การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

นางสาวธีรยา จรุงล้ำเลิศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF POLYOXOMETALATES SUPPORTED ON TITANIA PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD

Miss Teeraya Jarunglumlert

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
โดย	นางสาวธีรยา จรุงล้ำเลิศ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารธวัช
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

………………………………………….. คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

…………………………………………… ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)

…………………………………………... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(อาจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารธวัช)

…………………………………………… อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล)

…………………………………………… กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล)

…………………………………………… กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรงค์ ปวราจารย์)

…………………………………………… กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ)

ธีรยา จรุงล้ำเลิศ : การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล. (STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF POLYOXOMETALATES SUPPORTED ON TITANIA PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : อ.ดร.อภินันท์ สุทธิธารธวัช ,อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล 127 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมททาเลทบนท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี งานวิจัยนี้เลือกใช้กรดซิลิโกทังสติคเป็นตัวแทนของพอลิออกโซเมทาเลทและศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อคุณสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นตัวทำละลาย และอัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ การศึกษาสัณฐานภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกขนาดนาโนเมตรมีพื้นที่ผิวบีอีทีประมาณ 170 ตารางเมตรต่อกรัม เพิ่มขึ้นจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นประมาณ 10 เท่า และเมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลสูงขึ้น รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยทรงกระบอกขนาดนาโนเมตรจะรวมตัวกันเป็นไฟเบอร์ที่มีลักษณะตัน ทำให้ปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีลดลง อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มี ปริมาณน้อยกว่าท่อไทเทเนตที่สังเคราะห์โดยปราศจากพอลิออกโซเมทาเลทอาจเนื่องมาจากโมเลกุลของทังสเตนและซิลิกอนเข้าไปแทนที่พื้นที่ผิวบีอีที ซึ่งเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์จาก 1 : 1 เป็น 2 : 1 ปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรโดยรวมของรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าสภาวะในการสังเคราะห์ที่มีความเป็นด่างสูงได้ทำลายโครงสร้างโมเลกุลของพอลิออกโซเมทาเลทให้แตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่าย SEM และ TEM แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของทังสเตนและซิลิกอนที่เกิดขึ้นอาจแทรกตัวเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร และจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาท่อไทเทเนตที่มีทังสเตนและซิลิกอนเป็นส่วนประกอบมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ดีเทียบเท่ากับไทเทเนียเฟสอนาเทสและดีกว่าท่อ ไทเทเนตนาโนทิวป์ที่ไม่มีทังสเตนและซิลิกอนเป็นส่วนประกอบอยู่ภายในโมเลกุล

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต.. ....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก…………………………

ปีการศึกษา …..2552……...ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ………………………..

5070669821 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: POLYOXOMETALATES, HYDROTHERMAL REACTION, COMPOSITE MATERIAL

TEERAYA JARUNGLUMLERT : STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF POLYOXOMETALATES SUPPORTED ON TITANIA PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD. THESIS ADVISOR: APINAN SOOTTITANTAWAT, PHD., THESIS CO ADVISOR: NAWIN VIRIYA-EMPIKUL, PH.D., 127 pp.

This research was to study the conditions to prepare the polyoxometalates, POMs, supported on titanate nanotube via the hydrothermal method. Their photocatalytic properties were also studied by decomposing of methylene blue under UV radiation. Silicotungstic acid was used as the model of POMs. The effect of hydrothermal temperature, hydrothermal time, concentration of sodium hydroxide and the amount POMs addition on the morphology and properties of products were investigated. The nanostructure of particle could be obtained depending on the controlled variables. The titanate nanotube containing tungsten and silica molecule compound could be observed under 10 M of NaOH at 150^{o}C for 72 hours of hydrothermal process. The BET surface area of preparing catalyst was about 170 m^2/g which higher than the initial anatase titanium dioxide about 10 times. The nanotube became the fiber with the decreasing of BET at the higher hydrothermal temperature and the longer hydrothermal time. However, comparing to the titanate nanotube which was also prepared from the hydrothermal process at the same conditions, the BET surface area of preparing product was decreased from the blocking of the pores from tungsten and silica molecule compounds. However, with the increasing of the amount of additions POMs to titania mass ratio from 1:1 to 2:1, the BET surface area and pore volume of the products were increased. According to the analysis of chemical compositions of products, it was found that the high pH value synthesis conditions make the bond structure of POMs destroyed into smaller molecular size. From TEM and Raman spectroscopy, the results showed that tungsten and silicon molecule form POMs maybe inserted into the structure of the titanate nanotube. For the photocatalytic reactions, the synthesized titanate nanotube containing tungsten and silicon showed the higher activity than the titanate nanotube and initial POM solution. The methylene blue photocatalytic decomposition efficiency of prepared product was found to be the same as the initial anatase titania.

Department……Chemical Engineering..... Student's signature……………………………

Field of study…Chemical Engineering...... Advisor's signature……………………………

Academic year ……...2009……………… Co Advisor's signature……………..………….

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี ได้รับความช่วยเหลือจากอ าจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารธวัช อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร. นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล นักวิจัยศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนข้ อคิดเห็นต่างๆ รวมถึงการตรวจแก้วิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณ ศ.ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ ประธานกรรมการ รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล ผศ.ดร.วรงค์ ปวราจารย์ และ ดร. ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ ในการให้ข้อเสนอแนะและสละเวลามาเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอขอบคุณครอบครัวที่คอยให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจ ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในศูนย์เชี่ยวชาญเทคโนโลยีอนุภาค เพื่อนๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านข้อมูลในการทำวิจัย ข้อคิดเห็นต่างๆ และกำลังใจที่มอบให้อย่างต่อเนื่องเสมอมา รวมถึงคุณภูษณิศา ที่ช่ วยเหลือดำเนินการจัดการด้านการเงินในการซื้ออุปกรณ์ และค่าใช้จ่ายในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญเทคโนโลยีอนุภาคไทย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ คุณพรศิริ ทองเปรม และพี่ๆ ที่ห้องปฏิบัติการ ในการอำนวยความสะดวกในด้านสถานที่และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์ จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปีงบประมาณ 2553 และการสนับสนุนอุปกรณ์การทดลองจากศูนย์เชี่ยวชาญเทคโนโลยีอนุภาคไทย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จึงขอกล่าวนามและแสดงความขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

สารบัญ

หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย..ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..จ
กิตติกรรมประกาศ...ฉ
สารบัญ...ช
สารบัญตาราง..ฏ
สารบัญภาพ ....ฑ
บทที่ 1 บทนำ...1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา...1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย 3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย..3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5
2.1 กระบวนการโฟโตคะตะลิติก (Photocatalytic Reaction) 5
2.2 พอลิออกโซเมทาเลท..7
2.2.1 ลักษณะโครงสร้างผลึกของพอลิออกโซเมทาเลท 7
2.2.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของพอลิออกโซเมทาเลท (กรดซิลิโกทังสติค (Silicotungstic acid, $SiO_2.12WO_3.26H_2O$)) 8
2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์...10
2.3.1 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ 11
2.4 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) 12

หน้า

2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับ 14
2.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับด้วย
วิธีอิมเพลกเนชัน 15
2.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับ
ด้วยวิธีโซล-เจล 21
2.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับ
ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล 26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย 35
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย 36
3.2 หม้อนึ่งอัดความดัน (Autoclave) 36
3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย 37
3.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพ 38
3.5 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูด้วยเทคนิคโฟโตคะตะลิซิส 40
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง 41
4.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ... 41
4.1.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อรูปร่าง
สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา 41
4.1.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อ
โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 46
4.1.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิว
และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 49
4.1.4 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อองค์ประกอบ
ของตัวเร่งปฏิกิริยา 52
4.1.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมี
และลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา 54

หน้า

4.1.6 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถ
ในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 57
4.1.7 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพ
ในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 59
4.2 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา......... 63
4.2.1 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อ
รูปร่างสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา 63
4.2.2 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อ
โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 67
4.2.3 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิว
และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 70
4.2.4 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมี
และลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 73
4.2.5 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความ
สามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 75
4.2.6 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพ
ในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 76
4.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการ
ไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 79
4.3.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้
ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อรูปร่างสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา 79
4.3.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ใน
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อโครงสร้างผลึกของตัว เร่งปฏิกิริยา...................... 83
4.3.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ใน
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 86

หน้า

4.3.4 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ใน
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา 89
4.3.5 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการ
ไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา 90
4.3.6 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการ
ไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 92
4.3.7 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ใน
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา
เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 93
4.4 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 96
4.4.1 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและ
ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อองค์ประกอบ
ของตัวเร่งปฏิกิริยา 96
4.4.2 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียม
ไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวและขนาด
รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 97
4.4.3 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียม
ไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะ
โมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา 100
4.4.4 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียม
ไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพใน
การเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 102
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.. 105
ข้อเสนอแนะ.. 106

หน้า

รายการอ้างอิง 107

ภาคผนวก 111

ภาคผนวก ก 112

ภาคผนวก ข 118

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 127

สารบัญตาราง

ตาราง หน้า

2.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีและอัตราการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 20
2.2 ผลการเสื่อมสภาพของสารสีและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้พอลิออกโซทังสเตท บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 31
4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 53
4.2 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ ไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 62
4.3 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.. 78
4.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทสังเคราะห์โดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่าง พอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1.. 89
4.5 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้ พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้ความเข้มข้นของ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 95
4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทสังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน 96

ตาราง หน้า

4.7 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 104

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ หน้า

2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิสบนสารกึ่งตัวนำ 6
2.2 ลักษณะโครงสร้างผลึกของพอลิออกโซเมทาเลท 8
2.3 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ 11
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 13
2.5 การดูดซับของสารเตรียมการในขั้นตอนอิมเพลกเนชัน 15
2.6 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟาเรด ไมโครสเปกโทรสโคปี 17
2.7 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีแบบรามาน 18
2.8 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟาเรดไมโครสเปกโทรสโคปี 20
2.9 ขั้นตอนโพสเจลเลชันในการสังเคราะห์เจล 22
2.10 เปรียบเทียบผลของการใช้ POMs ที่ได้จากการสังเคราะห์ เร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ NBB 23
2.11 เปรียบเทียบผลของการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดมาลิคเมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับซิลิกอนไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 25
2.12 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ 26
2.13 เฟสไดอะแกรม ความดัน-อุณหภูมิของน้ำบริสุทธิ์ 28
2.14 ลักษณะการกระทำของของไหลไฮโดรเทอร์มอลต่อของแข็ง 28
2.15 DR-UV-VIS SPECTRA ของ $H_3PW_{12}O_{40}$/ TiO_2 , $H_3PW_{12}O_{40}$ และ TiO_2 30
2.16 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียด้วยเทคนิค XRD 32
2.17 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย (A) พอลิออกโซเมทาเลทโครงสร้างแบบดอลสัน (B) พอลิออกโซเมทาเลทโครงสร้างแบบเคกกิน 33

ภาพประกอบ หน้า

2.18 ผลการเสื่อมสภาพของ PARATHION-METHYL เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 34

3.1 ขั้นตอนการวิจัย 35

3.2 ลักษณะโครงสร้างภายในและภายนอกของหม้อนึ่งอัดความดัน (AUTOCLAVE) 36

3.3 ลักษณะอุปกรณ์ที่ใช้ทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 40

4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล ก) 100 องศาเซลเซียส ข) 120 องศาเซลเซียส ค) 150 องศาเซลเซียส ง) 180 องศาเซลเซียส จ) 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียม ไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า 44

4.2 ภาพถ่าย TEM แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล ก) 100 องศาเซลเซียส ข) 150 องศาเซลเซียส ค) 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย 45

4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส) 47

4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร 48

ภาพประกอบ หน้า

4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 72 ชั่วโมง ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย) 50

4.6 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจาก พอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 72 ชั่วโมง ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)..................... 51

4.7 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย 53

4.8 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วน โดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส)................................. 55

4.9 รามานสเปคตราของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร 56

4.10 รามานสเปคตราของทังสเตนออกไซด์ (WO_3)... 56

4.11 ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน 58

4.12 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา และ TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส).................... 61

ภาพประกอบ หน้า

4.13 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา) 62

4.14 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับ ไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอล ก) 24 ชั่วโมง ข) 48 ชั่วโมง ค) 72 ชั่วโมง ง) 96 ชั่วโมง จ) 120 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซ เมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0 : 1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า 65

4.15 ภาพถ่าย TEM แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับ ไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอล ก) 72 ชั่วโมง ข) 120 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย 66

4.16 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่าง พอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซ เมทาเลท ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง) 68

4.17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร 69

4.18 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดย มวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียม ไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจาก พอลิออกโซเมทาเลท ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง) 71

ภาพประกอบ หน้า

4.19 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่เวลาไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง) 72

4.20 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง)............................... 74

4.21 ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน 75

4.22 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา) 77

4.23 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา) 78

4.24 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น ก) ไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ข) 1 โมลาร์ ค) 5 โมลาร์ ง) 10 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า 81

4.25 ภาพถ่าย TEM แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น ก) ไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ข) 5 โมลาร์ ค) 10 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 82

ภาพประกอบ หน้า

4.26 รูปแบบ XRD ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น แตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย) 84

4.27 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างกัน เปรียบเทียบกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร...85

4.28 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย) 87

4.29 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย).. 88

4.30 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย) 91

4.31 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากอนุภาคไทเทเนียเป็นท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร 91

ภาพประกอบ หน้า

4.32 ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)..................... 92

4.33 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา).................. 94

4.34 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา) 95

4.35 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง 98

4.36 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย) 99

4.37 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง 101

ภาพประกอบ หน้า

4.38 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา) 103
4.39 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (BLANK คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา) 104

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

กระบวนการโฟโตคะตะลิซิส (Photocatalysis) หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสงและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมหลายชนิด รวมถึงใช้ในส่วนของการกำจัดสารอินทรีย์หรือโลหะหนักบางชนิดที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย มีการศึกษาวิจัยถึงการใช้สารประกอบกึ่งตัวนำหลายชนิด เช่น ทังสเตนออกไซด์ (WO_3), สังกะสีซัลไฟด์ (ZnS), แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS), เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พอลิออกโซเมทาเลท (Polyoxometalates) จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากพอลิออกโซเมทาเลทเป็นสารประกอบของโลหะออกไซด์ที่มาสร้างพันธะรวมตัวกันเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งคุณสมบัติของมันจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและลักษณะของโครงสร้างโมเลกุล ทำให้มีคุณสมบัติแตกต่างและหลากหลายมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

พอลิออกโซเมทาเลทส่วนใหญ่เป็นสารประกอบที่มีความสามารถในการละลายสูง ทำให้แยกออกจากสารละลายหลังทำปฏิกิริยาได้ยาก ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อย่างไรก็ตามมีการศึกษาเพื่อปรับปรุงให้พอลิออกโซเมทาเลทให้มีความสามารถในการละลายต่ำลงโดยการสังเคราะห์พอลิออกโซเมทาเลทให้เกาะติดลงบนสารประกอบที่มีความสามารถในการละลายต่ำ เช่น ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) หรือถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ซึ่งเป็นประเภทที่มีความเป็นรูพรุนสูง หรือเลือกประเภทที่สามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยแสง เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นต้น โดยวิธีการสังเคราะห์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีอิมเพลกเนชัน (impregnation method) วิธีโซลเจล (sol-gel method) หรือวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method)

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งการเลือกใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับเนื่องมาจากไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ ราคาถูก ไม่เป็นพิษ อีกทั้งยังมีความคงทนสูง ซึ่งคาดหวังว่าคุณสมบัติในการถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงจะช่วยเสริมให้พอลิออกโซเมทาเลทมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ในส่วนของวิธีสังเคราะห์ที่ศึกษาวิจัยนั้น มุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดโครงสร้างของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ การเติมหรือไม่เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเหนี่ยวนำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนโครงสร้างผลึกไป รวมถึงสัดส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ทางเคมีและกายภาพ เพื่อศึกษาคุณสมบัติเฉพาะตัว (Characterization) ของผลึก วิธีวิเคราะห์ที่เลือกใช้ในการวิจัยนี้ ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) สำหรับศึกษาขนาด รูปร่าง และลักษณะพื้นผิวของผลึก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) สำหรับศึกษาลักษณะรูปร่างและโครงสร้างของผลึก เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น (X-ray Diffractrometer, XRD) สำหรับศึกษารูปแบบโครงสร้างของผลึก เครื่อง ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) ใช้วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของแร่ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของผลึก รามานสเปคโทสโคปี (Raman spectroscopy) และทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้เร่งปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมธิลลีนบลู (Methylene Blue) ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต ซึ่งวิเคราะห์หาปริมาณสีย้อมเมธิลลีนบลูที่เหลืออยู่ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทสโกปี (UV-visible Spectroscopy)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา สัดส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อลักษณะพื้นผิว ลักษณะโครงสร้างและคุณสมบัติเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

1.2.2 ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้สภาวะรังสีอัลตร้าไวโอเลตของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษา คือ ทังสโตซิลิซิคเอซิด ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) มีโครงสร้างแบบเคกกิน (Keggin type) เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรและมีคุณสมบัติเชิงแสงดีที่สุด

1.3.2 ชนิดของตัวรองรับที่ใช้คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ที่มีราคาถูก ความเสถียรสูง และไม่เป็นพิษ

1.3.3 อุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ศึกษาคือ 100 120 150 180 และ 200 องศาเซลเซียส

1.3.4 เวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ศึกษา คือ 24 48 72 96 และ 120 ชั่วโมง

1.3.5 สัดส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ศึกษา คือ 2.0 : 1.0, 1.0 :1.0 และ 0.5:1.0

1.3.6 ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล คือ 10, 5, 1 โมลาร์ และ ไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์

1.3.7 ศึกษาลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ศึกษาพันธะที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิครามานสเปคโทสโคปี

(Raman spectroscopy) และศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

1.3.8 ทดสอบประสิทธิภาพเชิงแสงด้วยการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้สภาวะรังสีอัลตร้าไวโอเลต

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบถึงผลของปัจจัยต่างๆในการสังเคราะห์ที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพ และ คุณสมบัติเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

1.4.2 สามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทให้มีความสามารถ ในการละลายลดลงและมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพิ่มขึ้น

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการโฟโตคะตะลิติก (Photocatalytic Reaction)

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิส คือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสงและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา โดยเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นกับอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกฉายด้วยแสงในช่วงอัลตร้าไวโอเลต(Ultraviolet) หรือช่วงที่เห็นได้ด้วยตาเปล่า (Visible) ซึ่งเป็นแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมที่จะเข้าไปกระตุ้นการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสงเหล่านี้จะต้องมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างระหว่างแถบ (Band Gap Energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะทำให้เกิดกระบวนการโฟโตคะตะลิติกขึ้น

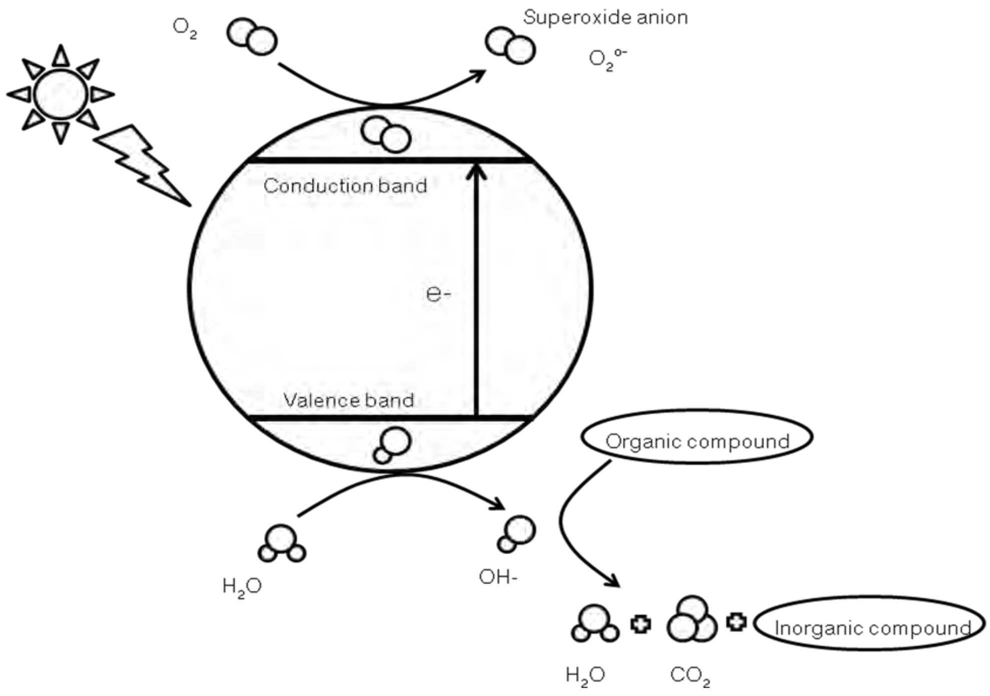
ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา สารที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 ประเภท ได้แก่

ก) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิเกิล เป็นต้น

ข) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ แคดเมียมซัลไฟด์ สังกะสีออกไซด์ เป็นต้น

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยวาเลนส์แบนด์ (Valence Band) และคอนดักชั่นแบนด์ (Conduction Band) ในโลหะตัวนำจะมีวาเลนส์แบนด์และคอนดักชั่นแบนด์ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำวาเลนส์แบนด์และคอนดักชั่นแบนด์ไม่ติดกัน เกิดเป็นช่องว่าง ซึ่งเรียกว่าแบนด์แก็พ (Band Gap) โดยกลไกของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิสเริ่มด้วยเมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าแบนด์แก็พ อิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่จากวาเลนส์แบนด์ไปยังคอนดักชั่นแบนด์ (Conduction Band) ดังรูปที่ 2.1 สำหรับวาเลนส์แบนด์เมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกจะเกิดเป็นโฮล (Hole, h^+) โดยโฮลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) ทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl Radical) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงสามารถทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวออกกลายเป็น

น้ำ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และ สารอนินทรีย์อื่นๆ ส่วนอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ ทำให้เกิดซุปเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O_2^{O-}) ซึ่งสามารถทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดดิคัลได้เช่นกัน



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิสบนสารกึ่งตัวนำ

การศึกษากระบวนการโฟโตคะตะลิซิสมีประโยชน์อย่างมากในทางสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสามารถนำกระบวนการดังกล่าวมาประยุกต์ในการพัฒนาอุปกรณ์ เครื่องมือ หรือระบบที่ใช้ในการกำจัดสิ่งมีชีวิตขนาดเล็ก เช่น ไวรัสและแบคทีเ รีย รวมไปถึงมลพิษจำพวกสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ยากโดยธรรมชาติ เช่น สีย้อม สารไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene, TCE) พอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) และพวกยาฆ่าแมลงชนิดต่างๆ เป็นต้น (Dung และคณะ, 2005) การใช้กระบวนการโฟโตคะตะลิซิสสำหรับการกำจัดมลพิษในสิ่งแวดล้อมนั้นมีข้อดีหลายประการ เช่น ราคาไม่แพงมากนัก สามารถลดปริมาณสารพิษโดยเปลี่ยนจากอีกวัฏภาค (Phase) หนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่ง เช่น วิธีดูดซับ (Adsorption) หรือวิธีการตกตะกอน (Precipitation) ดังนั้นจึงไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการจัดการของเสียที่ในอีกวัฏภาคที่เกิดขึ้นมาใหม่ เช่น วัสดุดูดซับที่ใช้แล้วจากกระบวนการดูด ซับหรือ

ตะกอนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการตกตะกอน อย่างไรก็ตามวิธีนี้ยังเป็นวิธีที่ค่อนข้างใหม่ ดังนั้นยังมีข้อมูลสำคัญหลายอย่างที่ยังไม่ทราบรายละเอียดชัดเจน เช่น ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลง (Pathway) ของสารพิษไปสู่ผลิตภัณฑ์สุดท้าย (Final product) ประเภทของสารมัธยันตร์ (Intermediate) ที่เกิดขึ้น เป็นต้น ซึ่งสารมัธยันตร์บางอย่างอาจมีพิษหรืออันตรา ยมากกว่าสารพิษที่ต้องการกำจัดตอนแรกเสียอีก ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาในรายละเอียด ให้มากขึ้น เพื่อที่จะสามารถนำหลักการนี้ไปประยุกต์ใช้ได้จริงในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งจะก่อให้เกิดประโยชน์อย่างมาก

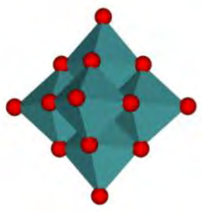
2.2 พอลิออกโซเมทาเลท

พอลิออกโซเมทาเลท (Polyoxometalates, POMs) หรือที่รู้จักกันในอีกชื่อหนึ่งคือ เฮเทอโรพอลิแอนไอออน (Heteropolyanions, HPAs) ประกอบด้วยกลุ่มออกไซด์ของโลหะทรานซิชั่นมาสร้างพันธะรวมตัวกันเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ มีมากมายหลากหลายชนิดขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของโมเลกุล พอลิออกโซเมทาเลทชนิดแรกที่ถูกค้นพบเป็นสารประกอบโมลิบเดท (Molybdates) และทังสเตท (Tungstates) ที่มีโครงสร้างแบบเคกกิน (Keggin structure) ถูกนำไปประยุกต์ใช้ทางการแพทย์เกี่ยวกับการกำจัดเซลล์มะเร็งหรือทำลายเชื้อไวรัสบางชนิด (Bae และคณะ, 2008) โครงสร้างแบบอื่นๆถูกค้นพบตามมาหลังจากนั้น โดยปกติจะอยู่ในรูปของสารประกอบที่มีสภาพเป็นกรด นิยมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวกับการสลายสา รอินทรีย์เนื่องจากมีคุณสมบัติที่โดดเด่นในด้านการเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Hill และคณะ, 1995)

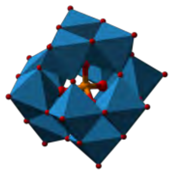
2.2.1 ลักษณะโครงสร้างผลึกของพอลิออกโซเมทาเลท

ลักษณะโครงสร้างของพอลิออกโซเมทาเลทสามารถแบ่งตามความคล้ายคลึงกันขององค์ประกอบและรูปร่างได้หลายประเภท เช่น แบบ Lindqvist ($M_6O_{19}^{n-}$) แบบ Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$) แบบ Dawson ($X_2M_{18}O_{62}^{n-}$) และแบบ Anderson ($XM_6O_{24}^{n-}$) ดังรูปที่ 2.2 โดยโครงสร้างทุกแบบจะมีลักษณะพื้นฐานใกล้เคียงกันคือ อะตอม X เป็นอะตอมกลางที่แสดงความเป็นออกซิเดชั่น และ M เป็นไอออนของโลหะทรานซิชั่น โครงสร้างหลักที่เป็นที่นิยมและถูก

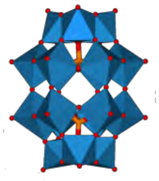
นำไปใช้มากที่สุดคือ โครงสร้างแบบเคกกิน เป็นโครงสร้างที่มีรูปทรงแปดเหลี่ยม มีความเสถียรสูง ทนความร้อนได้ดีกว่าโครงสร้างแบบอื่น มีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน การผลิตก๊าซไฮโดรเจน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในก ระบวนการบำบัดน้ำเสีย ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำในการ ผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น (Okuhara และคณะ, 2003)



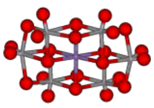
โครงสร้างแบบ Lindqvist ($M_6O_{19}{}^{n-}$)



โครงสร้างแบบ Keggin ($XM_{12}O_{40}{}^{n-}$)



โครงสร้างแบบ Dawson ($X_2M_{18}O_{62}{}^{n-}$)



โครงสร้างแบบ Anderson ($XM_6O_{24}{}^{n-}$)

รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างผลึกของพอลิออกโซเมทาเลท (Gouzerh และคณะ, 2006)

2.2.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของพอลิออกโซเมทาเลท (กรดซิลิโกทังสติค (Silicotungstic acid, $SiO_2.12WO_3.26H_2O$))

กลไกการเร่งปฏิกิริยาของพอลิออกโซเมทาเลท เป็นกลไกประเภทโฟโตคะตะลิติกออกซิเดชั่น (Photocatalytic Oxidation) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่ากลไกการแยกประจุ (charge separation) โดยกลไกนี้จะเกิดขึ้นเมื่อพอลิออกโซเมทาเลทได้รับแสง หรือ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่น รังสีอัลตร้าไวโอเลต (Ultraviolet, UV) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าช่วงห่างของระดับชั้นพลังงาน (Band Gap Energy, E_g) ระหว่างแถบเวเลนซ์ (Valence band) กับแถบการนำไฟฟ้า (Conduction Band) จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากแถบเวเลนซ์ ไปอยู่ที่แถบการนำไ ฟฟ้า เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดไปอยู่ที่แถบการนำไฟฟ้านี้ว่า อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction band electron, e^-_{CB}) ส่วนระดับพลังงานแถบเวเลนซ์ที่สูญเสียอิเล็กตรอนไปนั้นก็จะเกิดเป็นช่องว่างที่อิเล็กตรอนเดิมเคยอยู่ เรียกช่องว่างดังกล่าวนี้ว่า ช่องว่างที่แถบเ วเลนซ์ (Valence band hole, h^-_{VB}) ดังแสดงในสมการ 2.1

$$\left(SiW_{12}O_{40}\right)^{4-} + h\nu \rightarrow (e_{CB}^{-}) + \left(SiW_{12}O_{40}\right)^{-4}(h_{VB}^{+}) \quad (2.1)$$

ในการกำจัดสีย้อม (dye) หรือกำจัดสารอินทรีย์ในสารละลาย สารอินทรีย์จะเข้ามารับอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้ากลายเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ดังแสดงในสมการ 2.2

$$\text{Organic Compounds} + (e^{-}_{CB}) \longrightarrow \text{Reduction product} \quad (2.2)$$

นอกจากนี้อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้ายังสามารถไปทำปฏิกิริยากับสารที่มีความสามารถในการอิเล็กตรอน (Electron acceptor) เช่น ออกซิเจน (O_2) แล้วกลายเป็นสารที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับสารอื่นสูง เช่น ซุปเป อร์ออกไซด์แรดิคัลแอนไอออน (Spueroxide radical anion, O_2^{*-}) ดังแสดงในสมการ 2.3

$$\left(SiW_{12}O_{40}\right)^{4-}\left(e_{CB}^{-}\right) + O_2 \rightarrow \left(SiW_{12}O_{40}\right)^{4-} + O_2^{*-} \quad (2.3)$$

ซึ่ง O_2^{*-} ที่เกิดขึ้นนี้ สามารถไปทำปฏิกิริยากับโปรตอน (H^{+}) ในสารละลายกลายเป็นเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (Peroxide radical , HO_2^{*}) ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับสารอื่นสูงเช่นเดียวกับ O_2^{*-} ดังแสดงในสมการ 2.4

$$O_2^{*-} + H^{+} \rightarrow HO_2^{*} \quad (2.4)$$

ส่วนช่องว่างที่แถบเวเลนซ์ที่เกิดขึ้นมานั้นก็จะไปดึงอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของสารอินทรีย์ ทำให้โมเลกุลเปลี่ยนสภาพกลายเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ ดังแสดงในสมการ 2.5

$$\text{Organic Compounds} + (h^{+}_{VB}) \longrightarrow \text{Oxidation product} \quad (2.5)$$

นอกจากนี้ช่องว่างที่แถบเวเลนซ์ยังสามารถไปดึงอิเล็กตรอนจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^{-}) หรือน้ำ (H_2O) ทำให้สารทั้งสองนี้เปลี่ยนไปเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl radical, OH*) ซึ่งเป็นสารที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับสารอื่นเช่นกัน ปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถแสดงได้ด้วยสมการ 2.6 และ 2.7

$$\left(SiW_{12}O_{40}\right)^{4-}\left(h_{VB}^{+}\right)+OH^{-}\rightarrow\left(SiW_{12}O_{40}\right)^{4-}+OH^{*} \quad (2.6)$$

$$\left(SiW_{12}O_{40}\right)^{4-}\left(h_{VB}^{+}\right)+H_{2}O\rightarrow\left(SiW_{12}O_{40}\right)^{4-}+OH^{*}+H^{+} \quad (2.7)$$

ซึ่งโมเลกุลของแรดิคัลต่างๆ (Radical molecules) ที่เกิดขึ้น ได้แก่ OH*, O_2^{*-} และ HO_2* สามารถไปดึงอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากสารอื่นได้ดีมาก ด้วยคุณสมบัตินี้จึงทำให้สารแรดิคัลสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ (Okuhara และคณะ, 2003)

2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียม (Ti) เป็นโลหะทรานซิชั่น มีมวลอะตอมเท่ากับ 47.9 ทนการกัดกร่อนสูง สภาพที่พบกันทั่วไปจะอยู่ในรูปของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ไทเทเนียได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี, มีความเป็นพิษต่ำ, ราคาไม่แพงมาก, และคุณสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่อีกหลายอย่าง โดยเฉ พาะอย่างยิ่ง ไททาเนียถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (Photocatalysis) เป็นต้น เนื่องจากไททาเนียมีค่าดรรชนีการหักเหของสูง จึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน (Silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางด้านการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical device) หลายชนิด ไททาเนียยังถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) เนื่องมาจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน , คาร์บอนมอนอกไซด์, และมีเทน เป็นต้น นอกจากนี้ เนื่องจากไททาเนียสามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระดูกเทียม เป็นต้น

2.3.1 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นผลึกที่แตกต่างกัน 3 รูปแบบคือ บรุ๊คไคท์ (Brookite) อนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) ดังแสดงในรูป 2.3 ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไททาเนียมีอยู่หลายชนิด แต่อนาเทสและรูไทล์เป็นโครงสร้างผลึกที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกอนาเทสสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส นับจนถึงปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอนาเทสเป็นรูไทล์เป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างผลึกของไททาเนียเป็นตัวแปรที่สำคัญมากตัวแปรหนึ่งที่จะกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม, ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสงร่วม), หรือเซรามิคส์ที่ใช้ทำเยื่อแผ่นบาง (Membrane) โดยนอกจากอุณหภูมิแล้วยังมีอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกดังกล่าวได้แก่ ความดัน , ปริมาณของผลึก, ความไม่สมบูรณ์ของผลึก, และขนาดของผลึก (Fujishima และคณะ, 2000)

ก) อนาเทส ข) รูไทล์ ค) บรุ๊คไคท์

รูปที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

(http://ruby.colorado.edu/smth/mintio2-html)

ในการประยุกต์ใช้ไททาเนียในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม โครงสร้างผลึกทั้งอนาเทสและรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษากันโดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมโดยปกตินั้นโครงสร้างผลึกอนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ แต่อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยา โครงสร้างผลึกรูไทล์หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ (เช่น

อนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25%) ถูกรายงานว่าให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอนาเทส โดยทั้งนี้ทั้งนั้นมีตัวแปรหลายอย่างที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละโครงสร้างผลึกของไททาเนียได้แก่ พื้นที่ผิว, การกระจายตัวของรูพรุน, ขนาดของอนุภาคผลึก, และที่สำคัญมากคือ วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไททาเนีย

2.4 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

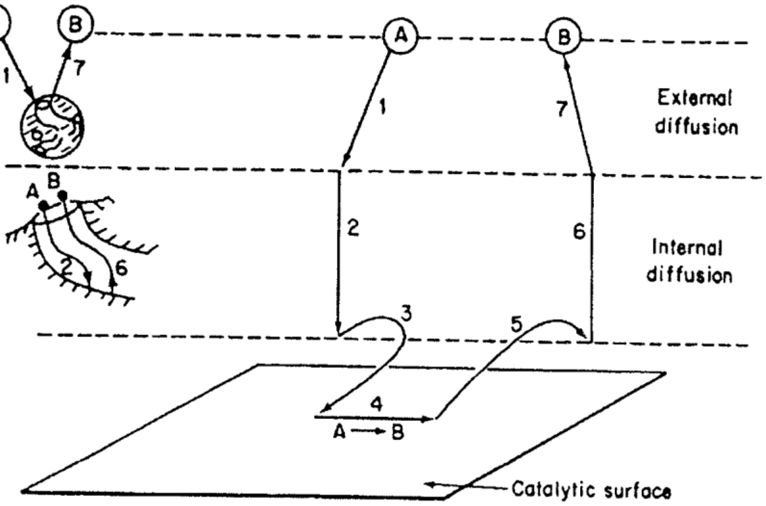
การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งเป็น 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิลม์มายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active site)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การหลุดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิลม์กลับไปยังของไหลที่ไหลผ่าน

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงขั้นตอนของการแพร่ของสาร เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนของการแพร่นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion limited or Mass

transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ (Farrauto และคณะ, 1995) ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ถูกแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (H.S และคณะ, 1999)

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้นต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิลม์ที่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ถ้าหากของไหลไหลผ่านด้วยความเร็วสูง ชั้นฟิลม์ที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปได้ง่ายขึ้นและทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าของไหลไหลช้าชั้นฟิลม์ที่หุ้มอยู่ก็จะมีความหนามาก ทำให้ สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลำบากปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มประสิทธิภาพ แต่ถ้าใช้ความเร็วที่สูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลงปฏิกิริยาก็จะเกิดน้อยลงด้วย

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไป

ถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่องไวเหล่านี้เป็นโลหะมีค่า เช่น แพลตตินั่ม (Pt) ทองคำ (Au) และเงิน (Ag) เป็นต้น ก็จะสิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไวจะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็กลง

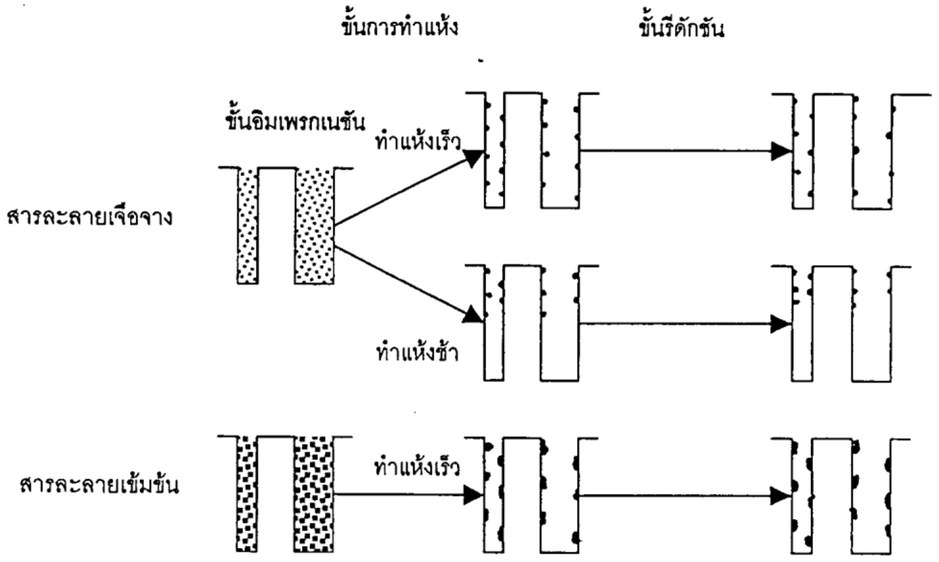
ขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว เป็นขั้นตอ นที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นจำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด จะเกิดการแข่งขันการ ดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่สภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ (H.S และคณะ, 1999)

2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับสามารถเตรียมได้หลายวิธีเช่น วิธีอิมเพลกเนชัน (Impregnation method) วิธีโซลเจล (Sol-gel method) หรือวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) เป็นต้น ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธีนั้นมีข้อดีต่างกันและให้ลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่างกันด้วย อีกทั้งยังสามารถเลือกตัวรองรับได้มากมายหลายชนิด ทั้งแบบถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงที่สามารถช่วยเสริมความสา มารถในการเร่งปฏิกิริยา หรือแบบที่มีความเป็นรูพรุนสูงเพื่อช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น

2.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับด้วยวิธีอิมเพลกเนชัน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้เป็นที่นิยมในอุตสาหกรรมมาก เนื่องจากเ ป็นวิธีที่ง่าย ประหยัด และไม่ยุ่งยากซักซ้อน โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ต้องเลือกตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นวัสดุที่มีรูพรุน (Porous Material) ขั้นตอนในการเตรียมคือจะนำตัวรองรับแช่ลงในสารละลายอิมเพลกแนนต์ที่มีสารเตรียมการอยู่ โดยสารละลาย อิมเพลกแนนต์จะไหลเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับด้วยแรงคะปิลารี (Capillary Action) และการแพร่ (Diffusion) สารเตรียมการจะถูกดูดไว้ที่ผิวของตัวรองรับ จากนั้นทำให้แห้ง แคลซิเนชัน และรีดักชัน (ตามลำดับ) การเกิดสารเตรียมการบนตัวรองรับแสดงได้ดังรูปที่ 2.5 การกระจายตัวและขนาดของอนุภาคของสารเตรียมการจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย อิมเพลกแนนต์และเวลาที่ใช้ในการทำแห้ง ในกรณีทำแห้งอย่างช้าๆพบว่าการกระจายของสารเตรียมการจะปรากฏบริเวณปากของรูพรุนมาก และเมื่อใช้สารละลาย อิมเพลกแนนต์ที่มีความเข้มข้นของสารเตรียมการในปริมาณสูง ภายหลังการทำแห้งจะได้อนุภาคของสารเตรียมการที่มีขนาดใหญ่ (Bond และคณะ, 1986)

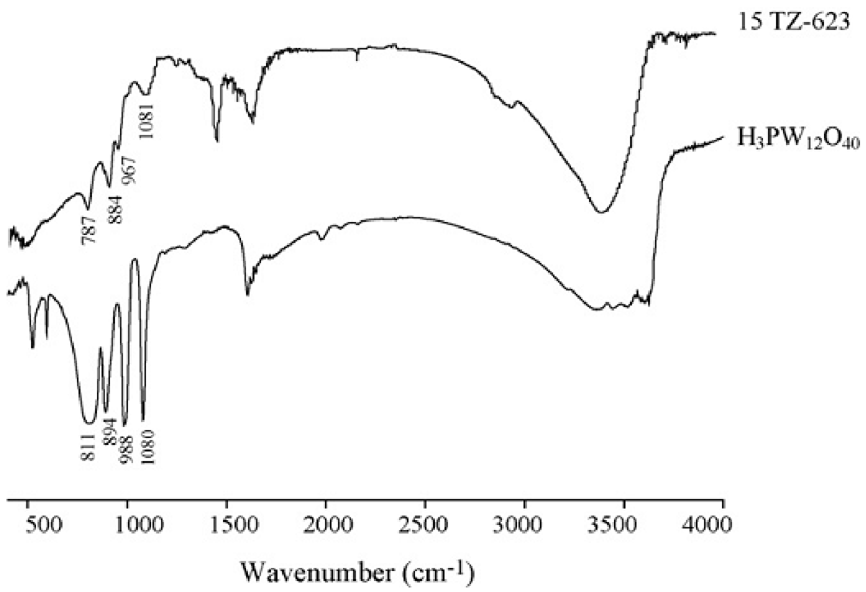


รูปที่ 2.5 การดูดซับของสารเตรียมการในขั้นตอนอิมเพลกเนชัน (Bond และคณะ, 1986)

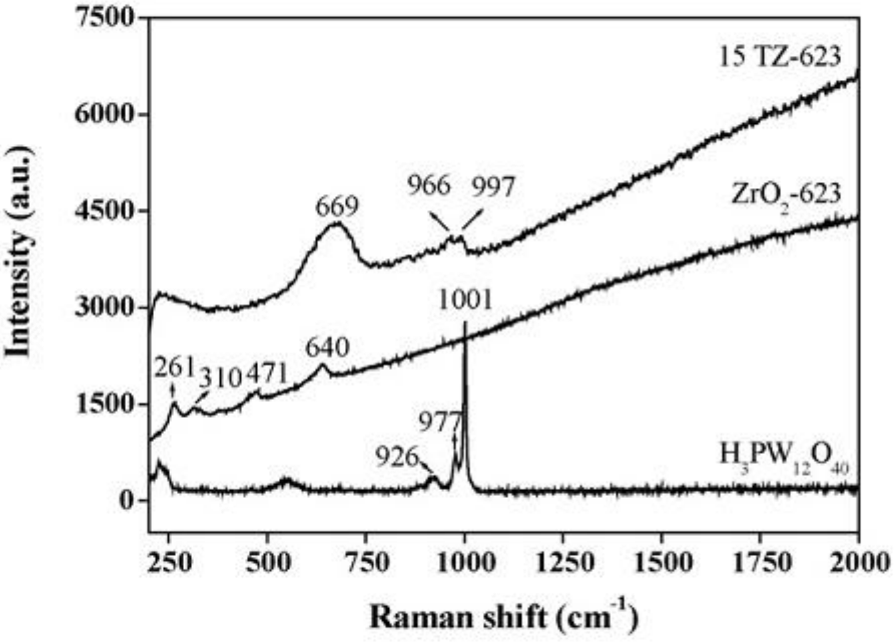
Alsalme และคณะ (2008) ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับด้วยวิธีอิมเพลกเนชัน พอลิออกโซเมทาเลทที่ศึกษามีด้วยกัน 2 ชนิดคือ $H_3PW_{12}O_{40}$_25H_2O (HPW) และ $H_4SiW_{12}O_{40}$_24H_2O (HSiW) โดยสังเคราะห์ลงบนตัวรองรับต่างกัน 3 ชนิดคือ Nb_2O_5, ZrO_2 และ TiO_2 วิธีอิมเพลกเนชั่นนี้จะเริ่มด้วยการเตรียมสารละลายของ HPW หรือ HSiW จากนั้นเติมตัวรองรับลงไป ทิ้งไว้ให้ทำปฏิกิริยากันประมาณ 24 ชั่วโมง มีการกวนตลอดเวลาภายใต้อุณหภูมิ 25 – 100 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 100 – 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (แตกต่างกันตามชนิดของตัวรองรับ) วิธีนี้จะได้ปริมาณ HPW และ HSiW เกาะติดอยู่บนตัวรองรับประมาณ 15 เปอร์เซนต์โดยมวล (ปริมาณการเกาะติดคำนวณจากปริมาณสารที่ใส่ลงไปในขั้นตอนสังเคราะห์) นำมาเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ ในน้ำและในเมทานอล ผลที่ได้คือชนิดของพอ ลิออกโซเมทาเลทและตัวรองรับไม่มีผลต่อความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาประมาณ 6 ชั่วโมง พบว่า HPW มีปริมาณการหลุดออกหลังทำปฏิกิริยาค่อนข้างสูง โดยหลุดออกในสารละลายที่เป็นน้ำ 3.7 – 25 เปอร์เซนต์โดยมวล ซึ่งมากกว่าในสารละลายเมทานอลที่มีปริมาณการหลุดออกเท่ากับ 0.5 – 19 เปอร์เซนต์โดยมวล

Xuesong และคณะ (2007) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ($H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$) ด้วยเทคนิคอิมเพลกเนชัน โดยศึกษาความแตกต่างของการใช้ตัวรองรับที่มีรูปแบบโครงสร้าง (Phase) แตกต่างกันตามอุณหภูมิการแคลไซน์ที่แตกต่างกัน 4 ชนิด และผล ของปริมาณพอลิออกโซเมทาเลทที่แตกต่างกัน ผลที่ได้พบว่าเมื่อนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟาเรดไมโครสเปกโทรสโคปี (FT-IR microspectroscopy) ตัวอย่างหลังสังเคราะห์ (พอลิออกโซเมทาเลทร้อยละ 15 และใช้ตัวรองรับที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 623 เคลวิน) ปรากฏพีคที่แสดงถึงพันธะของ P-O, W=O และ W-$O_{c/e}$-W เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้นพบว่าพีคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กกว่าและมีตำแหน่งเคลื่อนไปจากพีคของพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าพอลิออกโซเมทาเลทสร้างพันธะและอยู่ในอนุภาค ดังแสดงใน รูปที่ 2.6 และเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีแบบรามาน (Raman spectroscopy) ตัวอย่างหลัง

สังเคราะห์พบพีคในตำแหน่ง 966 และ 997 ซม$^{-1}$ โดยไม่พบพีคในตำแหน่งเดียวกันนี้ในเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 และเมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงพบว่า ตัวอย่างที่เตรียมได้สามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายของ 4-ไนโตรฟีนอล (4-NP) ได้ดีกว่าพอลิออกโซเมทาเลทและเซอร์โคเนียเริ่มต้นมาก และพบการเสื่อมสลายมากที่สุดคือมากกว่าร้อยละ 90 เมื่อทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้รังสีอัลตร้าไวโอเลตเป็นเวลา 90 นาที



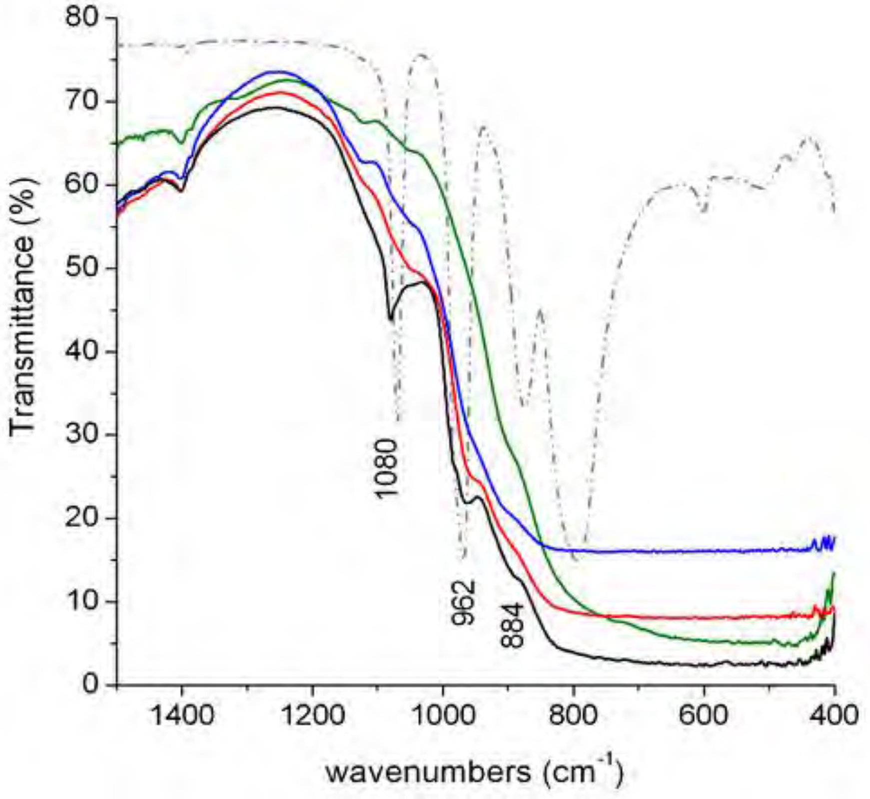
รูปที่ 2.6 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟาเรดไมโครสเปกโทรสโคปี (Xuesong และคณะ, 2007)



รูปที่ 2.7 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีแบบรามาน (Xuesong และคณะ, 2007)

Graetzel และคณะ (1989) ได้ใช้วิธีอิมเพลกเนชั่นเพื่อสังเคราะห์ทังสโตซิลิเกต ($(SiW_{12}O_4)^{4-}$) บนตัวรองรับ 4 ชนิด ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเป็นตัวรองรับประเภทที่สามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยแสง และ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ซึ่งเป็นตัวรองรับประเภทมีรูพรุนสูง เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของมีเทน พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับที่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด (TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2 > ZnO) โดยสาเหตุที่ซิงค์ออกไซด์ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้แย่ที่สุด ทั้งๆที่เป็นสารที่สามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงอาจเนื่องมาจาก ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์แตกตัวเป็นเกลือ Zn^2+ เคลือบบริเวณผิวหน้าของอนุภาคหรือเกิดการเหนี่ยวนำกันระหว่างโมเลกุลของทังสโตซิลิเกตและซิงค์ออกไซด์ ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

Carriazo และคณะ (2009) ศึกษาหาปริมาณการเติมพอลิออกโซเมทาเลทที่เหมาะสมลงบนตัวรองรับไทเทเนียด้วยเทคนิคอิมเพลกเนชั่น ชนิดของพอลิออกโซเมทาเลทที่เลือกใช้คือทังสโตฟอสโฟริคเอซิด และศึกษาปริมาณการโหลดที่ 5-30 เปอร์เซนต์โดยมวล จากการวิเครา ะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้พบว่า รูปแบบ XRD ของผลึกยังคงเหมือนไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้น คือเป็นเฟสอนาเทส และเมื่อวิเคราะห์ ลักษณะพันธะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟาเรดไมโครสเปกโทรสโคปี พบว่าตัวอย่างที่เติมทังสโตฟอสโฟริคเอซิด 30 เปอร์เซนต์ ปรากฏพีคที่ใกล้ เคียงกับตำแหน่งของพันธะระหว่าง P-O (1080 cm^{-1}), W=O (968 cm^{-1}) และ W-O-W (875 cm^{-1}) ดังรูปที่ 2.8 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิออกโซเมทาเลทให้สูงขึ้นปริมาณพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับจะสูงขึ้นด้วย สอดคล้อ งกับผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีที พบว่าเมื่อปริมาณการเติมพอลิออกโซเมทาเลทเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวบีอีทีจะมีค่าลดลง ดังตารางที่ 2.1 เนื่องมาจากโมเลกุลของพอลิออกโซเมทาเลท ถูกดูดซับให้เกาะติดอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับแทนที่พื้นที่ผิวที่ว่างอยู่ เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมพอลิออกโซ เมทาเลท 20 เปอร์เซนต์โดยมวลสามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ 4-ไนโตรฟีนอล ได้ดีที่สุด ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นถึง 8 เท่า แสดงให้เห็นว่าการเกาะติดของพอลิออกโซเมทาเลทที่มากขึ้นไม่ได้ทำให้เร่งปฏิกกิริยาได้ดีขึ้นเสมอไป เนื่องจากทำให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 2.8 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟาเรดไมโครสเปกโทรสโคปี PW (สีเทา), TiO_2 (สีเขียว), 10PW_TiO_2 (สีน้ำเงิน), 20PW_TiO_2 (สีแดง), 30PW_TiO_2 (สีดำ) (Carriazo และคณะ, 2009)

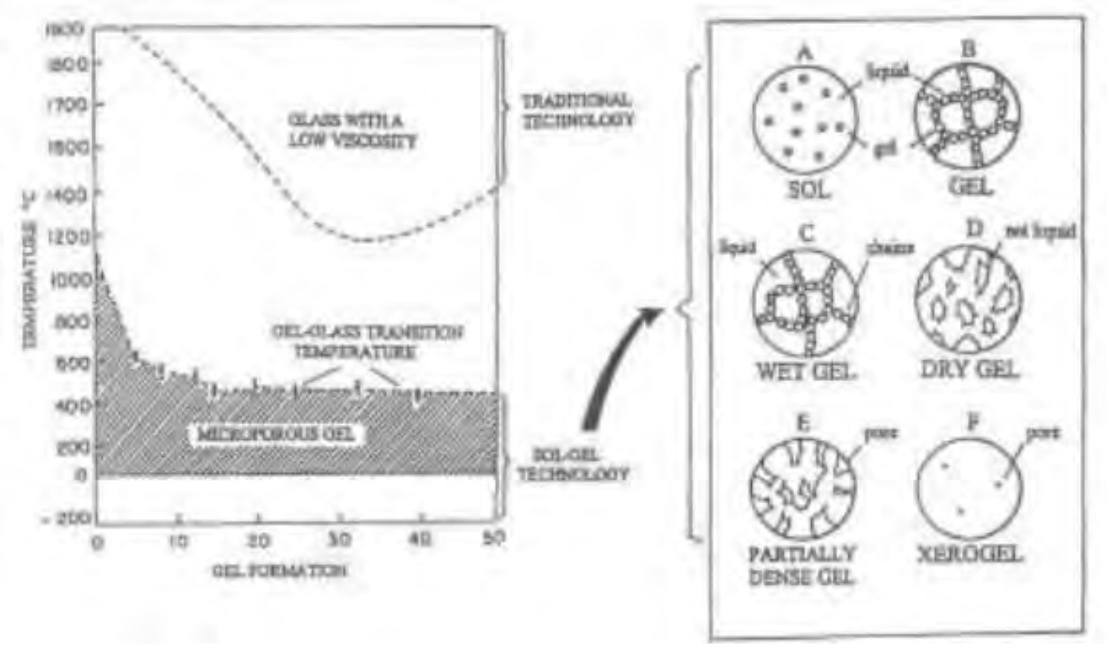
ตารางที่ 2.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีและอัตราการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Carriazo และคณะ, 2009)

Sample	SSA ($m^2\ g^{-1}$)	r_0 ($\times 10^9$ mol $L^{-1}\ s^{-1}$)^b
TiO_2	250	4.2
5PW_TiO_2	235	7.2
10PW_TiO_2	225	8.5
15PW_TiO_2	220	15.1
20PW_TiO_2	208	33.9
25PW_TiO_2	180	31.1
30PW_TiO_2	158	30.3

2.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับด้วยวิธีโซล-เจล

เทคนิคโซล-เจลเป็นกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเกี่ยวกับการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่น (Condensation) และการเกิดเจล คำว่า โซล หมายถึง สารละลายคอลลอยด์ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ระหว่างสารละลายกับสารแขวนลอย อนุภาคของตัวถูกละลายมีขนาดใหญ่พอให้เกิดการกระเจิงของแสงแต่ไม่ตกตะกอน ซึ่งโดยปรกติมีขนาดอนุภาคระหว่าง 1 ถึง 1000 นาโนเมตร ส่วนคำว่า เจล หมายถึง ของแข็งที่กระจายตัวบนตัวกลางที่เป็นของเหลว มีลักษณะเป็นของเหลวที่ยืดหยุ่นได้กึ่งของแข็ง สารเริ่มต้นที่นิยมใช้คือโลหะอัลออกไซด์ (Metal aloxide, $M(OR)^x$) เมื่อนำมาผ่านการไฮโดรไลซ์ (Hydrolyze) โดยการเติมน้ำพร้อมกับการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) และอุณหภูมิจะเกิดการไฮโดรไลซ์และตามด้วยการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) โดยผ่านการควบแน่นของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) และ/หรือหมู่อัลคอกซี (Alkoxy group) ทำให้ขนาดของอนุภาคคอลลอยด์หรือไมเซลใหญ่ขึ้นจนกระทั่งเกิดเจลของโลหะออกไซด์ในที่สุด และเมื่อ อนำไปกำจัดสารละลายออกโดยการให้ความร้อนที่อากาศผ่านจะได้ผลิตภัณฑ์ออกไซด์ที่เสถียรเรียกว่า ซีโรเจล (xerogel) หรือภายใต้สภาวะวิกฤตยิ่งยวดจะเกิดผลิตภัณฑ์ซึ่งเรียกว่า แอโรเจล (aerogel) (Gonzalez และคณะ, 1997)

กระบวนการสังเคราะห์ซีโรเจลและแอโรเจลนี้สามารถแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ พรีเจลเลชัน (Pregelation) เป็นขั้นตอนที่สารตั้งต้นเกิดการไฮโดรไลซ์และเกิดเป็นพอลิเมอร์โดยผ่านการควบแน่นเกิดเป็นเจล และโพสเจลเลชัน (Postgelation) เป็นการทำให้แห้งและการแคลไซน์ (Calcination) การเปลี่ยนแปลงที่เกิดในขั้นนี้ประกอบด้วยการคายตัวข องน้ำ การระเหยของสารละลาย การคายตัวของสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ ปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลชัน (Dehydroxylation) และการเปลี่ยนโครงสร้าง แสดงได้ดังรูปที่ 2.9

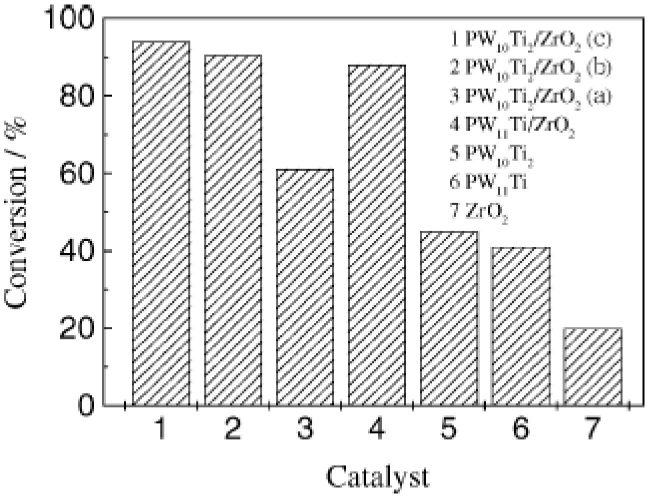


รูปที่ 2.9 ขั้นตอนโพสเจลเลชันในการสังเคราะห์เจล (Gonzalez และคณะ, 1997)

ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากเทคนิคโซล-เจลนี้ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ที่สำคัญคือ ค่าความเป็นกรด-ด่าง ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดเจล ซึ่งพารามิเตอร์เหล่านี้มีผลต่อขนาดของอนุภาค ความเป็นเอกพั นธุ์ และสมบัติเฉพาะของผลิตภัณฑ์ (Livage, 1998) นอกจากนี้แม้ว่าเจลที่เกิดขึ้นเริ่มปรากฏเป็นของแข็งแล้วก็ตาม แต่ภายในรูพรุนยังคงเป็นลักษณะกึ่งเจลอยู่ทำให้การไฮโดรไลซิสและการควบแน่นยังเกิดขึ้นต่อจนกระทั่งของแข็งนั้นแห้ง ดังนั้นภาวะที่ใช้ในการทำแห้งและการแค ลไซน์จึงมีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์สุดท้ายด้วย (Ward & Ko, 1995)

Jiang และคณะ, (2004) ศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของพอลิออกโซเมทาเลทหลังโหลดบนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) โดยใช้ไทเทเนียม (Ti) เป็นตัวเชื่อม ซึ่งพอลิออกโซเมทาเลทที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้คือ $PW_{10}Ti_2$ และ $PW_{11}Ti$ โหลดบนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งเริ่มด้วยการเตรียมสารละลายของเซอร์โคเนียม ปรับความเป็นกรด-ด่างให้เท่ากับ 3.0 จากนั้นเติม $Li_5PTiW_{11}O_{40}$ หรือ $K_7PTi_2W_{10}O_{40}$ ให้ความร้อนควบคุมอุณหภูมิจนสารละลายกลายเป็นเจล ล้างเจลที่ได้ กรอง และอบแห้งที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะได้ $PW_{11}Ti/ZrO_2$ หรือ $PW_{10}Ti_2/ZrO_2$ โดยมี $PW_{11}Ti$ เกาะอยู่บน ZrO_2 ประมาณ 9.6 14.8 20.2 เปอร์เซนต์โดยมวล

ตามลำดับ (อัตราส่วนในการเตรียมแตกต่างกัน) และนำมาทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยการเร่งการเสื่อมสภาพของสารสีแนฟทอลบลูแบล็ก (naphthol blue black, NBB) พบว่า $PW_{11}Ti$ หลังโหลดบน ZrO_2 โดยมี Ti เป็นตัวเชื่อม มีปริมาณการเสื่อมสภาพของ NBB มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ $PW_{11}Ti$ และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ปกติ และแตกต่างกันตามปริมาณการเกาะติด คือที่มีปริมาณการเกาะติดมากจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ดังรูปที่ 2.10

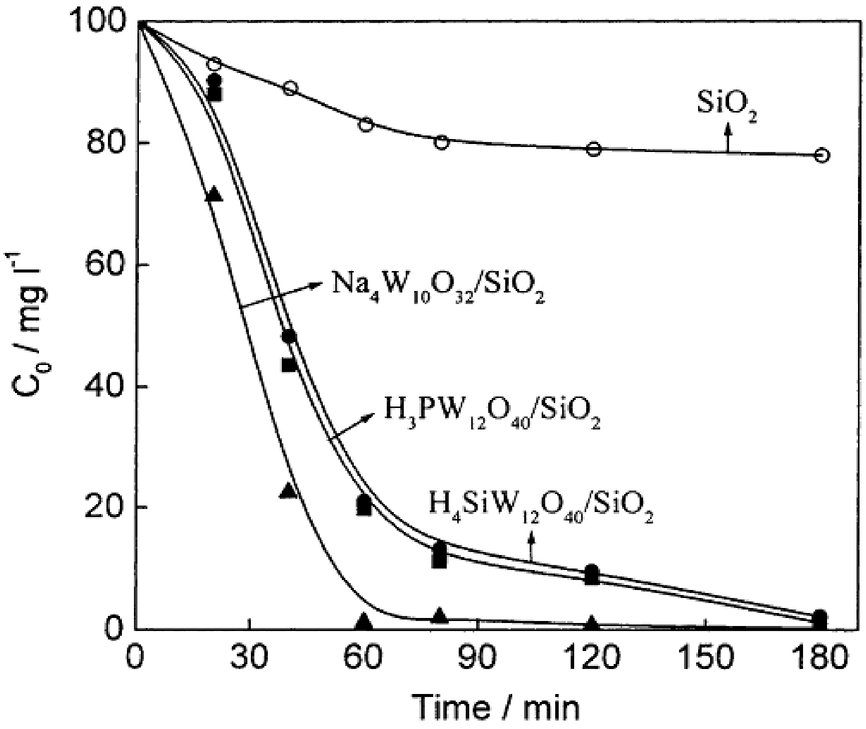


รูปที่ 2.10 เปรียบเทียบผลของการใช้ POMs ที่ได้จากการสังเคราะห์ เร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ NBB (Jiang และคณะ, 2004)

Guo และคณะ, (2000) ได้สังเคราะห์พอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ด้วยเทคนิคโซล-เจล โดยศึกษาเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างพอลิออกโซเมทาเลท 2 ชนิดคือ ทังสโตฟอสฟอริค แอซิด ($H_3PW_{12}O_{40}$) และ ทังสโตซิลิซิค แอซิด ($H_4SiW_{12}O_{40}$) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคอินฟาเรดสเปกโทรสโคปี (IR spectroscopy) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เกิดพีคที่แสดงถึงพันธะ P(Si)-O_a, W=O_d, W-O_b-W และ W-O_c-W ซึ่งแสดงว่าภายในอนุภาคมีโมเลกุลของพอลิออกโซเมทาเลทเป็นส่วนประกอบ และเมื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area) พบว่าตัวอย่างที่เป็นพอลิออกโซเมทาเลทชนิดทังสโตซิลิซิค แอซิด ($H_4SiW_{12}O_{40}$ /SiO_2) มีพื้นที่ผิวบีอีที 542.7 ตารางเมตรต่อกรัม มากกว่าตัวอย่างที่ใช้ทังสโตฟอสฟอริค แอซิด ($H_3PW_{12}O_{40}$ /SiO_2) ซึ่ง

มีพื้นที่ผิวบีอีที 350.5 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งทั้ง 2 ตัวอย่างมีพื้นที่ผิวบีอีทีเพิ่มขึ้นจากซิลิกอนไดออกไซด์เริ่มต้นมาก (70.5 ตารางเมตรต่อกรัม) เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้เร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของสารตกค้างจากยาฆ่าแมลงคือ เฮกซะคลอโรโลไซโคลเฮกเซน (Hexachlorocyclohexane, HCH) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ HCH ได้ดีว่าซิลิกอนไดออกไซด์เริ่มต้น คือ HCH เสื่อมสภาพไปมากกว่าร้อยละ 80 เมื่อทิ้งให้ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ โดยที่ให้ประสิทธิภาพไม่แตกต่างกับการใช้ครั้งแรกได้ถึง 8 ครั้ง

Guo และคณะ, (2002) ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มเติม ด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งในการทดลองนี้เน้นศึกษากลไกและอัตราในการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาคือ $Na_4W_{10}O_{32}/SiO_2$, $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ และ $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ ศึกษาโดยใช้เร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดมาลิค (Malic acid) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการสังเคราะห์พบว่า มีพื้นที่ผิวบีอีทีเพิ่มขึ้นจากซิลิกอนไดออกไซด์ปกติค่อนข้างมาก และเมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาพบว่า สามารถเร่งปฏิ กิริยาการเสื่อมสภาพของกรดมาลิคได้มากกว่า 80 เปอร์เซนต์ หลังทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวีเป็นเวลา 60 นาที ดังรูปที่ 2.11

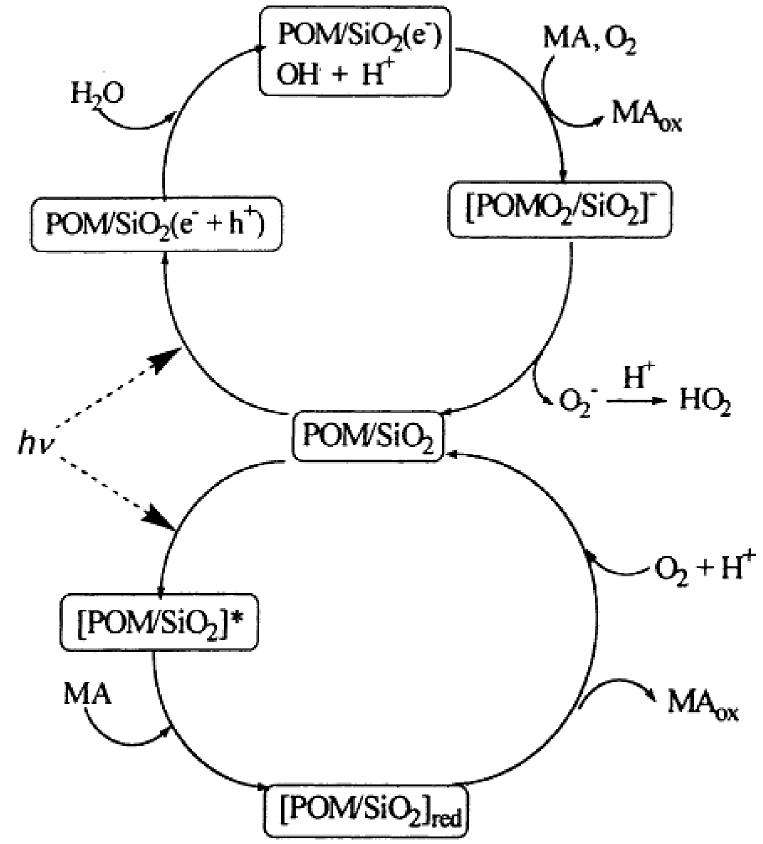


รูปที่ 2.11 เปรียบเทียบผลของการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดมาลิคเมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับซิลิกอนไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Guo และคณะ, 2002)

เมื่อทำการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ความสัมพันธ์ของ Langmuir-Hinshelwood model สามารถจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสมการอันดับที่ 1 ดังสมการที่ 2.1

$$r = \frac{-dc}{dt} = \frac{-kKC_0}{(1+KC_0)} \quad \text{หรือ} \quad (\frac{1}{kK})C_0^{-1} + \frac{1}{k} \qquad (2.1)$$

จากการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ สามารถคาดเดากลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม อิเล็กตรอนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจะหลุดออกเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะกระตุ้น และอีกส่วนหนึ่งจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะที่มีอิเล็กตรอนโฮล ซึ่งแต่ละตัวจะแยกกันไปเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน ดัง รูปที่ 2.12 กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะกระตุ้นจะไปเหนี่ยวนำให้โมเลกุลของกรดมาลิคเสื่อมสลายไป ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะของอิเล็กตรอนโฮลจะไปทำให้โมเลกุลของน้ำแตกตัวเป็นไอออน และไอออนที่เกิดขึ้นจะไปเหนี่ยวนำให้กรดมาลิคเสื่อมสลายไป



รูปที่ 2.12 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ (Guo และคณะ, 2002)

2.5.3 **การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)** (Brown และคณะ, 1994)

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความเป็นผลึกสูง (Well crystallized) องค์ประกอบมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Compositionally homogeneous) และมีขนาดใกล้เคียงกัน (Uniform) ปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลเป็นปฏิกิริยาของสารละลายอันมีน้ำเป็นส่วนประกอบ (Aqueous solution) เกิดขึ้นในระบบปิดที่มีอุณหภูมิและความดันสูง (มากกว่า 100 องศาเซลเซียส และมากกว่า 1 บรรยากาศ) ในสภาวะนี้สารละลายจะมีสภาพเป็นของไหลไฮโดรเทอร์มอล ดังแสดงใน รูปที่ 2.13 ซึ่งลักษณะการกระทำของของไหลไฮโดรเทอร์มอลต่อ

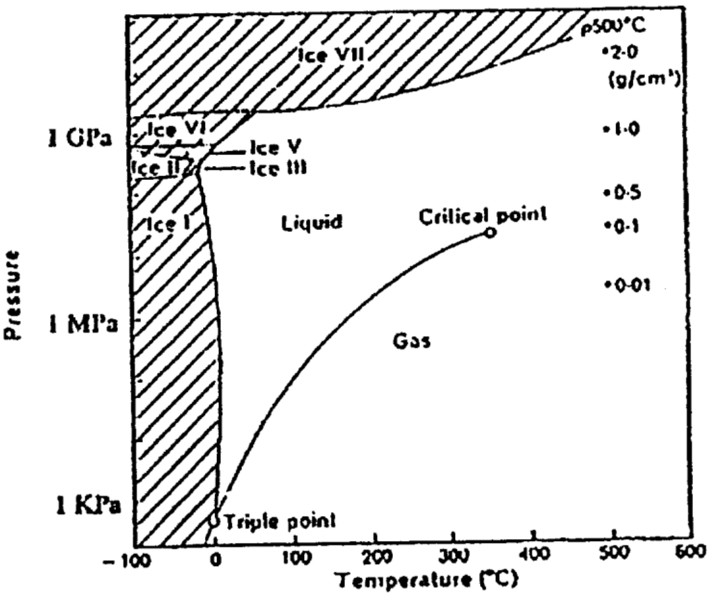
ของแข็ง ดังรูปที่ 2.14 สามารถแบ่งตามระดับของการเกิดปฏิกิริยาจากกายภาพไปสู่เคมีได้เป็น 4 ประเภทคือ

ก. ตัวกลางส่งผ่าน ของไหลไฮโดรเทอร์มอลจะส่งผ่านความร้อน ความดัน และพลังงานจลน์โดยทางกายภาพไปสู่ของแข็ง ลักษณะเช่น นี้จะนำไปใช้งานทางด้านการกร่อน การตัดแต่ง การขัดสี การกัด หรือการอัดด้วยแรงที่เท่ากันทุกทิศทาง

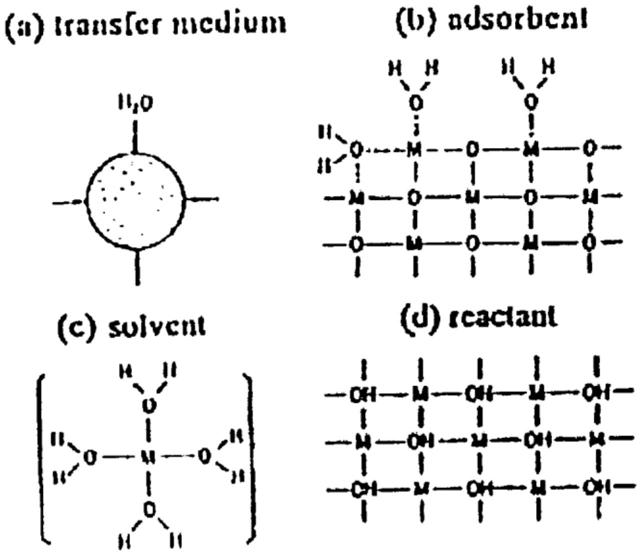
ข. ตัวดูดซับ ของไหลไฮโดรเทอร์มอลถูกดูดซับหรือปลดปล่อยออกจากพื้นผิวของของแข็ง กระบวนการนี้เร่งการแพร่บนพื้นผิวและปฏิกิริยาบนพื้นผิว ดังนั้นจึงมีความสำคัญในการใช้ เร่งปฏิกิริยา การกระจายตัว การตกผลึก การซินเทอร์ การแลกเปลี่ยนไอออน ฯลฯ

ค. ตัวทำละลาย ของไหลไฮโดรเทอร์มอลสามารถละลายองค์ประกอบของของแข็งได้ตั้งแต่หนึ่งหรือมากกว่านั้น ทำให้เกิดการรวมกลุ่มของโมเลกุลและไอออนสปีชีส์ (Ion species) ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อน องค์ประกอบที่ละลายจะเกิดการตกตะกอนในปฏิกิริยาผันกลับ ดังนั้นจึงเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (Rearrangement) ของไอออนสปีชีส์ด้วยการละลายและตกตะกอน การกระทำของตัวทำละลายอันหมายถึงของไหลไฮโดรเทอร์มอลมีการนำไปใช้งานทางด้านสังเคราะห์ การสกัด การเลี้ยง การเปลี่ยนแปลงองค์ป ระกอบ การกัดกร่อน และทำให้เกิดการสลายตัว และการสึกกร่อนของของแข็ง

ง. ตัวทำปฏิกิริยา ของไหลไฮโดรเทอร์มอลสามารถทำปฏิกิริยากับของแข็งเพื่อให้เกิดเป็นสารอื่นๆ เช่น สารประกอบไฮดรอกไซด์ ออกไซด์ ไฮดราย ฯลฯ โดยเฉพาะการเกิดไฮเดรชั่นของซีเมนต์ การสังเคราะห์ซีเมนต์ เป็นต้น



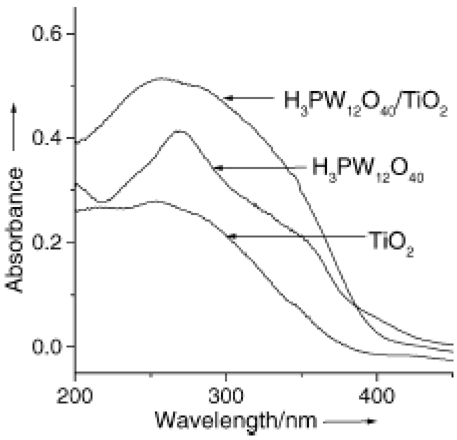
รูปที่ 2.13 เฟสไดอะแกรม ความดัน-อุณหภูมิของน้ำบริสุทธิ์ (Brown และคณะ, 1994)



รูปที่ 2.14 ลักษณะการกระทำของของไหลไฮโดรเทอร์มอลต่อของแข็ง (Brown และคณะ, 1994)

เมื่อพิจารณาจากลักษณะการกระทำของของไหลไฮโดรเทอร์มอลต่อของแข็งทั้ง 4 ประเภทแล้ว เราสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่ให้ทั้งอุณหภูมิและความดันสูงแก่สารละลาย กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจึงเกี่ยวข้องกับการใช้พลังงานสูง และการเร่งปฏิกิริยาให้เข้าสู่ภาวะสมดุล สารที่ได้จากกระบวนการนี้จึงมีความเป็นผลึกสูง มีความละเอียด มีความเป็นเนื้อเดียวกันทั้งขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบ

Yang และคณะ, (2005) ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับเทคนิคโซลเจลเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซทังสเตท ($H_3PW_{12}O_{40}$) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีในการเตรียม $H_3PW_{12}O_{40}$/ TiO_2 เริ่มด้วยการเตรียมสารละลายของ $H_3PW_{12}O_{40}/Ti(OTi)_x(OH)_{4-x}$ ซึ่งจะสร้างพันธะกันด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จากนั้นค่อยๆให้ความร้อนควบคุมอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างคงที่ที่ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที จนอุณหภูมิเท่ากับ 200 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้นาน 1 ชั่วโมง สารละลายจะกลายเป็นเจล จากนั้นลดอุณหภูมิและทำให้แห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศ จะได้ $H_3PW_{12}O_{40}$/ TiO_2 ที่มีปริมาณการเกาะติดประมาณ 14 – 20 เปอร์เซนต์โดยมวล เมื่อนำ $H_3PW_{12}O_{40}$/ TiO_2 มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของ $H_3PW_{12}O_{40}$/ TiO_2 อยู่ในช่วง 200 – 400 นาโนเมตร และเมื่อเปรียบเทียบกับ พอลิออกโซทังสเตทและไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้น จะมีค่าการดูดกลืนแสงแตกต่างกัน เนื่องมาจากหลังการเกิดปฏิกิริยาได้มีการสร้างพันธะระหว่างกัน ทำให้โครงสร้างของสารแตกต่างไปจากเดิม ดังรูปที่ 2.15 และสามารถยืนยันว่าพอลิออกโซเมทาเลทที่เกาะติดอยู่บนตัวรองรับ ยังคงมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเคกกินเช่นเดิมด้วยเทคนิค ICP-AES ซึ่งผลการวิเคราะห์ได้สัดส่วนปริมาณธาตุฟอสฟอรัส 0.18 เปอร์เซนต์ และทังสเตน 12.9 เปอร์เซนต์ ซึ่งอัตราส่วนระหว่างฟอสฟอรัสและทังสเตนในโครงสร้างพอลิออกโซทังสเตนเท่ากับ 1 ต่อ 12



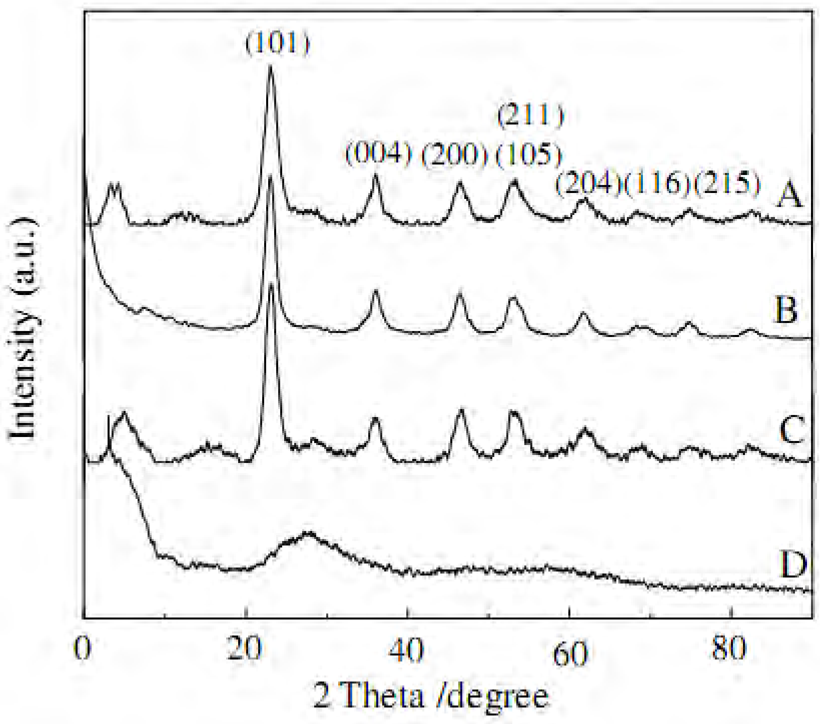
รูปที่ 2.15 DR-UV-vis spectra ของ $H_3PW_{12}O_{40}$/ TiO_2 , $H_3PW_{12}O_{40}$ และ TiO_2 (Yang และคณะ, 2005)

วัดประสิทธิภาพโดยใช้เร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของสารสีต่างๆหลายชนิด เช่น คองโกเรด (Congo red, CR) เมทธิลออเรนจ์ (Methyl Orange, MO) เป็นต้น พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาภายใต้แสงที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงที่สามารถมองเห็นได้ที่อุณหภูมิห้องและเปิดสู่บรรยากาศ สารสีที่ใช้ทดสอบมีการเสื่อมสภาพในปริมาณสูงดังตารางที่ 2.2 ซึ่งอัตราในการเร่งปฏิกิริยาต่อสารสีแต่ละชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก และหลังเกิดปฏิกิริยาสามารถแยก $H_3PW_{12}O_{40}$/ TiO_2 ออกจากสารละลายได้โดยการกรอง สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ตารางที่ 2.2 ผลการเสื่อมสภาพของสารสีและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้พอลิออกโซทังสเตทบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Yang และคณะ, 2005)

Substrate[a]	Time (min)	Conversion (%)[b]	Initial rate ($mg\ l^{-1}\ min^{-1}$)[c]
CR	120	92	0.18
MO	240	72.4	0.17
PG	180	94.8	0.30
OII	240	67.2	0.26
EB	180	75.8	0.31
AS	240	72.8	0.23
MB	60	96	0.35
NR	60	98.2	0.30
RB	60	98	0.34
FA	240	75	0.15

Li และคณะ, (2005) ได้ใช้วิธีโซลเจลร่วมกับไฮโดรเทอร์มอลเพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ซึ่งจะศึกษาผลของพอลิออกโซเมทาเลท 2 ชนิดด้วยกันคือ โครงสร้างแบบเคกกิน ($H_3PW_{12}O_{40}$) และโครงสร้างแบบดอลสัน ($H_6P_2W_{18}O_{62}$) หลังผ่านกระบวนการทำให้เป็นเจลและไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ควบคุมอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที และเก็บที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ลักษณะความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีรูปแบบ XRD เหมือนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส ส่วนตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์โดยไม่ได้ควบคุมอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิพบว่าลักษณะของผลึกเป็นแบบอสัณฐาน ดังรูปที่ 2.16

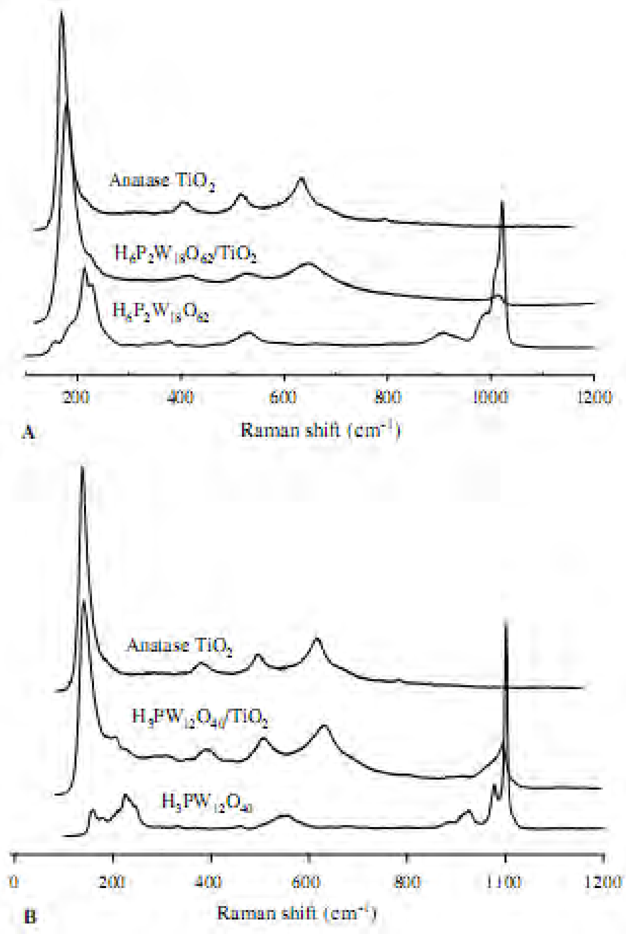


รูปที่ 2.16 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียด้วยเทคนิค XRD (Li และคณะ, 2005)

เมื่อนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปคโทสโคปี พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้พอลิออกโซเมทาเลทโครงสร้างแบบดอลสัน ($H_6P_2W_{18}O_{62}/TiO_2$) เกิดพีคที่ตำแหน่ง 1012.7 cm^{-1} ใกล้เคียงกับพีคของพันธะ P-O ใน $H_3PW_{12}O_{40}$ ดังรูปที่ 2.17 A และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้พอลิออกโซเมทาเลทโครงสร้างแบบเคกกิน ($H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$) เกิดพีคที่ตำแหน่งประมาณ 935.6-1088.2 cm^{-1} ใกล้เคียงกับพีคของพันธะ P-O (1001.6 cm^{-1}), W=O (977 cm^{-1}) และ W-O-W (926 cm^{-1}) ดังรูปที่ 2.17 B แต่ลักษณะของพีคที่เกิดขึ้นจะเห็นได้ว่าเป็นพีคอ่อนและเลื่อนออกไปจากตำแหน่งของสารตั้งต้นเล็กน้อย จึงคาดเดาพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลว่าน่าจะเป็นพันธะไฮโดรเจนระหว่างผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ดังสมการที่ 2.3 และ 2.4

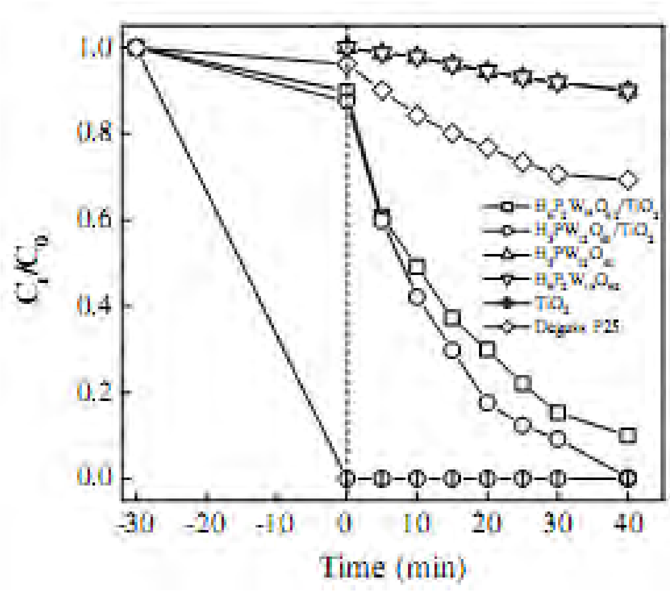
$$Ti-OH + H_3PW_{12}O_{40} \rightarrow (Ti-OH_2^+)(H_2PW_{12}O_{40}^-) \qquad (2.3)$$

$$Ti-OH + H_6P_2W_{18}O_{62} \rightarrow (Ti-OH_2^+)(H_5P_2W_{18}O_{62}^-) \qquad (2.4)$$



รูปที่ 2.17 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย (A) พอลิออกโซเมทาเลทโครงสร้างแบบดอลสัน (B) พอลิออกโซเมทาเลทโครงสร้างแบบเคกกิน (Li และคณะ, 2005)

ทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ด้วยการใช้เร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ Parathion-methyl ซึ่งใช้เป็นส่วนประกอบของยาฆ่าแมลง ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าสารตั้งต้นค่อนข้างมาก ดังรูปที่ 2.18 โดยในการทดลองนี้มีการทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะของก๊าซเฉื่อย พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆเกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าในการเร่งปฏิกิริยา เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยารับอิเล็กตรอนมาจากสารอินทรีย์แล้ว จำเป็นจะต้องมีตัวรับอิเล็กตรอนเพื่อนให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับเข้าสู่สภาวะปกติ ซึ่งออกซิเจนมีประสิทธิภาพในการรับอิเล็กตรอนที่ดี การทดลองจึงต้องทำภายใต้สภาวะที่มีอากาศ



รูปที่ 2.18 ผลการเสื่อมสภาพของ Parathion-methyl เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Li และคณะ, 2005)

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทด้วยการสังเคราะห์ลงบนตัวรองรับที่ไม่ละลายน้ำ พบว่า ปัจจัยที่ต้องพิจารณาในการสังเคราะห์คือ

1. เลือกตัวรองรับที่เหมาะสม โดยแบ่งเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ แบบที่มีคุณสมบัติสามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยแสง เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา หรือประเภทมีความเป็นรูพรุนสูงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับพอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับและเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา

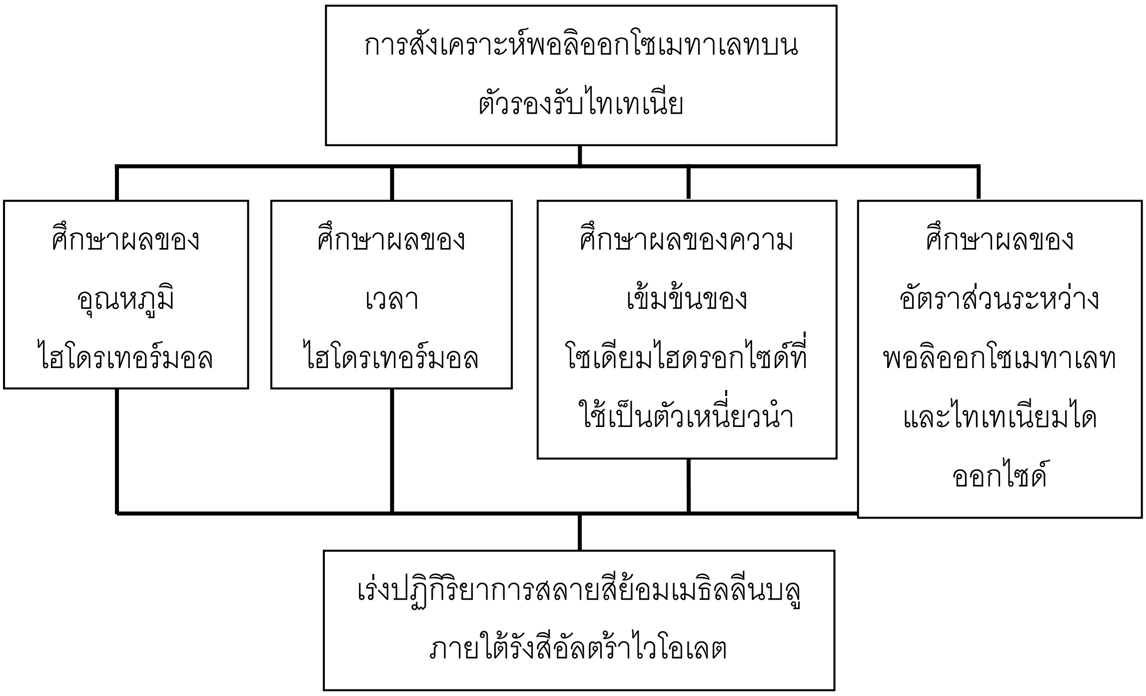
2. เลือกเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งเทคนิคที่เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์มีด้วยกัน 3 เทคนิคคือ เทคนิคอิมเพลกเนชั่น วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย โครงสร้างของสารไม่เปลี่ยนแปลงไปจาก สารตั้งต้น แต่ให้ผลิตภัณฑ์หลังการสังเคราะห์ที่ ไม่คงทน หลุดออกได้ง่ายหลังทำปฏิกิริยา เทคนิคโซลเจล และเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลเป็นเทคนิคที่ให้ความคงทนของผลิตภัณฑ์มากขึ้น สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไม่ลดน้อยลง ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ จะมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างไปจากสารตั้งต้นค่อนข้างมาก อีกทั้งยังสามารถ เร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าสารตั้งต้นเป็นอย่างมาก

3. ปรับสภาวะในการสังเคราะห์ให้เหมาะสม

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์จึงแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ส่วนคือ การสังเคราะห์พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ การทดสอบประสิทธิภาพเชิงแสงด้วยการเร่งปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสีอัลตร้าไวโอเลต ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ และความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ โดยขั้นตอนการวิจัยแสดงดังรูปที่ 3.1



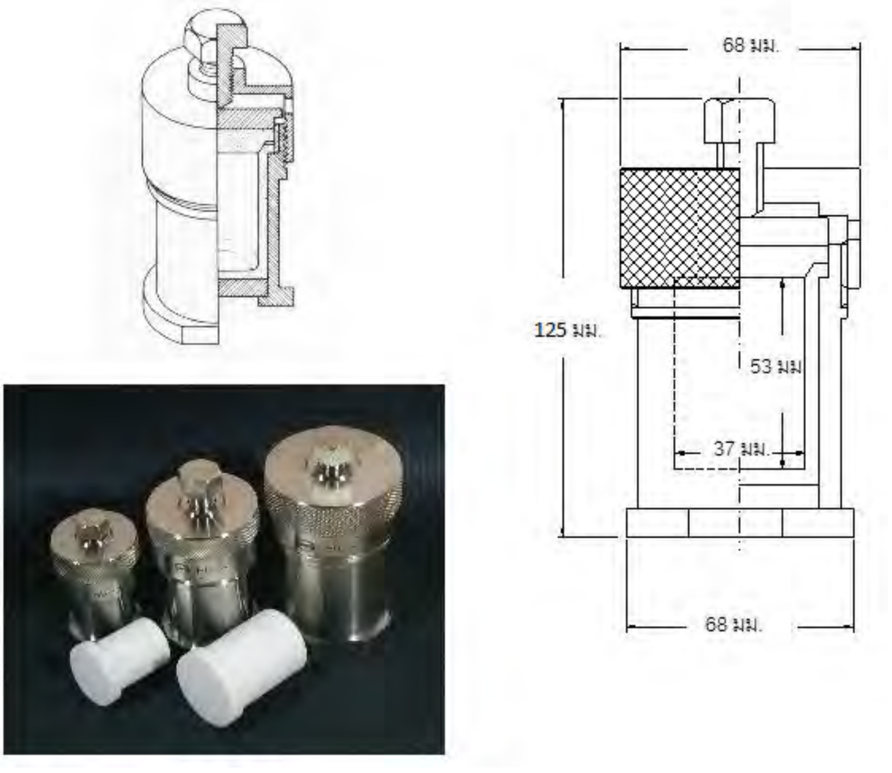
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย

1. กรดซิลิโกทังสติค (Silicotungstic acid, $SiO_2.12WO_3.26H_2O$) จากบริษัท KANTO CHEMICAL CO., Inc
2. ไทเทเนียมไดออกไซด์ จากบริษัท KISHIDA, Japan ขนาดอนุภาค 400 นาโนเมตร พื้นที่ผิว 16 ตารางเมตรต่อกรัม
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, 97%)
4. กรดไฮโดรคลอริค บริสุทธิ์ร้อยละ 37 โดยน้ำหนัก จากบริษัท Analar

3.2 หม้อนึ่งอัดความดัน (Autoclave)

หม้อนึ่งอัดความดันใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล วัสดุภายในทำจากเทฟลอน (Teflon) ทนความร้อนและทนความเป็นกรด-ด่าง ภายนอกทำจากเหล็กไร้สนิม (Stainless steel) ปริมาตรบรรจุ 50 มิลลิลิตร ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ลักษณะโครงสร้างภายในและภายนอกของหม้อนึ่งอัดความดัน (Autoclave)

3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย

เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์ ได้ แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และอัตราส่วนพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยทำการศึกษาตัวแปรต่างๆดังนี้

1. ศึกษาผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อการสังเคราะห์

สภาวะ : เวลาไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์

อัตราส่วนพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ 1:1

ตัวแปร คือ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 100, 120, 150, 180 และ 200 องศาเซลเซียส

2. ศึกษาผลของเวลาไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อการสังเคราะห์

สภาวะ : อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 150 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์

อัตราส่วนพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ 1:1

ตัวแปร คือ เวลาไฮโดรเทอร์มอล 24, 48, 72, 96 และ 120 ชั่วโมง

3. ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อการสังเคราะห์

สภาวะ : อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 150 องศาเซลเซียส

เวลาไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง

อัตราส่วนพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ 1:1

ตัวแปร คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1, 5, 10 โมลาร์ และไม่เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

4. ศึกษาผลของอัตราส่วนพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียที่มีต่อการสังเคราะห์

สภาวะ : อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 150 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์

อัตราส่วนพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ 1:1

ตัวแปร คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์

ขั้นตอนในการสังเคราะห์เริ่มต้นด้วย การ ละลายซิลิโกทังสติคแอซิด และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5 กรัมลงในน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารละลาย (Magnetic Stirrer) เป็นเวลา 30 นาที เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นแตกต่างกันตามสภาวะที่ทำการทดลอง ปริมาตร 40 มิลลิลิตร เติมในสารละลายที่เตรียมไว้ในตอนแรก ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในหม้อนึ่งอัดความดันขนาด 50 มิลลิลิตร นำเข้าเตาอบทิ้งไว้ที่เวลาและอุณหภูมิตามสภาวะที่ ต้องการทำการทดลอง เมื่อครบเวลาทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองตะกอนที่ได้จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งน้ำล้างมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 อบตะกอนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย

3.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพ

1. การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวภายนอกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400 ตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาต้องอยู่ในสภาพผงละเอียดที่แห้ง ปราศจากน้ำหรือความชื้น โดยนำตัวอย่างมาเคลือบผิวด้วยทองโดยใช้เครื่อง Mini Sputter Coater เพื่อรักษาการทำงานของวงจรไฟฟ้าระหว่างลำอิเล็กตรอนกับชิ้นตัวอย่างให้สมบูรณ์ หลังจากการเคลือบทองวางใน ช่องว่างสำหรับใส่ตัวอย่าง (Chamber) และปั๊มอากาศออกเพื่อให้ระบบเป็นสุญญากาศ ความดันจะอยู่ที่ประมาณ 10-5 มิลลิบาร์ ก่อนทำการวิเคราะห์ โดยค่ากำลังขยายที่ใช้อยู่ในช่วง 5,000-10,000 เท่า

2. การวิเคราะห์ลักษณะผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope) ยี่ห้อ TJEOL รุ่น TJEM 2010 โดยละลายสารตัวอย่างลงในแอลกอฮอลล์และทำให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องความถี่สูง (Ultrasonic bath) เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นหยดสารละลายตัวอย่างที่ได้ลงบนตาข่ายทองแดง ที่ใช้สำหรับวิ เคราะห์ (Grid) 2-3 หยด วางตาข่ายทองแดงลงในช่องสำหรับใส่ตัวอย่าง และปั๊มอากาศออกเพื่ อให้ระบบเป็นสุญญากาศก่อนทำการวิเคราะห์

3. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น (X-ray Diffractrometer) JEOL JDX-3530 โดยบดตัวอย่างให้เป็นผงละเอียด จากนั้นอัดใส่แผ่นกระจกสำหรับใส่ตัวอย่างโดยผิวหน้าของตัวอย่างต้องมีลักษณะเรียบก่อนนำเข้าเครื่อง โดยใช้ divergence slit = 1° (2θ) scattering slit = 1° (2θ) และ receiving slit = 0.3 มิลลิเมตร สแกนด้วยอัตราเร็ว 5° (2θ) ต่อนาที โดยสแกนขั้นละ 0.02° (2θ) จากช่วง 5° ถึง 60° (2θ)

4. การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area) ขนาดรูพรุน (Pore diameter) และปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ด้วยเครื่องตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ (Brunauer Emmett-Teller adsorption, BET) ยี่ห้อ BELSORP รุ่น BELSORP mini II ก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกนำไปให้ความร้อนภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement) โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

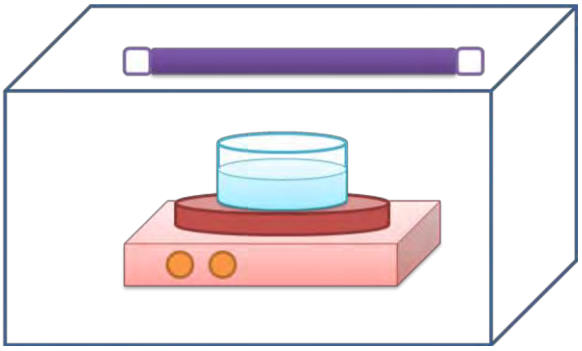
5. การวิเคราะห์ปริมาณแร่ธาตุด้วยเครื่อง ICP-AES (ICP atomic emission spectrometry) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น PLASMA-1000 การวิเคราะห์ต้องเตรียมตัวอย่างให้อยู่ในรูปสารละลาย โดยละลายในกรดไฮโดรฟลูออริคเข้มข้น (Conc. HF) ปั่นกวนจนอนุภาคละลายจนหมด จากนั้นเจือจางจนสารละลายมีความเข้มข้น 2 % โดยปริมาตร ก่อนทำการวิเคราะห์

6. การวิเคราะห์พันธะและลักษณะโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค รามานสเปคโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) เทคนิคนี้ใช้พื้นฐานในการตรวจวัดการกระเจิงของแสง ดังนั้นจึงละลายสารตัวอย่างในเอธิลแอลกอฮอลล์เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวได้ดีขึ้น ก่อนหยดลงบนกระจกสไลด์เพื่อทำการวิเคราะห์

7. การวิเคราะห์ความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปคโทรสโคปี (UV-visible Spectroscopy) ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น UV-1700 ทำการวีเคราะห์ตัวอย่างในรูปของแข็ง โดยบดตัวอย่างให้เป็นผงละเอียด จากนั้นอัดใส่แผ่นกระจกสำหรับใส่ตัวอย่าง โดยผิวหน้าของตัวอย่างต้องมีลักษณะเรียบก่อนนำเข้าเครื่อง

3.5 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูด้วยเทคนิคโฟโตคะตะลิซิส

1. เตรียมสารละลายเมธิลลีนบลูความเข้มข้น 20 ส่วนในล้านส่วน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบ 10 มิลลิกรัม ปั่นกวนในที่มืดด้วยเครื่องกวนสารละลาย (Magnetic stirrer) เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะสมดุล ทำการเก็บสารละลายตัวอย่าง 1 มิลลิลิตรเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเมธิลลีนบลูที่เหลืออยู่
3. จากนั้นทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้รังสีอัลตร้าไวโอเลต (ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 เก็บสารละลายตัวอย่างหลังผ่านการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 15, 30, 45, 60, 90 และ 120 นาที
4. วิเคราะห์หาปริมาณเมธิลลีนบลูที่เหลืออยู่ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี (UV-visible spectroscopy) ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของเมธิลลีนบลูคือ 650 นาโนเมตร



รูปที่ 3.3 ลักษณะอุปกรณ์ที่ใช้ทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นผงสีขา วขนาดเล็ก มีน้ำหนักประมาณ 0.5 – 0.7 กรัมต่อการสังเคราะห์ 1 ครั้ง ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิดมีขั้ว และเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ในที่ปราศจากความชื้น เพื่อนำไปใช้ในการทดลองขั้นต่อไป

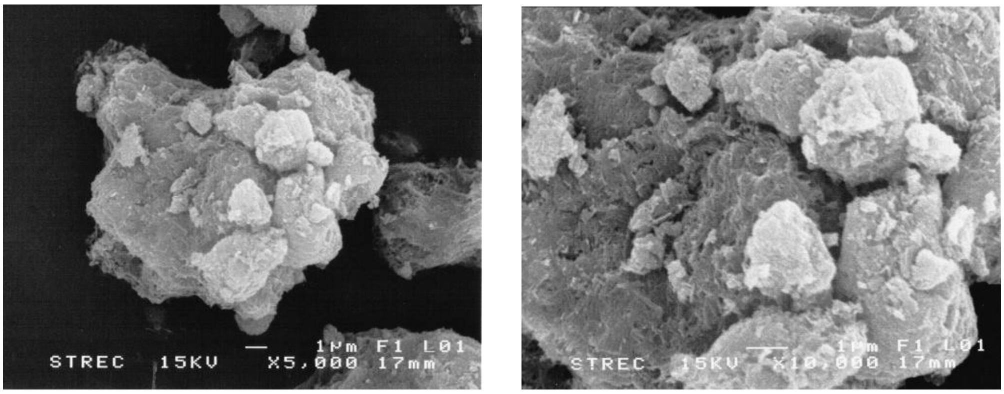
4.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อรูปร่างสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา

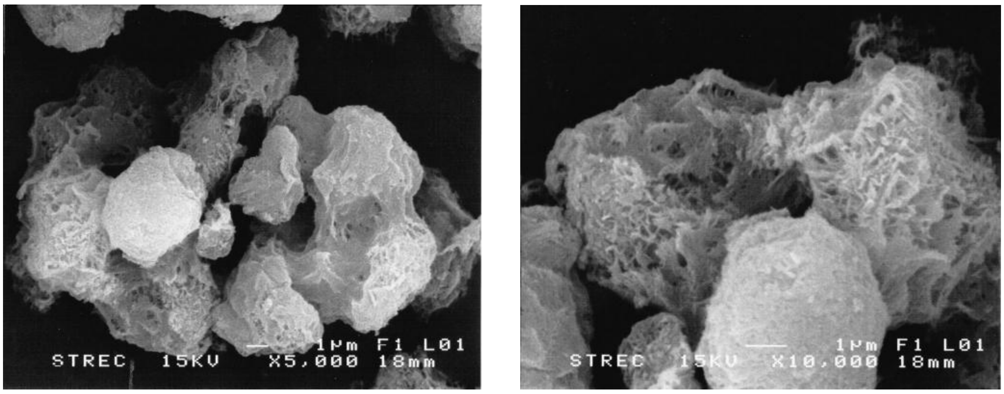
ในการศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อรูปร่างสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย โดยทำการสังเคราะห์ ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 1.0 : 1.0 เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลตั้งแต่ 100 ถึง 200 องศาเซลเซียส เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะรูปร่างและพื้นผิวแตกต่างกันตามสภาวะในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ดัง รูปที่ 4.1 (ก) ถึง (จ) ที่อุณหภูมิ 100 และ 120 องศาเซลเซียส จะได้ผลึกที่มีรูปร่างคล้ายคลึงกันคือมีรูปร่างกลมเกาะตัวกันเป็นกลุ่มบริเวณพื้นผิวมีลักษณะขรุขระ ซึ่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสจะมีพื้นผิวที่ค่อนข้างขรุขระมากกว่าและเห็นลักษณะเป็นแผ่นหยักและโพรงเกิดขึ้นมากกว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 ถึง 200 องศาเซลเซียส ลักษณะของผลึกเปลี่ยน แปลงไปอย่างชัดเจน คือมี รูปร่าง

เป็นทรงกระบอกเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก แต่ยังคงเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม และมีความยาวเพิ่มมากขึ้ น เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น

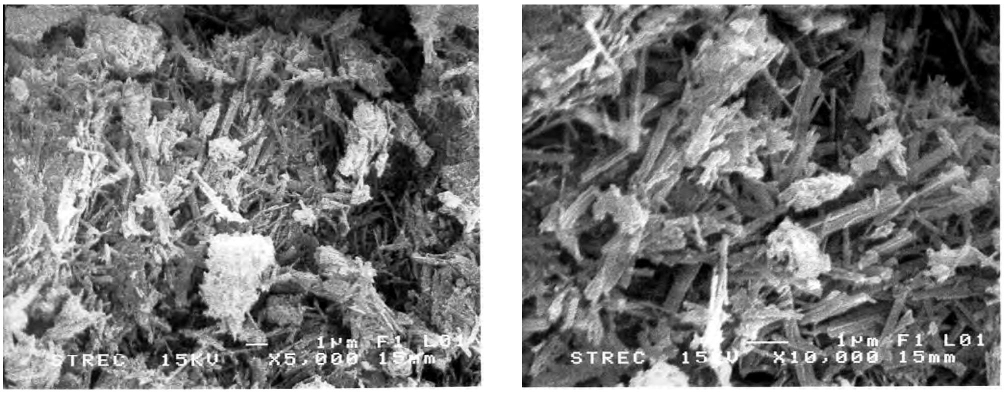
เพื่อการศึกษาลักษณะผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ให้ชัดเจนมากขึ้น จึงนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งสามารถถ่ายภาพที่กำลังขยายสูง เพื่อตรวจสอบขนาดของอนุภาค และตรวจสอบรายละเอียดของรู ปร่างผลึกได้ดีมากขึ้น พบว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นแผ่นฟิลม์บางๆ ที่อยู่รวมกันเป็นกลุ่มดูคล้ายกับอนุภาคทรงกลม ที่ได้จากการวิเคราะห์ลักษณะภายนอกด้วยภาพถ่าย SEM โดยบริเวณรอบนอกของอนุภาคมิลักษณะเป็นแผ่นฟิลม์ให้เห็นชัดเจนดังรูปที่ 4.2 (ก) ทำให้คาดเดาลำดับการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ว่า บริเวณพื้นผิวของอนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาหลุดออกเป็นแผ่นฟิลม์ขนาดนาโนเมตร จากนั้นจึงม้วนงอกลายเป็นท่อทรงกระบอก ขนาดนาโนเมตร ยืนยันได้จากรูปที่ 4.2 (ข) คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลขึ้นเป็น 150 องศาเซลเซียสอนุภาคจะมีลักษณะเป็นแบบท่อคือมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกขนาดประมาณ 200-300 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-20 นาโนเมตร กระจายตัวกันอยู่ ซึ่งบางส่วนเริ่มมีการจับตัวกันมีขนาดใหญ่กลายเป็นลักษณะของไฟเบอร์เกิดขึ้น การเรียงตัวกันเป็นขนาดใหญ่ขึ้นนี้ยืนยันได้จากตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลึกที่สังเคราะห์ได้ ทั้งหมดมีลักษณะเป็นทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 500-800 นาโนเมตร ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการรวมกันเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.2 (ค)


1μm F1 L01
STREC 15KV X5,000 17mm
1μm F1 L01
STREC 15KV X10,000 17mm

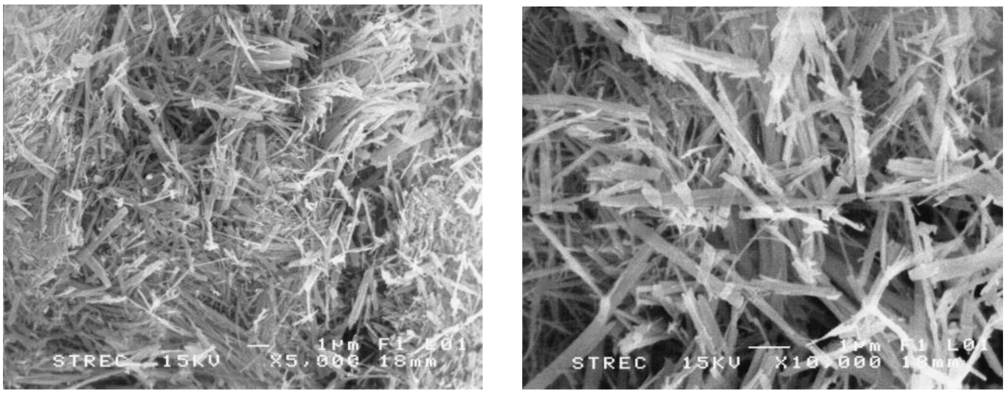
(ก)


1μm F1 L01
STREC 15KV X5,000 18mm
1μm F1 L01
STREC 15KV X10,000 18mm

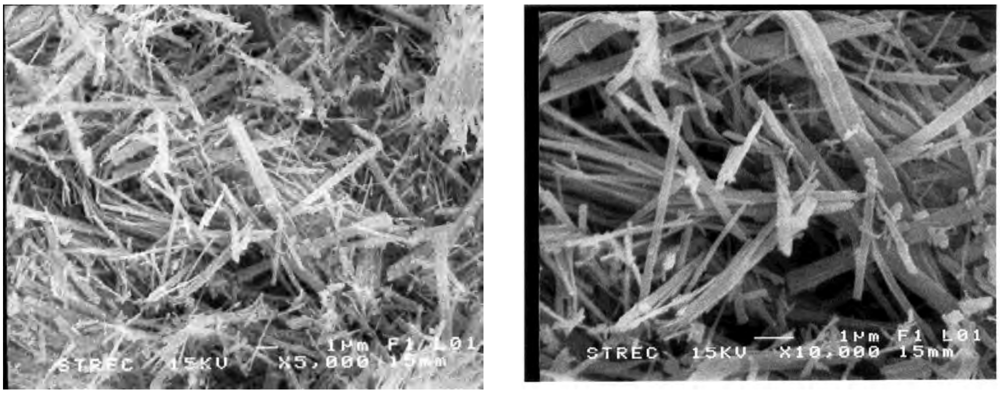
(ข)


1μm F1 L01
STREC 15KV X5,000 15mm
1μm F1 L01
STREC 15KV X10,000 15mm

(ค)

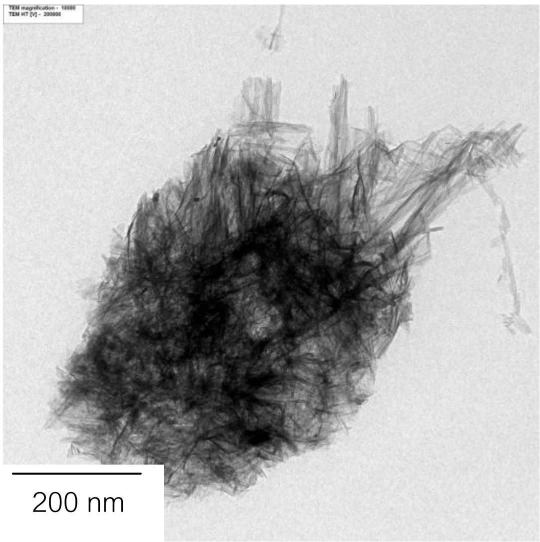


(ง)

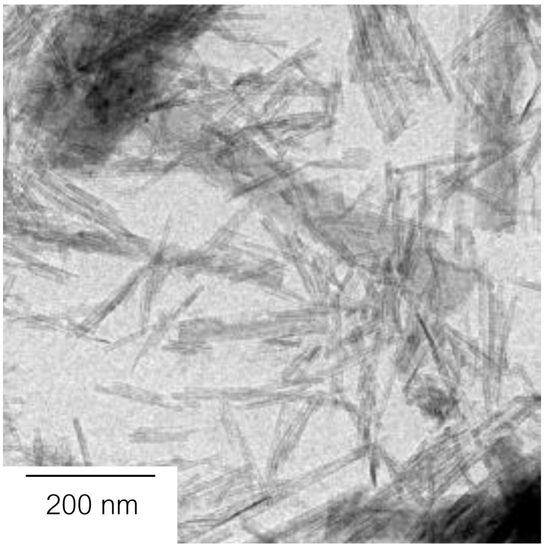


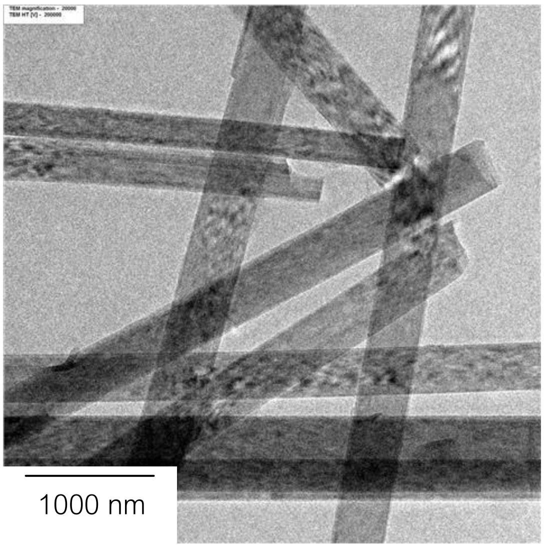
(จ)

รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล ก) 100 องศาเซลเซียส ข) 120 องศาเซลเซียส ค) 150 องศาเซลเซียส ง) 180 องศาเซลเซียส จ) 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า



(ก)



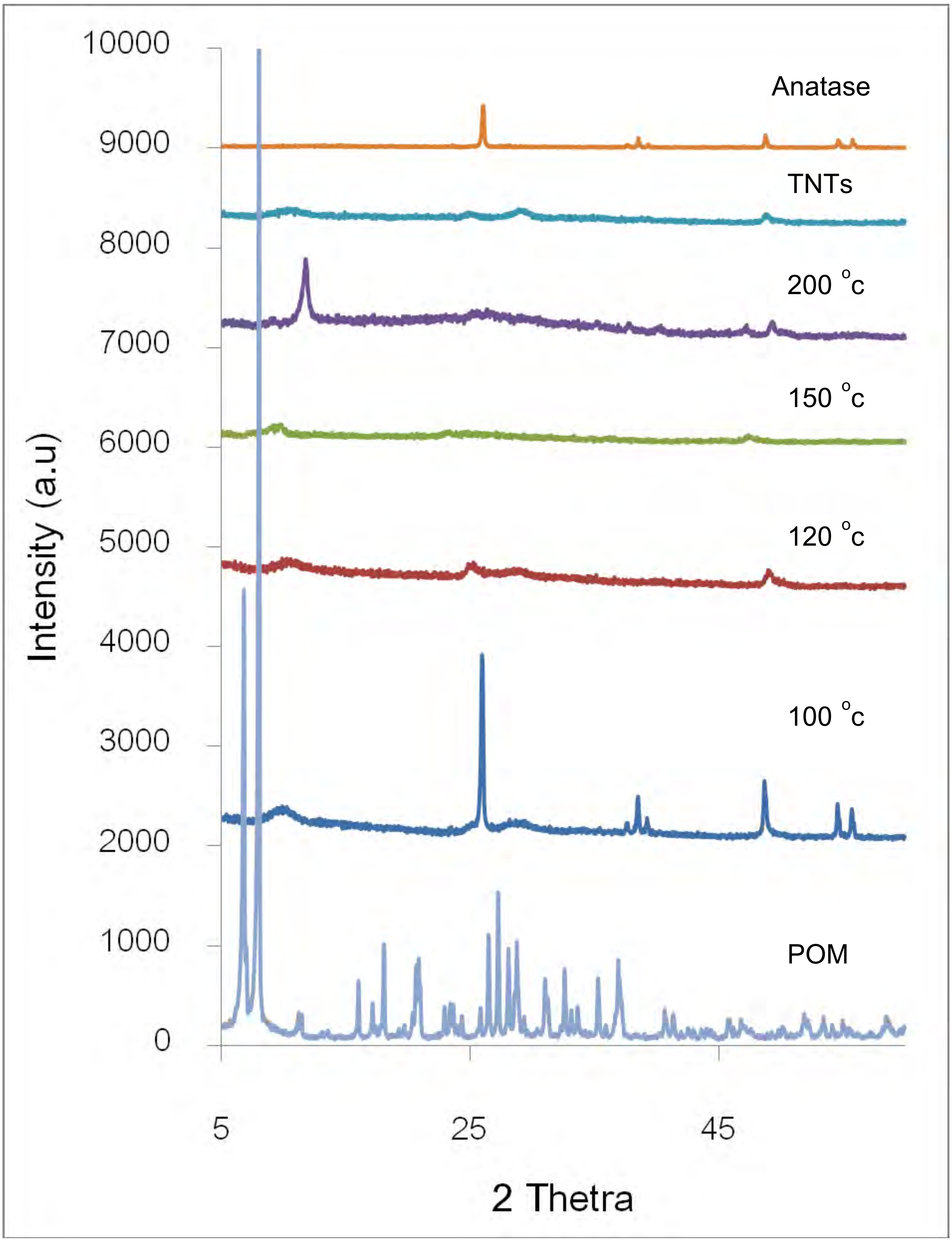


(ข) (ค)

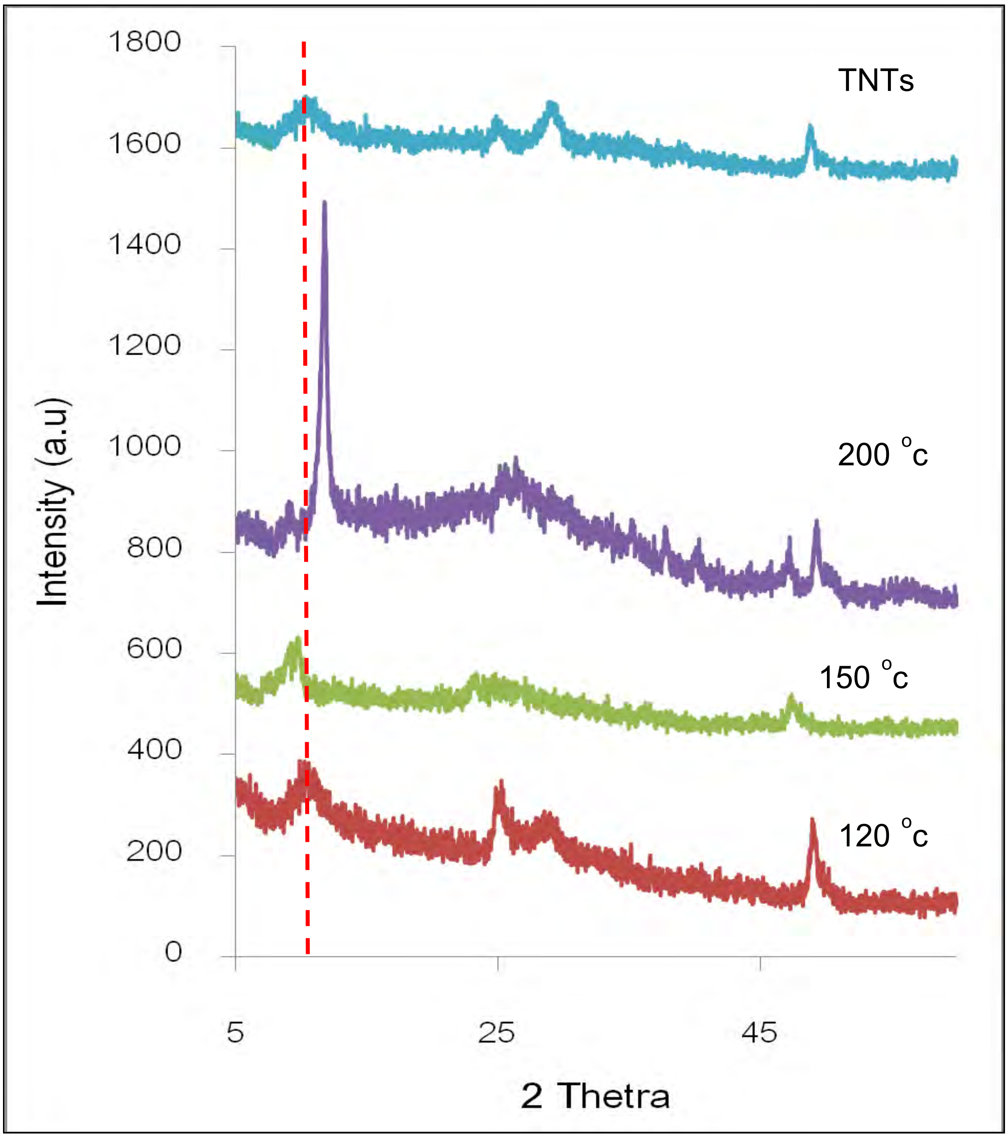
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย TEM แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล ก) 100 องศาเซลเซียส ข) 150 องศาเซลเซียส ค) 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย

4.1.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD จากรูปที่ 4.3 พบว่ารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน มีเพียงตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสตัวอย่างเดียวที่ยังคงมีรูปแบบ XRD คล้ายคลึงไทเทเนียเฟสอนาเทสซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น โดยจะมีความเป็นผลึกสูงขึ้นสังเกตจาก intensity ที่มีความสูงเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำนี้ได้ทำให้ผลึกมีการจัดเรียงตัวที่มีความเป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น และจ ะสังเกตเห็นพีคขนาดเล็กที่ตำแหน่งประมาณ 10 องศาซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะคล้ายแผ่นฟิลม์เกิดขึ้น(วิเคราะห์ได้จากภาพถ่าย TEM รูปที่ 4.2 (ก)) ส่วนตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิมากกว่า 120 องศาเซลเซียส รวมถึงท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (TNTs) สังเคราะห์ไม่เติมพอลิออกโซเมทาเลท พบว่าหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีค่าความเป็นผลึกต่ำลงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และ รูปแบบ XRD เปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัด คือไม่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 25° และ 37° ที่แสดงถึงลักษณะผลึกของไทเทเนียเฟสอนาเทส แต่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง ประมาณ 10° ซึ่งลักษณะและตำแหน่งของพีคดังกล่าวตรงกับรูปแบบ XRD ของท่อไทเทเนียขนาดนาโนเมตร เช่นเดียวกับ นาวินและคณะ (2008) ได้ศึกษาสภาวะในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่มีผลต่อคุณลักษณะของ ท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร ซึ่งรูปแบบ XRD ของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้แตกต่างจากรูปแบบ XRD ของไทเทเนียเฟสอนาเทส โดยมีพีคที่ตำแหน่งประมาณ 10° คล้ายคลึงกับรูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้ จากรูปที่ 4.4 เมื่อพิจารณาถึงตำแหน่งของพีคที่บริเวณ 10° พบว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส พีคเกิดการเลื่อนไปจากตำแหน่งของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (TNTs) ซึ่งการเลื่อนตำแหน่งของพีคนี้สันนิษฐานได้ว่าอาจมีโมเลกุลของสารที่เกิดจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้เข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างของท่อไทเทเนตที่สังเคราะห์ได้



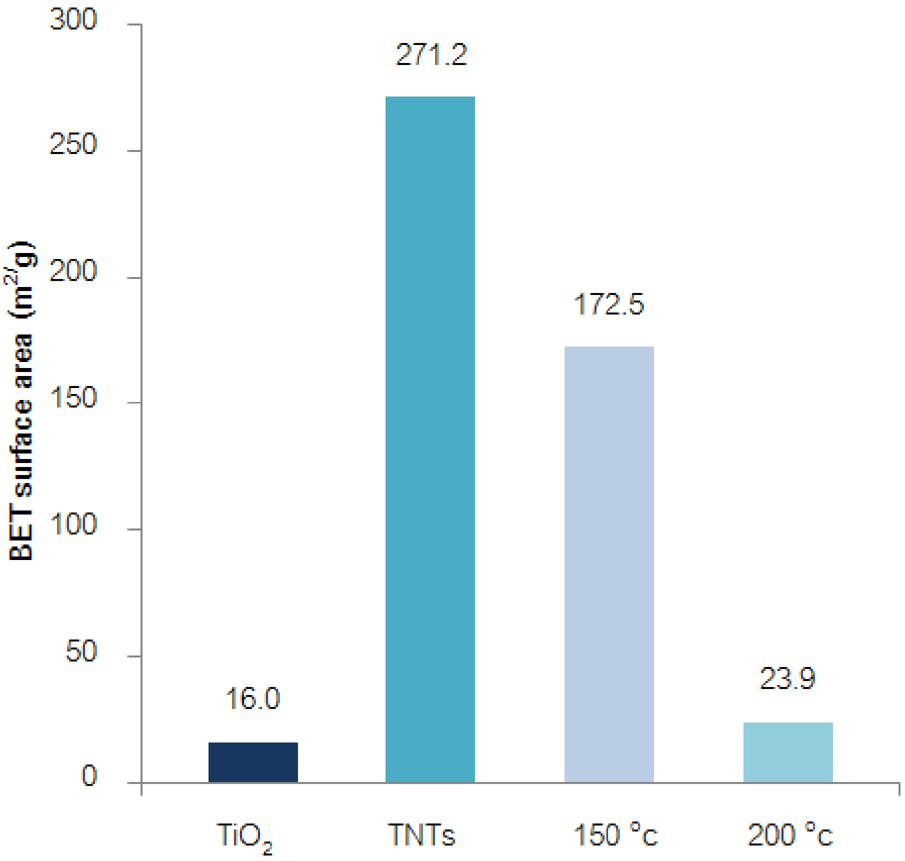
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส)



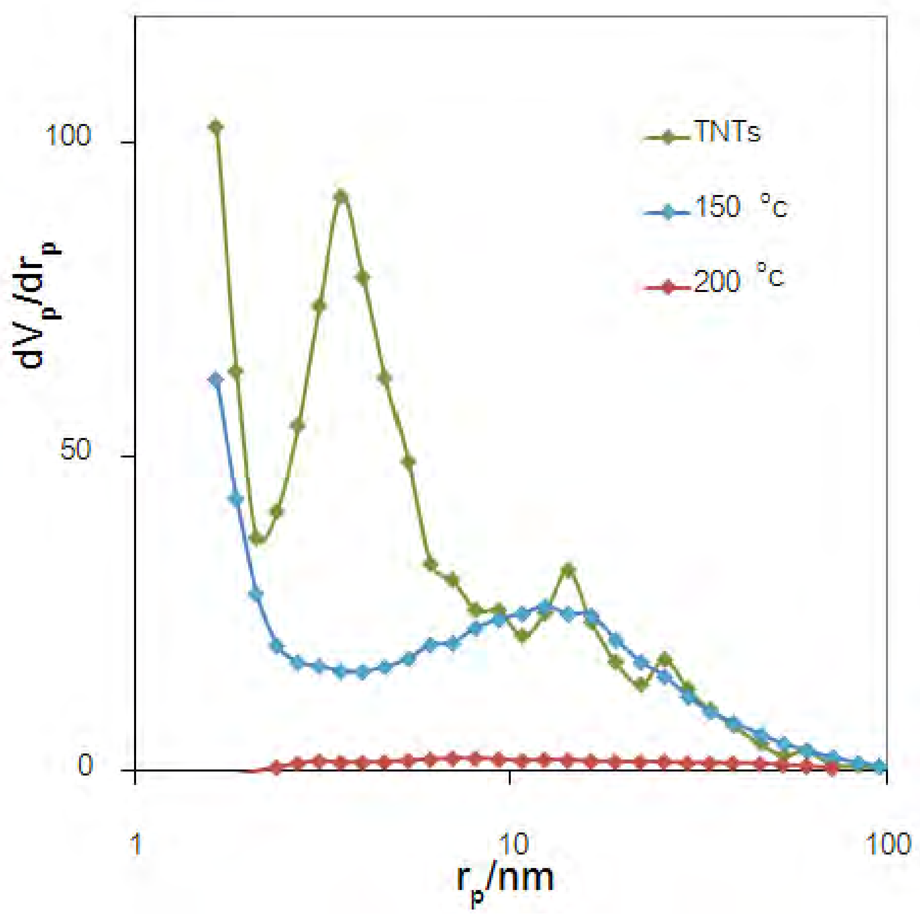
รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร

4.1.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย เพื่อตรวจสอบสมบัติการดูดซับทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ซึ่งแสดงถึงพื้นที่ผิวภายนอกที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีผลอย่างมากต่อปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยา จากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์มีพื้นที่ผิวบีอีทีประมาณ 16 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 150 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็น 172.5 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลเป็น 200 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวบีอีทีกลับลดลงเหลือเพียง 23.9 ตารางเมตรต่อกรัม ดังรูปที่ 4.5 เมื่อพิจารณาจากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เปลี่ยนลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบ ท่อทรงกระบอกขนาดนาโนเมตรจะทำให้ได้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น เนื่องจากลักษณะโครงสร้างแบบ ท่อนี้เป็นทรงกระบอกกลวงขนาดเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวมาก แต่เมื่อ อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ให้สูงขึ้นทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจับตัวกันมีโครงสร้างผลึกขนาดใหญ่ขึ้น กลายเป็นไฟเบอร์ที่เป็นทรงกระบอกตันทำให้พื้นที่ผิวลดลง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้กับท่อไทเทเนต (TNTs) พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยเติมพอลิออกโซเมทาเลทมีปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีน้อยกว่า จากรูปที่ 4.5 พบว่าตัวอย่างที่เติมพอลิออกโซเมทาเลทจะมีรูพรุนขนาดประมาณ 5-10 นาโนเมตรน้อยกว่าท่อไทเนตมาก จึงสันนิษฐานได้ว่าอาจมีโมเลกุลของสารที่เกิดจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้แทรกตัวเข้าไปแทนที่รูพรุนขนาดดังกล่าว



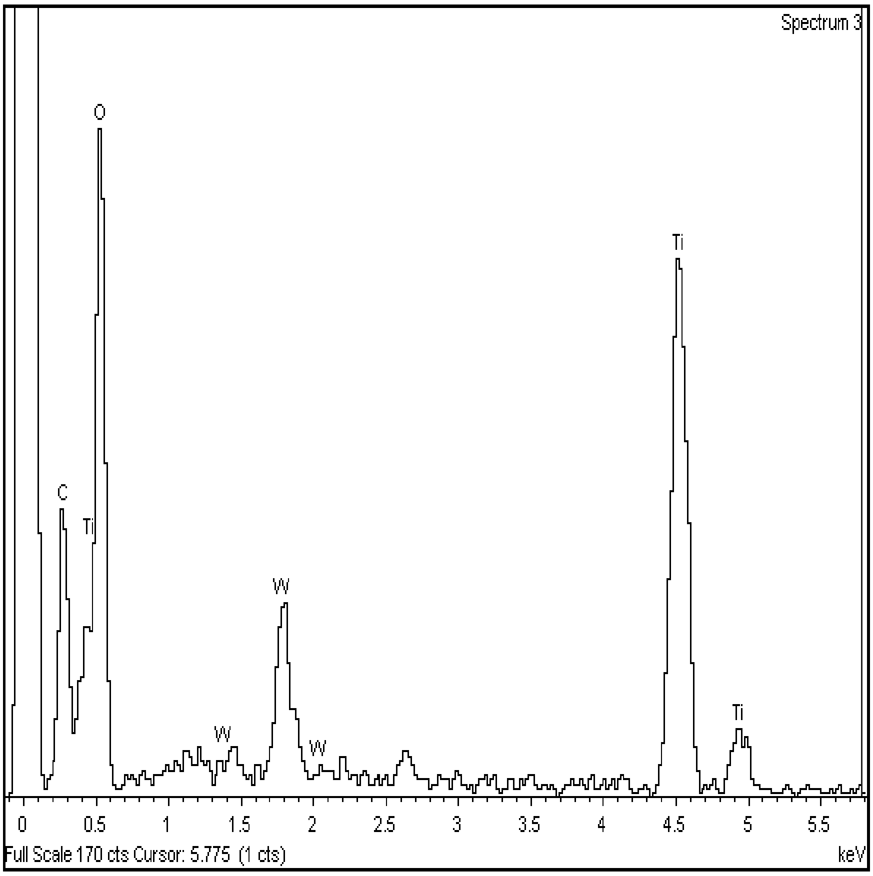
รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 72 ชั่วโมง ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)



รูปที่ 4.6 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์ที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 72 ชั่วโมง ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)

4.1.4 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่สามารถระบุได้ว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทอยู่บนตัวรองรับไทเทเนียหรือไม่ เนื่อ งจากผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐาน ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงลักษณะต่างๆที่คล้ายคลึงกับลักษณะข องท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรเพียงอย่างเดียว จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์หาองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX (Energy Dispersive X-ray Analyzer) พบว่าพบพีคที่แสดงถึงทังสเตนปรากฏที่ตำแหน่ง 1.5 – 2.0 keV ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งพบพีคในลักษณะเดียวกันนี้กับทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ แสดงให้เห็นว่าภายในตัวเร่งปฏิกิริยามีทังสเตนเป็นส่วนประกอบ แต่ไม่สามารถใช้ปริมาณที่ตรวจพบจากเทคนิคนี้เป็นตัวแทนปริมาณองค์ประกอบต่างๆของตัวอย่างได้ เนื่องจากเป็นการวิเคราะห์ปริมาณเฉพาะตำแหน่งที่ทำการวิเคราะห์เท่านั้น และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-AES ซึ่งใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุโลหะที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง พบว่ามีทังสเตนอยู่ในตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ทุกตัวอย่าง แต่สัดส่วนโดยโมลระหว่างทังสเตนและซิลิกอนที่ตรวจพบแสดงให้เห็นว่า โครงส ร้างโมเลกุลของพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้นได้เปลี่ยนแปลงไประหว่างเกิดปฏิกิริยา พอลิออกโซเมทาเลทที่มีโมเลกุลใหญ่ คาดว่าถูกทำลายพันธะให้แตกออกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง เนื่องจากความสัมพันธ์ของทังสเตนและซิลิกอนกรณีที่ยังมีโครงสร้างเป็นแบบพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้นควรจะเป็น 12 : 1 (W : Si) ที่วิเคราะห์ได้มีความสัมพันธ์กันแบบไม่มีนัยสำคัญ ดัง ตารางที่ 4.1 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ให้สูงขึ้น ปริมาณทังสเตนที่ตรวจพบมีค่าลดลง ในตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส พบปริมาณทังสเตนน้อยมาก แสดงให้เห็นว่าเมื่อผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นไฟเบอร์ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกระบอกตัน ทำให้ทังสเตนแทรกตัวหรือสร้างพันธะอยู่ในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลดลง



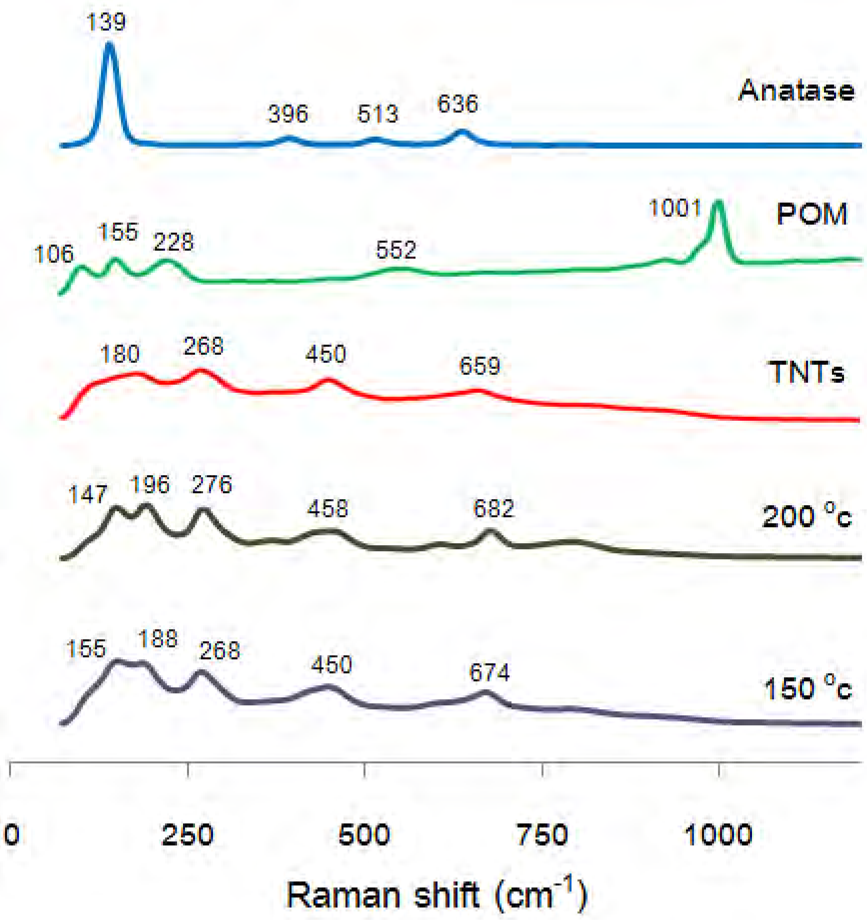
รูปที่ 4.7 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

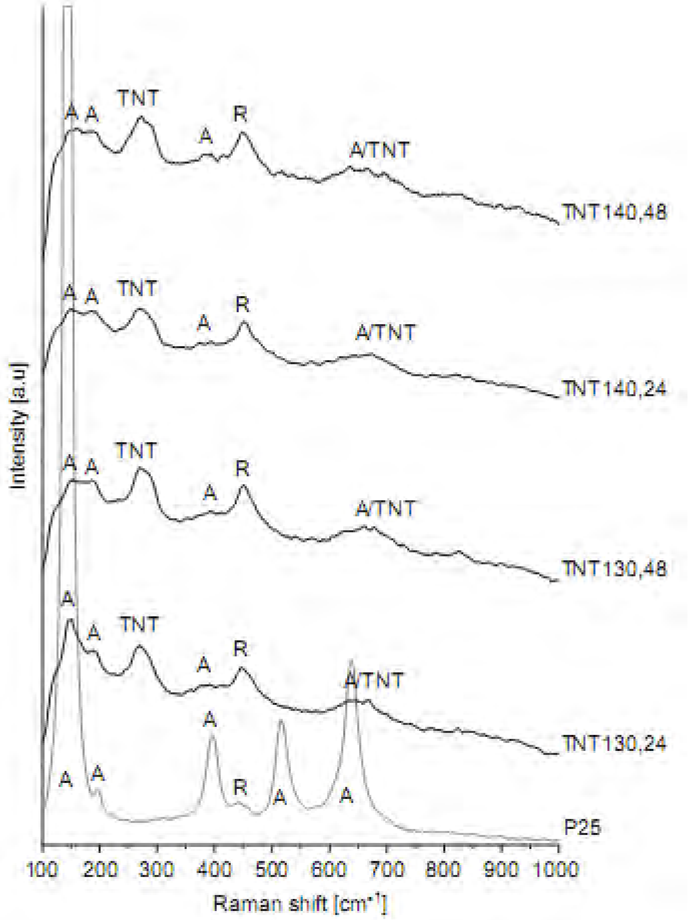
Temperature	Raw material				Product		
	POM : TiO_2	Composition (%mol)			Composition (%mol)		
^{o}c	(wt ratio)	W	Si	Ti	W	Si	Ti
100	1.0 : 1.0	10.5	0.9	88.6	0.8	12.3	86.8
150					0.5	1.8	97.7
200					0.2	8.0	91.8

4.1.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา

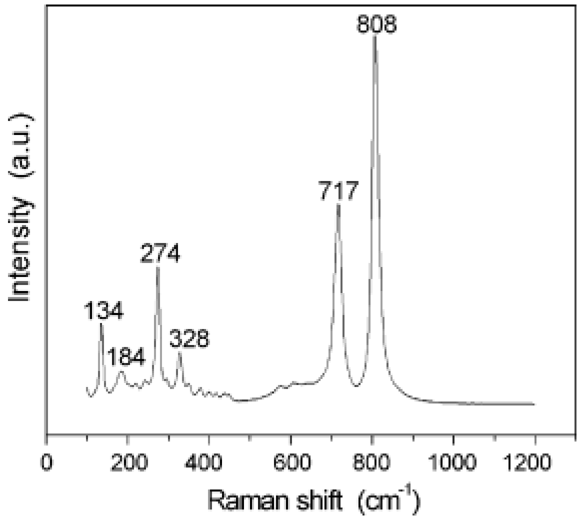
ในการศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิครามาน สเปคโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) ได้รูปแบบสเปคตราดังรูปที่ 4.8 ซึ่งรูปแบบสเปคตราที่ได้แตกต่างไปจากสารตั้งต้นเดิม โดยรูปแบบของไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น O-Ti-O ชัดเจนที่ตำแหน่ง 139 cm^{-1} และรูปแบบของซิลิโกทังสติคแอซิดจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น Si-O ที่ตำแหน่ง 1001 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชั่นของสารประกอบทังสเตนที่ตำแหน่งประมาณ 106-228 cm^{-1} สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 และ 200 องศาเซลเซียสได้รูปแบบสเปคตราที่มีพีคชัดเจนที่ตำแหน่งประมาณ 155 ถึง 682 cm^{-1} ซึ่งพีคที่เกิดขึ้นในช่วงดังกล่าวบางพีคมีตำแหน่งใกล้เคียงกับท่อไทเทตขนาดนาโนเมตร (TNTs, สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท) เช่น ตำแหน่งที่ 196, 276, 458 และ 605 cm^{-1} ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และตำแหน่งที่ 188, 268, 450 และ 674 cm^{-1} ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Mozia และคณะ (2010) ดังรูปที่ 4.9 งานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล จากรูปที่ 4.9 พบว่ารูปแบบรามานสเปคตราของผลึกท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้ มีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำและแตกต่า ง กับไทเทเนียเฟสอนาเทสค่อนข้างมาก ใกล้เคียงกับลักษณะของ ท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 147 และ 155 cm^{-1} ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 และ 150 องศาเซลเซียส มีตำแหน่งใกล้เคียงกับตำแหน่งของสารประกอบทังสเตนออกไซด์ (134 cm^{-1}) ในงานวิจัยของ Siciliano และคณะ (2008) ดังรูปที่ 4.10 ดังนั้นจากรูปแบบรามานสเปคตราของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะแตกต่างจากสารตั้งต้นและมีลักษณะบางส่วนคล้ายคลึงกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรและทังสเตนออกไซด์นี้ คาดว่าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในโมเลกุลในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทังสเตน และซิลิกอนที่ตรวจวิเคราะห์พบอาจเข้าไปสร้างพันธะเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานี้



รูปที่ 4.8 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส)



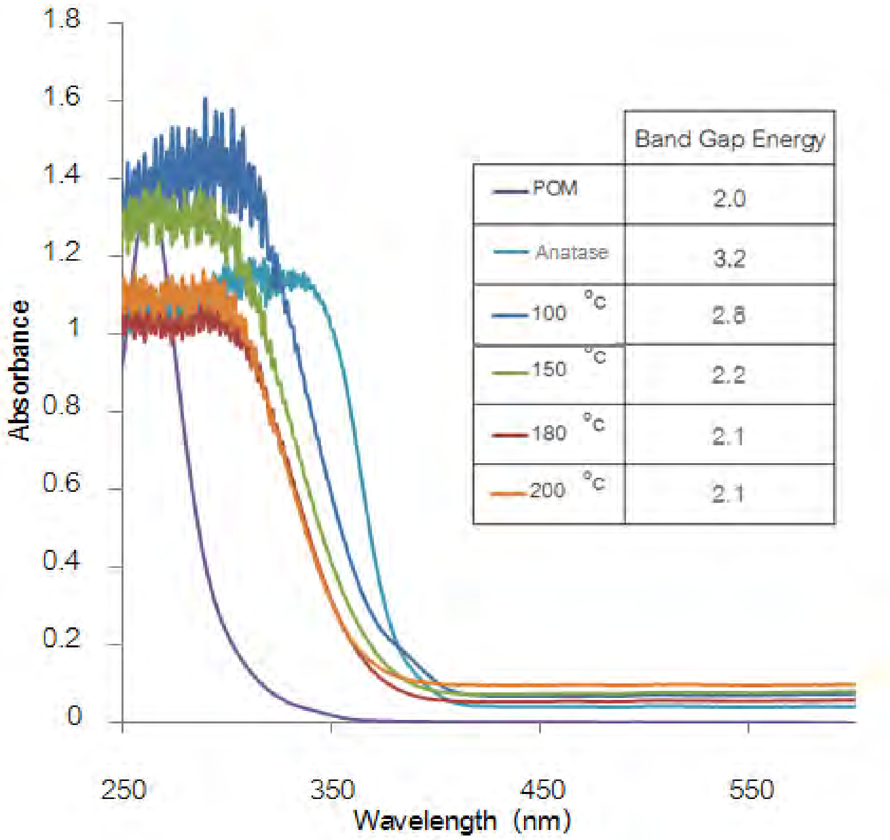
รูปที่ 4.9 รามานสเปคตราของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (Mozia, et al., 2010)



รูปที่ 4.10 รามานสเปคตราของทังสเตนออกไซด์ (WO_3) (Siciliano และคณะ 2008)

4.1.6 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปคโทรสโคปี (UV-visible Spectroscopy) พบว่าหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความส ามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิออกโซเมทาเลทที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และแนวโน้มความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มมากขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความคล้ายคลึงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมากขึ้น ดังรูปที่ 4.11 ซึ่งจากความสามารถในการดูดกลืนแสงนี้สามารถคำนวณหาช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยการลากเส้นต่อจากส่วนที่ชันที่สุดของเส้นกราฟไปตัดแกน y อ่านค่าที่ได้จากจุดตัดแกน y คือค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Sanchez และคณะ, 1995) ผลที่ได้พบว่าการสังเคราะห์พอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับไทเทเนียทำให้ช่องว่างระหว่างพลังงานมีค่าลดลง และการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับทำให้พอลิออกโซเมทาเลทสามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมากขึ้น ซึ่งการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้นสามารถลดช่องว่างระหว่างแถบพลังงานได้



รูปที่ 4.11 ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน

4.1.7 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

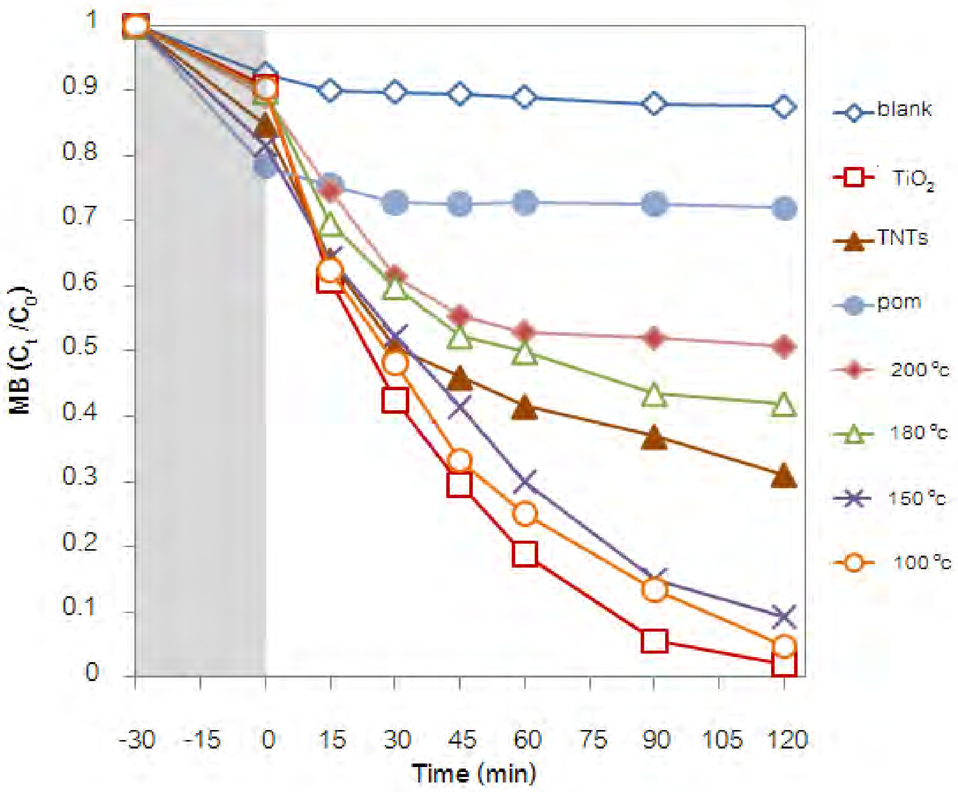
ศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่อคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ในการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้รังสียูวีโดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบ 0.01 กรัม โดยในช่วงต้นของการทดลองจะปั่นกวนสารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดความสมดุลระหว่างสารอินทรีย์และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ดีกว่าพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น ดังรูปที่ 4.12 ซึ่งในช่วงแรกที่ทิ้งให้ทำปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาทีพบว่าค่าความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงแตกต่างกัน ซึ่งความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้แปลผันตามปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีที่แตกต่างกัน กล่าวคือตัวอย่างที่มีป ริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีมากจะมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลูได้มาก ทำให้ความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงมากตามไปด้วย

เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ความสามารถในการร่งปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวีได้ชัดเจนมากขึ้นจึงละทิ้งในส่วนของการทำปฏิกิริยาในที่มืดไป จาก รูปที่ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คือสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูลดลงกว่า 90 เปอร์เซนต์ของความเข้มข้นเริ่มต้นหลังทิ้งให้ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 120 นาที ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ที่ผ่านมาว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่สภาวะนี้ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 และ 200 องศาเซลเซียสพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูลดลงประมาณ 40 – 60 เปอร์เซนต์ของความเข้มข้นเริ่มต้นหลังทิ้งให้ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 120 นาที ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าพอลิออกโซเมทาเลทที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่ยังไม่ดีเทียบเท่า ท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร จากการวิเคราะห์หาช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้น ได้ทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งการลดลงของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานนี้ ได้ทำให้ความสามารถ

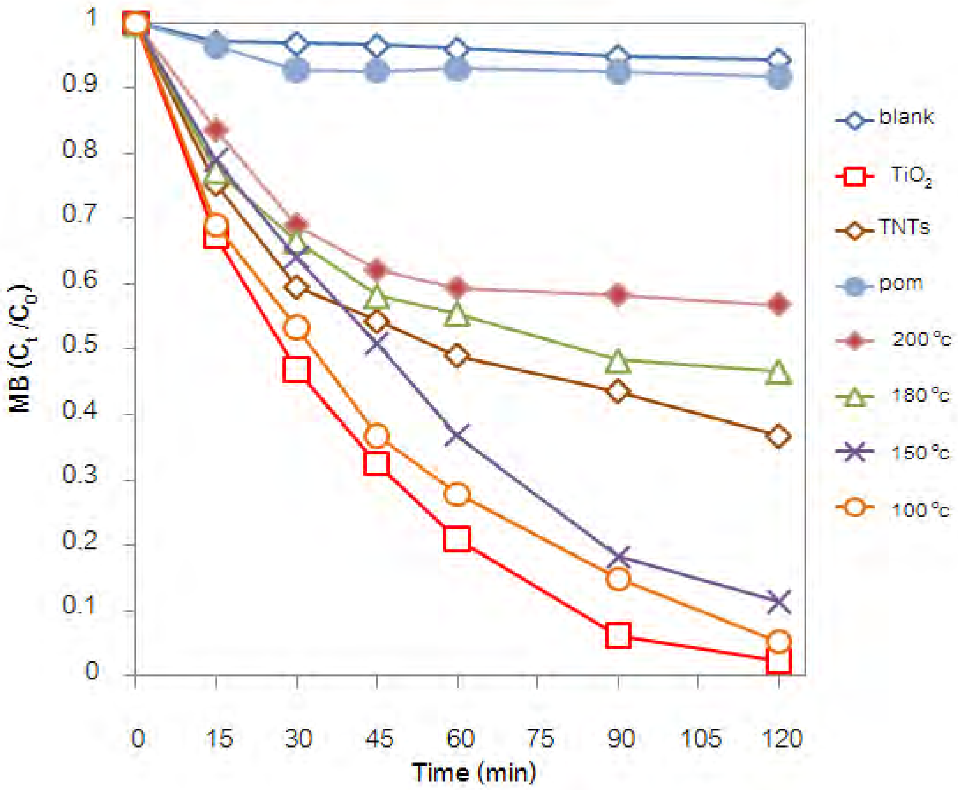
ในการเร่งปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลงตามไปด้วย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ใหม่นี้ ไม่ตกอยู่ในช่วง Reduction Potential ของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่ง การที่ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอยู่นอกช่วง Reduction Potential นี้ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการรับและส่งอิเล็กตรอนได้ลดลง (Gratzel, 2001) จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ลดลง และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างท่อไทเทเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสภาวะเดียวกันแบบเติมพอลิออกโซเมทาเลทพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สามารถเร่งการเสื่อมสภาพของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ดีกว่าท่อไทเทเนตค่อนข้างมาก ซึ่งจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่ผ่านมา พบว่ามีทังสเตนและซิลิกอนเป็นส่วนประกอบอยู่ในโครงสร้างผลึก จึงสันนิษฐานว่าทังสเตนและซิลิกอนที่ตรวจพบมีส่วนช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ยืนยันได้จากงานวิจัยของ Akurati และคณะ (2008) พบว่าการเติมทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของสีย้อมเมธิลลีนบ ลูดีขึ้น เนื่องมาจากทังสเตนที่อยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ค่าความเป็นประจุบวกบริเวณพื้นผิวเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะช่วยในการรับ-ส่งอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Shen และคณะ (2008) ได้ศึกษาการเติมทังสเตนและไนโตรเจนลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ดีมากขึ้น

เมื่อนำผลการสลายสีย้อมเมธิลลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ในช่วง 45 นาทีแรกมาวิเคราะห์หาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) เมื่อปฏิกิริยาที่ศึกษาเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ คือเมื่อเมธิลลีนบลูหลังเกิดปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่ไม่มีสี และเกิดปฏิกิริยาด้วยกลไกโฟโตคะตะลิซิสร่วมกับกระบวนการดูดซับ สามารถวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood (L-H model) (Konstantinou & Albanis, 2004) พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เนื่องจากเมื่อพลอตกราฟระหว่าง $\ln \frac{C_{MB0}}{C_{MB}}$ และเวลา ได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ผลที่ได้เป็นไปตามตารางที่ 4.2 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูได้มากจะมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามาก โดย

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวมีค่ามากกว่าพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น



รูปที่ 4.12 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา และ TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลทสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.13 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา)

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

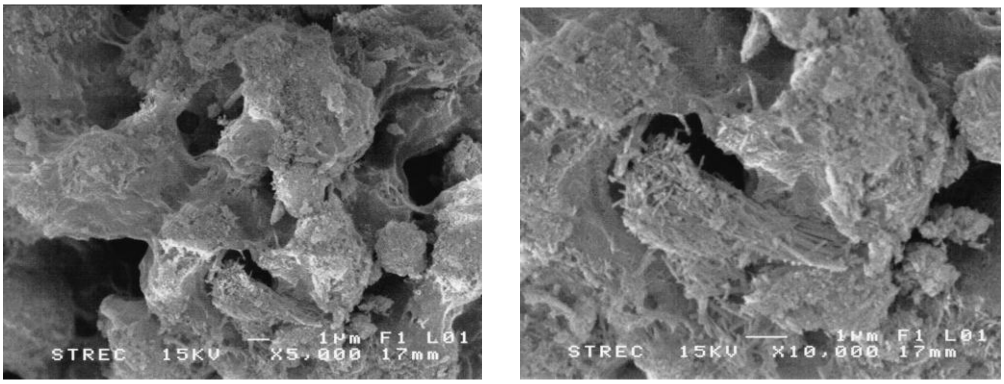
Sample	k x 10^2	R^2
TiO_2	1.97	0.993
TNTs	1.20	0.938
100 °c	1.68	0.991
150 °c	1.22	0.980
180 °c	1.05	0.974
200 °c	1.02	0.929

4.2 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

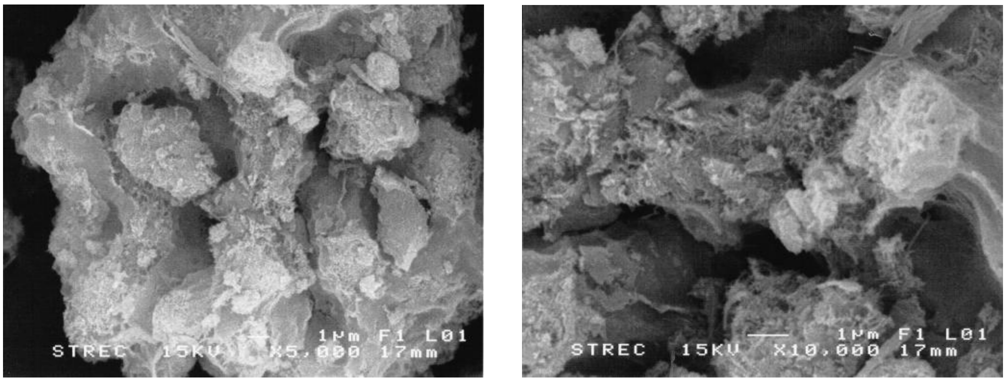
4.2.1 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อรูปร่างสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 1.0 : 1.0 และทำการศึกษาผลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลตั้งแต่ 24 ถึง 120 ชั่วโมง เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าพบว่า หลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มมองเห็นลักษณะของเส้นใยเล็กๆเกิดขึ้น แต่ยังคงเกาะตัวรวมกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ ซึ่งเมื่อใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้น ความขรุขระบริเวณพื้นผิวเพิ่มมากขึ้นด้วย และจากผลึกที่มีรูปร่างกลมค่อยๆเปลี่ยนแปลงไปจนบางส่วนมีลักษณะเป็นทรงกระบอกสั้นๆ ซึ่งสัดส่วนความเป็นทรงกระบอกมีเพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้เวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้น ดังรูปที่ 4.14 (ก) ถึง (จ)

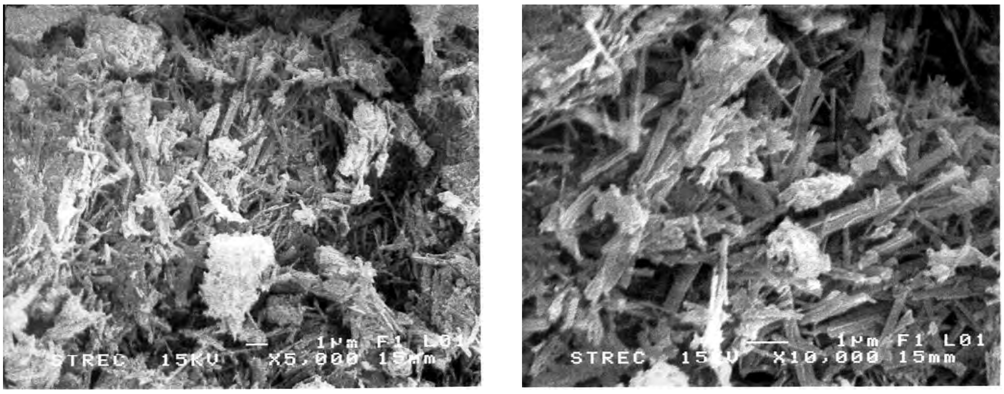
เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) สามารถเห็นความแตกต่างของขนาดผลึกได้ชัดเจนมากขึ้น กล่าวคือรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกระบอกความยาวประมาณ 150-200 นาโนเมตรกระจายตัวกัน โดยมีบางส่วนที่เปลี่ยนเป็นทรงกระบอกขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.15 (ก) แสดงให้เห็นว่าถ้าใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มอลนานกว่านี้ ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะจับตัวกันเป็นไฟเบอร์ที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น ยืนยันได้จาก รูปที่ 4.15 (ข) ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เป็นเส้นใยที่มีความยาวมากกว่า 1000 นาโนเมตร และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 200 นาโนเมตร


1µm F1 L01
STREC 15KV X5,000 17mm
1µm F1 L01
STREC 15KV X10,000 17mm

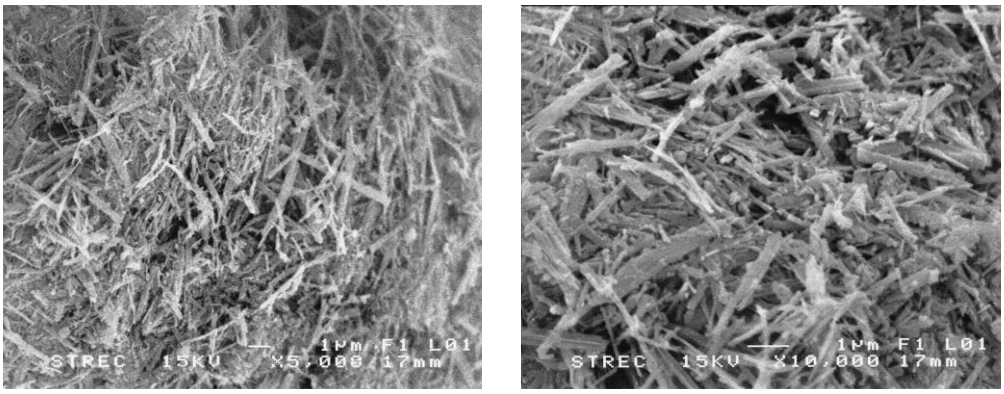
(ก)


1µm F1 L01
STREC 15KV X5,000 17mm
1µm F1 L01
STREC 15KV X10,000 17mm

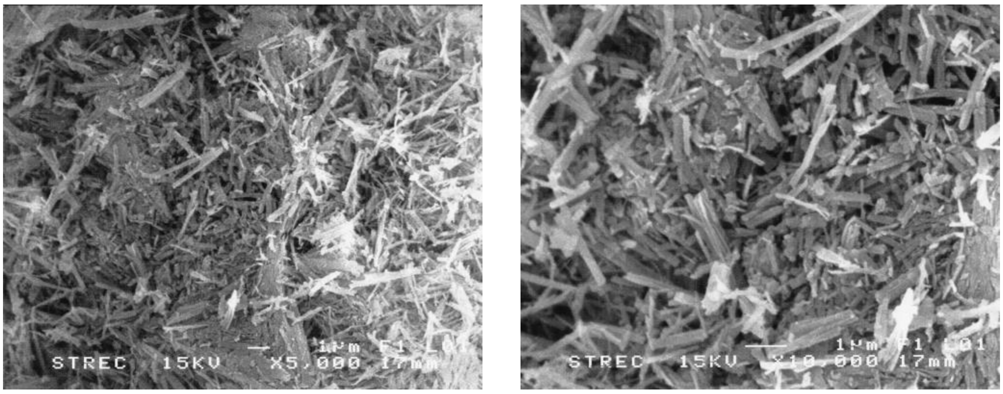
(ข)


1µm F1 L01
1µm F1 L01
STREC X10,000 15mm

(ค)

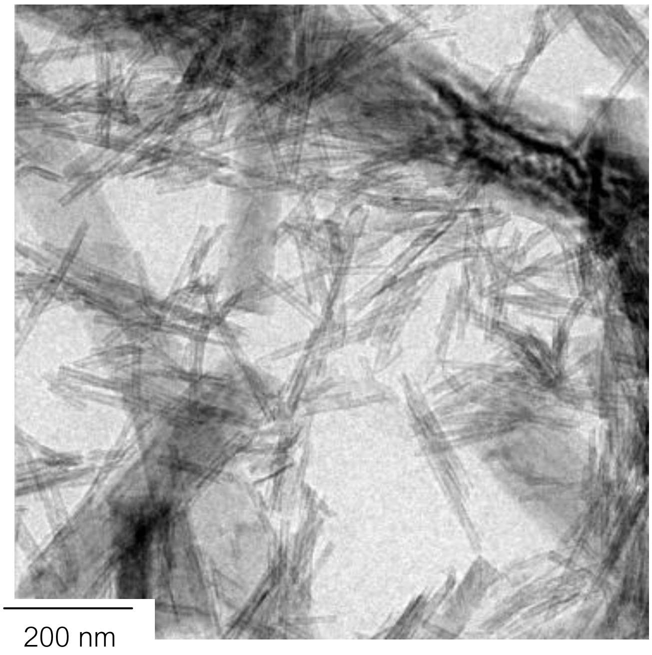


(ง)

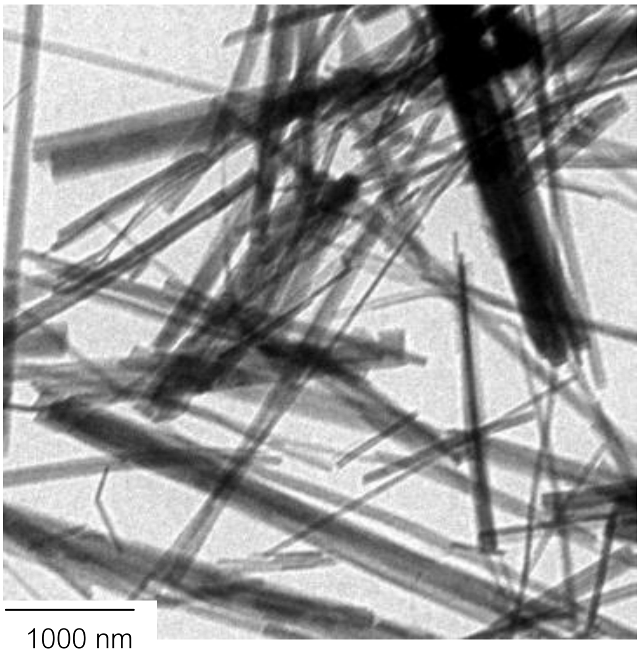


(จ)

รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอล ก) 24 ชั่วโมง ข) 48 ชั่วโมง ค) 72 ชั่วโมง ง) 96 ชั่วโมง จ) 120 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนีย คือ 1.0 : 1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า



(ก)

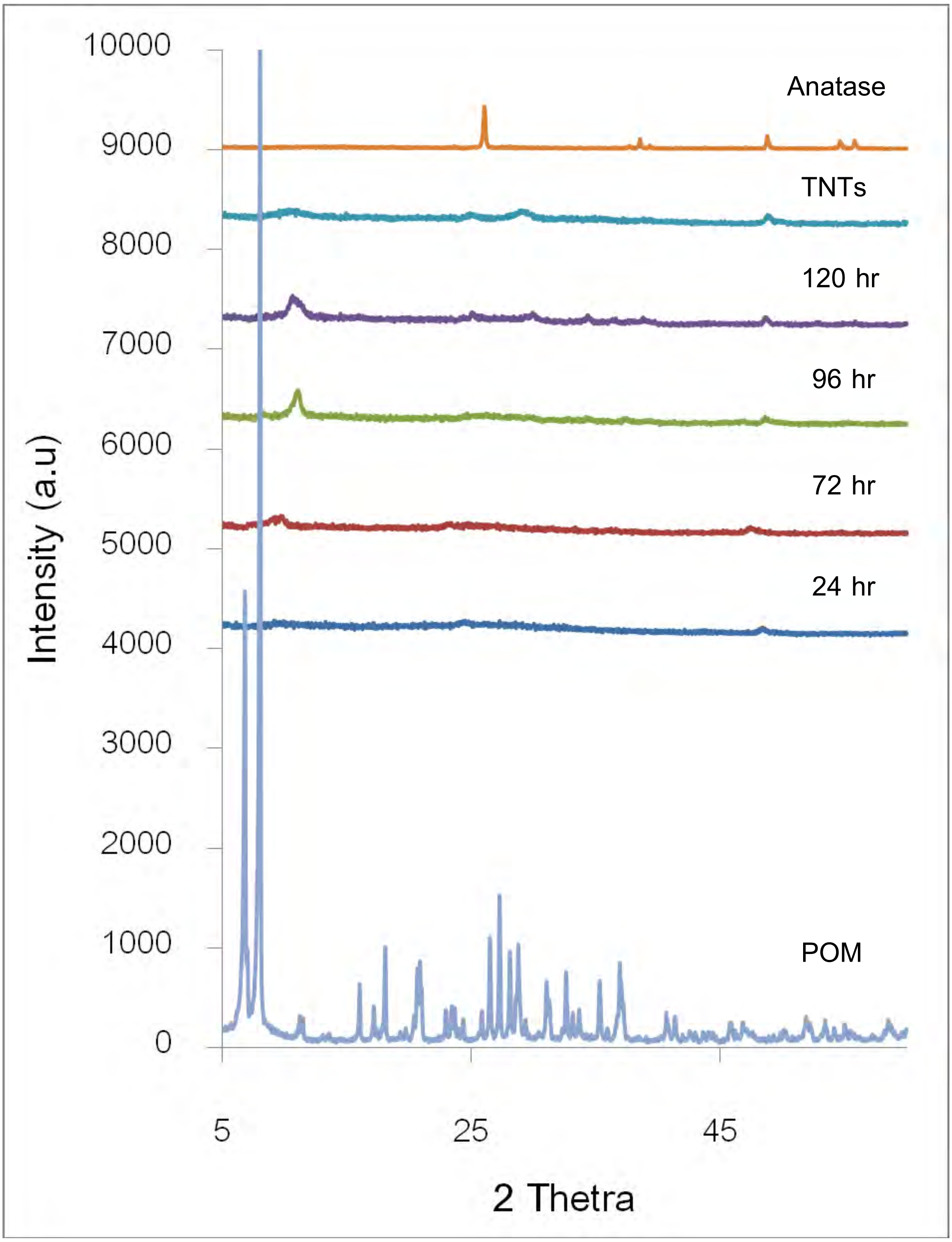


(ข)

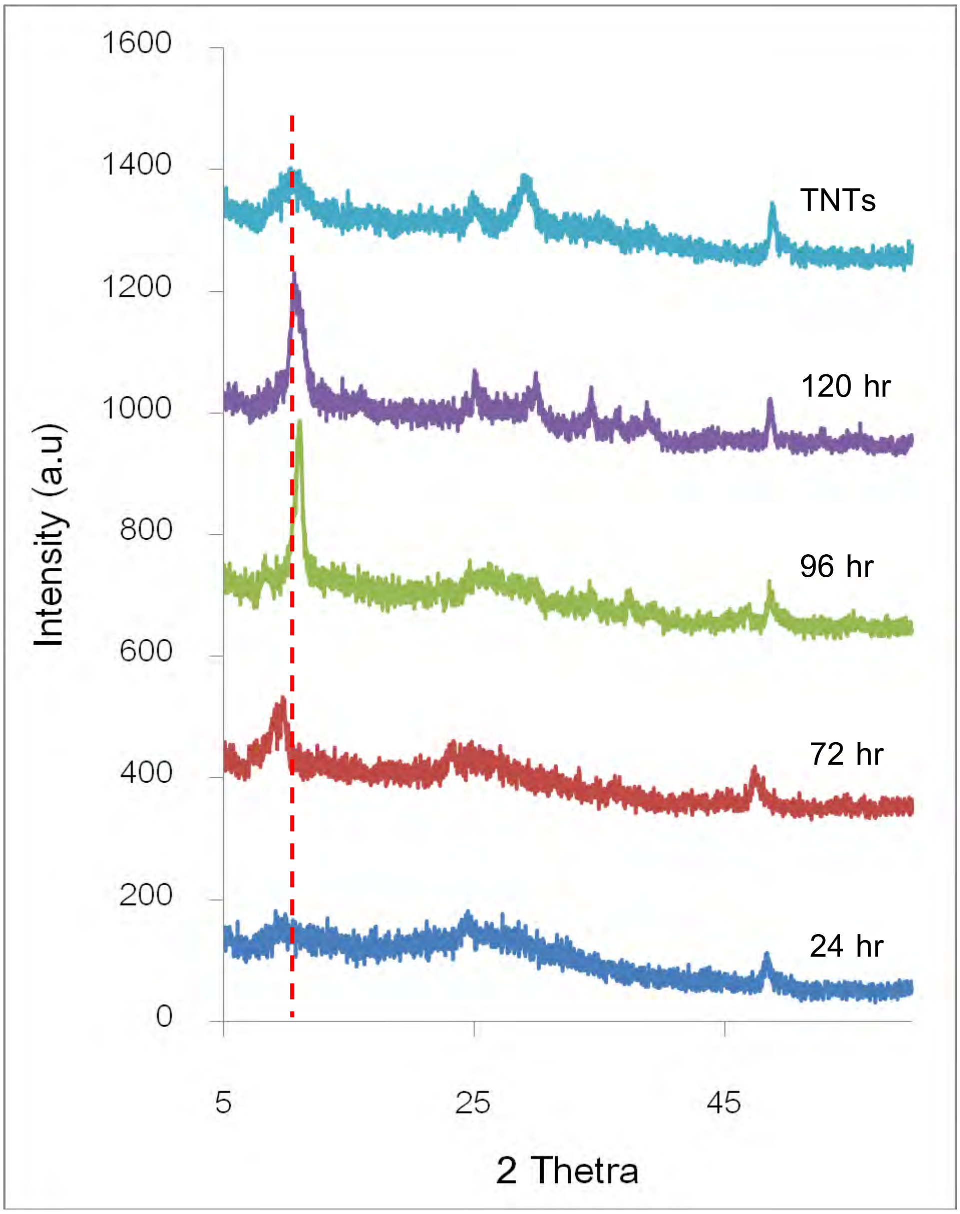
รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย TEM แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอล ก) 72 ชั่วโมง ข) 120 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย

4.2.2 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีความเป็นผลึกลดลงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เปลี่ยนแปลงไปจากไทเทเนียเฟสอนาเทส คือไม่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 25° และ 37° ที่แสดงถึงลักษณะผลึกของไทเทเนียเฟสอนาเทส แต่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 10° ซึ่งแสดงลักษณะของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร โดยค่า Intensity จะสูงขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น นั่นคือขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ดังรูปที่ 4.16 ซึ่งการที่รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปลี่ยนแปลงไปนี้แสดงให้เห็นว่าจากภาพถ่าย SEM ที่เห็นเป็นอนุภาคทรงกลม ภายในของอนุภาค ทรงกลมนั้นต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้น จึงทำให้ได้รูปแบบ XRD ที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มเกิดที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเพิ่มเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะทำให้สารละลายมีโอกาสแทรกตัวเข้าไปทำปฏิกิริยาถึงภายในได้มากขึ้น ทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากสารตั้งต้นได้มากขึ้น จากรูปที่ 4.17 เมื่อพิจารณาถึงตำแหน่งในการเกิดพีคเปรียบเทียบระหว่างท่อไทเทเนตและตัวอย่างที่สังเคราะห์แบบเติมพอลิออกโซเมทาเลทพบว่า ตัวอย่างที่เติมพอลิออกโซเมทาเลทจะมีตำแหน่งที่เลื่อนไปจากท่อไทเทเนตเล็กน้อย สันนิษฐานได้ว่าอาจมีสารที่เกิดในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของท่อไทเทเนตทำให้ลักษณะโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม



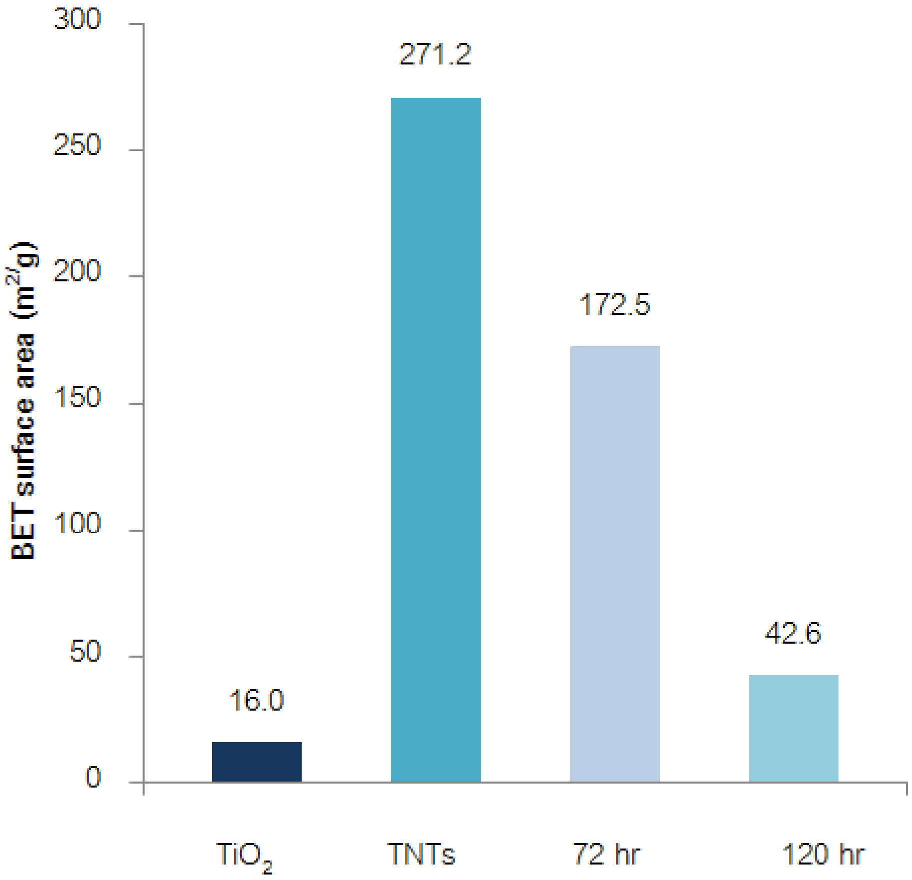
รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง)



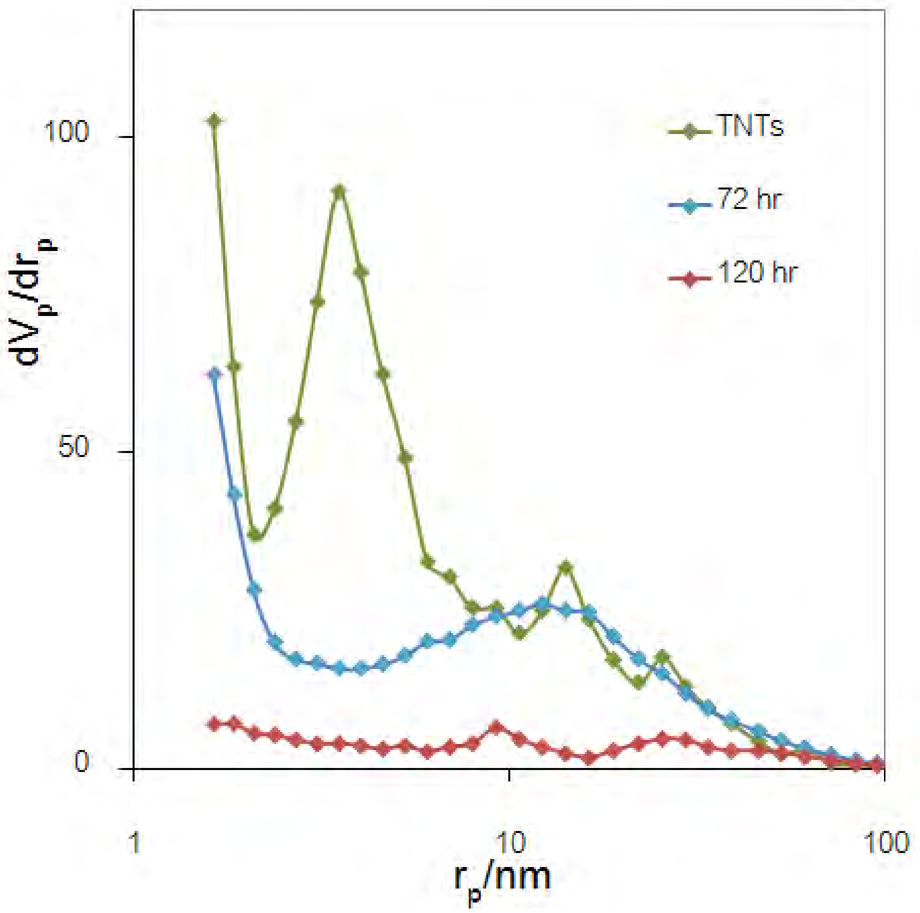
รูปที่ 4.17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร

4.2.3 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย เพื่อตร วจสอบสมบัติการดูดซับทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ซึ่งแสดงถึงพื้นที่ผิวภายนอกที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ จากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์มีพื้นที่ผิวบีอีทีประมาณ 16 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเว ลา 72 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็น 172.5 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อเพิ่มเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็น 120 ชั่วโมง พื้นที่ผิวบีอีทีกลับลดลงเหลือเพียง 42.6 ตารางเมตรต่อกรัม ดังรูปที่ 4.18 ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกขนาดนาโนเมตรจะจับตัวกันเป็นท่อทรงกระบอกขนาดใหญ่ที่มีลักษณะตันทำให้มีพื้นที่ผิวบีอีทีลดลง สอดคล้องขนาดของรูพรุนและการกระจายขนาดของรูพรุน ดัง รูปที่ 4.19 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอล 120 ชั่วโมงมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 3-100 นาโนเมตร ซึ่งมีปริมาณรูพรุนทุกขนาดน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง



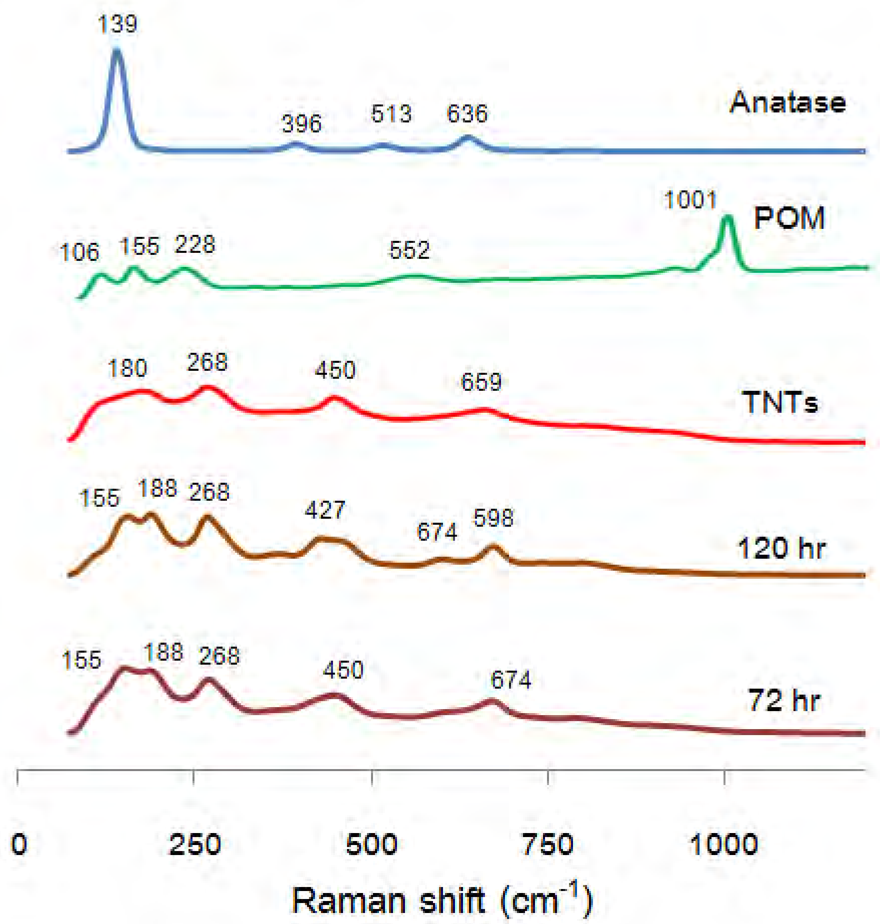
รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.19 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์ที่เวลาไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลทผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง)

4.2.4 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา

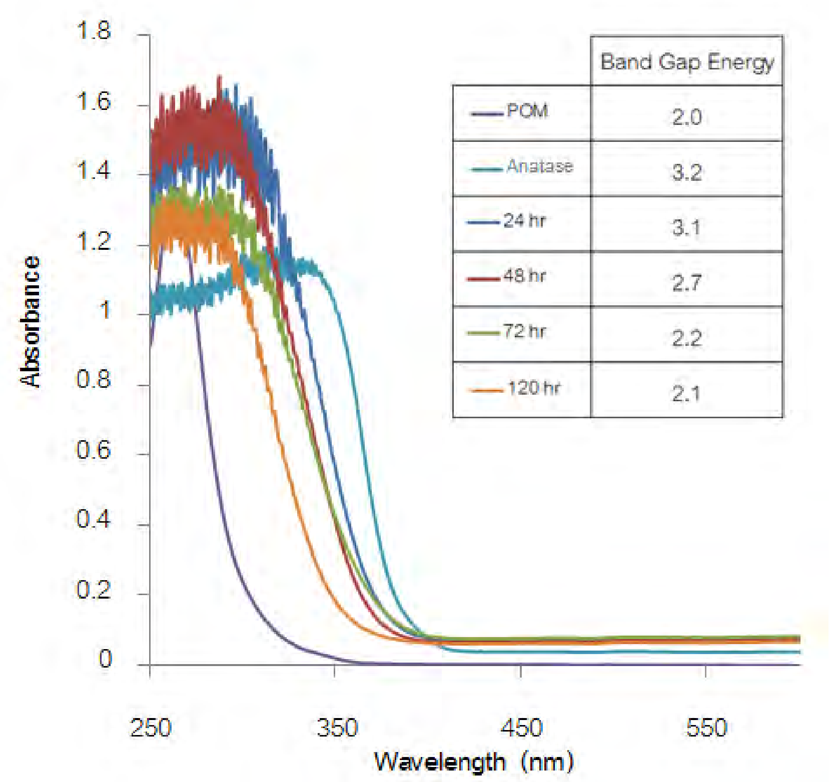
ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิครามาน สเปคโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) ได้รูปแบบสเปคตราดังรูปที่ 4.20 ซึ่งรูปแบบสเปคตราที่ได้แตกต่างไปจากสารตั้งต้นเดิม โดยรูปแบบของไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น O-Ti-O ชัดเจนที่ตำแหน่ง 139 cm^{-1} และรูปแบบของซิลิโกทังสติคแอซิดจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น Si-O ที่ตำแหน่ง 1001 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชั่นของสารประกอบทังสเตนที่ตำแหน่งประมาณ 106-228 cm^{-1} สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 72 และ 120 ชั่วโมงได้รูปแบบสเปคตราคล้ายคลึงกันคือมีพีคชัดเจนที่ตำแหน่งประมาณ 155 ถึง 674 cm^{-1} ซึ่งมีพีคที่ตำแหน่ง 188, 268 และ 427 cm^{-1} มีตำแหน่งใกล้เคียงกับท่อไทเทตขนาดนาโนเมตร (TNTs, ใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมงปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท) และที่ตำแหน่ง 155 cm^{-1} ใกล้เคียงกับตำแหน่งของสารประกอบทังสเตนออกไซด์ (134 cm^{-1}) ในงานวิจัยของ Siciliano และคณะ (2008) ดังนั้นจากรูปแบบรามานสเปคตราของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะแตกต่างจากสารตั้งต้นและมีลักษณะบางส่วนคล้ายคลึงกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตรและทังสเตนออกไซด์นี้ คาดว่าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในโมเลกุลในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทังสเตน และซิลิกอนที่ตรวจวิเคราะห์พบได้เข้าไปสร้างพันธะเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ และเมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่ง 427 cm^{-1} ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอล 120 ชั่วโมง เลื่อนไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมงเล็กน้อย ซึ่งสาเหตุคาดว่าเป็นเพราะความแตกต่างระหว่างท่อทรงกระบอกแบบไฟเบอร์ที่มีลักษณะตัน (120 ชั่วโมง) และท่อทรงกระบอกขนาดนาโนเมตร (72 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.20 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 72 ชั่วโมง)

4.2.5 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปคโทรสโคปี (UV-visible Spectroscopy) พบว่าหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความส ามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิออกโซเมทาเลทที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมงมีความสามารถในการดูดกลืนแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานใกล้เคียงไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้น ซึ่งความสามารถในการดูดกลืนแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจะมีค่าลดลงเมื่อใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้นดังรูปที่ 4.21 ซึ่งช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่มีค่าน้อยลงนี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น (Excited state) ได้ง่ายขึ้น

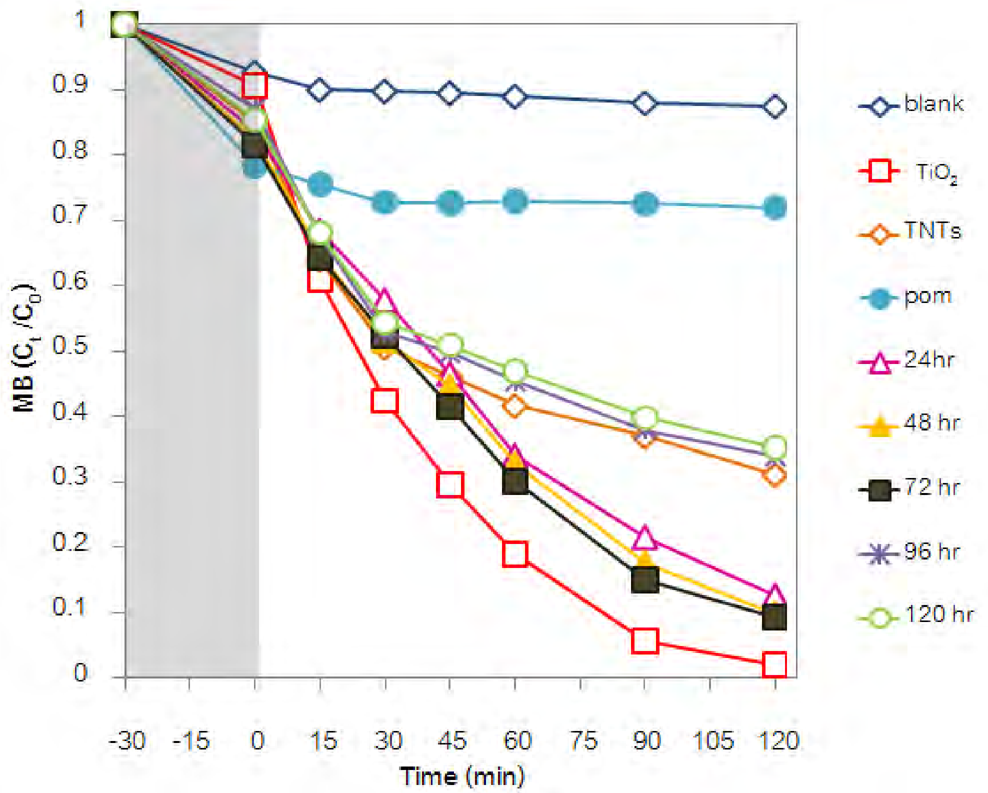


รูปที่ 4.21 ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน

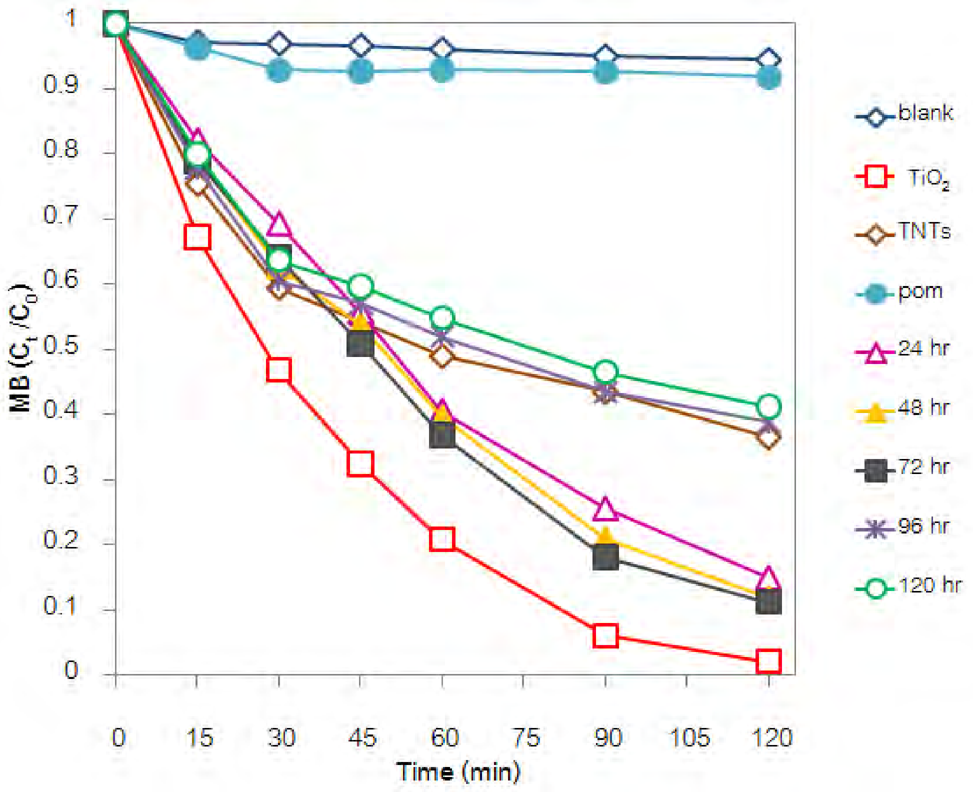
4.2.6 ผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของเวลาในการสังเคราะห์ต่อคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ในการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้รังสียูวีโดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบ 0.01 กรัม โดยในช่วงต้นของการทดลองจะปั่นกวนสารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดความสมดุลระหว่างสารอินทรีย์และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ไม่แตกต่างกันมากนัก และสามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ดีกว่าพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น ดัง รูปที่ 4.22 ซึ่งในช่วงแรกที่ทิ้งให้ทำปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาทีพบว่าค่าความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงแตกต่างกันเล็กน้อย ซึ่งความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้แปลผันตามปริมาณพื้นที่ผิวบีอี ทีที่แตกต่างกัน กล่าวคือตัวอย่างที่มีปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีมากจะมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลูได้มาก ทำให้ความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงมากตามไปด้วย เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ความสามารถในการร่งปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวีได้ชัดเจนมากขึ้นจึงละทิ้งในส่วนของการทำปฏิกิริยาในที่มืดไป จากรูปที่ 4.23 พบว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 96 และ 120 ชั่วโมงสามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพให้ความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงประมาณ 50 เปอร์เซนต์ของความเข้มข้นเริ่มต้น หลังทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวี 120 นาทีใกล้เคียงกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของไทเทเนตนาโนทิวป์ และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าพอลิออกโซเมทาเลทที่ใช้เป็นสารตั้งต้นค่อนข้างมาก และเมื่อพิจารณาตัวอย่างที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24, 48 และ 72 ชั่วโมง ทั้ ง 3 ตัวอย่างสามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของสีย้อมเมธิลลีนบลูใกล้เคียงกัน คือ สามารถลดความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูได้มากกว่า 80 เปอร์เซนต์ของความเข้มข้นเริ่มต้น หลังทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวีเป็นเวลา 120 นาที ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากคุณลักษณะความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมงด้วยเทคนิค XRD ที่ผ่านมา การที่รูปแบบความเป็นผลึกเปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปด้วย

เมื่อนำผลการสลายสีย้อมเมธิลลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ในช่วง 45 นาทีแรกมาวิเคราะห์หาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ผลที่ได้เป็นไปตามตารางที่ 4.3 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูได้มากจะมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามาก โดยค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวมีค่ามากกว่าพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น



รูปที่ 4.22 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา)



รูปที่ 4.23 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา)

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	$k \times 10^2$	R^2
TiO_2	1.97	0.993
TNTs	1.20	0.938
24 hr	1.07	0.949
48 hr	1.15	0.818
72 hr	1.22	0.980
96 hr	1.05	0.938
120 hr	1.14	0.841

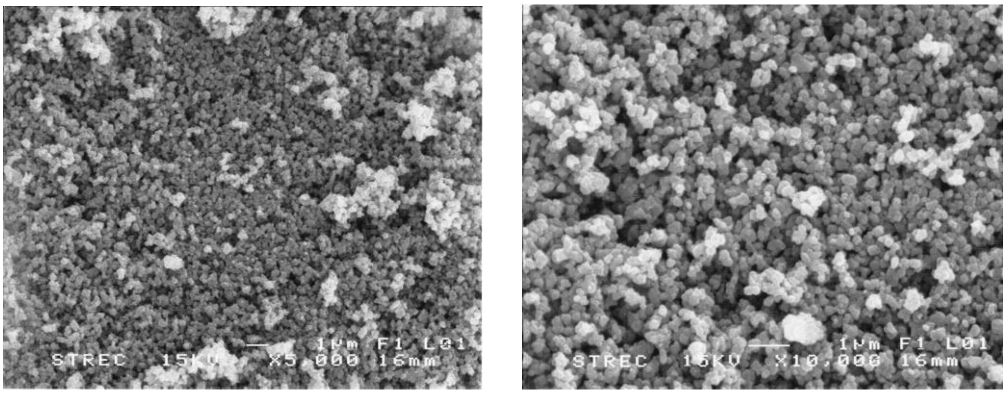
4.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อรูปร่างสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา

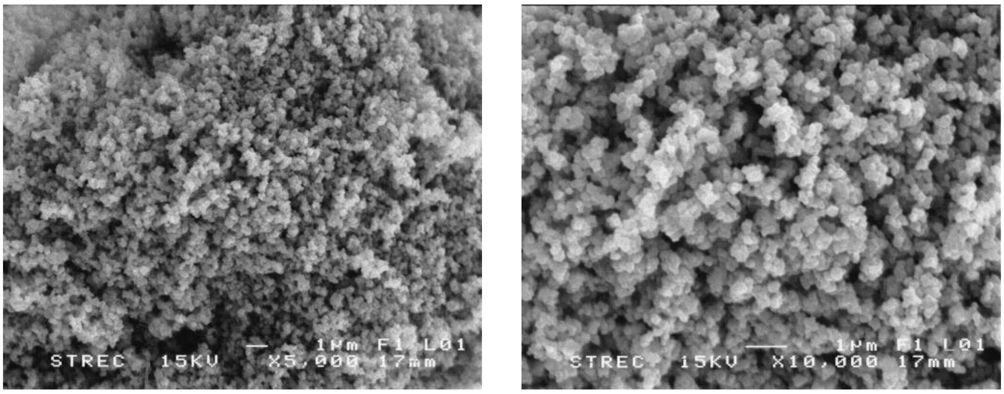
ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 1.0 : 1.0 และทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 10, 5, 1 โมลาร์ และไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสภาวะความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ำๆ (ไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์และที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์) รูปร่างของผลึกยังคงเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กกระจายตัวกันอยู่ และเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงที่ความเข้นข้น 5 โมลาร์ คือบริเวณพื้นผิวมีลักษณะเป็นเส้นใยเกิดขึ้น อนุภาคเริ่มเกาะตัวกันเป็นกลุ่มขนาดใหญ่มากขึ้น และรูปร่างของผลึกเปลี่ยนแปลงชัดเจนที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 10 โมลาร์ คือรูปร่าของผลึกเปลี่ยนแปลงเป็นทรงกระบอกเกือบทั้งหมด ดังรูปที่ 4.24 (ก) ถึง (ง)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์รูปร่างของอนุภาคด้วยภาพถ่าย TEM จากรูปที่ 4.25 (ก) ถึง (ค) แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก ในสภาวะไฮโดรเทอร์มอลที่ปราศจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีรูปร่างเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 ถึง 150 นาโนเมตร สอดคล้องกับภาพถ่าย SEM เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลาร์ รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เปลี่ยนจากอนุภาคทรงกลมเป็นแผ่นบางๆ ส่วนปลายของแผ่นนั้นบางส่วนม้วนตัว และในตัวอย่างที่เพิ่มความ

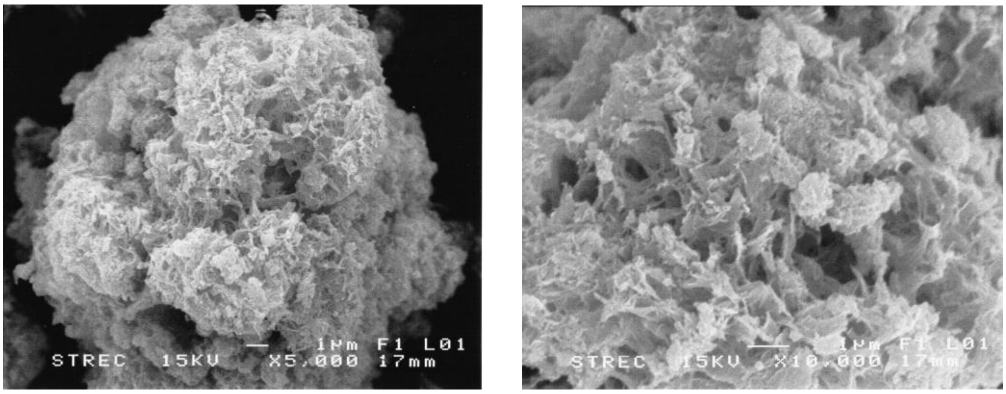
เข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 10 โมลาร์ รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นทรงทรงกระบอกทั้งหมด



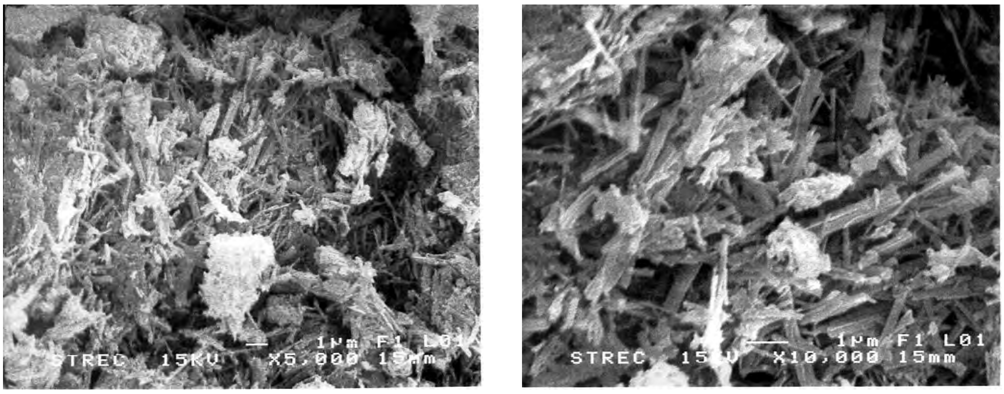
(ก)



(ข)

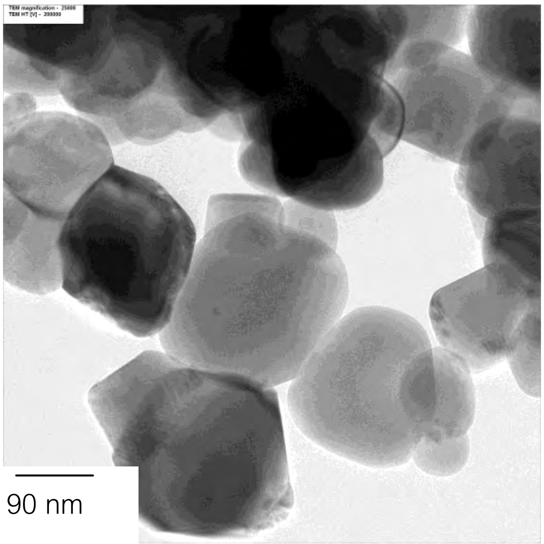


(ค)

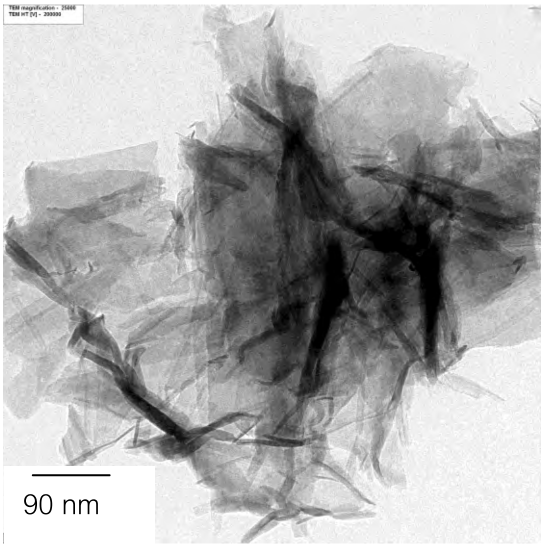


(ง)

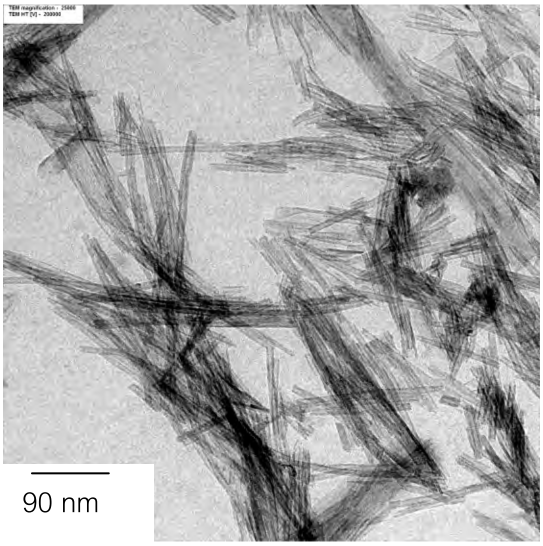
รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น ก) ไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ข) 1 โมลาร์ ค) 5 โมลาร์ ง) 10 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า



(ก)



(ข)

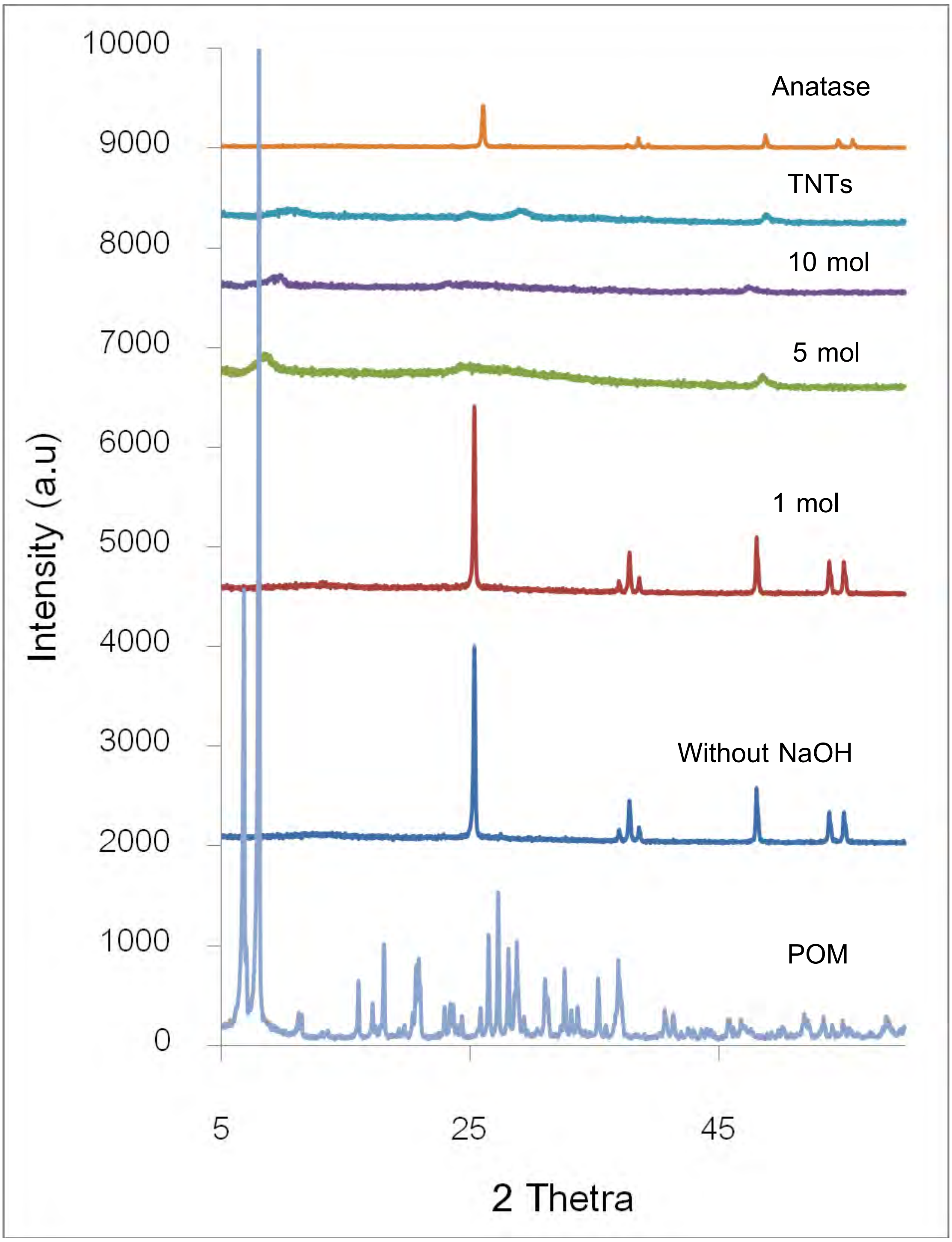


(ค)

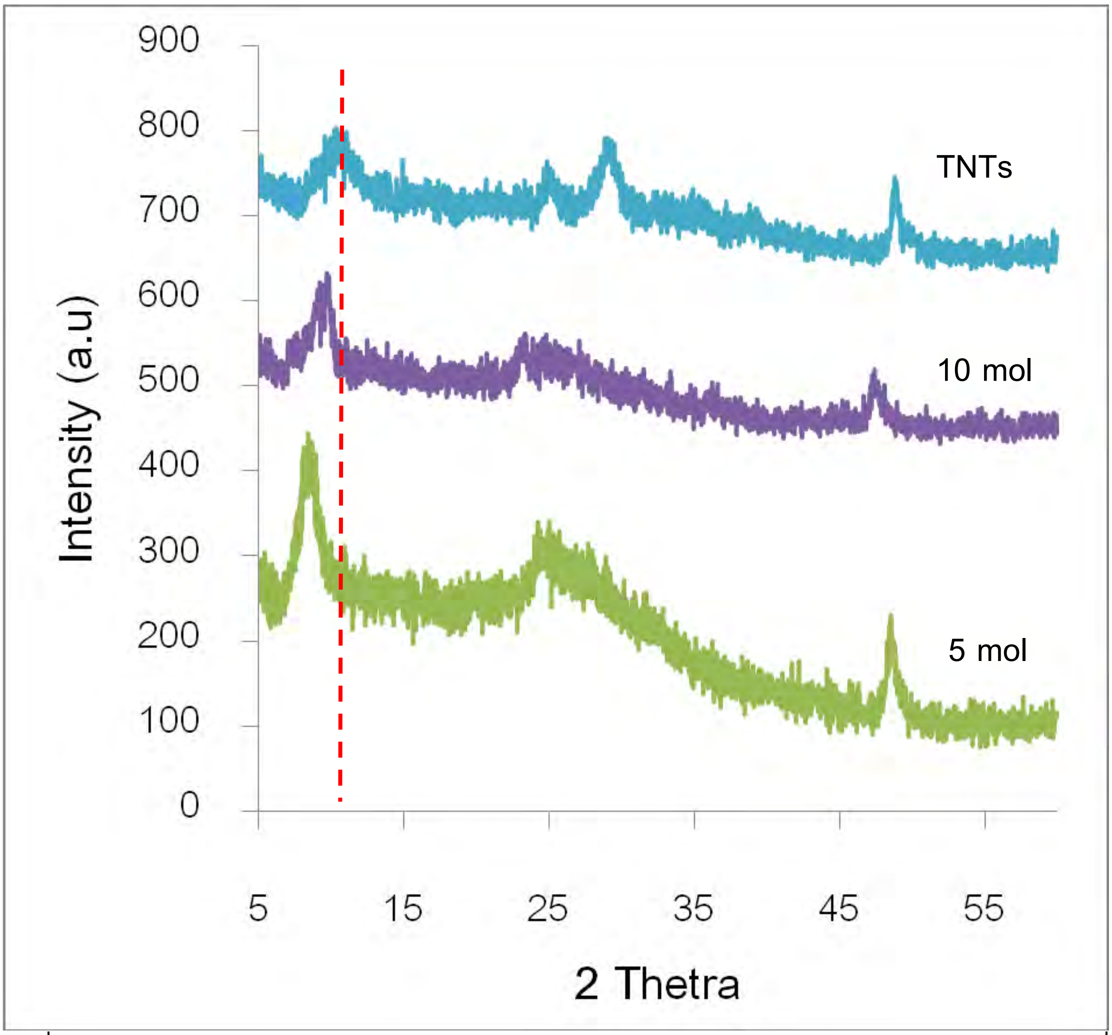
รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย TEM แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น ก) ไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ข) 5 โมลาร์ ค) 10 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1

4.3.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสภาวะปราศจากโซเดียมไฮดรอกไซด์และที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ำๆ (1 โมลาร์) มีรูปแบบ XRD เหมือนกับไทเทเนียเฟสอนาเทสที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยจะมีความเป็นผลึกสูงขึ้น สังเกตจาก Intensity ที่มีความสูงเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสภาวะที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้ทำให้โครงสร้างผลึกจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบมากขึ้น ส่วนตัวอย่างที่เพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 และ 10 โมลาร์ รวมถึงท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (TNTs) สังเคราะห์ไม่เติมพอลิออกโซเมทาเลท พบว่าหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีค่าความเป็นผลึกต่ำลงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และรูปแบบ XRD เปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัด คือไม่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 25° และ 37° ที่แสดงถึงลักษณะผลึกของไทเทเนียเฟสอนาเทส แต่ปรากฏพีคที่ตำแหน่งประมาณ 10° ซึ่งลักษณะและตำแหน่งของพีคดังกล่าวตรงกับรูปแบบ XRD ของท่อไทเทเนียขนาดนาโนเมตร ดังรูปที่ 4.26 และเมื่อพิจารณาถึงตำแหน่งของพีคที่บริเวณ 10° พบว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 และ 10 โมลาร์ พีคเกิดการเลื่อนไปจากตำแหน่งของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (TNTs) ซึ่งการเลื่อนตำแหน่งของพีคนี้สันนิษฐานได้ว่าอาจมีโมเลกุลของสารที่เกิดจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้เข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างของท่อไทเทเนตที่สังเคราะห์ได้ ดังรูปที่ 4.27



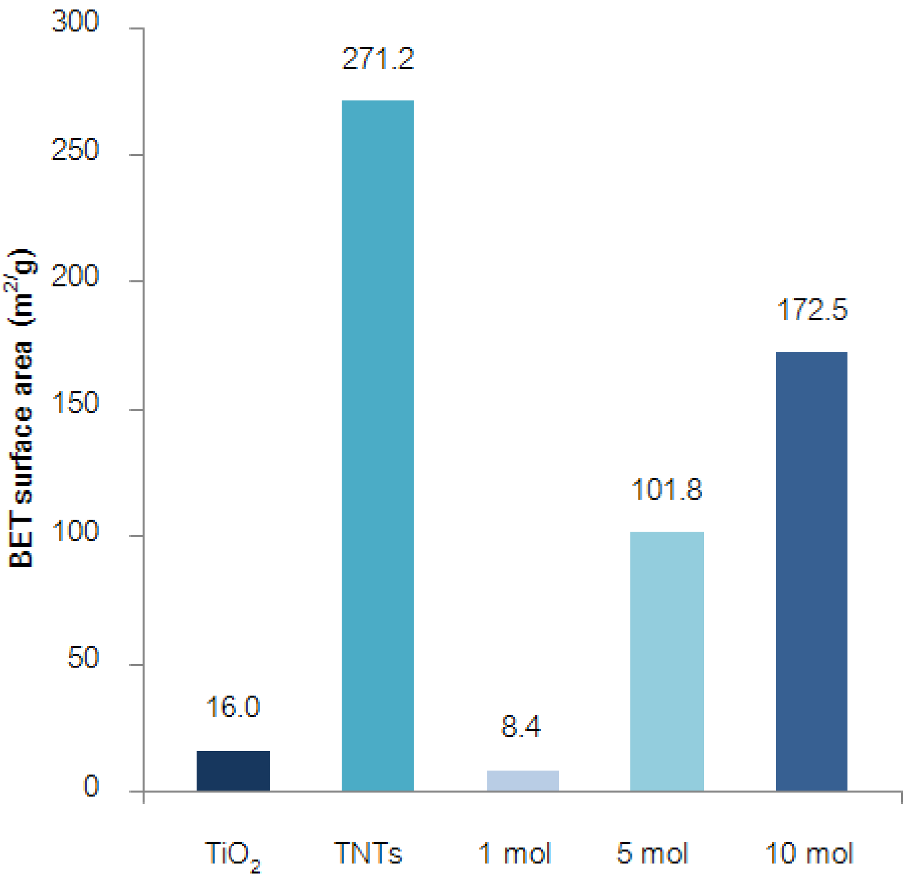
รูปที่ 4.26 รูปแบบ XRD ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น แตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)



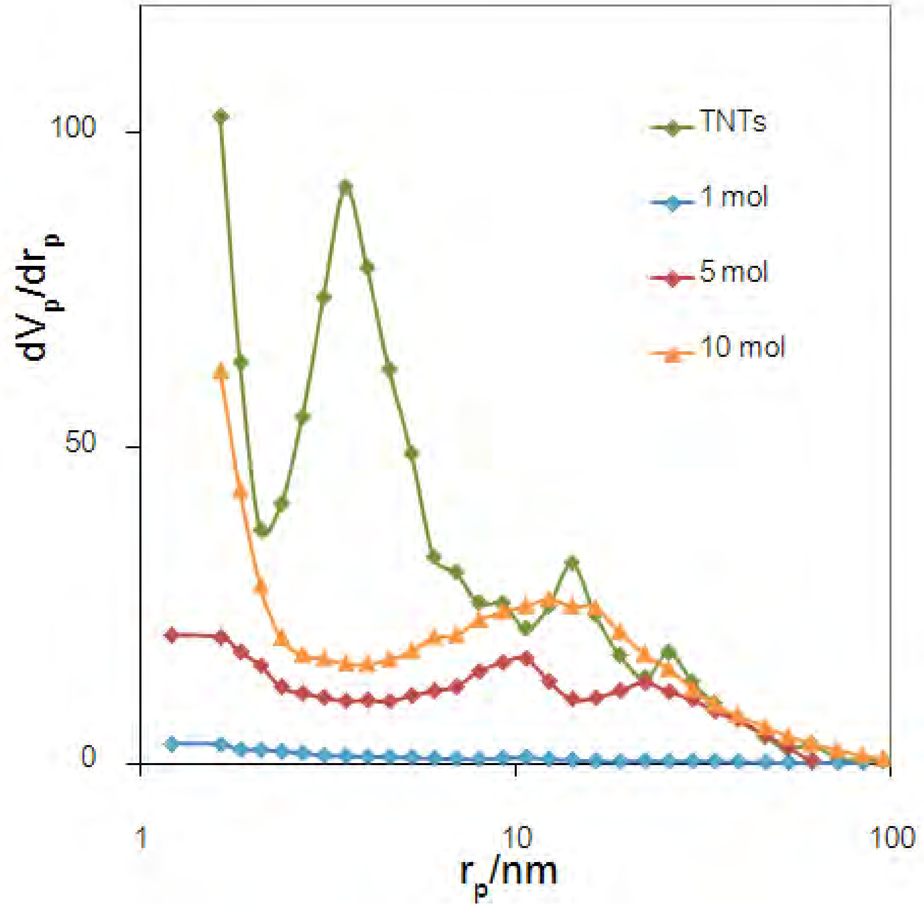
รูปที่ 4.27 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างกัน เปรียบเทียบกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร

4.3.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย เพื่อตรวจสอบสมบัติการดูดซับทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ซึ่งแสดงถึงพื้นที่ผิวภายนอกที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ พบว่าพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นมากขึ้น จาก รูปที่ 4.28 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์มีพื้นที่ผิวบีอีทีประมาณ 8.4 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลาร์ พื้นที่ผิวบีอีทีเพิ่มขึ้นเป็น 101.8 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ที่ความเข้มข้นนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายแผ่นฟิลม์อยู่รวมกันเป็นกลุ่ม และพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 172.5 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยการที่พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างเป็นแผ่นฟิลม์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ มีรูปร่างเป็นท่อทรงกระบอกขนาดนาโนเมตรเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มจากบริเวณพื้นผิวของอนุภาคทรงกลมค่อยๆหลุดลอกออกเป็นแผ่นฟิลม์บาง ซึ่งในการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 5 โมลาร์การเกิดปฏิกิริยาอาจยังเข้าไปไม่ถึงด้านในของอนุภาคทรงกลม รูปร่างยังไม่เปลี่ยนเป็นแผ่นฟิลม์ทั้งหมด มีบางส่วนที่คาดว่ายังคงเป็นอนุภาคทรงกลม จึงทำให้มีปริมาณพื้นที่ผิวน้อยเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ในสารละลายความเข้มข้น 10 โมลาร์ เมื่อพิจารณาการกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ารูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ กระจายตัวกัน อย่างสม่ำเสมอ แต่มีปริมาณน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 และ 10 โมลาร์ ดังรูปที่ 4.29



รูปที่ 4.28 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย สังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1 (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)



รูปที่ 4.29 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)

4.3.4 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อปริมาณการเกาะติดของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย เมื่อนำตัวอย่างมาวิ เคราะห์ด้วยเทคนิค EDX (Energy Dispersive X-ray Analyzer) พบว่าพบพีคที่แสดงถึงทังสเตนปรากฏที่ตำแหน่ง 1.5 – 2.0 keV เช่นเดียวกันกับที่แสดงในรูปที่ 4.7 เป็นการยืนยันว่าภายในผลึกตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีทังสเตนเป็นส่วนประกอบ และเมื่อวิ คราะห์ด้วยเทคนิค ICP-AES ซึ่งใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุโลหะที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง พบว่าปริมาณทังสเตนต่อซิลิกอนที่ตรวจพบมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณสารตั้งต้น และสัดส่วนโดยโมลระหว่างทังสเตนและซิลิกอนที่ตรวจพบแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างโมเลกุลของพอลิออกโซเมทาเ ลทเริ่มต้นได้เปลี่ยนแปลงไประหว่างเกิดปฏิกิริยา พอลิออกโซเมทาเลทที่มีโมเลกุลใหญ่ คาดว่าถูกทำลายพันธะให้แตกออกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง เนื่องจากความสัมพันธ์ของทังสเตนและซิลิกอนกรณีที่ยังมีโครงสร้างเป็นแบบพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้นควรจะเป็น 12 : 1 (W : Si) ที่วิเคราะห์ได้มีความสัมพันธ์กันแบบไม่มีนัยสำคัญดังแสดงในตารางที่ 4.4

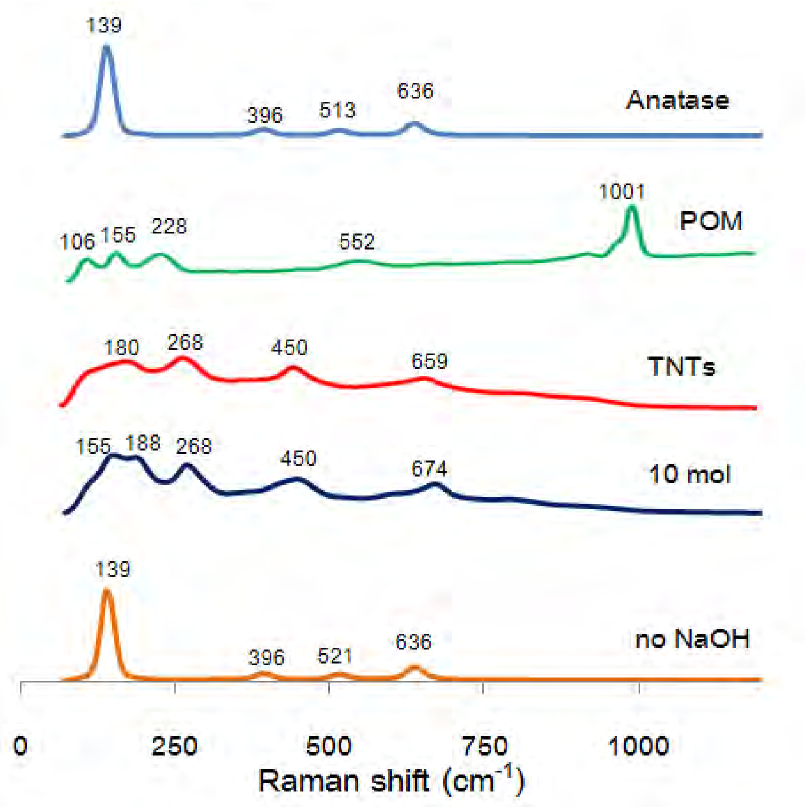
ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1:1

Conc. Of NaOH	Raw material				Product		
	POM : TiO2	Composition (%mol)			Composition (%mol)		
molar	(wt ratio)	W	Si	Ti	W	Si	Ti
No NaOH	1.0 : 1.0	10.5	0.9	88.7	0.2	7.4	92.4
1.0					0.1	7.2	92.7
5.0					0.8	13.83	85.3
10.0					0.5	1.8	97.7

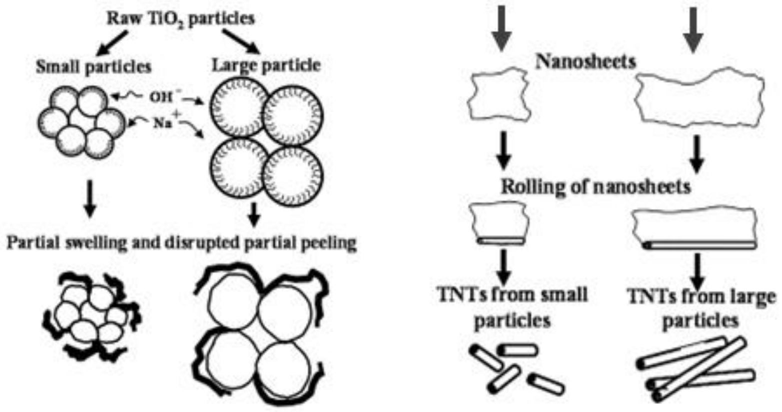
4.3.5 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิครามาน สเปคโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) ได้รูปแบบสเปคตราดังรูปที่ 4.30 ซึ่งรูปแบบสเปคตราที่ได้แตกต่างไปจากสารตั้งต้นเดิม โดยรูปแบบของไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น O-Ti-O ชัดเจนที่ตำแหน่ง 139 cm^{-1} และรูปแบบของซิลิโกทังสติคแอซิดจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น Si-O ที่ตำแหน่ง 1001 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชั่นของสารประกอบทังสเตนที่ตำแหน่งประมาณ 106-228 cm^{-1} ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ให้รูปแบบรามานสเปคตราคล้ายคลึงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ซึ่งให้รูปแบบรามานสเปคตราคล้ายคลึงกับท่อทรงกระบอกขนาดนาโนเมตร

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่ผ่านมาสามารถคาดเดากลไกการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทว่าเป็นไปตามการเปลี่ยนแปลงสัณฐานในการสังเคราะห์ท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (Viriya-empikul และคณะ, 2009) นั่นคืออนุภาคทรงกลมของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเหนี่ยวนำด้วยไอออนของ Na+ และ OH- ทำให้บริเวณพื้นผิวซึ่งเป็นบริเวณที่ถูกเหนี่ยวนำก่อน พองตัวและเริ่มหลุดลอกออก เกิดเป็นแผ่นฟิลม์บางๆขนาดระดับนาโนเมตร เรียกว่า นา โนชีท (Nanosheet) ซึ่งเมื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นหรือใช้อุณหภูมิสูงมากขึ้น นาโนชีทดังกล่าวจะค่อยๆม้วนตัวกลายเป็นท่อรูปทรงกระบอกขนาดนาโนเมตร และถ้ายังปล่อยให้ทำปฏิกิริยาต่อไปหรือใช้อุณหภูมิสูงมากขึ้น ท่อทรงกระบอกขนาดนาโนเมตรดังกล่าวจะหลอมรวมตัวกันเป็นท่อทรงกระบอกขนาดใหญ่ขึ้น โดยท่อทรงกระบอกขนาดใหญ่นี้จะให้พื้นที่ผิวบีอีทีลดลงเนื่องจากกลายเป็นท่อทรงกระบอกที่มีลักษณะตัน ดังรูปที่ 4.31



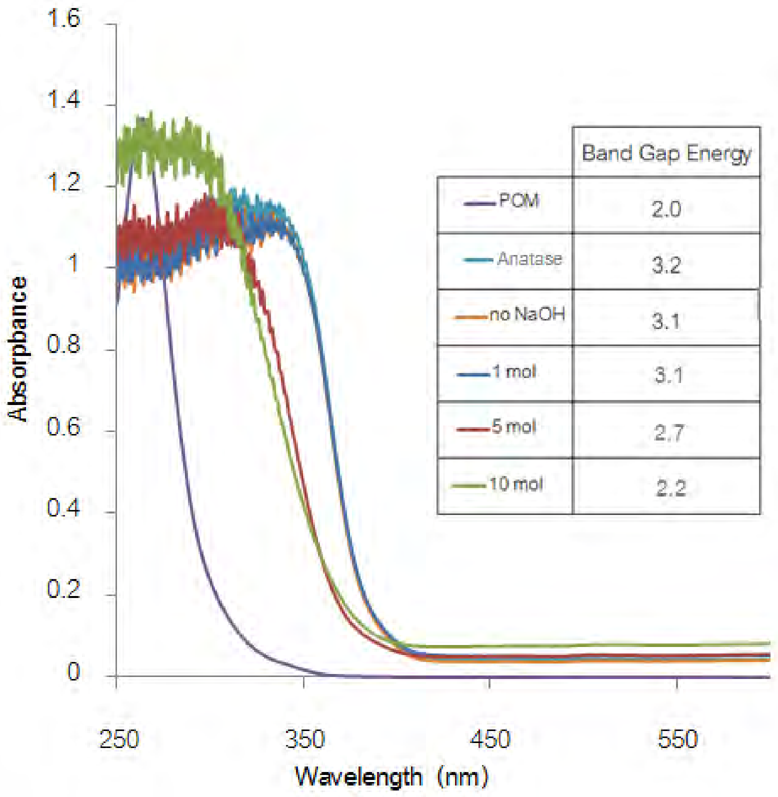
รูปที่ 4.30 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นตัวทำละลาย (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)



รูปที่ 4.31 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากอนุภาคไทเทเนียเป็นท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (Viriya-empikul และคณะ, 2009)

4.3.6 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปคโทรสโคปี (UV-visible Spectroscopy) พบว่าหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิออกโซเมทาเลทที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์มีความสามารถในการดูดกลืนแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานคล้ายคลึงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ค่าการดูดกลืนแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าลดลง ดังรูปที่ 4.32

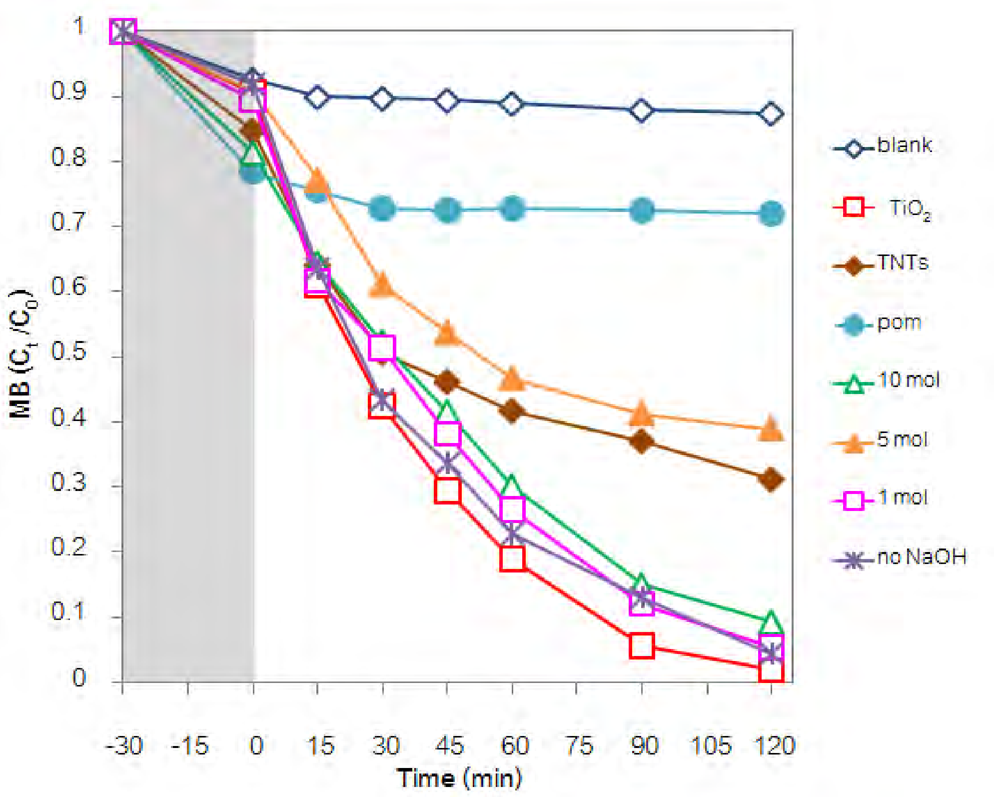


รูปที่ 4.32 ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียใช้เวลาไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)

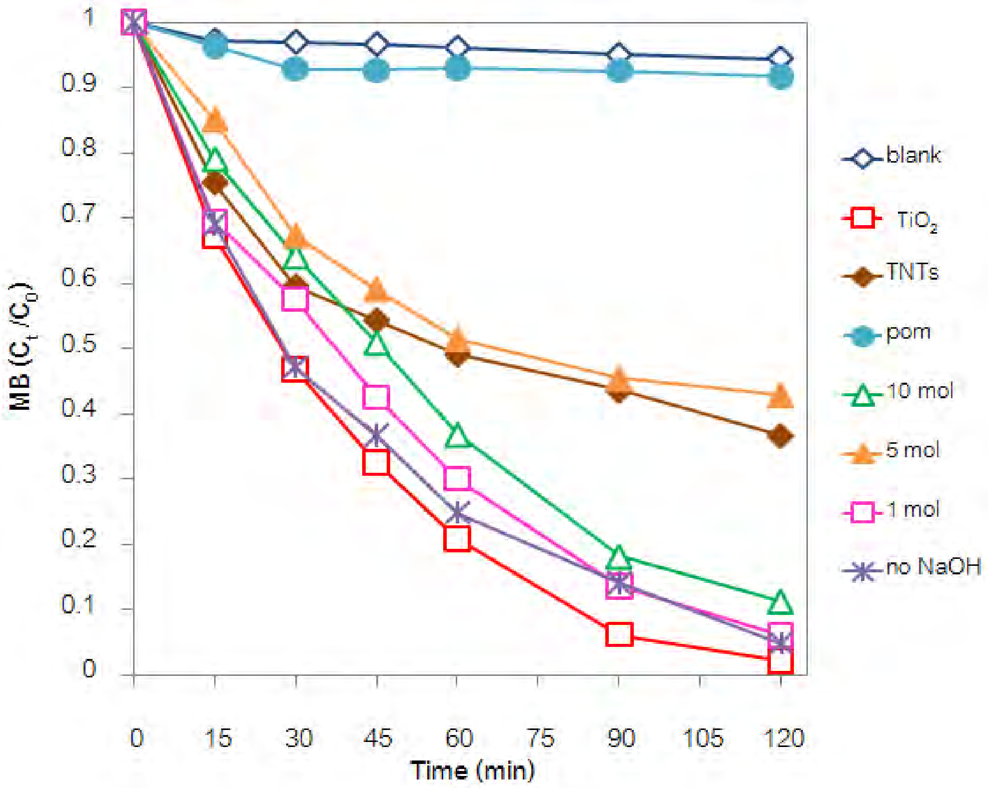
4.3.7 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ในการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้รังสียูวีโดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบ 0.01 กรัม โดยในช่วงต้นของการทดลองจะปั่นกวนสารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดความสมดุลระหว่างสารอินทรีย์และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์สามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ดีกว่าพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น ดัง รูปที่ 4.33 ซึ่งในช่วงแรกที่ทิ้งให้ทำปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาทีพบว่าค่าความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงแตกต่างกันเล็กน้อย ซึ่งความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้แปลผันตามปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีที่แตกต่างกัน กล่าวคือตัวอย่างที่มีปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีมากจะมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลูได้มาก ทำให้ความเข้มข้นของสีย้อ มเมธิลลีนบลูลดลงมากตามไปด้วย เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวีได้ชัดเจนมากขึ้นจึงละทิ้งในส่วนของการทำปฏิกิริยาในที่มืดไป จาก รูปที่ 4.34 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์แบบปราศจากโซเดียมไฮดรอกไซด์และในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่ำๆ (1 โมลาร์) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ที่ผ่านมาว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่สภาวะนี้ สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ใกล้เคียงกับไทเทเนตนาโนทิวป์ ซึ่งสามารถลดความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูลงได้ประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ หลังทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวี 120 นาที ส่วนตัวอย่างที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์สามารถลดความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูได้มากกว่า 80 เปอร์เซนต์ของความเข้มข้นเริ่มต้น

เมื่อนำผลการสลายสีย้อมเมธิลลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ในช่วง 45 นาทีแรกมาวิเคราะห์หาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ผลที่ได้เป็นไปตามตารางที่ 4.5 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูได้มากจะมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามาก โดยค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวมีค่ามากกว่าพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น



รูปที่ 4.33 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา)



รูปที่ 4.34 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่ วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา)

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	$k \times 10^2$	R^2
TiO_2	1.97	0.993
TNTs	1.20	0.938
no NaOH	1.89	0.975
1 mol	1.56	0.795
5 mol	1.00	0.979
10 mol	1.22	0.980

4.4 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.1 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

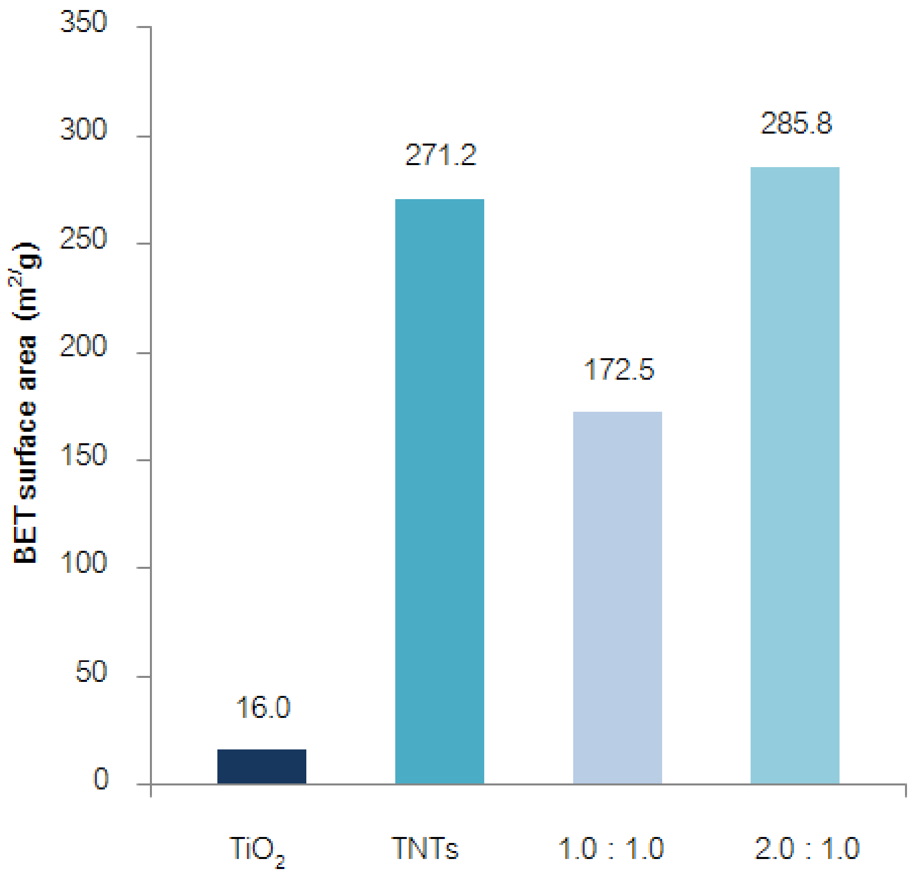
ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 0.5 : 1.0, 1.0 : 1.0 และ 2.0 : 1.0 เมื่อนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-AES ซึ่งใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุโลหะที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง พบว่าปริมาณทังสเตนและซิลิกอนที่ตรวจพบมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณสารตั้งต้น และจะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นเมื่อเติมพอลิออกโซเมทาเลทเพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทังสเตนและซิลิกอนไม่เป็นไปตามอัตราส่วนโดยโมลของพอลิออกโซเมทาเลทที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (W:Si, 12:1) จึงสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้ทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน

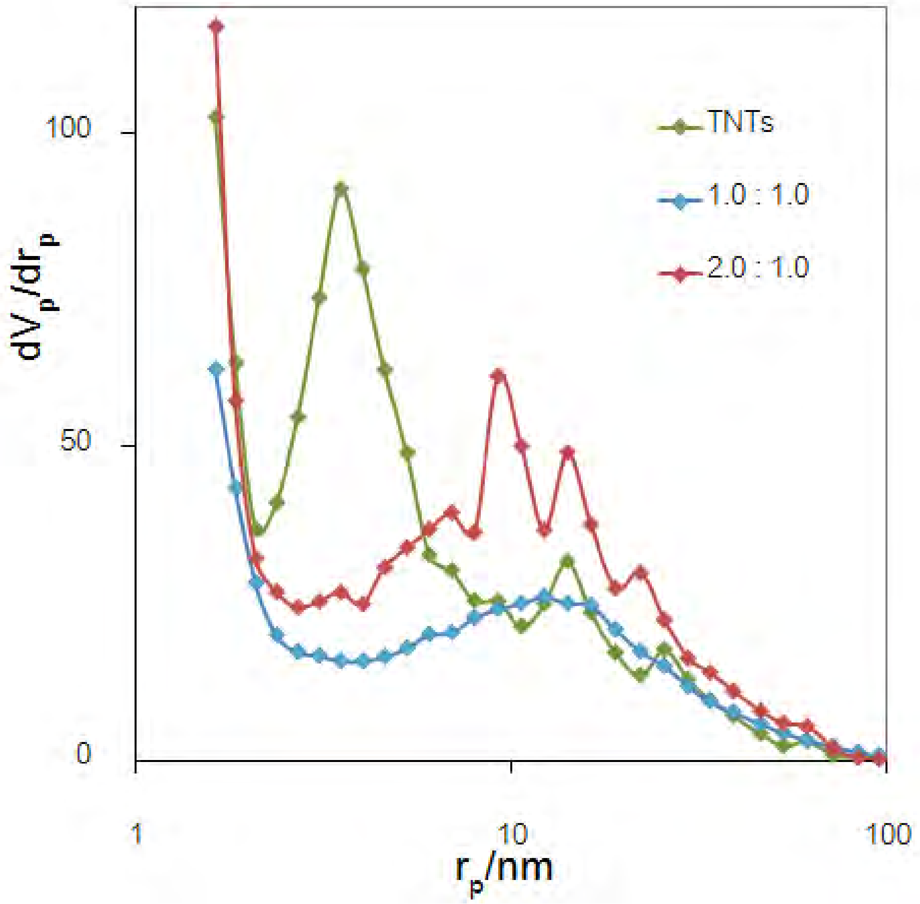
Raw material				Product		
POM : TiO_2	Composition (%mol)			Composition (%mol)		
(wt ratio)	W	Si	Ti	W	Si	Ti
0.5 : 1.0	5.5	0.5	94.0	0.5	1.6	97.9
1.0 : 1.0	10.5	0.9	88.6	0.5	1.8	97.7
2.0 : 1.0	18.8	1.6	79.6	1.4	1.4	97.0

4.4.2 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 0.5 : 1.0, 1.0 : 1.0 และ 2.0 : 1.0 เมื่อนำตัวอย่างมาวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีเพื่อตรวจสอบสมบัติการดูดซับทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ซึ่งแสดงถึงพื้นที่ผิวภายนอกที่สามารถทำปฏิกิริยาได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อัตราส่วนของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 1.0 : 1.0 ให้ปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีเท่ากับ 172.5 ตารางเมตรต่อกรัม แ ละในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อัตราส่วนของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 2.0 : 1.0 ให้ปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีเท่ากับ 285.8 ตารางเมตรต่อกรัม ดังแสดงใน รูปที่ 4.35 ซึ่งเมื่อพิจารณาการกระจายขนาดของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อัตราส่วนของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 1.0 : 1.0 มีลักษณะการกระจายขนาดของรูพรุนคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อัตราส่วนของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 2.0 : 1.0 แต่มีปริมาณของรูพรุนขนาดประมาณ 10-50 นาโนเมตรน้อยกว่า ดังรูปที่ 4.36



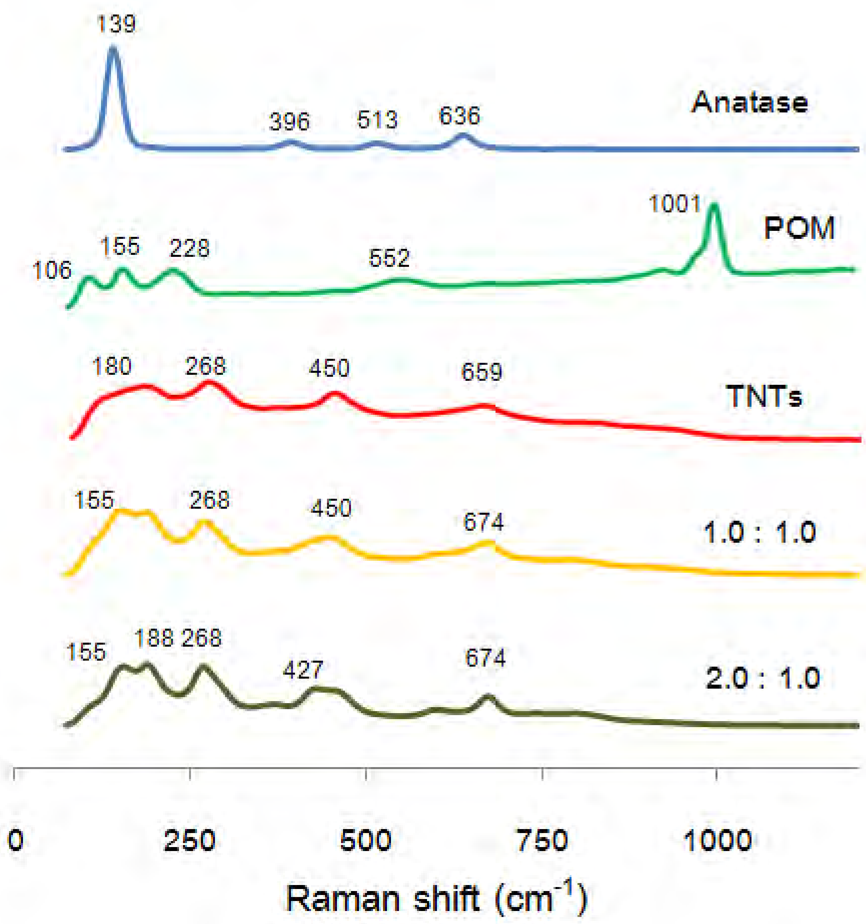
รูปที่ 4.35 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน ส ารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง



รูปที่ 4.36 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน (TNTs คือตัวอย่างที่ปราศจากพอลิออกโซเมทาเลท ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย)

4.4.3 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพันธะเคมีและลักษณะโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิครามาน สเปคโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) ได้รูปแบบสเปคตราดังรูปที่ 4.37 ซึ่งรูปแบบสเปคตราที่ได้แตกต่างไปจากสารตั้งต้นเดิม โดยรูปแบบของไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น O-Ti-O ชัดเจนที่ตำแหน่ง 139 cm^{-1} และรูปแบบของซิลิโกทังสติคแอซิดจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชั่น Si-O ที่ตำแหน่ง 1001 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชั่นของสารประกอบทังสเตนที่ตำแหน่งประมาณ 106-228 cm^{-1} โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ 1.0 : 1.0 และ 2.0 : 1.0 มีรูปแบบรามานสเปคตราคล้ายคลึงกับท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในโมเลกุลในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทังสเตนที่ตรวจวิเคราะห์พบได้เข้าไปสร้างพันธะเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ดังรูปที่ 4.37

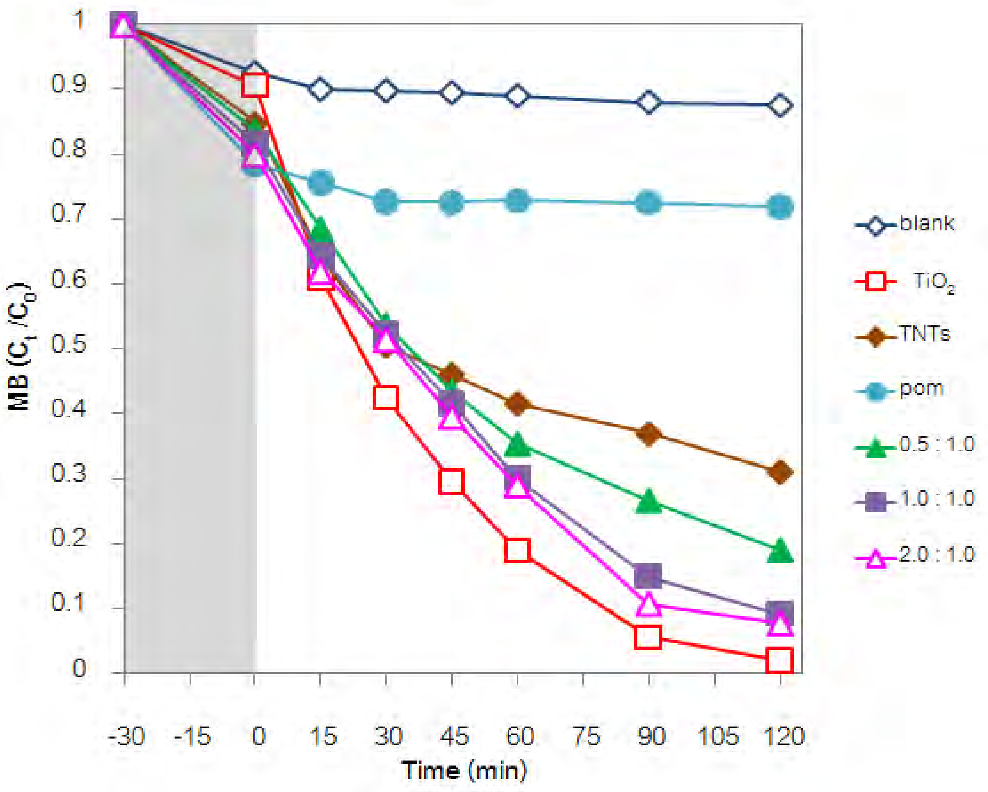


รูปที่ 4.37 รามานสเปกตราของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียแตกต่างกัน สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย ที่ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

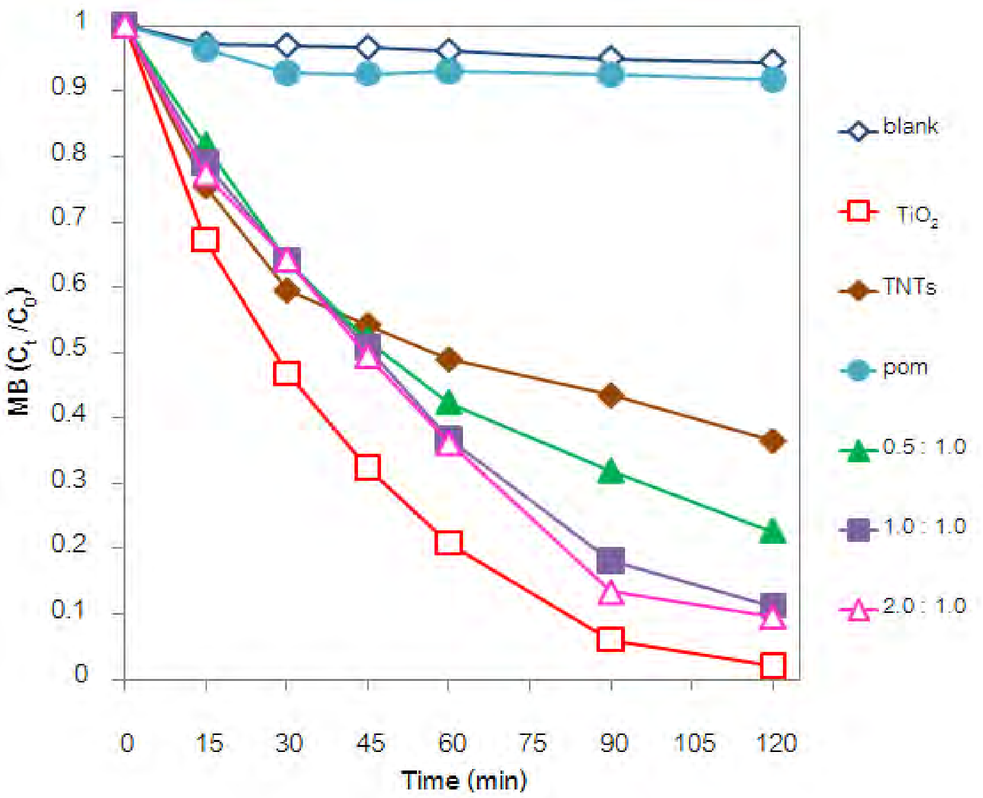
4.4.4 ผลของอัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีต่อคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนีย ในการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้รังสียูวีโดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบ 0.01 กรัม โดยในช่วงต้นของการทดลองจะปั่นกวนสารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดความสมดุลระหว่างสารอินทรีย์และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์สามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสลายของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ดีกว่าไทเทเนตนาโนทิวป์และพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น ดังรูปที่ 4.38 ซึ่งในช่วงแรกที่ทิ้งให้ทำปฏิกิริยาในที่มืดเป็นเวลา 30 นาทีพบว่าค่าความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงแตกต่างกันเล็กน้อย ซึ่งความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้แปลผันตามปริมาณพื้นที่ผิวบีอีที ที่แตกต่างกัน กล่าวคือ ตัวอย่างที่มีปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีมากจะมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลูได้มาก ทำให้ความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูลดลงมากตามไปด้วย เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ความสามารถในการร่งปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวีได้ชัดเจนมากขึ้นจึงละทิ้งในส่วนของการทำปฏิกิริยาในที่มืดไป จากรูปที่ 4.39 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สามารถเร่งปฏิกิริยาโดยลดความเข้มข้นของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้มากกว่า 80 เปอร์เซนต์ของความเข้มข้นเริ่มต้นหลังทิ้งให้ทำปฏิกิริยาภายใต้รังสียูวี เป็นเวลา 120 นาที ซึ่งเมื่อพิจารณาที่ปริมาณของพอลิออกโซเมทาเลทที่เติมลงไปพบว่า ตัวอย่างที่เติมพอลิออกโซเมทาเลทมากที่สุด จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด แสดงให้เห็นว่าปริมาณทังสเตนที่เกาะอยู่ในโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของสีย้อมเมธิลลีนบลูได้ เมื่อนำผลการสลายสีย้อมเมธิลลีนบลูของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ได้ ในช่วง 45 นาทีแรกมาวิเคราะห์หาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ผลที่ได้เป็นไปตามตารางที่ 4.7 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถลดความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูได้มากจะมีค่าคงที่การ

เกิดปฏิกิริยามาก โดยค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิ ริยาที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวมีค่ามากกว่าพอลิออกโซเมทาเลทเริ่มต้น



รูปที่ 4.38 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา)



รูปที่ 4.39 ผลการกำจัดสีย้อมเมธิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่พิจารณาช่วงการทำปฏิกิริยาในที่มืด (blank คือทำการทดลองโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา)

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมธิลลีนบลู เมื่อใช้พอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนโดยมวลของพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	k x 10^2	R^2
TiO_2	1.97	0.993
TNTs	1.20	0.938
0.5 : 1.0	1.16	1.000
1.0 : 1.0	1.22	0.980
2.0 : 1.0	1.19	0.997

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อคุณ ลักษณะเฉพาะและสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีทำให้ทราบว่าสภาวะที่ใช้ในการกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลทำให้สารประกอบพอลิออกโซเมทาเลทเปลี่ยนสภาพไปจากเดิม เกิดเป็นโมเลกุลของทังสเตนและซิลิกอนซึ่งอาจสร้างพันธะหรือแทรกตัวอยู่ภายในโครงสร้างของท่อไทเทเนตที่สังเคราะห์ได้ โดยรูปร่างและปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะในการสังเคราะห์ โดยผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือ การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำหรือใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อย ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวรอบนอกของอนุภาคทรงกลมเท่านั้น จึงทำให้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีคุณลักษณะคล้ายคลึงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และเมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์มากเกินไป จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกตันขนาดใหญ่ที่มีปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีค่อนข้างต่ำ ดังนั้นอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมคือ ที่ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยต้องสังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ซึ่งจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกกลวงขนาดนาโนเมตรที่มีปริมาณพื้นที่ผิวบีอีทีสูงที่สุด สำหรับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของท่อไทเทเนตที่มีทังสเตนและซิลิกอนเป็นส่วนประกอบในโครงสร้างนี้ พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของสีย้อมเมธิลลี นบลูได้ดีกว่าพอลิออกโซเมทาเลทที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และท่อไทเทเนตที่สังเคราะห์โดยไม่เติมพอลิออกโซเมทาเลท แต่ยังไม่ดีเทียบเท่าไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส ซึ่งแม้ว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ก็ตาม ซึ่งสันนิษฐานว่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ลดลงนี้อาจอยู่ในช่วง Reduction Potential ของการเกิดปฏิกิริยาเพียงบางส่วนซึ่งมีค่าน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์

ข้อเสนอแนะ

1. การศึกษาผลของสภาวะต่างๆที่มีผลต่อคุณลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทบนตัวรองรับไทเทเนียในงานวิจัยนี้ ยังไม่สามารถสรุปได้ชัดเจนว่า โมเลกุลของทังสเตนและซิลิกอนที่เกิดขึ้นสร้างพันธะอยู่ในลักษณะใด ซึ่งต้องอาศัยเทคนิคในการวิเคราะห์เพิ่มเติม เช่น เทคนิค XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาสารประกอบของสาร และเทคนิค ESR (Electron Spin Resonance Spectroscopy) เพื่อศึกษาอิเล็กตรอนอิสระที่มีอยู่ภายในโมเลกุล

2. สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลทลงบนตัวรองรับสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ในงานวิจัยนี้ศึกษาเพียงวิธีเดียวเท่านั้น ซึ่งวิธีทำให้พอลิออกโซเมทาเล ลท แตกตัวเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กลง ดังนั้นสามารถทดลองหาวิธีสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ยังคงรักษาโครงสร้างโมเลกุลของพอลิออกโซเมทาเลท เพื่อศึกษาคุณลักษณะเฉพาะเพิ่มเติม

3. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ให้เป็นชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เพื่อสะดวกในการใช้งาน และการแยกออกจากสารละลายหลังทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น เนื่องจากในงานวิจัยนี้ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กซึ่งต้องผ่านกระบวนการกรองเพื่อที่จะแยกออกจากสารละลาย

รายการอ้างอิง

Akurati, K. K., Vital, A., Dellemann, J.-p., Michalow, K., Graule, T., Ferri, D., et al. Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. Applied catalysis B: Environmental 79 (2008): 53-62.

Alsalme, A., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. Heteropoly acid as catalysts for liquid-phase esterification and transferification. Applied Catalysis A:General 349 (2008): 170-176.

Bae, E., Lee, J. W., Hwang, B. H., Yeo, J., Yoon, J., Cha, H. J., et al. Photocatalytic bacterial inactivation by polyoxometalates. Chemosphere 72 (2008): 174-181.

Bond, G. C. Advance in catalysis. Applied Catalysis 20 (1986): 325-326.

Brown, P. W. and Constantz, B. Hydroxyapatite and Related Materials. United States of America: CRC, 1994.

Carriazo, D., Addamo, M., Marci, G., Martin, C., Palmisano, L., & Rives, V. Tungstophosphoric acid supported on polycrystalline TiO_2 for the photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution and propan-2-ol in vapour phase. Applied Catalysis A: General 356 (2009): 172-179.

Dung, N., Khao, N. and Hermann, J. Photocatalytic degradation of reaction dye RED-3BA in aqueous TiO_2 suspension under UV-visible light. International Journal of Photo energy (2005): 11-15.

Farrauto, R. J., Heck, R. M., Gulati, S. T. Catalytic Air Pollution Control: commercial tecnology. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2009

Flogler, H. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3 rd edition. U.S.A: Prenticehall International, 1999

Fujishima, A., Rao, N. T., and Tryk, A. D. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews. 1 (2000): 1-21

Gonzalez, R. D., Lopez, T., and Gomez, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. Catalysis Today 35 (1997): 293-317.

Gouzerh, P., Che, M. and Chimique, L. Polyoxometalates (POMs) revistied and the "missing link" between the bottom up and top down. Scheele and Berzelius to Muller 298 (2006): 9

Graetzel, M., Thampi, K. R., and Kiwi, J. Methane oxidation at room temperature and atmospheric pressure activated by light via polytungstate dispersed on titania. The journal of Physical chemistry 93 (1989): 4128-4132.

Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. Institute of Photonics and Interfaces. 414 (2001): 338-344.

Guo, Y., Hu, C., Jiang, S., Guo, C., Yang, Y., and Wang, E. Heterogeneous photodegradation of aqueous hydroxy butanedioic acid by microporous polyoxometalates. Applied Catalysis B : Environmental *36* (2002): 9-17.

Guo, Y., Wang, Y., Hu, C., Wang, Y., and Wang, E. Microporous Polyoxometalates POMs/SiO_2 : Synthesis and Photocatalytic Degradation of Aqueous Organocholorine Pesticides. Chem. Matererial 12 (2000): 3501-3508.

Hill, C., and Prossermccartha, C. Homogeneous catalysis by transition-metal oxygen anion cluster. _Coordination Chemistry Reviews_ 143 (1995) :407-455.

I.K, K., and Albanis, T. TiO_2-assiated photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigation A review. Applied Catalysis B: Environmental. 49 (2004): 1-14.

Jiang, C., Guo, Y., Hu, C., Wang, C., and Li, D. Photocatalytic degradation of dye naphthol blue black in the presence of zirconia-supported Ti-substituted Keggin-type polyoxometalates. Materials Research Bulletin 39 (2004): 251-261.

Joe, S. Mineral Data Base Index [Online]. 2009. Avaliable from: http://ruby.colorado.edu/smyth/min/tio2.html [2010, Jan 15]

Li, L., Wu, Q-y., Guo, Y.-h., and Hu, C.-w. Nanosize and bimodal porous polyoxotungstate-anatase TiO_2 composite: Preparation and photocatalytic degradation of organophosphorus pesticide using visible-light excitation. Microporous and Mesoporous Materials 87 (2005): 1-9.

Livage, J. Sol-gel synthesisi of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. Catalysis Today 41 (1998): 3-19.

Mozia, S., Borowiak-Palen, E., Przepiorski, J., Grzmil, B., Tsumura, T., Toyoda, M., et al. Physico-Chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010): 263-272.

Okuhara, T. Microporous heteropoly compounds and their shape selective catalysis. Applie Catalysis a-General 256 (2003): 213-224.

Shen, Y., Xiong, T., Li, T., and Yang, K. Tungsten and nitrogen co-doped TiO_2 nano-powder with strong visible light response. Applied catalysis B: Environmental 83 (2008): 177-185.

Siciliano, T., Tepore, A., Micocci, A. S., Manno, D., and Filippo, E. WO_3 gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. Sensors and Actuators B: Chemical 133 (2008): 321-326.

Viriya-empikul, N., Charinpanitkul, T., Noriaki, S., Soottitantawat, A., Takayuki, K., Faungnawakij, K., et al. Effect of preparation variables on morphology and anatase-brookite phase transition in sonication assted hydrothermal reaction for synthesis titanate nanostructures. Materials Chemistry and physics 118 (2009): 254-258.

Ward, D. A., and Ko, E. I. Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. Ind. Eng. Chem. Res 34 (1995): 421-433.

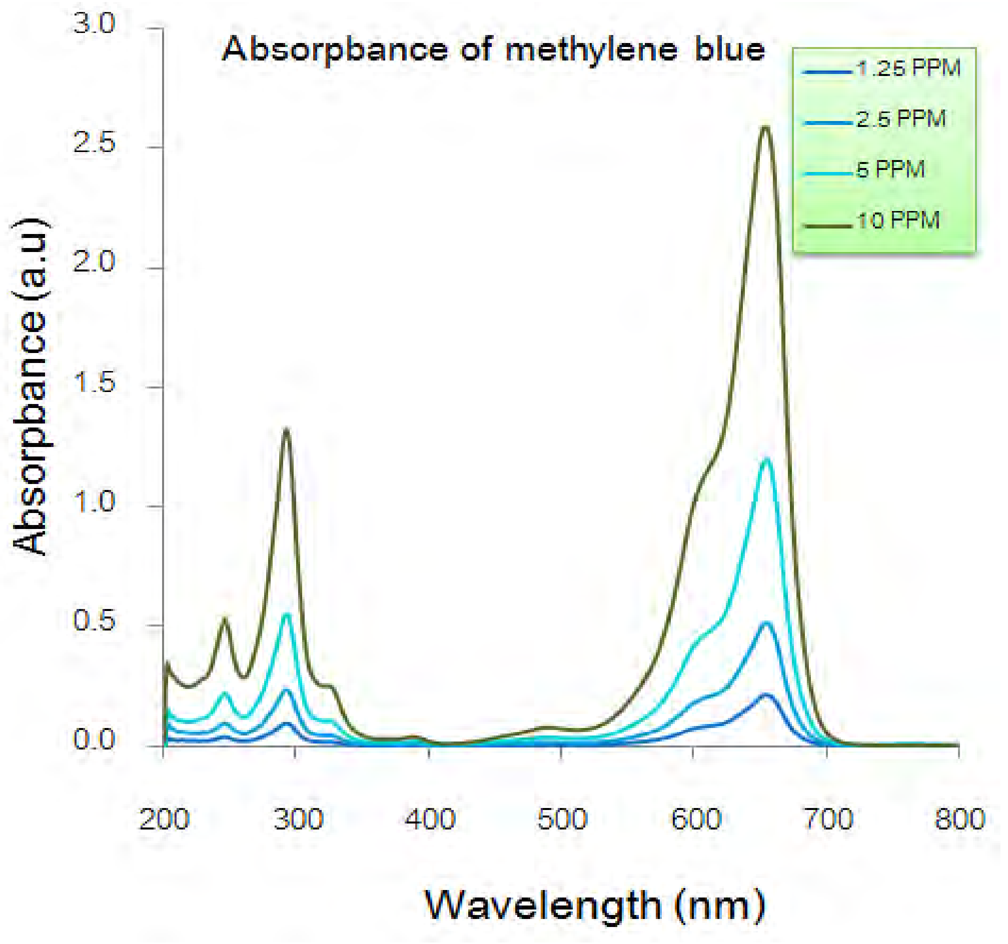
Xuesong, Q., Yihang, G., and Changwen, H. Preparation and heterogeneous photocatalytic activity of mesoporous $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ composites. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 262 (2007): 128-135.

Yang, Y., Wu, Q., Guo, Y., Hu, C., and Wang, E. Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxometalates-anatase composite under visible-light irradiation. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 225 (2005): 203-212.

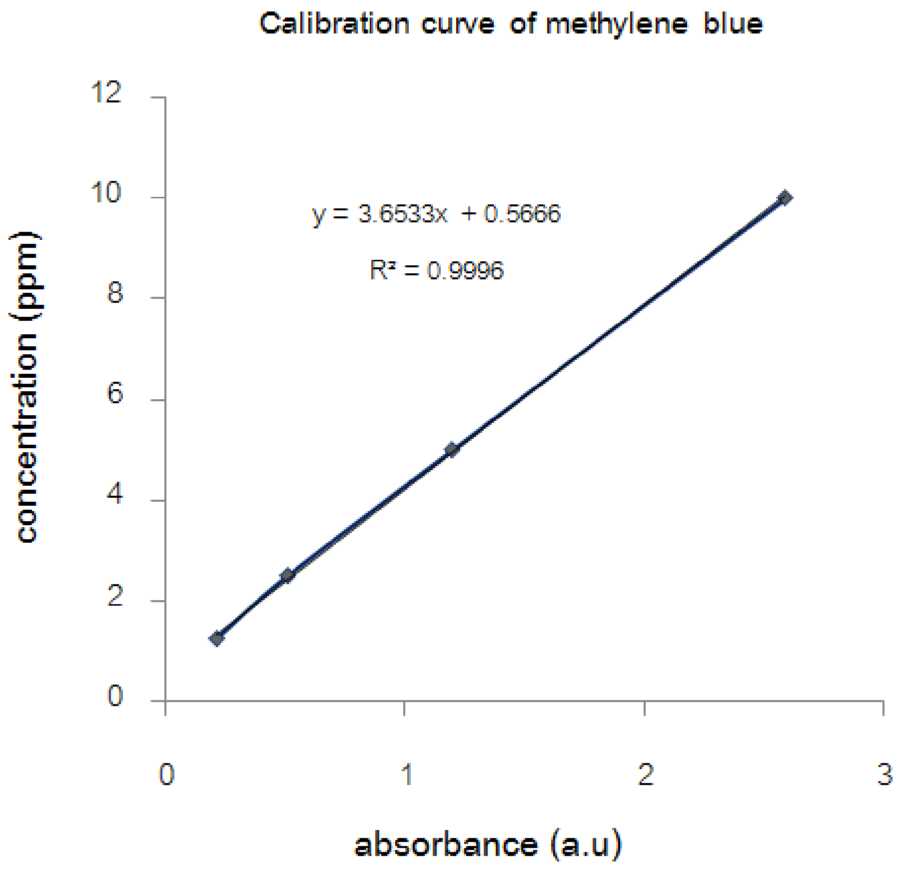
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การหาค่าความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูที่เหลืออยู่หลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สามารถหาได้โดยการหาค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลลีนบลู จากนั้นจะสามารถหาค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่ได้จากความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้ ในภาคผนวกนี้แสดงค่าความสัมพันธ์และค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลลีนบลูที่เหลืออยู่หลังผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆกันโดยมีตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ ก-1 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ ก-2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูและค่าการดูดกลืนแสง

ตารางที่ ก-1 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลลีนบลูที่เวลาต่างๆหลังถูกเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

Absorpbance (A.U)									
Sample		Time (min)							
		in dark	0	15	30	45	60	90	120
blank	1	0.987	0.901	0.900	0.899	0.899	0.898	0.897	0.897
	2	0.982	0.923	0.920	0.920	0.919	0.915	0.915	0.915
TiO_2	1	0.955	0.887	0.590	0.410	0.287	0.179	0.047	0.020
	2	0.962	0.850	0.578	0.403	0.277	0.183	0.059	0.018
POM	1	0.977	0.782	0.731	0.704	0.703	0.703	0.702	0.700
	2	0.969	0.744	0.739	0.712	0.710	0.715	0.710	0.700
TNTs	1	0.988	0.841	0.635	0.504	0.453	0.410	0.362	0.311
	2	0.986	0.835	0.629	0.494	0.457	0.412	0.368	0.303
100 ^{o}c	1	0.965	0.877	0.611	0.482	0.330	0.223	0.123	0.060
	2	0.937	0.841	0.576	0.436	0.302	0.254	0.132	0.030
120 ^{o}c	1	0.977	0.877	0.698	0.568	0.534	0.501	0.468	0.411
	2	0.949	0.841	0.660	0.503	0.482	0.421	0.311	0.300
150 ^{o}c	1	0.925	0.770	0.577	0.487	0.390	0.287	0.161	0.077
	2	0.977	0.780	0.648	0.507	0.399	0.284	0.121	0.098
180 ^{o}c	1	0.949	0.866	0.699	0.561	0.502	0.496	0.411	0.400
	2	0.963	0.853	0.632	0.585	0.499	0.459	0.420	0.402
200 ^{o}c	1	0.955	0.869	0.723	0.545	0.525	0.511	0.502	0.487
	2	0.967	0.846	0.712	0.638	0.540	0.507	0.498	0.488

ตารางที่ ก-2 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลลีนบลูที่เวลาต่างๆหลังถูกเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่เวลาแตกต่างกัน

Absorpbance (A.U)									
Sample		Time (min)							
		in dark	0	15	30	45	60	90	120
blank	1	0.987	0.901	0.900	0.899	0.899	0.898	0.897	0.897
	2	0.982	0.923	0.920	0.920	0.919	0.915	0.915	0.915
TiO_2	1	0.955	0.887	0.590	0.410	0.287	0.179	0.047	0.020
	2	0.962	0.850	0.578	0.403	0.277	0.183	0.059	0.018
POM	1	0.977	0.782	0.731	0.704	0.703	0.703	0.702	0.700
	2	0.969	0.744	0.739	0.712	0.710	0.715	0.710	0.700
TNTs	1	0.988	0.841	0.635	0.504	0.453	0.410	0.362	0.311
	2	0.986	0.835	0.629	0.494	0.457	0.412	0.368	0.303
24 hr	1	0.975	0.833	0.637	0.544	0.478	0.362	0.244	0.139
	2	0.982	0.800	0.702	0.587	0.432	0.302	0.176	0.106
48 hr	1	0.977	0.840	0.600	0.503	0.488	0.333	0.207	0.090
	2	0.967	0.760	0.665	0.500	0.377	0.301	0.133	0.101
72 hr	1	0.925	0.770	0.577	0.487	0.390	0.287	0.161	0.077
	2	0.977	0.780	0.648	0.507	0.399	0.284	0.121	0.098
96 hr	1	0.966	0.847	0.667	0.538	0.500	0.470	0.430	0.380
	2	0.950	0.821	0.632	0.474	0.453	0.399	0.298	0.270
120 hr	1	0.975	0.860	0.620	0.523	0.499	0.456	0.398	0.351
	2	0.944	0.780	0.685	0.520	0.478	0.443	0.366	0.325

ตารางที่ ก-3 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลลีนบลูที่เวลาต่างๆหลังถูกเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน

Absorpbance (A.U)									
Sample		Time (min)							
		in dark	0	15	30	45	60	90	120
blank	1	0.987	0.901	0.900	0.899	0.899	0.898	0.897	0.897
	2	0.982	0.923	0.920	0.920	0.919	0.915	0.915	0.915
TiO_2	1	0.955	0.887	0.590	0.410	0.287	0.179	0.047	0.020
	2	0.962	0.850	0.578	0.403	0.277	0.183	0.059	0.018
POM	1	0.977	0.782	0.731	0.704	0.703	0.703	0.702	0.700
	2	0.969	0.744	0.739	0.712	0.710	0.715	0.710	0.700
TNTs	1	0.988	0.841	0.635	0.504	0.453	0.410	0.362	0.311
	2	0.986	0.835	0.629	0.494	0.457	0.412	0.368	0.303
no NaOH	1	0.932	0.877	0.567	0.410	0.308	0.211	0.130	0.022
	2	0.937	0.841	0.620	0.400	0.322	0.215	0.113	0.060
1 mol	1	0.913	0.860	0.500	0.487	0.380	0.211	0.102	0.054
	2	0.945	0.800	0.648	0.468	0.327	0.284	0.121	0.045
5 mol	1	0.988	0.894	0.731	0.598	0.533	0.456	0.389	0.361
	2	0.974	0.888	0.785	0.601	0.520	0.460	0.420	0.402
10 mol	1	0.913	0.860	0.500	0.487	0.380	0.211	0.102	0.054
	2	0.945	0.800	0.648	0.468	0.327	0.284	0.121	0.045

ตารางที่ ก-4 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมธิลลีนบลูที่เวลาต่างๆหลังถูกเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกัน

Absorpbance (A.U)									
Sample		Time (min)							
		in dark	0	15	30	45	60	90	120
blank	1	0.987	0.901	0.900	0.899	0.899	0.898	0.897	0.897
	2	0.982	0.923	0.920	0.920	0.919	0.915	0.915	0.915
TiO_2	1	0.955	0.887	0.590	0.410	0.287	0.179	0.047	0.020
	2	0.962	0.850	0.578	0.403	0.277	0.183	0.059	0.018
POM	1	0.977	0.782	0.731	0.704	0.703	0.703	0.702	0.700
	2	0.969	0.744	0.739	0.712	0.710	0.715	0.710	0.700
TNTs	1	0.988	0.841	0.635	0.504	0.453	0.410	0.362	0.311
	2	0.986	0.835	0.629	0.494	0.457	0.412	0.368	0.303
0.5 : 1.0	1	0.933	0.786	0.651	0.501	0.411	0.329	0.274	0.244
	2	0.941	0.783	0.632	0.505	0.404	0.335	0.226	0.112
1.0 : 1.0	1	0.925	0.770	0.577	0.487	0.390	0.287	0.161	0.077
	2	0.977	0.780	0.648	0.507	0.399	0.284	0.121	0.098
2.0 : 1.0	1	0.933	0.736	0.539	0.466	0.365	0.258	0.111	0.088
	2	0.945	0.766	0.623	0.499	0.378	0.286	0.090	0.056

ภาคผนวก ข

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมธิลลีนบลู สามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยวิธีอินทิกรัล ซึ่งวิธีนี้ต้องเดาอันดับของปฏิกิริ ยาก่อน ในการศึกษาเริ่มด้วยสมมติให้เป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เมื่อการเกิดปฏิกิริยาของสีย้อมเมธิลลีนบลูเป็นแบบผันกลับไม่ได้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาและตัวอย่างการคำนวณหาค่าคงที่อัตราเป็นดังนี้

$$r_{MB} = kC_{MB}^{1} = \frac{dC_{MB}}{dt}$$

จัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\frac{1}{C_{MB}} dC_{MB} = kdt$$

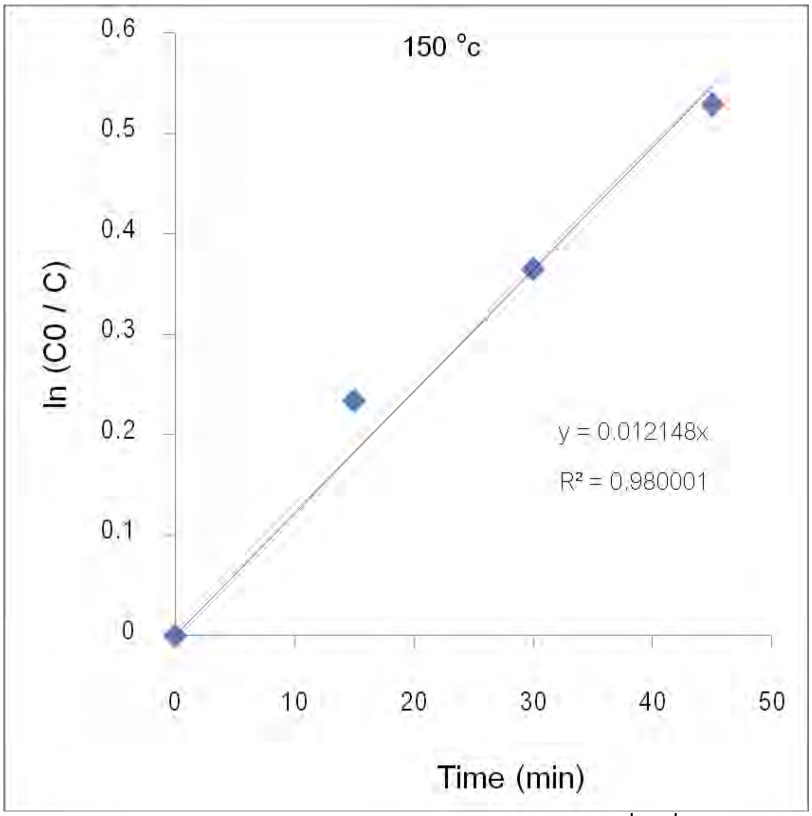
อินทิเกรตทั้ง 2 ข้าง

$$\int_{C_{MB0}}^{C_{MB}} \frac{1}{C_{MB}} dC_{MB} = \int_{0}^{t} kdt$$

$$\left[\ln C_{MB}\right]_{C_{MN0}}^{C_{MB}} = k\left[t\right]_{0}^{t}$$

$$\ln \frac{C_{MB0}}{C_{MB}} = kt$$

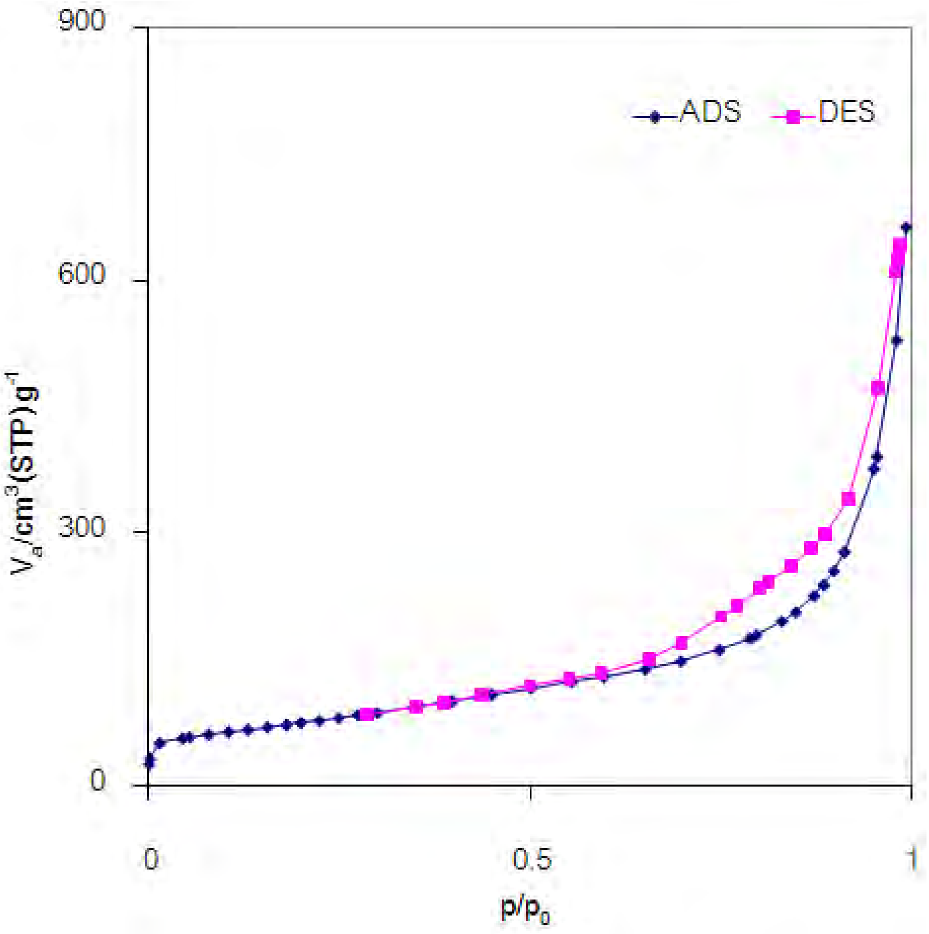
ดังนั้นเมื่อพลอตกราฟระหว่าง $\ln \frac{C_{MB0}}{C_{MB}}$ และ เวลา (t) จะต้องได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับค่าคงที่อัตรา (k) ในที่นี้ยกตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่อัตราของตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เมื่อนำค่าความเข้มข้นของสารละลายเมธิลลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วง 45 นาทีแรกของการทำปฏิกิริยามาพลอตกราฟเทียบกับเวลา จากรูปที่ ข -1 ได้ความสัมพันธ์แบบเส้นตรง และมีค่าความชันเท่ากับ 0.01145 ซึ่งก็คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา



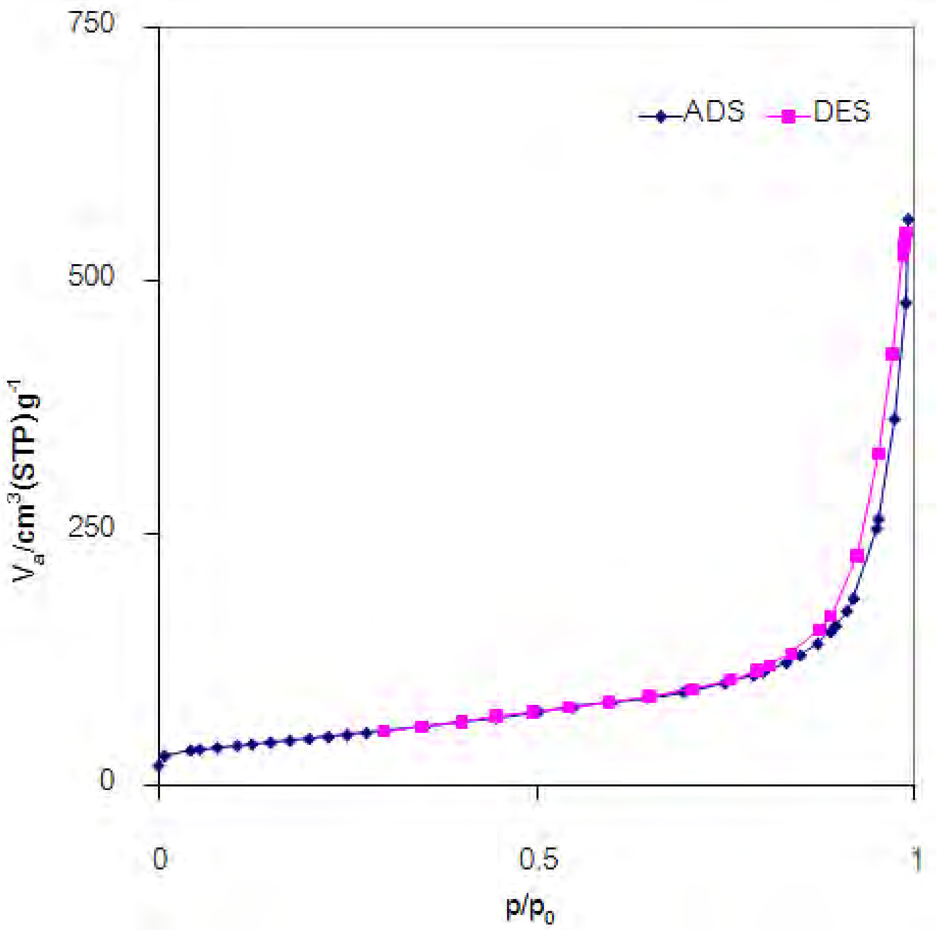
รูปที่ ข-1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปต่อเวลา

ภาคผนวก ค

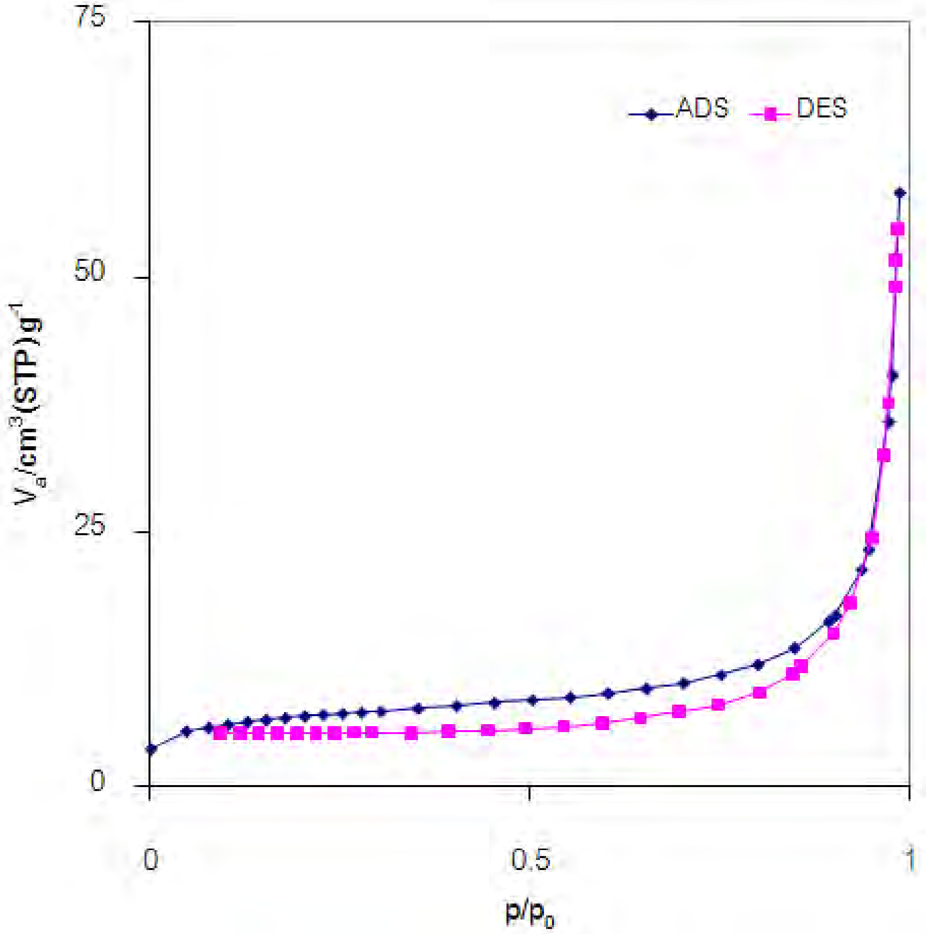
รูปแบบการดูดซับทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET



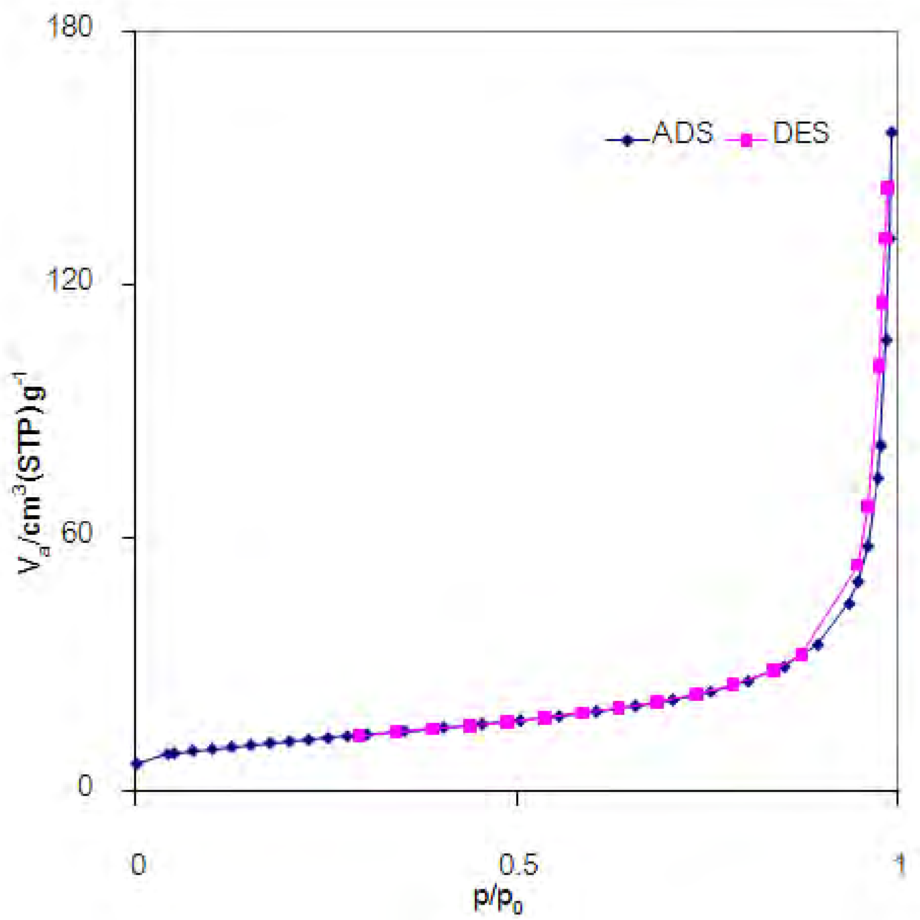
รูปที่ ค- 1 รูปแบบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของท่อไทเทเนตขนาดนาโนเมตร (TNTs) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ไม่เติมพอลิออกโซเมทาเลทและใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย



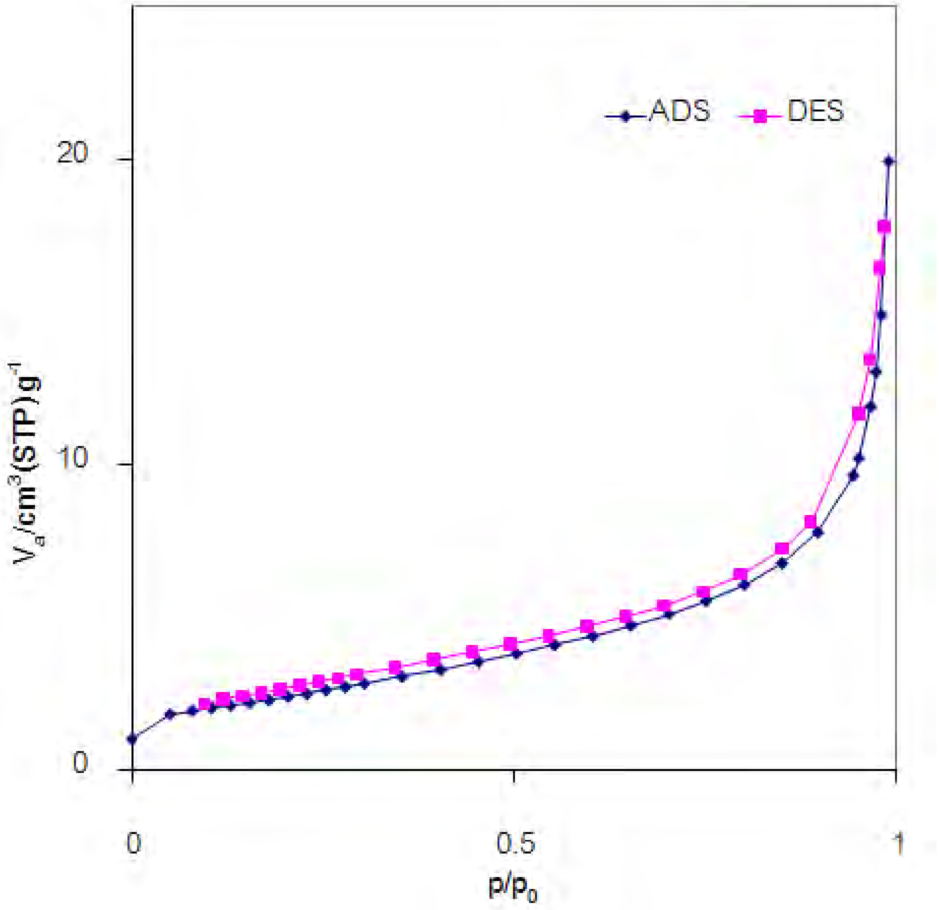
รูปที่ ค -2 รูปแบบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย



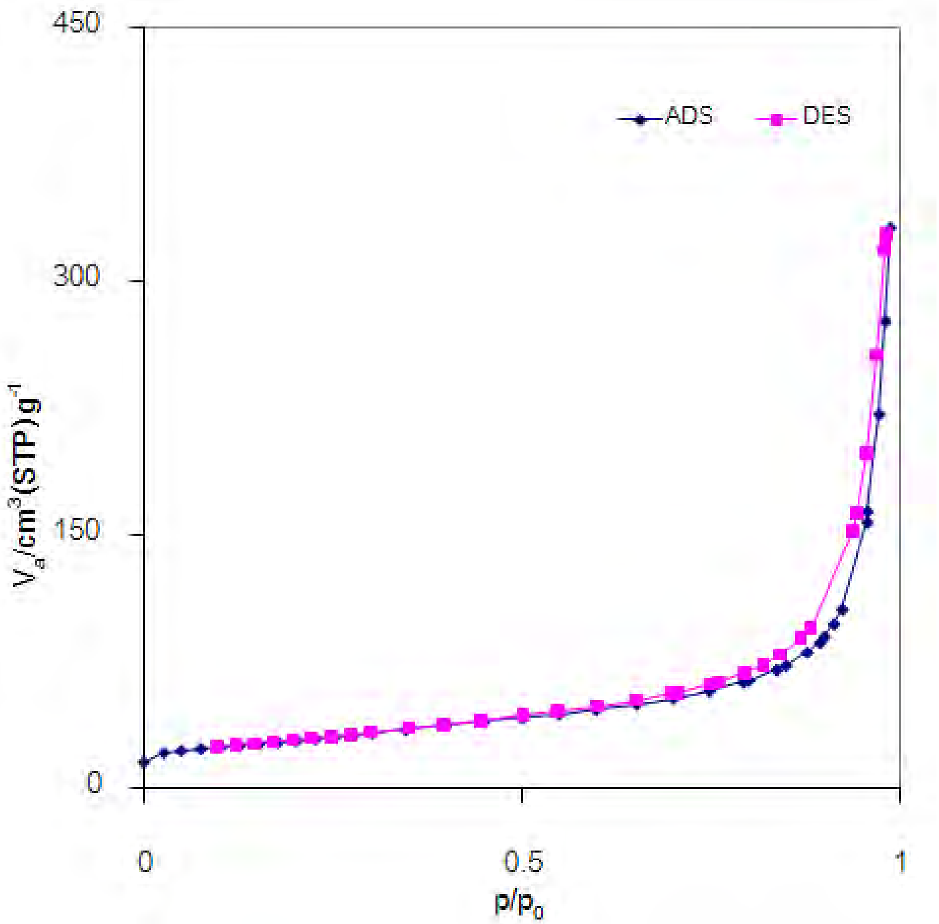
รูปที่ ค -3 รูปแบบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย



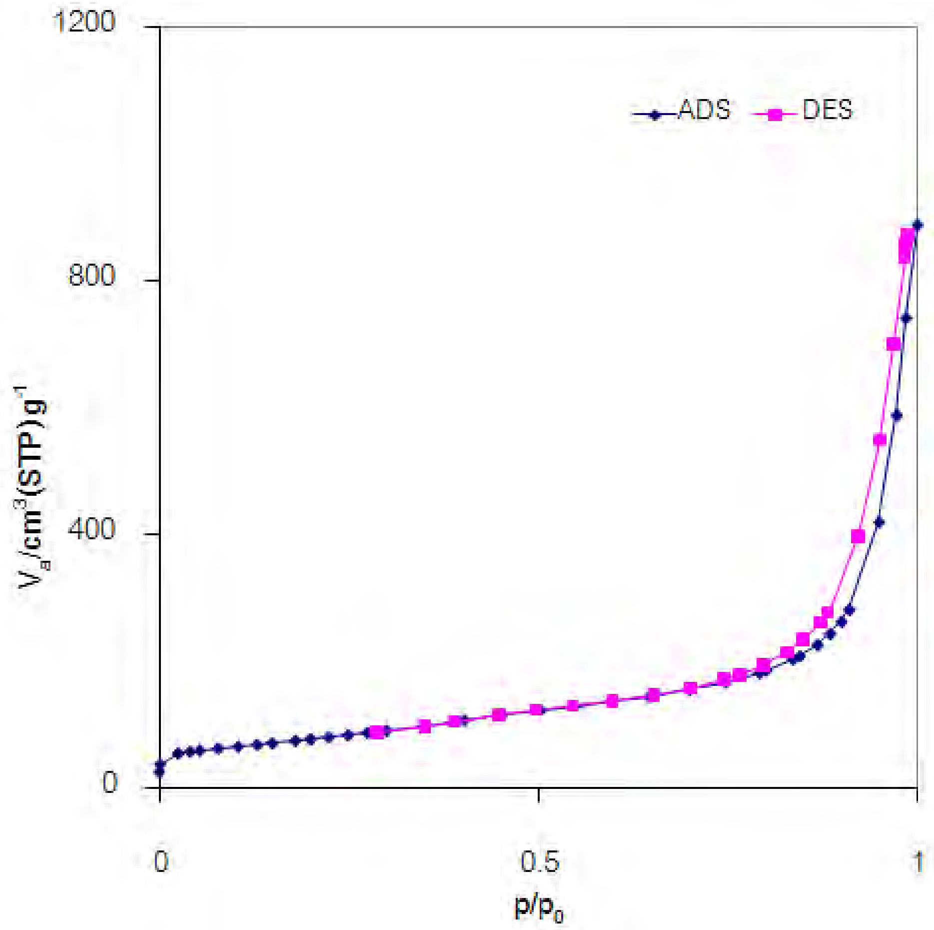
รูปที่ ค -4 รูปแบบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ ค -5 รูปแบบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ ค -6 รูปแบบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 1.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ ค -7 รูปแบบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลท สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยมวลระหว่างพอลิออกโซเมทาเลทต่อไทเทเนียคือ 2.0:1.0 และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์เป็นตัวทำละลาย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวธีรยา จรุงล้ำเลิศ เกิดเมื่อวันที่ 8 กันยายน พ.ศ. 2525 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร เข้าศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนสตรีวัดมหาพฤฒาราม สำเร็จการศึกษาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมกระบวนการอาหาร คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมมหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550