

บทที่ 2

วรรณกรรมปริทัศน์

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา [7]

2.1.1 นิยาม

การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) หมายถึงการทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ซึ่งเป็นสารที่สามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปอย่างถาวรในปฏิกิริยา บุคคลแรกที่ให้คำนิยามคำว่า catalysis คือ เจ. เจ. เบอเซิลเลียส (J.J. Berzelius) ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1836

นิยามปัจจุบันที่ครอบคลุมความหมายได้ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว

2.1.2 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกได้เป็น 2 แบบ คือ 1) การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysis) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเฟสเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน 2) การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟสต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้นจะเป็นแก๊สหรือของเหลว

ตัวอย่างของสารเคมีบางตัวที่สังเคราะห์โดยใช้การเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในตาราง 2.1 ซึ่งแสดงสารเคมีบางตัวที่ผลิตมากที่สุด ใน 20 อันดับแรก ของประเทศสหรัฐอเมริกา ในปี ค.ศ. 1997 ทั้งจากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ และแบบเอกพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตสารเคมีต่างๆ มักจะมีส่วนประกอบของโลหะ โดยเฉพาะโลหะมีตระกูล เช่น แพลตินัม หรือเพาลาเดียม

ตาราง 2.1 ตัวอย่างสารเคมีซึ่งสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยา

สารที่ต้องการสังเคราะห์	กระบวนการเร่งปฏิกิริยา
เอทิลีน	ปฏิกิริยาแครกกิง; (วิวิธพันธุ์)
โพรพีน	ปฏิกิริยาแครกกิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน; (วิวิธพันธุ์)
1,2-ไดคลอโรเอเทน	ปฏิกิริยาระหว่าง C_2H_2 และ Cl_2 ; (วิวิธพันธุ์)
แอมโมเนีย	ปฏิกิริยาระหว่าง N_2 และ H_2 ; (วิวิธพันธุ์)
ยูเรีย	การใช้ประโยชน์จากแอมโมเนีย; (เอกพันธุ์)
สไตรีน	การดีไฮโดรเจนออกจากเฮทิลเบนซีน; (วิวิธพันธุ์)
กรดไนตริก	ปฏิกิริยาระหว่าง NH_3 และ O_2 ; (วิวิธพันธุ์)
อะคริโลไนไตรน์	ปฏิกิริยาระหว่าง HCN และ C_2H_2 ; (เอกพันธุ์)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภทคือ

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียดสภาพในสถานะที่ใช้ความร้อน หรือความดันสูง

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น ป้อนผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์

ตาราง 2.2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติ และปัจจัยต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสถานะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่างๆ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์นั้นสั้นกว่า

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

ตาราง 2.2 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวีวิพันธ์

ปัจจัยหรือตัวแปรที่สนใจ	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวีวิพันธ์
- ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุล เมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
- สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
- สภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
- อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	แปรค่าได้	นาน
- ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
- ความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดพอยซัน	ต่ำ	สูง
- การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่	แพง	ทำไม่ได้
- การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ	อาจทำได้	ทำไม่ได้

2.1.3 เทอมที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา

(1) ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic efficiency) จากการเปลี่ยนสารตั้งต้น A ไปเป็น B โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q ด้วยอัตราเร็ว V ดังสมการ 2.1

$$A \xrightarrow{Q} B ; \quad V = \frac{d[B]}{dt} \quad (2.1)$$

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยตรงจากค่าความถี่ผันเวียน (turnover frequency) ซึ่งแสดงโดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งกัมมันต์ หรือเลขผันเวียน (turnover number) ซึ่งหมายถึงจำนวนวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา กล่าวได้อีกแบบคือ อัตราการเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ค่าความถี่ผันเวียน แทนด้วย N ซึ่งหาได้จากอัตราเร็วของปฏิกิริยา (V)หารด้วยความเข้มข้นของสาร C_A ซึ่งสามารถแทนด้วยพื้นที่กัมมันต์ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ดังสมการ 2.2

$$N = \frac{V}{C_A}$$

(2.2)

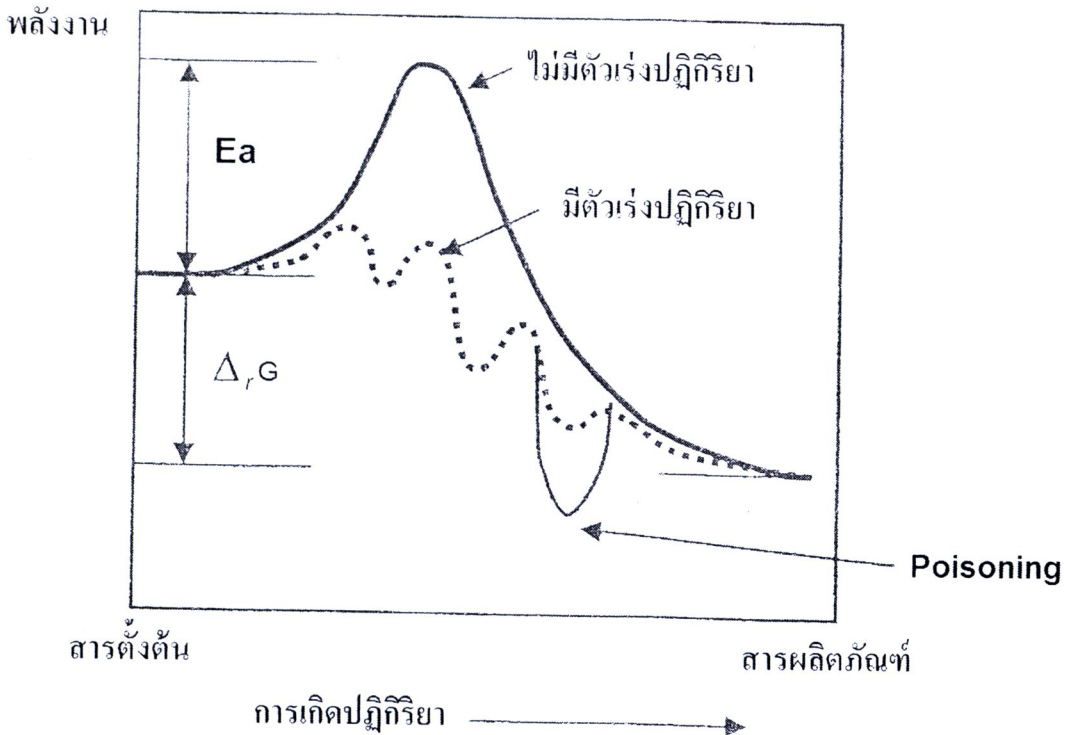
(2) วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา (catalytic cycle) สิ่งที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาคือ การที่สารตั้งต้นถูกใช้ไปทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา (reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันตร์ (intermediates) และสารผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาค้าง แต่เมื่อวัฏจักรของปฏิกิริยาครบรอบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา กลับคืนมา โดยทั่วไปเราสามารถหาจากอัตราของปฏิกิริยารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยา ส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น

ข้อมูลสำหรับการเขียนวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาอาจได้มาจากการศึกษาสมดุล การหาแก๊สอัตรา ซึ่งมักเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นและการวิเคราะห์ลักษณะของสารประกอบต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา การศึกษาวัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้เข้าใจการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ดี ซึ่งอาจช่วยให้ทำนายหรือปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ตาราง 2.3 แสดงการเปรียบเทียบการศึกษากลไกของการเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ซึ่งมีจุดประสงค์เดียวกันคือการศึกษาและทำความเข้าใจกลไกของการเร่งปฏิกิริยา

ตาราง 2.3 เปรียบเทียบการศึกษากการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์

การศึกษา	ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
การหากลไกปฏิกิริยา	หาจากสมดุลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ	หาจากไอโซเทอร์มของการดูดซับบนโลหะ
ปัจจัยที่มีผลต่อกลไกของปฏิกิริยารวม	สเตอริโอเคมี ผลจากตัวทำละลายและชนิดของลิแกนด์	ผลจากตัวรองรับ การเกิดพอยชัน และการศึกษาโดยใช้ไอโซโทป

(3) การเปลี่ยนแปลงพลังงาน (energetics) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาได้โดยการเปลี่ยนวิถีของปฏิกิริยา โดยวิถีใหม่มีค่าพลังงานการก่อกัมมันต์ของกิบส์ (Gibbs energy of activation, ΔG) ต่ำกว่าวิถีเดิม ดังรูป 2.1



รูป 2.1 เปรียบเทียบพลังงานของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์สูง และปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์ต่ำ แต่พลังงานโดยรวมของปฏิกิริยาทั้งสองเท่ากัน

จะเห็นได้ว่าระดับพลังงานของวิธีใหม่ไม่สูง แต่ต้องไม่ต่ำกว่าค่าพลังงานของสารผลิตภัณฑ์ เพราะสารผลิตภัณฑ์ต้องมีเสถียรภาพในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ หากวิธีใหม่ทำให้เกิดสารที่มีพลังงานต่ำกว่าสารผลิตภัณฑ์ เรียกว่า ปอยซันนิง (poisoning) จะทำให้วัฏจักรของปฏิกิริยาถูกทำลายและไม่เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ปอยซันนิงเป็นสาเหตุหนึ่งของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งที่สำคัญอื่นๆนอกเหนือจากความสามารถในการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้แก่ สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดปฏิกิริยาข้างเคียง และอายุการใช้งานที่ยาวนาน

(4) กัมมันตภาพ (activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุล เป็นการวัดเชิงปริมาณว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้มากเพียงใดในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ ในเชิงอุตสาหกรรมมักจะใช้เทอม space-time yield (STY) หมายถึงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับตัวแปรต่างๆหลายตัว เช่น ความดัน อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

การหาเปอร์เซ็นต์กัมมันตภาพอย่างง่ายทำได้โดยการหาปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไป โดยหาผลต่างของปริมาณสารตั้งต้นที่เข้าและออกจากระบบ (input reactant – output reactant) เทียบกับปริมาณสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไป ดังสมการ 2.3

$$\% \text{ Activity} = \frac{(\text{Input}_{\text{reactant}} - \text{Output}_{\text{reactant}})}{\text{Input}_{\text{reactant}}} \quad (2.3)$$

(5) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) คือความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการโดยเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reactions) น้อยที่สุด โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาจะขึ้นกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ความดัน อุณหภูมิ องค์ประกอบของสารแต่ละตัว และการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา ซึ่งการรายงานสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยานั้นต้องบอกเงื่อนไขที่เกี่ยวข้องด้วย สมการ 2.4 แสดงการหาสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา จากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (desired reaction) หารด้วยปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมด (all reaction)

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{(\text{Desired reaction}) \times 100}{\text{All reaction}} \quad (2.4)$$

(6) อายุการใช้งาน (lifetime) คืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถใช้ในการเร่งวัฏจักรของปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยไม่มีการเสื่อมสภาพ การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องคำนึงถึงเสถียรภาพของมันด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป หรือเสื่อมสภาพนั่นเอง

(7) การทำให้คืนสภาพ (regeneration) คือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วหลังจากการใช้งาน มาทำให้กลับไปอยู่ในสภาพที่ว่องไวและใช้งานได้เหมือนเดิม

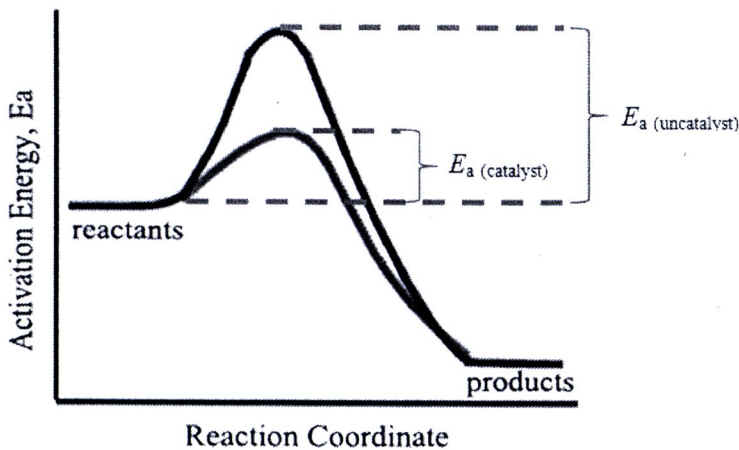
(8) ตัวยับยั้ง (inhibitor) คือสารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดช้าลง ถ้าเป็นตัวยับยั้งชนิดแข่งขัน (competitive inhibitor) จะแข่งขันกับสารตั้งต้นในการเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งปฏิกิริยาที่แข็งแรงมากคือเกิดพันธะได้แข็งแรงมากทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เรียกว่า เกิดพอยซัน (poison)

2.1.4 หลักการของปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง (Fundamental of photocatalysis reaction) [8]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic process) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงกล่าวคือ ในการกระตุ้นด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานในการกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา รูป 2.2 แสดงการเกิดออกซิเดชัน (oxidation) ของสารอินทรีย์ที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีค่ามาก และพลังงานของผลิตภัณฑ์จะต่ำกว่าพลังงานของสารอินทรีย์ พลังงานกระตุ้นนี้จะลดลงในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าพลังงานของสารอินทรีย์และผลิตภัณฑ์ยังคงเท่าเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานกระตุ้น อีกทั้งตัวมันเองยังตอบสนองต่อแสงดังกล่าว ก็จะทำให้เกิดการกระตุ้นได้โดยการถ่ายทอดพลังงานที่มีมากกว่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy)

ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงต้องมีย่อประกอบ คือ

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)
- 2) พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวแคตาลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (oxidants) อื่นๆ

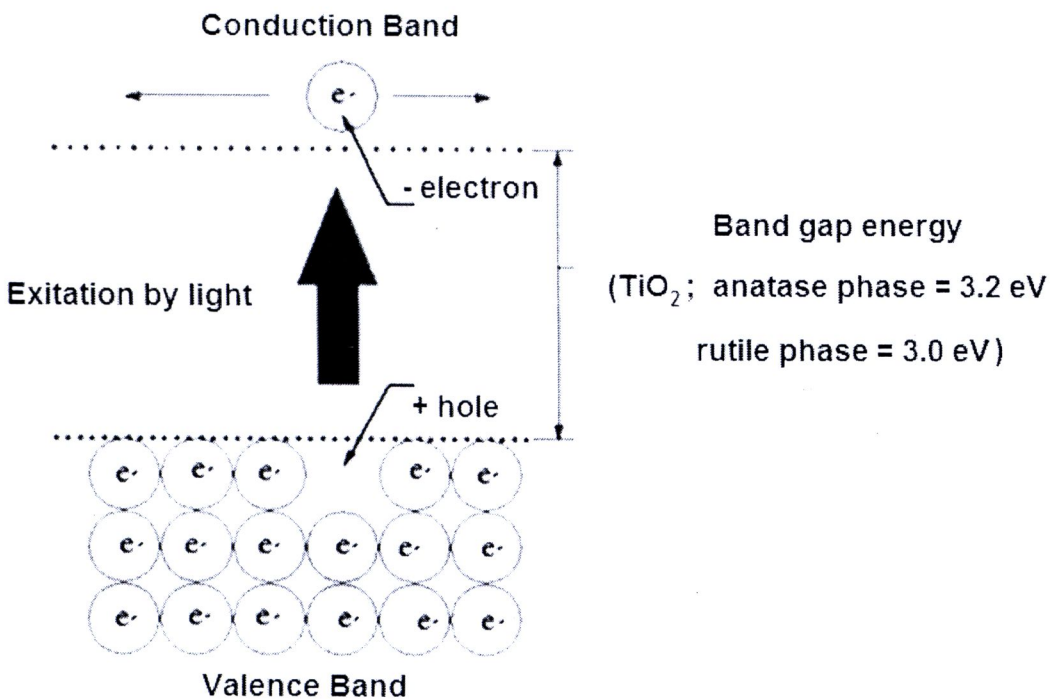


รูป 2.2 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ [8]

2.1.5 หลักการของปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์

เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้นจะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆ กัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (oxidation and reduction reactions) โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้นั้นขึ้นอยู่กับตำแหน่งของแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ (redox) ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) จะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron) ในทางกลับกัน ระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของแถบวาเลนซ์ (valence band) จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮล (hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้วดังรูป

2.3 [9]



รูป 2.3 กระบวนการเมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง [9]



การเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ดังสมการ 2.5

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบวาเลนซ์ซึ่งมีโฮล จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยที่โฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำและไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical, $OH^\bullet$) สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังสมการ 2.6–2.7 ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไป สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ อีกทางด้านหนึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบการนำไฟฟ้า คืออิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้าไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัด มีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ ออกซิเจนนี้จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide radical, $O_2^{\bullet-}$) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ ดังสมการ 2.8–2.10 ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระที่สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ นอกจากนั้นแล้วเมื่อซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลทำปฏิกิริยาต่อจะสามารถเกิด ไฮดรอกไซด์เรดิคัลขึ้นได้ และการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลจะเกิดเป็นพลังงานความร้อนดังสมการ 2.11 ผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารอินทรีย์คือคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังแสดงในรูป 2.4(ก) กลไกของการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้คือ

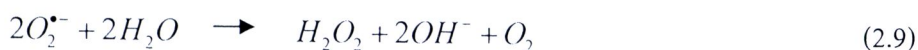
ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง



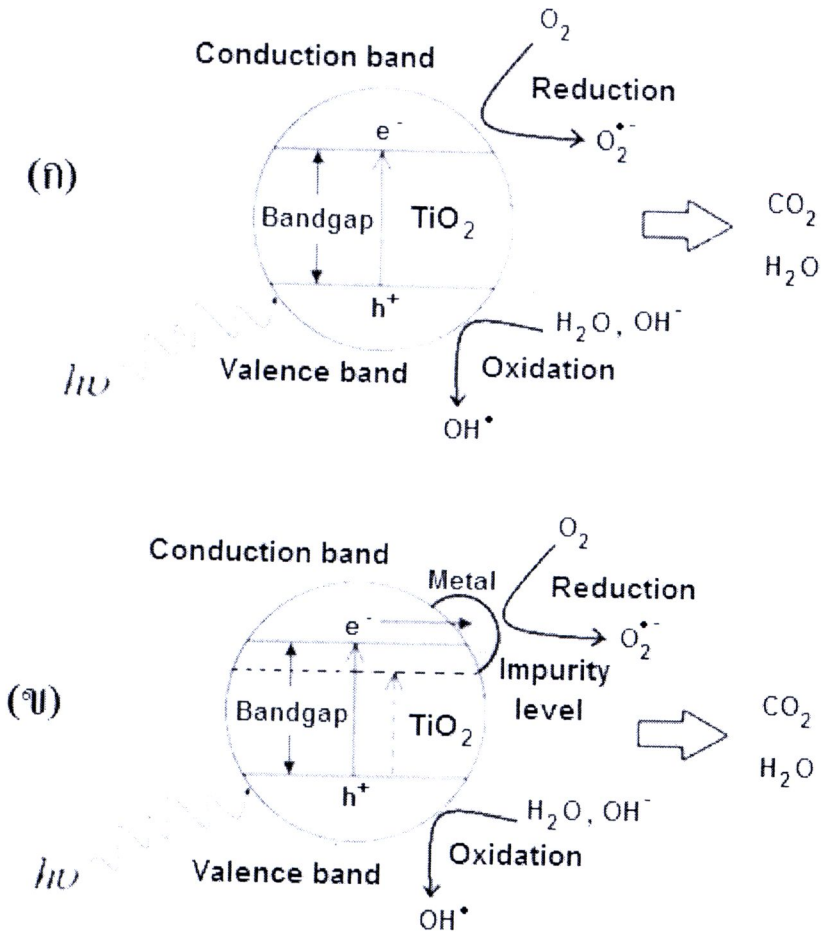
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน



ปฏิกิริยาการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination)



รูป 2.4 (ก) กลไกของการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์

(ข) กลไกของการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ [10]

ในรูป 2.4(ข) กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ โดยโลหะที่เจือนั้นจะไปเกาะติดอยู่ที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ และทำหน้าที่เป็นตัวดักจับอิเล็กตรอนเพื่อยับยั้งการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล ซึ่งหากเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลจะเกิดเป็นพลังงานความร้อน ดังสมการ 2.7 จะทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงลดลง [11] นอกจากนี้โลหะซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนได้คั้นนั้นจะไปสร้างชั้นของระดับพลังงานย่อยระหว่างแถบการนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จาก

แถบวาเลนซ์ไปยังชั้นระดับพลังงานย่อยเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง ทำให้แถบช่องว่างพลังงานแคบลง ซึ่งส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานน้อยลงในการกระตุ้น โทเทเนียมไดออกไซด์ปกติต้องใช้พลังงานสูงในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวีในการกระตุ้น แต่เมื่อมีชั้นของระดับพลังงานย่อยระหว่างแถบการนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์จะสามารถใช้พลังงานที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่นของแสง วิสิเบิลก็เพียงพอสำหรับการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ [12]

2.1.6 พลังงานแสง [13]

การฉายแสงในกระบวนการเร่งด้วยแสงนั้น เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของ พลังงานโฟตอน (photon Energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.12

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.12)$$

เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม (quantum energy) (จูล)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.625×10^{-34} (จูล/วินาที)

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์)

λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)

ภาพที่ 2.5 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นและพลังงาน โดยพลังงานของแสง เพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นลดลง ภาพที่ 2.6 แสดงสเปกตรัมของรังสียูวี ซึ่งเป็นที่สนใจใน กระบวนการโฟโตแคทาไลติก ความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเลต (UV) อยู่ในช่วง 100–400 นาโนเมตร สำหรับความยาวคลื่นแสงที่คนมองเห็น (visible หรือ แสงขาว) อยู่ในช่วง 380–750 นาโนเมตร รังสียูวีนี้ แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง คือ

1) คลื่นยาว (long wave UV, UVA) อยู่ในช่วง 400–320 นาโนเมตร

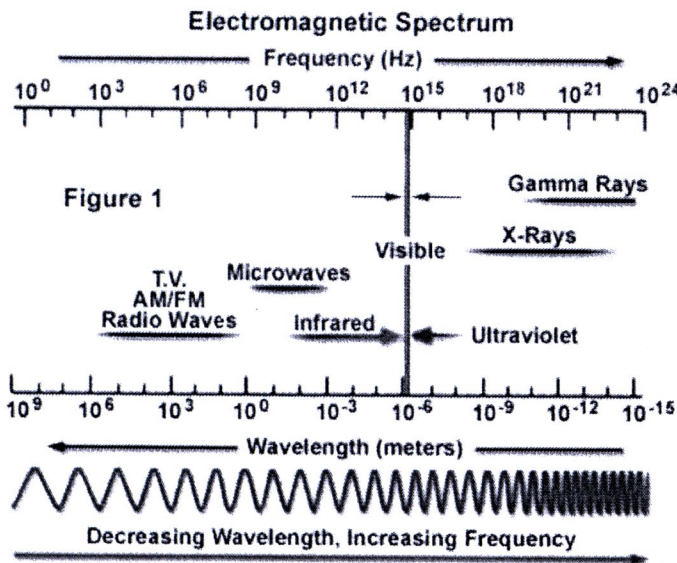
2) คลื่นกลาง (middle wave UV, UVB) อยู่ในช่วง 320–280 นาโนเมตร

3) คลื่นสั้น (short wave UV, UVC) อยู่ในช่วง 280–200 นาโนเมตร

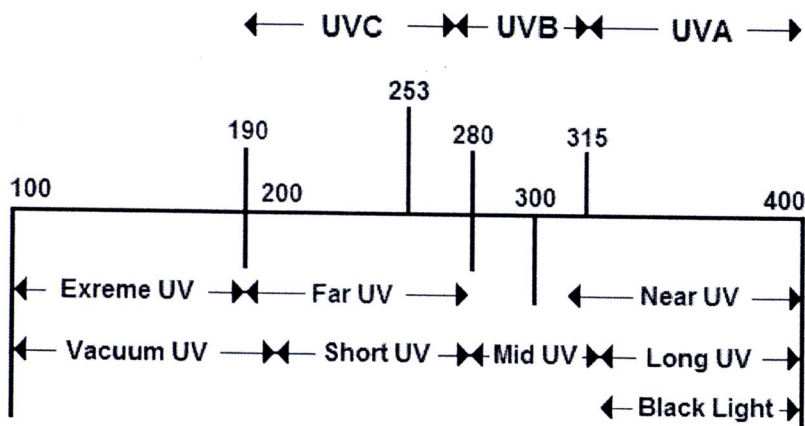
ความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร มีความสำคัญน้อยมาก เพราะรังสีอยู่ในช่วง vacuum UV ซึ่งจะถูกดูดกลืนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆ ที่แสงเดินทาง

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสงยูวีและแสงขาวที่ส่องลงมายังพื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการถูกดูดกลืนและการกระเจิงของแสง

ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 นาโนเมตร ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการถูกดูดกลืนโดยโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ (สูงจากพื้นผิวโลกในช่วงประมาณ 10–35 ไมล์) และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 นาโนเมตร มีรังสีที่แผ่มาถึงพื้นโลกน้อย ดังนั้นแสง UV ที่ส่องมายังพื้นโลกจึงมีขีดจำกัดในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้สารไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแคตาลิสต์นั้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์แถบช่องว่างพลังงาน 3.0–3.2 eV ดังนั้นการให้พลังงานกับระบบจึงต้องให้พลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสจึงจะเกิดขึ้นได้ ซึ่งช่วงของแสง UV ที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร จะให้ค่าพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่เนื่องจากแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังพื้นผิวโลกมีช่วงแสงที่เป็น UV ในปริมาณน้อยมาก คือ เฉพาะช่วง 350–400 นาโนเมตรเท่านั้น ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยที่มุ่งเน้นการปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีความสามารถที่จะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงแสงอาทิตย์ เพื่อลดการใช้หลอดไฟ UV ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก



รูป 2.5 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [14]



รูป 2.6 องค์ประกอบหลักของรังสียูวี [15]

2.2 ข้อมูลพื้นฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO₂)

2.2.1 สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในตาราง 2.4 และ 2.5

ตาราง 2.4 สมบัติทั่วไปทางกายภาพและเชิงกลของ TiO₂[16]

คุณสมบัติ	รายละเอียด
Molecular weight	79.9 g/mol
สถานะภาพและสี	ของแข็งสีขาว
ความหนาแน่น	4 gcm ⁻³
ความพรุน	0%
Modulus of rupture	140 MPa
กำลังแรงกด	680 MPa
Poisson's ratio	0.27
Fracture toughness	3.2 MPa.m ^{-1/2}
Shear modulus	90 GPa
Modulus of elasticity	230 GPa
Microhardness (HV0.5)	880
ค่าความต้านทาน (Resistivity, 25 C)	1012 ohm.cm

ตาราง 2.4 (ต่อ)

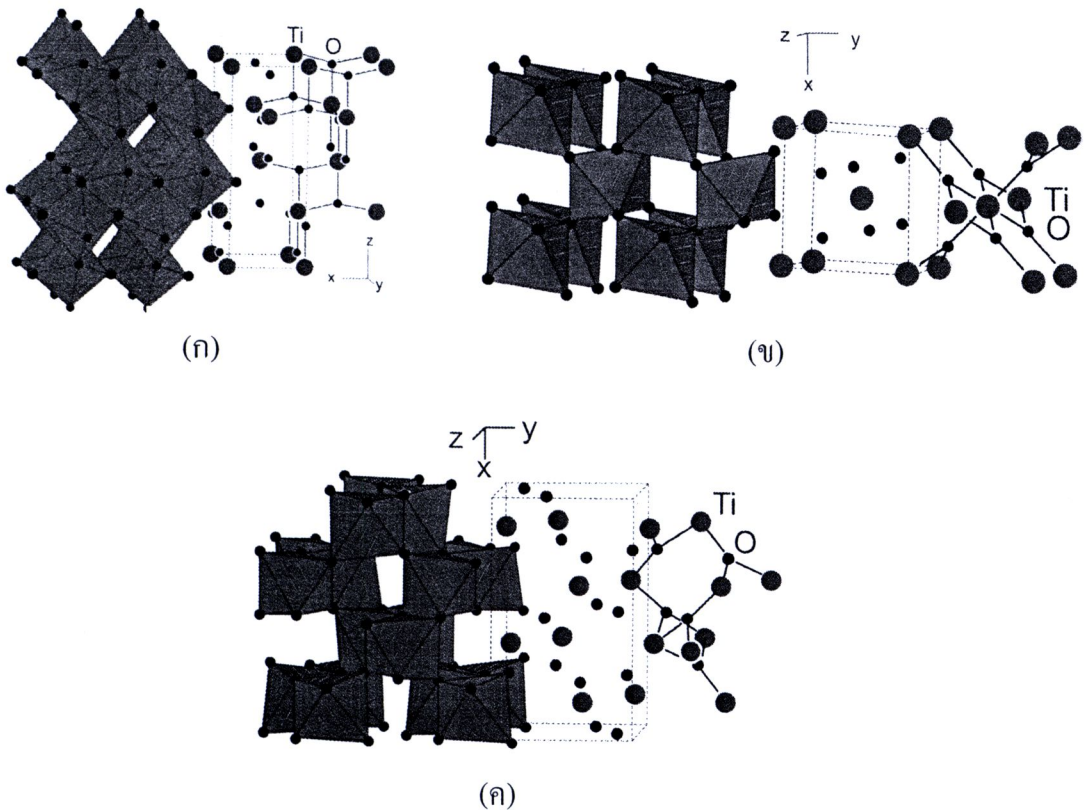
คุณสมบัติ	รายละเอียด
ค่าความต้านทาน (Resistivity, 25 C)	1012 ohm.cm
ค่าความต้านทาน (Resistivity, 700 C)	2.5×10^4 ohm.cm
Dielectric constant (1 MHz)	85
Dissipation factor (1 MHz)	5×10^{-4}
Dielectric strength	4 kVmm^{-1}
Thermal expansion (RT-1000 C)	9×10^{-6}
Thermal conductivity (25 C)	11.7 WmK^{-1}

ตาราง 2.5 คุณสมบัติทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ [17]

Phase	Refractive index	Density (g.cm ⁻³)	Crystal structure
Anatase	2.49	3.84	Tetragonal
Rutile	1.903	4.26	Tetragonal

2.2.2 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสูตรโมเลกุลโดยทั่วไปคือ TiO_2 มีโครงสร้างผลึกที่สำคัญอยู่ 3 โครงสร้าง คือ อะนาเทส รูไทล์ และบรูกไคท์ โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถแสดงได้ในรูปของ TiO_4^{2-} ที่เป็นปริมิตฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือออกตะฮีดรอล (octahedral) โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดนี้มีความแตกต่างกันเนื่องมาจากการบิดตัวของแต่ละออกตะฮีดรอลที่เรียงต่อกันและจากรูปแบบการเรียงตัวของออกตะฮีดรอล โดยโครงสร้างผลึกอนาเทสเกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนยอดของแต่ละออกตะฮีดรอล ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล และโครงสร้างผลึกบรูกไคท์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล [18] ซึ่งโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งสามแบบได้แสดงดังรูป 2.7



รูป 2.7 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) โครงสร้างอะนาเทส (ข) โครงสร้างรูไทล์ และ (ค) โครงสร้างบรูคไคท์ [19]

2.3 วิธีการเตรียมอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ [20–22]

2.3.1 วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

วิธีการตกตะกอนจะอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือความดันของสารละลายเพื่อให้เกิดมีตะกอนขึ้น ซึ่งขบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนจะประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส และการเติบโตโดยทั่วไปแล้วถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูง แต่มีอัตราการเติบโตช้าๆ อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ พีเอช และอัตราการผสมสารละลาย เป็นต้น

วิธีการตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และยังสามารถควบคุมสัณฐานวิทยาและการแจกแจงอนุภาคได้อย่างดี แต่อย่างไรก็ตามวิธีการตกตะกอน ดังกล่าวนี้นี้มีข้อเสียที่จะต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอนเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน

ในสมมูลเคมีสิ่งที่ส่งผลต่อผลลัพธ์ของการตกตะกอนมากมาย เช่น ความบริสุทธิ์ของสารธรรมชาติของการตกตะกอน ยกตัวอย่างเช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่าพีเอช และอัตราส่วนในการผสม การตกตะกอนนี้สามารถที่จะเลือกตะกอนได้ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ สารที่ตกตะกอนได้นี้จะมีความเหมาะสมหรือไม่เพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับเงื่อนไข 4 ข้อ คือ

- 1) สารนั้นต้องมีการละลายต่ำทั้งนี้เพื่อให้ตะกอนที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์ และไม่เกิดการสูญเสียตะกอนในขณะล้างตะกอน
- 2) สารที่ตกตะกอนได้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง
- 3) ตะกอนที่ได้ต้องมีขนาดพอเหมาะเพื่อที่จะสามารถกรองได้ง่าย
- 4) สารที่ตกตะกอนได้ต้องไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขณะทำให้แห้งหรือขณะเผา และสารที่เตรียมได้ต้องมีสัดส่วนประกอบที่แน่นอน

2.3.2 วิธีซอล-เจล (Sol-gel method)

ในการเตรียมสารด้วยวิธีนี้เริ่มจากการใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในสภาพ สารละลายซึ่งผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดีและสามารถทำปฏิกิริยากันในระดับโมเลกุล ทำให้เกิดโมเลกุลที่เป็นสายโซ่ยาว หรือเกิดอนุภาคที่มีขนาดเล็กกระจายอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า ซอล (sol) เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ความหนืดของสารละลายจะสูงขึ้นจนกระทั่งกลายสภาพเป็นสารกึ่งแข็งกึ่งเหลวที่เรียกว่า เจล (gel) จากนั้นจึงนำเจลที่ได้ไปทำให้แห้งสนิท แล้วทำให้เป็นผงละเอียดก่อนจะนำไปเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อไป วิธีการเตรียมซอล-เจล จะทำให้ได้ผลที่มีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูงมาก แต่อย่างไรก็ตามสารตั้งต้นที่นำมาใช้ส่วนใหญ่มีราคาสูงและวิธีการค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อนกว่าวิธีมิกซ์ออกไซด์

2.3.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

วิธีการเตรียมสารแบบไฮโดรเทอร์มอล เป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในการเตรียมสารต่างๆ เนื่องจากผงที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดอนุภาค การเตรียมด้วยวิธีนี้สามารถกระทำได้เพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและความดันสูงปาน

กลางอยู่ในช่วงประมาณถึง 20 เมกะปาสกาล โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลไซน์ และมีอุณหภูมิ การซินเตอร์ต่ำ เมื่อเทียบกับผงที่เตรียมได้จากกระบวนการเตรียมทางเคมีอื่นๆ เพราะขนาดอนุภาค ของผงที่เตรียมได้มีขนาดเล็กกว่า แต่วิธีการเตรียมแบบนี้จะต้องมีการควบคุมค่าพีเอช อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าไปทำปฏิกิริยากันในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) ที่ทำด้วยเหล็กกล้าที่มีความ แข็งแรง ทนทาน และสามารถทนต่ออุณหภูมิที่สูงตามต้องการ

2.3.4 วิธีการระเหยแห้ง (evaporation to dryness)

วิธีการระเหยสารให้แห้ง จะอาศัยวิธีการระเหยสารที่เป็นตัวทำละลาย หรือสารที่ไม่ ต้องการในสารละลายออกไป จนกระทั่งเหลืออยู่แต่ตะกอนของสารที่ต้องการ ซึ่งวิธีการนี้จะ เริ่มต้นจากการนำเอาสารละลายของโลหะต่างๆที่ต้องการมาผสมกัน โดยเชื่อว่าส่วนผสมเหล่านี้ น่าจะเกิดการผสมกันในระดับโมเลกุลเพราะสารทั้งหมดอยู่ในเฟสเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนแก่ สารละลายผสมจนถึงอุณหภูมิที่พอเหมาะช่วงหนึ่ง ตัวทำละลายหรือสารที่ไม่ต้องการจะถูกกำจัด ออกไป เหลือไว้แต่เพียงตะกอนของสารที่ยังคงมีส่วนผสมในระดับโมเลกุลเหมือนเดิม วิธีการนี้ จึงน่าจะทำให้ผลที่ดีกว่าผลที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์

2.3.5 วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากเตรียมได้ง่าย โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น ที่อยู่สถานะของแข็งตามปริมาณที่ต้องการมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจใช้เครื่อง เขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามที่ต้องการ แต่วิธีการนี้ มีข้อเสียคือ ผลผลิตที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ ได้สารเนื้อหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และอาจมี สารประกอบรูปอื่นๆ เจือปนจากสารตั้งต้นหรือจากชุดอุปกรณ์ที่ทำการบด เช่น อะลูมินา เป็นต้น สิ่งเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติต่างๆ ของสารที่ต้องการเตรียม โดยเฉพาะสมบัติทาง ไฟฟ้า

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่สังเคราะห์ได้มัก มีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ ถ้าการลดขนาด นั้นใช้ลูกบด ก็ยังทำให้ผงที่ได้ถูกปนเปื้อนมากขึ้น นอกจากนั้นการบดย่อยลดขนาดที่จำเป็นต้อง นำมาใช้ก็ทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

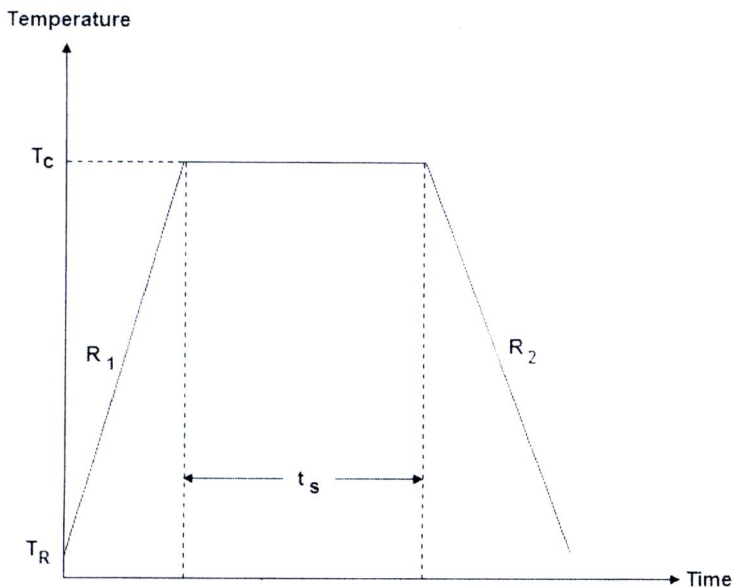


2.4 กรรมวิธีทางความร้อน (Heat treatment) [22]

กระบวนการทางความร้อน (heat treatment) เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่สารในการเตรียมสารที่ต้องการทั้งในรูปผงละเอียดและเซรามิก สามารถแบ่งกระบวนการให้ความร้อนเป็น 2 กระบวนการใหญ่ๆ คือ

2.4.1 การเผาแคลไซน์ (calcination)

เป็นการเผาที่ต้องการให้สารเกิดเฟสหลักที่เราต้องการ โดยที่มีการเกาะยึดตัวกันของอนุภาคหลวมๆ และเพื่อไล่องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ไม่ต้องการออกไป ดังแสดงในรูป 2.8



รูป 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของการเผาแคลไซน์

จากรูป 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาของการเผาแคลไซน์

เมื่อ T_R คือ อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 25–30 °C)

T_C คือ อุณหภูมิในการแคลไซน์ (°C)

T_s คือ อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา (min or h)

R_1 คือ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (°C/min)

R_2 คือ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (°C/min)

2.4.2 การเผาซินเตอร์ (Sintering)

เป็นกระบวนการเผาสารที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำให้สารเกิดการแข็งตัวและคงรูปอยู่ได้โดยไม่หลอมเหลวหรือที่เรียกว่า เซรามิก ดังนั้นอุณหภูมิซินเตอร์จึงน้อยกว่าจุดหลอมเหลวของสาร

2.5 หลักการและทฤษฎีสำหรับเทคนิคต่างๆ ที่ใช้วิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ

2.5.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) [23]

X-ray diffractometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

หลักการและวิธีการวิเคราะห์

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ซึ่งค่าระยะ d จะมีค่าแตกต่างกันไปตามธรรมชาติของผลึก

การทดสอบสารโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีหลักการสำคัญที่อันตรกิริยาระหว่างสารกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ เมื่อรังสีเอกซ์แผ่ผ่านอะตอม มันจะเกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมและทำให้ลำรังสีเอกซ์เกิดการกระเจิงออกจากอะตอม พลังงานของรังสีเอกซ์ก่อนและหลังอันตรกิริยาจะสอดคล้องกับทฤษฎีควอนตัมของอะตอม ซึ่งความเข้มของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกจากอะตอมโดยรวมก็จะแปรผันตามลักษณะของการจัดเรียงตัวของอะตอม นั่นคือ การจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากกว่าจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สามารถเสริมสร้างกันและให้ความเข้มสูงกว่า ซึ่งลักษณะเช่นนี้ทำให้รูปแบบการเลี้ยวเบนจากวัสดุสถานะ (amorphous materials) กับวัสดุที่เป็นผลึก (crystalline materials) มีความแตกต่างกันโดยสิ้นเชิง

เมื่อ ปี ค.ศ. 1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg นักวิทยาศาสตร์สองพ่อลูกได้เสนอแนวคิดที่สำคัญสำหรับการเลี้ยวเบนของเอกซ์โดยผลึก แบบจำลองที่เขาเสนอคือ กำหนดให้ผลึกมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นชั้น ๆ แต่ละชั้นคือระนาบของอะตอม (plane of atoms) และระนาบเหล่านี้สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยที่มุมตกเท่ากับมุมสะท้อน ถ้าความแตกต่างระหว่างวิถีทางเดิน (path difference) ของคลื่นสะท้อนที่อยู่ใกล้เคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ จะทำให้คลื่นสะท้อนมีการรวมกันแบบเสริมสร้างและทำให้มีความเข้มสูงขึ้นเมื่อ

เปรียบเทียบกับคลื่นสะท้อนเดี่ยว ๆ จากแนวคิดนี้โดยการแสดงความสัมพันธ์ในเชิงเรขาคณิต ดังรูป 2.9 เราจะได้ความสัมพันธ์ที่เรียกว่า สมการของแบรกก์ ซึ่งมีรูปสมการดังนี้

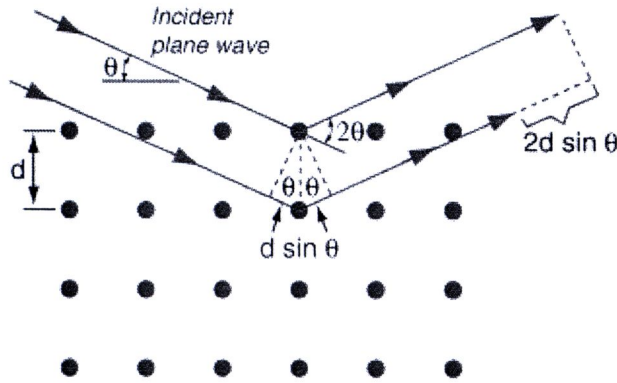
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.13)$$

สมการดังกล่าวเรียกว่า “Bragg’s Law”

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots$, λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

θ คือ มุมเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูป 2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ [24]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กัน รังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนนี้มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน

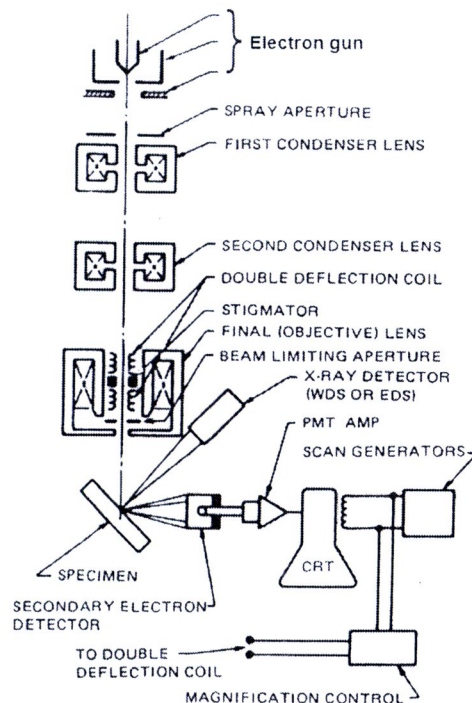
สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

- 1) รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
- 2) ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าความยาวคลื่นใกล้เคียงกับรังสีเอกซ์

2.5.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM)

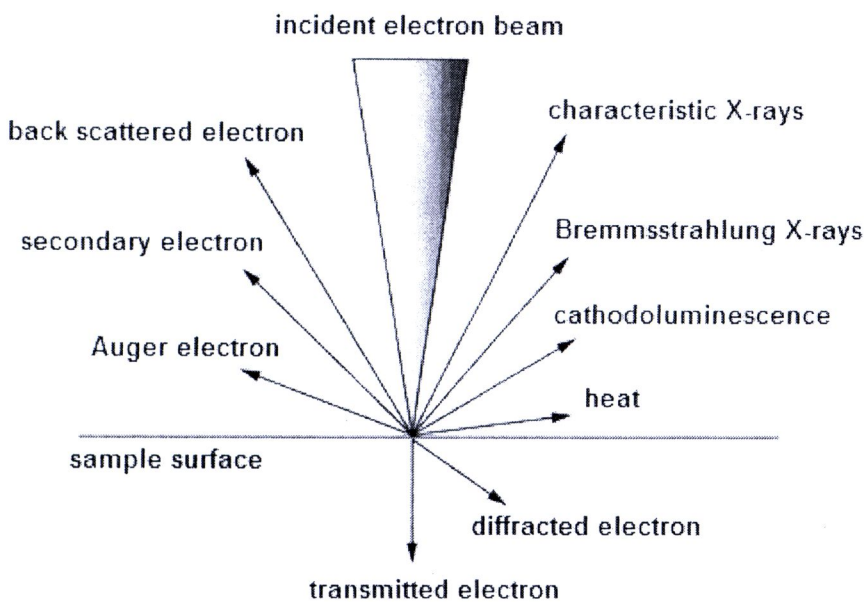
เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก



รูป 2.10 องค์ประกอบของเครื่อง SEM [25]

หลักการการทำงานของเครื่อง (SEM) จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

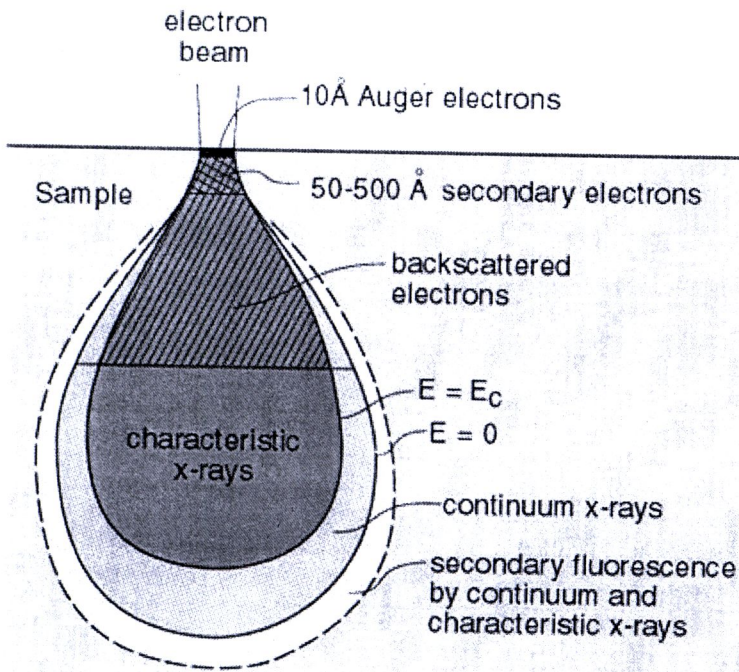


รูป 2.11 สัญญาณที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับวัสดุตัวอย่าง[26]

สัญญาณที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับวัสดุตัวอย่าง

1. การกระเจิงกลับ (back scattering) เกิดจากอิเล็กตรอนชนกับอะตอมต่างๆ ในตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิงหรือสะท้อนกลับออกมา เกิดได้ดีในช่วงความลึกน้อยกว่า 2 ไมโครเมตร ซึ่งการกระเจิงจะเกิดได้ดีขึ้นเมื่อมวลของอะตอมที่ถูกชนเพิ่มขึ้น

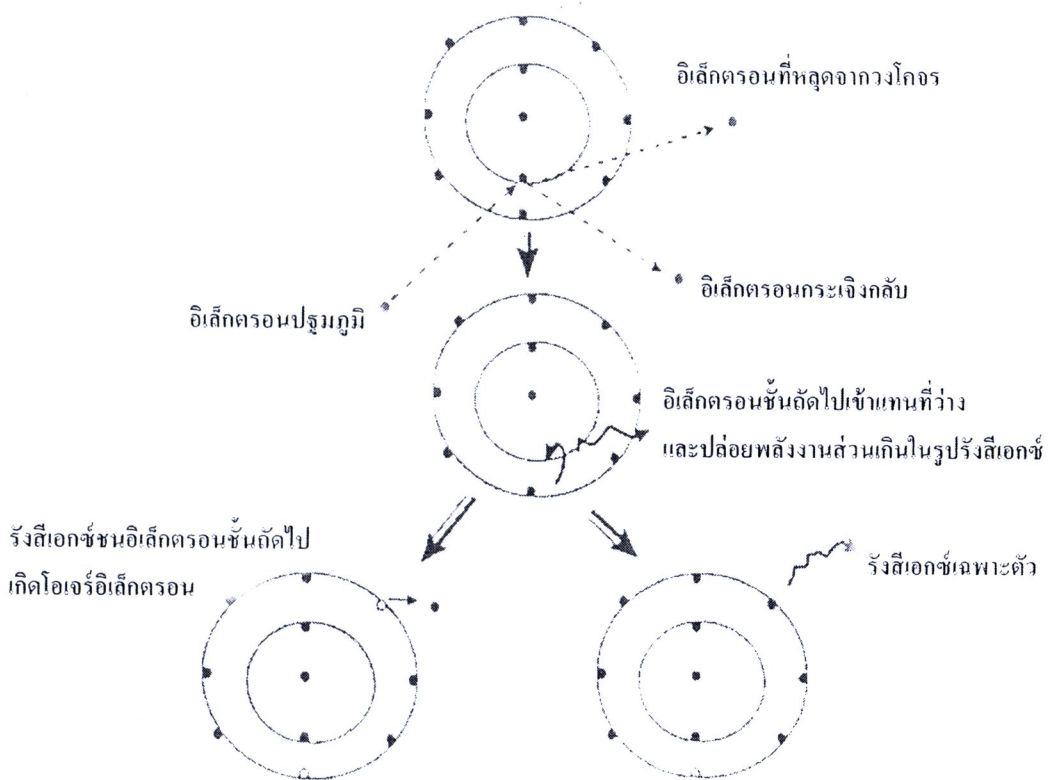
2. การเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) หรือโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectrons) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิเข้าชนอะตอมในวัสดุแล้วทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมดังกล่าวหลุดออกมา เกิดได้ดีในช่วงความลึกประมาณไม่เกิน 100 อังสตรอม
3. การเลี้ยวเบน (diffraction) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และการแทรกสอด (interference) ระหว่างคลื่นอิเล็กตรอนที่กระเจิงจากระนาบต่างกัน ให้ข้อมูลเชิงผลึกศาสตร์ (crystallography)
4. การส่องผ่าน (transmission) ถ้าวัสดุไม่หนามากนัก อิเล็กตรอนบางส่วนจะทะลุผ่านออกมาโดยไม่สูญเสียพลังงาน หรือสูญเสียพลังงานเพียงเล็กน้อยโดยประมาณอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะขึ้นกับความหนาแน่นและความหนาของวัสดุ ถ้าเอาตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนมารองรับอิเล็กตรอนส่องผ่านจะได้ภาพสองมิติ หลักการนี้เป็นหลักการของทำงานของกล้อง TEM
5. การเกิดรังสีเอกซ์ (X-rays) เมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิชนกับอะตอมในตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมตัวอย่างหลุดออกไป อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นถัดไปจะลดพลังงานลงมาแทนที่ตำแหน่งที่ว่าง โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์
6. การเกิดอิเล็กตรอนออเจอร์ (Auger electrons) รังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมาเข้าชนกับอิเล็กตรอนตัวอื่นที่หลุดออกมา เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่า อิเล็กตรอนออเจอร์ เกิดในช่วงความลึกประมาณ 1-3 อังสตรอม และจะให้ข้อมูลเชิงคุณภาพและปริมาณเกี่ยวกับองค์ประกอบของผิวหน้า
7. การปลดปล่อยโฟตอนในช่วงพลังงานตั้งแต่ช่วงอัลตราไวโอเลตถึงอินฟราเรด อิเล็กตรอนอาจไปกระตุ้นการสั่นภายในโมเลกุลของตัวอย่าง ทำให้สูญเสียพลังงานบางส่วนซึ่งทำให้สามารถศึกษาสเปกโทรสโกปีของการสั่นได้
8. อิเล็กตรอนปฐมภูมิอาจถูกจับไว้ในวัสดุ เนื่องจากสูญเสียพลังงานจากการชนกับอะตอมอื่นๆ เนื่องจากอิเล็กตรอนผ่านเข้าไปในตัวอย่างลึกเกินไปและสูญเสียพลังงานจากการชนหลายๆ ครั้ง ซึ่งเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) จนกระทั่งไม่มีพลังงานจลน์เหลือและถูกจับไว้ในวัสดุ เกิดขึ้นในกรณีที่วัสดุมีความหนามาก



รูป 2.12 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่างๆ [27]

2.5.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ (Energy dispersive spectrometry, EDS)

เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกิน พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากกนั้นอะตอมที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างอิเล็กตรอนด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับค่าความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า “รังสีเอกซ์เฉพาะตัว” ซึ่งแสดงการกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวดังรูป 2.13



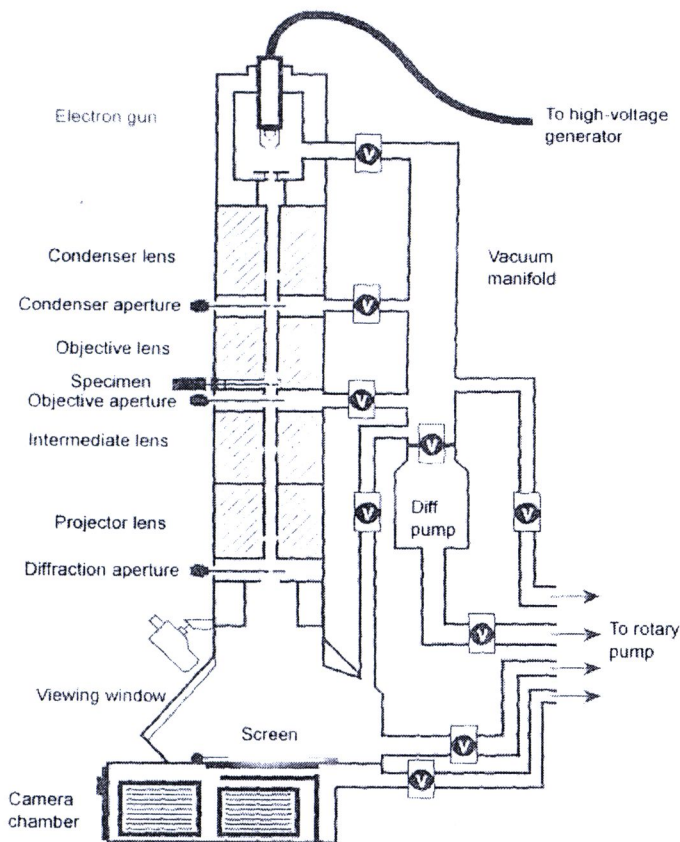
รูป 2.13 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน [28]

ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ หัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง ซึ่งสามารถวัดรังสีเฉพาะตัวได้ ช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้หัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป

2.5.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

รูป 2.14 แสดงส่วนประกอบของกล้อง TEM ที่อยู่ในห้องสุญญากาศ ลักษณะการทำงานของ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lenses) หลักการทำงานเริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง (condensor lenses) กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกัน เข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดภาพฉาย (projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (electron optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่า ภาพสนามสว่าง (bright field image) ส่วนภาพสนามมืด (dark field image) นั้นจะได้จากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ TEM และ SEM

สภาวะการทำงานของ TEM ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 KeV ความเป็นสุญญากาศ 10^{-6} bar และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ $3 \times 10^5 - 10^6$ เท่า

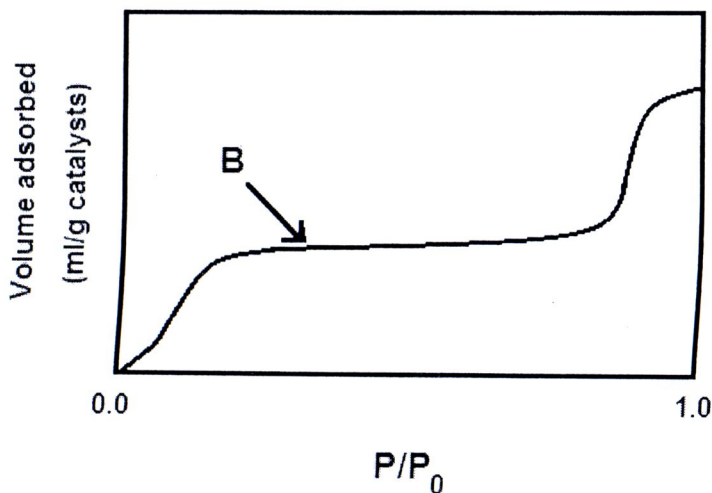


รูป 2.14 องค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) [29]

ลักษณะความเปรียบต่างหรือคอนทราสต์ (contrast) ของภาพจาก TEM เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมา โดยจะมีผลมาจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่าง รวมถึงการเลี้ยวเบนและการเกิดการแทรกสอดด้วย ตัวอย่างเช่น อนุภาคใน TEM จะแสดงคอนทราสต์ที่น้อยกว่าอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการถ้ามันอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (Bragg diffraction) ได้ดี เนื่องจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะไม่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดภาพ การเอียงเพื่อปรับมุมของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนทราสต์มากขึ้น

2.5.5 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยวิธี Brunauer Emmett and Teller (Brunauer Emmett and Teller, BET) [7]

พื้นที่ผิว (surface area) ของสาร เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สในโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอรั่มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธี BET ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N_2 ดังรูป 2.15 จะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นที่ผิวเป็นแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาตรการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูป 2.15 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยวิธี BET

สมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดเป็นการดูดซับชั้นเดียวคือ สมการของ BET ซึ่งแสดงในสมการ 2.14

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_o} \quad (2.14)$$

เมื่อ P คือ ความดันย่อยของแก๊สในโตรเจน

P_o คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊สในโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

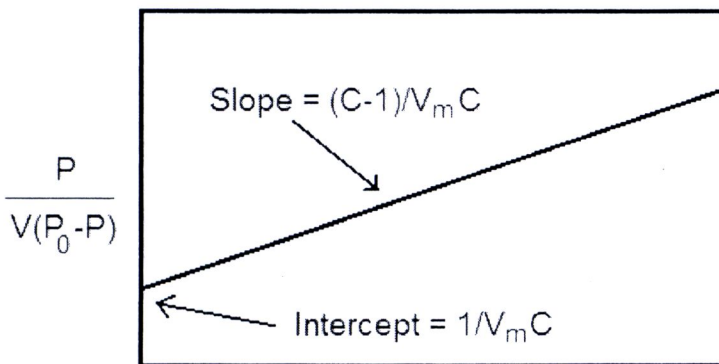
V_m คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว

C คือ ค่าคงที่

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = a + bX$

เมื่อ ให้ $X = P/P_o$, $Y = P/V(P_o - P)$, $a = 1/V_m C$ และ $b = (C-1)/V_m C$

จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการ BET ดังรูป 2.16



รูป 2.16 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการ BET

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้จากสมการ 2.14 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการ 2.15 ดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{\max} \cdot S_o / W \quad (2.15)$$

โดยที่ S_{sp} คือพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23})

$a_{\max}$ คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุล (เท่ากับ $V_m / 22414$)

S_o คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-20})

และ W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ

2.5.6 การวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี [30, 31]

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุลอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (wave number) อยู่ในช่วงประมาณ $12,800$ ถึง 10 cm^{-1} หรือช่วงความยาวคลื่นจาก 0.78 ถึง $1,000$ ไมโครเมตร ช่วงของอินฟราเรดแบ่งได้เป็น 3 ช่วงคือ

(1) ช่วงใกล้อินฟราเรด (near IR region) เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พบว่าแถบการดูดกลืน (absorption band) ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบอะโรมาติก (aromatic compounds)

(2) ช่วงกลางอินฟราเรด (middle IR region) ช่วงนี้แบ่งออกเป็น group-frequency region อยู่ระหว่าง $4,000$ – $1,300 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวกหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) แต่ไม่ได้โครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์และ finger print region อยู่ระหว่าง $1,300$ – 200 cm^{-1} สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

(3) ช่วงไกลอินฟราเรด (far IR region) ช่วงนี้ไม่ค่อยได้ใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมช่วงนี้มักจะเกิดการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล ช่วงนี้อยู่ระหว่าง $2,000$ – 10 cm^{-1}

สำหรับช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นช่วงกลางอินฟราเรดเป็นส่วนใหญ่ คือ $4,000$ – 400 cm^{-1} กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด โมเลกุลของสารจะดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ต้องมีลักษณะเฉพาะ และสภาวะที่เหมาะสมคือ

(1) รังสีหรือแสงนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี ที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน

(2) ต้องเกิดการคู่ควบ (coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสี กับสารนั้นเมื่อ

มีการดูดกลืนพลังงานแล้วจะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป

ดังนั้นเมื่อใช้แสงอินฟราเรดผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารใดก็ตาม แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างข้างบนนี้เรียกสารนั้นว่า IR active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่มากจะได้ฟิสิกส์ดูดกลืนสูง ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยจะได้ฟิสิกส์ดูดกลืนต่ำ

เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (fourier transform infrared spectrometer, FTIR) โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโกปีนั้นมักใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัม การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจ เป็นตัวกำหนดเช่น ในช่วงของอินฟราเรดจากการบันทึกผลของค่าความเข้มข้นของแสงต่อความถี่ หรือความยาวคลื่นซึ่งได้ออกมาเป็นสเปกตรัม เรียกว่า frequency-domain spectrum ดังที่เป็นกับอยู่ทั่วไป แต่ถ้าใช้วิธีการวัดที่ต่างไป โดยวัดความเข้มของแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลา เรียกว่า time-domain spectroscopy หรือโดยทั่วไปเรียก fourier transform spectroscopy ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ พร้อมกันหมด ดังนั้นจึงสามารถช่วยให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น การแยก (resolution) ก็ดีขึ้น หรือเป็นการทำให้ signal-to-noise ratio ดีขึ้นกว่าวิธีธรรมดา

ข้อดีของการใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม ที่เห็นได้ชัดๆก็คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะว่าการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ ส่วน FT-IR วัดที่ความถี่ต่างๆอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังสามารถช่วยให้การวิเคราะห์ง่ายและสะดวกขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงาน

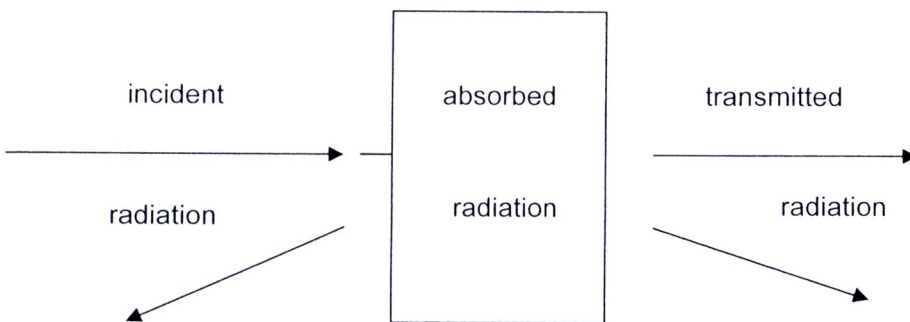
2.5.7 การวิเคราะห์โดยเทคนิคอุลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี (UV-vis diffuse reflectance spectrophotometry, UV-vis DRS) [30]

สเปกโทรสโกปี (spectroscopy) เป็นศาสตร์ที่ศึกษาเกี่ยวกับการวัดการดูดกลืน (absorption) หรือการคาย (emission) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ของสาร โดยเฉพาะสารส่วนใหญ่สามารถดูดกลืนคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเลต (ultraviolet UV) และช่วงแสงที่มองเห็นได้ (visible) ได้ จากสมบัตินี้จึงนำมาใช้เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่เรียกว่า ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี (UV-vis spectrophotometer)



การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190–800 นาโนเมตร ของสารเคมี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความถูกต้องแม่นยำและมีสภาพไว (sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์ที่อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่การที่จะพิสูจน์ว่าสารตัวอย่างเป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร จำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่นเข้าช่วยเพื่อให้เกิดความถูกต้องแม่นยำ

เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุใด วัตถุจะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนทะลุออกไปดังรูป 2.17

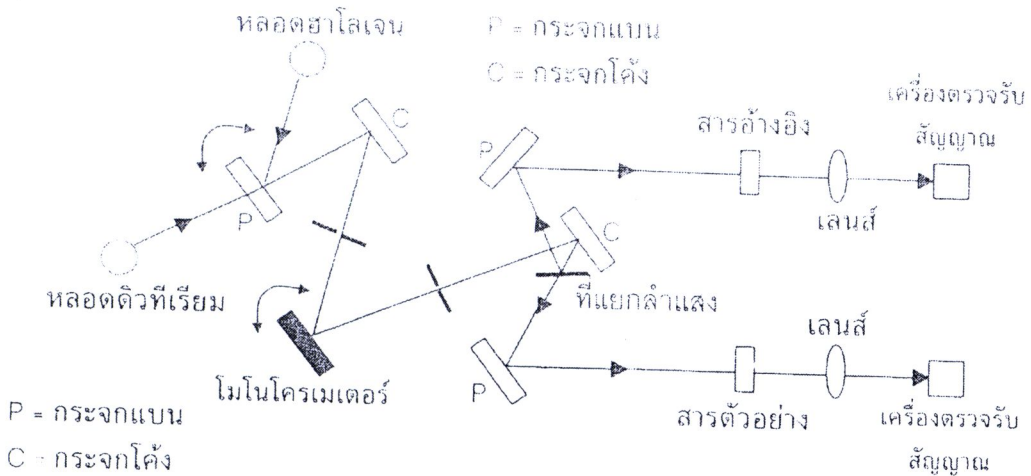


รูป 2.17 การเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง

ถ้าให้ลำแสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึม หรือเกรตติง) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปบางส่วน ส่วนที่หายไปจะเรียกว่า absorption spectrum และพลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น

สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

องค์ประกอบที่สำคัญของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่สำคัญแสดงดังรูป 2.18



รูป 2.18 องค์ประกอบของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

แหล่งกำเนิด

แหล่งกำเนิดรังสีอัลตราไวโอเลตในช่วง 160–360 nm นิยมใช้หลอดไฮโดรเจนและหลอดควิที่เรียมความดันต่ำและถ้าต้องการช่วงความยาวคลื่นที่คลุมถึงช่วง UV-VIS ซึ่งเลยไปถึงช่วงใกล้ IR จะใช้หลอดทั้งสแตน

โมโนโครเมเตอร์

เป็นส่วนสำคัญที่ทำหน้าที่แยกองค์ประกอบแสงที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องให้เป็นแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว มักใช้ diffraction grating ที่มีคุณภาพ ทำงานคล้ายแท่งปริซึม แสงจะถูกส่งต่อไปที่กระจกเว้ารับแสง และแยกออกเป็น 2 ลำแสงในความเข้มเท่าๆกัน เพื่อเข้าไปสู่ตัวอย่าง (sample) และสารอ้างอิง (reference) ก่อนเข้าสู่ตัวรับสัญญาณเพื่อวัดผลและแปรผลต่อไป

2.6 สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2005 Zhou และคณะ [32] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporous) ที่อยู่ในรูปของอะนาเทสเจ็ดด้วยเหล็กโดยวิธีซอล-เจล ไทเทเนียมไดออกไซด์เตรียมโดยผ่านกระบวนการไฮโดรลิซิสของ tetrabutyl titanate (TBOT) และเหล็กใช้สารตั้งต้นเป็น $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ จากนั้นเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งการเจือเหล็กที่ร้อยละ 0.05, 0.25, และ 2.5 โดยอะตอม พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสงเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือของเหล็กที่เพิ่มขึ้น จากการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการย่อยสลายอะซิโตนในอากาศพบว่า การเจือเหล็กที่ 0.05–0.25 โดยอะตอมจะมีพื้นที่ผิว 23.5–30.3 m^2/g ตามลำดับ สามารถย่อยสลายได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ จากการสังเคราะห์และดีกว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (Degussa P25)

ในปี ค.ศ. 2005 Lee และคณะ [33] ได้สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินด้วยวิธีซอล-เจล โดยใช้สารตั้งต้นเป็น titanium tetraisopropoxide (TTIP) และ silver nitrate (AgNO_3) และใช้ sodium citrate tribasic dehydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นตัวรีดิวซ์ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเฟสเป็นอะนาเทสที่มีขนาดของผลึกใกล้เคียงกันที่ 5–6 นาโนเมตร การทดสอบการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ด้วยหลอดปรอท (mercury lamp) กำลัง 500 วัตต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีความสามารถในการย่อยสลายได้ดีขึ้นตามปริมาณการเจือเงินที่เพิ่มขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก 2 มิลลิโมล ซึ่งสามารถย่อยสลาย p-nitrophenol ได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ถึงร้อยละ 60

ในปี ค.ศ. 2006 Chiou และคณะ [34] ได้ศึกษาการย่อยสลายฟีนอลในน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเพรซีโอดีเมียม (Pr) ที่ร้อยละ 0.018–0.22 โดยโมล เตรียมโดยวิธีซอล-เจล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 100–800 องศาเซลเซียส จากการตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าที่อุณหภูมิ 500–600 องศาเซลเซียส จะมีโครงสร้างเป็นเฟสผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ แต่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นเฟสของรูไทล์ทั้งหมด จากการทดสอบการย่อยสลายฟีนอลภายใต้แสงยูวีจากหลอดปรอท (mercury lamp) กำลัง 400 วัตต์พบว่า ความสามารถในการย่อยสลายเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Pr และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย Pr ร้อยละ 0.072 โดยโมล เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นเฟสผสมและมีพื้นที่ผิว 40 m^2/g แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ Pr ถึง 0.22 mol% พบว่าความสามารถในการย่อยสลายฟีนอลลดลง

ในปี ค.ศ. 2006 Arpac และคณะ [35] ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุก (Sn) ในอัตราส่วน mol/mol = 0.05 เปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ในการย่อยสลายสารย้อมสี malachite green dye (MG) ภายใต้แสงยูวี และแสงวิสิเบิล ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมในรูปของฟิล์มบางด้วยเทคนิค spin-coating อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ได้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยใช้ titanium (IV) -*n*-butoxide เป็นตัวผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์มีเฟสเป็นอะนาเทสทั้งหมด เมื่อเจือด้วยดีบุกพบว่าอนุภาคของ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดผลึกเล็กลงจาก 9.76 นาโนเมตรเป็น 9.24 นาโนเมตร ซึ่งเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นจาก 40.84 m²/g เป็น 97.43 m²/g จากการย่อยสลาย MG ภายใต้แสงยูวีโดยใช้หลอดไฟซีนอน (Xe-lamp) กำลัง 690 วัตต์ และใช้ตัวกรองความยาวคลื่นแสงให้เหลือช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร เป็นตัวกำเนิดแสงวิสิเบิล ในการย่อยสลาย MG ภายใต้แสงวิสิเบิลพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุกสามารถย่อยสลายได้ร้อยละ 94 ซึ่งย่อยสลายได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ย่อยสลายได้เพียงร้อยละ 73 ส่วนการย่อยสลาย MG ภายใต้แสงยูวีพบว่าประสิทธิภาพการย่อยสลายของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ลดลงเป็นร้อยละ 96 86 และ 77 ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุกยังคงประสิทธิภาพในการย่อยสลายที่ร้อยละ 97 98 และ 98 ตามลำดับเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ

ในปี ค.ศ. 2007 Fan และคณะ [36] ได้ศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม (Cr) ร้อยละ 0.1–1 โดยโมล ตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์โดยเทคนิค evaporation-induced self-assembly โดยใช้ titanium tetra chloride (TiCl₄) เป็นสารตั้งต้น นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีเฉพาะโครงสร้างเฟสที่เป็นแบบอะนาเทส และมีขนาดของผลึกใกล้เคียงกันที่ 9 นาโนเมตร ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมร้อยละ 0.1 โดยโมล มีขนาดผลึกเล็กที่สุดคือ 8.8 นาโนเมตรซึ่งส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ 117.8 m²/g การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายอะซีตัลดีไฮด์ (acetaldehyde, CH₃CHO) ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิสิเบิลโดยใช้หลอดไฟซีนอน (Xe arc lamp) กำลัง 300 วัตต์ที่ความยาวคลื่นมากกว่า 440 นาโนเมตร โดยการวัดการตรวจจับปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ที่เกิดจากการย่อยสลายอะซีตัลดีไฮด์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมที่ร้อยละ 0.1 โดยโมลสามารถย่อยสลายอะซีตัลดีไฮด์ ได้ดีที่สุดที่ตรวจจับปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 19.5 ไมโครโมล ซึ่งดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียม

ไดออกไซด์ทางการค้า (Degussa P25) ที่ตรวจจับปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 17 ไมโครโมล และ 1.5 ไมโครโมล ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2007 Xia และคณะ [37] ได้สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือรวมด้วยแลนทานัม (La^{3+}) และซัลเฟอร์ (S) สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ซึ่ง $\text{La}^{3+}/\text{S}/\text{TiO}_2$ ได้สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้อัตราส่วนโมล $\text{La}:\text{Ti} = 3.0\%$ ผสมกับ S/TiO_2 ที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอน ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์เตรียมจากการใช้ tetra-butyl titanate ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) เป็นสารตั้งต้น และซัลเฟอร์เตรียมได้จากการละลายไทโอยูเรีย 10 กรัม ในเอทานอล $\text{La}^{3+}/\text{S}/\text{TiO}_2$ ที่เตรียมได้เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า S/TiO_2 มีโครงสร้างเป็นอะนาเทส ส่วน $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ และ $\text{La}^{3+}/\text{S}/\text{TiO}_2$ มีการเปลี่ยนเฟสอย่างเล็กน้อยจากอะนาเทสเป็นรูไทล์ทำให้มีโครงสร้างเป็นเฟสผสม เมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (Degussa P25) พบว่าอนุภาคของ $\text{La}^{3+}/\text{S}/\text{TiO}_2$ มีขนาด 5.3 นาโนเมตรซึ่งเล็กกว่า Degussa P25 ที่มีขนาด 35.4 นาโนเมตร และจะให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า Degussa P25 เนื่องจากการเจือแลนทานัมจะไปขัดขวางการโตของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลการย่อยสลาย blue 19 dye ภายใต้แสงวิสิเบิลช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร พบว่า $\text{La}^{3+}/\text{S}/\text{TiO}_2$ สามารถย่อยสลาย blue 19 dye ได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (Degussa P25) ถึง 1.8 เท่า

ในปี ค.ศ. 2008 Jiang และคณะ [38] ได้สังเคราะห์ หาลักษณะเฉพาะและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยลิเทียมฟลูออไรด์ (LiF) ในการย่อยสลายไตรคลอโรมีเทน (CHCl_3) ตัวเร่งปฏิกิริยา LiF/TiO_2 เตรียมโดยกระบวนการซอล-เจล โดยใช้ tetrabutyl titanate ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) เป็นตัวผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์ และใช้อัตราส่วน $\text{LiF}:\text{Ti}$ เท่ากับร้อยละ 8 โดยอะตอม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600, 700, และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าจากการเพิ่มอุณหภูมิ 300–600 องศาเซลเซียส มีการเพิ่มขึ้นของเฟสอะนาเทส เฟสรูไทล์เริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และเกิดขึ้นเป็นเฟสหลักที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยที่เฟสอะนาเทสค่อยๆ ลดลงและหายไปที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส Jiang และคณะได้เลือกตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่มีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทสที่มีขนาดผลึกเท่ากับ 28 นาโนเมตร และ 13 นาโนเมตร สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย LiF ตามลำดับ นำมาเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลาย CHCl_3 พบว่าการเจือ LiF ช่วยทำให้มีการสร้างช่องว่างของออกซิเจนจำนวนมากที่พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้เพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับ

การย่อยสลาย CHCl_3 ในช่วงของแสงวิสิเบิลโดยใช้หลอดไฟฮาโลเจน (halogen lamp) กำลัง 175 วัตต์ที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 430 นาโนเมตร โดยตัวเร่งปฏิกิริยา LiF/TiO_2 สามารถย่อยสลาย CHCl_3 ได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ถึง 2.5 เท่า

ในปี ค.ศ. 2008 Xia และคณะ [39] ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ที่เจือด้วยทองแดง เตรียมโดยเทคนิค simple aqueous – phase ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส และเจือด้วยทองแดงในปริมาณร้อยละ 1–20 โดยอะตอม โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ TiCl_4 และ CuCl_2 สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์และทองแดงตามลำดับ จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า ทุกตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นแบบรูไทล์เท่านั้น โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือทองแดงตัวอย่างจะมีความเป็นผลึกสูงขึ้นและมีขนาดผลึกที่เล็กลง ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคซึ่งวิเคราะห์จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคมีลักษณะคล้ายแท่งที่มีความยาวประมาณ 200 นาโนเมตร และมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 60 นาโนเมตร การดูดกลืนแสงวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคยูวีวิสิเบิลฟิวด์สเฟิร์เฟรกแทนสเปกโทรโฟโตเมตรี พบว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เจือด้วยทองแดงนั้นมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตร ส่วนตัวอย่างที่เจือด้วยทองแดงพบว่าการดูดกลืนแสงขยับเข้าใกล้ที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างทั้งหมดมีการดูดกลืนแสงในช่วงของแสงวิสิเบิล การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาในกาวย่อยสลายสารย้อม X-3B ภายใต้แสงยูวีจากหลอดไฟปรอท (high-pressure mercury lamp) กำลัง 375 วัตต์ ที่ให้ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร พบว่าไทเทเนียมที่เจือด้วยทองแดงร้อยละ 2 โดยอะตอม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงที่ดีที่สุดโดยสามารถย่อยสลายสารย้อม X-3B ได้ร้อยละ 70 ภายในเวลา 3 ชั่วโมง สำหรับการเจือทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นพบว่าความสามารถในการย่อยสลายลดลง

ในปี ค.ศ. 2008 Yoong และคณะ [40] ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสร้างก๊าซไฮโดรเจนภายใต้แสงวิสิเบิล โดยได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่เจือด้วยทองแดงโดยวิธีการตกตะกอนเชิงซ้อนและอิมเพรคเนชัน โดยเจือด้วยทองแดงร้อยละ 2 5 10 และ 15 โดยน้ำหนัก แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากการทดสอบด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลฟิวด์สเฟิร์เฟรกแทนสเปกโทรโฟโตเมตรี เพื่อวิเคราะห์แถบช่องว่างพลังงาน พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเตรียมโดยวิธีอิมเพรคเนชันมีพลังงานต่ำสุดคือ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง 8.5 mL/h และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพรองลงมาคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงร้อยละ

10 โดยน้ำหนัก แกลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนเชิงซ้อน มีแถบช่องว่างพลังงาน 2.58 eV สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ 4 mL/h และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าทั้งสองตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นแบบเฟสผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์

ในปี ค.ศ. 2008 Doong และคณะ [41] ได้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดัวยแสงของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporous) ที่เจือด้วยวานาเดียม (V) โดยวิธีซอล-เจล ซึ่งผ่านกระบวนการไฮโดรลิซิสของ titanium (IV) tetraisopropoxide (TTIP) และใช้อัตราส่วน V/Ti เท่ากับร้อยละ 0.5–2.0 โดยน้ำหนัก และแกลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมมีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทส ที่มีขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 14–16 นาโนเมตร และจากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงให้เห็นว่า วานาเดียมที่เจือเข้าไปในไทเทเนียมไดออกไซด์จะไปอยู่ที่ตำแหน่งผิวและแทรกอยู่ในตำแหน่งแลตทิซของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากการเพิ่มอัตราส่วน V/Ti ร้อยละ 0.5–2.0 โดยน้ำหนัก ทำให้แถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy) ลดลงจาก 3.14 eV จนถึง 2.26 eV และที่อัตราส่วน V/Ti เท่ากับร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก จากการทดสอบการย่อยสลาย methylene blue (MB) พบว่าสามารถย่อยสลายได้ดีในช่วงแสงโซลาร์ โดยความสามารถในการย่อยสลายเพิ่มขึ้นจาก 36% เป็น 69% ที่อัตราส่วน V/Ti เท่ากับร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก จากนั้นความสามารถในการย่อยสลายลดลงอยู่ที่ 50% เมื่อเพิ่มอัตราส่วน V/Ti ถึงร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก

ในปี ค.ศ. 2009 Asiltürk และคณะ [42] ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่เจือด้วยเหล็ก (Fe^{3+}) สำหรับใช้ในการย่อยสลาย malachit green dye (MG) ภายใต้แสงยูวีและแสงวิสิเบิล ตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยแสงเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ titanium (IV) isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OPr}')_4$) และเหล็กไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้นสำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์และเหล็ก ตามลำดับ อัตราส่วนโมลต่อโมลของ $\text{Fe}^{3+}/(\text{Ti}(\text{OPr}')_4) = 0.003$ และ 0.07 จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่ามีโครงสร้างเฟสเป็นอะนาเทส ซึ่งมีขนาดผลึกใกล้เคียงกันที่ 9 นาโนเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะตรวจสอบด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller พบว่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือเหล็กที่เพิ่มขึ้นซึ่งอยู่ในช่วง 83–126 m^2/g การดูดกลืนแสงตรวจสอบโดยใช้เทคนิคยูวีวิสิเบิลฟิวดิฟฟิเรกแทนสเปก

โทรโฟโตเมตริพบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 387 นาโนเมตร ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงแสงวิสิเบิลที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นตามปริมาณการเจือเหล็กซึ่งอยู่ในช่วง 450–600 นาโนเมตร ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแสงสำหรับการย่อยสลาย MG ภายใต้อุณหภูมิและแสงวิสิเบิลพบว่า ที่อัตราส่วนโมลต่อโมลของ $\text{Fe}^{3+}/(\text{Ti}(\text{OPr})_4) = 0.003$ ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดังแสงสูงสุด โดยสามารถย่อยสลาย MG ความเข้มข้น 2.5 mg/L ได้ร้อยละ 81 และ 76 สำหรับภายใต้แสงยูวีและแสงวิสิเบิล ตามลำดับ ส่วนที่ MG ความเข้มข้น 5.0 mg/L สามารถย่อยสลายได้ร้อยละ 85 และ 71 สำหรับภายใต้แสงยูวีและแสงวิสิเบิล ตามลำดับ และพบว่าในการเพิ่มอัตราส่วนโมลต่อโมลของ $\text{Fe}^{3+}/(\text{Ti}(\text{OPr})_4)$ จะทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MG ลดลง

ในปี ค.ศ. 2011 Wang และคณะ [43] ได้เตรียมและศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดังแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซอล-เจลและเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส โดยใช้ tetrabutyl titanate เป็นสารตั้งต้น จากนั้นเคลือบที่อุณหภูมิ 150–300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าโครงสร้างเฟสเป็นอะนาเทสทั้งหมด การวิเคราะห์แถบช่องว่างพลังงานวิเคราะห์โดยเทคนิคยูวีวิสคิฟฟิวสรีเฟรคแทนสเปกโทรโฟโตเมตริ พบว่าที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสมีแถบช่องว่างพลังงานต่ำที่สุดคือ 2.79 eV เมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาเคลือบที่อุณหภูมิโดยขึ้นกับเวลาคือ 5 นาทีจนถึง 15 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลาย methyl orange (MO) ภายใต้อุณหภูมิและแสงวิสิเบิลจากหลอดฮาโลเจน (halogen lamp) กำลัง 300 วัตต์ ที่มีตัวกรองความยาวคลื่นให้เหลือเฉพาะความยาวคลื่นที่มากกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งสามารถย่อยสลาย MO ได้สูงสุดร้อยละ 70 เมื่อใช้เวลาเคลือบเพิ่มขึ้นพบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett และเทลเลอร์ พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะ 255.4 m^2/g และจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 9.0 นาโนเมตร