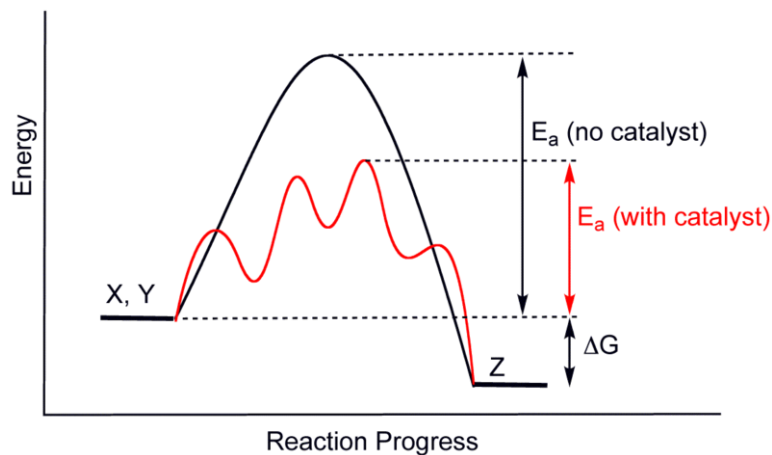
จากปัญหาดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพบิสทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆและทำการศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบสที่มีต่อสมบัติทางเคมี ลักษณะทางกายภาพและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของบิสทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ได้

วัสดุที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ถูกทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารแอลกอฮอล์และออกซิเดชันของสารเอมีนภายใต้แสงสีขาว ของไดโอดชนิดเปล่งแสง (White LED) โดยวิเคราะห์ค่า Conversion และ Selectivity ของเบนซิลแอลกอฮอล์และเบนซิลเอมีน และด้วยเทคนิค Gas Chromatography ที่มีตัวตรวจวัดเป็น Flame- Ionization detector และ Flame Photometric Detectors (GC-FID-FPD) และทำการศึกษาคโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ศึกษาลักษณะทางกายภาพโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เทคนิคการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area, BET) และศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงโดยเทคนิคการวัดค่าการสะท้อนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)

1.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic Process)

1.1.1 การเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในปฏิกิริยาเพื่อทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy, E_a) ของปฏิกิริยานั้นๆ ซึ่งจะส่งผลให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากและทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น แต่จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของพลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ [25]



รูป 1.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

1.1.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง หมายถึง การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารกึ่งตัวนำซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยแสง เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [26]

1.1.3 องค์ประกอบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [24]

1.พลังงานแสงโฟตอน (Photon Energy, $h\nu$) ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาพลังงานแสงที่ให้อยู่ต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้

2.ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น สารกึ่งตัวนำที่สามารถดูดกลืนแสงได้

3.ตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งสารละลายอินทรีย์สามารถละลายเบนซิลแอลกอฮอล์และเบนซิลเอมีน

4.ออกซิเจน ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนที่มีประจุลบในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.1.4 พลังงานแสง

พลังงานแสงในรูปของโฟตอน ซึ่งถูกใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ต้องมีค่าพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้น หรือช่องว่างแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยากระตุ้นได้ ซึ่งค่าพลังงานสามารถหาได้จากสมการ (1) และ (2) ดังนี้

$$E=h\nu \quad (1)$$

$$E=hc/\lambda \quad (2)$$

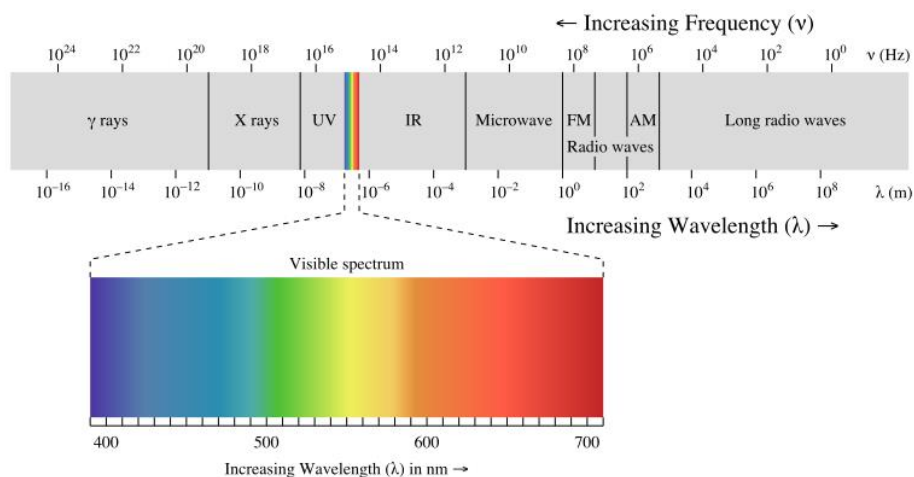
เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม, จูล

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ เท่ากับ 6.625×10^{-34} จูล.วินาที

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิร์ตซ์ หรือ หนึ่งส่วนวินาที

λ คือ ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง เท่ากับ 2.997×10^8 , เมตร/วินาที



รูป 1.2 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

จากรูป 1.2 พบว่าช่วงแสงอาทิตย์จากธรรมชาติที่ส่องลงมายังพื้นโลกมีช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่แสงยูวี (200-400 nm) จนถึงแสงวิสิเบิล (400-700 nm) โดยแสงที่ส่องลงมาจะมีปริมาณแสงยูวีประมาณ 5% ซึ่งน้อยกว่าแสงวิสิเบิลที่มีปริมาณมากถึง 43% ทำให้หลายๆรายวิจัยมุ่งเน้นในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดี เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา [27]

1.1.5 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่ง ปฏิกิริยาได้ดังนี้

1.การเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการสังเคราะห์

2.การเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการสังเคราะห์

1.1.6 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส

1.โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น นิกเกิล ทองแดง โคโรเนียม

2.สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ และสังกะสีออกไซด์

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการกระตุ้นด้วยพลังงานแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นสารประเภทกึ่งตัวนำ เนื่องจากสารกึ่งตัวนำประกอบด้วยแถบเวเลนซ์และแถบการนำ ซึ่งทั้งสองแถบจะแยกออกจากกันทำให้เกิดช่องว่างแถบพลังงานระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบการนำ ในขณะที่สารกลุ่มโลหะทรานซิชันหรือโลหะตัวนำจะประกอบด้วยแถบเวเลนซ์และแถบการนำซึ่งอยู่ติดกัน ดังนั้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสงโฟตอน อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์จะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ และในแถบเวเลนซ์จะเกิดโฮลซึ่งมีประจุบวกเกิดขึ้น เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole Pair) เนื่องจากโลหะตัวนำไม่มีช่องว่างแถบพลังงานจึงมีโอกาสเกิดการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ง่ายกว่าในกรณีสารกึ่งตัวนำ ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นจึงนิยมใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.1.7 คุณสมบัติที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารกึ่งตัวนำ [28]

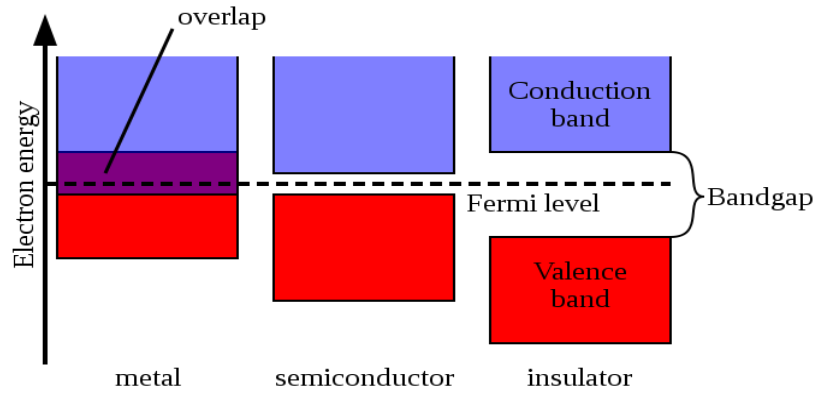
1.ชนิดของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำ หมายถึง สารที่มีคุณสมบัติอยู่ระหว่างตัวนำ และฉนวน โดยสารตัวนำ สารกึ่งนำ และฉนวนจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแตกต่างกัน คือ

1.สารตัวนำ จะเกิดการซ้อนทับกันของแถบเวเลนซ์ และแถบการนำ ทำให้ไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน

2.สารกึ่งตัวนำ มีค่าช่องว่างแถบพลังงานแคบประมาณ 1-3 eV [29]

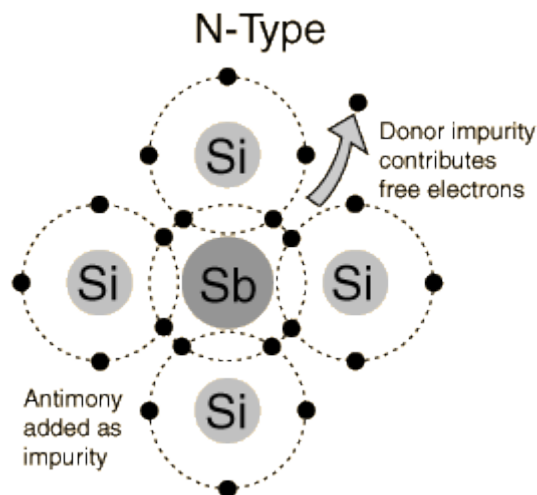
3.ฉนวน มีค่าช่องว่างแถบพลังงานตั้งแต่ 3 eV ขึ้นไป ซึ่งมีค่ากว้างมากทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถข้ามไปยังแถบการนำได้



รูป 1.3 ช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน

เนื่องจากคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำคือมีอิเล็กตรอนอิสระอยู่น้อยจึงไม่สามารถให้กระแสไฟฟ้าไหลเป็นจำนวนมากได้ ดังนั้นการใช้สารกึ่งตัวนำอย่างเดียวจึงไม่สามารถทำประโยชน์มากนัก จึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติโดยการเจืออะตอมสารอื่นลงไปในสารกึ่งตัวนำ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติที่ต้องการ เรียกสารกึ่งตัวนำนั้นว่า สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ หรือสารกึ่งตัวนำประกอบ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

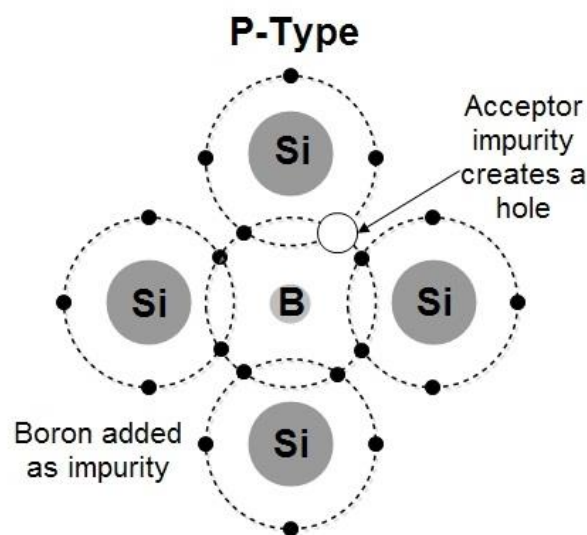
1. สารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (N-type Semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการจับตัวของอะตอมสองชนิดแล้วทำให้มีอิเล็กตรอนเกิน อิเล็กตรอนที่เกินมานี้สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในผลึกนั้นๆ จึงยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลได้เช่นเดียวกับตัวนำทั่วไป



รูป 1.4 สารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น

ตัวอย่างสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็นแสดงดังรูป1.4 การเจือซิลิคอน (Silicon) ด้วยอะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวขึ้นไป เช่น ฟอสฟอรัส (Phosphorus) หรือพลวง (Antimony) ซึ่งเป็นสารในตารางธาตุหมู่ที่ 5 ทำให้เหลือ 1 อิเล็กตรอนอิสระที่ไม่สามารถเกิดพันธะโควาเลนซ์กับอะตอมของซิลิคอนได้ อิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้สามารถนำกระแสไฟฟ้าได้เมื่อได้รับพลังงานไฟฟ้าภายนอก สารเจือที่ให้อิเล็กตรอนเกินมานี้ เรียกว่า donor atom ซึ่งจะทำให้สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์มีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น

2.สารกึ่งตัวนำประเภทพี (P-Type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการจับตัวของอะตอมสองชนิด เช่น ซิลิคอน มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว และโบรอน (Boron) มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว ดังรูป1.5 เมื่อจับกันแล้วทำให้อิเล็กตรอนขาด 1 ตัว แล้วทำให้เกิดที่ว่างซึ่งเรียกว่า โฮล ซึ่งอิเล็กตรอนในตำแหน่งข้างเคียงกับโฮลจะเคลื่อนที่ไปอยู่ในโฮลนั้นแทน ทำให้ดูคล้ายกับการเคลื่อนที่ของของโฮลได้จึงทำให้กระแสไฟฟ้าไหลได้



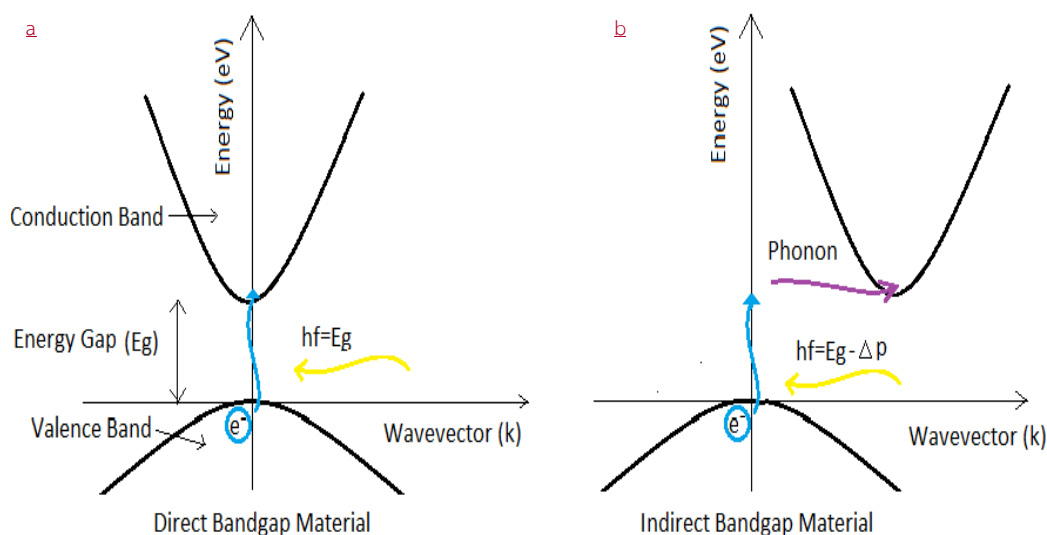
รูป 1.5 สารกึ่งตัวนำประเภทพี

2.ชนิดของช่องว่างแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำ [30]

คุณสมบัติเฉพาะทางด้านแสงของสารกึ่งตัวนำขึ้นอยู่กับช่องว่างแถบพลังงานซึ่งหมายถึง ความแตกต่างของพลังงานระหว่างแถบเวเลนซ์ และแถบการนำ โดยคำนวณจากจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบการนำ ดังสมการที่ (3)

$$E_g = E_c - E_v \quad (3)$$

ในสารกึ่งตัวนำแบ่งชนิดของช่องว่างแถบพลังงานเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (Direct Band Gap) ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบการนำที่มีค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอนเท่ากัน แสดงดังรูป 1.6(a) และช่องว่างแถบพลังงานแบบอ้อม (Indirect Band Gap) ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบการนำที่มีค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอนที่ต่างกันแสดงดังรูป 1.6(b)



รูป 1.6 แผนภาพแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (a) ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (b) ช่องว่างแถบพลังงานทางอ้อม

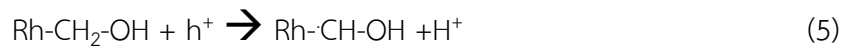
1.1.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลแอลกอฮอล์

กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลแอลกอฮอล์สามารถอธิบายได้จากรูป 1.7 [31] ในขั้นตอนแรกพลังงานแสงโฟตอนจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ดังสมการ (4) และในแถบเวเลนซ์จะเกิดโฮลที่มีประจุบวก ทั้งอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ได้ อย่างอิสระในแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำ ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นทำให้เกิดปรากฏการณ์คู่อิเล็กตรอนและโฮลกระจายอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่อไปโฮลจะทำปฏิกิริยากับสารเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นอนุมูลอิสระของเบนซิลแอลกอฮอล์ดังสมการ (5) ในขณะเดียวกันแก๊สออกซิเจนในระบบจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเป็นปฏิกิริยารีดักชัน กลายเป็นอนุมูลอิสระของแก๊สออกซิเจน (superoxide radical) ดังสมการ (6) หลังจากนั้นอนุมูลอิสระของเบนซิลแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของแก๊สออกซิเจนได้สารผลิตภัณฑ์เป็นเบนซาลดีไฮด์และเปอร์ออกไซด์ดังสมการ (7) หรือในทางกลับกัน

อนุมูลอิสระของเบนซิลแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับโฮลอีกครั้งได้สารผลิตภัณฑ์เป็นเบนซิลดีไฮด์ดังสมการที่ (8)



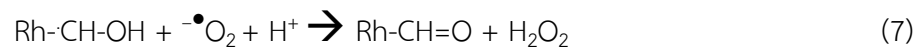
Oxidation reaction



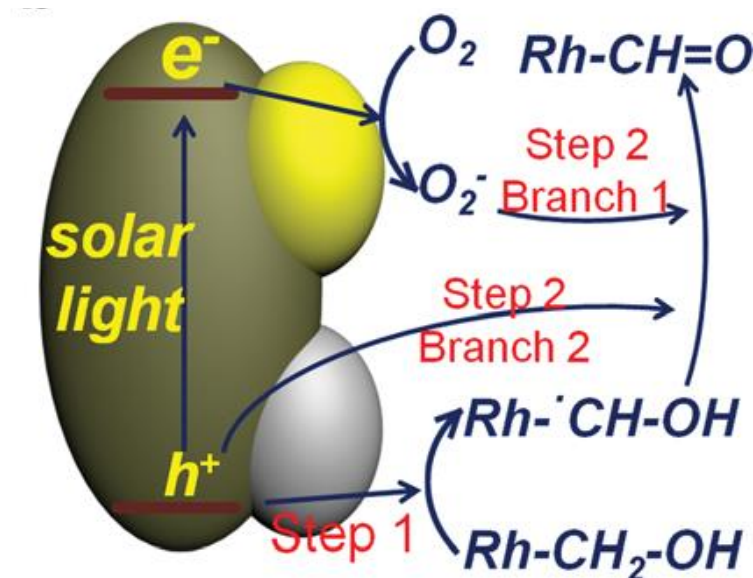
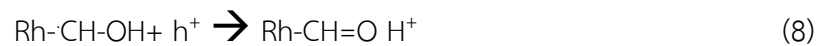
Reduction reaction



ซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (Superoxide Radical, $\cdot\text{O}_2^-$) ที่เกิดขึ้นจัดเป็นสารแอคทีฟสปีชีส์ (Active Species) ที่สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์และทำให้เกิดเป็นสารเบนซิลดีไฮด์



หรือ



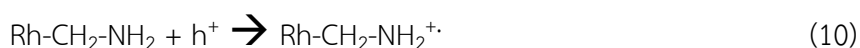
รูป 1.7 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลแอลกอฮอล์ [31]

1.1.9 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลเอมีน

กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลแอลกอฮอล์สามารถอธิบายได้จาก รูป 1.8 [32] ในขั้นตอนแรกพลังงานแสงโฟตอนจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ดังสมการ (9) และในแถบเวเลนซ์จะเกิดโฮลที่มีประจุบวก ทั้งอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ได้ อย่างอิสระในแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำ ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นทำให้เกิดปรากฏการณ์คู่อิเล็กตรอนและโฮลกระจายอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่อไปโฮลจะทำปฏิกิริยากับสารเบนซิลเอมีนเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นอนุมูลอิสระประจุบวกของเบนซิลเอมีนดังสมการ (10) ในขณะเดียวกันแก๊สออกซิเจนในระบบจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเป็นปฏิกิริยารีดักชัน กลายเป็นอนุมูลอิสระของแก๊สออกซิเจน (superoxide radical) ดังสมการที่(11) ต่อมาอนุมูลอิสระของแก๊สออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระประจุบวกของเบนซิลเอมีนไปสารผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีนเมทานามีนและเปอร์ออกไซด์ดังสมการ (12) หลังจากนั้นเบนซีนเมทานามีนจะทำปฏิกิริยากับเบนซิลเอมีนอีกหนึ่งตัวได้เป็นสารอิมีนดังสมการ (13) นอกจากนั้นสารเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารอนุมูลอิสระของแก๊สออกซิเจนกับอนุมูลอิสระประจุบวกของเบนซิลเอมีนสามารถทำปฏิกิริยากับเบนซิลเอมีนได้เป็นเบนซีนเมทานามีนอีกด้วยดังสมการ (14)



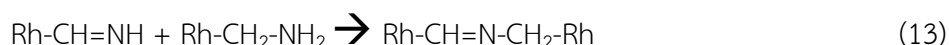
Oxidation reaction



Reduction reaction

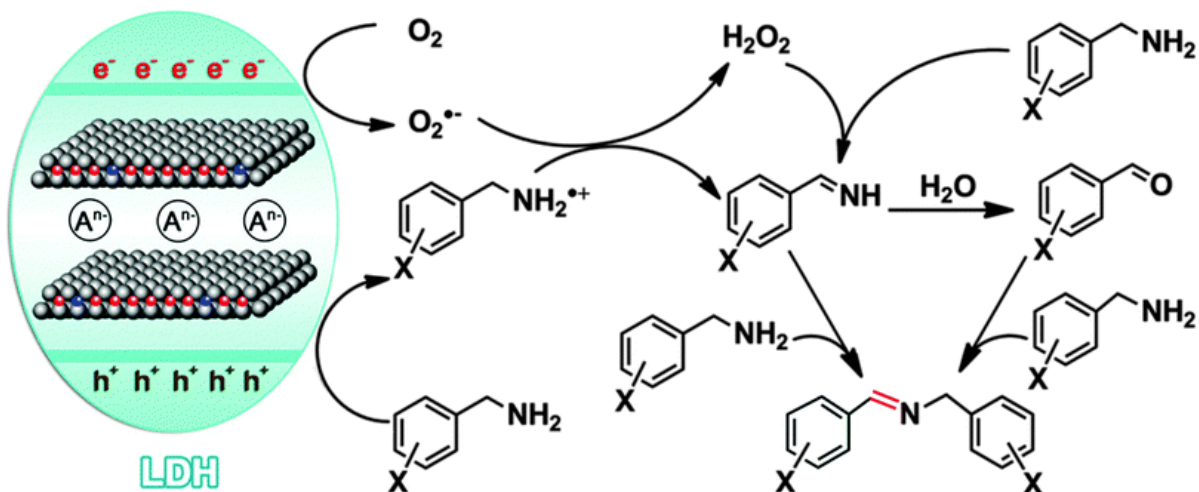


จากนั้นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลจะออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้เป็นสารตัวกลางที่ทำให้เกิด N-Benzylidenbenzylamine



หรือ





รูป 1.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในปฏิกิริยาควบของสารเบนซิลเอมีน (Benzylamine Coupling) [32]

1.2 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

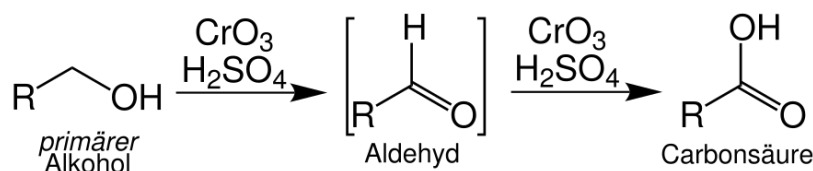
1.2.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method)

วิธีการตกตะกอนเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ง่ายและสะดวก สามารถสังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิและความดันปกติ นิยมใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่ไม่ซับซ้อน สามารถตกตะกอนและเกิดผลึกได้ง่าย [33] ในสภาวะสารละลายยิ่งยวด โมเลกุลหรือไอออนจะเกิดการรวมตัวกันเป็นนิวเคลียสผลึกและเกิดการเติบโตได้ ตะกอนของผลึกที่ต้องการสังเคราะห์นั้นในสารละลาย วิธีการตกตะกอนจำเป็นต้องควบคุมปัจจัยต่างๆ เช่น ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอุณหภูมิที่เหมาะสม เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้ส่งผลต่อการเกิดวัฏภาคเชิงผลึก ขนาดและรูปร่างของผลึก

1.3 สรุปสาระสำคัญจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 ความสำคัญของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์

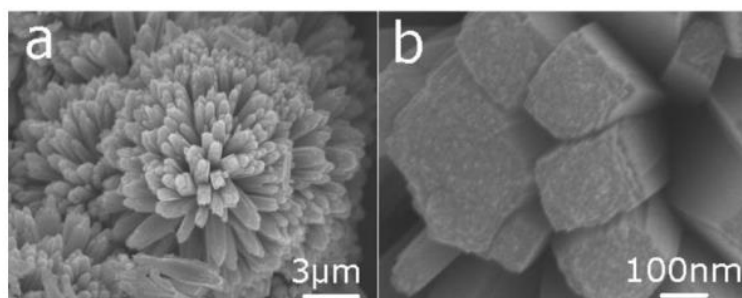
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์เป็นสารแอลดีไฮด์หรือคีโตนเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญ เนื่องจากสารเหล่านี้สามารถนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เช่น นำมาเป็นสารตัวกลางในด้านอุตสาหกรรมอาหารหรือเวชสำอาง โดยปกติแล้วสารแอลดีไฮด์จะสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารออกซิไดซ์ที่รุนแรง เช่น โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate) และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate) เป็นต้น [3] ดังรูป 1.9



รูป 1.9 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ [3]

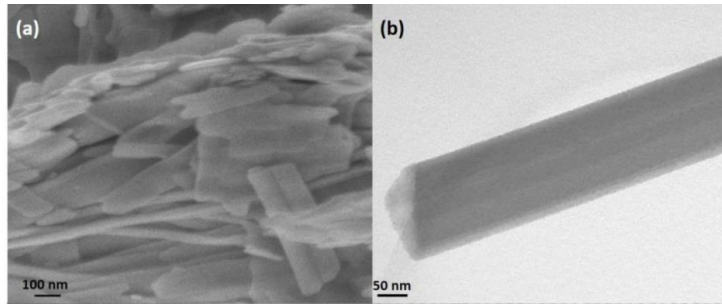
ซึ่งสารออกซิไดซ์เหล่านี้นั้นเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและผู้ทดลอง ดังนั้นในปัจจุบันจึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมาช่วยในการสังเคราะห์ ทำให้สามารถสังเคราะห์สารเหล่านี้นได้ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งยังลดการใช้สารเคมีอันตรายและไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและผู้ทดลอง อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้อีกด้วย

ในปี 2011 Cong-Ju Li และคณะได้ทำการสังเคราะห์ TiO_2 เฟส rutile ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ภายใต้แสงยูวี ผลการทดลองพบว่า TiO_2 ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 150°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ให้ Benzaldehyde yield เท่ากับ 27.5% และค่า Selectivity > 99% [34]



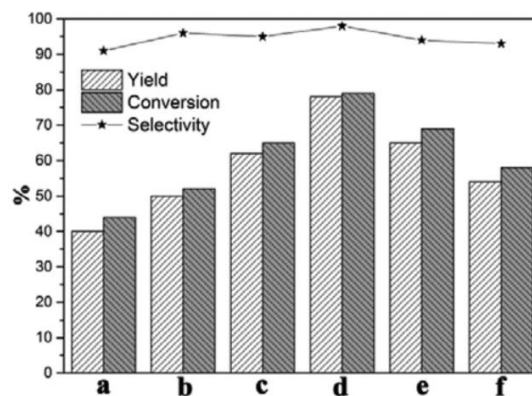
รูป 1.10 ภาพถ่ายSEM (a) ภาพกำลังขยายต่ำ (b) ภาพกำลังขยายสูง [34]

ในปี 2013 Xiaoyi Xiao และคณะได้ทำการสังเคราะห์ $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ภายใต้แสงวิสิเบิล ผลการทดลองพบว่า $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่นให้ Conversion เท่ากับ 44% และ Selectivity > 99% [35]



รูป 1.11 (a) ภาพถ่ายSEM (b) ภาพถ่ายTEM [35]

ในปี 2015 Ya Liu และคณะได้ทำการสังเคราะห์ CdS ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ภายใต้แสงวิสิเบิล ผลการทดลองพบว่า CdS ที่สังเคราะห์ได้ให้ผล % Conversion เท่ากับ 40 และ % Selectivity เท่ากับ 90 หลังจากนั้น Ya Liu ได้ทำการปรับปรุง CdS โดยการนำ SnO₂ มาคอมโพสิตในอัตราส่วนต่างๆ จากการทดลองพบว่า CdS/15%SnO₂ ให้ค่า Conversion สูงสุดเท่ากับ 80% และให้ Selectivity > 99% [36]

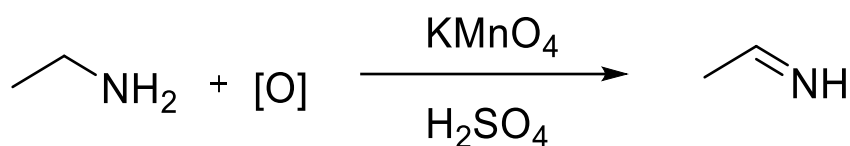


รูป 1.12 (a) CdS; (b) CdS/5%SnO₂; (c) CdS/10%SnO₂; (d) CdS/15%SnO₂; (e) CdS/20%SnO₂; (f) CdS/25%SnO₂ [36]

1.3.2 ความสำคัญของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีน

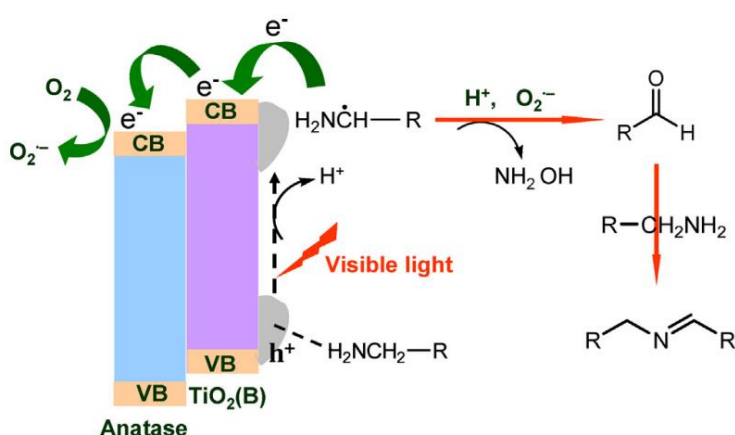
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีนไปเป็นอิมีนมีความสำคัญอย่างมากเนื่องจากสารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นแหล่งของของธาตุไนโตรเจนจึงถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การนำมาเพื่อเป็นสารตัวกลางในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบและถูกนำมาใช้ด้านชีววิทยาและยาในการเตรียมสารที่มีการออกฤทธิ์ทางชีวภาพในการรักษาโรค [2] ในการเตรียมสารอิมีนจะต้องเอาสารประกอบเอมีนมาทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง [37] อีกทั้งยังต้องใช้เวลานานในการทำให้ปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ ดังนั้นการ

เปลี่ยนสารเอมีนไปเป็นอิมีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงได้รับความสนใจมากกว่าเนื่องจากเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยลง



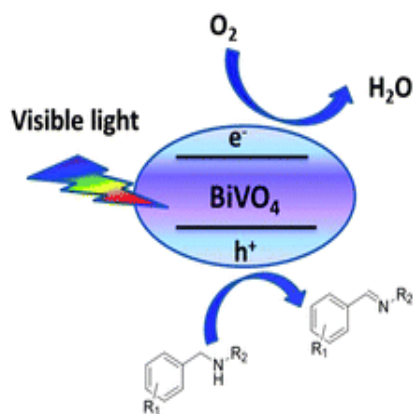
รูป 1.13 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีนปฐมภูมิ [4]

ในปี 2015 Jun Dai และคณะได้ทำการสังเคราะห์ TiO_2 เฟสผสมระหว่าง TiO_2 (brookite) กับ anatase เพื่อนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนภายใต้แสงยูวี โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์ โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน 35%:65% ของเฟส brookite /anatase และการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C ให้ค่า Conversion และ Selectivity สูงที่สุดเท่ากับ 92% และ 94% ตามลำดับ [12]



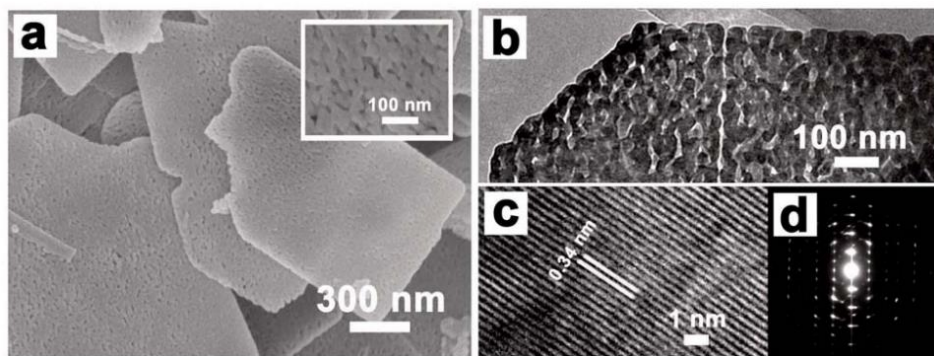
รูป 1.14 ปฏิกิริยาออกซิเดชันเบนซิลเอมีนของ brookite /anatase [12]

ในปี 2012 Bo และคณะได้ทำการสังเคราะห์ BiVO_4 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนภายใต้แสงวิสิเบิล โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์ จากการทดลองพบว่า BiVO_4 ที่สังเคราะห์ได้ให้ค่า Conversion และ Selectivity > 99 % [38]



รูป 1.15 ปฏิกริยาเบนซิลเอมีนออกซิเดชันของ BiVO_4 [38]

ในปี 2013 Weiwei Zhao และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ CdS ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนภายใต้แสงวิสิเบิล โดยเลือกใช้ตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน จากการทดลองพบว่าทำตัวละลายที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ให้ค่า Conversion และ Selectivity สูงสุดคือ DMF นอกจากนั้นจากรูป 1.16 พบว่า CdS ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะที่มีรูพรุนขนาดประมาณ 5-10 nm [16]

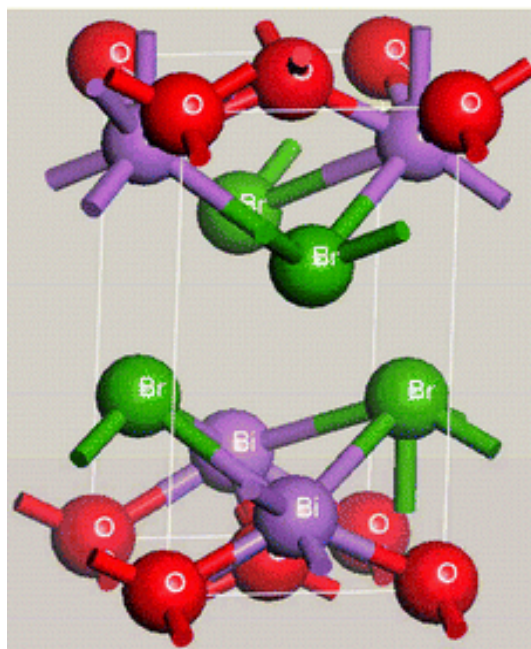


รูป 1.16 (a) SEM (b) TEM (c) HRTEM (d) รูปแบบ SAED pattern [16]

1.4 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมีทออกซีโบรไมด์

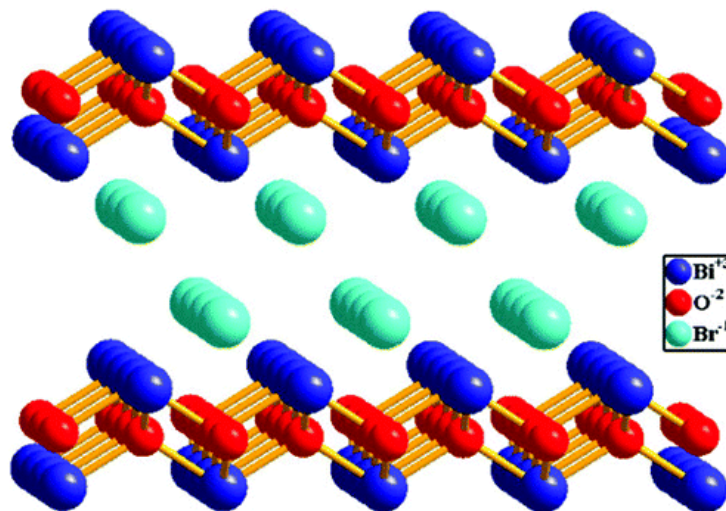
1.4.1 โครงสร้างผลึกของบิสมีทออกซีโบรไมด์

บิสมีทออกซีโบรไมด์เป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด (V-VI-VII Ternary Compound) ได้แก่ธาตุหมู่ที่ 5, 6 และ 7 คือธาตุ Bi, O และ Br ตามลำดับ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 304.8838 g/mol [39] ในสภาวะอุณหภูมิห้องจะปรากฏอยู่ในรูปผลึกของแข็งสีขาว



รูป 1.17 โครงสร้างของผลึกบิส്മัทออกซีโบรไมด์ [40]

จากรูป 1.17 แสดงโครงสร้างผลึกของบิส്മัทออกซีโบรไมด์แบบเตตระโกนอล (Tetragonal Structure) ที่มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของสารที่มีสูตรเคมี PdFCl หน่วยเซลล์ (Unit Cell) ของ BiOBr ประกอบด้วยโมเลกุลของบิส്മัทออกซีโบรไมด์สองโมเลกุล โดยมีจำนวนอะตอม Bi, O และ Br อย่างละ 2 อะตอม คิดเป็นสัดส่วนของแต่ละธาตุเท่ากับ 1 ซึ่งตรงกับสูตรทั่วไปของบิส്മัทออกซีโบรไมด์จากโครงสร้างผลึก พบว่ามีลักษณะเป็นชั้นที่ประกอบด้วยชั้นของ $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ แทรกด้วยชั้นคู่ของโบรมายด์ไอออน (2Br^-) เกิดเป็นแผ่นของ $[\text{Br-Bi-O-Bi-Br}]$ ซึ่งแต่ละแผ่นจะเกิดซ้อนกันเป็นชั้น (Layer Stack) ดังรูป 1.18 โดยแต่ละชั้นจะเชื่อมต่อกันด้วยแรง Van der Waals ผ่านอะตอมของโบรมีนตามแนวแกน c ทำให้เกิดโครงสร้างระดับนาโนรูปร่าง 2 มิติแผ่น [40]



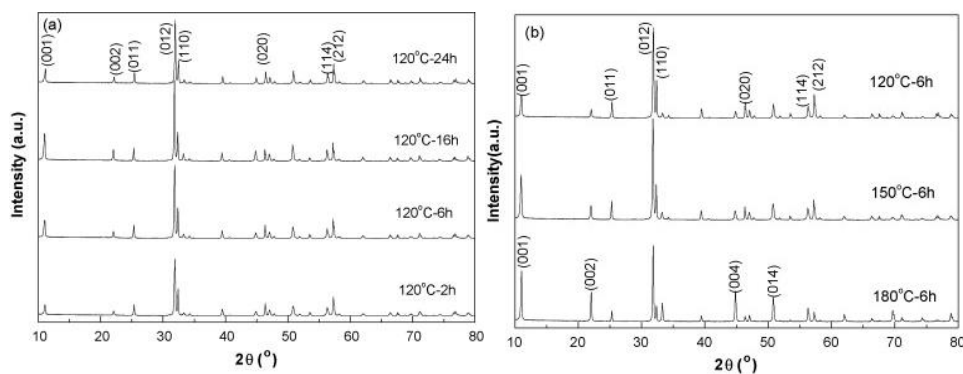
รูป 1.18 โครงสร้างของบิส്മัทออกซีโบรไมด์แบบเป็นชั้นซ้อนกัน [40]

บิส്മัทออกซีโบรไมด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ วิธีการตกตะกอน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และการเผาที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น ซึ่งในแต่ละวิธีจะให้ลักษณะรูปร่างของบิส്മัทออกซีโบรไมด์ BiOBr ที่แตกต่างกันออกไป

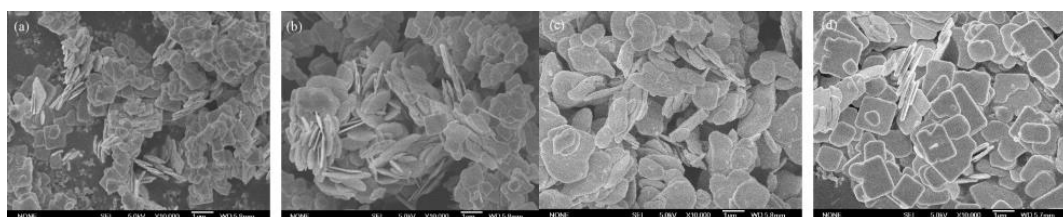
1.4.2 การสังเคราะห์บิส്മัทออกซีโบรไมด์

1.4.2.1 การสังเคราะห์บิส്മัทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

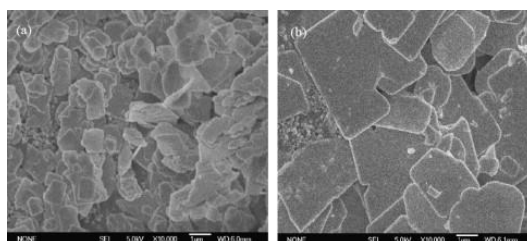
การสังเคราะห์บิส്മัทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถควบคุมสัณฐานวิทยาและความเป็นผลึกของสารได้ อีกทั้งยังสามารถปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อการขนาดและรูปร่างของบิส്മัทออกซีโบรไมด์ได้ ในการสังเคราะห์บิส്മัทออกซีโบรไมด์นั้น จะใช้ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ KBr ละลายในกรดไนตริก จากนั้นจึงนำสารละลายใส่ในอโตเคฟ (Autoclave) แล้วให้ความร้อนสูงประมาณ $60\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา $12\text{--}48\text{ h}$ ในปี 2010 Zheng Jiang ได้ทำการสังเคราะห์บิส്മัทออกซีโบรไมด์สำหรับบำบัดสีย้อม methyl orange และพบว่า อุณหภูมิและเวลามีผลต่อการเพิ่มของระนาบ (001) นอกจากนั้นผลของอุณหภูมิและเวลายังมีผลต่อสัณฐานวิทยา โดยเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลานาน จะทำให้ผลึกมีขนาดใหญ่และหนาขึ้น [41]



รูป 1.19 กราฟ XRD ของบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ด้วย (a) ระยะเวลาต่างๆ และ (b) อุณหภูมิต่างๆ [41]



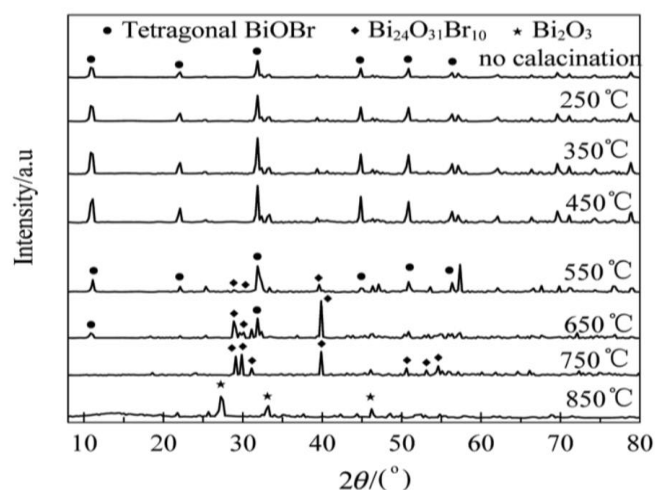
รูป 1.20 ภาพ SEM ของบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่เวลา (a) 2 h, (b) 6 h, (c) 16 h และ (d) 24 ชั่วโมง [41]



รูป 1.21 ภาพ SEM ของบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่อุณหภูมิ (a) 150 °C และ (b) 180 °C [41]

1.4.2.2 การสังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination method)

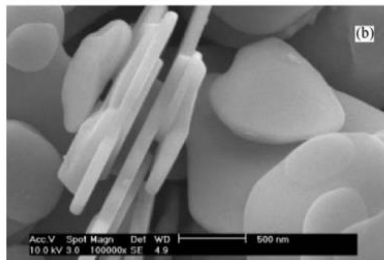
ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างกายภาพและทางเคมีของสาร อีกทั้งยังจำกัดสารอื่นไม่ให้ปนเปื้อนในสารที่สังเคราะห์ ในปี 2012 Yu Changlin และคณะได้ทำการสังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์ด้วยให้วิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง โดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน จากผลการสังเคราะห์พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้บิสมัทออกซีโบรไมด์เปลี่ยนเป็น $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ และ Bi_2O_3 [42]



รูป 1.22 กราฟ XRD ของบิส്മัทออกซีโบรไมด์ที่เผา ณ อุณหภูมิต่างๆ [42]

1.4.2.3 การสังเคราะห์บิส്മัทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีตกตะกอน

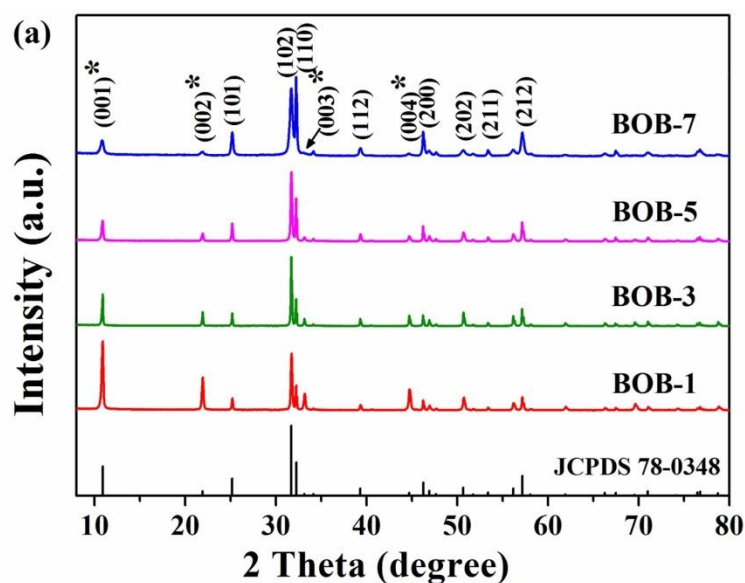
วิธีตกตะกอนเป็นวิธีที่ง่ายต่อการสังเคราะห์และสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง ในปี 2007 An Huizhong และคณะได้สังเคราะห์ BiOX (X=Cl, Br, และI) ผลการทดลองพบว่าบิส്മัทออกซีโบรไมด์ที่ได้มีลักษณะเป็น nanosheet ขนาดประมาณ 100 nm [43]



รูป 1.23 ภาพ SEM ของบิส്മัทออกซีโบรไมด์ [43]

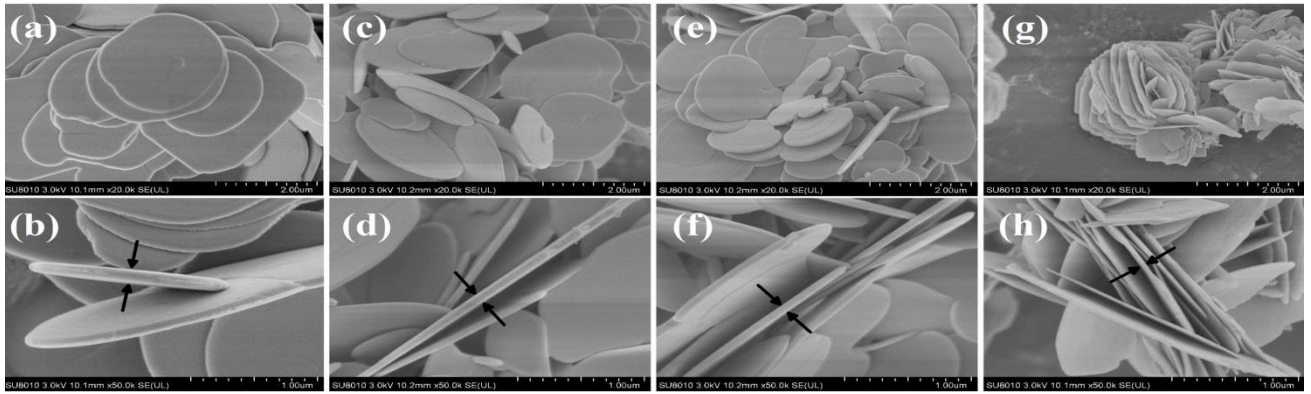
1.4.3 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2016 Lian Lu และคณะได้ทำการสังเคราะห์บิสฟีนอลเอพอลิเมอร์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1, 3, 5 และ 7 เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาย่อยสลาย bisphenol A (BPA) ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต และทำการศึกษาค่า pH ต่อสัณฐานวิทยาของบิสฟีนอลเอพอลิเมอร์ได้นอกจากนี้ยังศึกษาความแตกต่างของประสิทธิภาพบิสฟีนอลเอพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละค่าความเป็นกรด-เบสจากผลของการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสเพิ่มมากขึ้น ความเข้มฟลัก (Intensity) ของระนาบ (001) จะลดลงแต่ระนาบ (110) จะเพิ่มขึ้น



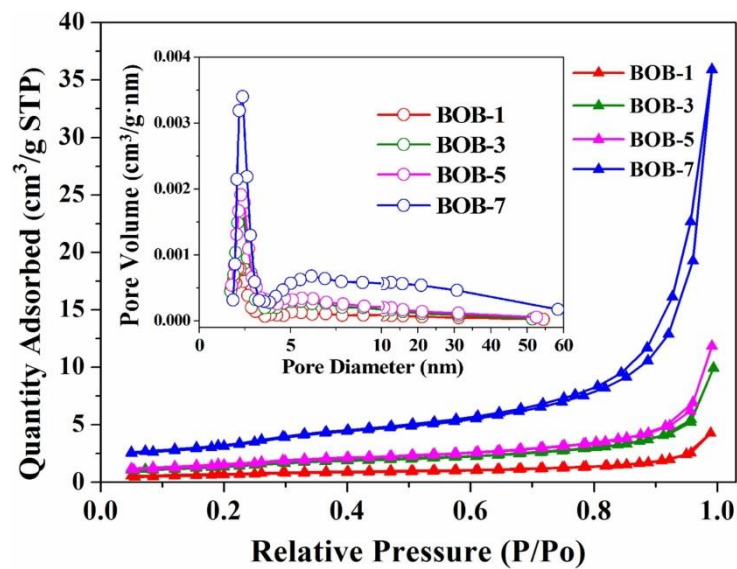
รูป 1.24 ภาพ XRD

นอกจากนั้นค่า pH ที่แตกต่างกันยังส่งผลต่อรูปร่างและขนาดของบิสฟีนอลเอพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากรูป 1.25 จะเห็นว่าบิสฟีนอลเอพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นแบบ nanosheets แต่ความแตกต่างที่เห็นได้ชัดเมื่อค่า pH สูงขึ้นคือ ขนาดของผลึกจะเล็กลง นอกจากนั้นผลึกที่ค่าความเป็นกรด-เบส 1, 3 และ 5 จะอยู่รวมกลุ่มกันแบบหลวมๆ แต่ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ผลึกจะรวมกลุ่มกันหนาแน่นคล้ายกลีบดอกไม้ม้วน [44]

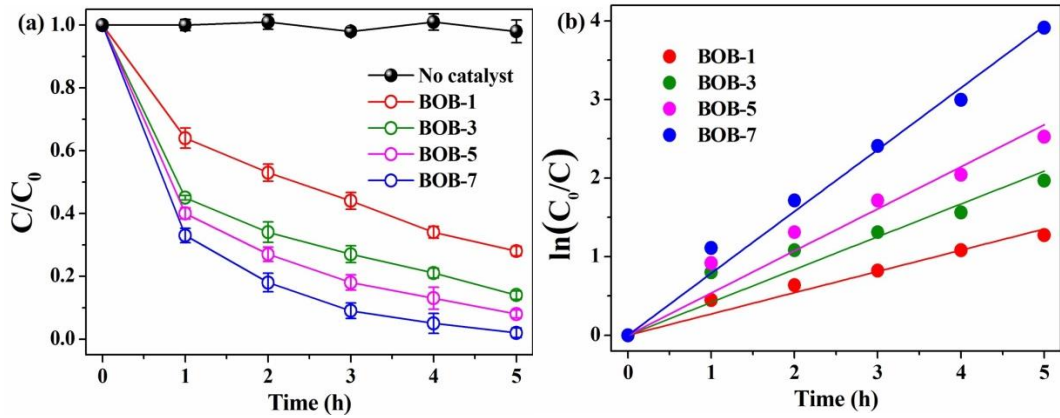


รูป 1.25 ภาพ SEM ของบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ (a-b) pH1 (c-d) pH3 (e-f) pH5 และ (g-h) pH7

ผลของค่าความเป็นกรด-เบสที่สูงขึ้นยังส่งผลให้พื้นที่ผิวมากขึ้น จึงทำให้บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่มีความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 มีอัตราการย่อยสลายดีที่สุด [44]

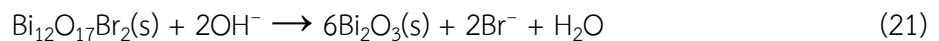
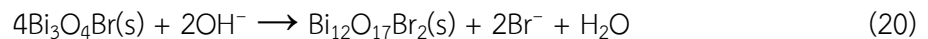
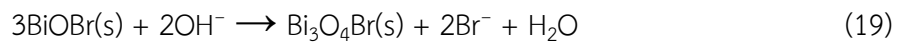
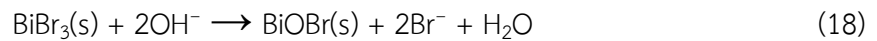
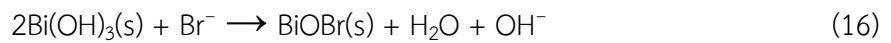


รูป 1.26 กราฟ BET N_2 adsorption-desorption isotherms และกราฟการกระจายขนาดของรูพรุนของ บิสมัทออกซีโบรไมด์



รูป 1.27 (a)กราฟแสดงประสิทธิภาพ และ (b) อัตราการย่อยสลาย BPA ของบิสมัทออกซีโบรไมด์

ในปี 2014 Kun-Lin Li และคณะได้ทำการสังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 100–250 °C และที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1–14 เพื่อนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย CV จากการทดลองพบว่าค่าความเป็นกรด-เบสมีผลต่อการเกิดบิสมัทออกซีโบรไมด์ในเฟสอื่น เนื่องจากการแข่งขันของ Br^- กับ OH^- ดังสมการ (15–21) และตาราง 1.1 [45]

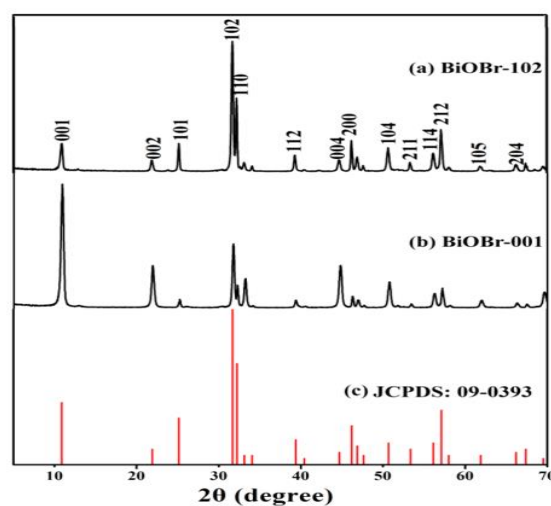


ตาราง 1.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสผลึกของบิสมัทออกไซด์โบรไมด์ ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่าความเป็นกรด-เบส ที่แตกต่างกันและอุณหภูมิ

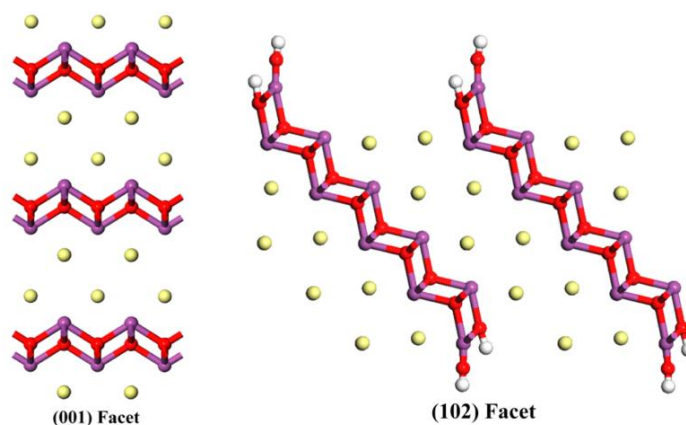
pH	Temp (°C)			
	100	150	200	250
1	Δ	Δ	Δ	Δ
4	Δ	Δ	Δ	Δ
7	Δ	Δ	Δ	Δ
10	Δ	Δ	Δ	Δ
12	Δ	Δ	Δ	Δ
13	θ	θ	∞	∞
14	α	α	α	α

Δ BiOBr, θ Bi₃O₄Br, ∞ Bi₁₂O₁₇Br₂, α Bi₂O₃

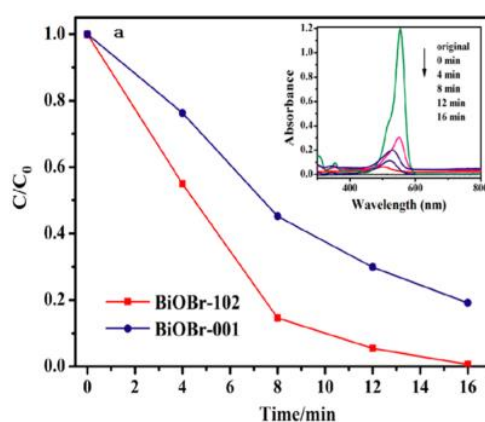
ในปี 2014 Haijun Zhang และคณะได้ทำการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์โบรไมด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย RhB จากผลการสังเคราะห์พบว่าเมื่อใช้เวลาในการให้ความร้อนที่แตกต่างกันจะทำให้การเติบโตของผลึกจะเปลี่ยนไป จากรูป 1.28 จะเห็นความแตกต่างของความเข้มฟลักที่ระนาบ (001) และ (102) ซึ่งการมีความเข้มฟลักที่เด่นชัดแตกต่างกันนั้นแสดงถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมที่แตกต่างกันไปในแต่ละระนาบ (รูป 1.29) จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายต่างกัน โดยบิสมัทออกไซด์โบรไมด์ระนาบ (102) สามารถย่อย RhB ได้ดีกว่าบิสมัทออกไซด์โบรไมด์ระนาบ (001) ดังรูป 1.30 [46]



รูป 1.28 ภาพ XRD ของบิสมัทออกไซด์โบรไมด์ (a) ระนาบ (102), (b) ระนาบ (001) และ (c) JCPDS 09-0393

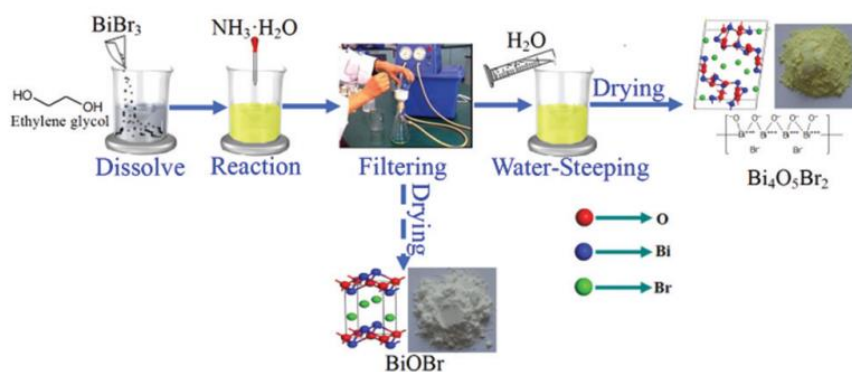


รูป 1.29 โครงสร้างบิสมีทออกซีโบรไมด์ระนาบ (001) และ(102) [46]

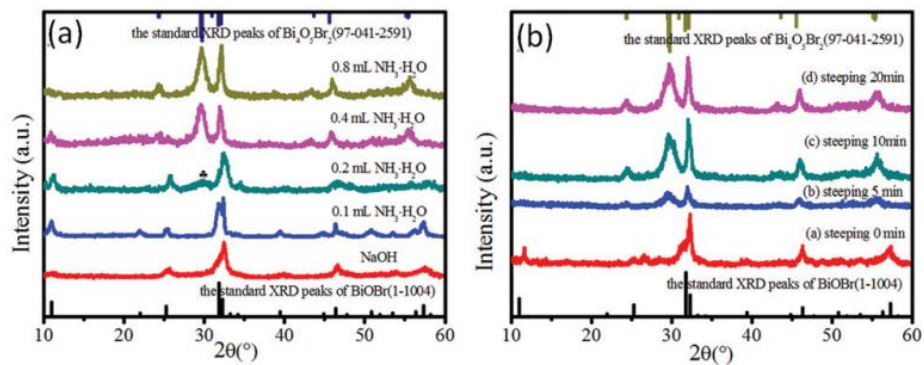


รูป 1.30 ประสิทธิภาพการย่อย RhB ของบิสมีทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ได้ [46]

ในปี 2016 Rui Li และคณะได้ทำการสังเคราะห์บิสมีทออกซีโบรไมด์ด้วยวิธีไฮโดรไลซิส จากการทดลองพบว่าปริมาณของเบสที่เติมลงไปมีผลต่อการเปลี่ยนบิสมีทออกซีโบรไมด์กลายเป็น $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ นอกจากนั้นระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้นจะทำให้บิสมีทออกซีโบรไมด์เปลี่ยนเป็น $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ได้มากขึ้น ดังรูป 1.31, 1.32

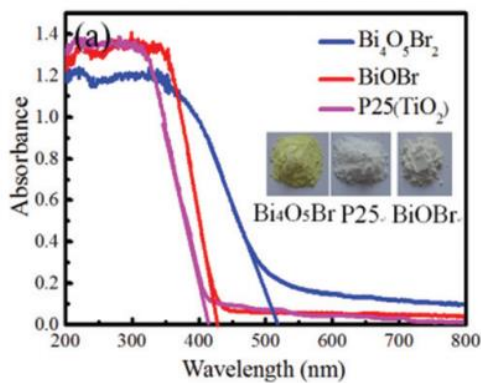


รูป 1.31 ขั้นตอนการสังเคราะห์ BiOBr [47]



รูป 1.32 ภาพ XRD ของสารที่สังเคราะห์โดยใช้ (a) ปริมาตรเบสที่ต่างกัน และ (b) เวลาในการทำปฏิกิริยา
ต่างกัน

จากเทคนิค UV-Vis DRS พบว่า $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ สามารถดูดกลืนแสงกว้างกว่าบิสมัทออกไซด์โบรไมด์ทำให้มีช่องว่างแถบพลังงานแคบกว่าคือ 2.36 eV และ 2.90 eV ตามลำดับ [47]



รูป 1.33 กราฟการดูดกลืนคลื่นแสงของสาร [47]

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมี

1. บิสมัทไนเตรท เพนตะไฮเดรต (Bismuth Nitrate Pentahydrate, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

- 2.โพแทสเซียมโบรมาด์ ความบริสุทธิ์ 98.5% บริษัท BDH Chemical ประเทศอังกฤษ
- 3.โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Merck ประเทศเยอรมนี
- 4.คอปเปอร์ซัลเฟต เพนตะไฮเดรต(Copper(II) Sulfate Pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 5.กรดไนตริก (Nitric Acid, HNO_3) ความบริสุทธิ์ 65% บริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- 6.อะซิโตนไทรล์(Acetonitrile, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- 7.เบนซิลแอลกอฮอล์(Benzyl alcohol, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 8.เบนซิลเอมีน(Benzyl amine, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 9.ไดคลอโรเบนซีน(Dichlorobenzene, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Carlo Erba Reagent ประเทศฝรั่งเศส
- 10.เมทอกซีเบนซิลแอลกอฮอล์(4-methoxybenzy alcohol, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Tokyo chemical industry ประเทศญี่ปุ่น
- 11.ไนโตรเบนซิลแอลกอฮอล์(4-Nitrobenzyl alcohol, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

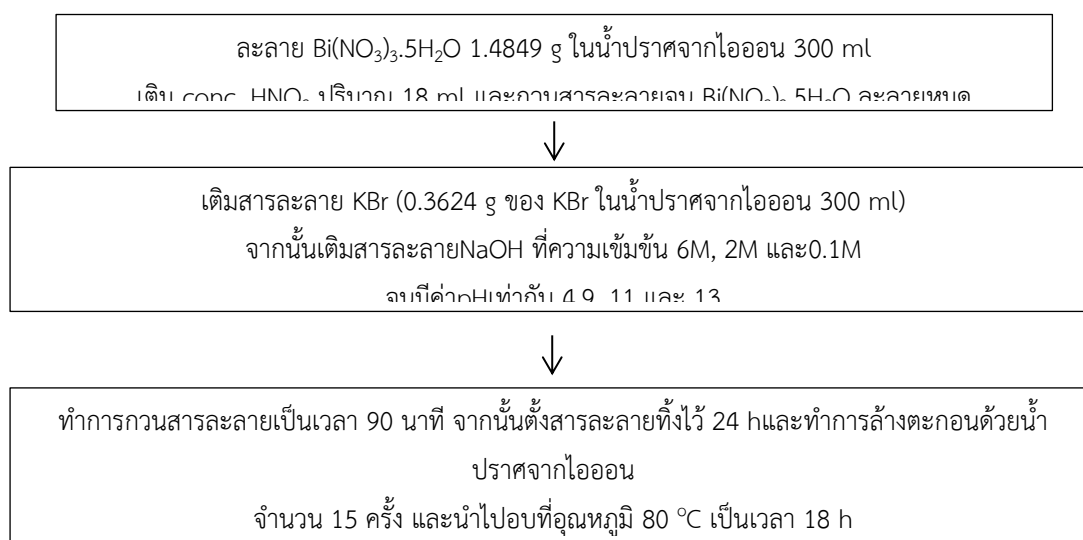
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

- 1.เครื่องแก้วและอุปกรณ์ ได้แก่ ปีกเกอร์ กระจกบดวง ขวดวัดปริมาตร ไมโครปิเปต ขวดกั่นกลม เข็มสแตนเลส เข็มฉีดยาพลาสติก ชุดกลั่น
- 2.เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Magnetic Stirrer with Heating), รุ่น C-MAG HS 7, บริษัท IKA
- 3.ตู้อบ (Oven), รุ่น VOS-300 SD, บริษัท Eylea
- 4.ตู้อบลมร้อน (Drying and Heating Chamber), รุ่น FD 23, บริษัท Binder
- 5.เครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน (Centrifuge), รุ่น Universal 320, บริษัท Hettich
- 6.เครื่องวัดความเป็นกรดเบส (pH Meter), รุ่น PC 5500, บริษัท Eutech
- 7.โม่บดสาร (Mortar and Pestle)
- 8.LED
- 9.พัดลมระบายอากาศ
- 10.แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) รุ่นGC6890N บริษัท Agilent technologies
- 11.เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometers, XRD), รุ่น X' Pert, บริษัท Panalytical

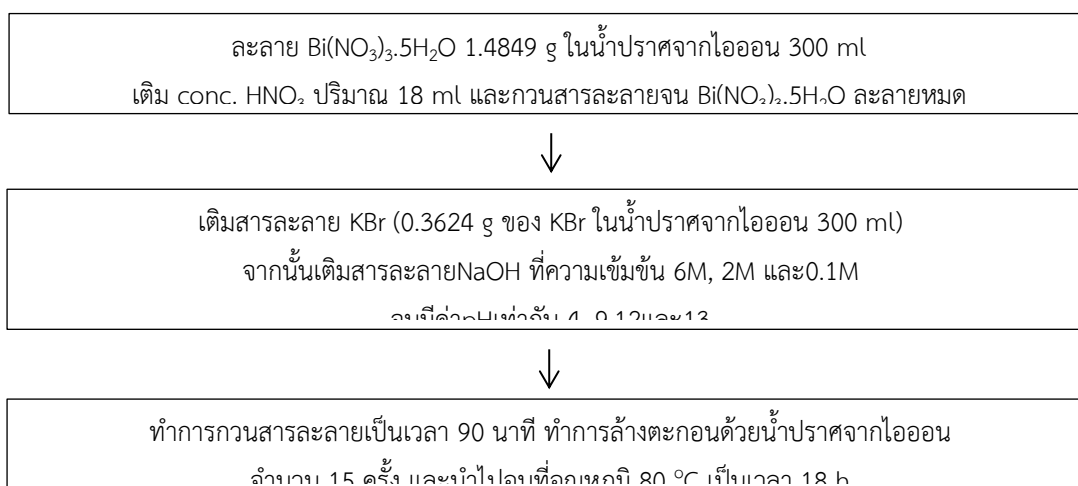
12. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer), รุ่น TriStar II 3020, บริษัท Micromeritics
13. เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), รุ่น FluoroMax-4, บริษัท Horiba
14. เครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-visible Diffuse Reflectance Spectrophotometer, UV-vis DRS), รุ่น UV-3101, บริษัท Shimadzu

2.3 กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆด้วยวิธีการตกตะกอนโดยแบ่งออกเป็นสองวิธี คือ 1. แบบตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ก่อนล้างตะกอนดังรูป 2.1 และ 2. แบบล้างตะกอนทันทีหลังการสังเคราะห์ดังรูป 2.2



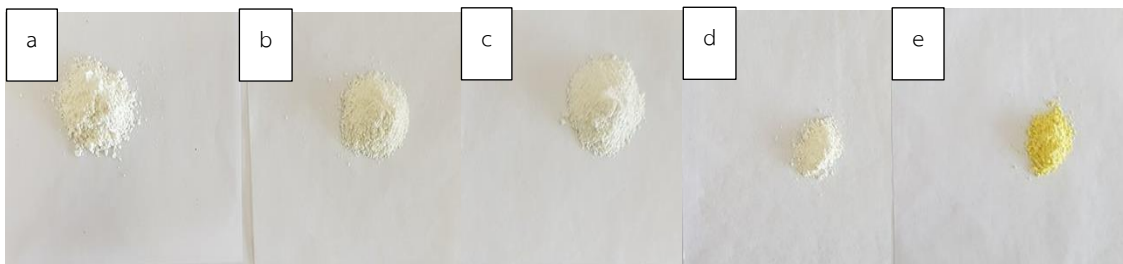
รูป 2.1 กระบวนการสังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์รูปแบบที่ 1



รูป 2.2 กระบวนการสังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์รูปแบบที่ 2



รูป 2.3 ผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ 1 บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ (a) 4.31 (b) 7.00 (c) 10.95 และ (d) 12.80



รูป 2.4 ผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ 2 บิสมัทออกซีโบรไมด์ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ (a) 4.07 (b) 6.98 (c) 9.00 (d) 10.96 และ (e) 12.27

รูป 2.3 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการตกตะกอนแบบทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ก่อนล้างตะกอน พบว่าบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 4.00, 9.00 12.00 มีลักษณะเป็นผงสีขาว (รูป 2.4(a-c)) และที่ค่าความเป็นกรด-เบส 13.00 มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง แต่พบว่าเมื่อทิ้งสารละลายไว้ 24 ชั่วโมงจะทำให้ค่าความเป็นกรด-เบสลดลง จึงยากต่อการสังเคราะห์ครั้งต่อไปให้ได้ค่าความเป็นกรด-เบสเท่าเดิม

รูป 2.4 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการตกตะกอนแบบล้างตะกอนทันทีหลังสังเคราะห์ พบว่าบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่า pH 4.00, 7.00, 9.00 และ 11.00 มีลักษณะเป็นผงสีขาว (รูป 2.5(a-d)) และที่ค่ากรด-เบส 13.00 มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง

2.4 กระบวนการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สังเคราะห์ได้

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงถูกทดสอบโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลแอลกอฮอล์ (BA) และปฏิกิริยาควบของสารเบนซิลเอมีน (BAM) ภายใต้แสงวิสิเบิล โดยตาราง 2.1 จะแสดงถึงโครงสร้างของสารและจุดเดือด โดยกระบวนการทดสอบสามารถทำได้ดังนี้

1.เตรียมสารละลายเบนซิลแอลกอฮอล์ และเบนซิลเอมีนความเข้มข้น 5 mM ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ (Acetonitrile, ACN) 25 ml โดยมีไดคลอโรเบนซีน เป็นสาร internal standard

2.เติมผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกรองด้วยตัวกรองขนาด 75 μm ปริมาณ 0.1000 g ลงไปในสารละลายในข้อ1 และนำไปโชนิกเป็นเวลา 25 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีในสารละลาย

3.ตั้งสารละลายดังรูป 2.5 ปล่อยแก๊สออกซิเจนเหนือสารละลายอัตรา 300 cc/min เป็นเวลา 5 นาที พร้อมกวนสารละลาย

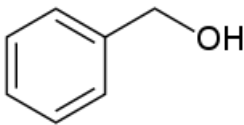
4.เก็บตัวอย่างละลาย ที่ 0 h ปรับอัตราการปล่อยแก๊สออกซิเจนเป็น 50 cc/min และจุ่มลงในสารละลาย พร้อมเปิด White LED ทั้งสองข้างของสารละลายที่มีระยะห่างจากสารละลายข้างละ 7 เซนติเมตร

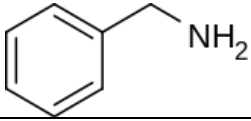
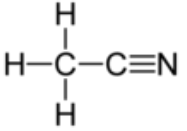
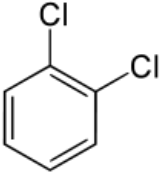
5.วัดค่าความเข้มแสงของ White LED ทั้งสองข้าง และเก็บตัวอย่างสารละลายที่ 1, 2, 4 ชั่วโมง

6.เมื่อครบ 4 h ทำการวัดความเข้มแสงของ White LED ทั้งสองข้างและวัดปริมาณสารละลายที่เหลืออยู่ พร้อมปิด White LED และปิดแก๊สออกซิเจน

7.นำตัวอย่างสารละลายที่เก็บที่ 0, 1, 2, 4 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID โดยตั้งค่าตาราง2.2 และรายงานผลเป็นค่า % conversion และ % selectivity

ตาราง 2.1 โครงสร้างและจุดเดือดจุดหลอมเหลวของสารละลาย[48-51]

สารอินทรีย์	โครงสร้าง	จุดเดือด	จุดหลอมเหลว
Benzyl alcohol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$		205.3 $^{\circ}\text{C}$	15.2 $^{\circ}\text{C}$

Benzyl amine C_7H_9N		185 °C	10 °C
Acetonitrile C_2H_3N		81.3- 82.1 °C	-46 °C
Dichlorobenzene $C_6H_4Cl_2$		180.5 °C	-17.03 °C

ตาราง 2.2 สภาวะของเทคนิค GC-FID ที่ใช้ในการวิเคราะห์

GC condition	Alcohol Oxidation	Amines Oxidation
Column	Elite-5MS (30M-1.0μM-0.32mM)	
Inlet temp	250 °C	200 °C
Detector temp	250 °C	250 °C
Oven temp1	165 °C	165 °C (5min)
Oven temp2	-	190 °C (10min)
Ramp rate	-	10 °C/min
Time	4.5 min	18.5 min

2.4.2 การทดสอบผลของหมู่แทนที่ของสารอะโรมาติกแอลกอฮอล์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบผลของหมู่แทนที่ของสารอะโรมาติกแอลกอฮอล์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารแอลกอฮอล์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-methoxybenzy alcohol และ 4-Nitrobenzyl alcohol แทนเบนซิลแอลกอฮอล์

2.4.3 การทดสอบความเสถียรและความสามารถในการนำมากลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สังเคราะห์ได้

ความเสถียรและความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทำโดยการรวบรวมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้หลังจากการทดสอบในข้อที่ 2.4.1 มาปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนและนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วย Acetonitrile จำนวน 5 ครั้ง อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการทดสอบตามข้อ 2.4.1 โดยทดสอบซ้ำทั้งหมด 4 ครั้ง

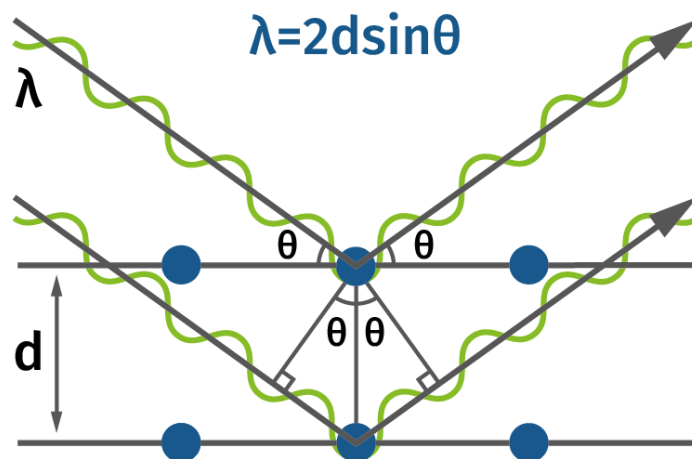
2.5 เทคนิคการวิเคราะห์เอกลักษณ์เฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สังเคราะห์

2.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) [52]

เทคนิค XRD เป็นเทคนิควิเคราะห์เฟสองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของวัสดุที่เป็นผลึก โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เครื่อง XRD มีส่วนประกอบที่สำคัญ 3 ส่วน ได้แก่

หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray Tube) ที่ใส่สารตัวอย่าง (Sample Holder) และเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ (X-ray Detector) ในส่วนแรก หลอดรังสีเอกซ์จะทำหน้าที่ผลิตรังสีเอกซ์โดยการให้กระแสไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นการให้ความร้อนเส้นลวดเพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทด และพุ่งเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี โดยทั่วไปนิยมใช้ทองแดงและโมลิบดีนัม เมื่ออิเล็กตรอนวิ่งในหลอดออกมา ทำให้อิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีลักษณะเฉพาะตัว (Characteristic X-ray) ที่ประกอบด้วยค่า $K\alpha$ และ $K\beta$ ซึ่งในการวิเคราะห์จะกรองเอาเฉพาะค่า $K\alpha$ เพื่อให้ได้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic X-ray) สำหรับสารตัวอย่างของแข็งที่ประกอบไปด้วยผลึกที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ และมีระนาบหลายชุดระนาบจะถูกวิเคราะห์เมื่อรังสีเอกซ์ที่เข้าไป (Incident X-ray) ตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมตกกระทบที่มีค่าเหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นโดยรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน (Diffracted X-rays) ที่เกิดขึ้นจะทำมุมกับระนาบของผลึกเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบดังรูป

2.6



รูป 2.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก [53]

ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังสมการ 2.1

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

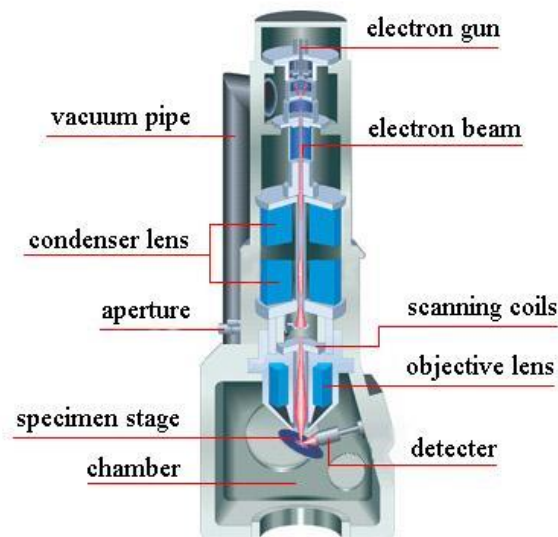
เมื่อ n คือ อันดับของการเลี้ยวเบน λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีตกกระทบ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะถูกตรวจจับโดยเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถวัดรังสีเลี้ยวเบน ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาจะแสดงในรูปแบบของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD Pattern) ที่แตกต่างกันไป การตรวจสอบ XRD pattern ของสารตัวอย่างที่ได้ทำโดยการนำไปเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ทำให้สามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameter) และโครงสร้างของผลึก (Crystal Structure) ได้

2.5.2 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) [54]

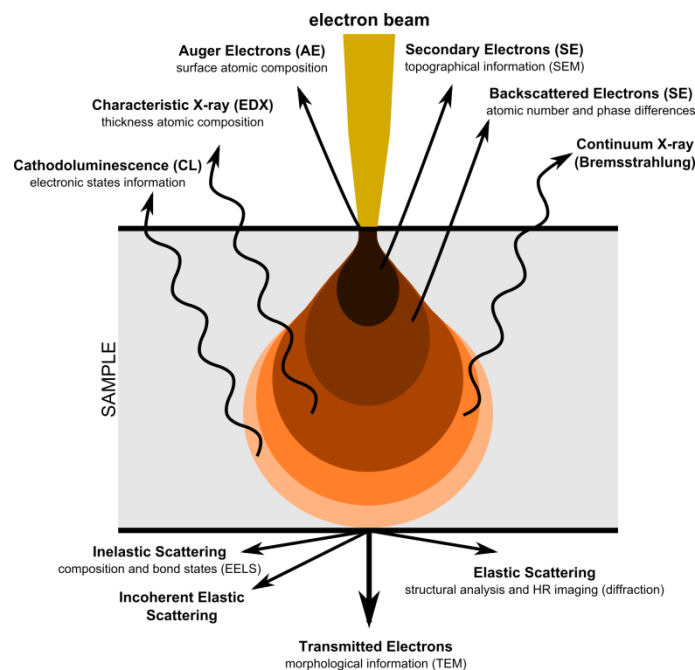
เทคนิค SEM เป็นเทคนิคกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูงในช่วง 10-1,000,000 เท่า มีความละเอียดสูง เนื่องจากใช้คุณสมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนซึ่งมีความยาวคลื่นสั้น ทำให้สามารถแยกแยะเชิงระยะได้ถึงระดับนาโนเมตร และด้วยความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆ ได้ทำให้ภาพที่ได้ความชัดลึกสูง ภาพชิ้นงานที่ได้จากเทคนิคนี้มีลักษณะเป็นรูปแบบ 3 มิติซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน

เครื่อง SEM มีส่วนประกอบสำคัญ ดังรูป 2.7 ส่วนแรกเป็นแหล่งผลิตอิเล็กตรอน (Electron Gun) อิเล็กตรอนที่ได้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์โดยมีเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Lens) ทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้ตกลงบนผิวของตัวอย่าง ทำให้เกิดสัญญาณหลายรูปแบบอันเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary Electron) และอะตอมบนผิวหน้าของชิ้นงาน



รูป 2.7 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM [55]

สัญญาณที่เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิมียุทธศาสตร์แสดงดังรูป 2.8 ซึ่งจะถูกรวบรวมโดยเครื่องตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆ และส่งไปประมวลผลแสดงบนจอภาพต่อไป โดยทั่วไปเทคนิคนี้จะตรวจจับสัญญาณที่เกิดขึ้น 2 ชนิด คือสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) และอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered Electron) โดยสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะให้ข้อมูลลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) สามารถอธิบายลักษณะทางภูมิศาสตร์ของวัสดุบนผิวหน้าของชิ้นงานซึ่งมีความสำคัญในการแสดงความแตกต่างของเฟสแต่ละเฟสในวัสดุที่ประกอบด้วยหลายเฟส ในขณะที่สัญญาณจากอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับจะแปรผันตามเลขอะตอม (Atomic Number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ทำให้ภาพที่ได้มีความสว่างมากขึ้นตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (Atomic Contrast) ดังนั้นจึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุ หรือสารประกอบต่างชนิดกันได้



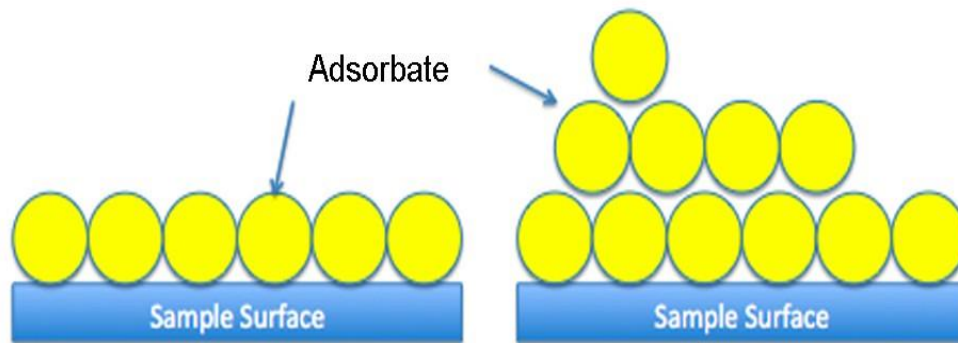
รูป 2.8 ชนิดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวหน้าของชิ้นงาน[56]

นอกจากนี้เทคนิค SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) ซึ่งเป็นตัวตรวจจับสัญญาณรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะตัว โดยสัญญาณดังกล่าวเป็นสัญญาณที่เกิดจากอิเล็กตรอนตกกระทบกับอะตอมที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงานส่งผลให้อิเล็กตรอนวงในถูกกระตุ้นไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานกลับคืนสู่ชั้นพลังงานเดิม ซึ่งนำไปสู่การปล่อยรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะโดยมีความยาวคลื่นค่าหนึ่งที่เป็นค่าเฉพาะของแต่ละระดับชั้นพลังงานในอะตอมธาตุนั้น [57] ดังรูป 2.8 จึงทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ตำแหน่งการกระจายตัวของธาตุนั้นในชิ้นงานได้ โดยใช้โหมดการทดสอบแผนที่ธาตุ (Elemental Mapping)

2.5.3 เทคนิคการหาพื้นที่ผิวโดยใช้ทฤษฎีของบรูว์นอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer Paul Hugh Emmett and Edward Teller, BET) [58]

พื้นที่ผิวของวัสดุเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปใช้งาน สำหรับการวัดพื้นที่ผิวทำได้หลายวิธี ซึ่งในงานวิจัยนี้จะวัดพื้นที่ผิวของวัสดุโดยการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุ และนำมาคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ของวัสดุ

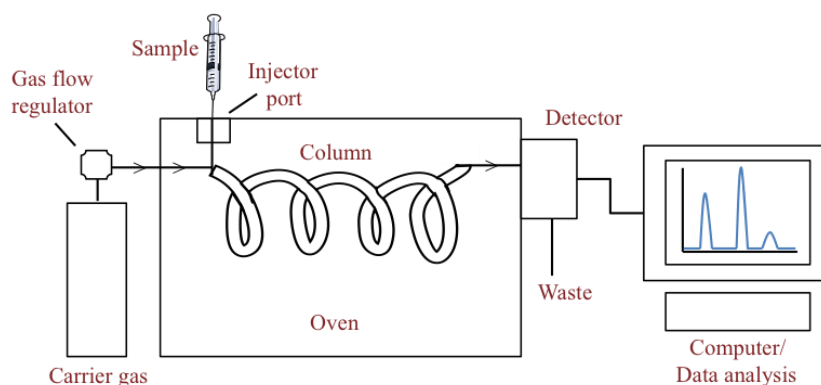
การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุจะอาศัยทฤษฎี BET โดยในเทคนิคนี้จะทำการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนผิวของวัสดุที่อยู่ในสถานะของแข็ง พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (Monolayer) จนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น (Multilayer) ดังรูป 2.9



รูป 2.9 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนบนผิวของวัสดุเป็นชั้นๆ [59]

2.5.5 เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคสำหรับแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม โดยตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง แล้วให้อิของสารเหล่านั้นผ่านเข้าไปยัง column ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ carrier gas [61] ความสามารถที่ต่างกันในการเคลื่อนที่และกระจายตัวผ่านเฟสทั้งสองจะแยกองค์ประกอบของสารผสมออกจากกันได้ องค์ประกอบภายในเครื่อง GC แสดงดังรูป 2.10



รูป 2.10 องค์ประกอบของเครื่อง Gas Chromatography [59]

ในการวิเคราะห์สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าที่ sample injection port สารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปใน column ด้วยเฟสเคลื่อนที่ องค์ประกอบของสารผสมจะแยกออกจากกันขณะเคลื่อนที่ผ่าน column และถูกตรวจวัดโดย detector สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จาก detector จะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูป chromatogram การวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatography สามารถวัดได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยในเชิงคุณภาพสามารถหาชนิดของสารได้จากการเปรียบเทียบกับค่า retention time ของสารมาตรฐานที่ศึกษา ส่วนในเชิงปริมาณสามารถคำนวณปริมาณความเข้มข้นสารได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่หรือความสูงของ peak กับ peak ของสารมาตรฐานที่ศึกษา

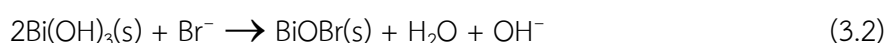
บทที่ 3

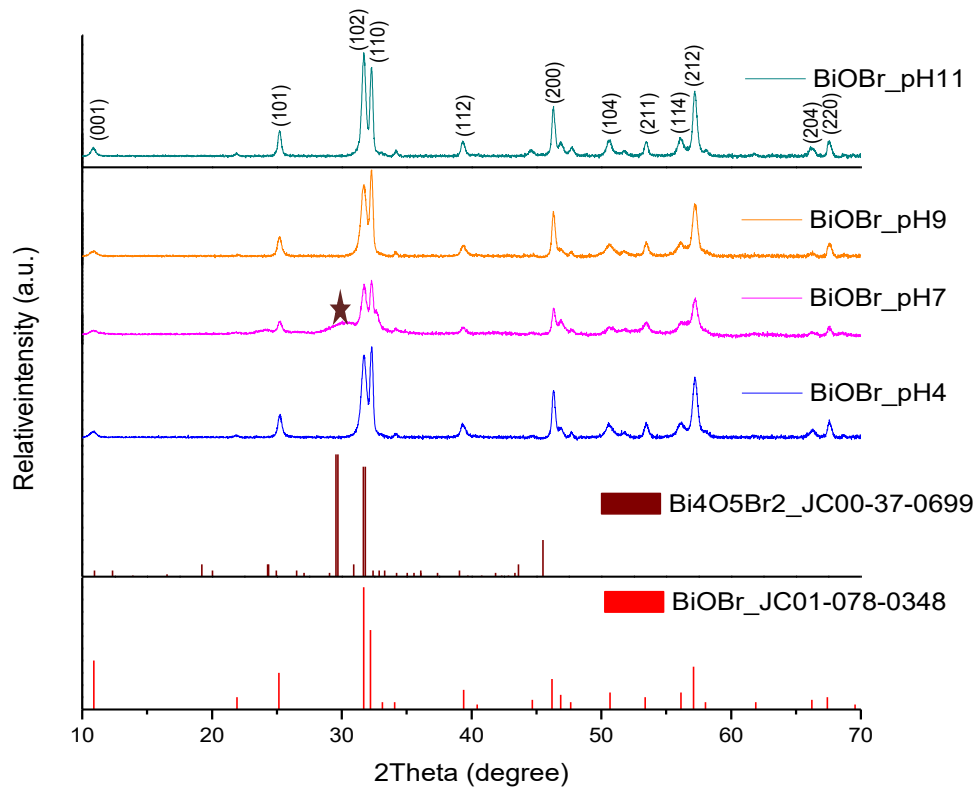
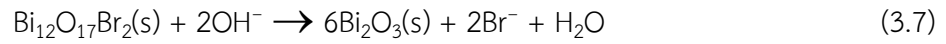
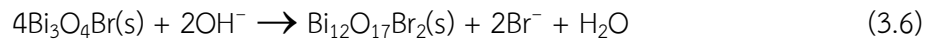
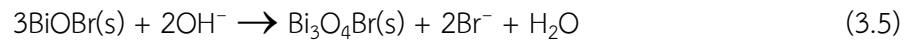
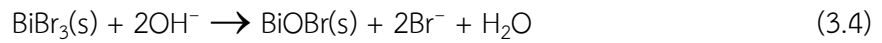
ผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาดำยแสงที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ถูกวิเคราะห์เอกลักษณ์เฉพาะเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ด้วยเทคนิค XRD, SEM, BET และศึกษาการดูดกลืนคลื่นแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาดำยแสงด้วยเทคนิค UV-Vis นอกจากนี้ยังทำการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำยแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์และเอมีน อีกทั้งยังทำการทดสอบผลของหมู่แทนที่ของสารอะโรมาติกแอลกอฮอล์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันและประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาดำยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีน

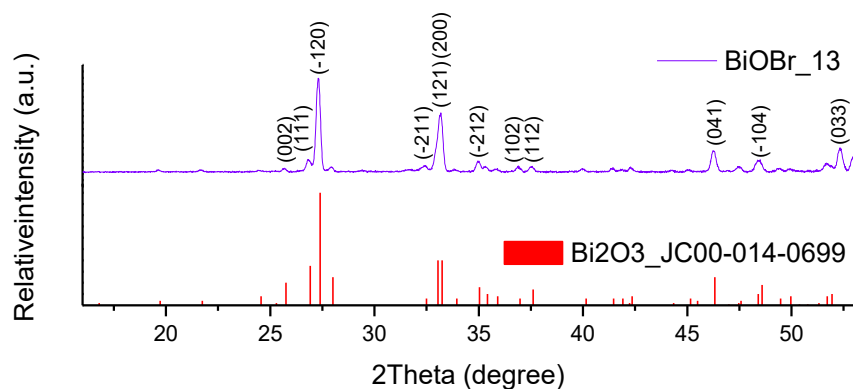
3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดำยแสง

เทคนิค XRD ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาดำยแสงที่สังเคราะห์ได้ รูป 3.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของ บิสมัทออกซีโบรไมด์ ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส ต่างๆ โดยพบว่า XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 4, 7, 9 และ 11 สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบ บิสมัทออกซีโบรไมด์ หมายเลขอ้างอิง 01-078-0348 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal Structure) ในขณะที่ XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 13 มีความสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบ Bi_2O_3 หมายเลขอ้างอิง 00-014-0699 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic Structure) ดังรูป 3.2 นอกจากนี้จากรูป 3.1 จะสังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 จะมีเฟสของ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ผสมอยู่ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ เกิดได้ดังสมการ 3.1-3.7 [45] ซึ่งมีงานวิจัยรายงานว่าบิสมัทออกซีโบรไมด์ จะเริ่มเปลี่ยนเป็น $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ เมื่อสังเคราะห์ตั้งแต่ ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 [63] นอกจากนั้นจะสังเกตได้จาก XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 4, 7, 9 และ 11 ความสูงของพีคในระนาบ 102 จะสูงขึ้นเมื่อสังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเพิ่มขึ้นเนื่องจาก OH^- จะช่วยในการเจริญเติบโตของผลึกในระนาบ 010 ซึ่งการที่ความสูงของพีคระนาบ 102 และ 004 สูงขึ้นบ่งบอกได้ถึง การเจริญเติบโตของผลึกในระนาบ 010 [64] เนื่องจากระนาบ 102 และ 004 ประกอบเป็นระนาบ 010 ดังเอกสารอ้างอิง[65] (รูป 3.3)

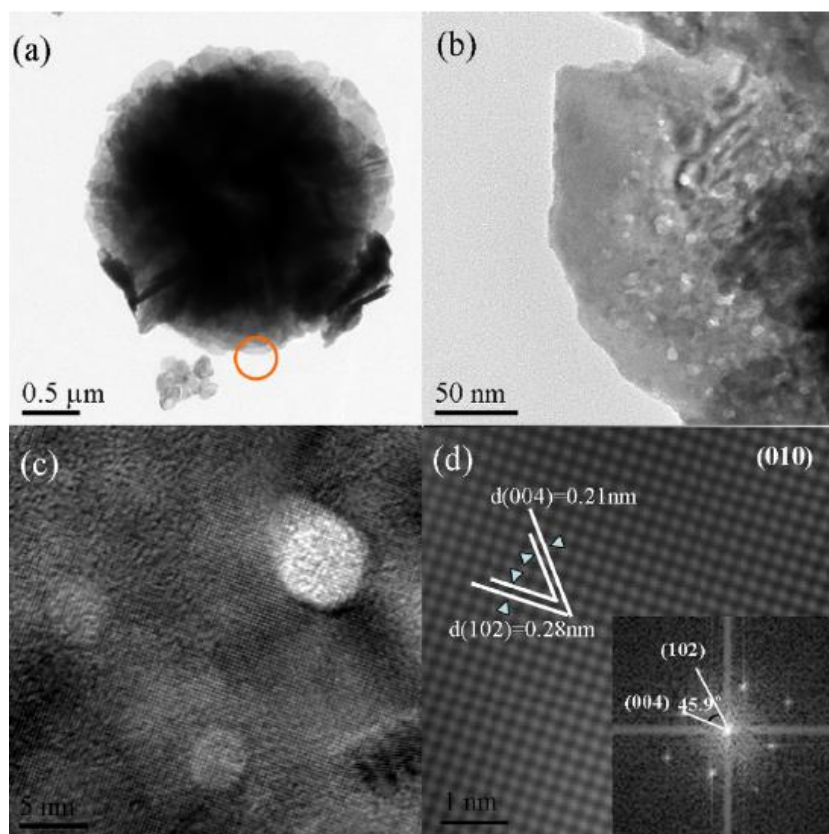




รูป 3.1 XRD pattern ของ บิสมัทออกซีโบรไมด์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4, 7, 9 และ 11



รูป 3.2 XRD pattern ของบิสมัทออกซีโบรไมด์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 13



รูป 3.3 ภาพ TEM ของบิสมัทออกซีโบรไมด์ (a) ภาพกำลังขยายต่ำ (b-c) ภาพกำลังขยายสูง (d) ภาพกำลังขยายสูงและพื้นที่ที่ต้องการศึกษา [65]

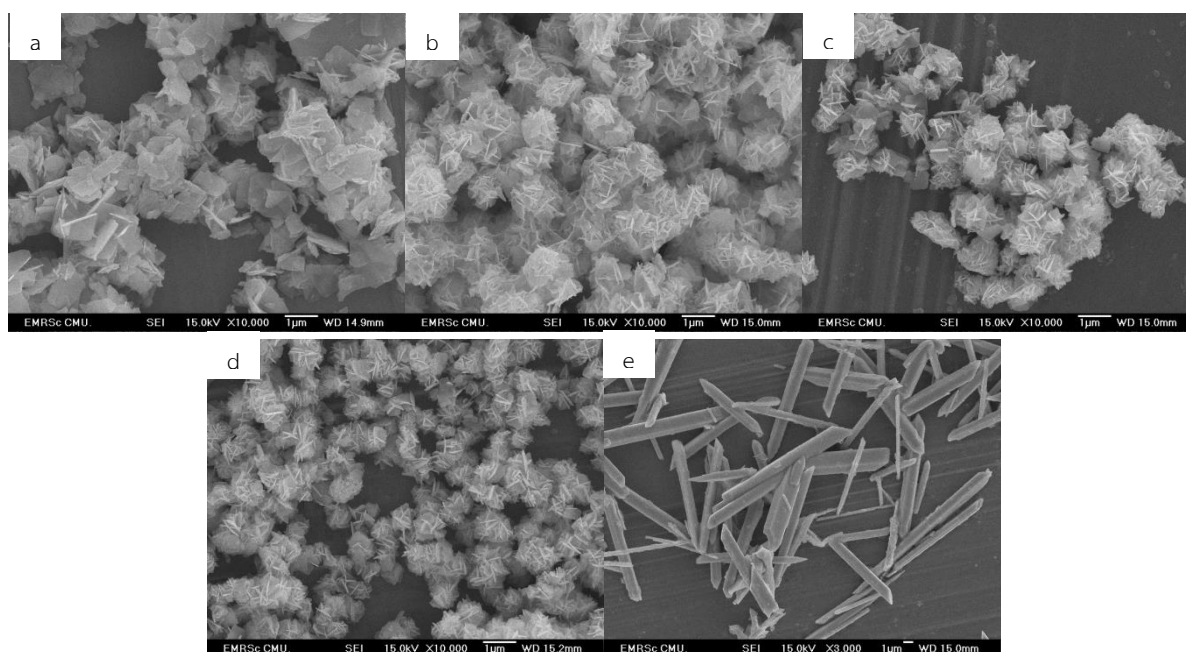
สัณฐานวิทยาเป็นข้อมูลที่แสดงถึงรูปร่าง โครงสร้างระดับจุลภาค และขนาดของอนุภาคซึ่งสามารถวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM จากรูป 3.4 พบว่าการปรับค่าความเป็นกรด-เบส ในการสังเคราะห์ส่งผลให้ขนาดและความหนาของผลึกที่ได้แตกต่างกันดังตาราง 3.1 โดยพบว่า บิสมัทออกซีโบรไมด์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 4, 7, 9 และ 11 มีลักษณะเป็นแผ่น (Nanosheets) เหมือนกัน แต่เมื่อค่าความเป็นกรด-เบส ในการ

สังเคราะห์เพิ่มจาก 4 เป็น 7 ผลึกแต่ละแผ่นจะเกิดการรวมกลุ่ม (agglomerate) กันหนาแน่นมากขึ้น และเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสเพิ่มขึ้น จาก 7 เป็น 9 และ 11 กลุ่มผลึกจะมีขนาดเล็กลง[44] เนื่องจากที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่ำความหนืดของสารละลายจะสูงเมื่อปรับค่าความเป็นกรด-เบส ในการสังเคราะห์สูงขึ้นจะทำให้เกิด H_2O เกิดเพิ่มขึ้น ทำให้ความหนืดของสารละลายลดลง นอกจากนั้นยังมีการแทนที่ของ OH^- ทำให้ผลึกและความหนาของบิสมัทออกซีโบรไมด์เล็กลง [66] รูป 3.3 แสดงบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 13 ที่ค่าความเป็นกรด-เบสนี้ไอออน OH^- จะทำปฏิกิริยากับ $BiONO_3$ ส่งผลให้เกิดเป็นบิสมัทออกไซด์มีโครงสร้างแบบโมนอคลินิก (Monoclinic Structure) ดังสมการ (3.1-3.7) [45] ซึ่งทำให้ผลึกมีลักษณะเป็นแท่งขนาดใหญ่ที่มีความกว้าง $1.70\ \mu m$ และความยาว $9.57\ \mu m$ [67]

ตาราง 3.1 ขนาดของผลึกเฉลี่ยของบิส്മัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์แต่ละค่าความเป็นกรด-เบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์	เส้นผ่านศูนย์กลางของกลุ่มผลึก (μm)	ความหนาของแผ่น (nm)
BiOBr_pH4	1.0872 *	118
BiOBr_pH7	1.1436	78
BiOBr_pH9	1.1414	50
BiOBr_pH11	0.849	38

*เส้นผ่านศูนย์กลางของแผ่น



รูป 3.4 ภาพ SEM ของ บิส്മัทออกซีโบรไมด์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (a) 4 (b) 7 (c) 9 (d) 11 และ(e)

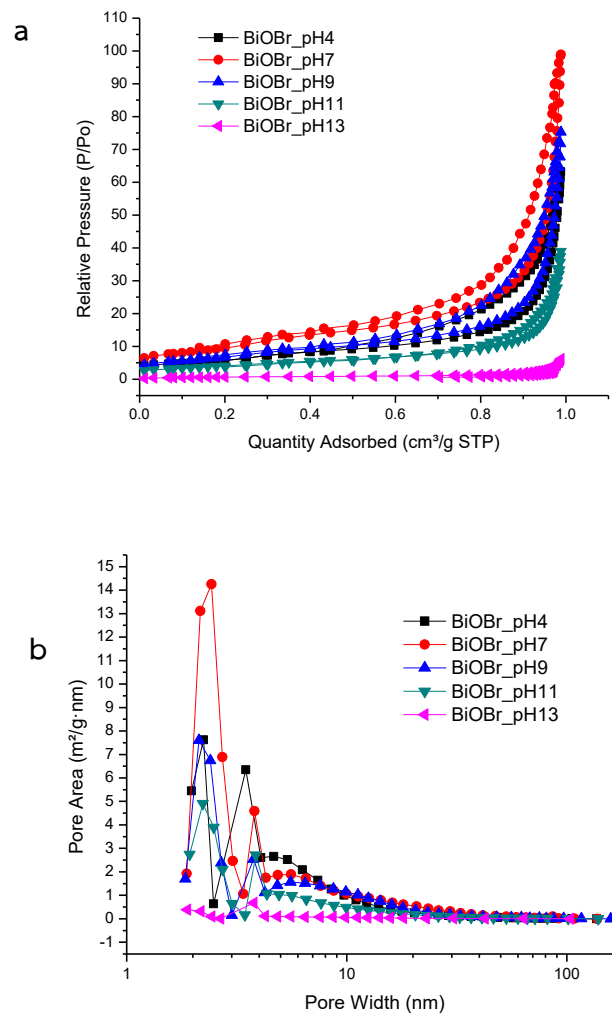
13

พื้นที่ผิว (Surface Area) และขนาดของรูพรุนของ บิส്മัทออกซีโบรไมด์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส ต่างๆ ถูกวิเคราะห์ตามทฤษฎีของ BET โดยใช้การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวและไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนแสดงดังตาราง 3.2 และรูป 3.5 ตามลำดับ รูป 3.5(a) บ่งชี้ว่าเป็นไอโซเทอมของการดูดซับ แบบ IV เป็นชนิดที่มี H3 hysteresis loop ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับของสารที่มีรูพรุนแบบ Mesoporous (2-50 nm) ที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมาก จึงเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของบิส്മัทออกซีโบรไมด์ดูดซับเป็นสองชั้น (Bilayer) และการกระจายตัวขนาดรูพรุนของบิส്മัทออกซีโบรไมด์มีการกระจายตัวในช่วงกว้างที่ทุกค่า

ความเป็นกรด-เบสดังรูป 3.5(b) จากผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์และเอมีนและพื้นที่ผิวจำเพาะในตาราง 3.2 พบว่าบิสมัทออกไซด์โบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 สามารถเร่งปฏิกิริยาดำเนินการได้ดีที่สุดแต่ไม่ได้มีพื้นที่ผิวที่สูงที่สุด แสดงว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการอาจไม่ใช่ปัจจัยหลักในการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในกรณีนี้

ตาราง 3.2 พื้นที่จำเพาะของบิสมัทออกไซด์โบรไมด์ที่สังเคราะห์แต่ละค่าความเป็นกรด-เบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
BiOBr_pH 4	19.8891
BiOBr_pH 7	33.0019
BiOBr_pH 9	23.4820
BiOBr_pH 11	14.1663
BiOBr_pH 13	2.3024

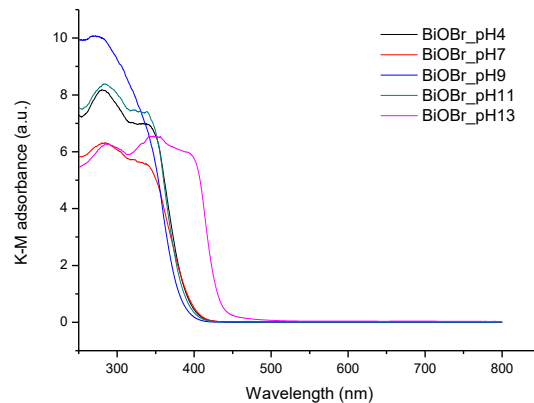


รูป 3.5 (a) ไอโซเทอมการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน (b) การกระจายขนาดของรูพรุนของบิสมัทออกซีโบรไมด์
ที่สังเคราะห์แต่ละค่าความเป็นกรด-เบสต่าง

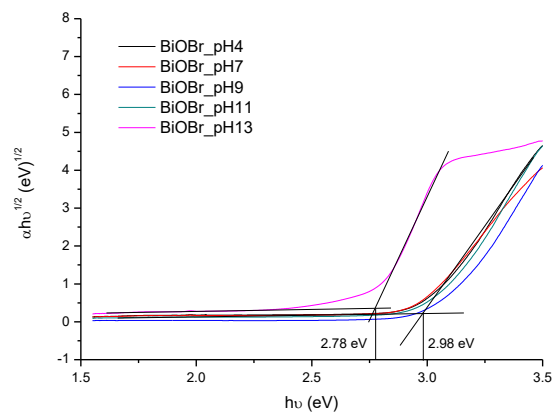
3.2 การวิเคราะห์หาสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิค UV-Vis DRS เป็นเทคนิคพื้นฐานในการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงและหาแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ของบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์แต่ละค่าความเป็นกรด-เบสโดยจะได้สเปกตรัมที่พลอตระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (K-M adsorbance) และความยาวคลื่นดังรูป 3.6 พบว่าบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4, 7, 9 และ 11 จะดูดกลืนคลื่นแสงในช่วง 250-412 นาโนเมตร และบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 13 จะดูดกลืนคลื่นแสงในช่วง 250-445 นาโนเมตร

เมื่อทำการพลอตกราฟระหว่างค่า $(h\nu\alpha)^2$ เป็นแกน y และค่า $h\nu$ เป็นแกน x โดยจุดตัดของเส้นที่เป็น baseline กับเส้นตรงที่เป็นจุดเริ่มของความชันจะเป็นค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ดังรูป 3.7 พบว่า บิสมัทออกซีโบรไมด์ ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 4, 7, 9 และ 11 เท่ากับ 2.98 eV และบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 13 เท่ากับ 2.78 eV [70] ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความเป็นกรด-เบส ในช่วง 4-11 ไม่มีผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานมากนัก



รูป 3.6 การดูดกลืนคลื่นแสงของบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์แต่ละค่าความเป็นกรด-เบสต่าง

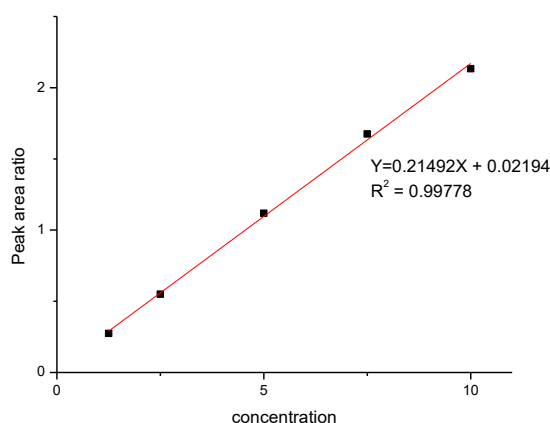


รูป 3.7 กราฟ Tauc plot

3.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์และเอมีน

3.3.1 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลกอฮอล์

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ในขั้นแรกจะต้องสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสารเบนซิลแอลกอฮอล์ สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารและพื้นที่ใต้พีค โดยเตรียมเบนซิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้นเท่ากับ 1.25 มิลลิโมลาร์, 2.5 มิลลิโมลาร์, 5.0 มิลลิโมลาร์, 7.5 มิลลิโมลาร์ และ 10 มิลลิโมลาร์ ใน 5 มิลลิโมลาร์ ไดคลอโรเบนซีนโดยมีตัวทำละลายเป็น อะซิโตนไทรล์ เพื่อนำมาใช้คำนวณหาปริมาณเบนซิลแอลกอฮอล์ที่เหลือ ทำเช่นเดียวกันนี้กับสารอื่นๆ ที่ต้องการวิเคราะห์



รูป 3.8 กราฟมาตรฐานของสารเบนซิลแอลกอฮอล์

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะใช้สารเบนซิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 5mM เป็นสารตั้งต้น ทำการโชนิกเป็นเวลา 25 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีในสารละลาย และทำการฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายที่ 0, 1, 2, 4 ชั่วโมง เพื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณสารตั้งต้นที่เหลืออยู่และสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง GC-FID และรายงานผลเป็นค่า % Conversion, % Selectivity และ %Yield ซึ่งคำนวณได้จาก

$$\text{Conversion (\%)} = [(C_{\text{BA},0} - C_{\text{BA},t}) / C_{\text{BA},0}] \times 100$$

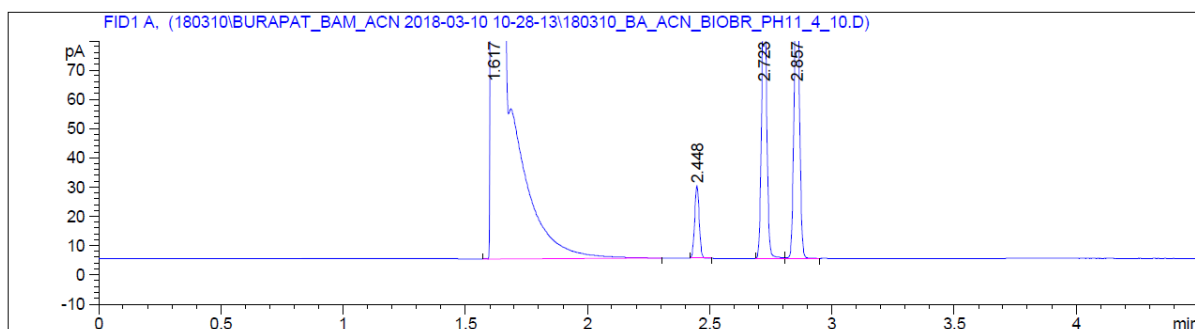
$$\text{Selectivity (\%)} = [C_{\text{BAD},t} / (C_{\text{BA},0} - C_{\text{BA},t})] \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = (\text{Conversion} \times \text{Selectivity}) / 100$$

เมื่อ $C_{\text{BA},0}$ = ความเข้มข้นของเบนซิลแอลกอฮอล์เริ่มต้น

$C_{\text{BA},t}$ = ความเข้มข้นของเบนซิลแอลกอฮอล์ที่เหลือ ณ เวลา t

$C_{\text{BAD},t}$ = ความเข้มข้นของเบนซิลดีไฮด์ที่เกิดขึ้น ณ เวลา t



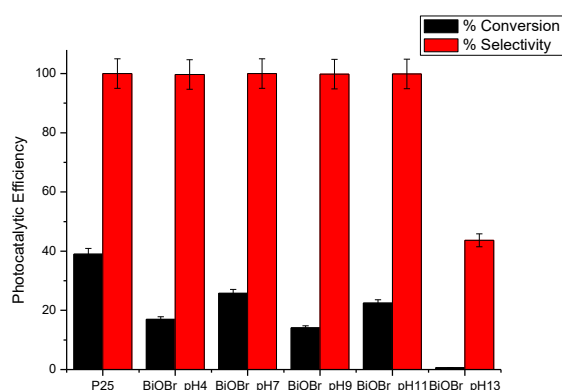
รูปที่ 3.9 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ของบิสมีทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 ที่เวลา 4 ชั่วโมง

จากรูป 3.9 แสดงตัวอย่างโครมาโทแกรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ พบว่าอะซิโตนไทรล์มีค่า retention time น้อยที่สุดเป็นเวลา 1.617 นาที ซึ่งอะซิโตนไทรล์เป็นตัวทำละลายที่ใช้ จากนั้นที่เวลา 2.448 นาที จะพบพีคของเบนซิลดีไฮด์ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ตามด้วยที่ 2.723 นาที จะปรากฏพีคของสารตั้งต้นคือเบนซิลแอลกอฮอล์และสุดท้ายที่เวลา 2.857 นาที จะปรากฏพีคของ ไดคลอโรเบนซีนจากโครมาโทแกรมจะพบว่าสารที่มีจุดเดือดน้อยจะออกจากคอลัมน์เป็นอันดับแรกซึ่งอะซิโตนไทรล์มีจุดเดือดต่ำสุด สารที่ออกมาจากคอลัมน์เป็นอันดับที่สองเป็นเบนซิลดีไฮด์จุดเดือดประมาณ 178.1 °C ตามด้วยเบนซิลแอลกอฮอล์มีจุดเดือด 205 °C และสารที่ออกจากคอลัมน์เป็นอันดับสุดท้ายคือไดคลอโรเบนซีน ซึ่งมีจุดเดือดที่ต่ำกว่าเบนซิลแอลกอฮอล์ (180°C) แต่ที่ออกจากคอลัมน์เป็นอันดับสุดท้ายเนื่องจากไดคลอโรเบนซีนมีมวลโมเลกุลที่สูงที่สุดทำให้ออกมาจากคอลัมน์ได้ยาก

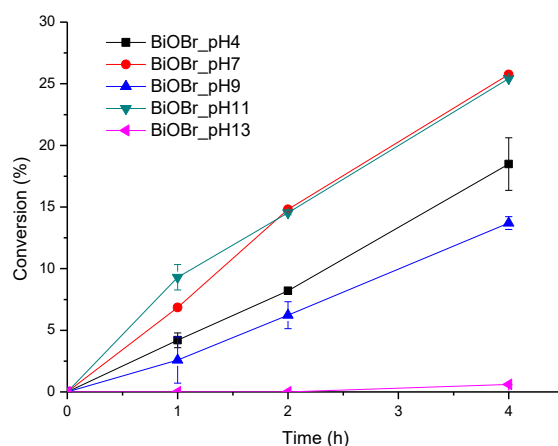
ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ของบิสมีทออกซีโบรไมด์ ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 4, 7, 9, 11 และ 13 เปรียบเทียบกับ P25 แสดงดังรูป 3.10 ส่วนประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์สามารถสรุปได้ดังตาราง 3.3 โดยพบว่าในสภาวะไร้แสง (Dark Reaction) จะไม่เกิดสารเบนซิลดีไฮด์ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ขึ้น แสดงว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์จะไม่สามารถเกิดได้หากไม่ฉายแสงวิสิเบิล และเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการลงไปหลังจากฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ภายใต้แสงวิสิเบิล เรียงลำดับดังนี้บิสมีทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 11 $\approx$ บิสมีทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 7 > บิสมีทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 4 > บิสมีทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 9 > บิสมีทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 13 จากผลที่ได้พบว่าบิสมีทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 7 และ 11 สามารถเร่งปฏิกิริยาได้สูงสุด

ตาราง 3.3 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ภายใต้การฉายแสงสีเปิดเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
Dark Reaction	0	0	0
BiOBr_pH 4	18.48	99.74	18.43
BiOBr_pH 7	25.76	100	25.76
BiOBr_pH 9	13.70	99.82	13.67
BiOBr_pH 11	25.42	99.87	25.38
BiOBr_pH 13	0.61	43.69	0.26



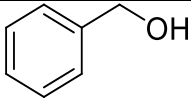
รูป 3.10 ผลการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

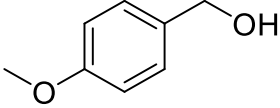
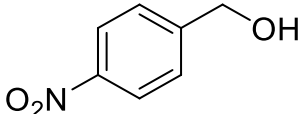


รูป 3.11 ผลการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ที่เวลาต่างๆ

นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบผลของหมู่แทนที่ของสารอะโรมาติกแอลกอฮอล์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารแอลกอฮอล์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็น เมทอกซีเบนซิลแอลกอฮอล์ และ ไนโตรเบนซิลแอลกอฮอล์ แทนเบนซิลแอลกอฮอล์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นบิสมาทออกซีโบรไมด์ ที่สังเคราะห์ที่ ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 11 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์แสดงดังตาราง 3.4 จากผลการเร่งปฏิกิริยาพบว่า เบนซิลแอลกอฮอล์ที่มีหมู่แทนที่เป็น $-NO_2$ จะให้ % Conversion น้อยกว่าเนื่องจากหมู่ $-NO_2$ เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน (electron-withdrawing groups) เนื่องจากเมื่อไฮโดรเจนในตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนหลุดออกไปจะทำให้เกิด radical ในตำแหน่งนั้นเนื่องจากหมู่แทนที่ $-NO_2$ เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ทำให้สาร radical ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากกว่าหมู่ $-OCH_3$ ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน จึงทำให้ % Conversion ของสารที่หมู่- NO_2 ลดลง นอกจากนั้นหมู่ดึงอิเล็กตรอนจะทำให้ไฮโดรเจนในตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนหลุดออกได้ง่ายเนื่องจากเมื่อไฮโดรเจนในตำแหน่งตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนหลุดออกจะทำให้เกิดสาร radical ที่เสถียร[69]

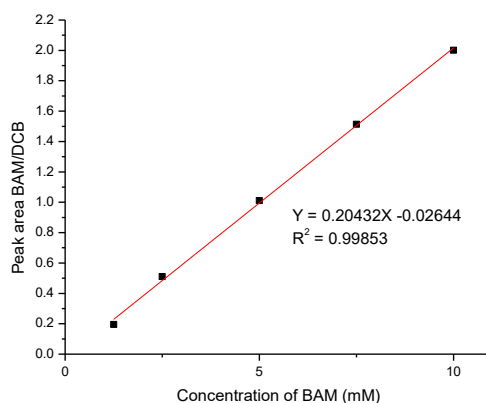
ตาราง 3.4 ผลของหมู่แทนที่ของสารอะโรมาติกแอลกอฮอล์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารแอลกอฮอล์

สารตั้งต้น	Conversion (%)	Selectivity (%)
	25.42	> 99

	27.67	> 99
	17.23	> 99

3.3.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีน

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนในขั้นแรกจะต้องสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสารเบนซิลเอมีนสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารและพื้นที่ใต้พีค โดยเตรียมเบนซิลเอมีนความเข้มข้นเท่ากับ 1.25 มิลลิโมลาร์, 2.5 มิลลิโมลาร์, 5.0 มิลลิโมลาร์, 7.5 มิลลิโมลาร์ และ 10 มิลลิโมลาร์ ใน 5 มิลลิโมลาร์ของไดคลอโรเบนซีนโดยมีอะซิโตนไตริลเป็นตัวทำละลาย เพื่อนำมาใช้คำนวณหาปริมาณเบนซิลเอมีนที่เหลือ ทำเช่นเดียวกันนี้กับสารอื่นๆที่ต้องการวิเคราะห์



รูป 3.12 กราฟมาตรฐานของสารเบนซิลเอมีน

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการจะใช้สารเบนซิลเอมีนเป็นสารตั้งต้น ทำการโชนิกเป็นเวลา 25 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีในสารละลาย และทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายที่ 1, 2, 4 ชั่วโมง เพื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ และสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง GC-FID และรายงานผลเป็นค่า % Conversion, % Selectivity และ %Yield ซึ่งคำนวณได้ดังสมการ

$$\text{Conversion (\%)} = [(C_{\text{BAM},t} - C_{\text{BAM},0}) / C_{\text{BAM},0}] \times 100$$

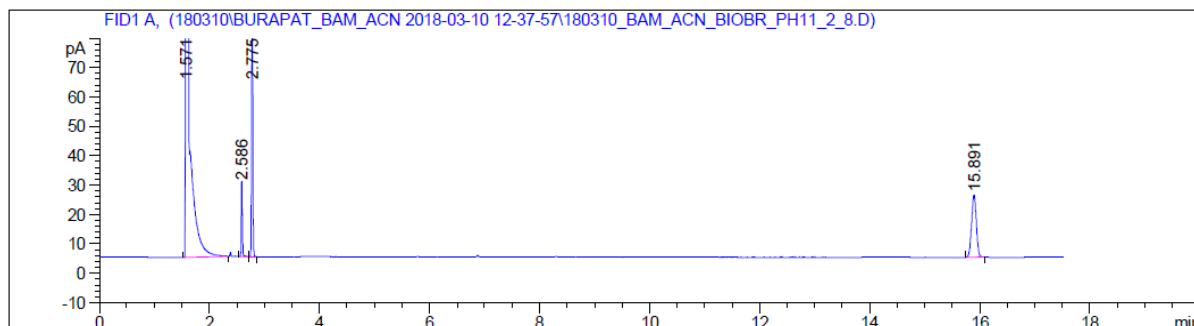
$$\text{Selectivity (\%)} = [C_{\text{BIM},t} / (C_{\text{BAM},t} - C_{\text{BAM},t})] \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = (\text{Conversion} \times \text{Selectivity}) / 100$$

เมื่อ $C_{\text{BAM},0}$ = ความเข้มข้นของเบนซิลเอมีนเริ่มต้น

$C_{\text{BAM},t}$ = ความเข้มข้นของเบนซิลเอมีนที่เหลือ ณ เวลา t

$C_{\text{BIM},t}$ = ความเข้มข้นของเบนซิลอิมินที่เกิดขึ้น ณ เวลา t



รูป 3.13 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนของบิสมัทออกซีโบรไมด์ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 ที่เวลา 2 ชั่วโมง

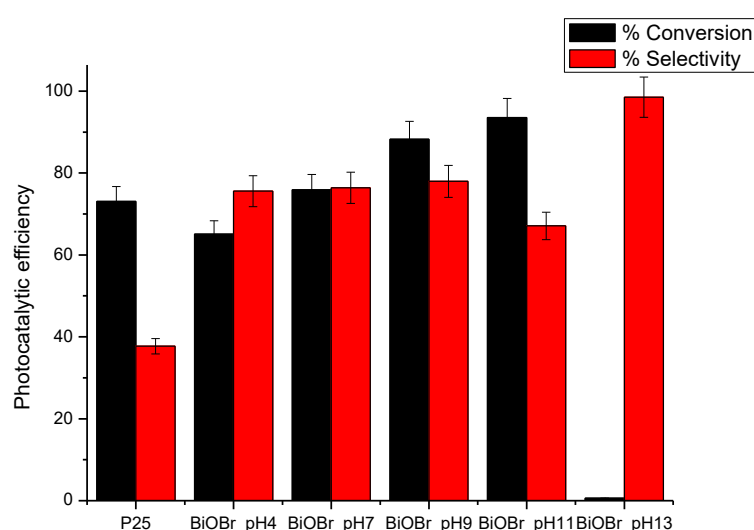
จากรูป 3.13 เป็นตัวอย่างโครมาโทแกรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนของบิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ค่าความเป็นกรด-เบส 11 ที่เวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอะซิโตนไตรล์มีค่า retention time น้อยที่สุดเป็นเวลา 1.571 นาทีซึ่งอะซิโตนไตรล์เป็นตัวทำละลายที่ใช้ จากนั้นที่เวลา 2.586 นาที จะพบพีกของเบนซิลเอมีนตามด้วยที่ 2.776 นาที จะปรากฏพีกของไดคลอโรเบนซีน และสุดท้ายที่เวลา 15.891 นาที จะปรากฏพีกของอิมินซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาของเบนซิลเอมีน จากโครมาโทแกรมจะพบว่าสารที่มีจุดเดือดน้อยจะออกจากคอลัมน์เป็นอันดับแรกซึ่งอะซิโตนไตรล์มีจุดเดือดต่ำสุด สารที่ออกมาจากคอลัมน์เป็นอันดับที่สองเป็น เบนซิลเอมีนจุดเดือดประมาณ 185 °C ตามด้วยไดคลอโรเบนซีนมีจุดเดือด 180 °C แต่ไดคลอโรเบนซีนมีมวลโมเลกุลที่มากกว่าเบนซิลเอมีนทำให้สารออกมาช้ากว่า และสารที่ออกมาจากคอลัมน์เป็นอันดับสุดท้ายคืออิมินที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ซึ่งมีมวลโมเลกุลที่สูงที่สุด (195.26 g/mol) ทำให้ออกมาจากคอลัมน์ได้ยาก

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของ เบนซิลเอมีนของ บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 4, 7, 9, 11 และ 13 เปรียบเทียบกับ P25 แสดงดังรูป 3.14 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนสามารถสรุปได้ดังตาราง 3.5 พบว่าในสภาวะไร้แสง (Dark Reaction) จะไม่เกิดสารเบนซิลอิมินที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ขึ้น แสดงว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีน

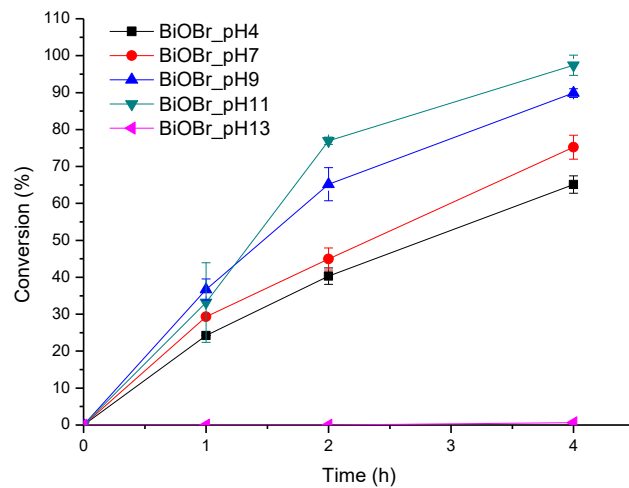
จะไม่สามารถเกิดได้หากไม่ฉายแสงวิสิเบิล และเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลงไปหลังจากฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีนภายใต้แสงวิสิเบิล เรียงลำดับดังนี้ บิสมัทออกซีโบรไมด์ ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 > บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 > บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 > บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4 > บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 13 จากผลที่ได้พบว่า บิสมัทออกซีโบรไมด์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 11 สามารถเร่งปฏิกิริยาได้สูงสุด นอกจากนั้นจากตาราง 3.5 จะพบว่าค่า % yield ของสารผลิตภัณฑ์มีค่าประมาณ 50-69 % เนื่องจากมีสารผลิตภัณฑ์อื่นๆที่ไม่ใช่สารประกอบอิมินเกิดขึ้นด้วย คือ เบนโซไตรัลและเบนซาไมด์ซึ่งจะปรากฏพีคในโครมาโทแกรมที่เวลา 2.62 และ 6.10 นาที

ตาราง 3.5 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีนภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
Dark Reaction	0	0	0
BiOBr_pH 4	65.10	75.56	49.18
BiOBr_pH 7	75.88	76.38	57.95
BiOBr_pH 9	88.22	77.96	68.77
BiOBr_pH 11	97.40	67.10	65.35
BiOBr_pH 13	0.61	98.50	0.60

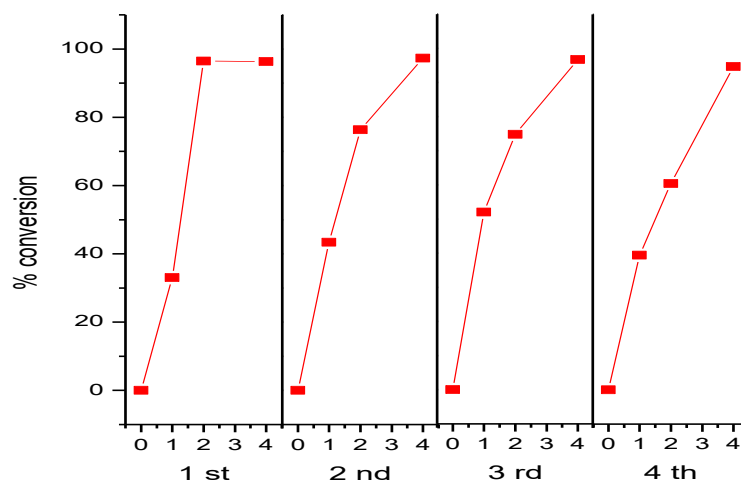


รูป 3.14 ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนที่เวลา 4 ชั่วโมง



รูป 3.15 ผลการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลเอมีนที่เวลาต่างๆ

สำหรับการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีน ความเสถียร และประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นปัจจัยสำคัญที่ควรคำนึงในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้จริง ในการวิจัยนี้ทำการทดสอบความเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ของ บิสมัทออกไซด์โบรไมด์ ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 11 แสดงดังรูป 3.16 หลังจากทดสอบทั้งหมด 4 ครั้ง โดยใช้เวลาในการเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเพียงเล็กน้อยจาก 97 % เป็น 94 % แต่เมื่อพิจารณาที่เวลา 2 ชั่วโมงจะพบว่า % Conversion ลดลงจากครั้งแรกมาก จึงต้องพัฒนาให้เหมาะสมสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้งานจริงต่อไป



รูป 3.16 การทดสอบประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอมีนของบิสมีท
ออกซีโบรไมด์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 11

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์และเบนซิลเอมีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่าบิสมีทออกซีโบรไมด์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 11 ให้ค่า % Conversion ของปฏิกิริยาทั้งสองสูงที่สุดเนื่องจากมีสัณฐานวิทยาเป็นแผ่นขนาดเล็กและมีความหนาของผลึกบางกว่าที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส อื่น อีกทั้งยังมีสมบัติการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงวิสิเบิล

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์และเบนซิลเอมีนของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยแสงชนิดปัสมาทออกซิโบรไมด์ซึ่งถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน จากผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยเทคนิค XRD, SEM และ BET บ่งชี้ว่าการสังเคราะห์ปัสมาทออกซิโบรไมด์ ที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่สูงขึ้นจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของปัสมาทออกซิโบรไมด์ไปเป็นปัสมาทออกไซด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 13 ปัสมาทออกซิโบรไมด์ที่สังเคราะห์ได้มีสัณฐานวิทยาแบบแผ่นโดยขนาดของแผ่นจะลดลงและมีการจับกลุ่มของผลึกมากขึ้นเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์สูงขึ้น นอกจากนี้ค่าความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์ยังมีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของปัสมาทออกซิโบรไมด์ ในการวิเคราะห์หาค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV-Vis DRS พบว่าปัสมาทออกซิโบรไมด์สังเคราะห์ได้มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 2.98 eV และผลของค่าความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์ในช่วง 4-11 ไม่มีผลมากนักต่อช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุที่ได้ ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดัวยแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์และเบนซิลเอมีนบ่งชี้ว่าปัสมาทออกซิโบรไมด์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด นอกจากนี้หุ้มน้ำที่ยังมีผลต่อ % Conversion ของปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลกอฮอล์เนื่องจากความเสถียรของ radical และเมื่อนำปัสมาทออกซิโบรไมด์นำกลับมาใช้ซ้ำในปฏิกิริยาออกซิเดชันเอมีนจะพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจะลดลงมากจากครั้งแรกในเวลา 2 ชั่วโมง จึงต้องการพัฒนาให้เหมาะสมสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้งานจริงต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] Yadav, G. D., & Mistry, C. K. (2001). Oxidation of benzyl alcohol under a synergism of phase transfer catalysis and heteropolyacids. *Journal of Molecular Catalysis*, 172, 135–149.
- [2] Patil, R. D., & Adimurthy, S. (2013). Catalytic Methods for Imine Synthesis. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2(9), 726–744. .
- [3] Choudhary, V. R., Chaudhari, P. A., & Narkhede, V. S. (2003). Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts. *Catalysis Communications*, 4(4), 171–175.
- [4] Nicolaou, K. C., Mathison, C. J. N., & Montagnon, T. (2003). New reactions of IBX: Oxidation of nitrogen- and sulfur- containing substrates to afford useful synthetic intermediates. *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(34), 4077–4082.
- [5] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38.
- [6] Yu, J., Low, J., Xiao, W., Zhou, P., & Jaroniec, M. (2014). Enhanced Photocatalytic CO₂ - Reduction Activity of Anatase TiO₂ . *American Chemical Society*, (136), 8839-8842
- [7] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503–6570.
- [8] Jiang, L., Wang, Y., & Feng, C. (2012). Application of photocatalytic technology in environmental safety. *Procedia Engineering*, 45, 993–997
- [9] Yurdakal, S., Palmisano, G., Loddo, V., Augugliaro, V., & Palmisano, L. (2008). Nanostructured rutile TiO₂ for selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in water. *Journal of the American Chemical Society*, 130(5), 1568–1569.

- [10] Lang, X., Ma, W., Zhao, Y., Chen, C., Ji, H., & Zhao, J. (2012). Visible-light-induced selective photocatalytic aerobic oxidation of amines into imines on TiO_2 . *Chemistry - A European Journal*, 18(9), 2624–2631
- [11] Li, C. J., Xu, G. R., Zhang, B., & Gong, J. R. (2012). High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-crystalline rutile TiO_2 nanorods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116, 201–208.
- [12] Dai, J., Yang, J., Wang, X., Zhang, L., & Li, Y. (2015). Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase mixed-phase nanowires. *Applied Surface Science*, 349, 343–352.
- [13] Spasiano, D., Del Pilar Prieto Rodriguez, L., Olleros, J. C., Malato, S., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2013). $\text{TiO}_2/\text{Cu}(\text{II})$ photocatalytic production of benzaldehyde from benzyl alcohol in solar pilot plant reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 56–63.
- [14] Naya, S. I., Kimura, K., & Tada, H. (2013). One-step selective aerobic oxidation of amines to imines by gold nanoparticle-loaded rutile titanium(IV) oxide plasmon photocatalyst. *ACS Catalysis*, 3(1), 10–13.
- [15] Liu, Y., Zhang, P., Tian, B., & Zhang, J. (2015). Core–Shell Structural $\text{CdS}@\text{SnO}_2$ Nanorods with Excellent Visible-Light Photocatalytic Activity for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(25), 13849–13858.
- [16] Zhao, W., Liu, C., Cao, L., Yin, X., Xu, H., & Zhang, B. (2013). Porous single-crystalline CdS nanosheets as efficient visible light catalysts for aerobic oxidative coupling of amines to imines. *RSC Advances*, 3(45), 22944.
- [17] Su, F., Mathew, S. C., Lipner, G., Fu, X., Antonietti, M., Blechert, S., & Wang, X. (2010). mpg- C_3N_4 -Catalyzed Selective Oxidation of Alcohols Using O_2 and Visible Light. *Journal of American Chemical Society*, 132(46), 16299–16301

- [18] Su, F., Mathew, S. C., Möhlmann, L., Antonietti, M., Wang, X., & Blechert, S. (2011). Aerobic oxidative coupling of amines by carbon nitride photocatalysis with visible light. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(3), 657–660.
- [19] Chen, H. L., Lee, W. W., Chung, W. H., Lin, H. P., Chen, Y. J., Jiang, Y. R., ... Chen, C. C. (2014). Controlled hydrothermal synthesis of bismuth oxybromides and their photocatalytic properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1892–1909
- [20] Shang, J., Hao, W. C., Lv, X. J., Wang, T. M., Wang, X. L., Du, Y., ... Wang, J. O. (2014). Bismuth Oxybromide with Reasonable Photocatalytic Reduction Activity under Visible Light. *Acs Catalysis*, 4(3), 954–961.
- [21] Li, H., Shang, J., Ai, Z., & Zhang, L. (2015). Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} Facets. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6393–6399.
- [22] Ye, L., Jin, X., Liu, C., Ding, C., Xie, H., Chu, K. H., & Wong, P. K. (2016). Thickness-ultrathin and bismuth-rich strategies for BiOBr to enhance photoreduction of CO₂ into solar fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 281–290.
- [23] Xiao, X., Jiang, J., & Zhang, L. (2013). Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: The case of Bi₁₂O₁₇Cl₂ nanobelts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 487–493.
- [24] Wang, A., Jing, H. (2014). Tunable catalytic activities and selectivities of metal ion doped TiO₂ nanoparticles – oxidation of organic compounds. *Dalton Trans.*, 43(3), 1011–1018.
- [25] สมใจ เพ็งปรีชา, บุษยา ศรีวิจารณ์ และ สุเมธา อีสริยะเนตร. (2554). อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีตอนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี. *จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย*.
- [26] สมฤทัย ชันซ้าย และ พิศมัย วงษ์ละคร. (2555). การย่อยสลายลิกนินโดยใช้ปฏิกิริยาโฟโต-คาตาลิติก. *มหาวิทยาลัยขอนแก่น*.

- [27] ณัฐญา คุ่มทรัพย์. (2556). ผลของการเจือโลหะต่อความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกช่วงวิสิเบิลของไททาเนียมไดออกไซด์. สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน.
- [28] (n.d.). Retrieved March 6, 2018, from <http://www.vcharkarn.com/lesson/1250>
- [29] พิสิษฐ์ราชมงคล. Retrieved March 6, 2018, from <http://www.rmutphysics.com/charud/scibook/vichaipage/chap6.pdf>
- [30] M. W. Davidson. Solar cell operation. National High Magnetic Field Laboratory 2006, Retrieved March 6, 2018 from <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/solarcell/>
- [31] Li, A., Wang, T., Chang, X., Cai, W., Zhang, P., Zhang, J., & Gong, J. (2016). Spatial separation of oxidation and reduction co-catalysts for efficient charge separation: Pt@TiO₂@MnO hollow spheres for photocatalytic reactions. *Chem. Sci.*, 7(2), 890–895
- [32] Yang, X.-J., Chen, B., Li, X.-B., Zheng, L.-Q., Wu, L.-Z., & Tung, C.-H. (2014). Photocatalytic organic transformation by layered double hydroxides: highly efficient and selective oxidation of primary aromatic amines to their imines under ambient aerobic conditions. *Chemical Communications*, 50(50), 6664.
- [33] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *ChemInform*, 36(27), 1025–1102
- [34] Li, C. J., Xu, G. R., Zhang, B., & Gong, J. R. (2012). High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-crystalline rutile TiO₂ nanorods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116, 201–208
- [35] Xiao, X., Jiang, J., & Zhang, L. (2013). Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: The case of Bi₁₂O₁₇Cl₂ nanobelts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 487–493
- [36] Liu, Y., Zhang, P., Tian, B., & Zhang, J. (2015). Core–Shell Structural CdS@SnO₂ Nanorods with Excellent Visible- Light Photocatalytic Activity for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(25), 13849–13858.

- [37] Marui, K., Nomoto, A., Ueshima, M., & Ogawa, A. (2015). Eco-friendly copper sulfate-catalyzed oxidation of amines to imines by hydrogen peroxide in water. *Tetrahedron Letters*, 56(10), 1200–1202.
- [38] Yuan, B., Chong, R., Zhang, B., Li, J., Liu, Y., & Li, C. (2014). Photocatalytic aerobic oxidation of amines to imines on BiVO₄ under visible light irradiation. *Chem. Commun.*, 50(98), 15593–15596.
- [39] Molar mass of BiOBr - Chemistry Online Education, Retrieved March 6, 2018 from <https://www.webqc.org/molecular-weight-of-BiOBr.html>
- [40] Shang, M., Wang, W., & Zhang, L. (2009). Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 803–809
- [41] Jiang, Z., Yang, F., Yang, G., Kong, L., Jones, M. O., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2010). The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(1), 8–13.
- [42] Yu, C., Zhou, W., Yu, J., Cao, F., & Li, X. (2012). Thermal stability, microstructure and photocatalytic activity of the bismuth oxybromide photocatalyst. *Chinese Journal of Chemistry*, 30(3), 721–726.
- [43] An, H., Yi, D. U., Wang, T. M., Wang, C., Hao, W., & Zhang, J. (2008). Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I). *Rare Metals*, 27(3), 243–250..
- [44] Lu, L., Zhou, M. yun, Yin, L., Zhou, G. wang, Jiang, T., Wan, X. kai, & Shi, H. xiang. (2016). Tuning the physicochemical property of BiOBr via pH adjustment: Towards an efficient photocatalyst for degradation of bisphenol A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 379–385
- [45] Li, K. L., Lee, W. W., Lu, C. S., Dai, Y. M., Chou, S. Y., Chen, H. L., ... Chen, C. C. (2014). Synthesis of BiOBr, Bi₃O₄Br, and Bi₁₂O₁₇Br₂ by controlled hydrothermal method and their

photocatalytic properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2688–2697.

[46] Zhang, H., Yang, Y., Zhou, Z., Zhao, Y., & Liu, L. (2014). Enhanced photocatalytic properties in BiOBr nanosheets with dominantly exposed (102) facets. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(26), 14662–14669.

[47] Li, R., Xie, F., Liu, J., Wang, Y., Wang, Y., Zhang, X., & Fan, C. (2016). Synthesis of Bi₄O₅Br₂ from reorganization of BiOBr and its excellent visible light photocatalytic activity. *Dalton Trans.*, 45(22), 9182–9186

[48] Sigma-Aldrich. (n.d.). Benzylalcohol anhydrous. Retrieved March 6, 2018, from Benzylalcohol anhydrous: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/305197?lang=en®ion=TH>

[49] Sigma-Aldrich. (n.d.). Benzylamine. Retrieved March 6, 2018, from <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/185701?lang=en®ion=TH>

[50] Sigma-Aldrich. (n.d.). Acetonitrile anhydrous. Retrieved March 6, 2018, from <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/271004?lang=en®ion=TH>,

[51] Sigma-Aldrich. (n.d.). 1,2-Dichlorobenzene anhydrous. Retrieved March 6, 2018, from https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/240664?lang=en®ion=TH&gclid=EAlaQobChMIIMCW8LDX2QIVQY-PCh0wMwJPEAAAYASAAEgJTZ_D_BwE,

[52] Das, R., Ali, M., Hamid, S. (2014). Current applications of X-ray powder diffraction - A review. *Reviews on advanced materials science*, 38(2), 95–109.

[53] N. I. company Stresstech Oy, X-ray diffraction. Retrieved March 6, 2018, from <http://www.stresstech.com/en-fi/products/x-ray-diffraction-equipment/x-ray-diffraction/>,

[54] Zhu, F., Wang, Q., Zhang, X., Hu, W., Zhao, X., & Zhang, H. (2014). 3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications. *Nanotechnology*, 25(18), 1–10

[55](n.d.). Retrieved March 07, 2018, from <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>

[56]ฐานันท์ สารศรี. (2557). เอกสารคำสอนวิชา 203414 เรื่อง วิธีเชิงกายภาพในเคมีอินทรีย์. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[57] (n.d.). Retrieved March 07, 2018, from <http://www.globalsino.com/micro/1.html>

[58]Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Netherlands: Kluwer Academic Publishers

[59] Nina Hwang Andrew R. Barron. (2011). BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. OpenStax-CNX module: m38278

[60] Feng, Y., Lin, S., Huang, S., Shrestha, S., & Conibeer, G. (2015). Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 117(12), 1–7.

[61] แม่น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. (2539). หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์

[62]T. Betts, Gas Chromatography and Mass Spectrometry - Kutztown University, Retrieved March 6, 2018, from <https://www.kutztown.edu/academics/colleges-and-departments/liberal-arts-and-sciences/departments/physical-sciences/chemistry-and-biochemistry/instrumentation/gas-chromatography.htm>,

[63]Su, X., Wu, D. (2018). Facile construction of the phase junction of BiOBr and Bi₄O₅Br₂ nanoplates for ciprofloxacin photodegradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 80(February), 123-130

[64]Jiang, J., Zhao, K., Xiao, X., Zhang, L. (2012). Synthesis and Facet-Dependent photoreactivity of BiOCl Single-Crystalline Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4473-4476

- [65] Xiong, X., Ding, L., Wang, Q., Li, Y., Jiang, Q., & Hu, J. (2016). Synthesis photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable exposed (0 1 0) facets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 283–291
- [66] Li, R., Ren, H., Ma, W., Hong, S., Wu, L., & Huang, Y. (2018). Synthesis of BiOBr microspheres with ethanol as self-template and solvent with controllable morphology and photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 106(August 2017), 1-5
- [67] Xiao, P., Zhu, L., Zhu, Y., & Qian, Y. (2011). Selective hydrothermal synthesis of BiOBr microflowers and Bi₂O₃ shuttles with concave surfaces. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(6), 1459–1464
- [68] Zhang, K., Lin, C., Huang, F., Zheng, C., Wang, W. (2006) Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 ,125-129
- [69] Wang, J., Rao, P., An, W., Xu, J., Men, Y. (2016) Boosting photocatalytic activity of Pd decorated TiO₂ nanocrystal with exposed (001) facets for selective alcohol oxidations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 195 , 141-148
- [70] Hou, J., Yang, C., Wang, Z., Zhou, W., Jiao, S., Zhu, H. (2013) In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 ,504-511

Research output

1. Supanan Anuchai, Sukon Phanichphant, Doldet Tantraviwat, Prayoonsak Pluengphon, Thiti Bovornratanaraks, Burapat Inceesungvorn*, *Low temperature preparation of oxygen-deficient tin dioxide nanocrystals and a role of oxygen vacancy in photocatalytic activity improvement*, Journal of Colloid and Interface Science 512 (2018) 105–114. IF = 5.091 (2017)