

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสประกอบด้วยส่วนประกอบหลักสำคัญ 2 ส่วนได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา และพลังงานแสง โดยการศึกษาในครั้งนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ (1) การสังเคราะห์ทั้งสเดนไดรออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ (2) การศึกษาปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อการจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ทั้งสเดนไดรออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในบทนี้จะนำเสนอผลการศึกษาการสังเคราะห์ทั้งสเดนไดรออกไซด์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชัน เพื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวออกไซด์ที่เกิดขึ้น แล้วนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยพิจารณาถึงประสิทธิภาพการจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากผลกระทบของปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมที่ระยะเวลาที่แตกต่างกัน (1 2 4 และ 6 ชั่วโมง) แหล่งกำเนิดแสง (ยูวีเอ และวีลบีแอล) และค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (50 100 200 300 400 และ 500 พีพีเอ็ม) เป็นต้น รวมทั้งศึกษาค่าจลนพลศาสตร์โดยใช้สมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูดในการอธิบายการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการพิจารณาเป็นแนวทางเลือกใช้ในการบำบัดมลพิษอากาศต่อไป

4.1 การสังเคราะห์ทั้งสเดนไดรออกไซด์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชัน

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวออกไซด์

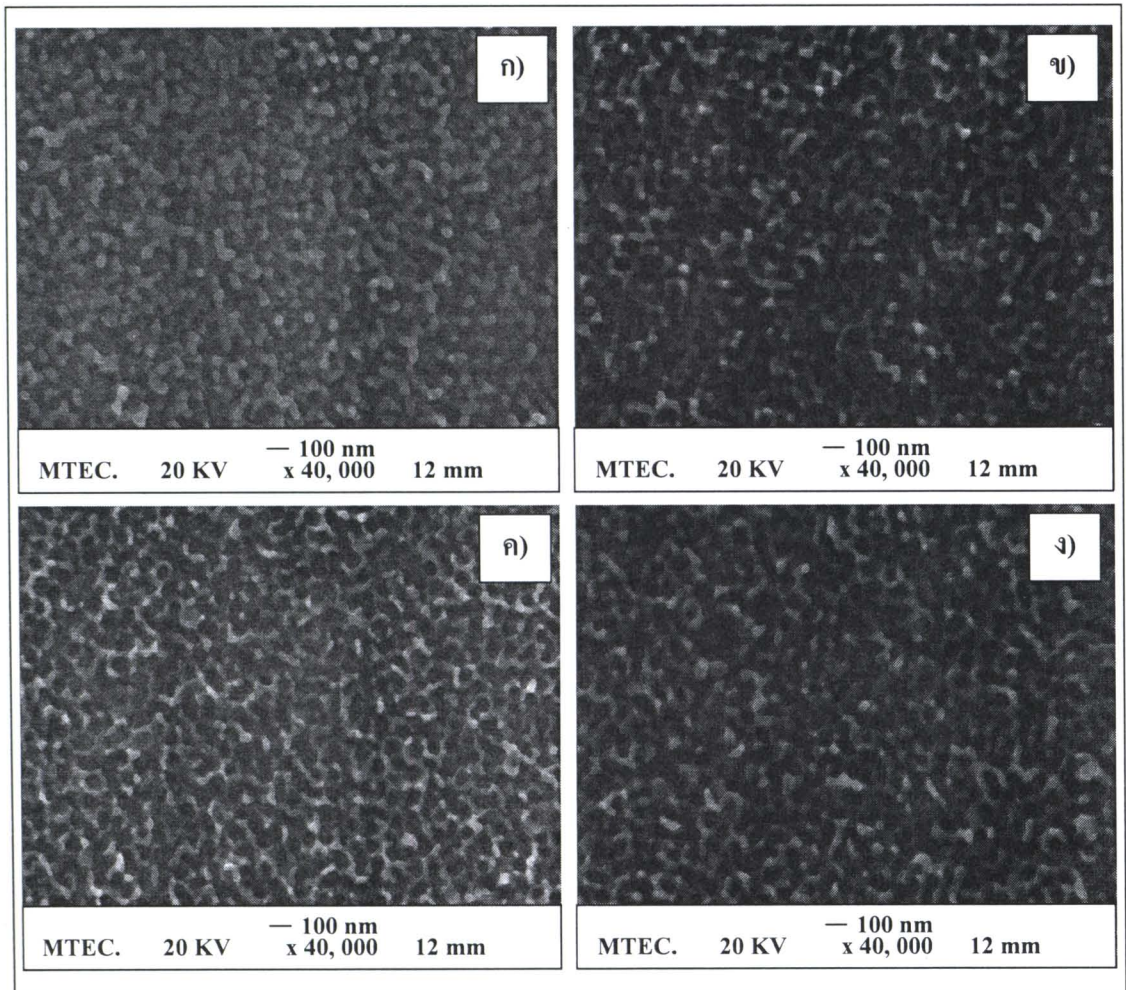
รูปที่ 4.1 ก-ง แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ใช้กำลังขยาย 40,000 เท่า เพื่อดูลักษณะออกไซด์บนพื้นผิวทั้งสเดนที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ โดยกำหนดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 45 โวลต์ และแปรเปลี่ยนระยะเวลาการแอนโนไดเซชันที่แตกต่างกันที่ 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าในทุกสภาวะการทดลองก่อให้เกิดออกไซด์บนพื้นผิวทั้งสเดนที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างพรุนขนาดนาโนเมตร รูปที่ 4.1 ก แสดงลักษณะออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากระยะเวลาการ แอนโนไดเซชัน 1 ชั่วโมง จะสังเกตเห็นว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นยังมีลักษณะ โครงสร้างพรุนที่ยังไม่เต็มรูปแบบ และยังมีการกระจายตัวแบบเบาบาง ในขณะที่รูปที่ 4.1 ข-ง แสดงลักษณะออกไซด์ที่เกิดจากระยะเวลาในการแอนโนไดเซชันที่ 2 4 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าเกิดเป็นออกไซด์ที่มีลักษณะ โครงสร้างพรุนขนาดนาโนเมตรกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น มีขนาดของความพรุนประมาณ 50-100 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Tsuchiya *et al.* (2005) โดยใช้วิธีแอนโนไดเซชันในการสังเคราะห์

ทั้งสเดนไดรออกไซด์ ผ่านแผ่นทั้งสเดนบริสุทธิ์ในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ พบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวมีลักษณะเป็นโครงสร้างพรุนขนาดนาโนเมตรมีขนาดของความพรุนประมาณ 100 นาโนเมตร ต่อมา Guo *et al.* (2007) ได้ศึกษาโดยใช้วิธีแอนโนไดเซชันในการสังเคราะห์ทั้งสเดนไดรออกไซด์เช่นกัน ในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.2 % และไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้น 0.3 % ผสมกันในอัตราส่วน 1:1 ที่ค่าความต่างศักย์ 60 โวลต์เป็นระยะเวลา 60 นาที จะก่อให้เกิดความพรุนที่มีขนาดประมาณ 70 นาโนเมตร นอกจากนั้น Hahn *et al.* (2007) ได้ศึกษาวิธีแอนโนไดเซชันในสารละลายที่ปราศจากฟลูออไรด์ โดยใช้ไฮเปอร์คลอริก และโซเดียมเปอร์คลอเรตแทน พบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวมีลักษณะเป็นรูขนาดประมาณ 30-50 นาโนเมตรด้วยเช่นกัน ซึ่งการเกิดความพรุนจำนวนมากจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวออกไซด์เพิ่มมากขึ้นด้วย โดยคาดว่าจะทำให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้มากขึ้น จะสังเกตเห็นว่าเมื่อกำหนดสภาวะในการแอนโนไดเซชันให้นานขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างพรุนที่ลึกมากขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Watcharenwong *et al.* (2008) ที่พบว่าระยะเวลาในการแอนโนไดเซชันมีผลต่อลักษณะพื้นที่ผิวออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวหน้าแผ่นทั้งสเดน โดยจะมีความหนาของชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้น และเกิดความพรุนที่ลึกมากขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดเซชัน

4.1.2 วิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง

ประสิทธิภาพการตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถนำมาใช้เป็นตัวบ่งชี้ถึงคุณภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ในทางอ้อม (Baeck *et al.*, 2003) จึงเลือกใช้วิธีการวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง เพื่อนำมาใช้ในการอธิบายความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนไดรออกไซด์ในการตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดแสง โดยใช้วิธีการวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของกระแสไฟฟ้า หลังจากการฉายแสงผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนไดรออกไซด์ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ 0.15 โมลาร์ ที่ความต่างศักย์ 45 โวลต์ โดยเปรียบเทียบระยะเวลาที่เหมาะสมในการทดลองที่ 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อนำมาใช้เป็นตัวแทนในการวัดความสามารถของทั้งสเดนไดรออกไซด์ในการปลดปล่อยอิเล็กตรอน เมื่อได้รับการกระตุ้นจากการฉายแสง โดยเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ 1.2 โวลต์ หลังจากกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง แสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 พบว่าที่สภาวะการทดลองแอนโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ที่ความต่างศักย์ 45 โวลต์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่ากระแสไฟฟ้ามากที่สุดเท่ากับ 0.103 มิลลิแอมป์แปรต่อตารางเซนติเมตร ทั้งที่ใช้เวลาในการแอนโนไดเซชันน้อยกว่าที่ 4 และ 6 ชั่วโมง ซึ่งเกิดกระแสไฟฟ้า 0.076 และ 0.065 มิลลิแอมป์แปรต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ทั้งที่ก่อให้เกิดออกไซด์บนพื้นผิวที่มีลักษณะพรุนลึกมากกว่าที่ระยะเวลาแอนโนไดเซชัน 2 ชั่วโมง แต่กลับมี

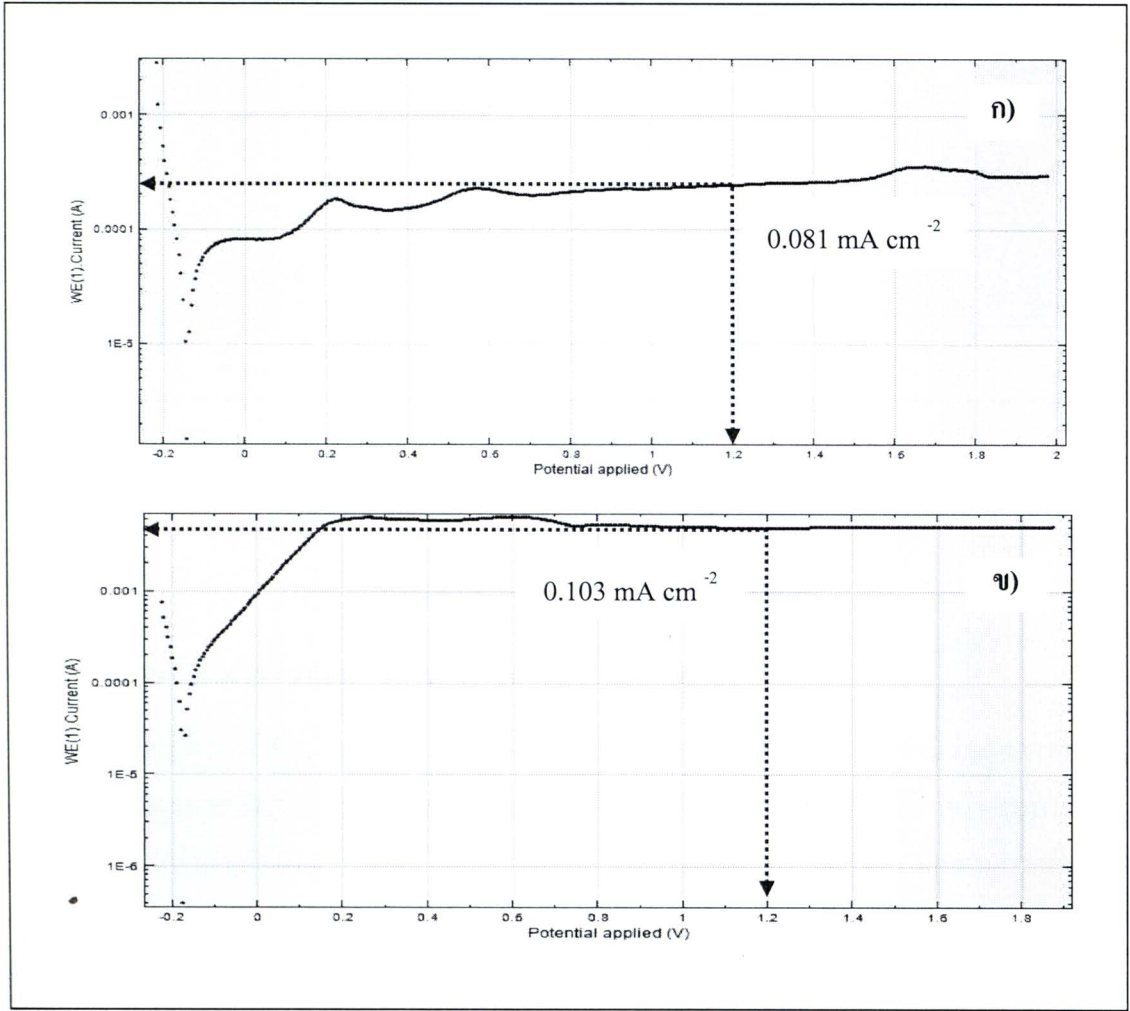
กระแสไฟฟ้ามากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Watcharenwong *et al.* (2008) อธิบายว่าการใช้ระยะเวลาแอโนไดเซชันเป็นเวลานาน ส่งผลให้ความพรุนที่เกิดขึ้นเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ และเกิดเป็นความพรุนที่ซับซ้อนกักตรอนลึกลงไปในวัสดุปลูก ซึ่งลักษณะที่เกิดขึ้นดังกล่าวอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้พื้นที่ผิวออกไซด์บางส่วนที่อยู่ลึกลงไปด้านในไม่ได้รับการฉายแสง เนื่องจากเกิดการบดบังแสงกันเองของผิวออกไซด์บนแผ่นทั้งสเดน ไตรออกไซด์ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าลดน้อยลงเมื่อใช้เวลาในการแอโนไดเซชันนานขึ้น



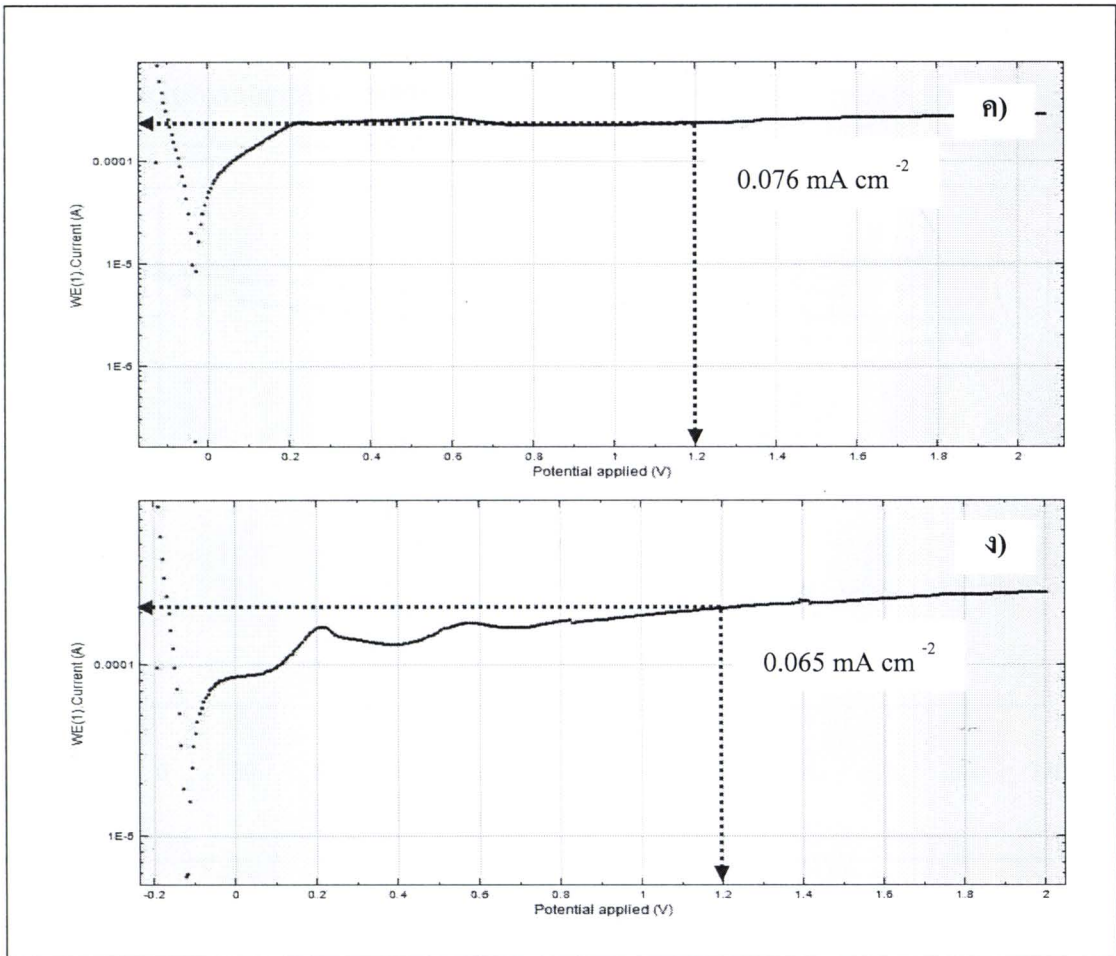
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวทั้งสเดน ไตรออกไซด์ผ่านการแอโนไดเซชันในสารละลาย โซเดียมฟลูออไรด์ 0.15 โมลาร์ ที่ 45 โวลต์ เป็นเวลา; ก) 1 ข) 2 ค) 4 และ ง) 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสงเพื่อวัดกระแสไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมซัลเฟตความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่ 1.2 โวลต์

สารละลาย	ความต่างศักย์, ระยะเวลา	Photocurrent density @ 1.2 V (มิลลิแอมป์เปอร์ต่อตารางเซนติเมตร)
โซเดียมฟลูออไรด์ 0.15 โมลาร์	45 โวลต์, 1 ชั่วโมง	0.081
	45 โวลต์, 2 ชั่วโมง	0.103
	45 โวลต์, 4 ชั่วโมง	0.076
	45 โวลต์, 6 ชั่วโมง	0.065



รูปที่ 4.2 ค่า Photocurrent density ที่เกิดจากทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ที่ 45 โวลต์ เป็นเวลา ก) 1 ข) 2 ค) 4 และ ง) 6 ชั่วโมง

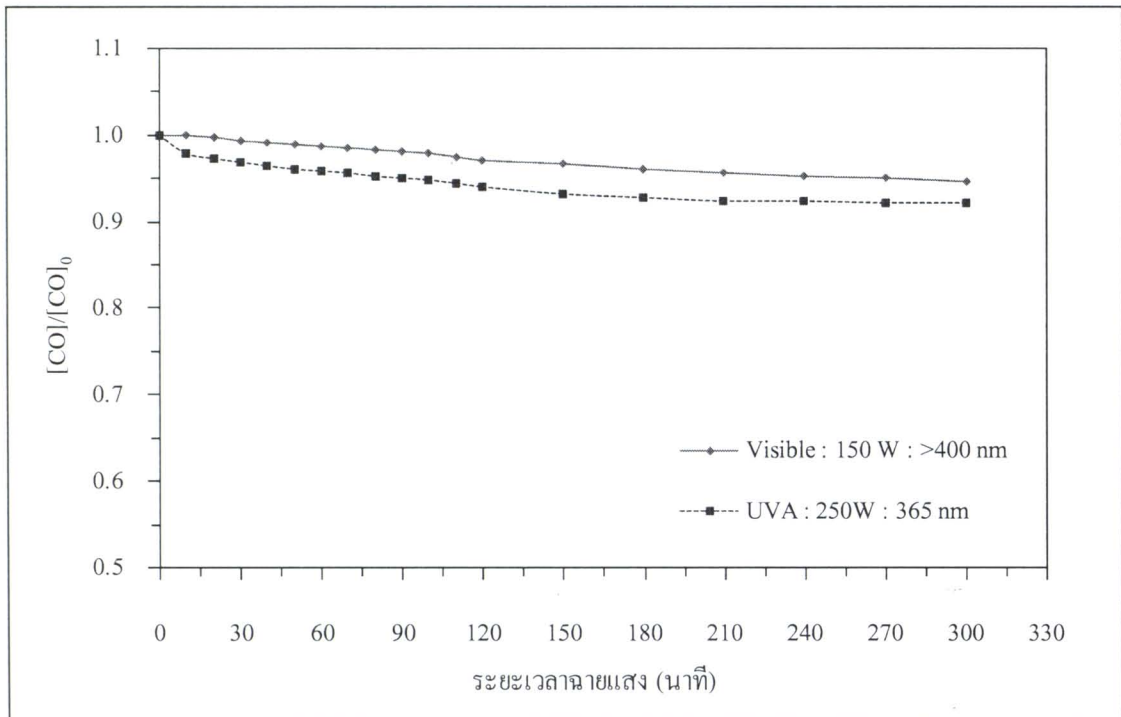


รูปที่ 4.2 ค่า Photocurrent density ที่เกิดจากทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ผ่านการเอนโดเซชันในสารละลาย โซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ที่ 45 โวลต์ เป็นเวลา; ก)1, ข) 2, ค) 4, และ ง) 6 ชั่วโมง (ต่อ)

4.2 ปฏิริยาโฟโตไลซิสเพื่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ศึกษาปฏิริยาโฟโตไลซิสเพื่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งใช้เป็นชุดการทดลองควบคุม โดยอาศัยหลักการฉายแสงเพียงอย่างเดียว ไม่มีตัวเร่งปฏิริยาอยู่ภายในระบบ และแปรเปลี่ยนแหล่งกำเนิดแสง 2 แหล่งได้แก่ ยูวีเอ (Mercury lamp ขนาด 250 วัตต์) ที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร หรือแสงวิสิเบิล (Halogen lamp ขนาด 150 วัตต์) ที่ความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร กำหนดค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 200 พีพีเอ็ม โดยทำการทดลองในโหลกรองปริมาตร 2 ลิตร ที่ใช้น้ำหล่อภายนอก เพื่อควบคุมอุณหภูมิของชุดการทดลอง พบว่าที่ระยะเวลาฉายแสง 300 นาที ปฏิริยาโฟโตไลซิสสามารถย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยมาก โดยเมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวีเอจะมีประสิทธิภาพการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ประมาณ 8% ซึ่งก็ยิ่งมากกว่า เมื่อใช้แสงวิสิเบิลซึ่งจะมีประสิทธิภาพเพียง 5% เท่านั้น แสดงผลการทดลองดังรูปที่

4.3 พบว่าพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสงเพียงอย่างเดียว โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ภายในระบบจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยมาก

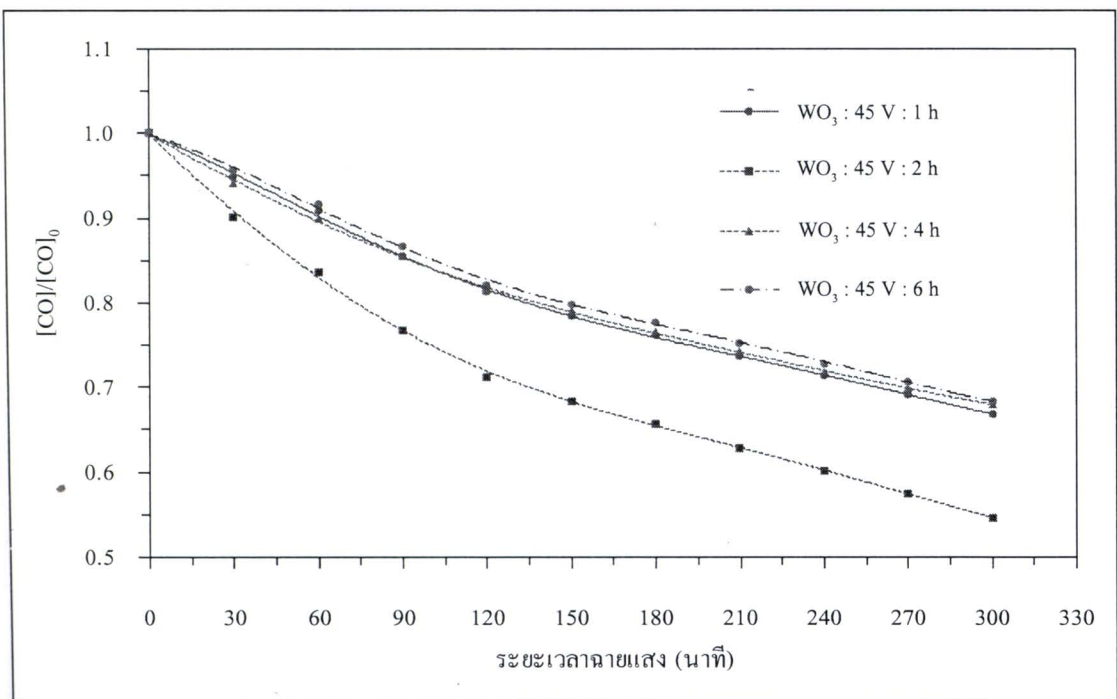
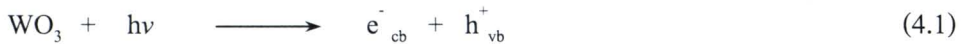


รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาโฟโตไลซิสเพื่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

4.3 การศึกษาผลของระยะเวลาในการสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีต่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

จากการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวีเอ (Mercury lamp ขนาด 250 วัตต์) ที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร กำหนดค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 200 พีพีเอ็ม โดยทำการทดลองในโหลทรงปริมาตร 2 ลิตร ที่ใช้น้ำหล่อภายนอกเพื่อควบคุมอุณหภูมิของชุดการทดลอง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ที่ 45 โวลต์เป็นเวลา 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง พื้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20 ตารางเซนติเมตร (ทั้งสแตนไดรออกไซด์จำนวน 5 แผ่น แผ่นละ 4 ตารางเซนติเมตร) พบว่าที่ระยะเวลาฉายแสง 300 นาที ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสามารถย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ 33% 45% 32% และ 32% ตามลำดับ แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.4 โดยระยะเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์ด้วยวิธีการแอโนไดเซชันคือ 2 ชั่วโมง เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุดถึง 45% ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้านี้ ที่พบว่าระยะเวลาในการแอโนไดเซชัน 2 ชั่วโมง จะมีกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการศึกษาด้วย

เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุดเท่ากับ 0.103 มิลลิแอมป์แปรต่อตารางเซนติเมตร ส่วนที่ระยะเวลาแอโนไดเซชันที่นานกว่า เช่น 4 และ 6 ชั่วโมง กลับมีประสิทธิภาพการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ลดน้อยลง ซึ่งอาจเนื่องมาจากออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวทั้งสองด้านมีลักษณะ โครงสร้างพรุนขนาดนาโนเมตรที่มีการเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ แต่เกิดเป็นความพรุนที่สลับซับซ้อนบนพื้นผิวทั้งสองด้าน จึงเกิดการบดบังแสงกันเองของพื้นผิวออกไซด์บนแผ่นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองด้านไดรอกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสได้น้อยกว่าเมื่อใช้ทั้งสองด้านไดรอกไซด์ที่ถูกเตรียมด้วยระยะเวลาแอโนไดเซชัน 2 ชั่วโมง ซึ่งกลไกการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส คือเมื่อทั้งสองด้านไดรอกไซด์ได้รับพลังงานแสง ($h\nu$) กระตุ้นให้เกิดคู่อิเล็กตรอน และที่ว่างอิเล็กตรอน โดยที่ว่างอิเล็กตรอน (h^+_{vb}) ในวาเลนซ์แบนด์บนอนุภาคทั้งสองด้านไดรอกไซด์ จะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) กลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^\cdot$) ซึ่งจะสามารถเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ โมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เปลี่ยนรูปกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนไอออนดังสมการที่ 4.1-4.3

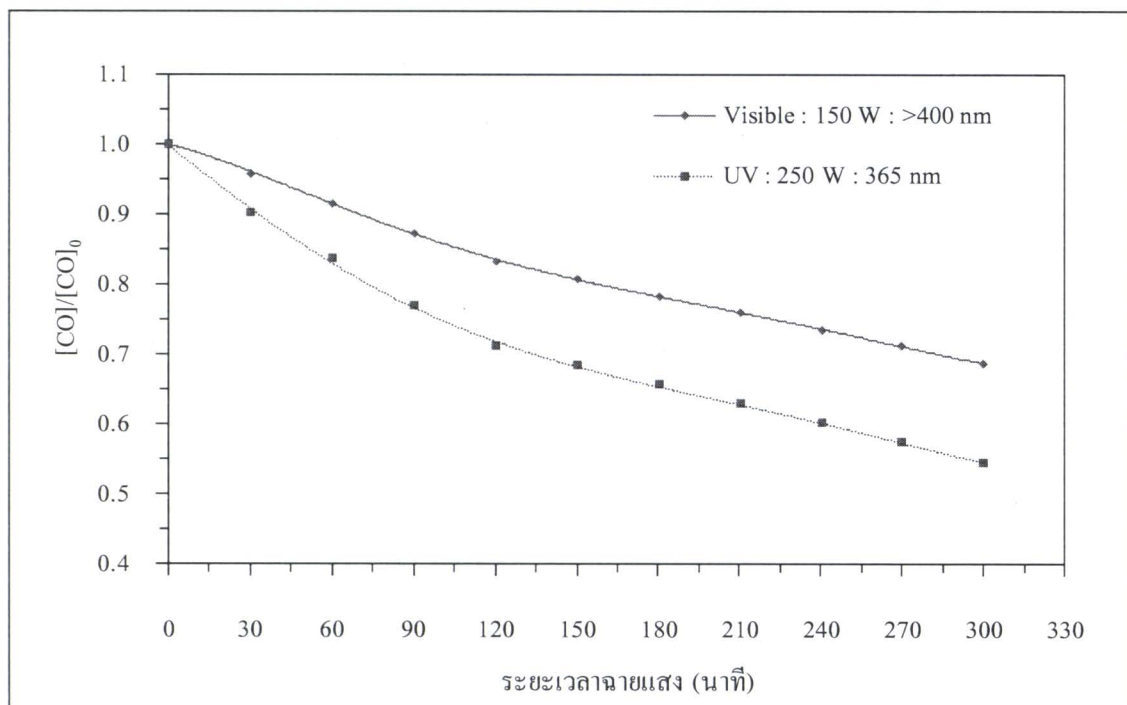


รูปที่ 4.4 ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ทั้งสองด้านไดรอกไซด์ที่ถูกเตรียมด้วยระยะเวลาที่แตกต่างกัน 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง

4.4 การศึกษาผลของแหล่งกำเนิดแสงที่มีต่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

ในปัจจุบันมีการศึกษาเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากันอย่างกว้างขวาง ให้สามารถตอบสนองแหล่งกำเนิดแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงวิสิเบิล เนื่องจากพลังงานจากแสงอาทิตย์ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานสะอาด และหมุนเวียนเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ซึ่งมีส่วนประกอบของความยาวคลื่นในช่วงแสงวิสิเบิลมากถึงประมาณ 46% ซึ่งมากกว่าความยาวคลื่นในช่วงยูวี ซึ่งมีเพียงแค่ 4% เท่านั้น จากการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่ผ่านมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์เพื่อบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวีเอ (Mercury lamp ขนาด 250 วัตต์) ที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร พบว่ามีประสิทธิภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 200 พีพีเอ็ม ได้ถึง 45% ที่ระยะเวลาฉายแสง 300 นาที แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.5 และเนื่องจากทั้งสแตนไดรออกไซด์ มีคุณสมบัติในการตอบสนองช่วงความยาวคลื่นแสงได้กว้างครอบคลุมถึงช่วงวิสิเบิล (Chun Song *et al.*, 2010) จึงทดสอบการตอบสนองความยาวคลื่นในช่วงแสงวิสิเบิล (Halogen lamp ขนาด 150 วัตต์) ที่ความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตรของทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีแอโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ที่ 45 โวลต์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พื้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20 ตารางเซนติเมตร (ทั้งสแตนไดรออกไซด์จำนวน 5 แผ่น แผ่นละ 4 ตารางเซนติเมตร) โดยทำการทดลองในโหลทรงปริมาตร 2 ลิตรใส่น้ำหล่อภายนอกเพื่อควบคุมอุณหภูมิของชุดการทดลอง เพื่อบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่กำหนดค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 200 พีพีเอ็ม พบว่าที่ระยะเวลาฉายแสง 300 นาที มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ถึง 31% แสดงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งมีประสิทธิภาพน้อยกว่าการใช้ความยาวคลื่นในช่วงยูวีเอ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสเปกตรัมการดูดกลืน (Absorption spectrum) ของทั้งสแตนไดรออกไซด์จะมีความสามารถในการตอบสนองความยาวคลื่นในช่วงยูวีได้ดีกว่าช่วงวิสิเบิล (Liu *et al.*, 2010) จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสด้วยแสงวิสิเบิลจะมีประสิทธิภาพน้อยกว่าแสงยูวี แต่อย่างไรก็ตามสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ทั้งสแตนไดรออกไซด์สามารถตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดแสงในช่วงวิสิเบิลได้ ซึ่งควรมีการศึกษาและพัฒนาเพิ่มเติมต่อไปให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

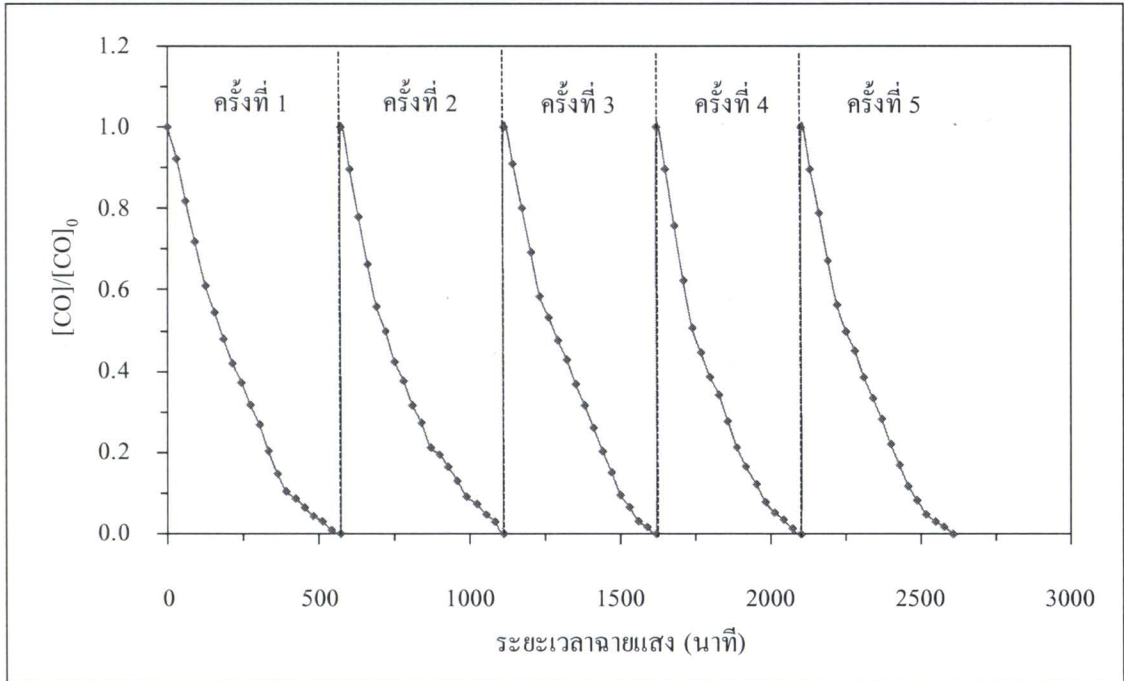




รูปที่ 4.5 ปฏิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
โดยใช้แหล่งกำเนิดที่แตกต่างกัน

4.5 การศึกษาผลของจำนวนรอบที่ใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

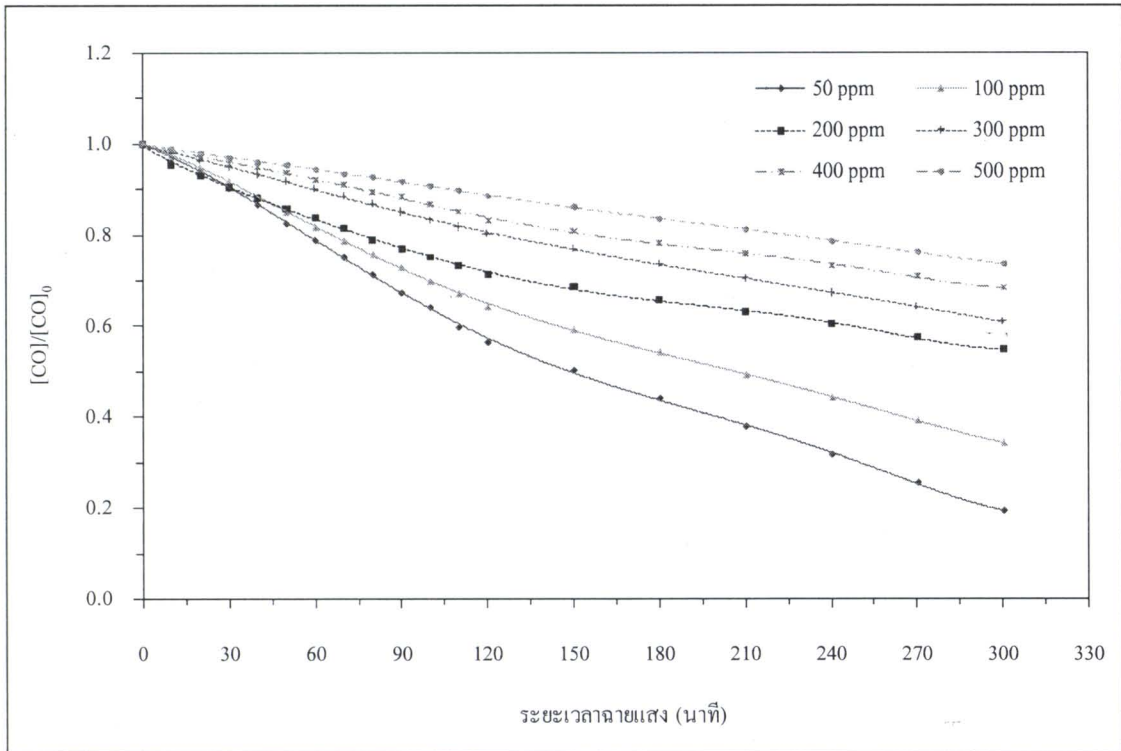
ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์ภายในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ผ่านการใช้งานเป็นระยะเวลานาน โดยทดสอบจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวีเอ (Mercury lamp ขนาด 250 วัตต์) ที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการทดลองในโหลกรองปริมาตร 2 ลิตรใช้น้ำหล่อภายนอกเพื่อควบคุมอุณหภูมิของชุดการทดลอง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ที่ 45 โวลต์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พื้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20 ตารางเซนติเมตร (ทั้งสแตนไดรออกไซด์จำนวน 5 แผ่น แผ่นละ 4 ตารางเซนติเมตร) กำหนดค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 50 พีพีเอ็ม พบว่าใช้ระยะเวลาในการฉายแสงเพื่อย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งหมดประมาณ 8-10 ชั่วโมง แล้วทดลองซ้ำทั้งหมด 5 ซ้ำ โดยใช้ทั้งสแตนไดรออกไซด์แผ่นเดิม แสดงค่าความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ระยะเวลาการฉายแสงต่างๆ ดังรูปที่ 4.6 รวมใช้ระยะเวลาในการฉายแสงทั้งสิ้นประมาณ 44 ชั่วโมง พบว่าแผ่นทั้งสแตนไดรออกไซด์ยังมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แม้ผ่านการใช้งานมาแล้วหลายครั้ง



รูปที่ 4.6 ผลของจำนวนรอบที่ใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

4.6 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด

จากการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวีเอ แปรเปลี่ยนค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 50 100 200 300 400 และ 500 พีพีเอ็ม โดยทำการทดลองในโหลทรงปริมาตร 2 ลิตร ที่ใช้น้ำหล่อภายนอก เพื่อควบคุมอุณหภูมิของชุดการทดลอง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ที่ 45 โวลต์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พื้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20 ตารางเซนติเมตร (ทั้งสแตนไดรออกไซด์จำนวน 5 แผ่น แผ่นละ 4 ตารางเซนติเมตร) โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวีเอ (Mercury lamp ขนาด 250 วัตต์) ที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร พบว่าที่ระยะเวลาฉายแสง 300 นาที ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจะสามารถย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ 81% 66% 45% 39% และ 27% ตามลำดับ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาที่ใช้ในการฉายแสง และความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดังรูปที่ 4.7

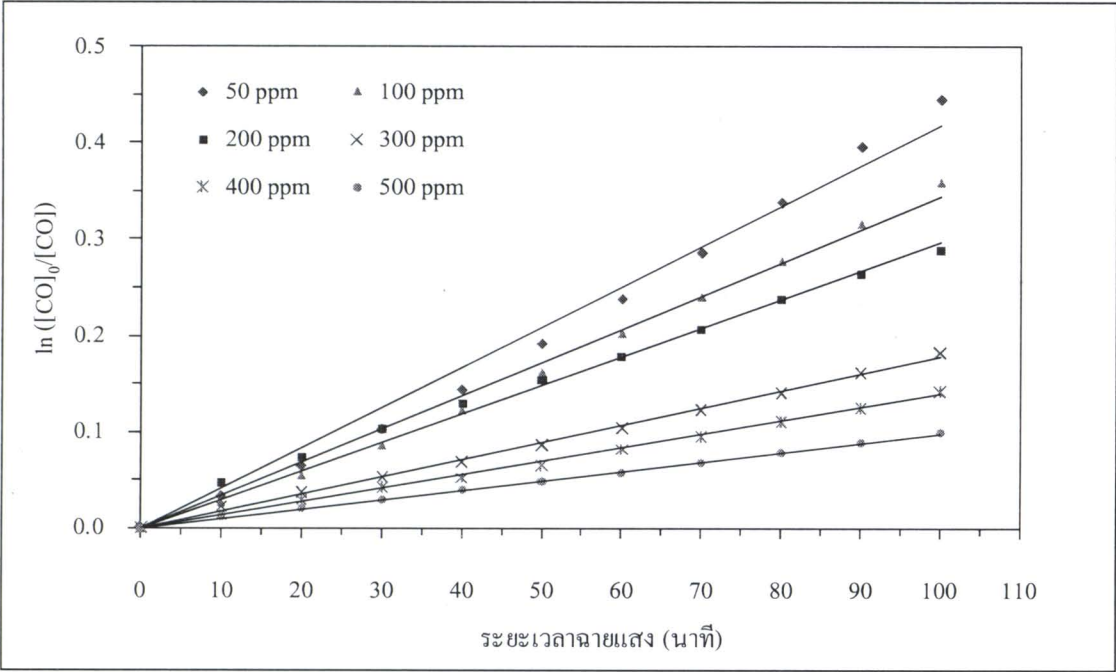


รูปที่ 4.7 ปฏิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยกำหนดค่าความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แตกต่างกัน 50 100 200 300 400 และ 500 พีพีเอ็ม

ปฏิริยาโฟโตคะตะไลซิสสามารถอธิบายอัตราการเกิดปฏิริยาได้โดยใช้สมการของปฏิริยาอันดับที่ 1 เทียม (Pseudo first-order) (Guettai *et al.*, 2005; Watcharenwong *et al.*, 2008) ดังสมการที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าระยะเวลาที่ใช้ในการฉายแสงและค่า $\ln [CO]_0/[CO]$ ได้ดังรูปที่ 4.8 จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิริยา ($k' = k_{app}$) ที่มีจุดตัดแกน y ที่จุด (0,0) ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาค่า Initial reaction rate (r_0) ได้จากสมการที่ 4.5 และแสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.2 ในการคำนวณนั้นเลือกใช้จุดเริ่มต้นในการคำนวณ เพื่อหาค่าคงที่ของสมการ เนื่องจากในระหว่างที่มีการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปฏิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวทั้งหมดไดรอกไซด์นั้นมีความซับซ้อนมาก เนื่องจากการเกิดปฏิริยาการดูดซับและการย่อยสลายไปพร้อมๆ กัน จึงเลือกช่วงที่มีผลกระทบจากปัจจัยอื่นๆ น้อยที่สุด คือช่วงเริ่มต้นของการทดลองที่มีความเป็นไปได้ว่าจะมีค่าเท่ากับค่าความเข้มข้นที่จุดสมดุล จึงเลือกใช้ข้อมูลในการหาค่า k_{app} ที่ระยะเวลาในการฉายแสงที่ช่วงเริ่มต้นเพียงแค่ 100 นาทีแรกเท่านั้นในการคำนวณค่าจลนพลศาสตร์

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k' t \quad (4.4)$$

$$r_0 = k_{app} \times C_0 \quad (4.5)$$



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln ([CO]_0/[CO])$ และระยะเวลาฉายแสงในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน

ตารางที่ 4.2 ค่าจลนพลศาสตร์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แตกต่างกัน

ความเข้มข้นเริ่มต้น (พีพีเอ็ม)	k_{app} (ต่อนาที)	Initial reaction rate, r_0 (พีพีเอ็มต่อนาที)	$1/C_0$	$1/r_0$
50	0.00419	0.209	0.020	4.773
100	0.00344	0.344	0.010	2.907
200	0.00297	0.594	0.005	1.684
300	0.00179	0.537	0.003	1.862
400	0.00139	0.556	0.003	1.799
500	0.00098	0.490	0.002	2.041

จากสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูดตั้งสมการที่ 4.6 สามารถจัดรูปให้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า $1/C_0$ และค่า $1/r_0$ ได้ตั้งสมการที่ 4.7 และรูปที่ 4.9

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

(4.6)

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K} \cdot \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_r}$$

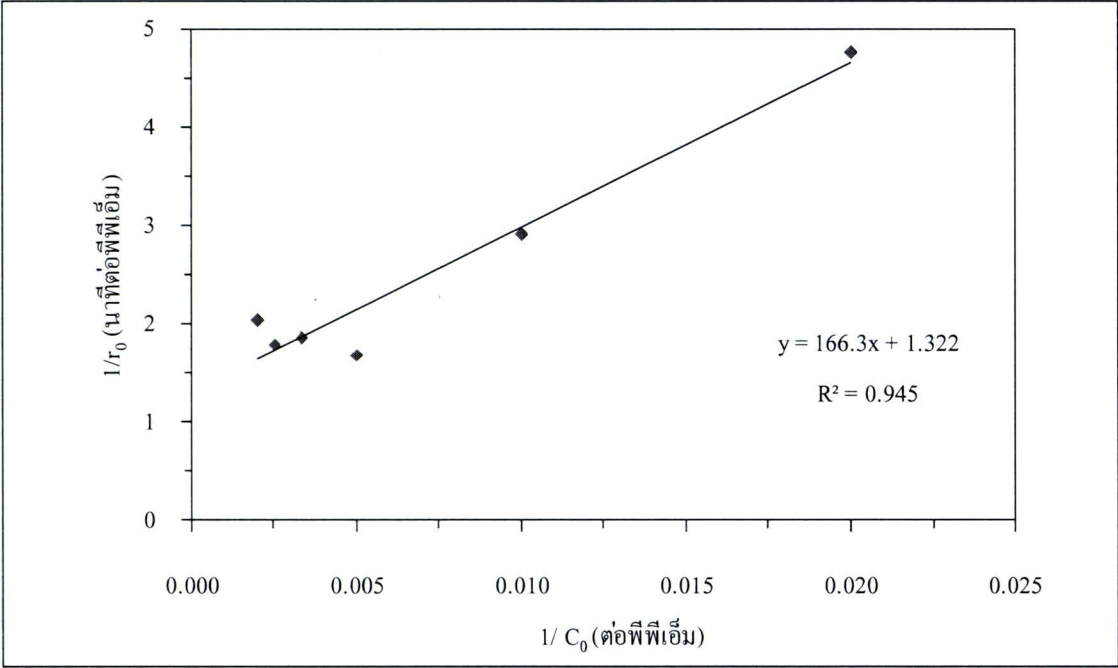
(4.7)



แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของอัตราการเกิดปฏิกิริยา $\frac{1}{r}$ และส่วนกลับของความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ $\frac{1}{C_0}$ ได้ดังรูปที่ 4.9 ได้สมการเส้นตรงคือ $y = 166.3x + 1.322$ มีความชันของกราฟคือ $\frac{1}{k_r K}$ มีค่าเท่ากับ 1.633 และจุดตัดแกน y คือ $\frac{1}{k_r}$ มีค่าเท่ากับ 1.322 ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_r) เท่ากับ 0.759 พีพีเอ็มต่อนาที และคำนวณค่าคงที่ของการดูดซับที่สภาวะสมดุล (K) เท่ากับ 0.0079 ต่อพีพีเอ็ม ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับรายงานการศึกษาอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่าเมื่อเปรียบเทียบการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ระหว่างทั้งสแตนไดรออกไซด์กับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบางเหมือนกันจะมีค่าจลนพลศาสตร์ (k_r และ K) มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันและใกล้เคียงกันมาก แต่หากเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มาจากทางการค้า (Degussa, P25) จะให้ผลที่แตกต่างกัน โดยจะมีค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_r) เท่ากับ 0.176 พีพีเอ็มต่อนาที ซึ่งมีค่าน้อยกว่าจากผลการทดลอง แต่กลับมีค่าคงที่ของการดูดซับที่สภาวะสมดุล (K) เท่ากับ 0.893 ต่อพีพีเอ็ม ซึ่งมีค่ามากกว่าเมื่อใช้ทั้งสแตนไดรออกไซด์มาก

ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบค่าจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้กับการศึกษาอื่นๆ

รายการอ้างอิง	วิธีการศึกษา	ค่าจลนพลศาสตร์
จากผลการศึกษา	• ย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ • โดยใช้ทั้งสแตนไดรออกไซด์ชนิดฟิล์มบาง • เมื่อใช้แหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร	$k_r = 0.759 \text{ ppm min}^{-1}$ $K = 0.0079 \text{ ppm}^{-1}$
Watcharenwong and Tong-un (2012)	• ย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ • โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดฟิล์มบาง • เมื่อใช้แหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร	$k_r = 0.460 \text{ ppm min}^{-1}$ $K = 0.0056 \text{ ppm}^{-1}$
Einaga <i>et al.</i> (2003)	• ย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ • โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Degussa, P25) ที่ถูกเคลือบอยู่บนแผ่นแก้ว • เมื่อใช้แหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร	$k_r = 0.176 \text{ ppm min}^{-1}$ $K = 0.893 \text{ ppm}^{-1}$

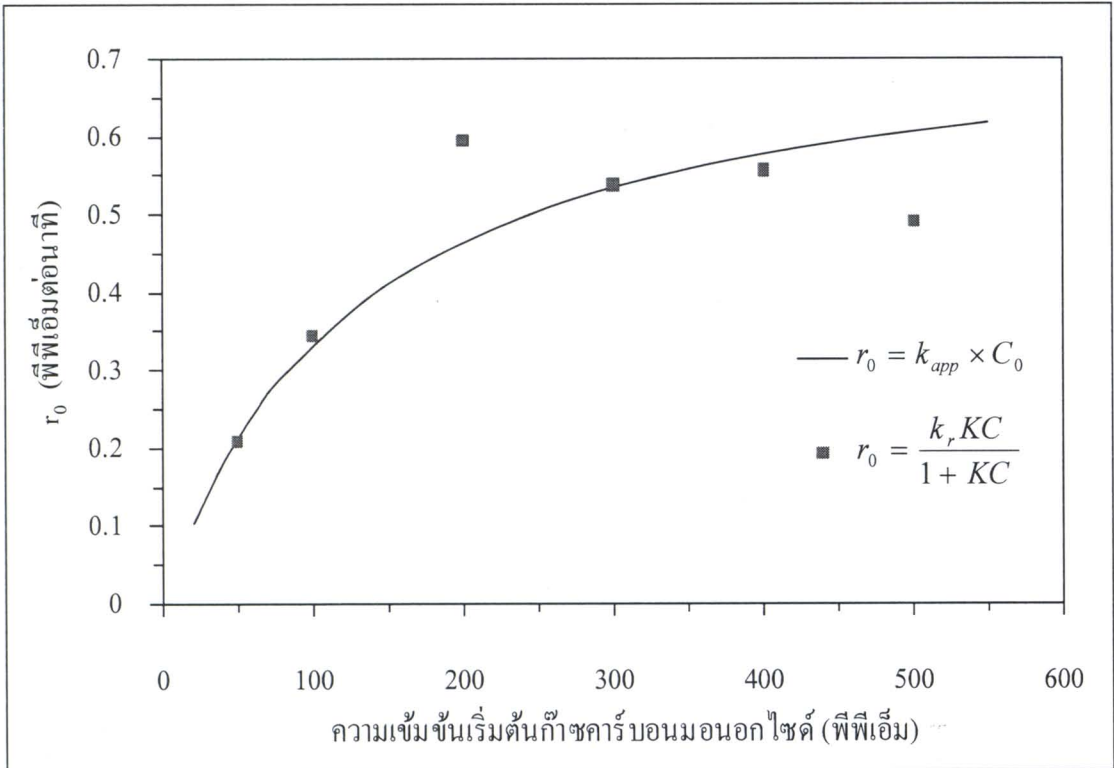


รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_0$ และค่า $1/r_0$

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดังรูปที่ 4.10 ซึ่งสามารถตรวจสอบการคำนวณด้วยการแทนค่าคงที่ k_r (0.759 ฟิเอ็มต่อนาที) และ K (0.0079 ต่อฟิเอ็ม) ลงในสมการที่ 4.6 แสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.4 พบว่าสอดคล้องกันเป็นอย่างดีกับค่าที่คำนวณได้จากสมการที่ 4.5 แสดงดังรูปที่ 4.10

ตารางที่ 4.4 ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ฟิเอ็ม)	Initial reaction rate, r_0 (ฟิเอ็มต่อนาที)
20	0.103
40	0.182
60	0.244
80	0.294
150	0.411
250	0.503
350	0.557
450	0.592



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
ต่ออัตราการย่อยสลายปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

ระยะเวลาครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) เป็นอีกหนึ่งวิธีที่นิยมถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยคำนวณจากสมการที่ 4.6 ได้ดังสมการที่ 4.8

$$t = -\frac{1}{k_r K} \ln \frac{C}{C_0} - \frac{1}{k_r} (C - C_0) \quad (4.8)$$

เมื่อ t คือระยะเวลาที่ปฏิกิริยาใช้ในการย่อยสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นจนกระทั่งถึงที่ความเข้มข้นใดๆ ดังนั้นที่ระยะเวลาครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) ของปฏิกิริยาจึงแทนค่า $C = 0.5C_0$ ดังสมการที่ 4.9

$$t_{1/2} = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K} \quad (4.9)$$

แทนค่า k_r เท่ากับ 0.759 พีพีเอ็มต่อนาทิจ และค่า K เท่ากับ 0.0079 คอพีพีเอ็ม ลงในสมการที่ 4.9 เพื่อหาค่า $t_{1/2}$ ของแต่ละค่าความเข้มข้นเริ่มต้นแสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.5 นอกจากนั้นยังสามารถหาค่าระยะเวลาครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาได้จากสมการอันดับ 1 เพื่อคำนวณหาค่าระยะเวลาครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ($t^*_{1/2}$) โดยการแทนค่า $C = 0.5C_0$ ได้ดังสมการที่ 4.10

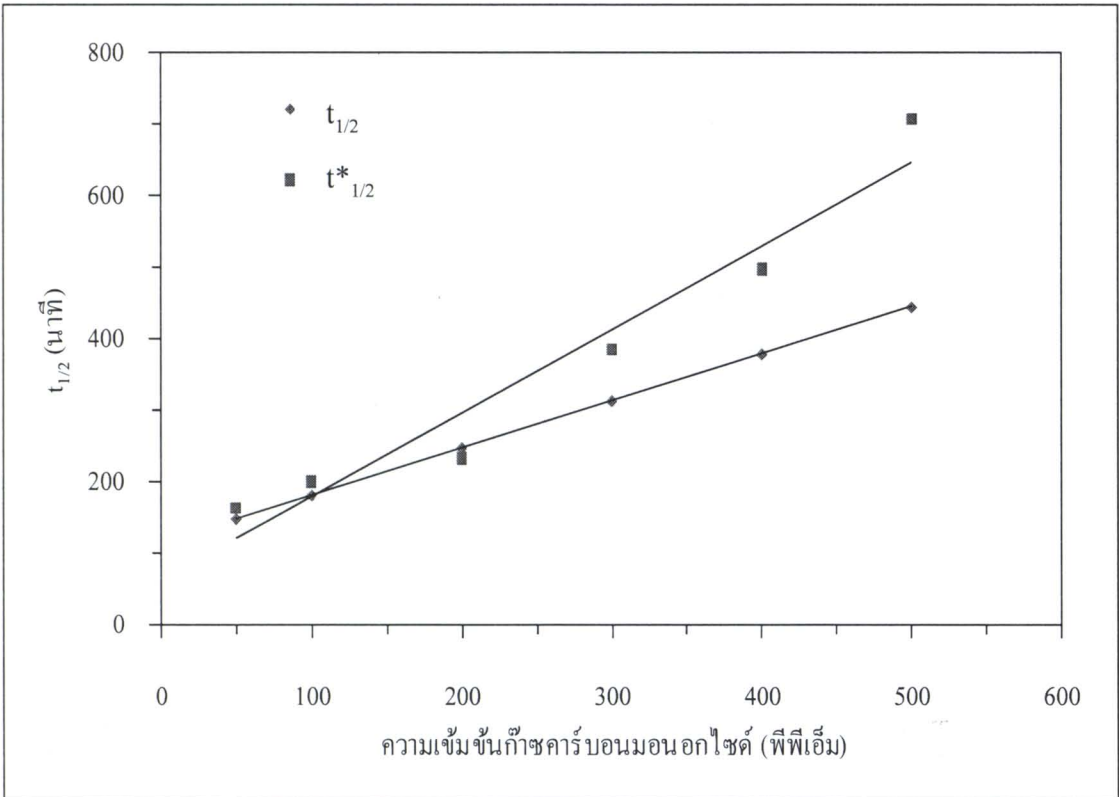
$$t^*_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$$

(4.10)

แทนค่า k_{app} ลงในสมการที่ 4.10 เพื่อคำนวณค่า $t^*_{1/2}$ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นเริ่มต้นและ $t_{1/2}$ ได้ดังรูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบระหว่าง $t_{1/2}$ และ $t^*_{1/2}$ ดังตารางที่ 4.5 พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำๆ (50 และ 100 พีพีเอ็ม) $t_{1/2}$ และ $t^*_{1/2}$ จะมีความต่างก็น้อยกว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงๆ (200 400 และ 500 พีพีเอ็ม) แสดงให้เห็นว่าสมการที่ 4.9 และ 4.10 สามารถนำมาใช้แทนกันได้ ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Guettai *et al.* (2005) ซึ่งอธิบายว่าความสามารถในการคำนวณค่าครึ่งชีวิตสำหรับการย่อยสลายที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำๆ ได้ แต่ไม่เหมาะที่นำมาใช้กับค่าความเข้มข้นเริ่มต้นสูงๆ เนื่องจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวดวเร่งปฏิกิริยามีความซับซ้อนมาก มีทั้งปฏิกิริยาดูดซับ และการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไปพร้อมๆกัน ที่ค่าความเข้มข้นสูงๆ ซึ่งมีอนุภาคจำนวนมากที่ต้องการทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวดวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีความยุ่งยากเกินกว่าที่จะอธิบายได้ด้วยสมการแบบง่าย

ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบ $t_{1/2}$ และ $t^*_{1/2}$ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แตกต่างกัน

C_0 (ppm)	$t_{1/2}$ (นาทิจ)	$t^*_{1/2}$ (นาทิจ)	$\Delta t_{1/2}$ (นาทิจ)
50	148.73	165.40	16.67
100	181.68	201.46	19.78
200	247.58	233.33	14.24
300	313.48	387.16	73.67
400	379.38	498.57	119.18
500	445.28	707.15	261.86



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
ต่อระยะเวลาครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา

ค่าระยะเวลาครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาโฟโตไลซิสที่ใช้เป็นชุดการทดลองควบคุม ซึ่งจะอาศัยหลักการฉายแสงเพียงอย่างเดียว โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ภายในระบบ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ซึ่งจะอาศัยหลักการของตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานร่วมกับพลังงานแสง โดยใช้ทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวีเอ (Mercury lamp ขนาด 250 วัตต์) ที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และมีค่าความเข้มข้นเริ่มต้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 200 พีพีเอ็ม พบว่าค่า $t^*_{1/2}$ ของปฏิกิริยาโฟโตไลซิสต้องใช้เวลานานมากถึง 1084.74 นาที ซึ่งนานกว่าค่า $t^*_{1/2}$ ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสซึ่งจะต้องใช้ระยะเวลาเพียง 233.33 นาที แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าทั้งสแตนไดรออกไซด์มีส่วนช่วยให้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมีประสิทธิภาพในการบำบัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เพิ่มมากขึ้น