



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

เรื่อง การปรับแต่งผิวหน้าของไททานเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพ

ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดัวยแสง

โดย นายชวิศร์ กรณ์ย์เมธากุล

ได้รับอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร.มงคล หวังสถิตยวงษ์)

21 พฤษภาคม 2550

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.ณคเดช ชัยวิสัย)

กรรมการ

(อาจารย์ ดร.สรินญา ชวพันธ์)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณิราวุธ พงศ์ประยูร)

การปรับแต่งผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุง
ประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำแสง

นายวิศรุต ทรัพย์เมธากุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม
บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2549
ลิขสิทธิ์ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ชื่อ : นายชวิศร์ กรณ์ย์เมธากุล
ชื่อวิทยานิพนธ์ : การปรับแต่งผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุง
ประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำแสง
สาขาวิชา : เคมีอุตสาหกรรม
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อาจารย์ ดร.ณคเดช ชังวิสัย
อาจารย์ ดร.สรินญา ชวพันธ์
ปีการศึกษา : 2549

บทคัดย่อ

ไททาเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์ในรูปผลึกอนาเทส สามารถสลายสารมลพิษในน้ำและอากาศโดยใช้แสงได้ แต่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงจำกัดในช่วงของแสงยูวี จึงสามารถนำมาปรับช่วงของการดูดกลืนแสงให้อยู่ในช่วงวิสิเบิลซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแสงอาทิตย์ได้ โดยการปรับแต่งพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์จากไทโอยูเรีย โดยใช้อัตราส่วนโดยโมเลกุลระหว่างไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์กับไทโอยูเรียเป็น 1:4 และเผาภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส จากนั้นนำมาพัฒนาประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์คะตะลิสต์โดยใช้การดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray Powder Diffraction (XRD) และ UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis) พบว่าอะตอมของธาตุซัลเฟอร์สามารถเลื่อนแถบการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ให้เข้ามาอยู่ในช่วงวิสิเบิลได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่สูงขึ้นทำให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลมีประสิทธิภาพมากขึ้น และคะตะลิสต์ที่เตรียมได้ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์โดยใช้เมทิลีนบลูเป็นสารทดสอบ พบว่า S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งผิวด้วย V^{3+} 2.84 เปอร์เซ็นต์ สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูได้สูงสุด 95.25 เปอร์เซ็นต์

(วิทยานิพนธ์มีจำนวนทั้งสิ้น 121 หน้า)

คำสำคัญ : ไททาเนียมไดออกไซด์, กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส,
การโคปด้วยอะตอมของซัลเฟอร์, การปรับแต่งผิวด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

Name : Mr.Chavis Karunmethakul
Thesis Title : Modification of Titanium dioxide Surfaces to Enhance
Photocatalytic Activity
Major Filed : Industrial Chemistry
King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok
Thesis Advisors : Dr.Nakadech Yongwilai
Dr.Sarinya Shawaphun
Academic Year : 2006

Abstract

Titanium dioxide photocatalysts having anatase phase are a promising substrate for photodegradation of pollutants in water and air. However, their photocatalytic activities show only under ultraviolet (UV) light. In order to extend its absorption into the visible region the surface of titanium dioxide was modified with S atoms from thiourea with the molar ratio of titanium isopropoxide to thiourea of 1:4. The powder was then calcined at 400, 500 and 600 °C under aerated conditions. The activity of titanium dioxide catalysts was further improved by doping the powder with transition metal ions such as Fe^{3+} , Cr^{3+} and V^{3+} . The finished catalysts were characterized by various techniques such as Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray Powder Diffraction (XRD) and UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis). Doping the powder with S atoms was found to successfully shift the absorption band of TiO_2 into the visible region. It was also found that the absorptivity could be enhanced by increasing the calcining temperature of the TiO_2 powder. The formulated catalysts were tested using methylene blue degradation as a probe reaction. S-doped TiO_2 modified with 2.84% V^{3+} was found to exhibit the highest degradation of methylene blue of 95.25%

(Total 121 pages)

Keywords : Titanium dioxide; Photocatalyst; S-doped TiO_2 ; Adsorp transition metal ions

Advisor

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความอนุเคราะห์จากบุคคลและหน่วยงานต่าง ๆ ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ด้วย ได้แก่

อาจารย์ ดร.ณคเดช ชัยวิสัย และ อาจารย์ ดร.สรินญา ชวพันธ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมการวิจัยที่กรุณาให้แนวคิดและคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัย รวมทั้งตลอดเวลา ตลอดจนแก้ไขปัญหาต่าง ๆ มาโดยตลอด จนงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

อาจารย์เชิดชัย ละอองทิพรส, อาจารย์ ดร.สไบทิพย์ ตุงกะเมณี, ดร.ณัฐกร ไกรกุล และ ผศ.ประวิทย์ จันทรานุกาพ ที่ช่วยชี้แนะแนวทางและคำแนะนำในขั้นตอนของการดำเนินงานวิจัย

อาจารย์ ดร.ชัชติภา บุญพะเนียด ซึ่งให้ความรู้ทางด้านการวิเคราะห์ผลการทดลอง

อาจารย์ ดร.ชนากร รัตนะ และ อาจารย์ธรา มานะงาน ที่ให้ความรู้ด้านปฏิบัติการในกระบวนการเร่งด้วยแสง

เหล่าคณาจารย์ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรมทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้ ซึ่งช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาและประสบการณ์ให้แก่ข้าพเจ้าตั้งแต่ระดับปริญญาตรีจนถึงระดับปริญญาโท

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ได้ให้การสนับสนุนทั้งด้านทุนวิจัย สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ รวมทั้งเจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการของภาควิชาเคมีอุตสาหกรรมทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยครั้งนี้

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนบางส่วนจากทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อทำวิทยานิพนธ์สำหรับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ให้คำชี้แนะ แก่ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์นี้
เหล่าเพื่อนพ้องน้องพี่ ชมรมห้องพักปริญญาโท'49 ที่ให้ความรู้สึกลึก ๆ ทุกอย่าง

คนรักของข้าพเจ้าทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้ารู้จักและเข้าใจความหมายของคำว่า “รัก” จึงมีความพยายามที่จะทำให้งานวิจัยสำเร็จไปให้จงได้

ขอขอบพระคุณทุกท่านที่หากมิได้เอื้อนาม ในการช่วยเหลือด้านต่าง ๆ จนงานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ท้ายนี้ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว “กาญจนศิลป์” ทุกคน ที่ให้กำเนิด เลี้ยงดู อบรม แนะนำสั่งสอนและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ชวิศร์ กรณ์ย์เมธากุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญ และความเป็นมาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 เอกสารปริทรรศน์ ความเป็นมา และความก้าวหน้าของวิทยาการ	2
1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย	4
1.5 ระเบียบ และวิธีการวิจัย	4
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการจากการวิจัย	5
บทที่ 2 ทฤษฎี	6
2.1 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	6
2.2 ไททานเนียมไดออกไซด์	10
2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	12
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	13
2.5 คลื่นแสงที่พบในแสงอาทิตย์	16
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	17
3.1 สารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์	17
3.2 การวางแผนการทดลอง	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	35
4.1 การเตรียม S-doped TiO ₂ โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) และการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO ₂ ที่เตรียมได้	35
4.2 การเตรียม S-doped TiO ₂ ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe ³⁺ , Cr ³⁺ และ V ³⁺ และการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้	66
4.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ S-doped TiO ₂ ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe ³⁺ , Cr ³⁺ และ V ³⁺ ที่เตรียมได้	86

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 สรุปภาพรวมของงานวิจัย	87
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	89
5.1 สรุปผลการทดลอง	89
5.2 ข้อเสนอแนะ	93
เอกสารอ้างอิง	95
ภาคผนวก ก	
หลักการของเครื่องมือวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้อง	97
ภาคผนวก ข	
วิธีการคำนวณ	105
ภาคผนวก ค	
ข้อมูลเอกซเรย์แพทเทิร์น (XRD pattern)	109
ภาคผนวก ง	
ผลการวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงของ TiO_2 , S-doped TiO_2 และ S-doped TiO_2 adsorb Fe^{3+} ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy	119
ประวัติผู้ทำการวิจัย	121

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 ช่องว่างพลังงาน (Band Gap) ของสารต่าง ๆ	9
2-2 การเปรียบเทียบลักษณะสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์ระหว่างรูไทล์และอนาเทส	11
3-1 แสดงรายชื่อสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	17
3-2 แสดงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะของแสงที่ใช้ทดสอบ	29
4-1 แสดงสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการเตรียมและลักษณะของสีที่ได้ของ S-doped TiO ₂	35
4-2 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO ₂ ที่สภาวะต่าง ๆ โดยเทคนิค BET	38
4-3 แสดงส่วนประกอบของเฟสไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้และ S-doped TiO ₂ ที่สภาวะต่าง ๆ	41
4-4 Vibrational Modes ที่พบในไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้	44
4-5 Vibrational Modes ที่พบใน S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400 °C	46
4-6 Vibrational Modes ที่พบใน S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C และที่อุณหภูมิ 600 °C	48
4-7 Vibrational Modes ที่พบใน S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400 °C และที่อุณหภูมิ 600 °C	50
4-8 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C เมื่อได้รับแสงวิสิเบิลที่ระยะเวลาต่าง ๆ	54
4-9 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	57
4-10 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO ₂ ที่สภาวะต่าง ๆ เมื่อไม่ได้รับแสงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	58
4-11 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO ₂ ที่สภาวะต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	60
4-12 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO ₂ ที่สภาวะต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงยูวีเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	62
4-13 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO ₂ ที่สภาวะต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงอาทิตย์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	64
4-14 แสดงชนิดของไอออนของโลหะทรานสิชันที่ใช้ในการดูดซับและสีของ S-doped TiO ₂	66
4-15 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	70

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4-16 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ โดยเทคนิค BET	71
4-17 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ โดยเทคนิค BET	72
4-18 จำนวนโมลของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ที่ absorb บนผิวของ S-doped TiO ₂	77
4-19 จำนวนโมลของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ที่ absorb บนผิวของ S-doped TiO ₂	79
4-20 จำนวนโมลของสารละลายวานาเดียมคลอไรด์ที่ absorb บนผิวของ S-doped TiO ₂	80
4-21 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO ₂ ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	82
4-22 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO ₂ ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	83
4-23 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO ₂ ปรับแต่งด้วย V ³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	84
4-24 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	86

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์แบบรูทิล และอนาเทส	10
2-2 ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction potential) ของคู่อิเลาะสัมพันธ์กับระดับพลังงานของคอนดักชันแบนด์และวาเลนแบนด์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่พีเอช 0	13
3-1 เครื่องกลั่นแบบลดความดัน (evaporator)	22
3-2 เตาเผาสำหรับเตรียม S-doped TiO ₂ (furnace)	22
3-3 เครื่องไนโตรเจนแอบซอร์พชัน (N ₂ Absorption ; Autosorp)	24
3-4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	24
3-5 เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)	25
3-6 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer)	26
3-7 เครื่องเขย่า (shaker)	27
3-8 ชุดการทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้น	27
3-9 เครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (centrifuge)	28
3-10 เตาอบ (oven)	30
4-1 แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO ₂ ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ	36
4-2 XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้	39
4-3 XRD pattern ของ S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) calcine ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	40
4-4 XRD pattern ของ S-doped TiO ₂ (600 °C) โดยใช้อัตราส่วนต่าง ๆ ในการเตรียม	42
4-5 อินฟราเรดสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้	43
4-6 อินฟราเรดสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสอนาเทส)	45
4-7 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400 °C	45
4-8 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C	47
4-9 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	47
4-10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400 °C	49
4-11 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 600 °C	49
4-12 UV-Vis Spectra ของ TiO ₂ และ S-doped TiO ₂ ที่ผ่านการเตรียมที่สภาวะต่าง ๆ	51

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้น 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 และ 5.00 ppm	53
4-14 แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ ที่เตรียมได้ ที่ปริมาณต่าง ๆ	67
4-15 แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ ที่เตรียมได้ ที่ปริมาณต่าง ๆ	68
4-16 แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ ที่เตรียมได้ ที่ปริมาณต่าง ๆ	69
4-17 XRD pattern ของ S-doped TiO ₂ และ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺	73
4-18 UV-Vis Spectra ของ TiO ₂ และ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ ผ่านการเตรียม ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	74
4-19 UV-Vis Spectra ของ TiO ₂ และ S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ ผ่านการเตรียม ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	75
4-20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	76
4-21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	78
4-22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายวานาเดียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	79
4-23 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสของไททาเนียมไดออกไซด์ ที่ได้รับการปรับแต่งผิวหน้า	89
ก-1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากระนาบของผลึก	101
ก-2 อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ XRD	102
ค-1 XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสอนาเทส)	111
ค-2 XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสรูไทล์)	114
ค-3 XRD pattern ของเฟอร์ริก(III)คลอไรด์มาตรฐาน	117
ง-1 UV-Vis Spectra ของ TiO ₂ และ S-doped TiO ₂ ทำการวิเคราะห์โดย Teruhisa Ohno และคณะ	120

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ และความเป็นมาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันประเทศไทยได้มีการส่งเสริมให้มีการดำเนินกิจการประเภทอุตสาหกรรมขนาดเล็ก และขนาดกลาง (Small-Medium Enterprises, SMEs) เพิ่มขึ้น เพื่อผลประโยชน์ในด้านการส่งออก และจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์ประจำท้องถิ่นให้แก่เกษตรกรไทยและชาวต่างประเทศที่มาท่องเที่ยวในท้องถิ่นนั้น ๆ จึงทำให้มีการจัดตั้งโรงงานผลิตสินค้าเหล่านี้เพิ่มมากขึ้นทั่วประเทศ โดยส่วนใหญ่โรงงานเหล่านี้ยังขาดการจัดการที่ดีในด้านต่าง ๆ เช่น การจัดการด้านการผลิต การจัดการด้านสิ่งแวดล้อม ฯลฯ ซึ่งในด้านการจัดการด้านสิ่งแวดล้อมของโรงงาน ไม่ว่าจะเป็นการปรับปรุงในเรื่องสภาพแวดล้อมโดยทั่วไปรอบโรงงาน หรือในเรื่องการบำบัดน้ำเสียที่ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอ ส่งผลให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งภายในและโดยรอบโรงงาน ตลอดจนส่งผลกระทบต่อชุมชนที่อยู่รอบข้างด้วย จึงจำเป็นจะต้องมีการควบคุมดูแลและแก้ไข มิให้โรงงานเหล่านี้ก่ออันตรายได้ในด้านต่าง ๆ

ปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมนั้นต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการสลายตัวของมลพิษ เช่น ในปฏิกิริยากระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่พื้นผิว ซึ่งโลหะออกไซด์บางชนิดเช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ จะแสดงประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งเชิงแสงภายในช่วงยูวี โดยใช้เป็นโฟโตคะตะลิสต์ในการสลายตัวของมลพิษ ต่อมาได้มีการนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้อย่างกว้างขวางในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย มีราคาถูก ให้ประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ในระดับสูง มีความเสถียรทางเคมีและมีความเป็นพิษต่ำ

ไททาเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นผงสีขาว นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยพลังงานแสง เมื่อได้รับพลังงานจากแสงยูวี ไททาเนียมไดออกไซด์จะสร้างสารที่มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูงจากน้ำและออกซิเจนในอากาศ ได้แก่ อนุมูลไฮดรอกซิลและซูเปอร์แอนไอออน ซึ่งจะเข้าไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันสลายแก๊สพิษต่าง ๆ และสารก่อมะเร็ง เช่น acetaldehyde, benzene, formaldehyde รวมทั้งจุลินทรีย์เช่น ไวรัส แบคทีเรียและเชื้อรา ซึ่งปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสีย เป็นต้น

แม้ว่าไททาเนียมไดออกไซด์จะเป็นทางเลือกหนึ่งของโฟโตคะตะลิสต์ แต่สามารถนำมาใช้งานได้จำกัดในช่วงของแสงยูวี ซึ่งเป็นส่วนประกอบของแสงอาทิตย์ประมาณ 2-3% เท่านั้น เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีช่วง band gap ค่อนข้างกว้าง (3.2 eV) จึงสามารถนำมาปรับระดับการดูดกลืน

แสงให้อยู่ในช่วงวิสิเบิล ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแสงอาทิตย์ได้ โดยการปรับแต่งพื้นผิวด้วยอะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ เช่น คาร์บอน, ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ เป็นต้น

นอกจากนี้ประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์ยังสามารถปรับปรุงให้สูงขึ้นได้โดยการนำไททาเนียมไดออกไซด์มาดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน เช่น Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} เป็นต้น ซึ่งไอออนเหล่านี้จะสามารถเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนของไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งโดยปกติดูดกลืนแสงในช่วงยูวีให้มาดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแสงอาทิตย์ได้ โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ หลังจากนั้นนำมาศึกษาแนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์ที่เตรียมได้ โดยใช้การดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันชนิดต่าง ๆ แล้วนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ที่เลือกมาเป็นตัวแทนสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมจริง

1.2 เอกสารปริทรรศน์ ความเป็นมา และความก้าวหน้าทางวิทยาการ

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยแสง ซึ่งเป็นกระบวนการแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือการเร่งที่ผิวหน้าระหว่างสถานะที่ต่างกันของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งสถานะ [1] กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในขณะนี้ ส่วนใหญ่นิยมนำมาใช้ในการบำบัดทั้งทางด้านน้ำและอากาศให้บริสุทธิ์ [2-6] โดยทั่วไปโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับ (adsorbed) ไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่ง โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มสลาย

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนี้ เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ ที่นิยมใช้กันคือไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และได้มีการศึกษาและงานวิจัยออกมาอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับการนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [4-6] เนื่องจากให้ประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ในระดับสูง มีราคาถูก มีความเป็นพิษต่ำ และสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ในปริมาณสูง [1,5,7] โดยจะแสดงประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายในช่วงยูวี ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์จะสร้างสารที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงจากน้ำและออกซิเจนในอากาศ คือ ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลไอออนและไฮดรอกซิลเรดิคัลไอออน ไฮดรอกซิลเรดิคัลจะ

ทำหน้าที่สลายโมเลกุลสารอินทรีย์ในสารละลายที่ดูดติดกับผิวหรืออยู่ใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลไอออนจะทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

อะตอมของธาตุที่นำมาศึกษาในการปรับแต่งพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์มีหลายชนิด เช่น C, N และ S [8,9] แต่ที่นิยมนำมาใช้อย่างกว้างขวางได้แก่ S [10-13] ซึ่งอะตอมแต่ละตัวก็มีลักษณะแตกต่างกันไปในการนำมาใช้ แต่ประโยชน์ที่นำมาปรับแต่งผิวหน้าคือ การปรับระดับการดูดกลืนแสงให้อยู่ในช่วงวิสิเบิล ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแสงอาทิตย์ได้ อะตอมของธาตุ S จะเปลี่ยนระดับการดูดกลืนแสงจากช่วงยูวีเป็นช่วงวิสิเบิล ยังให้ประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ในระดับที่ดีด้วย [10,14] สำหรับอะตอมของธาตุ N นอกจากให้ผลเช่นเดียวกับอะตอมของ S แล้ว ยังไปใช้ในการเคลือบบนผิวของกระจก ซึ่งจะสามารถทำความสะอาดด้วยตัวเองได้ [15] ส่วนอะตอมของธาตุ C ใช้เพื่อควบคุมการเผาไหม้ของโลหะไททาเนียมในเปลวเพลิงของแก๊สธรรมชาติ

ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ นิยมนำไททาเนียมไดออกไซด์มาดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} และ Cd^{2+} เป็นต้น โดยมีวิธีการเตรียมแตกต่างกัน เช่น วิธี impregnation [16], coprecipitation [17], sol-gel [18-19] นอกจากนี้ยังมีเทคนิคอื่นในการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นภายใต้แสงวิสิเบิล ซึ่งกำลังมีการพัฒนาอยู่ในปัจจุบัน [20-21]

ในปี ค.ศ. 2003 T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura ได้นำแสงในช่วงวิสิเบิลมาใช้ให้เกิดประโยชน์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส มีการพัฒนาการ doped อนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ ซึ่งส่งผลให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลที่ดีและให้ประสิทธิภาพสูงในการสลายตัวทำละลายอินทรีย์ ภายใต้การให้แสงที่ความยาวคลื่นมากกว่า 440 นาโนเมตร

1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.3.1 เพื่อปรับปรุงการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S)

1.3.2 เพื่อศึกษาแนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์ โดยใช้การดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+}

1.3.3 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูซึ่งใช้เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำเสีย โดยใช้โฟโตคะตะลิสต์ชนิดใหม่ที่เตรียมได้

1.3.4 เพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารละลายอินทรีย์ออกจากน้ำเสียด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ และระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิล ต่อประสิทธิภาพในการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาวิจัยแนวทางการเตรียมโฟโตคะตะลิสต์ชนิดใหม่และเปรียบเทียบประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการ doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) และปรับแต่งผิวด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันต่างชนิดกัน โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสและพัฒนาการวิธีใหม่ ๆ เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับสิ่งแวดล้อมสถานะจริงได้ จากนั้นดำเนินการทดสอบและวิเคราะห์คุณสมบัติทางด้านต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีทางกายภาพและทางเคมีต่อไป

1.5 ระเบียบ และวิธีการวิจัย

1.5.1 ศึกษาความรู้ วิธีการ และข้อจำกัด จากวารสารที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ทำแผนเค้าโครงวิธีการทำแต่ละขั้น พร้อมทั้งระบุเงื่อนไขและข้อจำกัดที่จำเป็น

1.5.3 เตรียมสารเคมี วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่จำเป็นสำหรับการดำเนินงาน

1.5.4 ทำการเตรียมโฟโตคะตะลิสต์ชนิดใหม่ ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1.5.4.1 เตรียม S-doped TiO_2 โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) เพื่อปรับปรุงการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล

1.5.4.2 เตรียม S-doped TiO_2 ที่ดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันเพื่อศึกษาแนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์คะตะลิสต์

1.5.5 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโฟโตคะตะลิสต์ที่เตรียมได้ โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1.5.5.1 เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมด

1.5.5.2 เทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

1.5.5.3 เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ

1.5.5.4 เทคนิค UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis) เพื่อวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสง

1.5.6 ทำสรุปรวบรวมข้อมูลผลการทดลอง วิเคราะห์ข้อมูล พร้อมทั้งวิจารณ์และหาข้อมูลสนับสนุนผลการทดลอง

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.6.1 ได้โฟโตคะตะลิสต์ชนิดใหม่ของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติในการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสภายใต้ภาวะแสงวิสิเบิลซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแสงอาทิตย์

1.6.2 สามารถหาภาวะที่เหมาะสมในการสลายหรือลดปริมาณสารละลายเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพ

1.6.3 ทราบถึงกลไกกระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลซิสในการสลายสารอินทรีย์ได้

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)

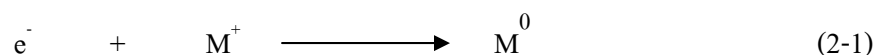
กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการบำบัดหรือทำให้สารบริสุทธิ์ทั้งใน
เรื่องน้ำและอากาศ ซึ่งหลักการของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

2.1.1 การเกาะหรือดูดติดผิว (Adsorption process)

เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ซึ่งอยู่ในของเหลวหรือ
แก๊สให้มาเกาะจับและติดบนผิวของคะตะลิสต์ (catalyst) ปรากฏการณ์เช่นนี้เป็นการเคลื่อนย้ายสารจาก
ของเหลวหรือแก๊สมายังผิวของของแข็งหรือคอลลอยด์เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนของแข็งที่
มีผิวเป็นที่เกาะจับเรียกว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) การเกาะจับของโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วย
แรงทางกายภาพหรือด้วยแรงทางเคมีหรือทั้งสองอย่างรวมกัน ส่วนกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส
การดูดซับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก

2.1.2 การฉายแสง (Irradiation process)

เมื่ออนุภาคสารถึงตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน
(Eg) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคสารถึงตัวนำทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น เปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์
ไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่วาเลนซ์แบนด์ เรียกว่า โฮล (Hole) ซึ่ง
แทนด้วยสัญลักษณ์ h^+_{vb} ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในคอนดักชันแบนด์ แทนด้วยสัญลักษณ์
 e^-_{cb} คะตะลิสต์ถูกฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จะถูกทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ซึ่ง
อิเล็กตรอนและโฮลมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน โดยอิเล็กตรอน (e^-) สามารถ
เกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการลดออกซิเดชันสเตต ทำให้ความเป็นพิษของ
สารอินทรีย์ลดลงได้ดังนี้



ส่วนโฮล (h^+) สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์หรือไอออนต่าง ๆ ในน้ำได้เช่น



กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสง ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบนี้เป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) (ทบทวนมหาวิทยาลัย, 2533) คือการเร่งที่ผิวหน้าระหว่างสถานะที่ต่างกันของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งสถานะ โดยทั่วไปโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับ (absorbed) ไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มสลาย

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนี้เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ ทั้งนี้เพื่อให้เข้าใจการเกิดปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องศึกษาและทำความเข้าใจกับโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ สารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานที่น่าสนใจอยู่สองแถบ คือ แถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกแยกจากกันโดยมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band Gap) ซึ่งมีความกว้าง E_g กันอยู่

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสในเอควียสเฟส (Aqueous phase) คือ กระบวนการการโฟโตออกซิเดชัน (Photooxidation) ของอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง (Photo) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน E_g ตกกระทบผิวน้ำอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น เปลี่ยนที่อยู่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดสภาวะขาดอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ เรียกว่า โฮล (Hole) แทนด้วยสัญลักษณ์ h_{vb}^+ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในแถบการนำไฟฟ้าแทนด้วยสัญลักษณ์ e_{cb}^- ซึ่ง h_{vb}^+ และ e_{cb}^- สามารถที่จะกลับมาอยู่ในสภาวะเดิมอีกได้ เรียกว่า รีคอมบิเนชัน (Recombination) ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญของกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน และที่ผิวน้ำระหว่างของแข็งและของเหลว (Solid-Liquid interface) อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำไฟฟ้าไปสู่ตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ในสารละลาย เรียกว่า รีดักชัน (Reduction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในสารละลายไปสู่โฮลในแถบวาเลนซ์ เรียกว่า ออกซิเดชัน (Oxidation) ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong oxidation)

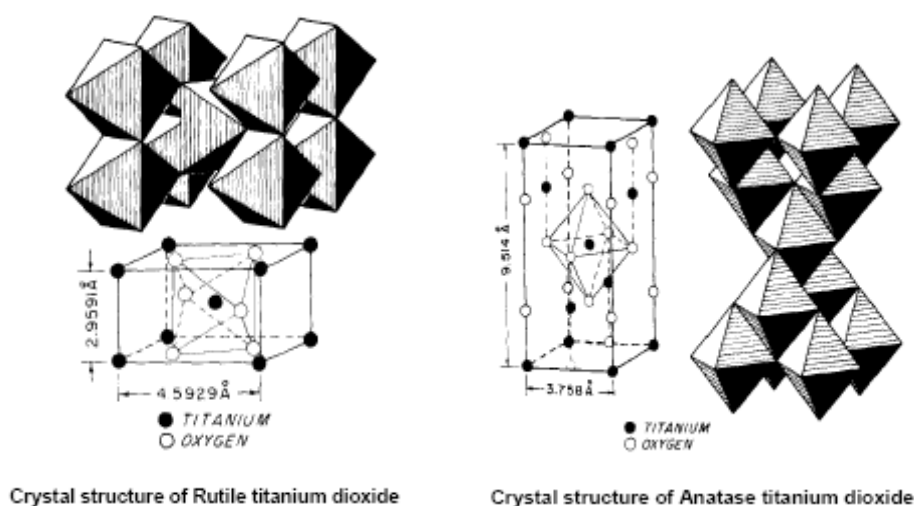
ตารางที่ 2-1 ช่องว่างพลังงาน (Band Gap) ของสารต่าง ๆ

Semiconductor	Band gap E_g (eV)	Insulator	Band gap E_g (eV)
KBr	0.185	Fe_2O_3	3.100
PbTe	0.275	ZnO	3.200
PbS (Galena)	0.350	AsCl	3.200
PbSe	0.400	TiO_2 (Rutile)	3.400
Ge	0.740	ZnS	3.600
Si	1.120	CoO	4.000
GaAs	1.400	NiO	4.200
CdTe	1.450	PbF_2	4.276
CdSe	1.850	Ga_2O_3	4.600
Cu_2O	2.100	BN	4.800
CdO	2.100	UC_2	5.200
GaP	2.250	C (Diamond)	5.330
CdS	2.420	CdF_2	6.200
TlBr	2.480	NaF	6.667
ZnSe	2.600	KCl	7.000
BaTiO_3	2.800	NaCl (Salt)	7.300
AsI	2.800	MgO (Periclase)	7.800
AgBr	2.800	SiO_2 (Fused Silica)	8.000
Alpha-SiC	2.900	BaF_2	8.857

ที่มา : Hench and West (1990)

2.2 ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide)

สารกึ่งตัวนำที่ใช้ในกระบวนการบำบัดทางสิ่งแวดล้อม มักอยู่ในรูปออกไซด์และซัลไฟด์มีหลายชนิดเช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) เป็นต้น ซึ่งรวมไปถึงไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งถูกพิสูจน์แล้วว่าเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เพื่อการบำบัดทางสิ่งแวดล้อมโดยมีข้อดีในการนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการบำบัดน้ำเสีย คือ ประสิทธิภาพสูง มีความโปร่งแสงจึงทำให้แสงส่องผ่านได้เป็นอย่างดี มีพื้นที่ผิวหน้าสูงซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเกาะติดผิว มีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยาและไม่เกิดการกัดกร่อน อีกทั้งไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม (Pozzo et al, 1997) ไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียเมื่อแบ่งตามลักษณะโครงสร้างแบ่งได้เป็น 2 รูปแบบ คือ อนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (rutile) โดยมีโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 2-1 ชื่อทางการค้าได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) หรือไททานิกแอนไฮไดรด์ (Titanic anhydride) โดยมีลักษณะสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์แสดงในตารางที่ 2-2 ไททาเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้ผลิตโดยบริษัทในประเทศเยอรมันนี คือ Degussa P-25 ซึ่งประกอบด้วยอนาเทส (Anatase) 80 เปอร์เซ็นต์ และรูไทล์ (rutile) 20 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าระดับศักย์ไฟฟ้าของคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์เท่ากับ -0.3 และ +2.9 โวลต์ (พีเอช 0) ตามลำดับ และดูดซับแสงที่ความยาวคลื่นต่ำประมาณ 390 นาโนเมตร



ภาพที่ 2-1 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์และแบบอนาเทส

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยมีไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการ (2-3) ถึง (2-6)

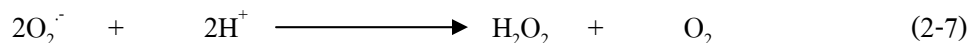


เมื่อ	$h\nu$	=	อนุภาคของแสง (photon)
	h^+_{vb}	=	โฮลที่วาเลนซ์แบนด์
	e^-_{cb}	=	อิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์
	R	=	โมเลกุลของสารอินทรีย์
	M	=	โลหะหนัก

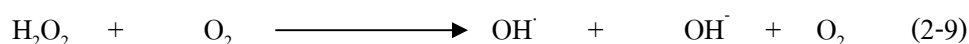
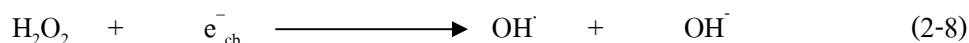
ตารางที่ 2-2 การเปรียบเทียบลักษณะสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์ระหว่างรูไทล์และอนาเทส

Property	Rutile	Anatase
Crytalline	Orthorhombic	Orthorhombic
Band gap energy (eV)	3.030	3.200
Hardness (Mohs)	6.0 – 7.0	5.5 – 6.0
Density (g/cm ³)	4.250	3.894
Gibbs free energy (kcal/mole)	-212.6	-211.4
Lattice constant, a (Å ⁰)	4.593	3.784
Lattice constant, c (Å ⁰)	2.959	9.515
Melting point (°C)	1858	Change to rutile at hight Temperature 800 °C

อิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ดูดผิวไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้โมเลกุลออกซิเจนเปลี่ยนเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลไอออน (O_2^-) ส่วนโฮลที่วาเลนซ์แบนด์สามารถรับอิเล็กตรอนจากโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในสารละลายได้โดยตรง หรือไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^\cdot$) และยังทำให้โมเลกุลของน้ำที่ดูดติดผิวไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลด้วยเช่นกัน ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูง และทำหน้าที่สลายโมเลกุลของสารอินทรีย์ในสารละลายที่ดูดติดผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ส่วนซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลไอออนสามารถที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ดังสมการ (2-7)

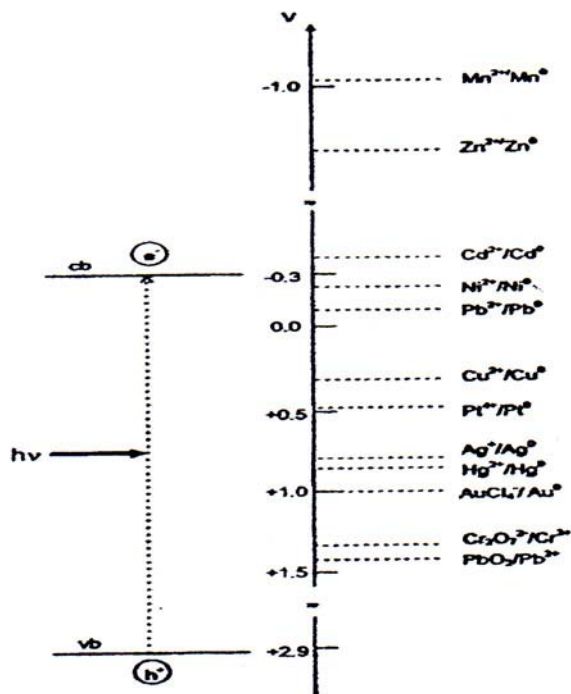


ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ โดยจะทำปฏิกิริยากับ e^-_{cb} ทำให้เกิดเรดิคัล ดังสมการ (2-8) ถึง (2-9)



2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เกิดจากอิเล็กตรอนในคอนดักชันแบนด์ (e^-_{cb}) หรือโฮล (h^+) ในวาเลนซ์แบนด์ทำปฏิกิริยากับโลหะหนัก สารอินทรีย์ หรือไอออนต่าง ๆ ในน้ำนั้น จะต้องคำนึงค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction potential) ด้วย โดยปฏิกิริยารีดักชันของโลหะหนักจะเกิดขึ้นได้เมื่อศักย์ไฟฟ้าของคูโลหะ M^{n+}/M จะต้องเป็นบวกมากกว่าหรือมีค่ามากกว่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในคอนดักชันแบนด์ ดังแสดงในภาพที่ 2-2 จะเห็นได้ว่าตั้งแต่คูโลหะ PbO_2/Pb^{2+} จนถึง Ni^{2+}/Ni^0 สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นคะตะลิสต์ได้ ส่วนคูโลหะตั้งแต่ Cd^{2+}/Cd^0 จนถึง Mn^{2+}/Mn^0 ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ได้ และจะเห็นว่าโลหะทุกตัวสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ได้ เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากกว่าหรือมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของโฮลในวาเลนซ์แบนด์



ภาพที่ 2-2 ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction potential) ของคู่โลหะสัมพันธ์กับระดับพลังงานของคอนดักชันแบนด์และวาเลนแบนด์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่พีเอช 0

2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะลิส

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ได้แก่ ค่าพีเอช (pH) ความเข้มข้นของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved oxygen) และความเข้มของแสง (Light intensity) (Venkatadri and Peters, 1993)

2.4.1 ค่าพีเอช (pH)

ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะลิสขึ้นอยู่กับค่าพีเอชในสารละลายซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดกลืนของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากประจุไฟฟ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปเมื่อค่าพีเอชสูงหรือต่ำ โดยจะเป็นบวกที่ค่าพีเอชต่ำและมีค่าเป็นลบเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้น ซึ่ง Fox and Duley, 1993 กล่าวว่าสำหรับไททาเนียมไดออกไซด์ ค่าพีเอชที่ทำให้ประจุเป็นกลาง (Isoelectric Point) คือ 6 – 6.3 และจากการศึกษาของ Tang et al. (1997) สรุปว่าไฮดรอกซิลเรดิคัลมีความสำคัญในการกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เมื่อค่าพีเอชน้อยกว่า 3 ในขณะที่ไฮดรอกซิลเรดิคัลมีความสำคัญในการ

ทำปฏิกิริยาที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 3 และค่าพีเอชที่เปลี่ยนแปลงไป ยังทำให้ช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำประเภทโลหะออกไซด์ (metal oxide) เปลี่ยนแปลงได้ 0.059 mV/pH unit (Staffot et al, 1996)

2.4.2 ความเข้มข้นของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ Dosage)

อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ในสารละลาย ทำหน้าที่ให้ไฮดรอกซิลเรดิคัลทำปฏิกิริยาและเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดสารปนเปื้อน และทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้สารอินทรีย์ในสารละลายยึดเกาะ โดยการยึดเกาะของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ขึ้นอยู่กับปริมาณและขนาดของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงเป็นปัจจัยหนึ่งในปัจจัยการควบคุมการเกิดปฏิกิริยา แต่ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่มากเกินไปในสารละลาย จะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสลดลง เนื่องจากอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์จะไปขัดขวางแสงที่ส่องไปยังสารละลาย ทำให้ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคแสงและปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลลดลง (Bing-Nan et al., 1999) ปริมาณไททาเนียมที่ใช้ในการศึกษาเรื่องโฟโตออกซิเดชัน ส่วนใหญ่มีความเข้มข้น 1–5 กรัมต่อลิตร (Venkatadri and Peter, 1993)

2.4.3 อุณหภูมิ

จากข้อมูลทางจลศาสตร์ อุณหภูมินับว่าเป็นปัจจัยสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าคงที่อัตราการทำปฏิกิริยาจากสมการของอาร์เรเนียส ได้ดังนี้

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (2-10)$$

เมื่อ	K	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา, นาที ⁻¹ (Reaction rate constant, min ⁻¹)
	A	=	แฟกเตอร์ความถี่, นาที ⁻¹ (Frequency factor, min ⁻¹)
	E _a	=	พลังงานกระตุ้น, จูล/โมล (Activation energy, J mole ⁻¹)
	R	=	ค่าคงที่ (8.314 จูล/โมล เคลวิน)
	T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์, เคลวิน (Absolution temperature, K)

โดยสามารถหาพลังงานกระตุ้น (E_a) ได้จากความชันของกราฟลอการิทึมที่เขียนกราฟระหว่างค่าคงที่อัตราการทำปฏิกิริยา (K) กับค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ 1/T (langphasuk, 1997)

$$\ln K = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (2-11)$$

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการทำปฏิกิริยาของ e^-_{cb} และ h^+_{vb} กับสารปนเปื้อนในสารละลายมีค่ามากกว่าอัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ e^-_{cb} และ h^+_{vb} และอาจเนื่องมาจากความถี่ในการชนกันของโมเลกุลมีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และอาจเนื่องมาจากการลดลงของพลังงานกระตุ้นในการทำปฏิกิริยา (Serpone and Pelizzetti, 1989)

2.4.4 ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved oxygen)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนละลายในสารละลายเพิ่มขึ้น ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส เพราะออกซิเจนจะยึดเกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำหน้าที่ยึดจับ e^-_{cb} ที่คอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์ไอออน และจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) ต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (สมการที่ 2-7) ด้วยเหตุนี้ ออกซิเจนจึงทำหน้าที่เป็นตัวยึดเวลาการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ e^-_{cb} และ h^+_{vb} นอกจากนี้ ออกซิเจนยังทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลอีกด้วย

2.4.5 ความเข้มของแสง (Light intensity)

เนื่องจากความเข้มของแสง (คือ พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา หรืออนุภาคแสง 1 โฟตอน ที่มีความถี่ ν มีพลังงาน $E = h\nu$ คิดเป็น 1 ควอนตัม) ซึ่งขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงโดยตรง ถ้าให้พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบนหนึ่งหน่วยพื้นที่ของผิวหน้าโลหะเป็น E_r ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบบน} &= \frac{\text{พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบน}}{\text{พลังงานของแสง 1 โฟตอน}} \\ &= E_r / h\nu \\ \text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบบนต่อ 1 วินาที} &= \frac{\text{ความเข้มแสง}}{h\nu} \end{aligned}$$

ซึ่งมีสมมุติฐานว่า 1 โฟตอน จะทำให้เกิด 1 โฟโตอิเล็กตรอน (ทบทวนมหาวิทยาลัย, 2533) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าจำนวนโฟโตอิเล็กตรอน $\sim$ จำนวนโฟตอน $\sim$ ความเข้มของแสง

การที่จะกระตุ้นไททาเนียมไดออกไซด์ให้เกิด e^-_{cb} และ h^+_{vb} ต้องใช้ความยาวคลื่นประมาณ 390 นาโนเมตร หรือต้องใช้พลังงานอย่างน้อย 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (Tseng and Haung, 1991) และมีรายงานของ Ollis และคณะ ในปีค.ศ.1991 ได้สรุปผลของความเข้มแสงที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไว้ว่าที่ระดับความเข้มแสงต่ำอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสงที่ระดับความเข้มแสงปานกลาง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามรากที่สองของความเข้มแสง และที่ระดับความเข้มแสงสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่ขึ้นกับความเข้มแสง และอัตราการเกิด

ปฏิกิริยาที่คงที่ เมื่อถึงจุดกำเนิดของการเคลื่อนย้ายมวล (quantum efficiency of degradation = สัดส่วนของการสลายตัวต่อจำนวนโฟตอนที่ใช้) จะมีค่าคงที่ที่ระดับความเข้มแสงต่ำ และจะแปรผกผันกับรากที่สองของความเข้มแสงที่ระดับความเข้มแสงปานกลางและจะแปรผกผันกับความเข้มแสงที่ระดับความเข้มแสงสูง

2.5 คลื่นแสงที่พบในแสงอาทิตย์

แสงแดดประกอบด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ดังนี้

2.5.1 UVC มีความยาวคลื่น 100 - 290 นาโนเมตร แสงในช่วงนี้โดยมากจะถูกดูดซับโดยก๊าซโอโซนในบรรยากาศ ฉะนั้นแสงอุลตราไวโอเลตที่มาถึงโลกจะอยู่ระหว่างช่วงความยาวคลื่น 290 - 400 นาโนเมตร

2.5.2 UVB มีความยาวคลื่น 290 - 320 นาโนเมตร แสงในช่วงนี้ทำให้เกิดผิวเกรียมแดดและผิวหนังอักเสบ เป็นตัวหลักที่ทำให้ผิวแก่ก่อนวัย และทำให้เกิดมะเร็งผิวหนังได้บ่อยขึ้น

2.5.3 UVA มีความยาวคลื่น 320 - 400 นาโนเมตร แสงในช่วงนี้ทำให้เกิดผิวคล้ำแดดโดยกระตุ้นให้เกิดการสร้างเมลานิน แต่ไม่ทำให้เกิดการอักเสบ

2.5.4 Visible light มีความยาวคลื่น 400 - 800 นาโนเมตร

2.5.5 Infrared light มีความยาวคลื่น 800 - 1,700 นาโนเมตร

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ ได้แก่

1. ศึกษาการเตรียม S-doped TiO_2 โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) และการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้
2. ศึกษาการเตรียม S-doped TiO_2 ที่ดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันชนิดต่าง ๆ และการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

3.1 สารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3-1 แสดงรายชื่อสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	เกรด
ไททานเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium isopropoxide)	Fluka	Analytical Reagent (AR)
ไทโอยูเรีย (thiourea)	Fluka	laboratory
เอทานอล (ethanol)	Labscan Asia	laboratory
เมทิลีนบลู (methylene blue)	BDH	laboratory
ไอรอนคลอไรด์ (iron(III)chloride)	Merck	laboratory
โครเมียมคลอไรด์ (chromium(III)chloride)	Fluka	laboratory
วานาเดียมคลอไรด์ (vanadium(III)chloride)	Aldrich	laboratory

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง (electronic balance, Sartorius Model CP224S)
2. เครื่องกวนสารละลายแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer, Whatman Model MS 1)
3. เครื่องกลั่นแบบลดความดัน (evaporator, BUCHI)
4. เตาเผา (furnace, Heraeus Model M 110)
5. เตาอบ (oven, Binder Model FD 240)
6. เครื่องเขย่า (shaker, IKA Model MS 1)
7. เครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (centrifuge, KCE Model PLC-05)
8. เครื่องไนโตรเจนแอบซอร์พชัน (N_2 Absorption; BET, BEL Japan Model BELSORP-mini)
9. เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์
(Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR, Perkin Elmer Model Spectrum 2000)
10. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer; UV-Vis, JASSCO Model 7800)
11. เครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD, Philips Model X'Pert)
12. บีกเกอร์ (beaker)
13. แท่งแก้วกวนสารละลาย (stirring rod)
14. ปิเปต (pipette)
15. ถ้วยระเหย (basin)
16. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
17. หลอดทดลอง (test tube)

3.2 การวางแผนการทดลอง

3.2.1 การเตรียม S-doped TiO₂ โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) และการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้

3.2.1.1 การเตรียม S-doped TiO₂ โดยการเผาภายใต้บรรยากาศปกติ

3.2.1.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้

3.2.1.2.1 วิเคราะห์พื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.2.1.2.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)

3.2.1.2.3 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

3.2.1.2.4 วิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

3.2.1.3 ศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิค ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.1.3.1 ศึกษากราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายเมทิลีนบลู

3.2.1.3.2 การวิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.2 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วยไอออนของโลหะเหล็กและการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

3.2.2.1 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺

3.2.2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ที่เตรียมได้

3.2.2.2.1 วิเคราะห์พื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.2.2.2.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)

3.2.2.2.3 วิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

3.2.2.3 ศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.2.3.1 ศึกษากราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.2.3.2 วิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลินบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.3 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วยไอออนของโลหะโครเมียมและการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

3.2.3.1 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺

3.2.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺ ที่เตรียมได้

3.2.3.2.1 วิเคราะห์พื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺ โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.2.3.3 ศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.3.3.1 ศึกษากราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.3.3.2 วิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลินบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.4 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วยไอออนของโลหะวานาเดียมและการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

3.2.4.1 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺

3.2.4.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ ที่เตรียมได้

3.2.4.2.1 วิเคราะห์พื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.2.4.3 ศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.4.3.1 ศึกษากราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายวานเนเดียมคลอไรด์ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.4.3.2 วิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลินบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.1 การเตรียม S-doped TiO₂ โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) และการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้

3.2.1.1 การเตรียม S-doped TiO₂ โดยการเผาภายใต้บรรยากาศปกติ

S-doped TiO₂ ถูกเตรียมโดยการนำไททานเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium isopropoxide) มาทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรีย (thiourea) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:2 และ 1:4 โดยใช้เอทานอล (ethanol) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร เป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำสารละลายมากรองที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาระเหยเอาเอทานอลออกด้วยเครื่องกลั่นแบบลดความดัน (evaporator) ดังแสดงในภาพที่ 3-1 จนกระทั่งได้ผงของแข็งสีขาว จากนั้นนำไปเผาภายใต้บรรยากาศปกติในเตาเผา (furnace) ดังแสดงในภาพที่ 3-2 เตาเผาชนิดนี้สามารถให้ความร้อนได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 1200 °C มีขั้นตอนการเตรียม S-doped TiO₂ โดยการเผาดังต่อไปนี้

1. นำผงของแข็งสีขาวที่เตรียมได้จำนวน 10.00 กรัม บรรจุลงในถ้วยระเหยแล้วนำไปใส่ในเตาเผา ทำการเปิดสวิตช์เตาเผาและตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 400 °C
2. ทำการเผาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเริ่มจับเวลาเมื่อเตาเผามีอุณหภูมิ 400 °C
3. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผามาบด เพื่อให้ผลิตภัณฑ์มีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน
4. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1 ถึง 3 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 500 °C และ 600 °C ตามลำดับ โดยใช้เวลาเท่าเดิม และที่อัตราส่วน 1:2 จะเผาเฉพาะที่อุณหภูมิ 400 °C และ 600 °C เท่านั้น



ภาพที่ 3-1 เครื่องกลั่นแบบลดความดัน (evaporator)



ภาพที่ 3-2 เตาเผาสำหรับเตรียม S-doped TiO_2 (furnace, $T_{\text{max}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3.2.1.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้

ในขั้นตอนการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ จะทำการวิเคราะห์ในรูปผง เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ได้แก่

1. เครื่องไนโตรเจนแอบซอร์พชัน (N₂ Absorption ; Autosorp) เพื่อหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้
2. เครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD, Philips Model X'Pert) เพื่อวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้
3. เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer ; FT-IR, Perkin Elmer Model Spectrum 2000) เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้
4. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer, JASSCO Model 7800) เพื่อวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้

หลักการของเครื่องมือวิเคราะห์แต่ละชนิดได้แสดงรายละเอียดไว้ในภาคผนวก ก

3.2.1.2.1 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค

Brunauer-Emmett-Teller (BET)

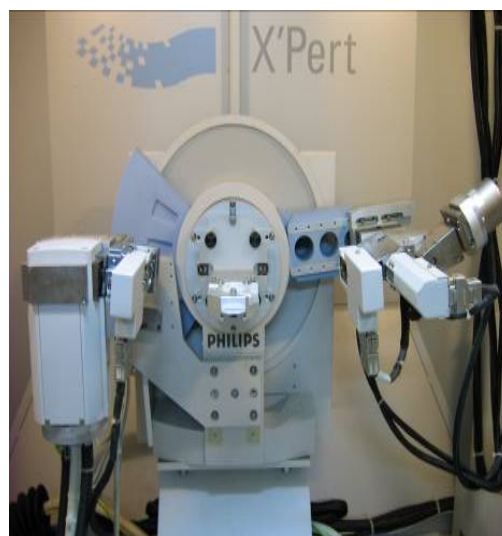
S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ ถูกนำมาหาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องไนโตรเจนแอบซอร์พชัน (N₂ Absorption ; Autosorp) ดังภาพที่ 3-3 ทำการวิเคราะห์โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ประมาณ 0.1 ถึง 0.2 กรัม ทำการ Out Gas โดยนำ Sample Cell ไปตั้งที่ Sample Preparation Station เพื่อไล่ความชื้นและสารระเหยต่าง ๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยทำการ Out Gas ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ในสภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำ Sample Cell ไปติดตั้งที่ Analysis Station เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่างด้วยวิธีการดูดซับก๊าซไนโตรเจน กำหนดให้ค่าความดัน P/P₀ มีค่าอยู่ระหว่าง 0.05-0.3 ด้วยก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 77.4 เคลวิน หรือ -195.8 องศาเซลเซียส เครื่องจะทำการวัดค่าการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวอย่างที่ความดันต่าง ๆ และนำค่าการดูดซับมาคำนวณหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่างโดยใช้สมการของ BET



ภาพที่ 3-3 เครื่องไนโตรเจนแอบซอร์พชัน (N₂ Absorption ; Autosorp)

3.2.1.2.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)

S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเพื่อระบุชนิดของสารที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer; XRD, Philips Model X'Pert ดังแสดงในภาพที่ 3-4 โดยใช้ Cu, K_α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์จากตำแหน่ง 0 – 90 degree 2 theta



ภาพที่ 3-4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

3.2.1.2.3 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) และ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้นำไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR); Perkin Elmer Model Spectrum 2000 ดังแสดงในภาพที่ 3-5 ทำการวิเคราะห์ ในช่วงเลขคลื่น (wave number) ตั้งแต่ 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ สารตัวอย่างถูกเตรียมด้วยวิธี KBr disk



ภาพที่ 3-5 เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

3.2.1.2.4 วิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค

UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้นำไปวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ดังแสดงในภาพที่ 3-6 ทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น (wavelength) ตั้งแต่ 300 - 650 นาโนเมตร สารตัวอย่างถูกเตรียมด้วยวิธี KBr disk



ภาพที่ 3-6 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer)

3.2.1.3 ศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้ โดยเทคนิค ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.1.3.1 ศึกษากราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายเมทิลินบลู

เตรียมสารละลายเมทิลินบลู โดยชั่งสารเมทิลินบลูมา 0.01 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับให้มีปริมาตร 100 ml ในขวดวัดปริมาตรจะได้สารละลายเมทิลินบลูเข้มข้น 100 ppm หลังจากนั้นสารละลายถูกนำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm ตามลำดับ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 660 nm. โดยใช้เซลล์กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank

3.2.1.3.2 วิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลินบลูหลังจากเติม S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

ก) ศึกษาผลของระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิล

เปิดสารละลายเมทิลินบลู 5 ml ใส่ในหลอดทดลองขนาด 10 ml เติม S-doped TiO_2 ปริมาณ 0.05 กรัม ที่เตรียมที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 เฝ้าที่อุณหภูมิ 600 °C ลงในสารละลายเมทิลินบลูที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 4 ppm นำมาเขย่าให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่า (shaker) ดังแสดงในภาพที่ 3-7 เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปทดสอบกับแสงในช่วงวิสิเบิลในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้น ภายในชุดทดลองประกอบด้วยหลอดยูวี 18 วัตต์ จำนวน 1 หลอด วางอยู่ด้านล่าง ส่วนด้านบนมี

หลอดไฟนีออน (ซึ่งมีแสงในช่วงวิสิเบิลรวมอยู่ด้วย) 20 วัตต์ จำนวน 2 หลอด ติดอยู่ ดังแสดงในภาพที่ 3-8 ให้ได้รับแสงที่ระยะเวลา 1, 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นนำมาทำให้ตะกอนตกลงสู่ด้านล่างด้วยเครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (centrifuge) ดังแสดงในภาพ 3-9 เป็นเวลา 20 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 660 nm. โดยใช้เซลล์กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง



ภาพที่ 3-7 เครื่องเขย่า (shaker)



ภาพที่ 3-8 ชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้น



ภาพที่ 3-9 เครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (centrifuge)

ข) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู

ปิเปตสารละลายเมทิลีนบลู 5 ml ใส่ในหลอดทดลองขนาด 10 ml เติม S-doped TiO_2 ปริมาณ 0.05 กรัม ที่เตรียมที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 เผาที่อุณหภูมิ 600°C ลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ คือ 1, 2, 4, 8 และ 12 ppm ตามลำดับ นำมาเขย่าให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปให้ได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้น จากนั้นนำมาทำให้ตะกอนตกลงสู่ด้านล่างด้วยเครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลางเป็นเวลา 20 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 660 nm. โดยใช้เซลล์กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

ค) ศึกษาผลของสภาวะของแสงในช่วงต่าง ๆ

ปิเปตสารละลายเมทิลีนบลู 5 ml ใส่ในหลอดทดลองขนาด 10 ml เติมไททานเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO_2 ชนิดต่าง ๆ อย่างละ 0.05 กรัม นำมาเขย่าให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปทดสอบกับแสงที่สภาวะต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3-2 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำมาทำให้ตะกอนตกลงสู่ด้านล่างด้วยเครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลางเป็นเวลา 20 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 660 nm. โดยใช้เซลล์กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

ตารางที่ 3-2 แสดงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะของแสงที่ใช้ทดสอบ

ชนิดของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เติมลงใน สารละลายเมทิลีนบลู	สถานะของแสงที่ทดสอบ			
	ไม่ได้รับแสง	แสงช่วงยูวี	แสงช่วงวิสิเบิล	แสงอาทิตย์
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	/	/	/	/
ไททาเนียม ไดออกไซด์ (TiO ₂)	/	/	/	/
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400 °C	/	X	/	X
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C	/	X	/	X
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	/	/	/	/
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400 °C	/	X	/	X

หมายเหตุ / ทำการวิเคราะห์
 X ไม่ได้ทำการทดสอบ

3.2.2 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺ และการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

3.2.2.1 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺

S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิด ถูกเตรียมโดยการนำไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium isopropoxide) มาทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรีย (thiourea) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 โดยใช้เอทานอล (ethanol) ปริมาณ 500 ml เป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำสารละลายมากรองที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาระเหยเอทานอลออกด้วยเครื่องกลั่นแบบลดความดัน (evaporator) จนกระทั่งได้ผงของแข็งสีขาว จากนั้นนำไปเผาในเตาเผา (furnace) ที่อุณหภูมิ 600 °C ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ผงของแข็งสีเหลือง แล้วนำมาเติมลงในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (iron(III)chloride), สารละลายโครเมียมคลอไรด์ (chromium(III) chloride) และสารละลายวานาเดียมคลอไรด์ (vanadium(III) chloride) ตามลำดับ ที่ปริมาณต่าง ๆ กัน คือ 3, 4, 5, 6 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับสารละลายวานาเดียมคลอไรด์นั้นถูกเตรียมที่ปริมาณ 3, 5, 7 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำสารละลายมากรองอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปกรองเพื่อให้ได้ผงของแข็ง จากนั้นนำผงของแข็งที่ได้มาอบในเตาอบ ดังแสดงในภาพที่ 3-9 ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



ภาพที่ 3-9 เตาอบ (oven)

3.2.2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} ที่เตรียมได้

ในขั้นตอนการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} จะทำการวิเคราะห์ในรูปผง เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ได้แก่

1. เครื่องไนโตรเจน แอ็บซอร์พชัน (N_2 Absorption ; Autosorp)

เพื่อหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันที่เตรียมได้

2. เครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD, Philips

Model X'Pert) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันที่เตรียมได้

3. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer, JASSCO

Model 7800) เพื่อวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันที่เตรียมได้

3.2.2.2.1 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันที่เตรียมได้ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ถูกนำมาหาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องไนโตรเจนแอ็บซอร์พชัน (N_2 Absorption ; Autosorp)

3.2.2.2.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)

S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} ที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเพื่อระบุชนิดของสารที่เตรียมได้และเพื่อศึกษาว่าไอออนของโลหะทรานสิชันที่นำมาปรับแต่ง S-doped TiO_2 นั้นเข้าไปแทรกตัวเป็นผลึกหรือถูกดูดซับอยู่ในรูปของไอออนอิสระ จึงทำการวิเคราะห์เฉพาะไอออนของ Fe^{3+} เท่านั้น ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer; XRD, Philips Model X'Pert โดยใช้ Cu , K_α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์จากตำแหน่ง $15 - 40^\circ$ degree 2θ

3.2.2.2.3 วิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ V^{3+} โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ V^{3+} ที่เตรียมได้นำไปวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น (wavelength) ตั้งแต่ $400 \text{ nm} - 650 \text{ nm}$ สารตัวอย่างถูกเตรียมด้วยวิธี KBr disk

3.2.2.3 ศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ที่เตรียมได้
โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2.2.3.1 การทำกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายที่ใช้
ในการดูดซับ

ก) ศึกษากราฟมาตรฐานของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์

เตรียมสารละลายไอรอน(III)คลอไรด์ โดยชั่งสารไอรอน(III)คลอไรด์มา 0.01 กรัม ละลายด้วย
น้ำกลั่นแล้วปรับให้มีปริมาตร 100 ml ในขวดวัดปริมาตรจะได้สารละลายไอรอน(III)คลอไรด์ เข้มข้น
100 % หลังจากนั้นสารละลายถูกนำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.00, 2.00, 3.00,
4.00 และ 5.00 % ตามลำดับ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 380 nm. โดยใช้เซลล์
กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank

ข) ศึกษากราฟมาตรฐานของสารละลายโครเมียมคลอไรด์

เตรียมสารละลายโครเมียม(III)คลอไรด์ โดยชั่งสารโครเมียม(III)คลอไรด์มา 0.01 กรัม ละลาย
ด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับให้มีปริมาตร 100 ml ในขวดวัดปริมาตรจะได้สารละลายโครเมียม(III)คลอไรด์
เข้มข้น 100 % หลังจากนั้นสารละลายถูกนำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.00, 2.00,
3.00, 4.00 และ 5.00 % ตามลำดับ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 580 nm. โดยใช้
เซลล์กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank

ค) ศึกษากราฟมาตรฐานของสารละลายวานาเดียมคลอไรด์

เตรียมสารละลายวานาเดียม(III)คลอไรด์ โดยชั่งสารวานาเดียม(III)คลอไรด์มา 0.01 กรัม
ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับให้มีปริมาตร 100 ml ในขวดวัดปริมาตรจะได้สารละลายวานาเดียม
(III)คลอไรด์เข้มข้น 100 % หลังจากนั้นสารละลายถูกนำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้นเท่ากับ
1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00 และ 8.00 % ตามลำดับ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาว
คลื่นเท่ากับ 430 nm. โดยใช้เซลล์กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank

3.2.4.3.2 วิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม
S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิค
ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

ปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูมา 5 ml ใส่ในหลอดทดลองขนาด 10 ml เติม S-doped TiO₂ ที่
ปรับแต่งด้วย Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 4 ppm อย่างละ 0.05 กรัม นำมาเขย่าให้เข้า
กันด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปปรับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำมา

ทำให้ตะกอนตกลงสู่ด้านล่างด้วยเครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลางเป็นเวลา 20 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 430 nm. โดยใช้เซลล์กว้าง 1 cm. และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียม S-doped TiO₂ โดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) และการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้

4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้

S-doped TiO₂ ถูกเตรียมโดยการนำไททานเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium isopropoxide) มาทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรีย (thiourea) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:2 และ 1:4 โดยใช้เอทานอล (ethanol) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร เป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำสารละลายมากรองที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาระเหยเอทานอลออกจนได้ผงของแข็งสีขาว จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน คือ 400 °C, 500 °C และ 600 °C ตามลำดับ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายได้สภาวะที่มีออกซิเจน โดยที่อัตราส่วน 1:2 จะเผาเฉพาะที่อุณหภูมิ 400 °C และ 600 °C

S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ พบว่ามีลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียด มีสีเหลือง โดยลักษณะสีของผงที่ได้แตกต่างกันตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4-1 และภาพที่ 4-1 ก. ถึง 4-1 ง.

ตารางที่ 4-1 แสดงสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการเตรียมและลักษณะของสีที่ได้ของ S-doped TiO₂

อัตราส่วนโดยโมล (TiO ₂ : Thiourea)	อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (°C)	ลักษณะสีของ S-doped TiO ₂ ที่เตรียมได้
1:4	400	สีเหลืองปนน้ำตาล
	500	สีเหลือง
	600	สีเหลือง
1:2	400	สีเหลืองอ่อน
	600	สีเหลืองอ่อน



ภาพที่ 4-1 ก. ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้



ภาพที่ 4-1 ข. อัตราส่วน 1:4 อุณหภูมิ 500 °C



ภาพที่ 4-1 ค. อัตราส่วน 1:4 อุณหภูมิ 500 °C



ภาพที่ 4-1 ง. อัตราส่วน 1:4 อุณหภูมิ 600 °C



ภาพที่ 4-1 จ. อัตราส่วน 1:2 อุณหภูมิ 400 °C



ภาพที่ 4-1 ฉ. อัตราส่วน 1:2 อุณหภูมิ 600 °C

ภาพที่ 4-1 ก. - ฉ. แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ

จากภาพที่ 4-1 ก. – ฉ. จะเห็นได้ว่า S-doped TiO_2 ที่ได้จากการเตรียมที่สภาวะต่าง ๆ จะมีลักษณะเป็นผงละเอียด มีสีเหลือง ซึ่งสีที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากอะตอมของซัลเฟอร์จากไทโอยูเรียที่เข้าไป

แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยความเข้มข้นของ S-doped TiO_2 ที่แตกต่างกัน นั้นมีผลมาจากอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม กล่าวคือ ที่อัตราส่วน 1:4 ความเข้มข้นของ S-doped TiO_2 จะมากกว่าที่อัตราส่วน 1:2 นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผามีผลต่อความเข้มข้นของสีอีกด้วย กล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูงกว่า $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความเข้มข้นของ S-doped TiO_2 จะมากขึ้นตามไปด้วย ดังจะเห็นได้จาก S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 และ 1:4 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ พงสีเหลืองที่ได้มีความเข้มข้นมากกว่าเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าเมื่ออัตราส่วนในการเตรียมและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสูงขึ้น ทำให้ได้ผง S-doped TiO_2 ที่ให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลอย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น เห็นได้จากปกติไททาเนียมไดออกไซด์มีสีขาว ซึ่งดูดกลืนแสงในช่วงยูวี (280-400 นาโนเมตร) หลังจากผ่านการเตรียมจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง จึงส่งผลทำให้ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล (575-585 นาโนเมตร) เห็นได้จากผลการเตรียม S-doped TiO_2 ที่อัตราส่วน 1:4 และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้ผงมีสีเหลืองเข้มมากที่สุด ในขณะที่ S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ พงสีเหลืองที่ได้มีความเข้มเพียงเล็กน้อยแสดงว่าเริ่มมีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากการที่มีปริมาณซัลเฟอร์อยู่น้อยกว่าในสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน

4.1.2 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้

4.1.2.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO_2 โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ ถูกนำมาวิเคราะห์การดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO_2 ทำการวิเคราะห์โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ประมาณ 0.1 ถึง 0.2 กรัม ทำการ Out Gas โดยนำ Sample Cell ไปตั้งที่ Sample Preparation Station เพื่อไล่ความชื้นและสารระเหยต่าง ๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยทำการ Out Gas ที่อุณหภูมิ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในสภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำ Sample Cell ไปติดตั้งที่ Analysis Station เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่างด้วยวิธีการดูดซับก๊าซไนโตรเจน กำหนดให้ค่าความดัน P/P_0 มีค่าอยู่ระหว่าง 0.05-0.3 ด้วยก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 77.4 K หรือ $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ เครื่องจะทำการวัดค่าการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวอย่างที่ความดันต่าง ๆ และนำค่าการดูดซับมาคำนวณหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่างโดยใช้สมการของ BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO₂ ที่สภาวะต่าง ๆ โดยเทคนิค BET

Mole Ratio (TiO ₂ : Thiourea)	Calcine temperature (°C)	Relative Surface Area (m ² /g)	Pore Diameter (nm)
TiO ₂	600	7.64	2.013
1:4	400	44.99	1.927
	500	27.79	1.922
	600	20.80	1.918
1:2	400	43.63	1.933
	600	24.68	1.925

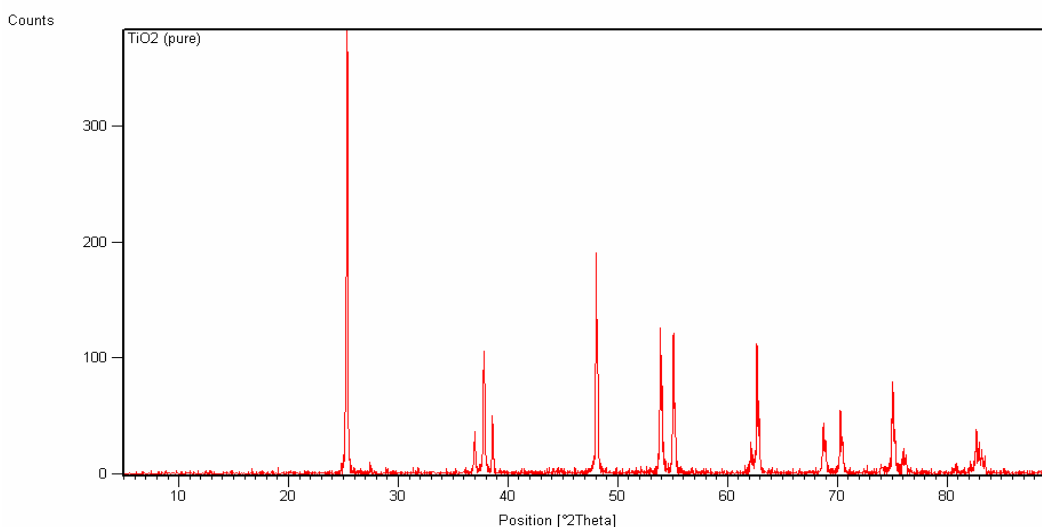
จากการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวทั้งหมดของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 °C มีค่าเท่ากับ 7.64 m²/g พื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่อัตราส่วน 1:4 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 °C, 500 °C และ 600 °C มีค่าเท่ากับ 44.99 , 27.79 และ 20.80 m²/g ตามลำดับ ส่วนพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่อัตราส่วน 1:2 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 °C และ 600 °C มีค่าเท่ากับ 43.63 และ 24.68 m²/g เมื่อเปรียบเทียบระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้กับ S-doped TiO₂ พบว่ามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่อ doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ อาจเนื่องมาจากการที่อะตอมของซัลเฟอร์เข้าไปแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นดังกล่าว ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้น มีผลทำให้พื้นที่ผิวของ S-doped TiO₂ มีค่าลดลง ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากการที่อุณหภูมิพยายามลดพลังงานพื้นผิวลงโดยที่อุณหภูมิรวมตัวกันให้ใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine สูง ทำให้รูพรุนขนาดเล็ก (micropore; < 2 นาโนเมตร) ที่เกิดจากโครงสร้างที่เป็นออสติเนียนเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบผลึกที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น ความเป็นรูพรุนจึงต่ำลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนลดลง เห็นได้ชัดจากการเตรียม S-doped TiO₂ ที่อัตราส่วน 1:4 และเผาที่อุณหภูมิ 600 °C มีพื้นที่ผิวลดลงเป็นสองเท่าของที่เตรียมที่อุณหภูมิ 400 °C

4.1.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค

X-ray powder diffraction (XRD)

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเพื่อระบุชนิดของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) และ S-doped TiO₂ ที่สภาวะต่าง ๆ ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) โดยใช้ Cu,K α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์จากตำแหน่ง 0– 90 degree 2 theta ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4-2 ถึงภาพที่ 4-4

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ปรากฏ XRD pattern ดังแสดงในภาพที่ 4-2

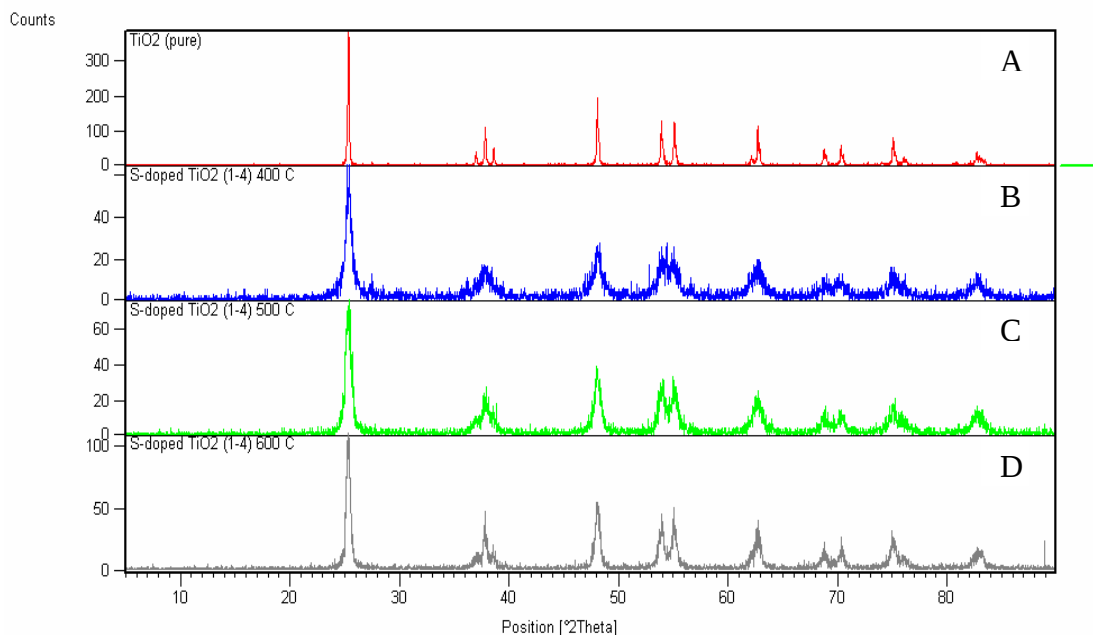


ภาพที่ 4-2 XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้

จากผลการวิเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction พบว่า XRD pattern มีเฟสของอนาเทส (anatase) ปรากฏ diffraction line ที่แคบตรงตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 25.5° และ 48° ปรากฏ diffraction line ที่กว้างบริเวณตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 37-39°, 54-55° และ 69-70° (XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐานเฟสอนาเทส แสดงดังภาพ ค-1 ภาคผนวก ค) และ XRD pattern มีเฟสของรูไทล์ (rutile) ปรากฏ diffraction line ที่กว้างบริเวณตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 62-63° และ 69-70° (XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐานเฟสรูไทล์ แสดงดังภาพ ค-2 ภาคผนวก ค) ทำให้สามารถระบุชนิดของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ว่าเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์รวมกันอยู่ ดังแสดงในตารางที่ 4-3 และจากลักษณะ diffraction line ที่แหลม ทำให้สามารถระบุลักษณะของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ว่ามีลักษณะเป็นผลึก (crystalline)

4.1.2.2.1 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ S-doped TiO₂

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง titanium isopropoxide กับ thiourea เท่ากับ 1:4 ใช้เวลาในการ calcine 3 ชั่วโมงและผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิ 400 °C, 500 °C และ 600 °C ตามลำดับ ปรากฏ XRD pattern ดังแสดงในภาพที่ 4-3



ภาพที่ 4-3 XRD pattern ของ S-doped TiO₂ (อัตราส่วน 1:4) ผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิต่าง ๆ;

(A) TiO₂ pure, (B) S-doped TiO₂ (1:4 ; 400 °C), (C) S-doped TiO₂ (1:4 ; 500 °C),
(D) S-doped TiO₂ (1:4 ; 600 °C)

จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้หลังจากผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction พบว่า XRD pattern ที่ปรากฏมีลักษณะ diffraction line ที่คล้ายคลึงกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ทำให้สามารถระบุชนิดของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ว่าเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์รวมกันอยู่ ดังแสดงในตารางที่ 4-3 และจากลักษณะ diffraction line ที่แหลมแต่มีฐานค่อนข้างกว้างอยู่ด้วย ทำให้สามารถระบุลักษณะของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ว่ามีลักษณะเป็นผลึกแต่ลักษณะผลึกที่เกิดขึ้นนั้นยังมีความเป็นผลึกไม่สูงมากนัก

ตารางที่ 4-3 แสดงส่วนประกอบของเฟสไททาเนียมไดออกไซด์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้และ S-doped TiO₂ ที่สภาวะต่าง ๆ

สารตัวอย่าง	เฟสของไททาเนียมไดออกไซด์*	
	% Anatase	% Rutile
ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้	95	5
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400 °C	93	7
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 600 °C	98	2
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400 °C	94	6
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C	97	3
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	99	1

(* หมายถึง % Anatase และ % Rutile ของไททาเนียมไดออกไซด์ ได้จากการคำนวณจากโปรแกรม X'Pert HighScore Plus Version: 2.1 (2.1.0) 2004 PANalytical B.V. ของเครื่อง X-ray diffractometer; Philips Model X'Pert)

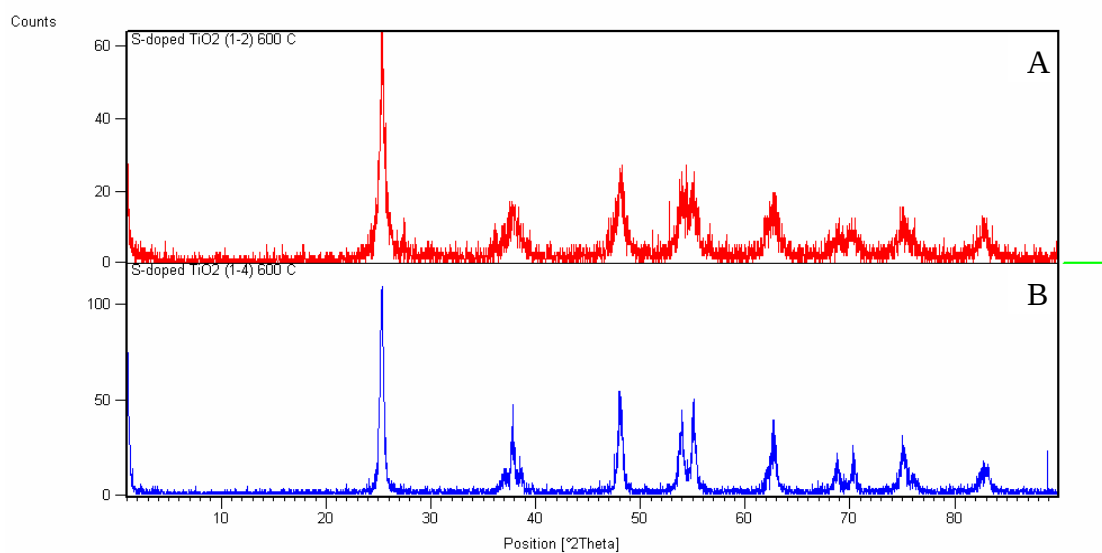
จากตารางที่ 4-3 การเตรียม S-doped TiO₂ อัตราส่วน 1:4 ที่อุณหภูมิ 400 °C พบว่ามีเฟสของอนาเทสและรูไทล์เกิดขึ้นเท่ากับ 94% และ 6% ตามลำดับ แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น 500 °C และ 600 °C พบว่าเฟสอนาเทสมีเปอร์เซ็นต์เพิ่มขึ้น ในขณะที่เฟสรูไทล์มีเปอร์เซ็นต์ลดลง เนื่องจากเฟสอนาเทสจะเสถียรกว่าเฟสรูไทล์ที่อุณหภูมิต่ำ ตรงกับวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซึ่งใช้ในรูปของเฟสอนาเทสเป็นส่วนใหญ่ แสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการ calcine ให้สูงขึ้น ส่งผลให้ S-doped TiO₂ มีความเป็นเฟสของอนาเทสมากขึ้นและความเป็นเฟสรูไทล์ลดลง เห็นได้จากการที่อุณหภูมิที่ 600 °C มีความเป็นเฟสอนาเทสสูงถึง 99 % และมีเฟสรูไทล์อยู่เพียง 1% เท่านั้น

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้กับ S-doped TiO_2 พบว่าความเป็นผลึกลดลงเมื่อ doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ ซึ่งสนับสนุนการที่อะตอมของซัลเฟอร์เข้าไปแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้ความเป็นผลึกลดลงดังกล่าว

นอกจากนี้ยังพบว่าความกว้างของ diffraction line มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine เพิ่มขึ้นและเมื่อเผาที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะให้ลักษณะของ diffraction line ที่แหลมและมีความเข้ม (intensity) สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ โดยสังเกตจาก diffraction line มีลักษณะที่แหลมและแคบ (sharp and narrow line) มากขึ้น ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่า S-doped TiO_2 มีแนวโน้มความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการ calcine ให้สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการหาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคไนโตรเจนแอดซอร์พชัน (BET) ดังตารางที่ 4-2 โดย S-doped TiO_2 ที่ผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีพื้นที่ผิวสูงกว่าที่เตรียมที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.1.2.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลที่ใช้ในการเตรียม S-doped TiO_2

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้โดยผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง titanium isopropoxide กับ thiourea เท่ากับ 1:2 และ 1:4 ตามลำดับ ปรากฏ XRD pattern ดังแสดงในภาพที่ 4-4



ภาพที่ 4-4 XRD pattern ของ S-doped TiO_2 ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) โดยใช้อัตราส่วนต่าง ๆ ในการเตรียม;

(A) S-doped TiO_2 (1:2 ; $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), (B) S-doped TiO_2 (1:4 ; $600\text{ }^{\circ}\text{C}$)

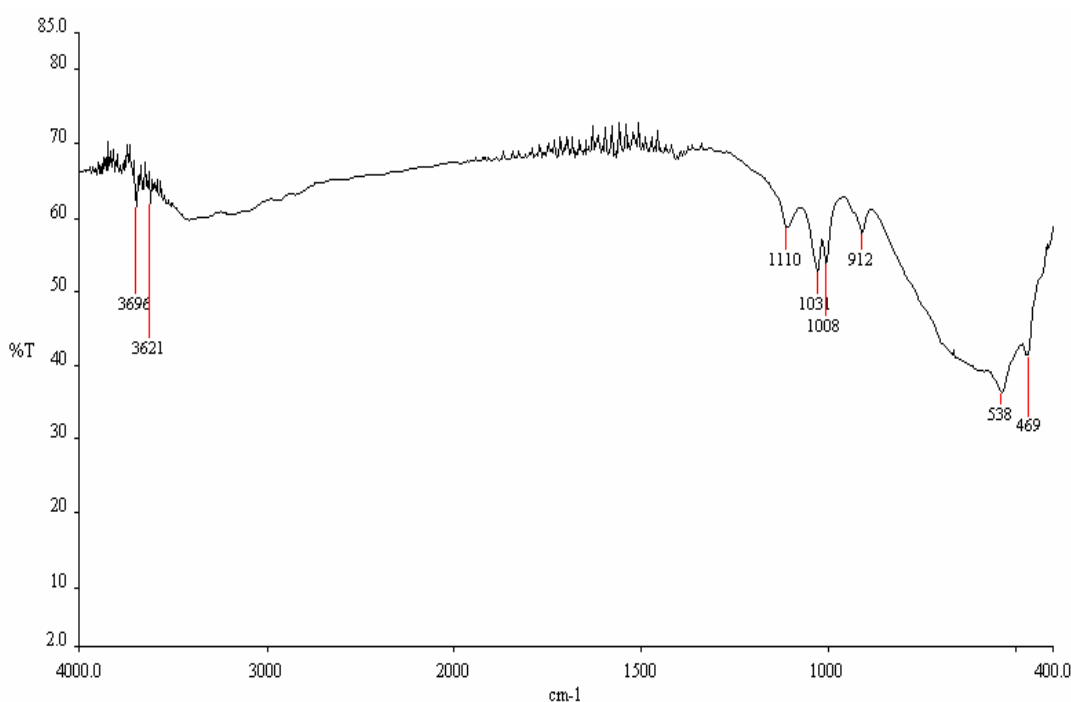
จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนต่าง ๆ ในการเตรียม ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction พบว่า เมื่ออัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมเพิ่มขึ้นจาก 1:2 เป็น 1:4 มีผลทำให้ความเข้มของ diffraction line ที่ตำแหน่ง 2 Theta สูงขึ้น ส่งผลทำให้ความเป็นผลึกของ S-doped TiO_2 เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความกว้างของ diffraction line มีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ โดยสังเกตจาก diffraction line มีลักษณะที่แหลมและแคบมากขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมจึงมีผลต่อการเกิดผลึกของ S-doped TiO_2

4.1.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ S-doped TiO_2 โดยเทคนิค

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งถูกเตรียมในรูป KBr disc (pellet technique) ทำการวิเคราะห์จาก 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} ได้ผลดังภาพที่ 4-5 ถึง 4-11 ซึ่ง vibrational frequency ที่เกิดขึ้นจากหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4-4 ถึง 4-7 ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ปรากฏสเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 4-3



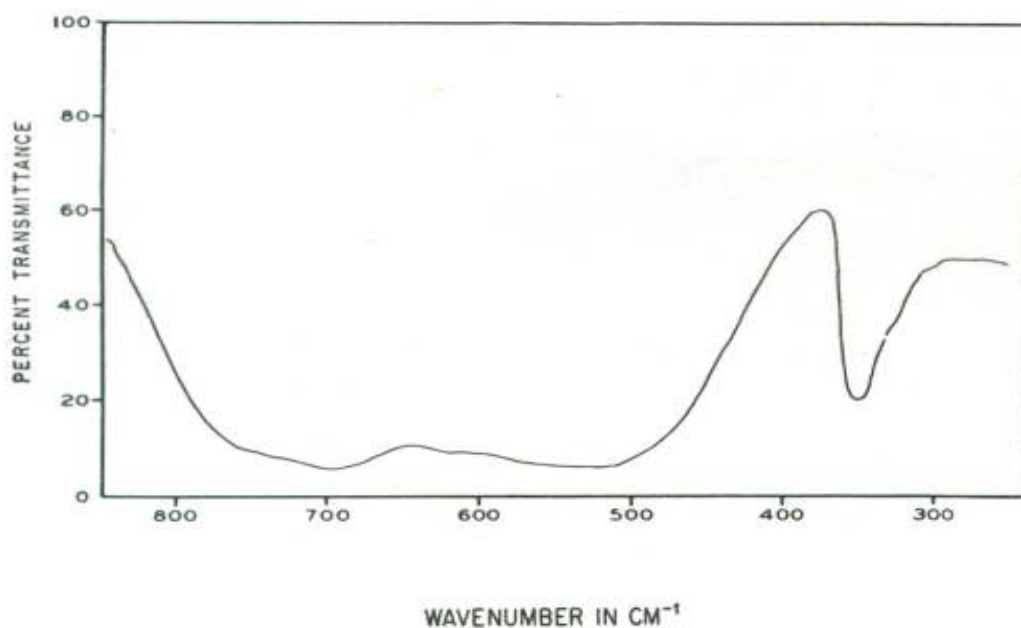
ภาพที่ 4-5 อินฟราเรดสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้

vibrational modes ที่สำคัญที่ปรากฏในสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4-4

ตารางที่ 4-4 Vibrational Modes ที่พบในไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้

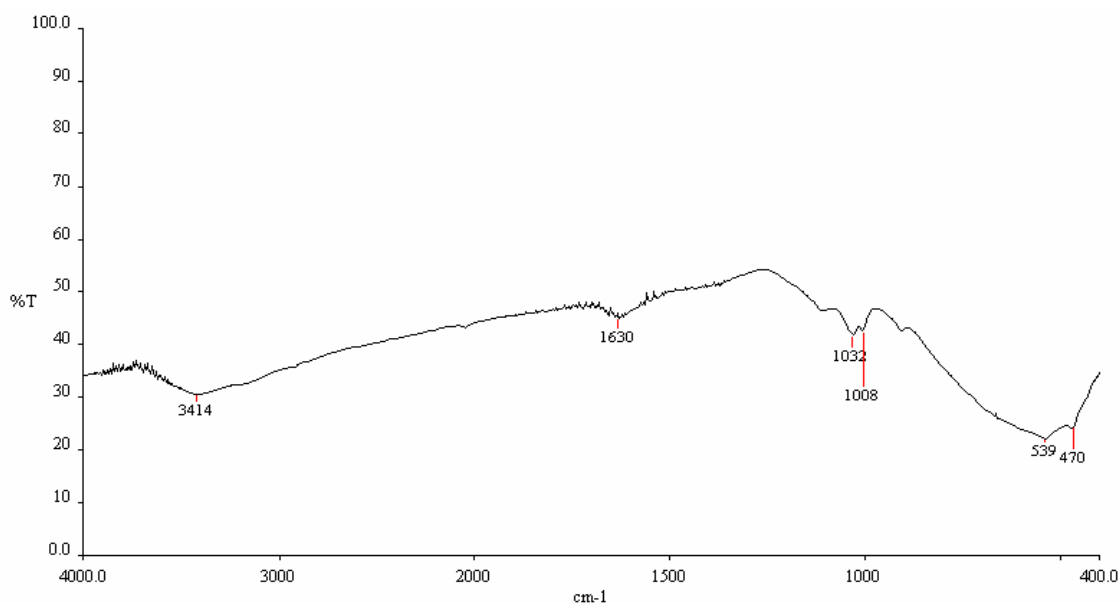
Sample	Vibrational Modes	Wave number (cm^{-1})
Titanium dioxide (TiO_2)	O–Ti–O bending	469, 538
	Ti–O stretching	1008 , 1031
	O–H stretching	3621

จะเห็นได้ว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประกอบด้วยพันธะระหว่าง Ti และ O ซึ่งได้แก่ O–Ti–O และ Ti–O ซึ่งพบ vibrational modes ต่าง ๆ ดังนี้ คือ ที่เลขคลื่น 469 และ 538 cm^{-1} ซึ่งเกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O–Ti–O แบบ bending และที่เลขคลื่น 1008 และ 1031 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของพันธะ Ti–O แบบ stretching นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่เลขคลื่น 3621 cm^{-1} อาจเกิดเนื่องจากการสั่นของ O–H แบบ stretching จากโมเลกุลของน้ำที่มา adsorb อยู่บนพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ และจากการเปรียบเทียบระหว่างสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้และไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐานเฟสอานาเทส (แสดงดังภาพที่ 4-4) พบว่าปรากฏ vibrational modes ที่ความถี่เดียวกัน แสดงให้เห็นว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันหลักที่สำคัญซึ่งมีความคล้ายคลึงและใกล้เคียงกับเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐานเฟสอานาเทส ซึ่งรวมไปถึงมีลักษณะพื้นผิวทางกายภาพที่คล้ายคลึงกัน



ภาพที่ 4-6 อินฟราเรดสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสอนาเทส)

จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง titanium isopropoxide กับ thiourea เท่ากับ 1:4 และผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิ 400 °C ด้วยเทคนิค FT-IR ปรากฏสเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 4-7



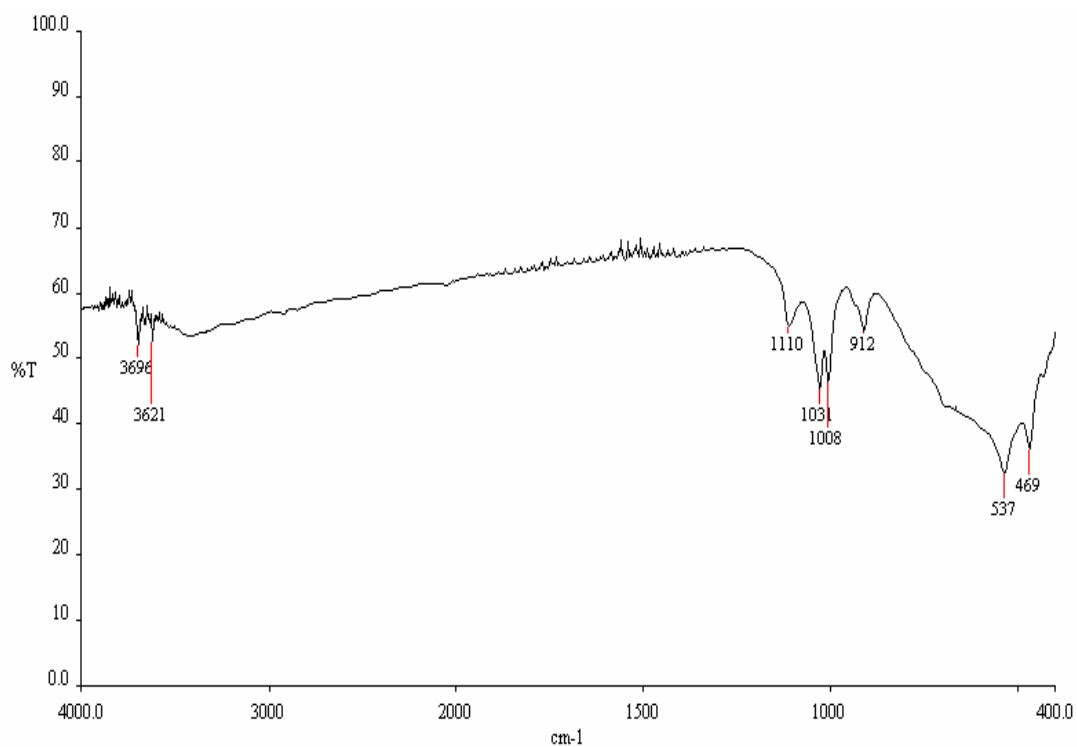
ภาพที่ 4-7 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400 °C

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสเปกตรัมของ TiO_2 และ S-doped TiO_2 ที่อัตราส่วน 1:4 อุณหภูมิ 400°C พบว่า vibrational modes ที่ปรากฏนั้นมีความคล้ายคลึงกัน ดังแสดงในตารางที่ 4-5 ข้อแตกต่างที่ไม่เห็นเด่นชัดอาจเนื่องมาจากมีเพียงอะตอมของซัลเฟอร์บางส่วนเข้าไปแทนที่อะตอมของไททาเนียมในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ หรืออาจแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของ ไททาเนียมไดออกไซด์ ทั้งนี้ไม่ปรากฏสัญญาณที่เด่นชัดของ O-S-O เนื่องจากปริมาณของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างมีไม่มาก การปรากฏสัญญาณการสั่นของ C-H แบบ bending ที่เลขคลื่น 1630 cm^{-1} อาจเกิดเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine ยังไม่สูงมาก (400°C) จึงทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ใช้ในการเตรียมยังอาจหลงเหลือเจือปนอยู่บ้าง จึงปรากฏสัญญาณดังกล่าว

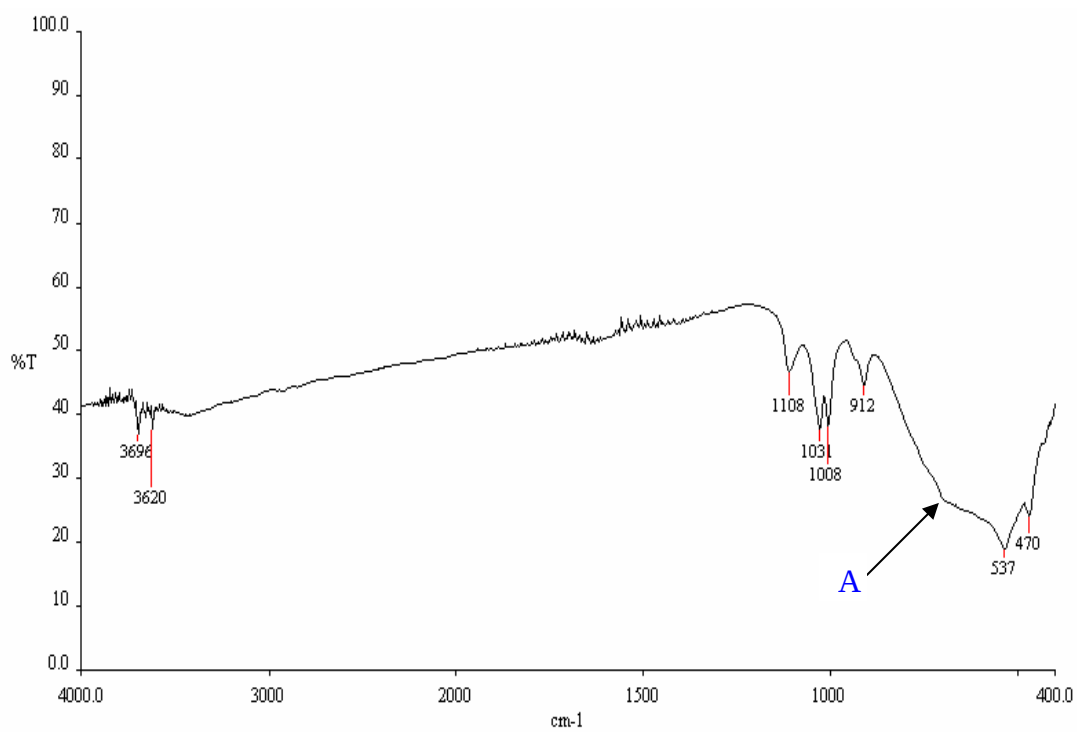
ตารางที่ 4-5 Vibrational Modes ที่พบใน S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400°C

Sample	Vibrational Modes	Wave number (cm^{-1})
S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400°C	O-Ti-O bending	470, 539
	Ti-O stretching	1008, 1032
	C-H bending	1630
	O-H stretching	3414

จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง titanium isopropoxide กับ thiourea เท่ากับ 1:4 และผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิ 500°C และ 600°C ด้วยเทคนิค FT-IR ปรากฏสเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 4-8 และ 4-9 ตามลำดับ



ภาพที่ 4-8 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C



ภาพที่ 4-9 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C

ซึ่งพบ vibrational modes ที่สำคัญได้แก่ ที่เลขคลื่น 469 และ 537 cm^{-1} เกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O–Ti–O แบบ bending และที่เลขคลื่น 1008 และ 1031 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของพันธะ Ti–O แบบ stretching นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ตำแหน่ง A ตรงกับเลขคลื่น 700 cm^{-1} ซึ่งเกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O–S–O แบบ bending ซึ่งอาจเกิดจากการที่อะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกหรือแทนที่อะตอมของไททานเนียมในโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ และที่เลขคลื่น 3621 cm^{-1} ยังคงปรากฏสัญญาณเนื่องจากการสั่นสะเทือนของพันธะ O–H แบบ stretching จากโมเลกุลของน้ำที่มา adsorb อยู่บนพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 4-6

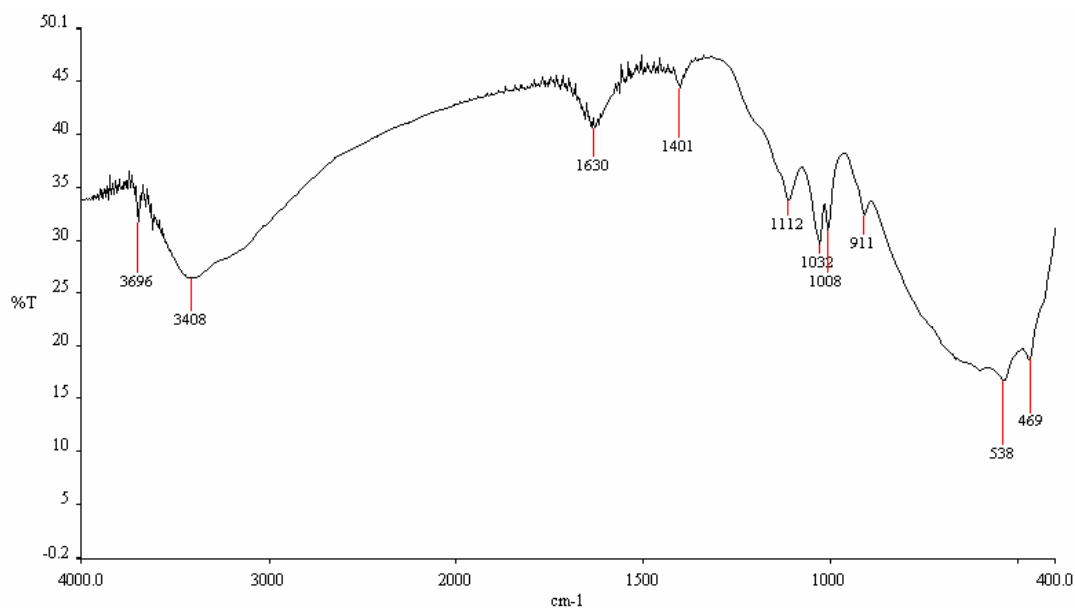
ตารางที่ 4-6 Vibrational Modes ที่พบใน S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C และที่อุณหภูมิ 600 °C

Sample	Vibrational Modes	Wave number (cm^{-1})
S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C	O–Ti–O bending O–S–O bending Ti–O stretching O–H stretching	469 , 537 700 1008 , 1031 3621
S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	O–Ti–O bending O–S–O bending Ti–O stretching O–H stretching	470 , 537 700 1008 , 1031 3620

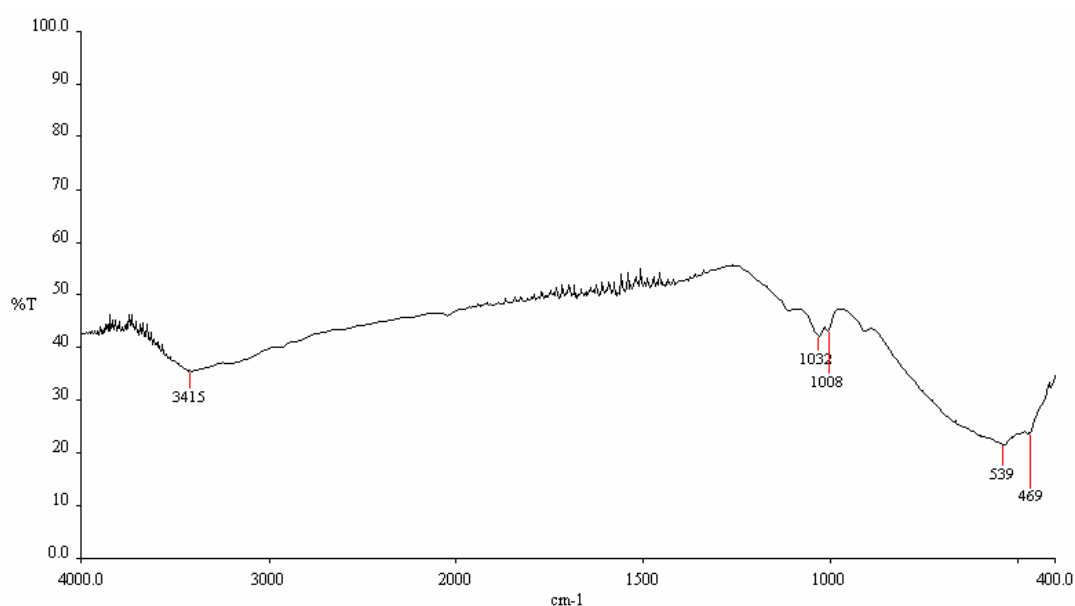
การที่ไม่ปรากฏ vibrational modes ของ C–H แบบ bending หายไปเมื่อเทียบกับ S-doped TiO_2 ที่อุณหภูมิ 400 °C นั้น อาจเนื่องมาจากการที่อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมสูงพอที่จะทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์เกิดการสลายตัวออกไป เหลือเพียงอะตอมของซัลเฟอร์ที่หลงเหลือแทรกอยู่ในโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ ดังปรากฏสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 700 cm^{-1} ทั้งนี้สัญญาณมีความเข้ม

ต่ำและไม่ปรากฏเด่นชัดมากอาจเกิดเนื่องจากปริมาณของซัลเฟอร์ที่เข้าไปในโครงสร้างยังมีปริมาณที่น้อย จึงไม่ปรากฏสเปกตรัมที่เด่นชัดดังกล่าว

จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ S-doped TiO_2 ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง titanium isopropoxide กับ thiourea เท่ากับ 1:2 และผ่านการ calcine ที่อุณหภูมิ 400 °C และ 600 °C ด้วยเทคนิค FT-IR ปรากฏสเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 4-10 และ 4-11 ตามลำดับ



ภาพที่ 4-10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400 °C



ภาพที่ 4-11 อินฟราเรดสเปกตรัมของ S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 600 °C

จากสเปกตรัมพบ vibrational modes ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้คือ ที่เลขคลื่น 469 และ 538 cm^{-1} เกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O–Ti–O แบบ bending และที่เลขคลื่น 1008 และ 1032 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของพันธะ Ti–O แบบ stretching นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่เลขคลื่น 3408 และ 3415 cm^{-1} ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากการสั่นสะเทือนของพันธะ O–H แบบ stretching จากโมเลกุลของน้ำที่มา adsorb อยู่บนพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 4-7 และการที่ S-doped TiO_2 ที่อุณหภูมิ 600°C ไม่ปรากฏ vibrational modes ของ C–H แบบ bending หายไปเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิ 400°C นั้น อาจเนื่องมาจากการที่อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมสูงพอที่จะทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์เกิดการสลายตัวออกไปได้

ตารางที่ 4-7 Vibrational Modes ที่พบใน S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400°C และที่อุณหภูมิ 600°C

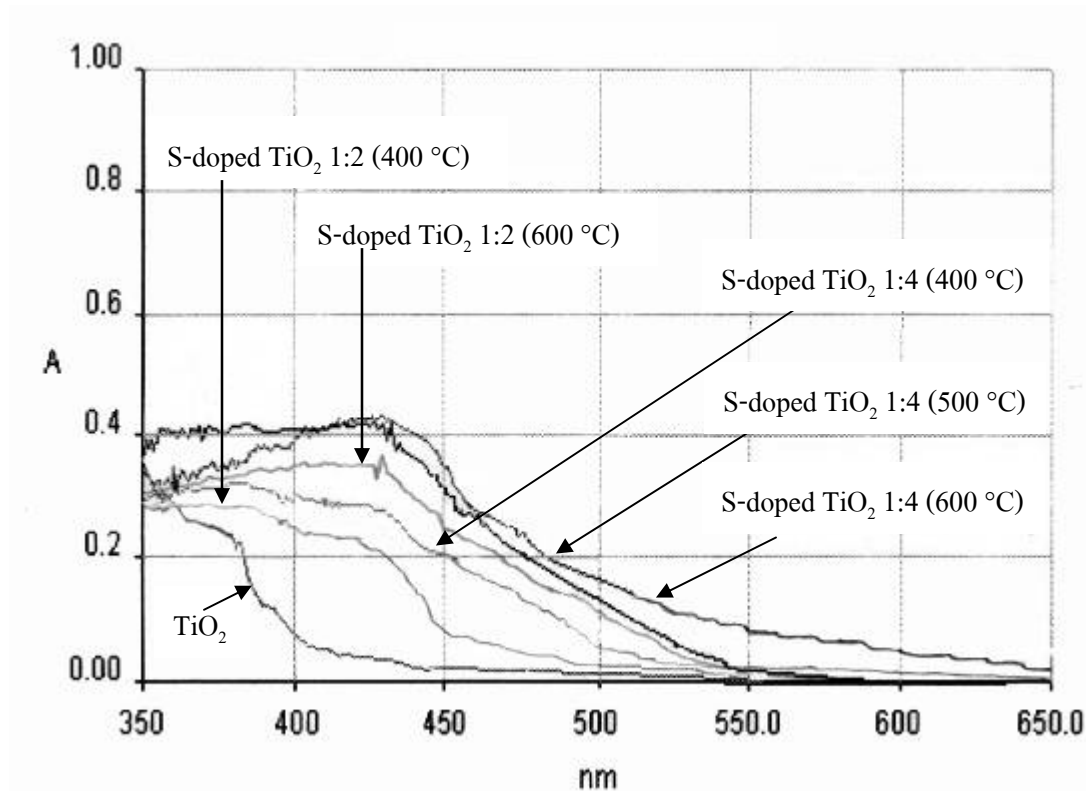
Sample	Vibrational Modes	Wave number (cm^{-1})
S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400°C	O–Ti–O bending	469, 538
	Ti–O stretching	1008, 1032
	C–H bending	1401, 1630
	O–H stretching	3408
S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 600°C	O–Ti–O bending	469, 539
	Ti–O stretching	1008, 1032
	O–H stretching	3415

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง S-doped TiO_2 อัตราส่วน 1:2 และ S-doped TiO_2 อัตราส่วน 1:4 ที่อุณหภูมิ 600°C พบว่า vibrational modes ที่ปรากฏนั้นมีความคล้ายคลึงกันและให้สัญญาณที่ตำแหน่งเดียวกัน เนื่องมาจากการที่ S-doped TiO_2 ทั้ง 2 อัตราส่วนมีโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกัน จึงปรากฏสัญญาณที่ให้สเปกตรัมออกมาคล้ายคลึงกัน แต่มีข้อแตกต่างที่เห็นได้อย่างเด่นชัดคือ S-doped TiO_2 ที่อัตราส่วน 1:4 จะให้สัญญาณที่เลขคลื่น 700 cm^{-1} ซึ่งเกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O–S–O แบบ bending จากการที่อะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกหรือแทนที่อะตอมของไททาเนียมในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ทั้งนี้การที่ S-doped TiO_2 อัตราส่วน 1:2 ไม่ปรากฏสัญญาณดังกล่าว อาจเนื่องมาจากปริมาณอะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างยังมีไม่มากนัก

4.1.2.4 การวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิค

ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

จากการวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ TiO₂ และ S-doped TiO₂ ด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis) ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4-12



ภาพที่ 4-12 UV-Vis Spectra ของ TiO₂ และ S-doped TiO₂ ที่ผ่านการเตรียมที่สภาวะต่าง ๆ

จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 388 นาโนเมตร ตรงกับระดับพลังงานในช่วง band gap ของไททาเนียมไดออกไซด์ (3.2 eV) [1] ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงยูวี (280-400 นาโนเมตร) โดยปกติ แต่เมื่อนำ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้มาศึกษาการดูดกลืนแสงพบว่า สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล (400-700 นาโนเมตร) ได้ดีขึ้น ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากอะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ดังเห็นได้จากเกิดการเลื่อนและเพิ่มขึ้นของช่วงการดูดกลืนแสงไปยังความยาวคลื่นที่สูงขึ้น

ในขณะที่ผง S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 °C เริ่มมีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลแต่ยังเกิดการเลื่อนของแถบการดูดกลืนแสงเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากการที่มีปริมาณซัลเฟอร์อยู่น้อยกว่าในสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และเผาที่

อุณหภูมิ 400 °C เท่ากัน ซึ่งสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้นั้นมีลักษณะใกล้เคียงกับสเปกตรัม S-doped TiO₂ ของ Teruhisa Ohno และคณะ[1] (แสดงดังภาพที่ ง-1 ในภาคผนวก ง) ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าเมื่ออัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม S-doped TiO₂ มากขึ้น มีผลทำให้ค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น เห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 ให้ค่าดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีกว่า S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 เมื่อเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน (600°C)

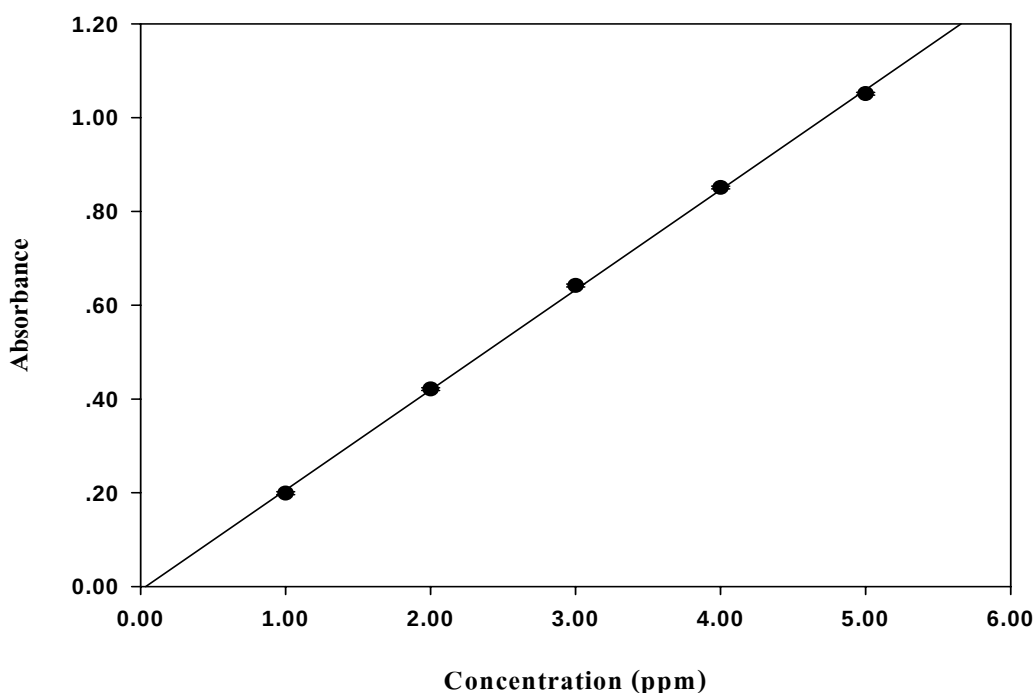
นอกจากนี้ยังพบอีกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine มีผลต่อการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ กล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C ความสามารถในการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ ในช่วงวิสิเบิลจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย อาจเกิดเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้เพิ่มสูงขึ้น (500 และ 600°C) โมเลกุลของสารอินทรีย์มีการสลายตัวออกไปจนหมด แต่เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ calcine ยังไม่สูงมากนัก (400°C) อะตอมของซัลเฟอร์ยังคงอยู่ในรูปของสารประกอบ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของสีที่เตรียมได้ ซึ่งมีความเข้มมากขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา และอะตอมของซัลเฟอร์สามารถเข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ดังเห็นได้ S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 และ 1:4 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 °C มีการเพิ่มขึ้นของช่วงการดูดกลืนแสงไปยังช่วงของความยาวคลื่นที่สูงขึ้นมากกว่าเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วนเดียวกัน แต่ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำกว่า (400 °C) ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine สูงขึ้น ทำให้ได้ผง S-doped TiO₂ ที่บริสุทธิ์ขึ้นและให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ดีขึ้น เมื่อพิจารณาจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ในอัตราส่วน 1:4 เผาที่อุณหภูมิ 400°C, 500°C และ 600°C พบว่ามีความสัมพันธ์กันคือ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้น ปรากฏการสั่นของพันธะ O-S-O แบบ bending ซึ่งแสดงถึงการแทนที่ของอะตอมซัลเฟอร์ในโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์มากขึ้น ซึ่งเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และเผาที่อุณหภูมิ 600°C ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุดและสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีที่สุด

4.1.3 การศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

(UV-Visible Spectroscopy)

4.1.3.1 การทำกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายเมทิลินบลู

ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูสามารถวิเคราะห์ได้ จากการทำกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานเมทิลินบลูที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 660 นาโนเมตร นำผลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในภาพที่ 4-13



ภาพที่ 4-13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลินบลูที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลินบลูที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1.00 ppm ถึง 5.00 ppm เป็นกราฟเส้นตรง บ่งบอกถึงค่าแอมชอร์แบนซ์ของสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 0.2114x - 0.0017$ เป็นสมการเส้นตรงมีจุดตัดแกน y ที่ -0.0017 และมีค่า $r^2 = 0.9996$ ซึ่งเป็นค่าที่บอกขอบเขตความแม่นยำสำหรับการหาค่าความเข้มข้นของสารละลาย โดยค่าที่บอกขอบเขตความแม่นยำ (regression; r^2) ควรมีค่าที่พอเหมาะเพื่อให้ได้ผลถูกต้อง นั่นคือควรมีค่าใกล้เคียง 1

4.1.3.2 การวิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

4.1.3.2.1 ผลของระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิล

ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่เตรียมที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 เหนือที่อุณหภูมิ 600 °C ลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 4 ppm เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลที่เวลาต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลของระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิลที่มีต่อประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ในการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู ซึ่งสภาวะที่ได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลทำโดยการนำมาวางในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้น เปิดสวิตช์เฉพาะช่วงของแสงวิสิเบิลเท่านั้น ได้ผลดังแสดงไว้ในตารางที่ 4-8

ตารางที่ 4-8 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂

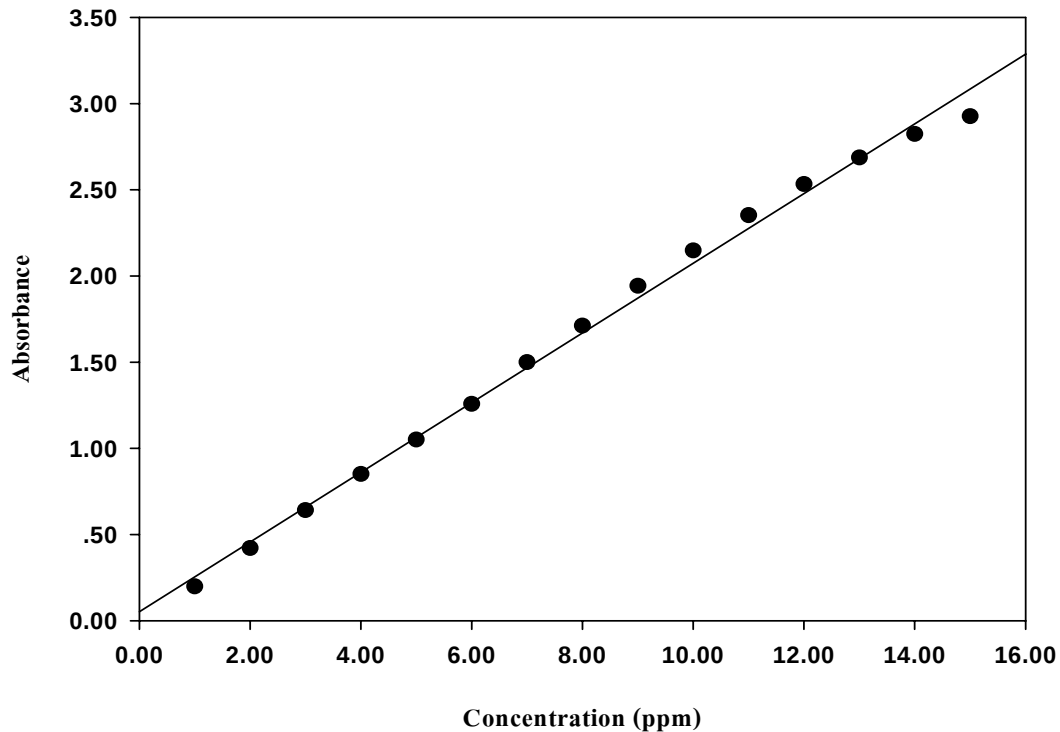
ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 และเหนือที่อุณหภูมิ 600 °C ลงในสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 4 ppm เมื่อได้รับแสงวิสิเบิลที่ระยะเวลาต่าง ๆ (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิลของสารละลายเมทิลีนบลู (ชั่วโมง)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
1	4.00	3.04 ± 0.01	24.00 ± 0.25
2	4.00	2.95 ± 0.05	26.25 ± 1.25
3	4.00	2.76 ± 0.02	31.00 ± 0.50
4	4.00	2.70 ± 0.01	32.50 ± 0.25
5	4.00	1.75 ± 0.02	56.25 ± 0.50
6	4.00	2.66 ± 0.03	33.50 ± 0.75
7	4.00	2.69 ± 0.01	32.75 ± 0.25

จากตารางที่ 4-8 จะเห็นได้ว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่ได้รับแสงวิสิเบิลที่ระยะเวลาต่าง ๆ พบว่าสามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงไปได้ต่าง ๆ กัน ดังเห็นได้จากระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิลที่ 5 ชั่วโมง ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูมากกว่าที่เวลาการได้รับแสง 1 ชั่วโมง ถึง 2 เท่า แสดงว่าระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิลมีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลู กล่าวคือ การได้รับแสงวิสิเบิลเป็นเวลามากกว่า 1 ชั่วโมง ทำให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น แต่เมื่อถึงระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิลที่มากกว่า 5 ชั่วโมง แนวโน้มเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของเมทิลีนบลูลดลงและค่อย ๆ คงที่ เนื่องมาจากถึงจุดสมดุลของการทำปฏิกิริยาแล้ว แม้ว่าให้ระยะเวลาการได้รับแสงวิสิเบิลเพิ่มขึ้น จึงไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูไปมากกว่านี้อีก ดังนั้นจากผลการทดลองดังกล่าว จึงได้เลือกสภาวะในการได้รับแสงวิสิเบิลที่ระยะเวลา 5 ชั่วโมง มาทำการศึกษาต่อไป

4.1.3.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู

ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO_2 ที่เตรียมที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 เฝ้าที่อุณหภูมิ 600°C และได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อเติมลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีต่อประสิทธิภาพของ S-doped TiO_2 ในการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู ซึ่งสภาวะที่ได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลทำโดยการนำวางในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้น เปิดสวิตช์เฉพาะช่วงของแสงวิสิเบิลเท่านั้น ได้ผลดังแสดงไว้ในตารางที่ 4-9



ภาพที่ 4-14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้น 1.00 ppm ถึง 15.00 ppm

พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1.00 ppm ถึง 15.00 ppm เป็นกราฟเส้นตรง บ่งบอกถึงค่าแอมพลิจูดของสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 0.2072x + 0.0019$ เป็นสมการเส้นตรงมีจุดตัดแกน y ที่ +0.0019 และมีค่า $r^2 = 0.9954$

ตารางที่ 4-9 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 เฝาท่อนอุณหภูมิ 600 °C และได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อเติมลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	1.00	0.78 ± 0.01	22.00 ± 0.25
	2.00	1.50 ± 0.05	25.00 ± 1.25
	4.00	2.75 ± 0.02	31.25 ± 0.50
	8.00	6.83 ± 0.01	14.63 ± 0.25
	12.00	9.73 ± 0.03	18.92 ± 0.75

จากตารางที่ 4-9 จะเห็นได้ว่าการเติม S-doped TiO₂ ที่เตรียมที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 เฝาท่อนอุณหภูมิ 600 °C ลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าสามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้ต่าง ๆ กัน ดังเห็นได้จากความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ 4 ppm ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูมากกว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ 2 ppm ถึง 2 เท่า แสดงว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีผลต่อเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของเมทิลีนบลู กล่าวคือ ที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมากกว่า 1 ppm ทำให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น แต่ที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู 8 ppm เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูน้อยกว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ 4 ppm ถึง 2 เท่า เนื่องมาจากถึงจุดสมดุลของการทำปฏิกิริยาแล้ว ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การสลายตัวจึงไม่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย

4.1.3.2.3 ผลของสภาวะของแสงในช่วงต่าง ๆ

ก) สภาวะเมื่อไม่ได้รับแสงและได้รับแสงในช่วงวิสิเบิล

ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO₂ ที่สภาวะต่าง ๆ เมื่อไม่ได้รับแสงและได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

เพื่อศึกษาผลของสภาวะของแสงที่มีต่อประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ในการสลายสารละลายเมทิลีนบลู ซึ่งสภาวะที่ไม่ได้รับแสงทำโดยการนำสารละลายเมทิลีนบลูที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ มาวางในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้นแต่ไม่ให้ได้รับแสงเลย และสภาวะที่ได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลทำโดยการนำมาวางในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้นเช่นเดียวกันแต่เปิดสวิตช์เฉพาะช่วงของแสงวิสิเบิลเท่านั้น ได้ผลดังแสดงไว้ในตารางที่ 4-10 และตารางที่ 4-11 ตามลำดับ

ตารางที่ 4-10 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO₂ ที่สภาวะต่าง ๆ เมื่อไม่ได้รับแสงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	4.00	4.00 ± 0.01	0.00 ± 0.25
ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	4.00	4.00 ± 0.05	0.00 ± 1.25
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400 °C	4.00	4.00 ± 0.02	0.00 ± 0.50
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400 °C	4.00	4.00 ± 0.01	0.00 ± 0.25
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C	4.00	4.00 ± 0.03	0.00 ± 0.75
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	4.00 ± 0.02	0.00 ± 0.50

จากความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ควบคุมไม่ให้ได้รับแสงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูยังคงสภาพเดิมอยู่ได้ ถึงแม้ว่ามีการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปก็ตาม เนื่องจากโดยปกติไททาเนียมไดออกไซด์จะแสดงความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมื่อมีพลังงานจากแสงมากระตุ้น เมื่ออนุภาคนิวเคลียสของสารถึงตัวนำถูกอนุภาคของแสง ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (Eg) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคนิวเคลียสถึงตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่วาเลนซ์แบนด์ขึ้นเรียกว่า โฮล (Hole) ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในคอนดักชันแบนด์ เมื่ออะตอมได้รับแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จะทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอน (e⁻) และโฮล (h⁺) ขึ้น ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน โดยอิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการลดของออกซิเดชันสแตตลง ทำให้ความเป็นพิษของสารอินทรีย์ลดลงได้ ดังนั้นการที่ไททาเนียมไดออกไซด์ไม่ได้รับพลังงานจากแสงเข้าไป จึงไม่เกิดการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูขึ้น ส่วนการที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูไม่ลดลงเมื่อมีการเติม S-doped TiO₂ ที่สภาวะต่าง ๆ ลงไป เนื่องมาจากเหตุผลข้างต้นทำนองเดียวกัน

ตารางที่ 4-11 ความเข้มข้น(ppm)ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO₂ ที่สภาวะต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	4.00	3.71 ± 0.02	7.25 ± 0.54
ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	4.00	3.39 ± 0.02	15.25 ± 0.59
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:2) ที่อุณหภูมิ 400 °C	4.00	3.30 ± 0.01	17.50 ± 0.30
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 400 °C	4.00	3.27 ± 0.01	18.25 ± 0.31
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 500 °C	4.00	3.15 ± 0.01	21.25 ± 0.32
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	2.91 ± 0.02	27.25 ± 0.69

จากตารางที่ 4-11 จะเห็นได้ว่าเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงไปบ้าง แสดงว่าแสงช่วงวิสิเบิลมีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูเพียงเล็กน้อยแค่ 6.75 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อนำไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มาเติมลงไปพบว่าส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสง ดังเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูถึง 2 เท่า เนื่องจากเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานจากแสงเข้ามาจะแสดงความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี จึงทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่า

แต่เมื่อเติม S-doped TiO_2 ซึ่งส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงเช่นเดียวกับไททาเนียมไดออกไซด์ แต่สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่า กล่าวคือ เมื่อเติม S-doped TiO_2 ส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัว ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากอะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้ระดับชั้นคอนดักชันแบนด์ลดลง ส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลง ดังนั้นเมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิล ซึ่งมีพลังงานเท่ากับระดับช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ที่แคบลง อิเล็กตรอนสามารถถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้น โดยอิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการลดออกซิเดชันสแตก เห็นได้จากเมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิล S-doped TiO_2 ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการ doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์

และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของผง S-doped TiO_2 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400°C เท่ากัน แต่เตรียมด้วยอัตราส่วนที่แตกต่างกัน พบว่าผง S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้แต่ยังให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากการที่มีปริมาณซัลเฟอร์อยู่น้อยกว่าในสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และเผาที่อุณหภูมิเท่ากัน ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าเมื่ออัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม S-doped TiO_2 มากขึ้น มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น เห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูที่มากกว่า S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 เมื่อเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน (400°C)

นอกจากนี้ยังพบอีกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine มีผลต่อประสิทธิภาพในการสลายสารเมทิลีนบลูของ S-doped TiO_2 กล่าวคือที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูของ S-doped TiO_2 ในช่วงวิสิเบิลจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย อาจเกิดเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้เพิ่มสูงขึ้น (500 และ 600°C) โมเลกุลของสารอินทรีย์มีการสลายตัวออกไปจนหมด เหลือเพียงอะตอมของซัลเฟอร์อย่างเดียวนั่นที่เข้าไปในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนจึงสามารถเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ calcine ยังไม่สูงมากนัก (400°C) อะตอมของซัลเฟอร์ยังคงมีสารประกอบอื่นปนอยู่ด้วย ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine สูงขึ้น ทำให้ได้ผง S-doped TiO_2 ที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และเผาที่อุณหภูมิ 600°C ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูมากที่สุด

ข) สภาวะเมื่อได้รับแสงในช่วงยูวีและแสงอาทิตย์

ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลินบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้และ S-doped TiO₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งการที่เลือกสภาวะนี้มาศึกษาต่อเนื่องจากให้ค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุด สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้กว้างที่สุดและมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลินบลูดีที่สุด ทดสอบที่สภาวะที่ได้รับแสงในช่วงยูวีและแสงอาทิตย์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งแสงอาทิตย์นั้นมีความยาวคลื่นในช่วงของแสงยูวีและแสงวิสิเบิลรวมอยู่ด้วย เพื่อศึกษาผลของสภาวะของแสงยูวีและแสงอาทิตย์ที่มีต่อประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ในการสลายสารละลายเมทิลินบลู ซึ่งสภาวะที่ได้รับแสงในช่วงยูวีทำโดยการนำสารละลายเมทิลินบลูที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา มาวางในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้นและเปิดสวิตช์เฉพาะช่วงของแสงยูวีเท่านั้น และสภาวะที่ได้รับแสงอาทิตย์ทำโดยการนำมาวางบริเวณที่ได้รับแสงอาทิตย์ ทำการทดลองช่วงเวลา 9.00–14.00 น. ได้ผลดังแสดงไว้ในตารางที่ 4-12 ถึง 4-13 ตามลำดับ

ตารางที่ 4-12 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลินบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO₂ เมื่อได้รับแสงในช่วงยูวีเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลินบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลินบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	4.00	3.98 ± 0.01	0.50 ± 0.25
ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	4.00	0.75 ± 0.03	81.33 ± 4.00
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	1.83 ± 0.02	54.38 ± 1.09

จากตารางที่ 4-12 จะเห็นได้ว่าเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลินบลู ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูลดลงไปเล็กน้อย แสดงว่าแสงในช่วงยูวีมีผลต่อการสลายตัวของเมทิลิน

บลูได้บ้างเพียงแค่ 0.50 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อนำไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มาเติมลงไปพบว่า ส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงยูวี ดังเห็นได้จากมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูสูงถึง 81.33% เนื่องจากโดยปกติไททาเนียมไดออกไซด์จะแสดงความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมื่อมีพลังงานจากแสงมากระตุ้น พลังงานนี้มีค่าเท่ากับช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์คือ 3.2 eV ซึ่งตรงกับพลังงานในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวีพหุ (3.1–12.4 eV) ดังนั้นเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับแสงในช่วงยูวีเข้าไป จึงทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่าที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป

ในขณะที่ผง S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600°C ส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงยูวีเช่นเดียวกัน แต่ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวน้อยกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ กล่าวคือมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู 54.38 % ซึ่งน้อยกว่าไททาเนียมไดออกไซด์เกือบ 2 เท่า ซึ่งเกิดเนื่องจากอะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้ระดับชั้นคอนดักชันแบนด์ลดลง ส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลง มีค่าน้อยกว่า 3.2 eV ซึ่งตรงกับพลังงานในช่วงความยาวคลื่นของแสงวิสิเบิล (1.77–3.10 eV) ดังนั้นเมื่อได้รับแสงในช่วงยูวี ซึ่งมีพลังงานมากกว่าระดับช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ที่แคบลง อิเล็กตรอนสามารถถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้น โดยอิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการลดออกซิเดชันสแตก S-doped TiO_2 จึงสามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้ทั้งในแสงช่วงยูวีและวิสิเบิล

ตารางที่ 4-13 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์ และ S-doped TiO₂ เมื่อได้รับแสงอาทิตย์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (9.00 – 14.00 น.) (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	4.00	3.61 ± 0.02	9.75 ± 0.55
ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	4.00	3.01 ± 0.02	24.75 ± 0.66
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	2.08 ± 0.01	48.00 ± 0.48

จากตารางที่ 4-13 จะเห็นได้ว่าเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้ แสดงว่าแสงอาทิตย์มีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูได้เพียงเล็กน้อยคือ 9.75 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อนำไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มาเติมลงไปพบว่าส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงอาทิตย์ ดังเห็นได้จากมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูถึง 24.75% เนื่องจากโดยปกติไททาเนียมไดออกไซด์จะแสดงความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมื่อมีพลังงานจากแสงมากระตุ้น พลังงานนี้มีค่าเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์คือ 3.2 eV ซึ่งตรงกับพลังงานในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวีพหุสี ซึ่งปกติแสงจากดวงอาทิตย์จะมีแสงในช่วงยูวีเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ดังนั้นเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับแสงอาทิตย์เข้าไป จึงทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่าที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป

ในขณะที่ผง S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600°C ส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงอาทิตย์เช่นเดียวกัน แต่ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวมากกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ กล่าวคือมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูสูงถึง 48.00 % ซึ่งมากกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ถึง 2 เท่า ซึ่งเกิดเนื่องจากอะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้ระดับชั้นคอนดักชันแบนด์ลดลง ส่งผลให้

ช่องว่างพลังงานแถบลง มีค่าน้อยกว่า 3.2 eV ซึ่งตรงกับพลังงานในช่วงความยาวคลื่นของแสงวิสิเบิล ซึ่งปกติแสงจากดวงอาทิตย์จะมีแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ ดังนั้นเมื่อ S-doped TiO_2 ได้รับพลังงานจากแสงอาทิตย์ จึงสามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการ doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์

เมื่อเปรียบเทียบการได้รับแสงในช่วงยูวี ช่วงวิสิเบิล และแสงอาทิตย์ในระยะเวลาเท่ากัน หลังจากเติมไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C ลงไปในสารละลายเมทิลีนบลู พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีค่าลดลงได้พอกัน กล่าวคือ S-doped TiO_2 ที่ได้รับแสงในช่วงยูวี ช่วงวิสิเบิลและแสงอาทิตย์ ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู คือ 54.38%, 27.25% และ 48.00% ตามลำดับ สำหรับในช่วงของแสงยูวี ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้ดีกว่า S-doped TiO_2 เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีช่องว่างระดับพลังงานเท่ากับค่าพลังงานของแสงในช่วงยูวีพอดี แต่ในช่วงของแสงวิสิเบิลนั้น S-doped TiO_2 มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า เนื่องจาก S-doped TiO_2 มีช่องว่างระดับพลังงานเท่ากับค่าพลังงานของแสงในช่วงวิสิเบิล และสำหรับแสงอาทิตย์สามารถให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่าแสงช่วงวิสิเบิลนั้น อาจเนื่องมาจากมีทั้งแสงในช่วงยูวี และช่วงวิสิเบิลเป็นองค์ประกอบ แสดงให้เห็นว่าไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวโฟโตคะตะลิสต์ที่ดี แต่มีประสิทธิภาพจำกัดในช่วงของแสงยูวีและ S-doped TiO_2 (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C มีประสิทธิภาพที่ดีในการลดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูในช่วงของแสงวิสิเบิลและแสงอาทิตย์ นอกจากนี้ S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้สามารถนำไปปรับปรุงประสิทธิภาพให้สูงขึ้นได้อีก โดยการใช้การดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน ซึ่งจะไปเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนในคอนดักชันแบนด์ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ เกิดการลดออกซิเดชันสเตรตเพิ่มมากขึ้น

4.2 การเตรียม S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺ และการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

4.2.1 ลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺ ที่เตรียมได้

S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิด ถูกเตรียมโดยการนำไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium isopropoxide) มาทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรีย (thiourea) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 โดยใช้เอทานอล (ethanol) ปริมาณ 500 ml เป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำสารละลายมากรองที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาระเหยเอทานอลออกด้วยเครื่องกลั่นแบบลดความดัน (evaporator) จนกระทั่งได้ผงของแข็งสีขาว จากนั้นนำไปเผาในเตาเผา (furnace) ที่อุณหภูมิ 600 °C ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ผงของแข็งสีเหลือง แล้วนำมาเติมลงในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (iron(III)chloride), สารละลายโครเมียมคลอไรด์ (chromium(III) chloride) และสารละลายวานาเดียมคลอไรด์ (vanadium(III)chloride) ตามลำดับ ที่ปริมาณต่าง ๆ กัน คือ 3, 4, 5, 6 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับสารละลายวานาเดียมคลอไรด์นั้นถูกเตรียมที่ปริมาณ 3, 5, 7 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำสารละลายมากรองอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปกรองเพื่อให้ได้ผงของแข็ง จากนั้นนำผงของแข็งที่ได้มาอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้ พบว่ามีลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียด โดยลักษณะสีของผงที่ได้แตกต่างกันตามสีของไอออนของโลหะที่ถูกดูดซับ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4-14 และภาพที่ 4-14 ถึง 4-16

ตารางที่ 4-14 แสดงชนิดของไอออนของโลหะทรานสิชันที่ใช้ในการดูดซับ และสีของ

S-doped TiO₂ ที่ได้ หลังการปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน

สารละลายที่ใช้ในการดูดซับ	ชนิดของไอออนของโลหะทรานสิชันที่ถูกดูดซับ	สีของ S-doped TiO ₂ เมื่อปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน
เฟอร์ริกคลอไรด์	Fe ³⁺	สีเหลืองส้ม
โครเมียมคลอไรด์	Cr ³⁺	สีเขียว
วานาเดียมคลอไรด์	V ³⁺	สีเหลือง

S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} ที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียด มีสีเหลืองส้ม โดยลักษณะสีของผงที่ได้แตกต่างกันตามเปอร์เซ็นต์ของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ซึ่งมีสีส้ม กล่าวคือ เมื่อเปอร์เซ็นต์ของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เพิ่มขึ้น ความเข้มสีของผงของแข็งมีสีส้มเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4-14 ก. ถึง 4-14 จ.



ก.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} 1.05% ข.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} 1.45%



ค.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} 2.22% ง.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} 2.96%



จ.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} 3.43%

ภาพที่ 4-14 ก. – จ. แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} ที่เตรียมได้ที่ปริมาณต่าง ๆ

S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Cr^{3+} ที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียด มีสีเขียวอ่อน โดยลักษณะสีของผงที่ได้แตกต่างกันตามเปอร์เซ็นต์ของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ซึ่งมีสีเขียวอ่อน กล่าวคือ เมื่อเปอร์เซ็นต์ของสารละลายโครเมียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ความเข้มสีของผงของแข็งมีสีเขียวเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4-15 ก. ถึง 4-15 จ.



ก.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Cr^{3+} 1.79%



ข.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Cr^{3+} 2.17%



ค.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Cr^{3+} 2.47%



ง.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Cr^{3+} 2.98%



จ.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Cr^{3+} 3.40%

ภาพที่ 4-15 ก. – จ. แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Cr^{3+} ที่เตรียมได้ที่ปริมาณต่าง ๆ

S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} ที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียด มีสีน้ำตาล โดยลักษณะสีของผงที่ได้แตกต่างกันตามเปอร์เซ็นต์ของสารละลายวานิเดียมคลอไรด์ซึ่งมีสีเขียวอ่อน กล่าวคือ เมื่อเปอร์เซ็นต์ของสารละลายวานิเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ความเข้มสีของผงของแข็งมีสีน้ำตาลเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4-16 ก. ถึง 4-16 ง.



ก.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 2.84%



ข.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 4.69%



ค.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 6.35%



ง.) S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 7.62%

ภาพที่ 4-16 ก. – ง. แสดงลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} ที่เตรียมได้ที่ปริมาณต่าง ๆ

4.2.2 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของ S-doped TiO_2 ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+}

4.2.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO_2 ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันที่เตรียมได้ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ ถูกนำมาวิเคราะห์การดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย

ไอออนของโลหะทรานสิชัน ทำการวิเคราะห์โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ประมาณ 0.1 ถึง 0.2 กรัม ทำการ Out Gas โดยนำ Sample Cell ไปตั้งที่ Sample Preparation Station เพื่อไล่ความชื้นและสารระเหยต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะทำการ Out Gas ที่อุณหภูมิ 350 °C ในสภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำ Sample Cell ไปติดตั้งที่ Analysis Station เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่าง ด้วยวิธีการดูดซับก๊าซไนโตรเจน กำหนดให้ค่าความดัน P/P_0 มีค่าอยู่ระหว่าง 0.05-0.3 ด้วยก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 77.4 K หรือ -195.8 °C เครื่องจะทำการวัดค่าการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวอย่างที่ความดันต่าง ๆ และนำค่าการดูดซับมาคำนวณหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่าง โดยใช้สมการของ BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4-15 ถึง 4-17

ตารางที่ 4-15 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ โดยเทคนิค BET

Sample	Relative Surface Area (m ² /g)	Pore Diameter (nm)
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 1.05 %	31.55	1.970
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 1.45 %	30.25	1.984
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 2.22 %	27.22	1.989
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 2.96 %	26.23	1.997
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 3.43 %	17.65	1.984

จากการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ที่ 1.05, 1.45, 2.22, 2.96 และ 3.43 เปอร์เซ็นต์ มีค่าเท่ากับ 31.55, 30.25, 27.22, 26.23 และ 17.65 m²/g ตามลำดับ

ตารางที่ 4-16 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ โดยเทคนิค BET

Sample	Relative Surface Area (m ² /g)	Pore Diameter (nm)
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 1.79 %	12.86	1.970
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 2.17 %	11.38	1.981
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 2.47 %	8.27	1.981
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 2.98 %	4.38	2.054
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 3.40 %	1.06	2.001

จากการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺ ที่ 1.79, 2.17, 2.47, 2.98 และ 3.40 เปอร์เซ็นต์ มีค่าเท่ากับ 12.86, 11.38, 8.27, 4.38 และ 1.06 m²/g ตามลำดับ

ตารางที่ 4-17 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ โดยเทคนิค BET

Sample	Relative Surface Area (m ² /g)	Pore Diameter (nm)
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 2.84 %	21.45	1.989
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 4.69 %	19.45	1.999
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 6.35 %	19.05	1.996
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 7.62 %	13.84	1.991

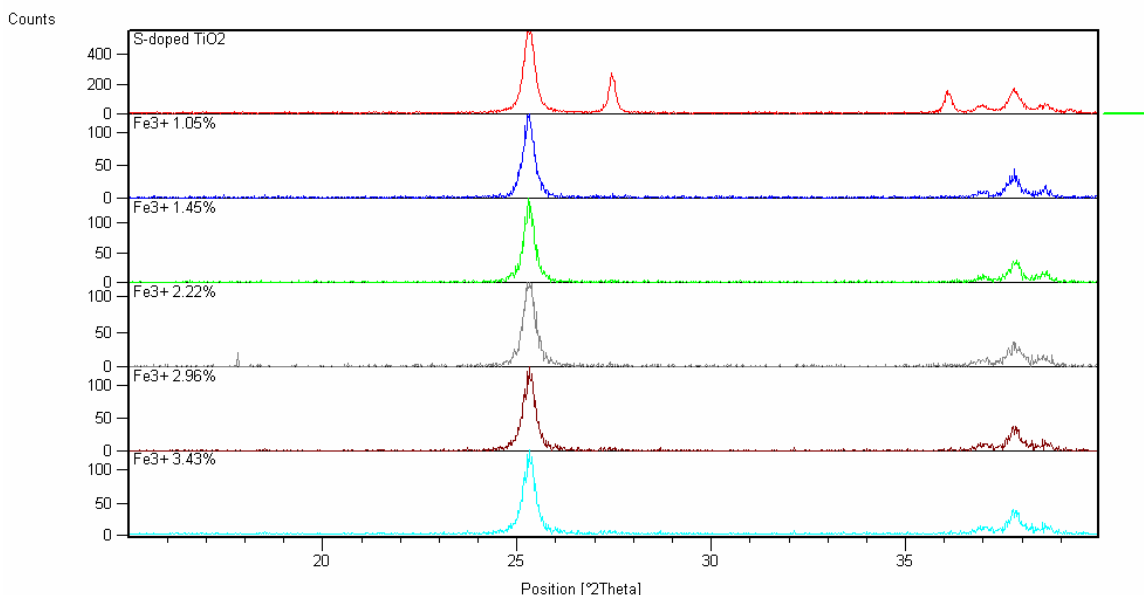
จากการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวทั้งหมดของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ ที่ 2.84, 4.69, 6.35 และ 7.62 เปอร์เซ็นต์ มีค่าเท่ากับ 21.45, 19.45, 19.05 และ 13.84 m²/g ตามลำดับ

จะเห็นได้ว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไอออนของโลหะทรานสิชันที่ใช้ในดูดซับเพิ่มขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวของ S-doped TiO₂ มีค่าลดลง อาจเนื่องมาจากไอออนของโลหะทรานสิชันเข้าไปดูดซับ (adsorb) บนพื้นที่ผิวของ S-doped TiO₂ ทำให้ active size ของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนลดลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนลดลงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์ที่ใช้ในการดูดซับที่เปอร์เซ็นต์ต่ำ แต่การปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิดนี้ ไม่ส่งผลต่อความเป็นรูพรุนของ S-doped TiO₂ เห็นได้จาก pore diameter ของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิด มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก

4.2.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe³⁺ โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)

ในวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเพื่อระบุชนิดของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) เพื่อศึกษาว่าไอออนของโลหะทรานสิชันที่นำมาปรับแต่ง S-doped TiO₂ นั้น เข้าไปแทรกตัวเป็นผลึกหรือถูกดูดซับอยู่ในรูปของไอออนอิสระ จึง

ทำการวิเคราะห์เฉพาะไอออนของ Fe^{3+} เท่านั้น โดยใช้ Cu , $\text{K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์จากตำแหน่ง 15–40 degree 2 theta ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4-17

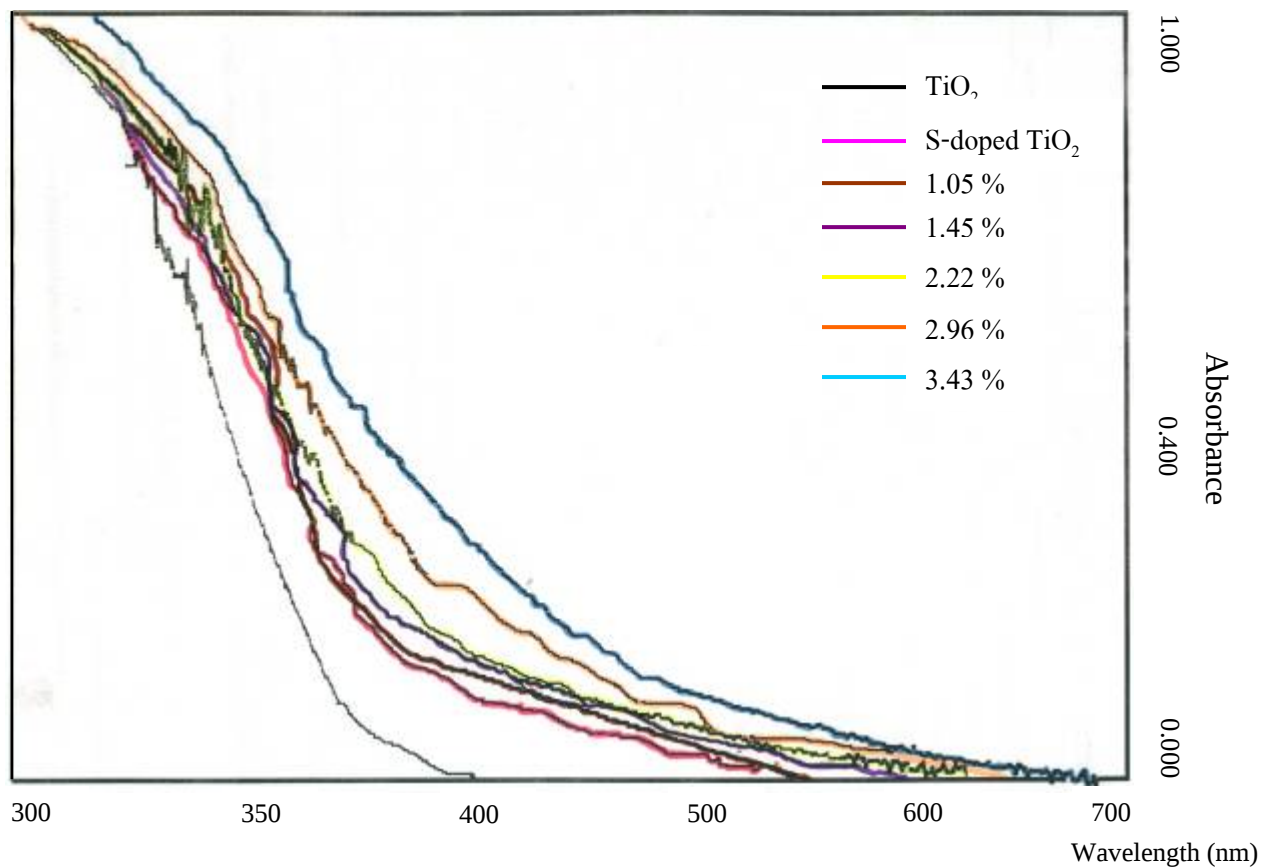


ภาพที่ 4-17 XRD pattern ของ S-doped TiO_2 และ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+}

จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} โดยเทคนิค X-ray powder diffraction พบว่า XRD pattern มีเฟสของอนาเทส (anatase) ปรากฏ diffraction line ที่แคบตรงตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 25.5° และปรากฏ diffraction line ที่กว้างบริเวณตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ $37-39^\circ$ ซึ่งคล้ายคลึงกับที่พบใน XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐานเฟสอนาเทส (แสดงดังภาพ ค-1 ภาคผนวก ค) ทำให้สามารถระบุชนิดของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} ที่เตรียมได้ว่าเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ประเภทอนาเทส จากลักษณะ diffraction line ที่แหลมทำให้สามารถระบุลักษณะของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} ว่ามีลักษณะเป็นผลึก (crystalline) และจากลักษณะของ diffraction line ที่ไม่ปรากฏตำแหน่ง Fe^{3+} จาก FeCl_3 (XRD pattern ของเฟอร์ริก(III)คลอไรด์ (FeCl_3) มาตรฐานแสดงดังภาพ ค-3 ภาคผนวก ค) อาจเนื่องมาจาก Fe ไม่ได้อยู่ในรูปของโลหะหรือสารประกอบ FeCl_3 แต่กระจายตัวอยู่เป็นไอออนอิสระหรือถูกดูดซับบนพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์นั่นเอง

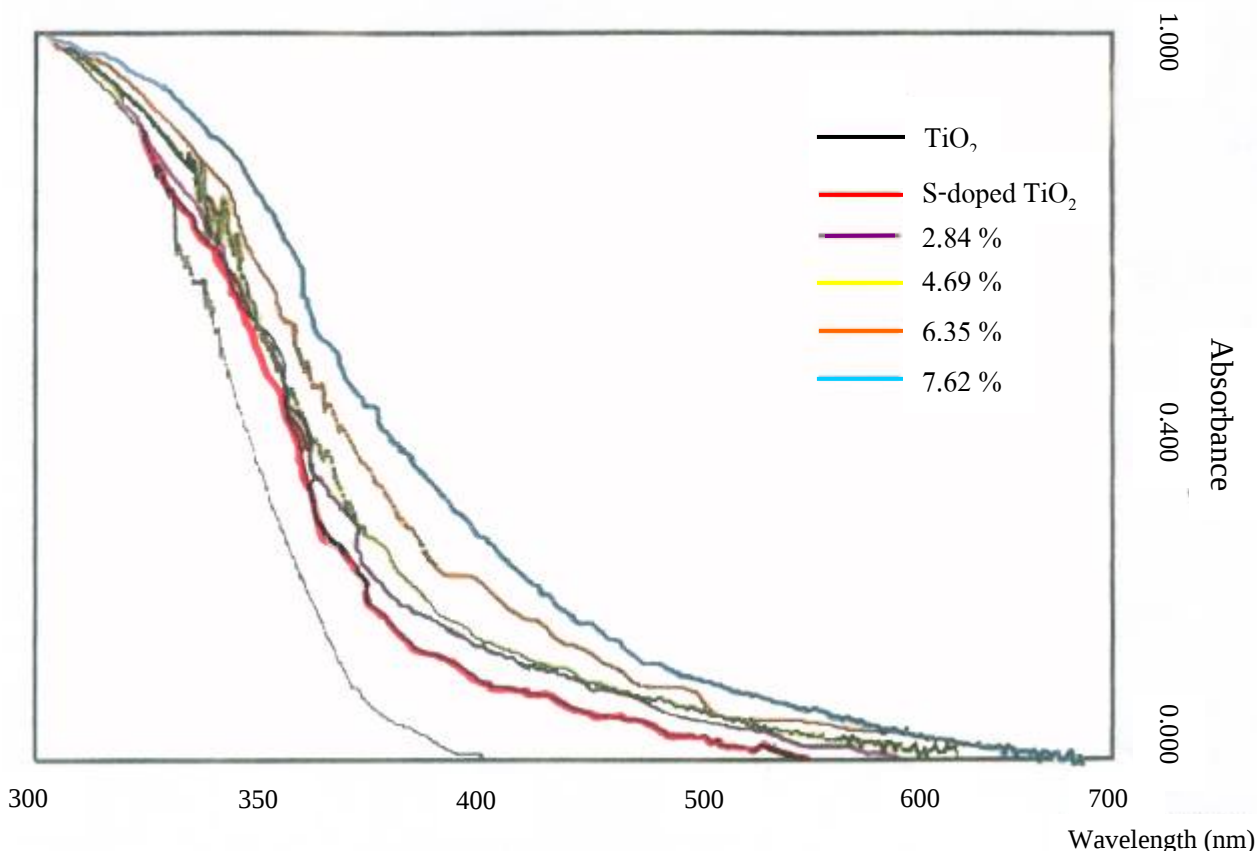
4.2.2.3 การวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะ Fe³⁺ และ V³⁺ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy)

จากการวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ TiO₂ และ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4-18



ภาพที่ 4-18 UV-Vis Spectra ของ TiO₂ และ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ผ่านการเตรียมที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากการวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของ TiO₂ และ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4-19



ภาพที่ 4-19 UV-Vis Spectra ของ TiO_2 และ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} ผ่านการเตรียมที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จะเห็นได้ว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ ให้ค่าการดูดกลืนแสงต่ำกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงยูวี (280-400 นาโนเมตร) แต่เมื่อนำ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ V^{3+} ที่เตรียมได้มาศึกษาการดูดกลืนแสงพบว่า สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล (400-700 นาโนเมตร) ได้ดีขึ้น เนื่องจากเกิดการเลื่อนและเพิ่มขอบเขตการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ไปยังความยาวคลื่นที่สูงขึ้น ซึ่งสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้นี้มีลักษณะใกล้เคียงกับสเปกตรัม S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} ของ Zenta Miyamoto และคณะ [32] (แสดงดังภาพที่ ง-2 ในภาคผนวก ง)

นอกจากนี้ยังพบอีกว่าปริมาณของเฟอร์ริกคลอไรด์และวานาเดียมคลอไรด์มีผลต่อการดูดกลืนแสงของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ V^{3+} กล่าวคือที่เปอร์เซ็นต์ของเฟอร์ริกคลอไรด์มากกว่า 1.05% และที่เปอร์เซ็นต์วานาเดียมคลอไรด์มากกว่า 2.84% ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 2 ชนิด จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังจะเห็นได้จากการขยายช่วงของการดูดกลืนแสงไปยังช่วงของความยาวคลื่นที่สูงขึ้น ผลการทดลอง

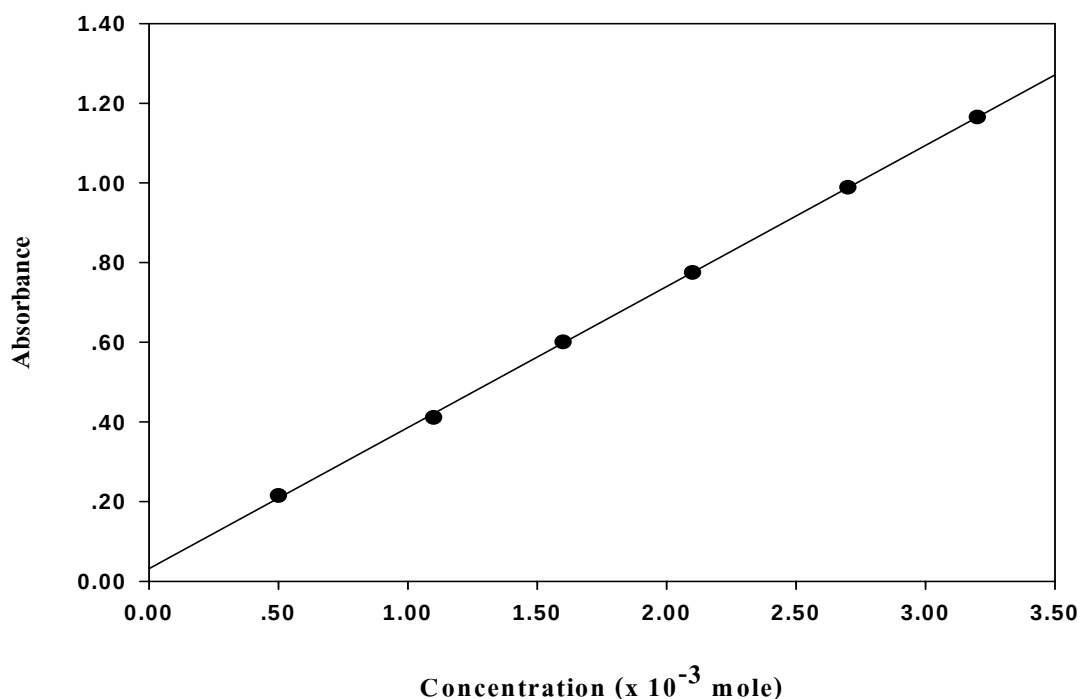
ชี้ให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของเฟอร์ริกคลอไรด์และวานาเดียมคลอไรด์ที่ใช้ในการเตรียมเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีขึ้นและให้ค่าการดูดกลืนแสงที่มากขึ้น ซึ่งเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} ที่ดูดซับด้วยเฟอร์ริกคลอไรด์ 3.43% และผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} ที่ดูดซับด้วยวานาเดียมคลอไรด์ 7.62% สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีที่สุดและให้ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการปรับแต่งผิวหน้า

4.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO_2 ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

4.2.3.1 การทำกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลายที่ใช้ในการดูดซับ

4.2.3.1.1 การทำกราฟมาตรฐานของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์

ความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์สามารถวิเคราะห์ได้ จากการทำกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ริกคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 480 นาโนเมตร นำผลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในภาพที่ 4-20



ภาพที่ 4-20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 และ 6.00 % เป็นกราฟเส้นตรง บ่งบอกถึงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 367.76x + 0.0019$ เป็นสมการเส้นตรงมีจุดตัดแกน y ที่ +0.0019 และมีค่า $r^2 = 0.9987$ ซึ่งเป็นค่าที่บอกขอบเขตความแม่นยำสำหรับการหาค่าความเข้มข้นของสารละลาย โดยค่าที่บอกขอบเขตความแม่นยำ (regression ; r^2) ควรมีค่าที่พอเหมาะเพื่อให้ได้ผลถูกต้อง นั่นคือควรมีค่าใกล้เคียง 1

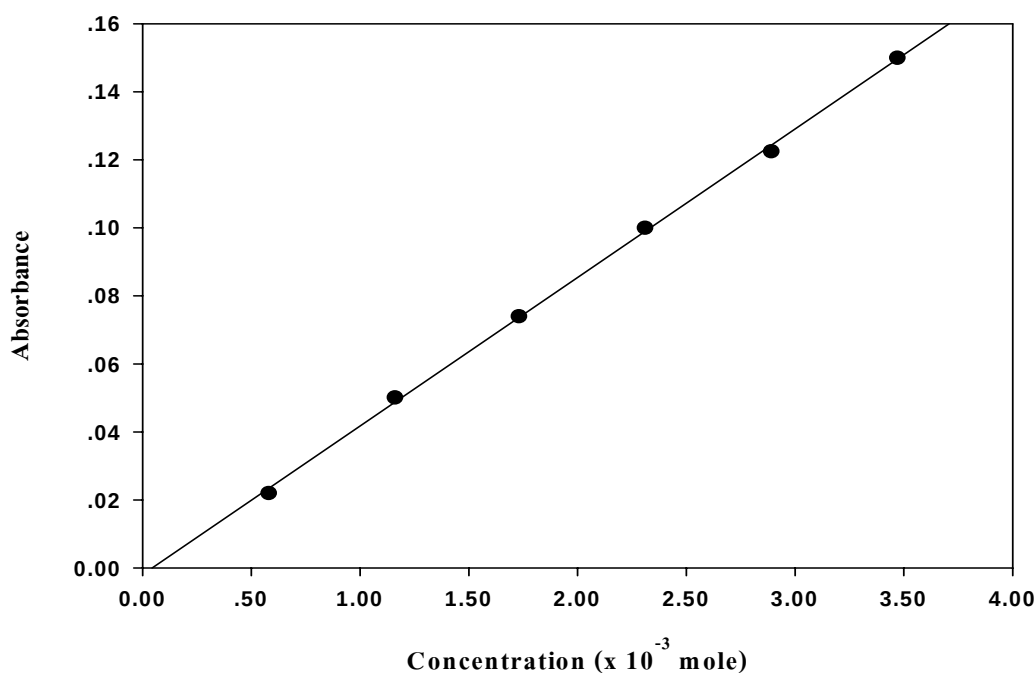
จากนั้นนำสารละลายที่ได้หลังจากการกรองมาวัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ที่เหลืออยู่ในสารละลาย โดยใช้สมการเส้นตรง $y = 367.76x + 0.0019$ ที่หาได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ หลังจากนั้นจึงนำความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในสารละลายมาคำนวณเป็นจำนวนโมลแล้วหักลบกับจำนวนโมลเริ่มต้น จะได้จำนวนโมลของเฟอร์ริกคลอไรด์ที่เข้าไปดูดซับบนผิวของ S-doped TiO_2 ดังแสดงผลไว้ในตารางที่ 4-18

ตารางที่ 4-18 จำนวนโมลของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ที่ adsorb บนผิวของ S-doped TiO_2

จำนวนโมลของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ($\times 10^{-3}$ mole)		
เริ่มต้น	ที่เหลือในสารละลาย	ที่ adsorb บนผิวของ S-doped TiO_2
1.61	1.04	0.57
2.15	1.36	0.79
2.68	1.46	1.22
3.22	1.58	1.64
3.76	1.85	1.91

4.2.3.1.2 การทำกราฟมาตรฐานของสารละลายโครเมียมคลอไรด์

ความเข้มข้นของสารละลายโครเมียมคลอไรด์สามารถวิเคราะห์ได้ จากการทำกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานโครเมียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 580 นาโนเมตร นำผลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในภาพที่ 4-21



ภาพที่ 4-21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 และ 6.00 % เป็นกราฟเส้นตรง บ่งบอกถึงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 49.541x - 0.0018$ เป็นสมการเส้นตรงมีจุดตัดแกน y ที่ -0.0018 และมีค่า $r^2 = 0.9998$

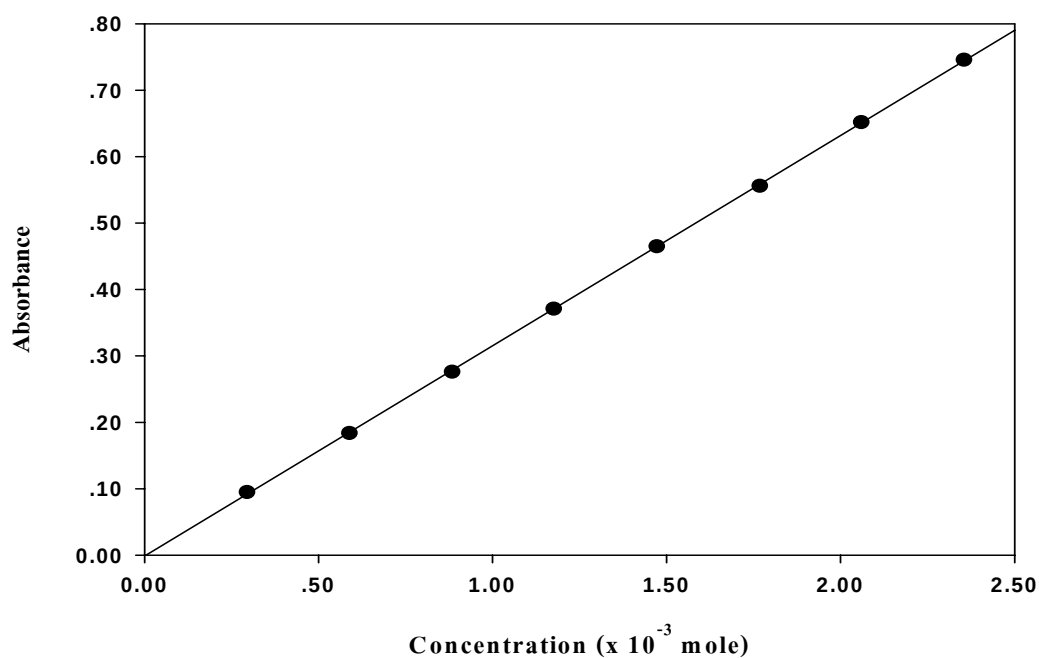
จากนั้นนำสารละลายที่ได้หลังจากการกรองมาวัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ที่เหลืออยู่ในสารละลาย โดยใช้สมการเส้นตรง $y = 49.541x - 0.0018$ ที่หาได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ หลังจากนั้นจึงนำความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในสารละลายมาคำนวณเป็นจำนวนโมลแล้วหักลบกับจำนวนโมลเริ่มต้น จะได้จำนวนโมลของโครเมียมคลอไรด์ที่เข้าไปดูดซับบนผิวของ S-doped TiO₂ ดังแสดงผลไว้ในตารางที่ 4-19

ตารางที่ 4-19 จำนวนโมลของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ที่ adsorb บนผิวของ S-doped TiO₂

จำนวนโมลของสารละลายโครเมียมคลอไรด์ ($\times 10^{-3}$ mole)		
เริ่มต้น	ที่เหลือในสารละลาย	ที่ adsorb บนผิวของ S-doped TiO ₂
1.73	0.68	1.05
2.31	1.03	1.28
2.89	1.43	1.46
3.47	1.70	1.77
4.05	2.02	2.03

4.2.3.1.3 การทำกราฟมาตรฐานของสารละลายวานิเดียมคลอไรด์

ความเข้มข้นของสารละลายวานิเดียมคลอไรด์สามารถวิเคราะห์ได้ จากการทำกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานวานิเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 430 นาโนเมตร นำผลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในภาพที่ 4-22



ภาพที่ 4-22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายวานิเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายวานิเลียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 และ 6.00 % เป็นกราฟเส้นตรง บ่งบอกถึงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 157.96x - 0.0001$ เป็นสมการเส้นตรงมีจุดตัดแกน y ที่ -0.0001 และมีค่า $r^2 = 0.9999$

จากนั้นนำสารละลายที่ได้หลังจากการกรองมาวัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารละลายวานิเลียมคลอไรด์ที่เหลืออยู่ในสารละลาย โดยใช้สมการเส้นตรง $y = 157.96x - 0.0001$ ที่หาได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายวานิเลียมคลอไรด์ หลังจากนั้นจึงนำความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในสารละลายมาคำนวณเป็นจำนวนโมลแล้วหักลบกับจำนวนโมลเริ่มต้น จะได้จำนวนโมลของโครเมียมคลอไรด์ที่เข้าไปดูดซับบนผิวของ S-doped TiO₂ ดังแสดงผลไว้ในตารางที่ 4-20

ตารางที่ 4-20 จำนวน โมลของสารละลายวานิเลียมคลอไรด์ที่ adsorb บนผิวของ S-doped TiO₂

จำนวนโมลของสารละลายวานิเลียมคลอไรด์ ($\times 10^{-3}$ mole)		
เริ่มต้น	ที่เหลือในสารละลาย	ที่ adsorb บนผิวของ S-doped TiO ₂
1.76	0.04	1.72
2.94	0.04	2.90
4.12	0.13	3.99
5.30	0.44	4.86

4.2.3.2 การวิเคราะห์หาความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลินบลู หลังจากเติม S-doped TiO_2 ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} ที่เตรียมได้ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

การศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลายอินทรีย์ออกจากน้ำเสีย โดยใช้โฟโตคะตะลิสต์ชนิดใหม่ที่เตรียมได้ ได้ทำการเลือกสารละลายเมทิลินบลูมาเป็นตัวแทนสารละลายอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำเสีย เพื่อใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ

สำหรับสถานะของแสงที่นำมาทดสอบ ได้เลือกแสงในช่วงวิสิเบิลมาทำการทดลองเนื่องจากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และเผาที่อุณหภูมิ 600°C สามารถเกิดการเพิ่มขึ้นของช่วงการดูดกลืนแสงไปยังช่วงความยาวคลื่นของแสงวิสิเบิลได้ ซึ่งตรงกับวัตถุประสงค์ในงานวิจัยนี้เพื่อปรับปรุงการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ให้มาอยู่ในช่วงวิสิเบิลมากขึ้น นอกจากนี้แสงในช่วงวิสิเบิลยังให้ประสิทธิภาพที่ดีในการลดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูอีกด้วย

ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลู ได้สร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลินบลูแสดงดังภาพที่ 13 มีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 0.2114x - 0.0017$ เป็นสมการเส้นตรงมีจุดตัดแกน y ที่ -0.0017 และมีค่า $r^2 = 0.9996$ ซึ่งเป็นค่าที่บอกรอบเขตความแม่นยำสำหรับใช้ในการหาค่าความเข้มข้นของสารละลาย หลังจากเติม S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิด ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของสถานะของแสงวิสิเบิลที่มีต่อประสิทธิภาพของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} ที่สถานะต่าง ๆ ในการสลายสารละลายเมทิลินบลู ซึ่งสถานะที่ได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลทำโดยการนำสารละลายเมทิลินบลูที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ มาวางในชุดทดลองการได้รับแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่สร้างขึ้นแต่เปิดสวิตช์เฉพาะช่วงของแสงวิสิเบิลเท่านั้น ได้ผลดังแสดงไว้ในตารางที่ 4-21 ถึง 4-23

ตารางที่ 4-21 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	4.00	3.75 ± 0.02	6.25 ± 0.53
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	2.91 ± 0.02	27.25 ± 0.69
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 1.05 %	4.00	2.87 ± 0.19	28.25 ± 6.62
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 1.45 %	4.00	2.81 ± 0.11	29.75 ± 3.91
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 2.22 %	4.00	2.74 ± 0.13	31.50 ± 4.75
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 2.96 %	4.00	2.54 ± 0.24	36.50 ± 9.45
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 3.43 %	4.00	2.38 ± 0.04	40.50 ± 1.68

ตารางที่ 4-22 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	4.00	3.74 ± 0.02	6.50 ± 0.53
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	2.91 ± 0.02	27.25 ± 0.69
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 1.79 %	4.00	2.44 ± 0.19	39.00 ± 7.79
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 2.17 %	4.00	2.35 ± 0.23	41.25 ± 9.79
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 2.47 %	4.00	2.22 ± 0.24	44.50 ± 10.81
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 2.98 %	4.00	1.83 ± 0.08	54.25 ± 4.37
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 3.40 %	4.00	1.74 ± 0.17	56.50 ± 9.77

ตารางที่ 4-23 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วย V³⁺ ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	4.00	3.74 ± 0.02	6.50 ± 0.53
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	2.91 ± 0.02	27.25 ± 0.69
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 2.84 %	4.00	0.20 ± 0.01	95.25 ± 5.00
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 4.69 %	4.00	0.28 ± 0.01	92.75 ± 3.57
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 6.35 %	4.00	0.70 ± 0.09	82.50 ± 12.86
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 7.62 %	4.00	0.75 ± 0.05	81.50 ± 6.67

จากตารางที่ 4-21 ถึง 4-23 จะเห็นได้ว่าเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้บ้าง แสดงว่าแสงในช่วงวิสิเบิลมีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูเพียงเล็กน้อยไม่เกิน 6.50 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อนำ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิด ที่เตรียมได้มาเติมลงไปพบว่าส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงวิสิเบิล สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่า เห็นได้จากเมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิล S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺ ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเมื่อ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน เมื่อได้รับพลังงานจะแสดงความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น จึงทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่า

เมื่อเติม S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ Cr^{3+} ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลีนบลู สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้ นอกจากนี้ยังพบว่าเปอร์เซ็นต์ของเฟอร์ริกไอออนและโครเมียมไอออนที่เข้าไป adsorb บนผิวของ S-doped TiO_2 มีผลต่อประสิทธิภาพในการสลายสารเมทิลีนบลู กล่าวคือ ที่เปอร์เซ็นต์มากกว่า 1.05% และ 1.79% ตามลำดับ ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังจะเห็นได้จากเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูในแสงช่วงวิสิเบิลของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ Cr^{3+} ที่มีค่าสูงขึ้น ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ของเฟอร์ริกไอออนและโครเมียมไอออนที่ใช้ในการเตรียมสูงขึ้น ทำให้ได้ผง S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ Cr^{3+} มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} 3.43% และปรับแต่งด้วย Cr^{3+} 3.40% ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูที่สูงสุด คือ 40.50% และ 56.50% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากการที่มีปริมาณเฟอร์ริกไอออนและโครเมียมไอออนอยู่มากกว่าในสารตัวอย่างที่เตรียมด้วย S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} และ Cr^{3+} ที่เปอร์เซ็นต์ของไอออนดูดซับที่น้อยกว่า

แต่เมื่อเติม S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าส่งผลต่อการลดประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลีนบลู ทำให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าเปอร์เซ็นต์ของวานาเดียมไอออนที่เข้าไป adsorb บนผิวของ S-doped TiO_2 มีผลต่อประสิทธิภาพในการสลายสารเมทิลีนบลู กล่าวคือ ที่เปอร์เซ็นต์มากกว่า 2.84% ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลีนบลูจะลดลง ดังจะเห็นได้จากเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูของ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} ในแสงช่วงวิสิเบิลที่มีค่าต่ำลง ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ของวานาเดียมไอออนที่ใช้ในการเตรียมไม่สูงมากนัก ทำให้ได้ผง S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 2.84% มีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูที่สูงสุด คือ 95.25% ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากการที่มีปริมาณวานาเดียมไอออนอยู่น้อยกว่าในสารตัวอย่างที่เตรียมด้วย S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 7.62%

4.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺ ที่เตรียมได้

ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ S-doped TiO₂ ที่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมขึ้นมา ได้แก่ Fe³⁺, Cr³⁺ และ V³⁺ จะนำเปอร์เซ็นต์ที่ถูกปรับแต่งที่ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูสูงสุดของแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4-24

ตารางที่ 4-24 ความเข้มข้น (ppm) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากเติม S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้ เมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในสารละลายเมทิลีนบลู	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (%)
	เริ่มต้น (ppm)	สุดท้าย (ppm)	
S-doped TiO ₂ (อัตราส่วน 1:4) ที่อุณหภูมิ 600 °C	4.00	2.91 ± 0.02	27.25 ± 0.69
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Fe ³⁺ 3.43 %	4.00	2.38 ± 0.04	40.50 ± 1.68
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย Cr ³⁺ 3.40 %	4.00	1.74 ± 0.17	56.50 ± 9.77
S-doped TiO ₂ ที่ปรับแต่งด้วย V ³⁺ 2.84 %	4.00	0.20 ± 0.01	95.25 ± 5.00

จากตารางที่ 4-24 จะเห็นได้ว่าเมื่อเติม S-doped TiO₂ ลงในสารละลายเมทิลีนบลู สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้ แสดงว่า S-doped TiO₂ ส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงในช่วงวิสิเบิล แต่เมื่อนำ S-doped TiO₂ ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้มาเติมลงไปพบว่าส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูด้วยแสงวิสิเบิลเช่นเดียวกัน แต่ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่า เห็นได้จากเมื่อได้รับแสงในช่วง

วิธีเปิด S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} ให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลินบลูเพิ่มขึ้นถึง 1.5, 2 และ 3.5 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันได้รับพลังงานจากแสงในช่วงวิธีเปิดเข้ามาจะแสดงความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี จึงทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูลดลงได้มากกว่า

เมื่อเติม S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลินบลู ทำให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลินบลูเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ S-doped TiO_2 ที่ไม่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน นอกจากนี้ยังพบว่าเปอร์เซ็นต์ของเฟอร์ริกไอออนและโครเมียมไอออนที่เข้าไป adsorb บนผิวของ S-doped TiO_2 มีผลต่อประสิทธิภาพในการสลายสารเมทิลินบลู กล่าวคือ เมื่อเปอร์เซ็นต์ที่ใช้ในการปรับแต่งมากขึ้น ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลินบลูจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย Fe^{3+} 3.43% และปรับแต่งด้วย Cr^{3+} 3.40% มีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลินบลูที่ดีที่สุด คือ 40.50% และ 56.50% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับไอออนของโลหะชนิดนั้นที่เข้าไป absorb บนผิวของ S-doped TiO_2 ซึ่งแตกต่างกับ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} กล่าวคือ เมื่อเปอร์เซ็นต์ที่ใช้ในการปรับแต่งมากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลินบลูลดลง ซึ่งเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 7.62% มีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลินบลูต่ำกว่าที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 2.84% ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ของวาเนเดียมไอออนที่ใช้ในการเตรียมไม่สูงมากนัก ทำให้ได้ผง S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} มีประสิทธิภาพมากขึ้น ดังเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วย V^{3+} 2.84% มีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลินบลูที่สูงที่สุด คือ 95.25%

4.4 สรุปภาพรวมของงานวิจัย

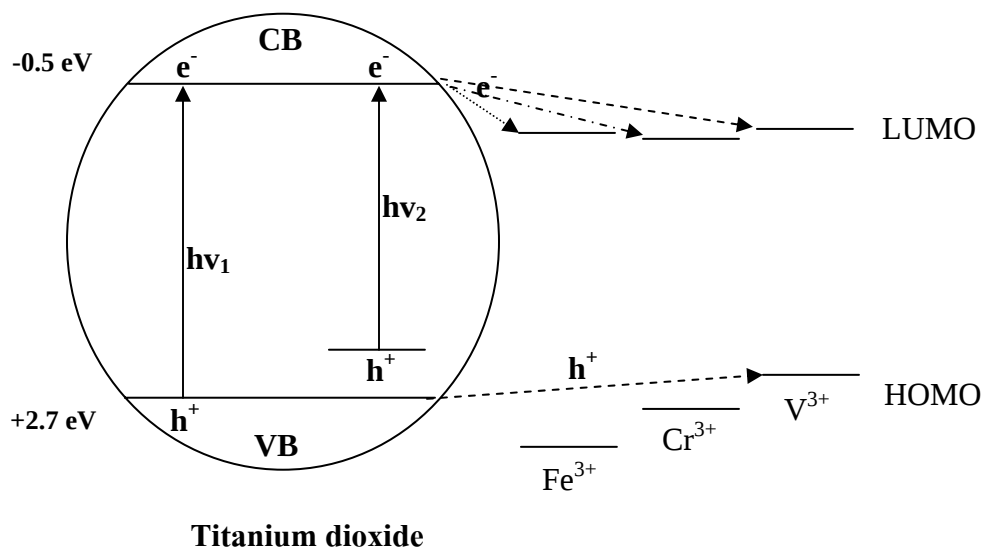
เมื่ออนุภาคนำที่ถูกละลายของแสง ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (Eg) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคนำที่ให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่วาเลนซ์แบนด์ เรียกว่า โฮล (Hole) ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในคอนดักชันแบนด์ เมื่ออะตอมถูกฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จะทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน โดยอิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้

เมื่อ doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์เข้าไปในโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์ จะส่งผลต่อการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลของไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type เมื่อมีการเติมอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ลงไปไนไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นที่เหนือระดับชั้นของวาเลนซ์แบนด์ จึงส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลง (น้อยกว่า 3.2 eV) โดยปกติไททาเนียมไดออกไซด์มีช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 3.2 eV ซึ่งระดับพลังงานนี้มีค่าตรงกับความยาวคลื่นในแสงช่วงยูวีพอดิ (388 นาโนเมตร) ดังนั้นการได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลซึ่งมีความยาวคลื่น (400-700 นาโนเมตร) เท่ากับค่าระดับช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ที่แคบลง (1.77 - 3.10 eV) อิเล็กตรอนจึงสามารถถูกกระตุ้นเกิดการเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้น

และเมื่อมีการปรับแต่งผิวของไททาเนียมไดออกไซด์โดยการดูดซับไอออนของโลหะทรานสิชันเข้าไปจะส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวต่อสารอินทรีย์ได้มากขึ้น เนื่องจากไอออนของโลหะจะมารับอิเล็กตรอนจากชั้นคอนดักชันแบนด์ของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านั้นไม่สามารถกลับลงมาสู่ชั้นวาเลนซ์แบนด์ได้ ซึ่งเป็นการลดการเกิด (recombination) เมื่อไอออนของโลหะได้รับอิเล็กตรอนไปแล้วจะทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้งสามชนิดได้แก่ Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วย V^{3+} ให้ประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ได้ดีกว่า Fe^{3+} และ Cr^{3+} เนื่องจากมีค่า LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) และ HOMO (highest occupied molecular orbital) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารนั้น อยู่ในช่วง band gap ของไททาเนียมไดออกไซด์พอดิทั้งสองค่า ทำให้ระดับวาเลนซ์แบนด์สูงขึ้นและระดับคอนดักชันแบนด์ต่ำลงมา ทำให้ช่องว่างพลังงานแคบลง อิเล็กตรอนจึงสามารถเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้นมาก จึงส่งผลให้การรับส่งอิเล็กตรอนของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในการสลายสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น ในขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วย Fe^{3+} และ Cr^{3+} ให้ประสิทธิภาพที่รองลงไป เนื่องจากมีเฉพาะค่า LUMO เท่านั้นที่อยู่ช่วง band gap ของไททาเนียมไดออกไซด์ ส่วนค่า HOMO ของไอออนทรานสิชันทั้งสองชนิดนั้นอยู่ต่ำกว่าวาเลนซ์แบนด์ จึงไม่มีผลต่อการเปลี่ยนระดับของวาเลนซ์แบนด์ ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนไปสู่ชั้นคอนดักชันแบนด์ได้ยากกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วย V^{3+} ดังนั้นประสิทธิภาพ

ในการสลายสารอินทรีย์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกปรับแต่งผิวด้วย Fe^{3+} และ Cr^{3+} จึงมีประสิทธิผลที่ต่ำกว่าที่ถูกปรับแต่งผิวด้วย V^{3+} ดังแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4-23



VB	=	Valance Band
CB	=	Conduction Band
$h\nu_1$	=	Pure Titanium dioxide
$h\nu_2$	=	S-doped TiO_2

ภาพที่ 4-23 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการปรับแต่งผิวหน้า

ดังนั้นเมื่อทำการ doping ด้วยอะตอมของธาตุซิลเฟอร์แล้วทำการดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันเข้าไปในไททาเนียมไดออกไซด์ จึงช่วยปรับปรุงการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล (มีความยาวคลื่นสูง, มีค่าพลังงานต่ำ) ได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้อีกด้วย เนื่องจากเกิดการลดระดับของช่องว่างพลังงานลงจากอิเล็กตรอนที่เกินมาของอะตอมซิลเฟอร์มาอยู่เหนือระดับวาเลนซ์แบนด์ และสามารถเปลี่ยนที่อยู่ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้น จากการเกิดโฮลขึ้นที่ระดับต่ำกว่าชั้นคอนดักชันแบนด์ เนื่องจากการดูดซับไอออนของโลหะทรานสิชันเข้าไป จึงส่งผลให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีและมีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมโฟโตคะตะลิสต์ชนิดใหม่ขึ้นมาโดยวิธี doping ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์ (S) เพื่อปรับปรุงการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลของไททาเนียมไดออกไซด์ หลังจากนั้นนำมาศึกษาแนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์ โดยใช้การดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดูดซับ โดยอาศัยหลักการกระบวนการโฟโตคะตะลิสซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังต่อไปนี้

1. จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของ S-doped TiO_2 ซึ่งถูกเตรียมโดยการนำไททาเนียมไอโซพโรคไซด์มาทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรีย ที่อัตราส่วน 1:2 และ 1:4 โดยโมล calcine ที่อุณหภูมิ 400°C , 500°C และ 600°C ใช้ระยะเวลาเท่ากันคือ 3 ชั่วโมง พบว่า S-doped TiO_2 ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีของผงเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีเหลือง ซึ่งความเข้มสีของ S-doped TiO_2 ที่ได้นั้นแตกต่างกันตามอัตราส่วนในการเตรียมและอุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine และสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม S-doped TiO_2 คืออัตราส่วน 1:4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาคือ 600°C เวลา 3 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นอัตราส่วนและอุณหภูมิที่สามารถทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลอย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด

2. จากการวิเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO_2 ที่สภาวะต่าง ๆ ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray powder diffraction; XRD) ทำให้สามารถระบุชนิดของไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO_2 ที่สภาวะต่าง ๆ ที่เตรียมได้ว่าเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์รวมกันอยู่ และจากลักษณะ diffraction line ที่แหลมแต่มีฐานค่อนข้างกว้าง แสดงว่าลักษณะผลึกที่เกิดขึ้นนั้นยังมีความเป็นผลึกไม่สูงมากนัก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine สูงขึ้น ทำให้ได้ S-doped TiO_2 ที่มีแนวโน้มความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคไนโตรเจนแอดซอร์พชัน (BET) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นจะมีพื้นที่ผิวลดต่ำลง สามารถสรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสูงขึ้นจะทำให้ S-doped TiO_2 มีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวลดต่ำลง

3. จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR Spectroscopy) พบว่า S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้มีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคล้ายคลึงกับไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ตำแหน่งเลขคลื่น 700 cm⁻¹ เกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O-S-O แบบ bending ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากการที่อะตอมของซัลเฟอร์ที่เข้าไปแทรกหรือแทนที่อะตอมของไททาเนียมในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์

4. จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy) พบว่า S-doped TiO₂ ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีขึ้น นอกจากนี้พบว่า S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 ให้ค่าดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีกว่า S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:2 เมื่อเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน (600°C) และยังพบอีกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการ calcine มีผลต่อการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลของ S-doped TiO₂ ทำให้สามารถสรุปได้ว่า S-doped TiO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:4 และเผาที่อุณหภูมิ 600°C ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุดและสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีที่สุด

5. จากการศึกษาประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงที่สภาวะต่าง ๆ หลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป เป็นเวลาเท่ากันคือ 5 ชั่วโมง ให้ผลดังนี้

5.1 ที่สภาวะไม่ได้รับแสง พบว่า เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป ให้ผลเหมือนกันคือความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูยังคงสภาพเดิมอยู่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง

5.2 ที่สภาวะได้รับแสงในช่วงวิสิเบิล พบว่า แสงในช่วงวิสิเบิลมีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูทั้งการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป แต่การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO₂ จะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวที่ดีกว่าเห็นได้จากเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเท่ากับ 15.25% และ 27.25% ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่าสารละลายเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป คือ 6.25%

5.3 ที่สภาวะได้รับแสงในช่วงยูวี พบว่า แสงในช่วงยูวีมีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งไททาเนียมไดออกไซด์และ S-doped TiO₂ ลงไป แต่ไททาเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวที่ดีกว่า S-doped TiO₂ เห็นได้จากการที่ไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูสูงกว่า S-doped TiO₂

5.4 ที่สภาวะได้รับแสงอาทิตย์ พบว่า แสงอาทิตย์มีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูเช่นเดียวกับแสงวิสิเบิลและแสงยูวี ทั้งการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป และพบว่า S-doped TiO₂ จะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวที่ดีกว่าไททาเนียมไดออกไซด์

เห็นได้จาก S-doped TiO_2 มีค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูสูงกว่าไททาเนียมไดออกไซด์

6. เมื่อนำ S-doped TiO_2 มาดูดซับด้วยไอออนของโลหะทรานสิชันทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีของผงเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีที่สอคล้ำลงกับสีของไอออนของโลหะชนิดนั้นคือสีเหลืองส้ม สีเขียวและสีน้ำตาล ตามลำดับ เมื่อนำมาวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดพบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ไอออนของโลหะทรานสิชันที่ใช้ในการเตรียมเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวมีค่าลดลง

7. เมื่อศึกษาประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากเดิม S-doped TiO_2 ที่ปรับแต่งด้วยไอออน Fe^{3+} , Cr^{3+} และ V^{3+} ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นต่าง ๆ ทำให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ S-doped TiO_2 ที่ไม่ถูกปรับแต่งด้วยไอออนของโลหะทรานสิชัน และพบว่าเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเฟอร์ริกไอออน โครเมียมไอออนและวานาเดียมไอออนที่ 3.43%, 3.40% และ 2.84% ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเท่ากับ 40.50%, 56.50% และ 95.25% ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการเตรียม S-doped TiO_2 ควรมีการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium isopropoxide) กับไทโอยูเรีย (thiourea) เพิ่มเติม โดยอาจจะศึกษาการเพิ่มจำนวนโมลของไทโอยูเรีย เนื่องจากผลการทดลองบ่งชี้ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:4 ให้ช่วงการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลและประสิทธิภาพที่ดีกว่าอัตราส่วน 1:2 ดังนั้นการเพิ่มจำนวนโมลของไทโอยูเรียจึงอาจส่งผลในทางบวกมากขึ้น

2. นอกการศึกษาเรื่องอัตราส่วนโดยโมลแล้วควรมีการศึกษาในเรื่องอุณหภูมิและระยะเวลาในการ calcine เพิ่มเติมอีกด้วย

3. ควรมีการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา S-doped TiO_2 แบบอื่น ๆ นอกเหนือจากการเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation) ว่ามีผลต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีอย่างไรบ้าง เช่น ใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค Impregnation เป็นต้น

4. ในเรื่องปริมาณไอออนของโลหะทรานสิชันที่ใช้ในการปรับแต่งผิวของ S-doped TiO_2 ควรมีการศึกษาเรื่องของเปอร์เซ็นต์ของไอออนแต่ละเทคนิคที่เข้าไปดูดซับว่าควรมีปริมาณที่เหมาะสมเท่าใด จึงจะให้การสลายตัวของเมทิลีนบลูเกิดได้สูงสุด เนื่องจากเปอร์เซ็นต์ไอออนแต่ละชนิดที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสลายตัวของสารอินทรีย์

5. อาจมีการศึกษาไอออนของโลหะทรานสิชันชนิดอื่นดูบ้าง ว่าส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์มากน้อยอย่างไร

เอกสารอ้างอิง

1. Teruhisa Ohno, Zenta Miyamoto, Kazumoto Nishijima, Hidekazu Kanemitsu, Feng Xueyuan. Applied Catalysis A : 302 (2006) : 62-68.
2. M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Chem. Rev. 95 (1995) : 69.
3. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Truk. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 1 (2000):1.
4. F. Soana, M. Strini, L. Cermenati, A. Albini. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2002) : 699.
5. M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takauchi, H. Yamashita. Res. Chem. Intermed. 24 (1998) : 143.
6. M. Anpo. Catal. Surv. Jpn. 1 (1997) : 169.
7. K. Yamaguchi, S. Sato. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 81 (1985) : 1237.
8. T. Shii, H. Kato, A. Kudo. J. Photochem. Photobiol. A. 163 (2004) : 181.
9. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Chem. Lett. 32 (2003) : 772.
10. S. Sakthivel, H. Kisch, Angew. Chem. Int.Ed. 42 (2003) : 4908.
11. T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura. Chem. Lett. 32 (2003) : 364.
12. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura. Appl. Catal. A, Gen. 265 (2004) : 115.
13. T. Ohno, T. Tsubota, K. Nishijima, Z. Miyamoto. Chem. Lett. 33 (2004) : 750.
14. H. Stanjek. Clay Miner. 37 (2002) : 629.
15. T. Nakanishi, H. Iida, T. Osaka. Chem. Lett. 32 (2003) : 1166.
16. T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku, R. Inaba. Catal. Lett. 98 (2004) : 255.
17. Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, AY. Nosaka, Sci. Technol. Adv. Mater. 6 (2005) : 1468.
18. T. Ohno, D. Haga, K. Fujihara, K. Kaizaki, M. Matsumura. J. Phys. Chem B. 101 (1997) : 6415.
19. K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, M. Matsumura. J. Photochem. Photobiol. A. 132 (2000) : 99.
20. T. Ohno, S. Izumi, K. Fujihara, Y. Masaki, M. Matsumura. J. Phys. Chem B. 29 (2000) : 6801.
21. A.A. Khaleel. Chem. Dur. J. 10 (2004) : 925.

ภาคผนวก ก

หลักการของเครื่องมือวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้อง

1. หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET (Specific surface area analysis by BET method)

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง N₂ Absorption Model BELSORP-mini ของบริษัท BEL Japan ค่าพื้นที่ผิวทั้งหมดและค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะถูกคำนวณให้โดยอัตโนมัติ เมื่อทราบค่าความดันที่แน่นอนของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ซึ่งใช้หลักการวัดพื้นที่ผิวที่นิยมใช้กันมากคือ วิธีการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET Method) ซึ่งได้หาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและน้ำหนักสารที่ถูกดูดซับไว้ดังนี้

$$\frac{1}{W \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \frac{p}{p_0}$$

เมื่อ	W	คือ	น้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับ ณ ความดันสัมพัทธ์ P / P ₀
	W _m	คือ	น้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับจนปกคลุมพื้นผิวทั้งหมดเพียงชั้นเดียว (monolayer)
	C	คือ	ค่าคงที่ BET ซึ่งจะขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับแบบชั้นเดียว บอกถึงแรงกระทำระหว่างตัวดูดซับ (adsorbent) และตัวถูกดูดซับ (adsorbate)

แก๊สที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว คือ แก๊สไนโตรเจนซึ่งจะจำกัดค่าความดันสัมพัทธ์ในช่วง 0.05-0.35 ส่วนค่าคงที่ C สำหรับไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 50-250 เมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $W \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right)$ กับ $\frac{p}{p_0}$ ตามสมการ BET จะพบว่า ความชันของกราฟหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \text{ความชัน } S &= \frac{C-1}{W_m C} \\ \text{จุดตัดแกน y } i &= \frac{1}{W_m C} \end{aligned}$$

ดังนั้นจึงสามารถหาค่า W_m ได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟ ดังนี้

$$W_m = \frac{1}{S + i}$$

และจะสามารถคำนวณพื้นที่ผิวทั้งหมดได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่าง} \quad S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$$

เมื่อ N คือ เลขอะโวกาโด (Avogadro's number) เท่ากับ 6.23×10^{23} โมเลกุลต่อโมล

M คือ น้ำหนักโมลของตัวถูกดูดซับ

A_{cs} คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวถูกดูดซับสำหรับออกซิเจนที่ 77 K มีค่าเท่ากับ $16.2 \text{ \AA}^2$

ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างจะหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ} \quad S = \frac{S_t}{W}$$

เมื่อ S คือ พื้นที่ผิวจำเพาะ

W คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (น้ำหนักของตัวอย่างที่ทำการวัดพื้นที่ผิว)

A_{cs} คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวถูกดูดซับสำหรับออกซิเจนที่ 77 K มีค่าเท่ากับ $16.2 \text{ \AA}^2$

2. หลักการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD (X-ray powder diffraction)

2.1 คุณสมบัติของรังสีเอ็กซ์

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง $10^{-3} - 10^2 \text{ \AA}$ และมีพลังงานอยู่ในช่วง $0.1 - 100$ กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (keV) ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและความยาวคลื่นสามารถเขียนได้ดังนี้

$$E = h\nu \quad (\text{ก-1})$$

$$\text{หรือ} \quad E = hc / \lambda \quad (\text{ก-2})$$

เมื่อ E คือ พลังงาน

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (plank's constant) เท่ากับ 6.624×10^{-34} จูลต่อวินาที (Joules/sec)

ν คือ ความถี่คลื่น

c คือ ความเร็วแสง เท่ากับ 3×10^8 เมตรต่อวินาที (m/s)

λ คือ ความยาวคลื่น หน่วยอังสตรอม ($\text{\AA} = 10^{-10}$ เมตร)

สำหรับรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นในช่วง $\text{\AA}$

$$E = \frac{6.624 \times 10^{-34} \times 10^8}{\lambda}$$

$$= \frac{2 \times 10^{-15}}{\lambda} \quad \text{จูลน์ (joules)}$$

เนื่องจาก $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ joules}$

$$E = \frac{2 \times 10^{-15}}{\lambda \times 1.6 \times 10^{-19}}$$

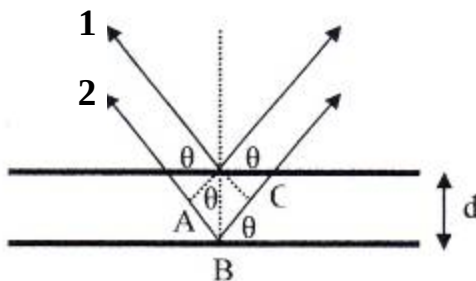
$$= \frac{12400}{\lambda}$$

$$E = \frac{12.4}{\lambda} \quad \text{กิโลโวลท์ (keV)} \quad (\text{ก-3})$$

เมื่อ E มีหน่วยเป็น keV และ λ มีหน่วยเป็น $\text{\AA}$

2.2 หลักการของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Principle of x-ray diffraction)

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง สามารถเลี้ยวเบนได้เช่นเดียวกับคลื่นทั่วไป เมื่อรังสีเอกซ์ขนานตกกระทบบนระนาบผลึก การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น จากภาพที่ ก-1 จะเห็นว่าเมื่อรังสีเอกซ์ขนาน 1 และ 2 ตกลงทำมุม θ กับระนาบขนานของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d



ภาพที่ ก-1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากระนาบของผลึก

เงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี คือ

$$AB + BC = n\lambda$$

แต่ $AB = BC = d \sin \theta$

ดังนั้น $2d \sin \theta = n\lambda$ (ก-4)

สมการที่ 4 เรียกว่า “Bragg’s law” เป็นเงื่อนไขในการเลี้ยวเบนของรังสี

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar, spacing, $\text{\AA}$)

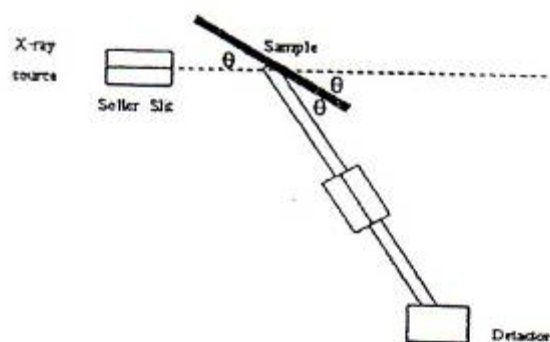
λ คือ ความยาวคลื่น, อังสตรอม (wavelength, $\text{\AA}$)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบ, องศา

n คือ จำนวนเต็ม

2.3 เครื่องวัดการเลี้ยวเบน (Diffactometer)

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องวัด ได้แก่ Goniometer, X-ray source, Sample holder, Detector Goniometer ซึ่งแกนหมุนเป็นระบบให้รังสีเอกซ์ตกกระทบตัวอย่างและเลี้ยวเบนเข้าหัววัดรังสีในมุมตั้งแต่ 0-100 องศา การออกแบบระบบสามารถทำได้หลายแบบโดยเลือกจุดใดจุดหนึ่งเป็นระบบหมุน ดังภาพที่ ก-2



ภาพที่ ก-2 อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ XRD

ดังนั้นในการวัดตัวอย่าง จะได้ข้อมูลมาในรูปของสเปกตรัมระหว่างมุมกับความเข้มของรังสี (intensity) แต่จากการออกแบบ goniometer ที่นิยมใช้ จะอ่านค่า 2θ ได้กราฟหรือ pattern ที่ได้จึงอยู่ในรูปของมุม 2θ กับค่า intensity

2.4 ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ XRD

นำตัวที่ได้จากการเผามาบดให้ละเอียดด้วยครกมอร์ทา ใช้ช้อนตักสารตักใส่ลงใน Holder ring ให้เต็ม ใช้แท่งอะลูมิเนียมกดอัดให้แน่น หลังจากนั้นนำกระจกสไลด์ปาดส่วนเกินออก แล้วนำฐานมาประกบปิด นำออกมาจากแท่นแล้วนำไปติดตั้งในส่วนของตัวอย่างที่เครื่อง XRD โดยกำหนดพารามิเตอร์ดังนี้

มุมเริ่มต้น (Start angle)	=	00.00°
มุมสิ้นสุด (End angle)	=	90.00°
ขนาดของขั้นตอน (Step size)	=	0.04°
เวลาที่ใช้ในแต่ละขั้นตอน (Time per step)	=	3.00 sec
แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์	=	Cu (K_{α_1})
ศักย์ไฟฟ้า	=	30 Kv
กระแสไฟฟ้า	=	20 mA
สถานะในการวิเคราะห์	=	บรรยากาศปกติ

3. Infrared Absorption I : An Identification Technique of Organic Compounds

การสั่นของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมภายในโมเลกุลมีระดับพลังงานเฉพาะและพลังงานการดูดกลืนของการสั่นเหล่านี้ตกอยู่ในช่วงรังสีสีแดงถึงรังสีไมโครเวฟของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โมเลกุลที่ลักษณะโครงสร้างง่าย ๆ ก็สามารทำให้การดูดกลืนที่ซับซ้อนได้ และมีลักษณะเป็นแบบที่เฉพาะ อย่างไรก็ตามโมเลกุลของสารประกอบจะประกอบด้วยอะตอมหลากหลายชนิดต่อกันด้วยพันธะต่าง ๆ กัน ทำให้พันธะเหล่านี้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีลักษณะและอยู่ในช่วงความถี่ที่ค่อนข้างเฉพาะ การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจึงเป็นเทคนิคที่สำคัญและใช้กันมากสำหรับการตรวจสอบและจำแนกสารอินทรีย์

3.1 วิธีการเตรียมสารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์โดยวิธีการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด อาจอยู่ในรูปของก๊าซของเหลวหรือของแข็งก็ได้ ในการนำสารตัวอย่างเหล่านี้ไปทดลองการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด จำเป็นต้องมีวิธีการเตรียมสารเหล่านี้ให้อยู่ในรูปที่เหมาะสม ซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

ลักษณะตัวอย่าง	เทคนิคการเตรียมตัวอย่าง
Gas	เตรียมในรูปก๊าซ (gas cell)
Liquid	เตรียมในรูป neat (liquid film) หรือเตรียมในรูปสารละลาย
Solid	เตรียมในรูป mull เตรียมในรูป KBr disc (pellet technique) เตรียมในรูปสารละลาย เตรียมในรูปแผ่นฟิล์ม

3.2 การเตรียมในรูป KBr disc

1. ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 มิลลิกรัม นำมาใส่ในครกมอลทำให้แล้วบดสารตัวอย่างให้ละเอียด
2. ชั่ง KBr 100 มิลลิกรัม ผสมลงในสารตัวอย่าง หลังจากนั้นบดให้ละเอียดจนเข้ากันดี
3. ใช้ spatula ตักสารตัวอย่างที่ผสมเข้ากันดีแล้ว ค่อย ๆ เทลงในเบ้าในตำแหน่งเหนือ anvil พร้อมทั้งเกลี่ยผิวของของผสมให้เรียบ
4. ประกอบเบ้าให้เข้ากันโดยอย่าให้มีการขยับเขยื้อนของสารตัวอย่างภายในเบ้า
5. นำชุดเบ้ามาวางบนแท่นของเครื่องอัด hydraulic พร้อมทั้งปรับตัวอัดให้ล้นสัมผัสกับแท่งอัดพอดี

6. ต่อชุดเข้ากับเครื่องดูดอากาศ จากนั้นทำการอัดด้วยแรงอัด 32 tons/in^2 เป็นเวลา 7 นาที
7. เมื่อครบเวลาแล้วถอดสายดูดอากาศออก พร้อมทั้งลดแรงอัดลงและนำชุดเบ้าออกจากเครื่องอัด
8. ถอดส่วนประกอบชุดเบ้าออกพร้อมกับดัน anvil ให้เลื่อนขึ้นเพื่อนำแผ่น disc ออก
9. นำแผ่น disc มาวางบน disc holder พร้อมทั้งนำไปติดตั้งใน cell compartment เพื่อทำการวิเคราะห์ต่อไป

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณ

1. การเตรียมสารเคมีสำหรับการเตรียม S-doped TiO₂ ที่อัตราส่วน 1:2 โดยโมลและอัตราส่วน 1:4 โดยโมล

- 1.1 อัตราส่วนความเข้มข้นระหว่าง titanium isopropoxide กับ thiourea เท่ากับ 1:2 Molar
(กำหนดจำนวนโมลของ titanium isopropoxide เท่ากับ 0.175 โมล)

สูตรโมเลกุลของ titanium isopropoxide คือ C₁₂H₂₈O₄Ti

น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 284.26 g/mole

จาก	titanium isopropoxide	1 mole	หนัก	284.26 g
ดังนั้น	titanium isopropoxide	0.175 mole	หนัก	$284.26 \times 0.175 = 50.0$ g

จาก $V = m/D$

และหนาแน่นของ	titanium isopropoxide	เท่ากับ	0.950 g/cm ³
ดังนั้นปริมาตรของ	titanium isopropoxide	ที่ใช้ในรูปสารละลายคือ	
			$50.0 \text{ g} / 0.950 \text{ g/cm}^3 = 52.3 \text{ cm}^3$

(กำหนดจำนวนโมลของ thiourea เท่ากับ 0.35 โมล)

สูตรโมเลกุลของ thiourea คือ CSN₂H₄

น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 76.12 g/mole

จาก	thiourea	1 mole	หนัก	76.12 g
ดังนั้น	thiourea	0.35 mole	หนัก	$76.12 \times 0.35 = 26.80$ g

- 1.2 อัตราส่วนความเข้มข้นระหว่าง titanium isopropoxide กับ thiourea เท่ากับ 1:4 Molar
(กำหนดจำนวนโมลของ titanium isopropoxide เท่ากับ 0.175 โมล)

สูตรโมเลกุลของ titanium isopropoxide คือ C₁₂H₂₈O₄Ti

น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 284.26 g/mole

จาก	titanium isopropoxide	1 mole	หนัก	284.26 g
ดังนั้น	titanium isopropoxide	0.175 mole	หนัก	$284.26 \times 0.175 = 50.0$ g

จาก $V = m/D$

และหนาแน่นของ titanium isopropoxide เท่ากับ 0.950 g/cm^3
 ดังนั้นปริมาตรของ titanium isopropoxide ที่ใช้ในรูปสารละลายคือ
 $50.0 \text{ g} / 0.950 \text{ g/cm}^3 = 52.3 \text{ cm}^3$

(กำหนดจำนวนโมลของ thiourea เท่ากับ 0.70 โมล)

สูตรโมเลกุลของ thiourea คือ CSN_2H_4

น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 76.12 g/mole

จาก	thiourea	1	mole	หนัก	76.12 g
ดังนั้น	thiourea	0.70	mole	หนัก	$76.12 \times 0.70 = 53.28 \text{ g}$

ภาคผนวก ค

ข้อมูลเอกซเรย์แพทเทิร์น (XRD pattern)

1. ข้อมูลเอกซเรย์แพทเทิร์นของไททานเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสอนาเทส)

Name and formula

Reference code:	01-084-1285
Mineral name:	Anatase, syn
ICSD name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3.7848
b (Å):	3.7848
c (Å):	9.5124
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.89
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136.26
Z:	4.00
RIR:	4.99

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Modelled additional pattern Pharmaceutical
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	202242
-----------------------	--------

References

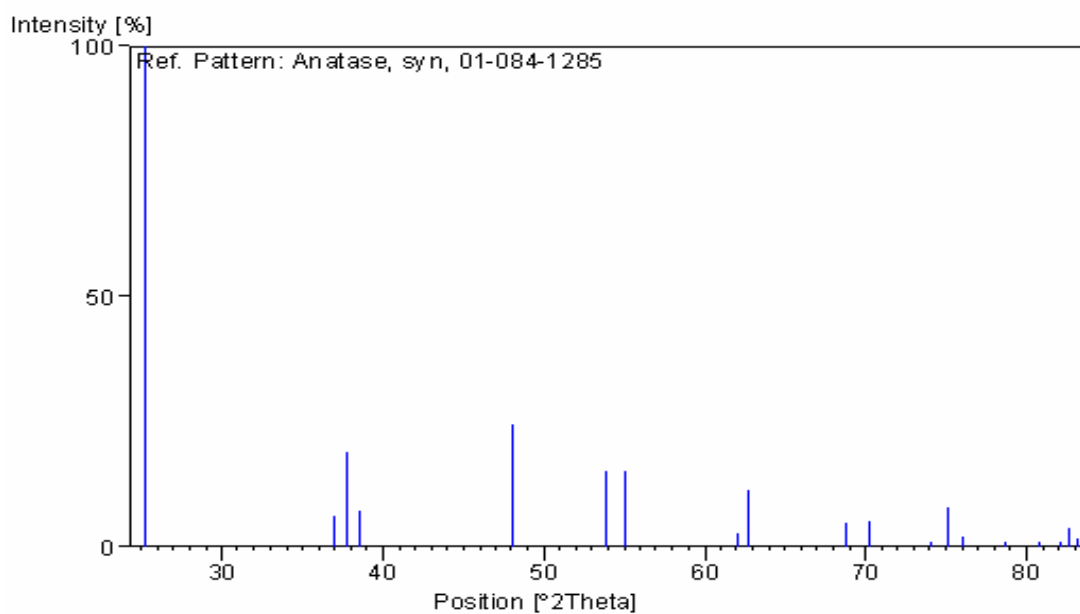
Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)</i>
Structure:	Burdett, J.K., Hughbanks, T., Miller, G.J., Richardson, J.W.,

Smith, J.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3639, (1987)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.51666	25.306	100.0
2	1	0	3	2.43056	36.954	6.0
3	0	0	4	2.37810	37.800	18.8
4	1	1	2	2.33237	38.570	7.2
5	2	0	0	1.89240	48.039	24.6
6	1	0	5	1.69982	53.894	15.2
7	2	1	1	1.66644	55.064	15.2
8	2	1	3	1.49319	62.112	2.7
9	2	0	4	1.48077	62.692	11.3
10	1	1	6	1.36402	68.767	4.8
11	2	2	0	1.33813	70.291	5.2
12	1	0	7	1.27897	74.067	0.5
13	2	1	5	1.26457	75.055	7.9
14	3	0	1	1.25065	76.038	2.1
15	2	0	6	1.21528	78.669	0.1
16	0	0	8	1.18905	80.756	0.4
17	3	0	3	1.17222	82.163	0.5
18	2	2	4	1.16619	82.680	3.9
19	3	1	2	1.16067	83.160	1.7

Stick Pattern



ภาพที่ ค-1 XRD pattern ของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสอนาเทส)

2. ข้อมูลเอกซเรย์แพทเทิร์นของไททาเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสรูไทล์)

Name and formula

Reference code: 01-077-0445

Mineral name: Rutile, syn
 ICSD name: Titanium Oxide

Empirical formula: O_2Ti
 Chemical formula: TiO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: P42/mnm
 Space group number: 136

a (Å): 4.6255
 b (Å): 4.6255
 c (Å): 2.9859
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 4.15
 Volume of cell (10⁶ pm³): 63.88
 Z: 2.00

RIR: 3.35

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
 Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Modelled additional pattern
 Pharmaceutical
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 039171

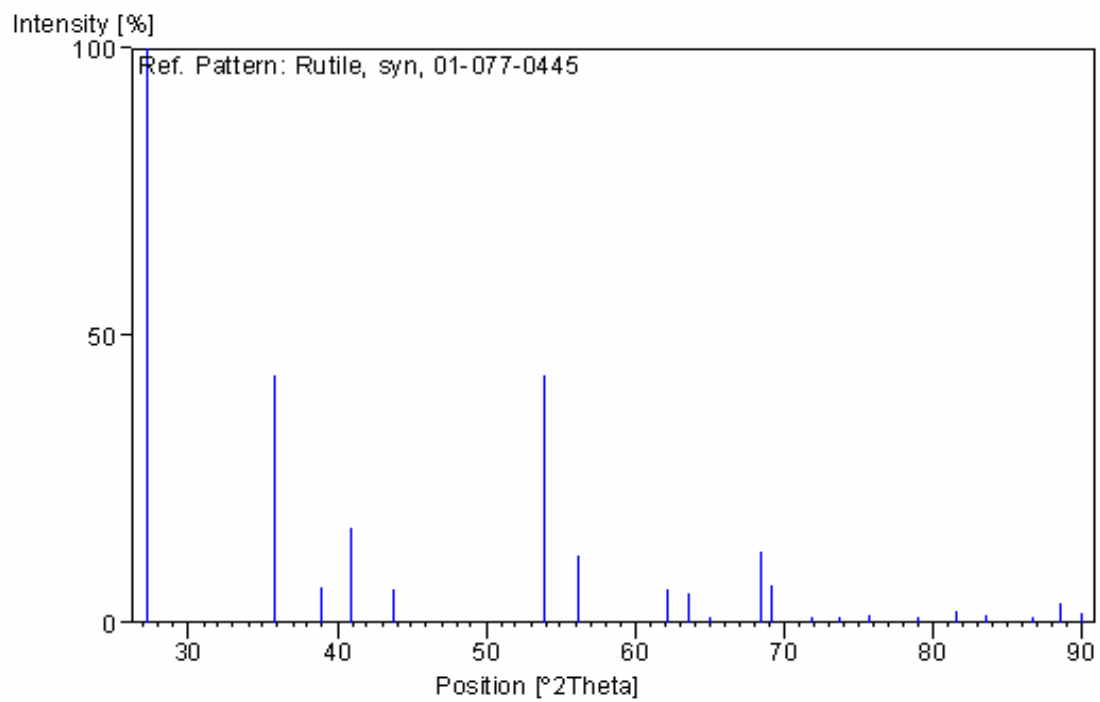
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: Seki, H., Ishizawa, N., Mizutani, N., Kato, M., *Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.)*, **92**, 219, (1984)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.27072	27.244	100.0
2	1	0	1	2.50862	35.764	43.0
3	2	0	0	2.31275	38.910	6.2
4	1	1	1	2.20518	40.891	16.6
5	2	1	0	2.06859	43.725	5.9
6	2	1	1	1.70040	53.874	43.0
7	2	2	0	1.63536	56.202	11.6
8	0	0	2	1.49295	62.123	5.9
9	3	1	0	1.46271	63.555	5.1
10	2	2	1	1.43432	64.966	0.3
11	3	0	1	1.36997	68.427	12.3
12	1	1	2	1.35815	69.106	6.5
13	3	1	1	1.31357	71.806	0.6
14	3	2	0	1.28288	73.804	0.2
15	2	0	2	1.25431	75.776	1.3
16	2	1	2	1.21059	79.033	0.7
17	3	2	1	1.17870	81.615	1.9
18	4	0	0	1.15638	83.538	1.3
19	4	1	0	1.12185	86.728	0.5
20	2	2	2	1.10259	88.634	3.3
21	3	3	0	1.09024	89.908	1.6

Stick Pattern



ภาพที่ ค-2 XRD pattern ของไททานเนียมไดออกไซด์มาตรฐาน (เฟสรูไทล์)

3. ข้อมูลเอกซเรย์แพทเทิร์นของเฟอร์ริก(III)คลอไรด์มาตรฐาน

Name and formula

Reference code:	01-077-0997
ICSD name:	Iron Chloride
Empirical formula:	Cl ₃ Fe
Chemical formula:	FeCl ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3
Space group number:	148
a (Å):	6.0560
b (Å):	6.0560
c (Å):	17.4070
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm ³):	2.92
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	552.87
Z:	6.00
RIR:	3.78

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	039764
-----------------------	--------

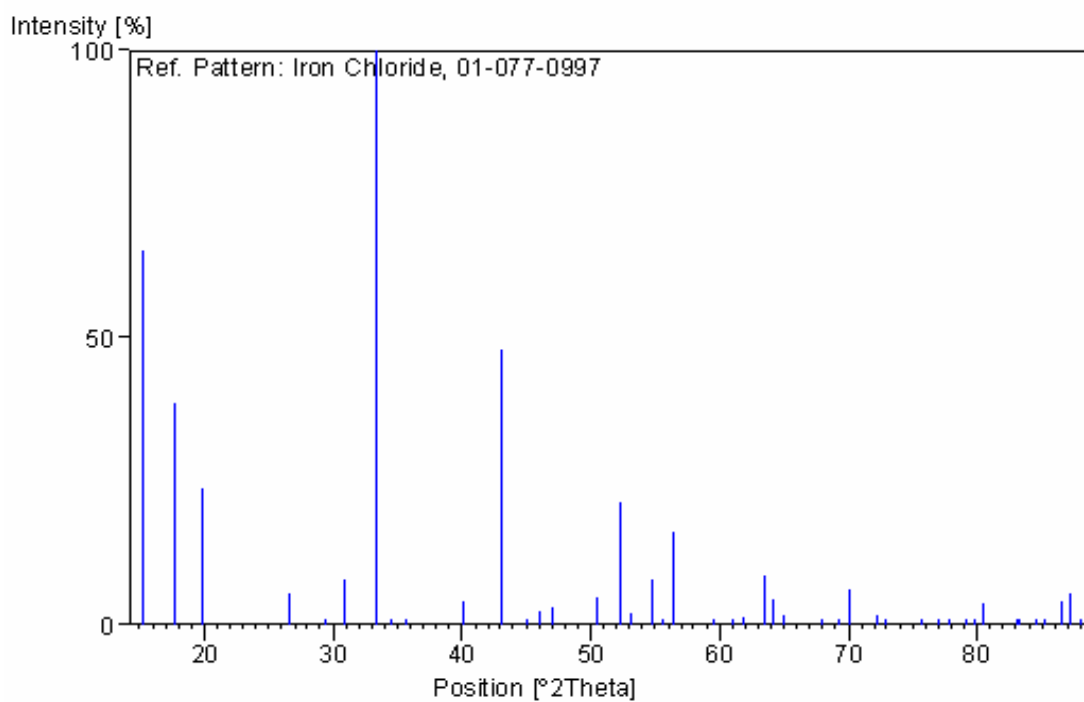
References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)</i>
Structure:	Troyanov, S.I., <i>Zh. Neorg. Khim.</i> , 38 , 1946, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	5.80233	15.258	65.1
2	1	0	1	5.02167	17.647	38.7
3	0	1	2	4.49211	19.748	23.9
4	1	0	4	3.34900	26.595	5.4
5	1	1	0	3.02800	29.475	0.3
6	0	0	6	2.90117	30.795	7.9
7	1	1	-3	2.68445	33.351	100.0
8	0	2	1	2.59307	34.562	0.6
9	2	0	2	2.51083	35.732	1.0
10	1	0	7	2.24605	40.114	4.1
11	1	1	-6	2.09484	43.149	48.0
12	0	1	8	2.00978	45.073	0.8
13	1	2	-1	1.96956	46.046	2.5
14	2	1	-2	1.93279	46.974	3.1
15	1	2	-4	1.80395	50.556	4.9
16	3	0	0	1.74822	52.287	21.3
17	2	1	-5	1.72262	53.124	1.9
18	3	0	3	1.67389	54.798	7.8
19	1	0	10	1.65208	55.584	0.7
20	1	1	-9	1.62998	56.404	16.3
21	1	2	-7	1.55006	59.597	1.0
22	0	1	11	1.51499	61.122	0.6
23	0	3	6	1.49737	61.919	1.4
24	2	2	-3	1.46495	63.447	8.6
25	0	0	12	1.45058	64.150	4.3
26	1	3	-2	1.43471	64.946	1.7
27	1	3	4	1.37958	67.885	0.7
28	2	0	11	1.35487	69.297	0.1
29	2	2	-6	1.34222	70.045	6.1
30	2	1	10	1.30746	72.195	1.7
31	0	3	9	1.29653	72.900	1.0
32	3	1	-7	1.25542	75.698	0.1
33	2	1	-11	1.23672	77.050	0.4
34	0	4	5	1.22703	77.772	0.1
35	0	1	14	1.20982	79.093	0.3
36	2	3	-1	1.20034	79.843	0.1
37	2	2	-9	1.19218	80.500	3.7
38	0	0	15	1.16047	83.178	0.7
39	3	2	4	1.15969	83.246	0.7
40	4	1	0	1.14448	84.607	0.1
41	3	2	-5	1.13720	85.276	0.7
42	4	1	-3	1.12284	86.633	4.2
43	0	3	12	1.11633	87.265	5.5
44	1	2	-13	1.10958	87.931	0.2

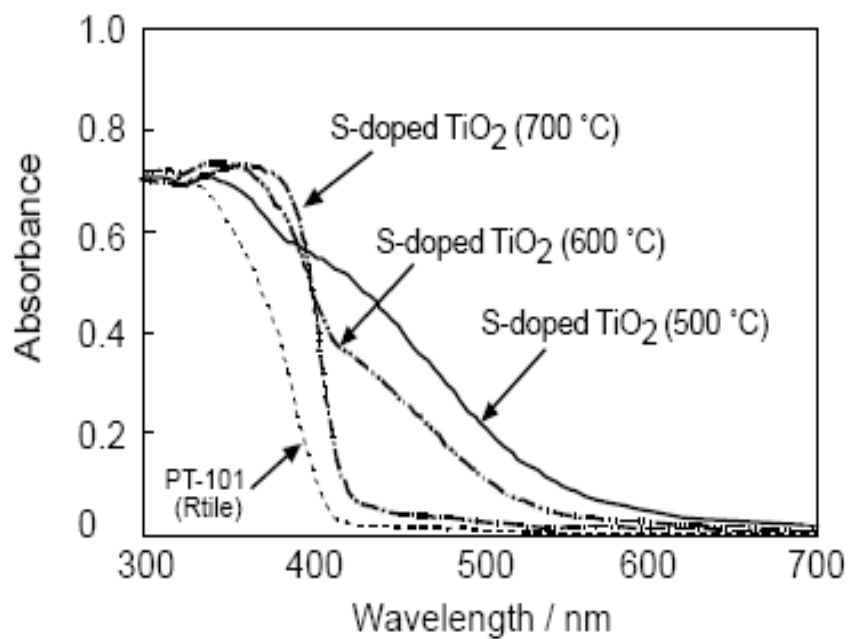
Stick Pattern



ภาพที่ ค-3 XRD pattern ของเฟอร์ริก(III)คลอไรด์มาตรฐาน

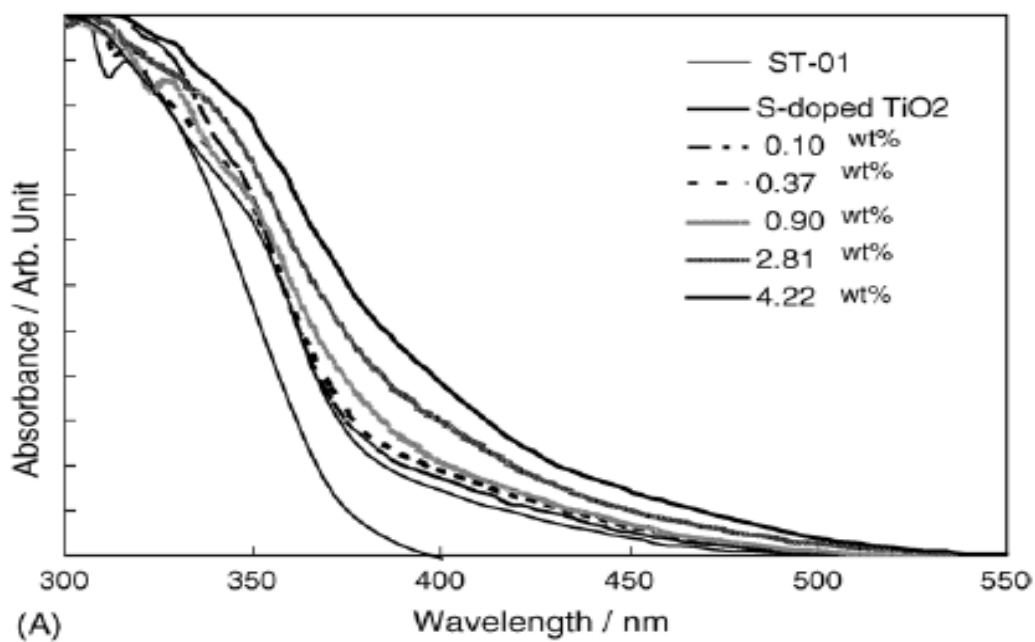
ภาคผนวก ง

ผลการวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงของ TiO_2 , S-doped TiO_2 และ
S-doped TiO_2 adsorb Fe^{3+} ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy



ภาพที่ ง-1 UV-Vis Spectra ของ TiO₂ และ S-doped TiO₂

ทำการวิเคราะห์โดย Teruhisa Ohno และคณะ [1]



ภาพที่ ง-2 UV-Vis Spectra ของ TiO₂, S-doped TiO₂ และ S-doped TiO₂ doped Fe³⁺

ทำการวิเคราะห์โดย Zenta Miyamoto และคณะ [32]

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ : นายชวิศร์ กรณ์ย์เมธากุล
 ชื่อวิทยานิพนธ์ : การปรับแต่งผิวหน้าของไททานเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุง
 ประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยด้วยแสง
 สาขาวิชา : เคมีอุตสาหกรรม

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2536 – พ.ศ. 2541 จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย
 โรงเรียนมัธยมวัดเทพศิรินทร์
 สาขาวิทยาศาสตร์ - คณิตศาสตร์
 พ.ศ. 2541 – พ.ศ. 2545 จบการศึกษาระดับปริญญาตรี
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
 พ.ศ. 2547 – พ.ศ. 2550 จบการศึกษาระดับปริญญาโท
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

สถานที่ติดต่อ

บ้านเลขที่ 111/648 ม.ศิริสุข ซอย 17 หมู่ 4 ถ.ช่างอากาศอุทิศ
 แขวงทุ่งสีกัน เขตดอนเมือง กรุงเทพมหานคร 10210
 เบอร์ติดต่อ (บ้าน) 02-5652253
 (มือถือ) 081-498-2457 (ณ ตอนทำการวิจัย)