การสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตสำหรับการประยุกต์ใช้ในการดูดซับและปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

ปริญญานิพนธ์

ของ

พงศ์นคร ยางงาม

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มีนาคม 2552

การสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตสำหรับการประยุกต์ใช้ในการดูดซับและปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

ปริญญานิพนธ์

ของ

พงศ์นคร ยางงาม

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มีนาคม 2552

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตสำหรับการประยุกต์ใช้ในการดูดซับและปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

บทคัดย่อ

ของ

พงศ์นคร ยางงาม

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
มีนาคม 2552

พงศ์นคร ยางงาม. *(2552). การสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตสำหรับการประยุกต์ใช้ในการดูดซับและปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง.* ปริญญานิพนธ์ วศ.ม.(วิศวกรรมเคมี). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิทธินันท์ ท่อแก้ว, ดร. สิทธิสุนทร สุโพธิณะ.

โพแทสเซียมเฮกซะไททาเนต ($K_2Ti_6O_{13}$) แบบเส้นใยนาโนสังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เฟสอนาเทสในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 220 องศาเซลเซียส พบว่า เส้นใยที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร และมีความยาว 100 ถึง 1000 นาโนเมตรสารประกอบไฮโดรเจนไททาเนตสังเคราะห์ได้ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริกหรือกรดไฮโดรคลอริก สมบัติทางกายภาพของตัวอย่างที่เตรียมได้วัดด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM) เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (XRF) และยูวีวิสิเบิ้ล (UV-Vis) การทดสอบการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วย ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โพแทสเซียมเตตระไททาเนต ($K_2Ti_4O_9$) ไฮโดรเจนไททาเนต ($K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$) และโพแทสเซียมเฮกซะไททาเนต ($K_2Ti_6O_{13}$) ซึ่งสารประกอบทั้ง 4 ชนิด สามารถใช้แบบจำลองของแลงเมียร์อธิบายการดูดซับได้ดีกว่าแบบจำลองของฟรอยด์ลิส และจลน์พลศาสตร์ของการดูดซับเป็นแบบอันดับสองเทียม นอกจากนี้ยังพบว่าโพแทสเซียมเตตระไททาเนต ไฮโดรเจนไททาเนต และ โพแทสเซียมเฮกซะไททาเนต มีกลไกการแพร่ภายในอนุภาค ในขณะที่ไม่พบกลไกดังกล่าวในไทเทเนียมไดออกไซด์ การศึกษาปฏิกิริยาการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ความสามารถในการย่อยสลายสีสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ ไทเทเนียมไดออกไซด์ > ไฮโดรเจนไททาเนต > โพแทสเซียมเตตระไททาเนต > โพแทสเซียมเฮกซะไททาเนต > ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่พีเอช 7 และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นหลอดไฟแบล็คไลท์ให้ผลการย่อยสลายสีดีกว่าหลอดฟลูออเรสเซนต์

คำสำคัญ : สารประกอบไททาเนต การดูดซับ การย่อยสลายสีย้อม ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

SYNTHESIS OF TITANATE COMPOUND FOR ADSORPTION AND PHOTOREACTION APPLICATIONS

AN ABSTRACT

BY

PHONGNAKHORN YANG-NGARM

Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Master of Engineering Degree in Chemical Engineering

at Srinakharinwirot University

March 2009

Phongnakhorn Yang-ngarm. (2009*). Synthesis of titanate compound for adsorption and photoreaction application*. Master thesis, M.Eng. (Chemical Engineering). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor committee: Assist. Prof. Dr. Sittinun Tawkeaw, Dr.Sitthisuntorn Supothina.

Potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) nanowires have been synthesized by hydrothermal treatment of anatase TiO_2 in 10 M KOH solution at 200-220 ^{o}C. The prepared nanowire compounds were of 10-20 nmin diameter and 100-1000 nm in lenght. Protonic titanate ($K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$) was synthesized from the $K_2Ti_6O_{13}$ by ion-exchange method in HNO_3 or HCl solution. Physical properties of the samples were analyzed by powder X-ray diffractometer (XRD) , transmission electron microscope (TEM) , X-ray fluorescence spectroscope (XRF) and UV-vis spectrophotometer. Adsorption of property of the TiO_2, $K_2Ti_4O_9$, $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ and $K_2Ti_6O_{13}$ was tested by using a methylene blue. The adsorption results were fitted with Langmuir isotherm better than Freundlich isotherm, and fitted with the pseudo-second-order kinetic model. The $K_2Ti_4O_9$, $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ and $K_2Ti_6O_{13}$ samples had the intraparticle diffusion while the TiO_2 did not have the intraparticle diffusion. Activity of the photocatalytic degradation of Reactive blue 171 textile dye by photocatalytic reaction was in the series of TiO_2 > H-titanate > $K_2Ti_6O_{13}$ > Blank at 1 g/L of catalyst loading and pH of 7. The photocatalytic degradation was more efficient with irradiated with a Blacklight compared to a Fluorescence light.

Keyword : Titanate layer compound , adsorption , decolorization , photocatalytic oxidation.

ปริญญานิพนธ์
เรื่อง

การสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตสำหรับการประยุกต์ใช้ในการดูดซับและ
ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

ของ
พงศ์นคร ยางงาม

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย สันติวัฒนกุล)
วันที่.....เดือน.....พ.ศ. 2552

คณะกรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์

.....ประธาน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธินันท์ ท่อแก้ว)

.....กรรมการ
(ดร. สิทธิสุนทร สุโพธิณะ)

คณะกรรมการสอบปากเปล่า

.....ประธาน
(รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริวรรณ ศรีสรฉัตร์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สินศุภา จุ้ยจุลเจิม)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธินันท์ ท่อแก้ว)

.....กรรมการ
(ดร. สิทธิสุนทร สุโพธิณะ)

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีเพราะผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิทธินันท์ ท่อแก้ว ประธานกรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ และ ดร. สิทธิสุนทร สุโพธินะ กรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ ที่เสียสละเวลาคอยให้คำปรึกษาแนะนำแก้ปัญหาในงานวิจัยนี้ในทุกขั้นตอนการทำงาน อีกทั้งยังให้แนวคิด ความรู้ และประสบการณ์การทำงาน และท่านทั้งสองยังเป็นอาจารย์ที่ทุ่มเทให้กับศิษย์และพัฒนางานทางด้านวิชาการซึ่งควรถือเอาเป็นแบบอย่างที่ดีต่อไป ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริวรรณ ศรีสรฉัตร์ ประธานกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สินศุภา จุ้ยจุลเจิม กรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ที่ให้ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการวิเคราะห์ อภิปราย สรุปผลงานวิจัยในปริญญานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้คำแนะนำและคอยช่วยเหลือเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ที่เกี่ยวเนื่องกับงานวิจัยฉบับนี้ และขอขอบคุณ นายอภิยุช ศรียะพันธ์ หัวหน้าห้องปฏิบัติการเคมี ภาควิชา AARM สถาบันเทคโนโลยีแห่งเอเชีย (AIT) ซึ่งเป็นผู้ให้ความอนุเคราะห์เอื้อเฟื้อสถานที่ อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งบุคคลท่านนี้มีส่วนส่งเสริมและผลักดันให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ให้ความรู้แก่ผู้วิจัย ในการศึกษาตามหลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ซึ่งผู้วิจัยจะได้นำความรู้ที่ศึกษาเล่าเรียนไปพัฒนางานให้เป็นประโยชน์แก่ตัวผู้วิจัยและผู้อื่นต่อๆ ไป

ท้ายที่สุดผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่เป็นผู้ให้แรงกาย แรงใจและข้อคิดในการดำเนินงานตลอดระยะเวลาที่ศึกษาและทำงานวิจัย และขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ และ เพื่อนๆ ทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจที่มีให้ผู้วิจัยเสมอมา

พงศ์นคร ยางงาม

สารบัญ

บทที่ **หน้า**

1 บทนำ 1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... 1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... 2
ขอบเขตของงานวิจัย..... 2
วิธีการดำเนินงานวิจัย..... 2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... 3

2 ผลงานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง 4
ทฤษฎีการเกิดสารประกอบไททาเนต..... 4
ทฤษฎีการดูดซับ..... 8
ทฤษฎีการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง..... 18
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 32

3 วิธีการทดลอง 36
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 36
อุปกรณ์ที่ใช้ทำการทดลอง..... 36
วิธีการสังเคราะห์สารประกอบไททาเนต..... 37
วิธีการทดสอบการดูดซับ..... 38
วิธีการทดสอบการย่อยสลายสี..... 39
วิธีการทดสอบสมบัติทางกายภาพ..... 41

4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล 42
ผลการสังเคราะห์สารประกอบไททาเนต..... 42
ผลการศึกษากระบวนการดูดซับ..... 59
ผลการศึกษากระบวนการย่อยสลายด้วยแสง..... 73

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ **หน้า**

5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะจากงานวิจัย..... 85
สรุปผลงานวิจัย..... 85
ข้อเสนอแนะ..... 86

บรรณานุกรม..... 87

ภาคผนวก..... 92
ภาคผนวก ก..... 93
ภาคผนวก ข..... 95
ภาคผนวก ค..... 98
ภาคผนวก ง..... 103
ภาคผนวก จ..... 104
ภาคผนวก ฉ..... 110
ภาคผนวก ช..... 111
ภาคผนวก ซ..... 112
ภาคผนวก ญ..... 115
ภาคผนวก ฏ..... 119
ภาคผนวก ฏ..... 120
ภาคผนวก ฐ..... 121

ประวัติย่อผู้วิจัย..... 123

บัญชีตาราง

ตาราง **หน้า**

1 คุณสมบัติทางผลึกของ อนาเทส บรุ๊คไคล์ และ รูไทล์..... 5
2 ความแตกต่างของลักษณะการดูดซับทางเคมีกับการดูดซับทางกายภาพ..... 10
3 ช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ..... 19
4 ค่า Oxidation potential ของตัวออกซิไดส์ชนิดต่างๆ..... 21
5 ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริก..... 55
6 ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก..... 58
7 ค่าคงที่ในการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอยด์ลิส ของสารประกอบ TiO_2 $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ KT-220-24-10-25..... 60
8 ค่าคงที่ต่างๆ ของการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25..... 66
9 ค่าคงที่ที่ได้จากการศึกษากลไกการดูดซับแบบอันดับสองเทียมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ..... 69
10 ค่าคงที่การแพร่ภายในอนุภาคของตัวดูดซับชนิดต่างๆ..... 71
11 ค่าคงที่จากการศึกษาการแพร่ภายในอนุภาคของ KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิต่างๆ..... 72
12 ค่าแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ..... 74
13 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ..... 77
14 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171..... 78

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ **หน้า**

1 โครงสร้าง TiO_2 (ก) ชนิดอนาเทส (ข) ชนิดบรุ๊คไคล์ และ (ค) ชนิดรูไทล์..... 4

2 โครงสร้างของสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$..... 6

3 กระบวนการเกิดโครงสร้าง $K_2Ti_6O_{13}$ แบบเส้นใย..... 7

4 กลไกการดูดซับ..... 14

5 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ..... 18

6 กลไกปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยมี TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 20

7 โครงสร้างโมเลกุลของสีเมธิลลีนบลูในรูปฟอร์มที่ (ก) มีสีและ (ข) ไม่มีสี..... 31

8 โครงสร้างโมเลกุลสีรีแอกทีฟบลู 171..... 32

9 ออโต้เคลฟสำหรับใช้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ประกอบด้วย (1) ออโต้เคลฟ (2) ฝาปิด (3) ภาชนะเทฟลอน (4) ฝาปิดเทฟลอน (5) แผ่นปะเกนทนไฟ 37

10 ชุดรีฟลักซ์..... 38

11 แผนภาพ (ก) และชุดภาพจริง (ข) ของชุดทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีในห้องปฏิบัติการ ประกอบด้วย (1) ปั๊มอากาศ (2) หลอดไฟแบล็คไลท์ (3) หลอดแก้วบอโรซิลิเกต (4) หัวกระจายอากาศ และ (5) แผ่นโลหะสะท้อนแสง.. 40

12 ชุดภาพจริงของชุดทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีภายใต้แสงอาทิตย์ ประกอบด้วย (1) ปั๊มอากาศ (2) หลอดแก้วบอโรซิลิเกต และ (3) สายให้อากาศ..... 41

13 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันของสารละลายด่างเมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272), O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)..... 43

14 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นสารละลายด่างเป็น (ก) 0.5 (ข) 1.0 (ค) 5.0 และ (ง) 10.0 โมลาร์..... 44

15 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272), O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)..... 45

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

16 โครงสร้างจุลภาพของสารตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ (ก) 140 (ข) 160 (ค) 180 (ง) 200 และ (จ) 220 องศาเซลเซียส..... 46

17 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ เมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272), O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)..... 47

18 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (ก) 6 (ข) 12 (ค) 24 (ง) 48 และ (จ) 72 ชั่วโมง..... 48

19 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ปริมาณ TiO_2 ต่างๆ กันเมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)..... 49

20 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็น (ก) 2.0 (ข) 5.0 (ค) 10.0 (ง) 15.0 (จ) 20.0 และ (ฉ) 25.0 กรัม..... 50

21 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และโพแทสเซียมซัลเฟต ที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)..... 51

22 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น (ก) 5.0 และ (ข) 25 มิลลิลิตร และความเข้มข้นของโพแทสเซียมซัลเฟตเป็น (ค) 0.5 โมล และ (ง) 1.0 โมล..... 52

23 XRD ของตัวอย่าง H-titanate ที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริก เมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272)..... 54

24 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่าง H-titanate หลังกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 จำนวน (ก) 1 ครั้ง (ข) 2 ครั้ง (ค) และ 3 ครั้ง และที่ 1.0 โมลาร์ จำนวน (ง) 1 ครั้ง (จ) 2 ครั้ง (ฉ) และ 3 ครั้ง (ช) และจากการรีฟลักซ์ 56

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

25 XRD ของตัวอย่าง K-titanate และ H-titanate ที่สภาวะต่างๆ ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)..... 57

26 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่าง H-titanate หลังกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์เป็นเวลา (ก) 12 (ข) 24 และ (ค) 72 ชั่วโมง..... 59

27 XRD ของตัวอย่าง KT-220-24-10-25 ก่อนและหลังการดูดซับด้วยสีเมธิลลีนบลู เมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)..... 61

28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของการดูดซับที่ผิวหน้ากับค่าความเข้มข้นที่จุดสมดุลของการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วย ♦ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25..... 62

29 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของการดูดซับที่ผิวหน้าที่เวลาต่างๆ ของ ♦ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25..... 63

30 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของการดูดซับที่ผิวหน้าที่เวลาต่างๆ ของ KT-220-24-10-25..... 64

31 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นสีเมธิลลีนบลูกับเวลาของ KT-220-24-10-25... 65

32 กลไกการดูดซับสีเมธิลลีนบลูแบบ (ก) อันดับหนึ่งเทียม และ (ข) อันดับสองเทียมที่ความเข้มข้น 250 พีพีเอ็ม ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ♦ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25..... 67

33 การศึกษาการแพร่ของสีเมธิลลีนบลูไปสู่ภายในอนุภาคสารประกอบไททาเนตเมื่อ ♦ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิห้อง..... 71

34 การศึกษาการแพร่ของสีเมธิลลีนบลูไปสู่ภายในอนุภาค KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิ ♦ 26 ■ 30 ▲ 40 และ ● 50 องศาเซลเซียส..... 72

35 เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ..... 73

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

36 การย่อยสลาย (ก) สีเมธิลลีนบลู และ (ข) สีรีแอกทีฟบลู 171 (ก) ด้วย ♦ Blank ■ TiO_2 ▲ HT-1.0M-HNO_3-R3 และ ● KT-220-24-10-25 ที่ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร พีเอช 7..... 76

37 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นสีต่อการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 (ก) ที่ความเข้มข้น ♦ 10 ■ 20 ▲ 30 ● 40 และ * 50 มิลลิกรัมต่อลิตรด้วย KT-220-24-10-25 และ (ข) ค่าคงที่ปฏิกิริยาปรากฏที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสี..... 79

38 ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมที่ความเข้มข้น KT -220-24-10-25 ต่างๆ ที่พีเอช 7 ความเข้มข้นเริ่มต้นสีรีแอกทีฟบลู 171 เป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร..... 81

39 ผลของพีเอชต่อการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู171 ภายใต้แสงแบล็คไลท์ เมื่อ ■ ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา และ ● เติมตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25 ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร..... 82

40 ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วย KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO_3-R3 ที่แหล่งกำเนิดแสงต่างๆ..... 83

41 ความเข้มแสงอาทิตย์ วันที่ 28 ธันวาคม 2550..... 84

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารประกอบไททาเนตจัดเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นแบบเลเยอร์ ที่สามารถประยุกต์ใช้ในการดูดซับไอออนโลหะหนัก หรือสารประกอบอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในน้ำ สำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณสารอินทรีย์ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมีการฉายแสงยูวีหรือแสงอาทิตย์ควบคู่กับการดูดซับสารอินทรีย์ กระบวนการนี้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำได้ดี เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง การสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเลเยอร์สามารถทำได้ 2 วิธี คือ การเผาโดยการเติมฟลักซ์ และการไฮโดรเทอร์มอล สำหรับการเผาโดยการเติมฟลักซ์จำเป็นต้องทำที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส และจำเป็นต้องใช้แพตตินัม (Pt) เป็นภาชนะบรรจุสารสำหรับเผาสารที่อุณหภูมิดังกล่าว นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเส้นใยที่มีขนาดสั้น โดยมีขนาด 20 ถึง 50 ไมโครเมตร และความหนา 2 ถึง 4 ไมโครเมตร ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลสามารถทำได้ที่อุณหภูมิ 160 ถึง 220 องศาเซลเซียส โดยใช้ออโต้เคลฟ สารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการนี้ได้ลักษณะโครงสร้างที่เป็นเส้นใยที่มีขนาด 0.4 ถึง 1 ไมโครเมตร และความหนา 10 ถึง 40 นาโนเมตร ซึ่งจากงานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบไททาเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลยังไม่มีการวิจัยเกี่ยวกับจลน์พลศาสตร์เกี่ยวกับการดูดซับควบคู่กับปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง ซึ่งถ้าเราทราบตัวแปรต่างๆ ในสมการจลน์พลศาสตร์ก็สามารถใช้ในการออกแบบระบบการบำบัดสารอินทรีย์ในอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้ยังได้เทคโนโลยีในการเตรียมสารประกอบไททาเนตและการบำบัดสารอินทรีย์โดยใช้แสงอาทิตย์ที่หาได้ง่ายสำหรับประเทศไทย นอกจากนี้สารประกอบไททาเนตที่ใช้ในกระบวนการบำบัดยังสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ และเป็นสารที่มีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นสารประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จึงเหมาะแก่การนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่มีแหล่งน้ำเสียเป็นสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูง เช่น โรงงานย้อมผ้า โรงงานสีหรือสารอินทรีย์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตเพื่อใช้ในกระบวนการดูดซับและการบำบัดสีย้อม

1. 2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อหาสภาวะในการสังเคราะห์สารที่มีผลต่อลักษณะสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ต่อความสามารถในการดูดซับและการย่อยสลายสารอินทรีย์

1.2.2 เพื่อหาตัวแปรในสมการจลน์พลศาสตร์สำหรับการบำบัดสารอินทรีย์ สำหรับใช้ในการออกแบบการบำบัดสารอินทรีย์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาผลของสภาวะการเตรียมสารประกอบไททาเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1.3.2 วิเคราะห์สมบัติกายภาพของสารประกอบที่เตรียมได้ด้วยวิธี XRD , TEM และ spectrophotometer

1.3.3 ใช้สีเมธิลลีนบลูในการทดสอบการกำจัดสีในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 1 ลิตร

1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาทฤษฎีการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง และค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 การเตรียมสารประกอบไททาเนต

1.4.2.1 การออกแบบและสร้างออโต้เคลฟ

1.4.2.2 ผลของอุณหภูมิ

1.4.2.3 ผลของเวลา

1.4.2.4 ผลของอัตราส่วน TiO_2:KOH

1.4.2.5 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

1.4.3 การทดสอบการดูดซับ

1.4.4 การสร้างชุดทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์

1.4.5 การทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์

1.4.5.1 ผลของความเป็นกรดเป็นด่าง

1.4.5.2 ผลของความเข้มข้นสารอินทรีย์เริ่มต้น

1.4.5.3 ผลของปริมาณสารตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.6 สรุปผลการทดลองและเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 เป็นการศึกษากระบวนการบำบัดน้ำเสียที่สามารถใช้พลังงานแสงอาทิตย์ แทนการบำบัดน้ำเสียที่มีอยู่และเป็นกระบวนการที่สามารถทำได้ง่าย

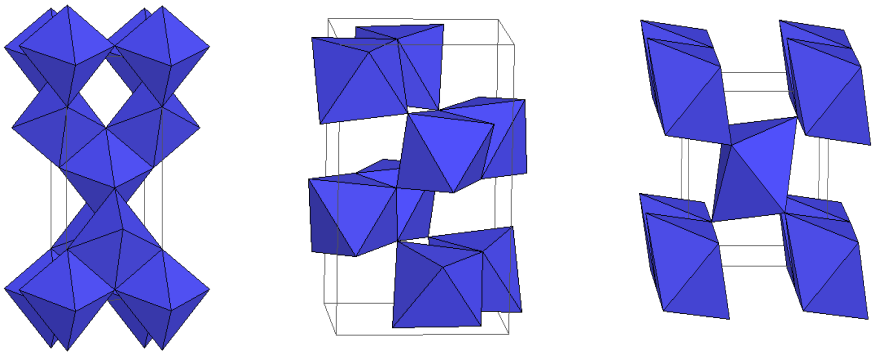
1.5.2 เป็นทางเลือกในการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียสำหรับอุตสาหกรรม

บทที่ 2
ผลงานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (Martin; & Halmann. 1995)

TiO_2 เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติในรูปผลึกแบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ อนาเทส บรุ๊คไคล์ และ รูไทล์ คุณสมบัติทางผลึกได้แสดงในตาราง 1 ซึ่งผลึกของ TiO_2 ชนิด อนาเทส และชนิด รูไทล์ ทั้งสองชนิดมีโครงสร้างแบบ Tetragonal โดยชนิด อนาเทส จะเกิดเป็นแบบ Nearregular-octahedra ส่วนชนิด รูไทล์ จะเป็นแบบ Slender prismatic ส่วนชนิด บรุ๊คไคล์ มีโครงสร้างแบบ ออร์โทรอมบิค ดังแสดงในภาพประกอบ 1



(ก) (ข) (ค)

ภาพประกอบ 1 โครงสร้าง TiO_2 (ก) ชนิดอนาเทส (ข) ชนิดบรุ๊คไคล์ และ (ค) ชนิดรูไทล์

ที่มา: Mineral Structure and Property Data TiO_2 group. 2009: Online

TiO_2 มีจุดหลอมเหลว 1855 องศาเซลเซียส และเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียร ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย เมื่อถูกให้ความร้อนสูงภายใต้ภาวะสุญญากาศพบว่ามีการสูญเสียออกซิเจนเพียงเล็กน้อย ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $TiO_{1.79}$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีน้ำเงินเข้มและจะกลับเป็นสีขาวเมื่อนำมาเผาในสภาวะที่มีอากาศเกินพอ

ตาราง 1 คุณสมบัติทางผลึกของ อนาเทส บรุ๊คไคล์ และ รูไทล์

คุณสมบัติ	อนาเทส	บรุ๊คไคล์	รูไทล์
น้ำหนักโมเลกุล	79.890	79.890	79.890
โครงสร้างผลึก	Tetragonal	Orthorhombic	Tetragonal
optical	Uniaxial, negative	Biaxial, positive	Uniaxial, positive
ความหนาแน่น (กรัมต่อมิลลิลิตร)	3.8950	4.1230	4.2743
ความแข็ง (Mohs scale)	5.5 - 6.0	5.5 – 6.0	7.0 – 7.5
ขนาดโครงผลึก			
A (A^0)	3.7842	9.1840	4.5845
B (A^0)	3.7842	5.4470	4.5845
C (A^0)	9.5146	5.1450	2.9533

ที่มา: Mineral Structure and Property Data TiO_2 group. 2009: Online

ไทเทเนียมไดออกไซด์แบ่งออกได้เป็น 3 เฟสดังกล่าว คือ อนาเทส บรุ๊คไคล์ และรูไทล์ ในระหว่างเฟสทั้งสามนี้ เฟสอนาเทสเป็นเฟสที่มีความสำคัญ ซึ่งสามารถนำไปใช้งานได้หลายอย่างเช่น ใช้เป็นสีย้อม ตัวตรวจจับแก๊ส และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคุณสมบัติทางกายภาพทางไฟฟ้าและการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารเหล่านี้ขึ้นอยู่กับความเป็นผลึก เฟสของผลึก โครงสร้าง และขนาดของอนุภาค และยังพบว่าเฟสอนาเทสนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงที่มีประสิทธิภาพมากกว่าเฟสบรุ๊คไคล์ และรูไทล์ เนื่องจากการที่มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าเฟสอื่นๆ จึงแสดงถึงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงได้ดีกว่า (Ramaswamy; et al. 2008: 1145-1152)

2.1.2 โพแทสเซียมเฮกซะไททาเนต ($K_2Ti_6O_{13}$)

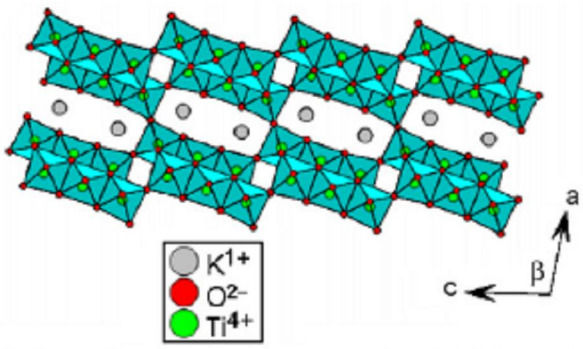
การเตรียมสารประกอบไททาเนตมีหลายวิธีประกอบด้วยการเผา (Calcination) การโตด้วยฟลักซ์ (Flux growths) และปฏิกิริยาการหลอม (Melting reaction) อย่างไรก็ตามสารประกอบที่ได้โดยวิธีการข้างต้นมักมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนต่ำ เนื่องจากว่ามันมีขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร ซึ่งยังมีวิธีการที่น่าสนใจที่สามารถทำให้ได้สารประกอบที่มีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูง คือการใช้วิธี Solf – chemical เพื่อสังเคราะห์สารประกอบ One-dimention titanate (Yu; Yu; & Cheng. 2007: 2050-2057)

โพแทสเซียมไททาเนตมีสูตรโดยทั่วไปเป็น $K_2Ti_nO_{2n+1}$ $(1 \geq n \leq 8)$ ระหว่างโพแทสเซียมไททาเนตชนิดต่างๆ $K_2Ti_4O_9$ และ $K_2Ti_6O_{13}$ มีความน่าสนใจอย่างยิ่งสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ เช่น เป็นสารเพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะและพลาสติก (Meng; et al. 2006:

46-149) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ตัวตรวจจับแก๊ส เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ (Yu; Yu; & Cheng. 2007: 2050-2057) ซึ่งสารประกอบไททาเนตที่มีค่า n เท่ากับ 2-4 มีโครงสร้างเป็นแบบเลเยอร์ (Layer) และ ไททาเนตที่มีค่า n เท่ากับ 6-8 มีโครงสร้างเป็นแบบท่อ (Tunnel) เช่น เฮกซะไททาเนต ($K_2Ti_6O_{13}$) มีสมบัติของการเป็นฉนวนที่ทนไฟ มีเสถียรภาพต่อสารเคมี (Liu; Qi; & Zhang. 2007: 40-45) และยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงที่มีประสิทธิภาพในการเร่งสูง นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน (Song; et al. 2007: 334-344)

2.1.3 กลไกการเกิดโครงสร้างไททาเนต (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037)

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบ Octrahedra (TiO_6) ซึ่งแต่ละหน่วยต่อเชื่อมกันด้วยขอบของ Octrahedra เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายด่างทำให้พันธะของ Ti-O-Ti แตกออก และเกิดเป็นสารประกอบไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบเลเยอร์ลักษณะเป็นแผ่นบางขนาดเล็ก (Thin small sheet) ซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อระหว่างโครงสร้าง TiO_6 แบบ Octahedral และมีโลหะอัลคาไรด์แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างแบบเลเยอร์ โดยแต่ละ TiO_6 แบบ Octahedral เชื่อมต่อกันด้วยขอบกับ Octahedral อื่นๆ โดยโครงสร้างเลเยอร์มีลักษณะเป็น Zigzag chain และมีโพแทสเซียมไอออน (K^+) หรือโปรตอน (H^+) แทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นเลเยอร์ ดังแสดงในภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 โครงสร้างของสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$

ที่มา: Wang, B.; Shi, Y.; & Xue, D. (2007). Large aspect ratio titanate nanowire prepared by monodispersed titania submicron sphere via simple wet-chemical reactions J*ournal of Solid State Chemistry*. 180: 1028-1037.

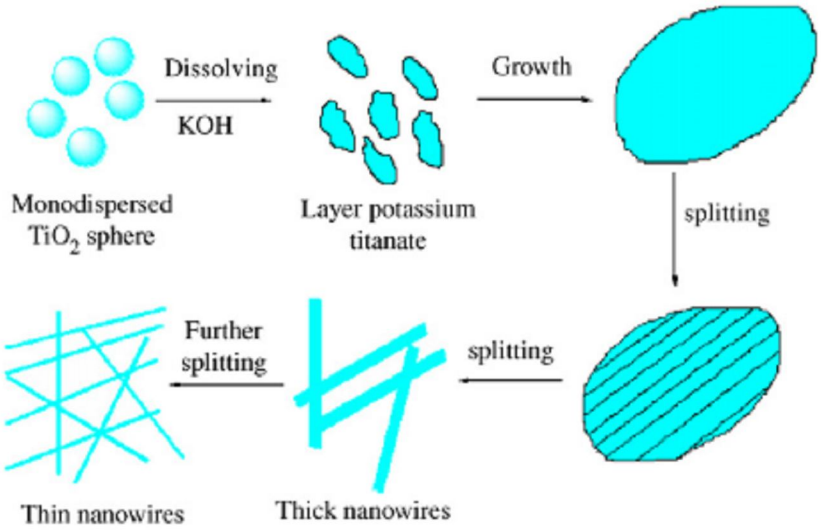
กลไกการเกิด $K_2Ti_6O_{13}$ จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้อธิบายดังแสดงในภาพประกอบ 3 (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

1. อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ละลายในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เกิดเป็นโครงสร้างแบบแผ่นบาง (Lamellar) ขยายขนาดจนครอบคลุมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งหมด

2. โครงสร้างแบบแผ่นบางนี้โตขึ้นไปตามทิศทาง [001] ในระนาบ (010) และเกิดเป็นโพแทสเซียมไททาเนตซึ่งยังคงมีลักษณะโครงสร้างแบบแผ่นบางโดยมีขนาดพื้นที่ขนาดใหญ่

3. เกิดการแตกออกของโครงสร้างแผ่นบางขนาดใหญ่ไปเป็นโครงสร้างแบบแผ่นบางที่เกิดขึ้นระหว่างระนาบ (001) และ (010) หลังจากนั้นได้โครงสร้างของ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่ยังเป็นเลเยอร์หรือเส้นใยที่หนา ที่เกิดจากการแตกออกของโครงสร้างแผ่นบางและเมื่อเพิ่มช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาจะได้เส้นใยที่บางขึ้น

4. ได้เส้นใย $K_2Ti_6O_{13}$ ที่เป็นเส้นบาง และความยาวของเส้นใยที่ได้ขึ้นอยู่กับขนาดของโครงสร้างแผ่นบาง



ภาพประกอบ 3 กระบวนการเกิดโครงสร้าง $K_2Ti_6O_{13}$ แบบเส้นใย

ที่มา: Wang, B.; Shi, Y.; & Xue, D. (2007). Large aspect ratio titanate nanowire prepared by monodispersed titania submicron sphere via simple wet-chemical reactions *Journal of Solid State Chemistry*. 180: 1028-1037.

2.1.4 การดูดซับ (จตุพร วิทยาคุณ; และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547; Bartholomew; & Farrauto. 2005)

การดูดซับ (Adsorption) และการคาย (Desorption) เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การดูดซับของโมเลกุลต่างๆ บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

คือการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (Active state) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือการแตกออกของพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมา

ชนิดของการดูดซับ

การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) กับการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้ากับตัวถูกดูดซับคือแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) มีค่าความร้อนของการดูดซับต่ำ น้อยกว่า 25 กิโลจูลต่อโมล เป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) และไม่มีการแตกพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่ในกรณีที่ตัวดูดซับมีความพรุนสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลงเนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ ปริมาณการดูดซับแบบนี้เป็นแบบไม่เลือก กล่าวคือขึ้นกับจุดเดือดของแก๊สแต่ไม่ขึ้นกับชนิดของพื้นผิวและชนิดของแก๊ส หลังการดูดซับแก๊สมีพื้นผิวหน้าไม่เป็นชั้นเดียว

การดูดซับทางเคมี

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรง เป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความร้อนของการดูดซับมีค่าประมาณ 60 ถึง 85 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับแบบนี้เป็นแบบเฉพาะเจาะจง กล่าวคือขึ้นกับชนิดของแก๊สและของผิวหน้า หลังการดูดซับแก๊สที่ผิวหน้าจะเป็นชั้นเดียว การที่จะให้การดูดซับทางเคมีเข้าสู่สมดุลนั้นจะต้องใช้เวลานาน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นกับชนิดของระบบ ปริมาณไอของสารที่ดูดซับจะมีค่ามากที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารนั้นมาก และปริมาณการดูดซับจะคงที่ในช่วงอุณหภูมิหนึ่งซึ่งผิวหน้าเกิดการอิ่มตัว โดยทั่วไปปริมาณการดูดซับที่อุณหภูมิต่ำมักจะมีค่าน้อยเนื่องจากอัตราเร็วของการดูดซับมีค่าต่ำทำให้ไม่เกิดการอิ่มตัว ในบางครั้งอาจเกิดการสับสนในความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีที่แข็งแรงกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความแตกต่างอาจสรุปได้ดังนี้ การดูดซับทางเคมีคือ กระบวนการที่เกิดขึ้นแล้วไม่ทำให้การจัดเรียงตัวของโครงสร้างของแข็งเปลี่ยนไป และชั้นของโมเลกุลที่เป็นตัวถูกดูดซับบนผิวหน้ามีเพียงชั้นเดียว (Monolayer) ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับนั้นโครงสร้างภายในของของแข็งถูกแทนที่หรือมีการจัดเรียงตัวใหม่

การดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี สามารถเกิดพร้อมกันได้ การดูดซับที่เกิดขึ้นเหนือการดูดซับชั้นแรกขึ้นไปมักจะถือว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ โมเลกุลของแก๊สอาจเกิดการดูดซับทางกายภาพบนผิวหน้าก่อนแล้วจึงค่อยๆ เปลี่ยนเป็นการดูดซับทางเคมี และการเกิดการดูดซับทางกายภาพนั้นสามารถเกิดขึ้นได้บนชั้นของการดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางกายภาพเป็นกระบวนการที่ย้อนกลับได้อย่างสมบูรณ์ และระบบจะเข้าสู่สมดุลได้อย่างรวดเร็วทันทีที่โมเลกุลสัมผัสผิวหน้ายกเว้นในกรณีของของแข็งที่มีรูพรุนละเอียด การดูดซับและการคายซับจากผิวหน้าสามารถทำได้โดยการเพิ่มและลดความดันของแก๊สโดยไม่ขึ้นกับธรรมชาติของตัวดูดซับ ส่วนการดูดซับทางเคมีนั้นอาจจะย้อนกลับได้หรือไม่ขึ้นกับชนิดของโมเลกุลที่มาดูดซับ การเกิดการดูดซับทางกายภาพนั้นเป็นกระบวนการที่ไม่มีความเฉพาะเจาะจง กล่าวคือเกิดขึ้นได้กับไอแก๊สทุกชนิดบนผิวหน้าทำให้มีค่า P/P_0 สูง ส่วนการดูดซับทางเคมีนั้นมีความเฉพาะเจาะจงสูง จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อตัวดูดซับสามารถเกิดพันธะเคมีกับตัวถูกดูดซับได้เท่านั้น ดังนั้นปริมาณของการเกิดการดูดซับทางเคมีจะขึ้นกับชนิดของผิวหน้า

ความสามารถในการดูดซับของสารต่างชนิดกันบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลโดยตรงกับค่ากัมมันตภาพ ค่าสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา ปริมาณการเกิดพอยซันและการกำหนดกฎอัตรา ถ้ามีสารสองชนิดที่ดูดซับได้ไม่เท่ากันตัวที่ดูดซับได้ดีกว่าจะเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า และถ้าสารผลิตภัณฑ์ดูดซับได้ดีกว่าสารตั้งต้น ความเร็วของปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็ว ณ จุดที่มีการเกิดปฏิกิริยาสูง ซึ่งความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพสรุปได้ดังตาราง 2

ตาราง 2 ความแตกต่างของลักษณะการดูดซับทางเคมีกับการดูดซับทางกายภาพ

ลักษณะ	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ตัวดูดซับ (Adsorpbent)	ของแข็งทั้งหมด	ของแข็งบางชนิด
ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)	แก๊สทั้งหมดที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤต	สารเคมีบางตัว
ช่วงอุณหภูมิการเกิด	อุณหภูมิต่ำประมาณเท่ากับจุดเดือดของตัวถูกดูดซับ	อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของตัวถูกดูดซับ
ความร้อนของการดูดซับ	เกิดที่อุณหภูมิต่ำ $-\Delta H \leq 20 KJ/mol$	เกิดที่อุณหภูมิสูง $-\Delta H \approx 50-300 KJ/mol$
อัตราเร็ว	รวดเร็วมาก	ช้า
พลังงานก่อกัมมันต์	ไม่มี	โดยทั่วไปมี
แรงยึดเหนียว	อ่อน	แข็งแรง
การครอบคลุมของการดูดซับ (Coverage)	ไม่เป็นชั้นเดียว ไม่เฉพาะเจาะจง	เป็นชั้นเดียว เฉพาะเจาะจง
การคาย	เกิดขึ้นได้ง่าย	ใช้พลังงานกระตุ้นมากกว่า $50-100 KJ/mol$
การย้อนกลับ	ย้อนกลับได้	ย้อนกลับได้ยาก

ที่มา: Bartholomew, C.H.; & Farrauto, R.J. (2005). *FUNDAMENTAL OF INDUSTRIAL CATALYTIC PROCESSES.* Second edition.

ไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm)

ใช้สำหรับการดูดซับทางเคมีบนผิวหน้าอุดมคติ เป็นไอโซเทิร์มที่ง่ายที่สุดซึ่งใช้กันมากสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งหลักการเกิดการดูดซับมาจากสมติฐานต่อไปนี้

1. การดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมีซึ่งแข็งแรงและเป็นแบบชั้นเดียว

2. สารหนึ่งตัวจะดูดซับบนหนึ่งตำแหน่งเท่านั้น (เป็นค่าที่ต้องปรับถ้าปริมาณสัมพันธ์ไม่เท่ากับ 1:1)

3. เอนธาลปีของการดูดซับ (ΔH_a) ไม่ขึ้นกับ θ ซึ่งหมายความว่าแต่ละตำแหน่งมีพลังงานเท่าๆ กันและไม่มีอันตรกิริยาระหว่างตำแหน่ง และ/หรือ ระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเอง ไม่ว่าจะเป็นแรงผลักหรือแรงดึงดูด

4. มีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคาย นั่นคืออัตราเร็วของการดูดซับเท่ากับอัตราเร็วของการคายจากผิวหน้า ซึ่งแสดงดังสมการ 1 (Liu; Qi; & Zhang. 2007: 40-45; Ho; & Chiang. 2001: 139-147)

$$\theta_A = \frac{q}{q_e} \tag{1}$$

โดย θ_A คือ สัดส่วนของผิวหน้าที่ถูกคลุมด้วยอะตอมหรือโมเลกุลที่มาดูดซับที่ผิวหน้า

q คือ ปริมาณการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับที่น้อยที่สุดที่คลุมผิวหน้าแบบชั้นเดียวพอดี (มิลลิกรัมต่อกรัม)

อัตราเร็วของการดูดซับ $\left(dn_A / dt\right)$ จะแปรตามอัตราของการชนของโมเลกุลกับตำแหน่งที่ว่างอยู่ $\left(1-\theta\right)$ แสดงดังสมการที่ 2 และอัตราของการคายจะแปรตามจำนวนของโมเลกุลดูดซับอยู่บนผิวหน้า ดังสมการ 3

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads} = k_{ads}\left(1-\theta_A\right)C_e \tag{2}$$

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des} = k_{des}\theta_A \tag{3}$$

ที่สภาวะสมดุลอัตราของการดูดซับเท่ากับอัตราของการคายซับ ดังนั้นได้สมการที่ 2 เท่ากับสมการที่ 3 แสดงในสมการ 4

$$k_{ads}\left(1-\theta_A\right)C_e = k_{des}\theta_A \tag{4}$$

ดังนั้น สามารถหาค่าสัดส่วนของผิวหน้าที่ถูกจับอยู่ได้ ดังนี้

$$\theta_A = \frac{kC_e}{k_{des} + k_{ads}C_e} \tag{5}$$

และแทนค่าคงที่สมดุล (K_L) ด้วยสมการที่ 6

$$\text{เมื่อ} \quad K_L = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = Ae^{+\lambda/RT} \quad ; \; K_L \text{ = Equilibrium Constant} \tag{6}$$

จะได้สมการที่ 7

$$\theta_A = \frac{q}{q_e} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{7}$$

สมการที่ 7 สามารถจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรงดังสมการที่ 8

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_e} + \frac{1}{K_L q_e} \tag{8}$$

เมื่อ K_L คือ ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ

ไอโซเทิร์มแบบฟรอยด์ลิส (Freundlich Isotherm)

ไอโซเทิร์มแบบนี้ใช้ทั้งการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ มักอธิบายการดูดซับของสารประเภทอินทรีย์และอนินทรีย์บนตัวดูดซับหลายประเภท ซึ่งเป็นไอโซเทิร์มที่พัฒนาจากแลงเมียร์ไอโซเทิร์มที่เกิดบนผิวหน้าตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งไม่เป็นเนื้อ

เดียวกัน โดยกำหนดให้การกระจายตัวของพลังงานมีลักษณะแบบเลขชี้กำลัง แบบจำลองการดูดซับฟรอยด์ลิส สามารถแสดงได้ตามสมการที่ 9

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

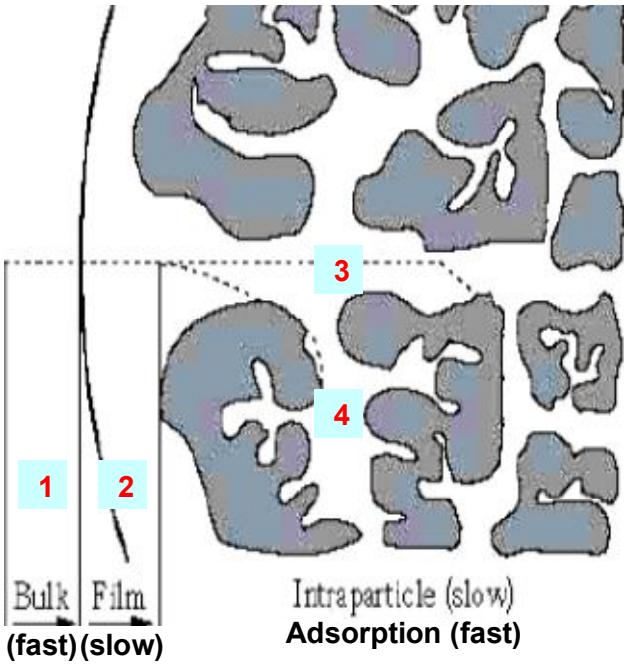
จัดรูปสมการที่ 9 ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงดังสมการที่ 10

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (10)$$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่ของฟรอยด์ลิส และ n คือ ค่าคงที่ที่บอกถึงจำนวนชั้นของตัวดูดซับ

การศึกษาสมดุลของการดูดซับมีความสำคัญเป็นอย่างมากสำหรับการวัดประสิทธิภาพของกระบวนการดูดซับ ซึ่งยังเป็นสิ่งจำเป็นในการบ่งบอกถึงชนิดของกลไกการดูดซับในระบบ จุดประสงค์ของการศึกษากลไกการดูดซับและความเป็นไปได้ของขั้นกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา (Rate-controlling-steps) ซึ่งประกอบด้วยการถ่ายเทมวล (Mass transport) และกระบวนการทางปฏิกิริยาเคมี (Chemical reaction processes) โดยรูปแบบกลไกทางจลน์พลศาสตร์ถูกใช้สำหรับทดสอบข้อมูลที่ได้จากการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการโดยใช้สมการเส้นตรงเพื่อกำหนดสมการอัตราเร็วทางจลน์พลศาสตร์ที่เหมาะสมที่สุด

แบบจำลองกลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์จำนวนมากได้ถูกสร้างขึ้นเพื่ออธิบายถึงกลไกการดูดซับและขั้นตอนกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วยแบบจำลองอัตราเร็วแบบอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order) และอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) แบบจำลองกลไกการดูดซับของ Webber และ Morris แบบจำลองของ Adam-Bohart-Thomas แบบจำลองปฏิกิริยาการย้อนกลับแบบอันดับหนึ่ง (First-order-reversible reaction model) แบบจำลองการถ่ายเทมวลจากภายนอก (External mass transfer model) สมการอันดับหนึ่งของ Bhattacharya และ Venkobachar แบบจำลองของ Elovich และสมการของ Ritchie ซึ่งแบบจำลองกลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ที่นิยมนำมาใช้ในการศึกษามากที่สุด คือแบบจำลองกลไกการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order) และแบบอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) (Febrianto; et al. 2009: 616-645)



ภาพประกอบ 4 กลไกการดูดซับ

ที่มา: การบำบัดของเสียอันตรายโดยกระบวนการทางกายภาพและเคมี. 2552: ออนไลน์

ภาพประกอบ 4 แสดงกลไกการดูดซับของตัวถูกดูดซับไปสู่ผิวหน้าและภายในรูพรุนของตัวดูดซับ ซึ่งมี 4 ขั้นตอน ดังนี้ (Abdelrasoul. 2006)

1. การเคลื่อนที่บริเวณสารละลาย (Bulk transport) ในขั้นตอนนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากการไหลของสารผสม

2. การเคลื่อนที่ในชั้นฟิล์ม (Film transport) ในขั้นตอนนี้เกี่ยวข้องกับการแพร่ของตัวถูกละลายผ่านไปยังชั้นฟิล์มซึ่งถูกใช้อธิบายถึงการที่มีแรงต้านทานจากการถ่ายเทมวลของผิวหน้าอนุภาค ซึ่งขั้นตอนนี้สามารถถูกตัดทิ้งได้ในกรณีที่มีความปั่นป่วนสูง (High agitation)

3. การเคลื่อนที่ภายในอนุภาค (Intraparticle transport) หรือการแพร่ภายในอนุภาค เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับจากผิวหน้าอนุภาคไปสู่ภายในอนุภาคโดยการแพร่ภายในรูพรุนและการเคลื่อนที่ไปตามผิวหน้าของรูพรุน

4. การดูดซับของตัวละลายบนตำแหน่งกัมมันต์ (Adsorption of the solute on active sites) ในขั้นตอนของการดูดซับบนผิวหน้าภายในอนุภาค เป็นการดูดซับของตัวถูกละลายบนตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว

ข้อมูลทางจลน์พลศาสตร์ของการดูดซับมีความสำคัญต่อการควบคุมระบบของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งอัตราเร็วของการดูดซับจะขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา และมีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา เพื่อที่จะศึกษากลไกของการดูดซับ และค่าคงที่ของการดูดซับสีย้อมสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้สมการการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียมและอันดับสองเทียม (Pseudo First and Second order mechanism) ดังสมการต่อไปนี้ (Ho; & Chiang. 2001: 139-147)

แบบจำลองกลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ (Ho; & Chiang. 2001: 139-147; Augustine; Orike; & Edidiong. 2007: 2221-2234)

สมการการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (11)$$

อินทริเกรทสมการ 11 ตั้งแต่ t = 0 ถึง t = t และ q_t = 0 และ q_t = q_t จะได้สมการ 12

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2.303}t \qquad (12)$$

จัดรูปสมการที่ 12 ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงดังสมการที่ 13

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \qquad (13)$$

สมการการดูดซับแบบอันดับสองเทียม

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (14)$$

อินทริเกรทสมการ 14 ตั้งแต่ t = 0 ถึง t = t และ $q_t = 0$ และ $q_t = q_t$ จะได้สมการ 15

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad (15)$$

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \qquad (16)$$

จัดรูปสมการที่ 16 ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงดังสมการที่ 17

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (17)$$

แบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาค

แบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคได้ถูกประยุกต์ใช้เพื่ออธิบายการดูดซับโดยสันนิษฐานว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยรูพรุนและการแพร่ภายในอนุภาค ในระบบที่การไหลไม่มีความปั่นป่วน (Xue; Hou; & Zhu. 2008)

แบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคที่ใช้ทดสอบการดูดซับมีหลายสมการ ซึ่งถูกพัฒนาขึ้นโดยใช้สมการเส้นตรงเป็นตัวกำหนดความเหมาะสมของแบบจำลอง เช่น แบบจำลองแรกเป็นของ Chanda ดังสมการที่ 18 (Igwe; & Abia. 2007: 119-127)

$$\ln(1 - \alpha) = -K_p t \qquad (18)$$

เมื่อ K_p คือ ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายในอนุภาค t คือ เวลา และ α (แอลฟา) คือค่าสัดส่วนของสารที่สมดุล

$$\alpha = \left[M^{n+} \right]_t / \left[M^{n+} \right]_{eq} \quad (19)$$

แบบจำลองที่สองเป็นแบบจำลองกระบวนการดูดซับของ Mckay และ Poots ดังสมการที่ 20 (Igwe; & Abia. 2007: 119-127)

$$q_t = X_i + K^1 t^{0.5} \quad (20)$$

เมื่อ X_i คือ ผลของการแพร่ที่บริเวณขอบของเลเยอร์ K^1 คือ ค่าคงที่ของการแพร่ภายในอนุภาค และแบบจำลองที่สามเป็นแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ Weber และ Morris ดังสมการที่ 21 (Igwe; & Abia. 2007: 119-127)

$$R = K_{id} \left(t \right)^a \quad (21)$$

จัดรูปสมการที่ 21 ให้เป็นสมการเส้นตรงจะได้ ดังสมการที่ 22

$$\log R = \log K_{id} + a \log \left(t \right) \quad (22)$$

เมื่อ R คือ ค่าสัดส่วนของปริมาณการดูดซับ t คือ เวลาการทำปฏิกิริยา a คือค่าความชันจากสมการเส้นตรง K_{id} คือ ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายในอนุภาค

ปัจจัยที่มีผลต่อตัวดูดซับ (จตุพร วิทยาคุณ; และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547; Bartholomew; & Farrauto. 2005)

1. ชนิดและขนาดของสารดูดซับ สารดูดซับแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับสาร และกรรมวิธีการผลิต

2. ชนิดและขนาดของสารถูกดูดซับ ตัวถูกดูดซับที่มีขนาดใหญ่จะถูกดูดซับได้มากกว่าตัวถูกดูดซับที่มีขนาดเล็ก เพราะตัวถูกดูดซับที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวสำหรับแลกเปลี่ยนประจุมากกว่าตัวถูกดูดซับที่มีขนาดเล็ก

3. ความดันหรือชนิดและขนาดของสารถูกดูดซับ โดยทั่วไปเมื่อมีการเพิ่มความดันหรือความเข้มข้นของสาร จะมีผลทำให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นด้วย

4. สภาวะของการดูดซับ ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ เช่น ค่าพีเอช ซึ่งมีผลต่อการแตกตัวของสารดูดซับ และสารที่ถูกดูดซับ อุณหภูมิมีผลต่ออัตราเร็วของการดูดซับ โดยทั่วไปแล้วถ้าเพิ่มอุณหภูมิก็จะทำให้อัตราเร็วของการดูดซับเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการดูดติดผิวจะลดลง

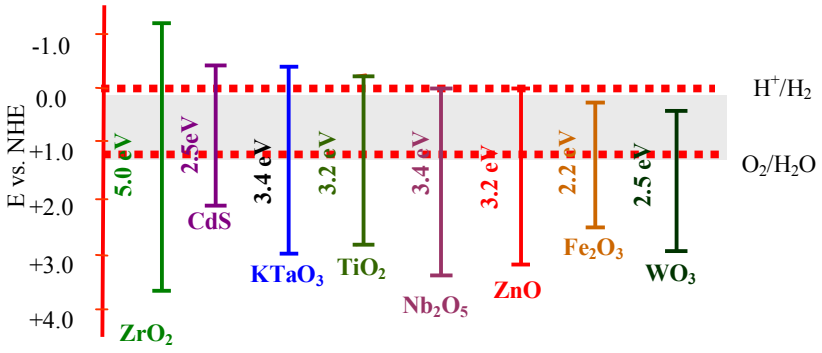
5. พื้นที่ผิวของตัวดูดซับ จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณตัวถูกดูดซับ ถ้าตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจำนวนของสารที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นตัวดูดซับที่จะดูดซับได้ดีจึงควรมีขนาดเล็กหรือมีรูพรุนที่ผิว

6. ความสามารถในการละลาย เมื่อความสามารถในการละลายสูงจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง เพราะก่อนที่จะเกิดกระบวนการดูดซับขึ้นจะต้องมีการทำลายพันธะระหว่างตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

2.1.5 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ทฤษฎีโฟโตคะตะไลติกออกซิเดชัน (Photocatalytic Oxidation) (Ullah. 2006)

กระบวนการโฟโตคะตะไลติกออกซิเดชันเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแสง ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยานี้เป็นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกออกซิเดชันเป็นสารกึ่งตัวนำ ทั้งนี้เพื่อที่จะให้เข้าใจการเกิดปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องศึกษาและทำความเข้าใจกับโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ สารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานสองแถบ คือ แถบวาเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้า แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกแยกจากกัน โดยมีแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งสามารถแสดงดังภาพประกอบ 5 และตาราง 3



ภาพประกอบ 5 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

ที่มา: Ullah. (2006). Photocatalytic Activities of Metal oxide nanoparticles. *Master thesis.*

ตาราง 3 ช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ

สารกึ่งตัวนำ	ช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลท์)	ความยาวคลื่นที่ตรงกับช่องว่างพลังงาน (นาโนเมตร)
TiO_2	3.2	390
$BaTiO_3$	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO_2	3.9	318
$SrTiO_3$	3.4	365
ZnO	2.2	563
ZnS	2.7	459

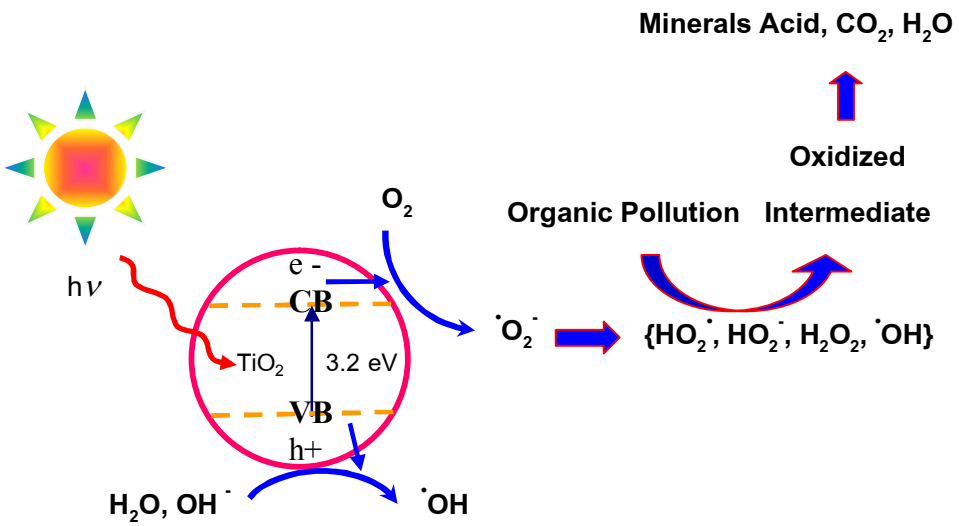
ที่มา: Ullah. (2006). Photocatalytic Activities of Metal oxide nanoparticles. *Master thesis.*

สิ่งสำคัญสำหรับกระบวนการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงโดยใช้น้ำและออกซิเจนเพื่อผลิตตัวออกซิไดส์ที่มีความแรงสูงอย่างเช่นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{\bullet}OH$) ของคู่รีดอกซ์ OH^- / $^{\bullet}OH$ หรือ H_2O / $^{\bullet}OH$ คือต้องมีช่องว่างพลังงานที่เหมาะสมของสารกึ่งตัวนำที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ซึ่งต้องการพลังงานแสงเพื่อก่อให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากขอบบนของแถบวาเลนซ์ (V.B.) ไปสู่ขอบล่างของแถบการนำไฟฟ้า (C.B.)

กระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลติก (Ullah. 2006)

สารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับพลังงานแสงที่ตกกระทบบริเวณผิวหน้าด้วยพลังงานที่มากกว่าช่องว่างพลังงาน (Bandgap) ของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ ซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์ (Valence band) ถูกกระตุ้นไปสู่ชั้นการนำไฟฟ้า (Conduction band) ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน - โฮล ที่ผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งคู่อิเล็กตรอน-โฮล ที่เกิดขึ้นมีอายุสั้นมาก ดังแสดงในสมการที่ 23 และภาพประกอบ 6

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-_{cb} + h^+_{vb} \quad (23)$$



ภาพประกอบ 6 กลไกปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยมี TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

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

อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นการนำไฟฟ้าให้อิเล็กตรอนกับออกซิเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นซูปเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ($^{\bullet}O_2^-$) ซูปเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน (H^+) เกิดเป็น $^{\bullet}HO_2$ และเปลี่ยนเป็นโมเลกุลน้ำ ส่วนโฮลที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ จะเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลต่างๆ ดังนี้

โฮลสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลสารอินทรีย์และเกิดการออกซิไดส์

$$h^+ + \text{organic molecule} \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{mineral salt} \quad (24)$$

สามารถออกซิไดส์ไฮดรอกซิลไอออนไปเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล

$$h^+ + OH^- \rightarrow {}^{\bullet}OH \quad (25)$$

สามารถออกซิไดส์น้ำและเกิดเป็นไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกซิลเรดิคอล

$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (26)$$

สารกึ่งตัวนำที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงนั้น อิเล็กตรอนในชั้นการนำไฟฟ้าต้องมีความเป็นลบทางไฟฟ้าอย่างเพียงพอเพื่อที่จะรีดิวซ์ออกซิเจน (O_2) ที่ถูกดูดซับไว้ให้กลายเป็นซูปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล (${}^{\bullet}O_2$) และในส่วนของชั้นวาเลนซ์ต้องมีความเป็นบวกทางไฟฟ้าอย่างเพียงพอเพื่อที่จะผลิตสารออกซิแดนซ์ที่มีความแรงสูง อย่างเช่น ไฮดรอกซิลเรดิคอล (${}^{\bullet}OH$) เพื่อออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ

การย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์โดยกระบวนการออกซิเดชั่น สำหรับสารออกซิแดนซ์ที่มีค่าความแรงทางไฟฟ้า (Oxidation potential) สูง มีส่วนสำคัญมาก เพราะว่าเป็นตัวแปรที่สำคัญสำหรับปฏิกิริยา Oxidation /redox ค่า Oxidation potential ของสารออกซิแดนซ์โดยทั่วไปดังตาราง 4 จากตารางแสดงให้เห็นว่า ไฮดรอกซิลเรดิคอล (${}^{\bullet}OH$) ซึ่งมีค่า Oxidation potential สูงที่สุดคือที่ 2.8 โวลท์ ดังนั้นจึงเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีพลังงานมากที่สุดในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์เมื่อเทียบกับสารออกซิแดนซ์ตัวอื่นๆ

ตาราง 4 ค่า Oxidation potential ของตัวออกซิไดส์ชนิดต่างๆ

ตัวออกซิไดส์	Oxidation potential (โวลท์)
Hydroxyl radical (${}^{\bullet}OH$)	2.8
Sulfate radical (${}^{\bullet}SO_4$)	2.6
Ozone (O_3)	2.1
Hydrogen peroxide (H_2O_2)	1.8
Permanganate (MnO_4^-)	1.7
Chlorine dioxide (ClO_2^-)	1.5
Chlorine (Cl_2)	1.4
Oxygen (O_2)	1.2
Bromine (Br_2)	1.1
Iodine (I_2)	0.76

ที่มา: Ullah. (2006). Photocatalytic Activities of Metal oxide nanoparticles. *Master thesis.*

จากการศึกษาด้วยเครื่อง EPR Spectroscopy (Martin; & Halmann. 1995) โดยการทดลองใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ระบบแขวนลอยในสารละลายที่มีออกซิเจนอิสระ ซึ่งอิเล็กตรอน (e^-_{cb}) ในชั้นการนำไฟฟ้าถูกจับอยู่บนผิวหน้าของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ภายในเวลา 2 ถึง 3 พิคโควินาที (10^{-12} วินาที) ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลเหล่านี้อาจกลับมารวมตัวกันแล้วปล่อยความร้อนออกมา หรือคู่อิเล็กตรอน - โฮลมีการเคลื่อนย้ายไปสู่ผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นที่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับโมเลกุลหรือไอออนบนผิวหน้าหรือบริเวณใกล้ๆ กับผิวหน้า โดยกระบวนการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลสามารถเกิดขึ้นได้ภายในเวลา 200 ถึง 300 พิคโควินาที

โฮลซึ่งมีประจุบวกจะทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออนบริเวณผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเวลา 2 ถึง 3 พิคโควินาที เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{\bullet}OH$) ดังสมการที่ 25 และ 26 ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์เบื้องต้น (Primary oxidizing species) เนื่องจากว่ามันมีคุณสมบัติทาง Electrophilic ที่มีค่าสูง

ไฮดรอกซิลเรดิคอลเป็นสารออกซิไดส์ที่มีความแรงในการทำปฏิกิริยามาก ซึ่งทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ดูดซับอยู่บริเวณผิวหน้า และทำให้เกิดการดึงอิเล็กตรอนหรือการดึงไฮโดรเจนอะตอมออกจากโครงสร้างทำให้สารอินทรีย์อยู่ในรูป Organic radical cations หรือเกิดปฏิกิริยาการเติม (Addition) กลายเป็นพันธะที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated bonds)

การมีโมเลกุลของออกซิเจนในระบบทำให้อิเล็กตรอนที่มีประจุลบถูกจับโดยโมเลกุลออกซิเจนดังสมการที่ 27 และ 28

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \quad (27)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (28)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (29)$$

กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ระบบแขวนลอย มีโอกาสค่อนข้างมากที่จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่มีระดับความเข้มข้นต่ำขึ้นในระบบ ความเข้มข้นในช่วงที่เหมาะสมที่พบได้บ่อยคือที่ 10^{-4} ถึง 10^{-2} โมลาร์ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่พบนี้ขึ้นอยู่กับช่วงอุณหภูมิในการเผาไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำนี้ มีผลทำให้ช่วยแยกประจุเนื่องจากว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

สามารถรับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นการนำไฟฟ้าได้ แล้วเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ซึ่งเป็นสารออกซิไดส์ที่มีความแรงมาก ตามสมการที่ 29 นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับซูปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ดังสมการ 30

$$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \qquad (30)$$

แต่ในขณะที่ความเข้มข้นที่มากเกินไปสามารถทำให้เกิดการยับยั้งปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง เนื่องจากสารประกอบเปอร์ออกโซ (Peroxo compound) ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์สารประกอบที่เกิดขึ้น เช่น $Ti(O_2)(OH)_2$ และ $Ti(OOH)(OH)_3$

น้ำเสียจากบ้านเรือนและจากอุตสาหกรรมมักจะไม่ได้มีเพียงแค่สารปนเปื้อนอินทรีย์ แต่ยังมีไอออนของสารอนินทรีย์อย่างเช่น คลอไรด์ (Cl^-) คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) ไนเตรต (NO_3^-) และฟอสเฟต (PO_4^{3-}) โดยกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ซึ่งใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งภายใต้แสงยูวี พบว่าเมื่อมีคลอไรด์ไอออนในระบบ ปฏิกิริยาการย่อยสลายจะถูกยับยั้ง ซึ่งอัตราการแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาโฟโต้ออกซิเดชั่น (Photooxidation) ของสารประกอบฮาโลคาร์บอนต่างๆ พบว่าอัตราการแลกเปลี่ยนเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของคลอไรด์หรือโบรไมด์ไอออน ซึ่งแสดงถึงการแข่งขันการดูดซับของเฮไลด์ไอออนบนผิวหน้าไทเทเนียมไดออกไซด์ และยังพบว่าซัลเฟตและฟอสเฟตไอออนสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายโมเลกุลสารอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงและอาจลดอัตราการย่อยสลายลงได้มากถึง 70 เปอร์เซ็นต์ ส่วนคาร์บอเนต ไนเตรต และเปอร์คลอเรตไอออน พบว่ามีผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่ออัตราการย่อยสลายด้วยแสง ซึ่งในส่วนของผลการยับยั้งจากไอออนของสารอนินทรีย์เหล่านี้มีผลต่ออัตราการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ของ Langmuir-Hinshelwood

2.1.6 ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง (Fujishima; Rao; & Tryk. 2000: 1-21)

ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง คือ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) โดยมีแถบช่องว่างพลังงานกั้นอยู่ระหว่างแถบวาเลนส์ และแถบการนำไฟฟ้า พลังงานจากแสงที่ใช้ (E) จะขึ้นอยู่กับค่าความถี่ (υ) ของแสงในช่วงอุลตร้าไวโอเล็ต หรือในช่วงวิสิเบิ้ล ซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 200 ถึง 800 นาโนเมตรโดยมีความสัมพันธ์ ดังสมการที่ 31 ถึงสมการที่ 33

$$E = h\upsilon \qquad (31)$$

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} \quad (32)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (33)$$

เมื่อ E คือ พลังงานแสงที่ใช้ในปฏิกิริยา (จูล)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.626×10^{-34} จูลวินาที)

υ คือ ค่าความถี่ของแสง (วินาที$^{-1}$)

λ คือ ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

c คือ ความเร็วแสง (2.997×10^{8} เมตรต่อวินาที)

ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ เมื่อใช้ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดได้ดังสมการที่ 34 ถึง สมการที่ 48 (Mahmoodi; et al. 2006: 159-164)

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2\ (e^-_{CB} + h^+_{VB}) \quad (34)$$

$$e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow \text{Heat (Recombination)} \quad (35)$$

$$e^-_{CB} + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- + TiO_2 \quad (36)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}OOH \quad (37)$$

$${}^{\bullet}OOH + {}^{\bullet}O_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (38)$$

$${}^{\bullet}OOH + {}^{\bullet}OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (39)$$

$$OOH^- + H^+ + e^-_{CB} \rightarrow H_2O_2 \quad (40)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}O_2^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \quad (41)$$

$$H_2O_2 + e^-_{CB} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (42)$$

$$H_2O + h^+_{VB} \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (43)$$

$$OH^- + h^+_{VB} \rightarrow {}^{\bullet}OH \quad (44)$$

$$Dye + {}^{\bullet}OH \rightarrow \text{degradation product} \quad (45)$$

$$Dye + h^+_{VB} \rightarrow \text{oxidation product} \quad (46)$$

$$Dye + e^-_{CB} \rightarrow \text{reduction product} \quad (47)$$

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow {}^{\bullet}OOH \quad (48)$$

บทบาทของออกซิเจน (Martin; & Halmann. 1995)

Gerischer และ Heller ได้ศึกษาทางจลน์พลศาสตร์ของการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้พลังงานแสงอาทิตย์พร้อมกันนั้นยังศึกษาการรีดักชั่นของโมเลกุลออกซิเจน เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าช่องว่างพลังงานของมันทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน - โฮล เนื่องจากโฮลสามารถเคลื่อนย้ายไปดูดซับโมเลกุลสารอินทรีย์หรือโมเลกุลน้ำได้รวดเร็วมาก และคู่อิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและอาจกลายเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (Rate limiting) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) โฮลคือตัวที่ทำปฏิกิริยาได้ดีและเป็นตัวหลักในการนำพลังงานควอนตัมแสง โฮลอาจจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเกิดการกลับมารวมตัวกันทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลงหรือโฮลอาจจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลสารอินทรีย์ RH_2 กรณีใดกรณีหนึ่ง

$$h^+ + RH_2 \rightarrow {}^{\bullet}RH + H^+_{(aq)} \quad (49)$$

และเมื่อทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่ดูดซับอยู่บริเวณผิวหน้าสารกึ่งตัวนำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ซึ่งอิเล็กตรอนมักจะทำปฏิกิริยาได้ช้ากว่าโฮลมาก

เป็นที่ทราบกันดีว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงผันแปรไปตามความแตกต่างของวิธีการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ อาจเนื่องมาจากความแตกต่างในการกระจายตัวของพื้นที่ผิว (Surface traps) ของสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นที่ดูดซับอิเล็กตรอนเพื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน

ในขณะที่โฮลซึ่งอยู่บริเวณผิวหน้าอนุภาคมักจะทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าอิเล็กตรอนโดยอนุภาคสารกึ่งตัวนำภายใต้การฉายแสงที่มีอิเล็กตรอนอยู่มากเกินพอ การกำจัดอิเล็กตรอนที่เกินนี้มีความจำเป็นเพื่อให้ปฏิกิริยาออกซิเดชั่นเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ โดยการป้องกันการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งตัวรับอิเล็กตรอนที่หาง่ายที่สุดและประหยัดคือโมเลกุลออกซิเจน ดังนั้นในสภาวะที่มีอากาศหรือมีออกซิเจนจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

อัตราสูงสุดของการดูดกลืนอิเล็กตรอนโดยออกซิเจนขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลาย ในกระบวนการโฟโต้ออกซิเดชั่นสำหรับการย่อยสลายโมเลกุลสารอินทรีย์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงให้ประสิทธิภาพสูงสุดโดยอนุภาคสารกึ่งตัวนำควรมีขนาดอนุภาคที่เล็กมากๆ

ค่าซีตาโพเทนเชียลและสมบัติของผิวหน้าตัวเร่ง (Martin; & Halmann. 1995)

ผลกระทบจากสารเคมีต่อการเพิ่มอัตราเร็วของกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่บริเวณผิวหน้าหรือใกล้กับบริเวณผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่แล้วมาจากอิทธิพลของค่าพีเอชของสารตัวกลาง และจากไอออนของสารอนินทรีย์ จุดที่มีค่าประจุเป็นศูนย์ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ Degussa P25 คือที่พีเอชเท่ากับ 6.3 ดังนั้นที่พีเอชมากกว่า 6.3 ผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์มีประจุเป็นลบและควรที่จะเกิดการผลักไอออนของสารอนินทรีย์บางชนิดที่มีประจุลบออกไป เป็นการทำให้ไม่รบกวนการทำงานของไฮดรอกซิลเรดิคอล การศึกษาการย่อยสลาย 3-chlorophenol ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ที่พีเอช 8 พบว่าการเติมสารละลาย NaCl Na_2SO_4 $NaNO_3$ หรือ $NaHCO_3$ ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ไม่มีผลกระทบต่ออัตราเร็วเริ่มต้นของการย่อยสลาย ในขณะที่พีเอชต่ำกว่า 6.3 ผิวหน้าของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นประจุบวกเกิดการดึงดูดไอออนลบ ทำให้เกิดการรบกวนกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ไฮดรอกซิลเรดิคอล ซึ่งจากการศึกษาพบว่าค่าพีเอชมีส่วนสำคัญอย่างมากต่อกระบวนการออกซิเดชั่นขั้นสูง (Advance Oxidation Process) ซึ่งใช้ไฮดรอกซิลเรดิคอลเป็นตัวกำจัดโมเลกุลสารอินทรีย์ และในกระบวนการย่อยสลายที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแสงยูวี (TiO_2/UV) ซึ่งการทำงานของไฮดรอกซิลเรดิคอลเกิดขึ้นโดยหลักที่ผิวหน้าอนุภาคตัวเร่งและจะไม่เกิดปฏิกิริยาในสารละลาย (Bulk)

2.1.7 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการเร่งแบบใช้แสง (Das; Baliarsingh; & Parida. 2007: 254-261; Chakrabarti; & Dutta. 2004: 269-278)

2.1.7.1 ปัจจัยจากค่าพีเอช

อิทธิพลของค่าพีเอชต่อกระบวนการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง สามารถอธิบายได้ด้วยพื้นฐานของประจุไฟฟ้าบนพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นสารประกอบไททาเนต เนื่องจากสีเมธิลลีนบลูเมื่ออยู่ในรูปสารละลายเป็นสีที่มีประจุบวก ที่ pH น้อยกว่า pH_{PZC} ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพเป็นประจุบวก ดังสมการ 50 และ 51 ดังนั้นในสภาพที่เป็นกรดทำให้เกิดแรงผลักระหว่างสีเมธิลลีนบลูกับผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นผลให้อัตราเร็วเริ่มต้นของการย่อยสลายมีค่าน้อย ตัวอย่างเช่น Titania pillared บนตัวรองรับไทเทเนียมฟอสเฟต (TiP) และ เซอร์โคเนียมฟอสเฟต (ZrP) มีอัตราเร็วเริ่มต้นการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูด้วยแสงเป็น 0.0216 และ 0.0174 พีพีเอ็มต่อนาที ที่พีเอชเท่ากับ 2 เมื่อเพิ่มค่าพีเอชเป็น 7 อัตราเร็วของการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูด้วยแสงเพิ่มขึ้นเป็น 0.065 และ 0.058 พีพีเอ็มต่อนาที ตามลำดับ จากกรณีศึกษาสามารถอธิบายได้ว่าการที่อัตราเร็วเริ่มต้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากว่าเมื่อเพิ่มค่าพีเอชทำให้ผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์มีประจุเป็นลบจึงสามารถดึงดูดจำนวนโมเลกุลสีได้เพิ่มขึ้น เป็นผลให้เกิดการย่อยสลายได้ดีขึ้น และเมื่อเพิ่มค่าพีเอชที่มากกว่า 7 พบว่าอัตราเร็วการย่อยสลายลดลงอาจเนื่องมาจากโครงสร้างของสีเมธิลลีนบลูเปลี่ยนไปเป็นเมธิลลีนบลูไฮดรอกไซด์

$$TiOH + H^{+} \leftrightarrow TiOH^{+}_{2} \qquad pH < 6.9 \qquad (50)$$

$$TiOH + OH^{-} \leftrightarrow TiO^{-} \qquad pH > 6.9 \qquad (51)$$

2.1.7.2 ปัจจัยจากความเข้มข้นเริ่มต้นสีเมธิลลีนบลู

การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นสีเมธิลลีนบลู ทำให้การดูดกลืนแสงโดยสีเมธิลลีนบลูมีมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการดูดซับสีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ขัดขวางการนำแสงและพลังงานโฟตรอนก่อนที่จะถึงผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงจึงทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง

2.1.7.3 ปัจจัยจากเวลาการฉายแสง

เมื่อเพิ่มเวลาของการฉายแสงแสดงถึงเป็นการเพิ่มจำนวนโฟตรอนซึ่งทำให้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงเพิ่มมากขึ้น แต่จะมีจุดๆ หนึ่งที่เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายมีค่าคงที่

2.1.7.4 ปัจจัยจากความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มจำนวนการดูดกลืนพลังงานโฟตรอนและเป็นการเพิ่มการดูดซับโมเลกุลสี เนื่องจากเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวหรือเป็นการเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) บนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เพิ่มจำนวนไฮดรอกซิลเรดิคอล และซูปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลจึงเป็นการช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง แต่เมื่อการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สัมพันธ์กับกระบวนการเร่งด้วยแสง และอัตราเร็วปฏิกิริยาไม่ได้เพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวกันและบดบังแสงที่เข้ามาทำปฏิกิริยาจึงเป็นสาเหตุของการลดลงของพื้นที่ผิวและตำแหน่งกัมมันต์เป็นผลให้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูมีค่าลดลง

2.1.7.5 ปัจจัยจากอัตราการให้อากาศ

ออกซิเจนเป็นตัวแปรสำคัญซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนเพื่อป้องกันการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการฉายแสง และอัตราการให้อากาศที่เพียงพอยังเป็นการรักษาให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยอยู่ได้ การเพิ่มอัตราการให้อากาศเป็นการเพิ่มออกซิเจนโดยเป็นการเพิ่มความปั่นป่วน การสัมผัสกันระหว่างพื้นผิวของแก๊สและของเหลวและเป็นการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล และยังเป็นการเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงเป็นการเพิ่มจำนวนของไฮดรอกซิลเรดิคอลและซูปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ทำให้เป็นการเพิ่มความสามารถในการย่อยสลายด้วยแสงโดยการเพิ่มอัตราการให้อากาศ

2.1.7.6 ปัจจัยจากความเข้มแสงที่ให้

ความเข้มแสงยูวีเป็นตัวกำหนดปริมาณของโฟตรอนที่ถูกดูดกลืนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเพิ่มความเข้มแสงยูวีเป็นการเพิ่มพลังงานแสงยูวีทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดกลืนโฟตรอนได้มากขึ้นและสามารถผลิตคู่อิเล็กตรอน - โฮล บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้นจึงเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของไฮดรอกซิลเรดิคอลทำให้เป็นการเพิ่มอัตราเร็วในการย่อยสลาย

2.1.8 จลน์พลศาสตร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Liu; Qi; & Zhang. 2004: 40-45)

ปฏิกิริยาการเร่งแบบใช้แสงโดยใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถใช้สมการกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir – Hinshelwood (L-H) ในการอธิบาย ซึ่งมี 2 กระบวนการ คือ การดูดซับของสารปนเปื้อนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่ง ซึ่งมีกฎอัตราการสลายตัวไปของสาร สามารถอธิบายได้ ดังสมการที่ 52

$$r_A = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{k_{LH} K C_A}{1 + K C_A} \qquad (52)$$

เมื่อ r_A คือ อัตราการสลายตัวของสีย้อม

C_A คือ ความเข้มข้นของสารในสารละลาย (โมลต่อลิตร)

k_{LH} คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรต่อนาที)

K คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสีย้อมที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมล)

t คือ เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)

จากสมการนี้ทำให้เป็นเส้นตรง โดยการเขียนกราฟส่วนกลับของอัตราการเกิดปฏิกิริยา กับ ส่วนกลับของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารปนเปื้อน ดังสมการที่ 53

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{LH} K C_A} \qquad (53)$$

จุดที่เส้นตรงตัดแกน Y คือ $\frac{1}{k_{LH}}$ และ ค่าความชันของเส้นตรง คือ $\frac{1}{k_{LH} K}$

สำหรับการสลายตัวของสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง สามารถลดรูปเป็นสมการจลน์พลศาสตร์อันดับหนึ่ง ดังสมการที่ 54

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{1st} C_A \qquad (54)$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k dt \qquad (55)$$

$$\ln C_{A0} - \ln C_A = kt \qquad (56)$$

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt \qquad (57)$$

เมื่อ C_A คือ ความเข้มข้นของสารที่เวลาใด ๆ (t)

C_{A0} คือ ความเข้นข้นของสารที่เวลาเริ่มต้น ($t = 0$)

k_{1st} คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (เวลา$^{-1}$)

สมการที่ 57 สามารถเขียนกราฟระหว่าง $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ กับ t ค่าความชันที่ได้ คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_{1st})

2.1.9 สีเมธิลลีนบลู (Methylene blue) (Ullah. 2006; Martin; & Halmann. 1995)

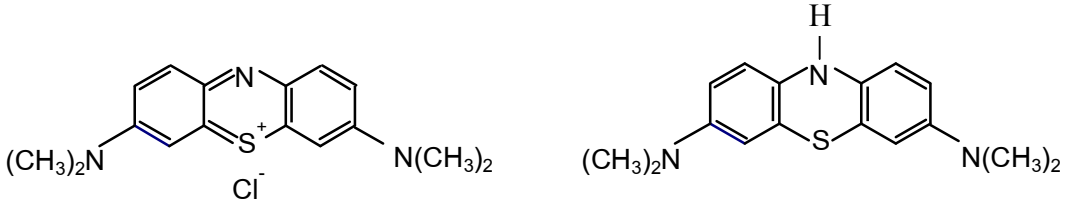
เมธิลลีนบลู มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เมธิลไทโอนิน คลอไรด์ (Methylthionine Choloride) เป็นสีย้อมในกลุ่มของ Thiazine มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{16}H_{18}N_3SCl$ มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 355 กรัมต่อโมล ลักษณะทั่วไปของเมธิลลีนบลู เป็นผลึกสีเขียวเข้ม มันวาว ละลายได้ในน้ำและแอลกอฮอล์

เมธิลลีนบลูเป็นสารที่มีองค์ประกอบทางเคมีแบบเฮทเทอโรไซคลิก อะโรมาติก (Heterocyclic aromatic) และมีการนำไปใช้ประโยชน์หลายอย่าง เช่น ใช้ในกระบวนการย้อมพวกแบคทีเรีย ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในปฏิกิริยาออกซิเดชั่น – รีดักชั่น ใช้เป็นยาแก้พิษจากไซยาไนด์และใช้เป็นยาต้านเชื้อจุลินทรีย์ โครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยวงเบ็นซีน 3 วงและหมู่อะมิโน (Primary amino) 3 หมู่ ซึ่งไนโตรเจนอะตอมหนึ่งอะตอมของแต่ละหมู่เข้าไปอยู่ในวงเบ็นซีน ทำให้ได้โครงสร้างโมเลกุลแบบเฮทเทอโรไซคลิก ดังแสดงในภาพประกอบ 7 ซึ่งมีหนึ่งหมู่เป็น phenyl amine ในโครงสร้างของ phenyl amine อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวซ้อนทับกับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ในระบบคอนจูเกทของวงเบ็นซีน การให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนแก่ระบบวงเบนซีนทำให้เพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบ ๆ วง ซึ่งทำให้วงเบนซีนเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวของวงเบนซีนเอง

เมธิลลีนบลูเป็นสีที่มีประจุบวกและสลายตัวในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่นน้ำและเอทธานอล แล้วให้ไอออนที่มีประจุบวกและคลอไรด์ไอออนที่เป็นประจุลบ

ในวงเบ็นซีนกลุ่มของอิเล็กตรอน 6 ตัวที่เคลื่อนที่ได้อยู่ในระดับชั้นไพน์ (π) ออบิทัล ซึ่งมีความไม่เสถียร และเมื่อให้พลังงานแสงที่สูงถึง 200 นาโนเมตร สามารถที่จะถูกกระตุ้นได้ง่าย และเมื่อเพิ่มจำนวนของวงเบ็นซีนหรือเติมหมู่อื่น ๆ ลงไปในวงสามารถที่จะทำให้เปลี่ยนพลังงานกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำได้

เมธิลลีนบลูเมื่อละลายในน้ำมีช่วงพีคของการดูดกลืนสูงสุด 2 พีค คือที่ 665 นาโนเมตร และที่ 609 นาโนเมตร



(ก) **(ข)**

ภาพประกอบ 7 โครงสร้างโมเลกุลสีเมธิลลีนบลูในรูปฟอร์มที่ (ก) มีสีและ (ข) ไม่มีสี

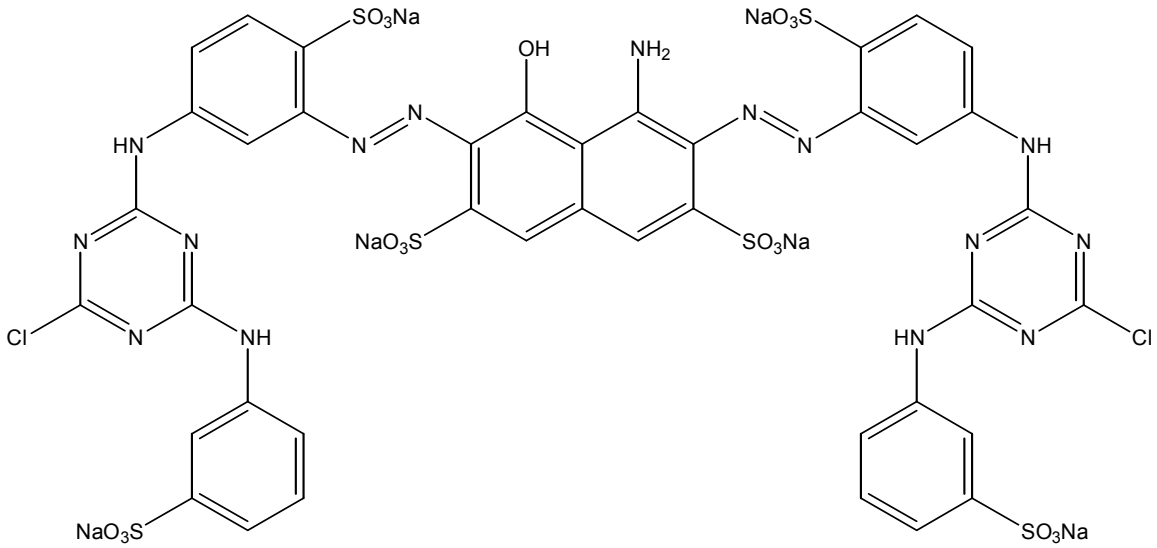
ที่มา: Ullah. (2006). Photocatalytic Activities of Metal oxide nanoparticles. *Master thesis.*

หลังจากเกิดกระบวนการย่อยสลายสีเมธิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารละลายกรด ซึ่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูอย่างสมบูรณ์ดังสมการที่ 58

$$C_{16}H_{18}N_3SCl + 5.5O_2 \rightarrow 16CO_2 + 6H_2O + 3HNO_3 + H_2SO_4 + HCl \qquad (58)$$

2.1.10 สีรีแอกทีฟบลู 171 (Reactive blue 171) (ประเภทสีย้อม. 2552: ออนไลน์)

สีรีแอกทีฟ (Reactive dye) เป็นสีที่ละลายน้ำได้ มีประจุลบ เมื่ออยู่ในน้ำจะมีสมบัติเป็นด่าง สีย้อมชนิดนี้เหมาะกับการย้อมเส้นใยเซลลูโลสมากที่สุด โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ไฮดรอกไซด์ (OH^-) ของเซลลูโลสและเชื่อมโยงติดกันด้วยพันธะโควาเลนท์ในสภาวะที่เป็นด่างกลายเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่กับเซลลูโลส สีรีแอกทีฟมี 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง 70 ถึง 75 องศาเซลเซียส และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิปกติ สีรีแอกทีฟให้สีที่สดใส ทุกสีติดทนในทุกสภาวะ มีชื่อทางการค้าตามบริษัทผู้ผลิตเช่น Procion blue HER Ambifix Navy HER หรือ Cibacron navyblue 2G – E และมีสูตรโมเลกุลดังนี้ $C_{40}H_{23}Cl_{15}N_{15}Na_6O_{19}S_6$



ภาพประกอบ 8 โครงสร้างโมเลกุลสีรีแอกทีฟบลู 171

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ซอง เจียง ลู ลู และ เมง (Song; Jiang; Liu; Liu; & Meng. 2007: 334-344.) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบอัลคาไรด์ไททาเนตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ในสารละลายของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์และลิเทียมไฮดรอกไซด์ จากการทดลองพบว่าวิธีนี้สามารถสังเคราะห์สารประกอบ Li_2TiO_3 $Na_2Ti_3O_7$ และ $K_2Ti_8O_{17}$ ได้และมีโครงสร้างเป็น mono-perovskite nanotube และ nanorod ตามลำดับ และจากการทดสอบการย่อยคลอโรฟอร์มด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง เมื่อทำการทดลองภายใต้แสงยูวี พบว่าอัลคาไรด์ไททาเนตมีความสามารถในการย่อยสลายได้ดีกว่า TiO_2 P25 และเมื่อทำการทดลองภายใต้แสงวิสิเบิ้ล พบว่าโซเดียมไททาเนตมีความสามารถในการย่อยสลายได้ดี ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบโซเดียมไททาเนตสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิ้ลได้ดี

เมง แวง ลู ลิน และ ฟู (Meng; Wang; Liu; Lin; & Fu. 2006: 146-149.) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบ Potassium titanate nanowires ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ เฟสอนาเทสและเฟสบรุ๊คไคล์เป็นสารตั้งต้น จากการศึกษาพบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้เป็นสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$ โดยให้คำจำกัดความเป็น alpha-$K_2Ti_6O_{13}$ และ beta-$K_2Ti_6O_{13}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า beta-$K_2Ti_6O_{13}$ สามารถดูดกลืนแสงยูวีและวิสิเบิ้ลได้ในช่วงกว้างกว่า alpha-$K_2Ti_6O_{13}$

ซัน และ ลี (Sun; & Li. 2003: 2229-2238.) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบไททาเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบ nanotube ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ทำ

ปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 100 ถึง 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ในการทดลองยังได้ศึกษาการเติมโลหะแทรนสิชั่นลงในโครงสร้างผลึกของสารประกอบไททาเนตด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน และศึกษาสมบัติด้วยเทคนิค XRD HRTEM FTIR BET และ Raman spectroscopy และจากการศึกษาพบว่าสารประกอบไททาเนตที่เตรียมขึ้นได้เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะได้เป็นสารประกอบ $Na_2Ti_9O_{19}$ หรือ $Na_2Ti_6O_{13}$ โดยสารประกอบไททาเนตที่เป็นสารตั้งต้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะเป็น 99 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อนำสารประกอบไททาเนตไปแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะโคบอลท์พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 243 ตารางเมตรต่อกรัม และจากการศึกษาด้วยเทคนิค UV/Vis diffuse-reflectance spectra พบว่าสารประกอบไททาเนตที่เติมโลหะทรานสิชั่นมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิ้ลได้

ยวน และ ซู (Yuan; & Su. 2004: 173-183.) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ nanotube nanofibers และ nanowires โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส เฟสรูไทด์ เฟสอสัณฐานและ $TiOSO_4$ ทำการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จากการศึกษาพบว่า โครงสร้างของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารละลายด่าง อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา มีผลต่อโครงสร้างของสารประกอบไททาเนตที่เตรียมขึ้นได้ โดยพบว่าเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสหรือเฟสรูไทด์ ทำไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 100 ถึง 160 องศาเซลเซียส ได้สารประกอบไททาเนตที่มีรูปร่างเป็น nanotube ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร แต่เมื่อสารตั้งต้นที่ใช้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอสัณฐานหรือ $TiOSO_4$ ทำไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 100 ถึง 160 องศาเซลเซียส ได้สารประกอบไททาเนตที่มีโครงสร้างเป็น nanofibers ในขณะที่ Pentatitanate nanoribbons ได้จากการทำไฮโดรเทอร์มอลของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอสัณฐานในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 180 องศาเซลเซียส และเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็น Octatitanate nanowires ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 ถึง 10 นาโนเมตร

ยู และ ซู (Yu; & Xu. 2007: 166-171.) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบไฮโดรเจนไททาเนตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารตั้งต้นเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และศึกษาผลการเผาสารประกอบไททาเนตที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารประกอบและทดสอบการย่อยสลายอะซีโตนด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง จากการทดลองพบว่าสารประกอบไททาเนตมีพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนลดลงหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าตัวอย่างที่ได้มีความสามารถในการย่อยสลายอะซีโตนได้ดีเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน คือ TiO_2 P25 สารประกอบไฮโดรเจนไททาเนตที่เผา 500 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการย่อยสลายอะซีโตนได้สูงสุด ซึ่งมีค่ามากกว่า TiO_2 P25

ถึง 1.8 เท่า แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าความสามารถในการย่อยสลายอะซิโตนมีค่าลดลงอย่างมาก

โมฮัมเมด มาเทอร์ และ แอล เอไซมิ (Mohamed; Mater; & Al-Esaimi. 2006: 53-61.) ได้ศึกษาการปรับปรุงสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ที่มีซัลเฟตและไม่มีซัลเฟตอยู่บนผิวหน้าด้วยเทคนิคการทำให้เปียกชุ่มด้วยการเติมแอมโมเนียมวานาเดท (NH_4VO_3) ที่ปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และศึกษาสมบัติด้วยเทคนิค XRD FT-IR UV-vis absorption และ N_2 sorptionmetry และได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสีเมธิลลีนบลู จากผลที่ได้พบว่าการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูมีค่าสูงที่สุดเมื่อเติมโลหะวานาเดียมบนสารประกอบ TiO_2-SO_4 โดยสามารถย่อยสลายได้ถึง 98 เปอร์เซ็นต์ หลังจากการฉายแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร เป็นเวลา 70 นาที จากผลที่ได้นี้สามารถให้เหตุผลได้จากการที่สารประกอบมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่ 345 ตารางเมตรต่อกรัมตัวอย่าง มีขนาดอนุภาคที่เล็ก ช่องว่างพลังงานมีขนาดเล็กลงและปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงของสีเมธิลลีนบลูพบว่าอัตราการย่อยสลายเป็นแบบอันดับหนึ่ง

แวง ชิ และ ซู (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037.) ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบโพแทสเซียมไททาเนตขนาดนาโนเมตรด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) กับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นสารตั้งต้น จากการเตรียมพบว่าได้สารประกอบโพแทสเซียมไททาเนตที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 ถึง 200 นาโนเมตร และมีความยาวในช่วงหลายร้อยนาโนเมตรถึงหลายสิบไมโครเมตร และยังพบว่าอุณหภูมิ ช่วงเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล ชนิดและขนาดของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้นมีผลต่อโครงสร้าง $K_2Ti_6O_{13}$ ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งกลไกการเกิดโครงสร้างเกิดจากการละลาย การโตของผลึก และการแตกของสารตัวกลาง (Intermediates) $K_2Ti_6O_{13}$ ไปเป็นสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่มีลักษณะเป็นเส้นใย

ลี ลู เชียง และ ทอง (Li; Liu; Cheng; & Tong. 2004: 774-778.) ได้ศึกษาการเตรียม microspheres ของ TiO_2 ด้วยกระบวนการ Sol-spraying-calcination จากการเตรียมได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สามารถแขวนลอยได้ด้วยอากาศ และยังสามารถตกตะกอนได้ง่าย ในการทดสอบการดูดซับพบว่า microspheres สามารถดูดซับสารได้มากกว่าผง TiO_2 เนื่องจากว่าการมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่มากกว่า และจากการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายกรดซาลิไซลิก (Salicylic acid) ด้วยแสง พบว่าสามารถใช้แบบจำลองจลน์พลศาสตร์ของ Langmuir-Hinshelwood ได้ดีกว่าโมเดลปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order-reaction) เนื่องจากผลการดูดซับสารบนตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ

โฮ และ เชียง (Ho; & Chiang. 2001: 139-147.) ได้ศึกษาปฏิกิริยาการดูดซับสีแอสิดบลู 9 ด้วยตัวดูดซับผสมระหว่าง Activated clay และ Activated carbon โดยใช้สมการการดูดซับแบบอันดับหนึ่งและอันดับสองเทียม จากผลการศึกษาสรุปได้ว่า การดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกการดูดซับแบบอันดับสองเทียม และยังพบว่าค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสี สัดส่วนของสารผสมที่ใช้เป็นตัวดูดซับ อุณหภูมิ และค่าพีเอชเริ่มต้นมีผลต่อค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และจากผลการ

ทดลองที่ได้ยังสามารถใช้ไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์ในการอธิบายกลไกการดูดซับของตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นมาได้

บทที่ 3
วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ชนิด Cotiox KA-100 บริษัท Cosmochemical ประเทศเกาหลี

3.1.2 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) บริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.1.3 โพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) บริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.1.4 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริษัท BDH ประเทศอังกฤษ

3.1.5 กรดไฮโดรคลอริก (HCl) บริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.6 กรดไนตริก (HNO_3) บริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.7 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) บริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.1.8 สีเมธิลลีนบลู ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) บริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.1.9 สีรีแอกทีฟบลู 171 ($C_{40}H_{23}Cl_{15}N_{15}Na_6O_{19}S_6$) บริษัท วาย ยู ดี เท็กซ์ไทล์ จำกัด ประเทศไทย

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ทำการทดลอง

3.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (Transmission Electron Microscopy / X-ray Microscopy ,TEM) JEOL รุ่น JEM-2010 ประเทศญี่ปุ่น

3.2.2 เครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectrophotometer, XRD) JEOL รุ่น JDX-3530 ประเทศญี่ปุ่น

3.2.3 เครื่องเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescencespectroscope, XRF) Philips รุ่น PW 2404 ประเทศญี่ปุ่น

3.2.4 เครื่องยูวีวิสิเบิ้ล (UV-Vis spectrophotometer) บริษัท Perkin Elmer รุ่น Lamda 650 ประเทศอังกฤษ

3.2.5 เครื่องกวนแม่เหล็ก บริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.6 เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) รุ่น JENWAY 6705 UV/Vis spectrophotometer ประเทศอังกฤษ

3.2.7 เครื่องวัดพีเอช (pH meter) บริษัท Hanna รุ่น HI 9025 ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.8 เครื่องเหวี่ยง (Centrifuge) รุ่น Hettich EBA 3S

3.2.9 เครื่องเขย่า (Shaker) บริษัท P.S.A. 21 ประเทศไทย

3.2.10 เครื่องอังไอน้ำ (Water bath) บริษัท Memmert ประเทศเยอรมัน

3.2.11 เตาอบไฟฟ้า (Oven) บริษัท Memmert ประเทศเยอรมัน

3.2.12 ปั๊มสุญญากาศ รุ่น GAST ประเทศอังกฤษ

3.2.13 ชุดกรองและกระดาษกรองโพลีเอไมด์ ขนาด 0.2 ไมโครเมตร

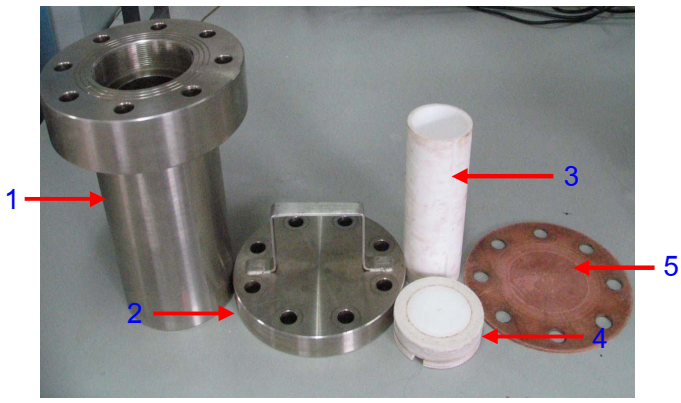
3.2.14 ชุดทดสอบการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลู

3.2.15 ออโต้เคลฟ (Autoclave) ขนาด 433 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$

ชั่ง TiO_2 จำนวน 2 5 10 15 และ 25 กรัม เทลงในสารละลาย KOH ความเข้มข้น 0.5 1.0 5.0 และ 10 โมลาร์ จำนวน 250 มิลลิลิตร เทสารแขวนลอย TiO_2 ลงในออโต้เคลฟ ที่มีปริมาตร 433 มิลลิลิตร นำออโต้เคลฟใส่เตาอบที่อุณหภูมิ 140 160 180 200 และ 220 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้เป็นเวลา 6 12 24 48 และ 72 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำผลึกที่ได้มาบดแบบเปียก คัดขนาดด้วยการผ่านตะแกรงร่อน จากนั้นล้างตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จนได้พีเอชประมาณ 6 ถึง 7 แล้วนำสารแขวนลอยที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ภาพประกอบ 9 ออโต้เคลฟสำหรับใช้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ประกอบด้วย (1) ออโต้เคลฟ (2) ฝาปิด (3) ภาชนะเทฟลอน (4) ฝาปิดเทฟลอน (5) แผ่นปะเกนทนไฟ

3.3.2 การแลกเปลี่ยนไอออน

การแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดมี 2 วิธี คือการแลกเปลี่ยนโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็กและอุปกรณ์รีฟลักซ์ สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนทำที่อุณหภูมิห้อง ทำโดยชั่งตัวอย่างจำนวน 5 กรัม เทลงในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกหรือสารละลายกรดไนตริก ที่ความเข้มข้น 0.5 หรือ 1.0 โมลาร์ ปริมาตร 500 ถึง 1000 มิลลิลิตร กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 12 ถึง 72 ชั่วโมง หลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออนเรียบร้อย นำสารแขวนลอยที่ได้มากรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนได้พีเอชประมาณ 6 ถึง 7 ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในขณะที่การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยการรีฟลักซ์ทำในชุดรีฟลักซ์ โดยชั่งสารตัวอย่างที่ได้จำนวน 5 กรัม เทลงในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกหรือสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพประกอบ 10 ชุดรีฟลักซ์

3.3.3 การทดสอบการดูดซับ

3.3.3.1 ทดสอบการดูดซับที่อุณหภูมิห้อง

ชั่งตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ จำนวน 1.0 กรัม ใส่ลงในสารละลายสีเมธิลลีนบลู ความเข้มข้น 10 40 50 100 150 200 250 500 750 และ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 90 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างที่เวลา 0.5 1.0 1.5 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 8.0 14.0 และ 24.0 ชั่วโมง แล้วนำไปปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที กรองสารละลายสีส่วนใสด้วยกระดาษกรองโพลีเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิ้ลสเปกโตรโฟโต

มิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีเมธิลลีนบลูในสารละลายที่เวลาต่าง ๆ

3.3.3.2 ทดสอบการดูดซับที่อุณหภูมิต่าง ๆ

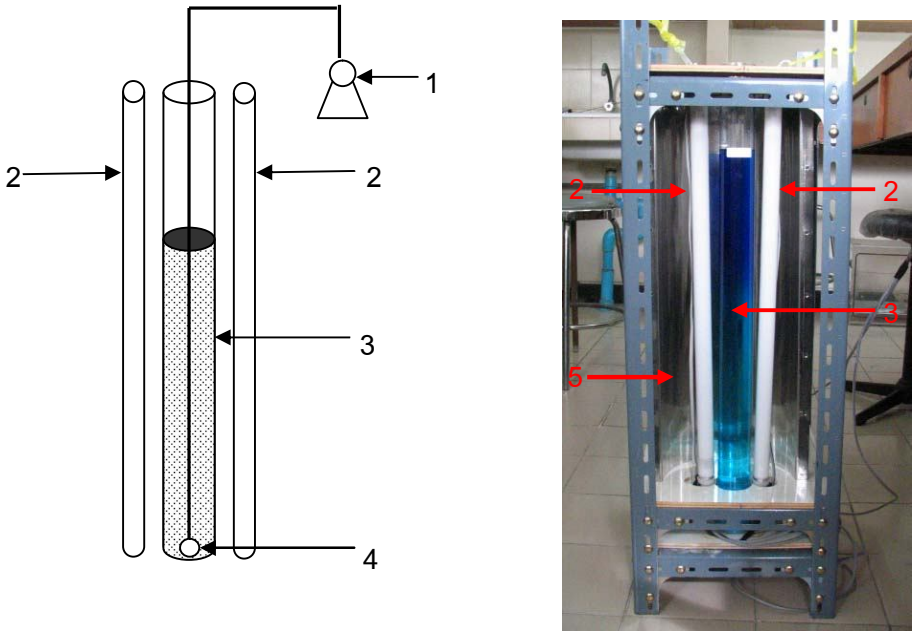
ชั่งตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ จำนวน 1.0 กรัม ใส่ลงในสารละลายสีเมธิลลีนบลู ความเข้มข้น 10 40 50 100 150 200 250 500 750 และ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 90 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยทำการควบคุมอุณหภูมิของสารละลายสีที่ 30 40 และ 50 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างที่เวลา 0.5 1.0 1.5 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 8.0 14.0 และ 24.0 ชั่วโมง แล้วนำไปปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที กรองสารละลายสีส่วนใสด้วยกระดาษกรองโพลีเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิ้ลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีเมธิลลีนบลูในสารละลายที่เวลาต่าง ๆ

3.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของการย่อยสลายสารละลายสี

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทำโดยการทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171 โดยใช้ชุดทดสอบ 2 แบบ

ชุดทดสอบการย่อยสลายสีในห้องปฏิบัติการ

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ชุดทดสอบการย่อยสลายสีดังการจัดอุปกรณ์ตามภาพประกอบ 11 ในการทดสอบเริ่มจาก ชั่งตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ จำนวน 1.0 กรัมต่อที่เตรียมได้ถูกใส่ลงในสารละลายสีเข้มข้น 10 ถึง 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 1000 มิลลิลิตร ปรับพีเอชในเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.2 เซนติเมตร สูง 70 เซนติเมตรแล้วพ่นอากาศเป็นเวลา 30 นาที ที่อัตราการพ่นอากาศ 42 มิลลิลิตรต่อวินาที เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยออกซิเจน และฉายแสงจากหลอดไฟแบล็คไลท์ กำลังไฟ 18 วัตต์ จำนวน 2 หลอด โดยมีระยะห่างระหว่างหลอดไฟแบล็คไลท์และเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกประมาณ 1 เซนติเมตร ซึ่งอุปกรณ์ดังกล่าวบรรจุอยู่ภายในแผ่นโลหะสะท้อนแสง เก็บสารละลายสีทุก ๆ 20 นาที เป็นเวลา 180 นาที ปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที กรองสารละลายตัวอย่างด้วยกระดาษกรองโพลีเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิ้ลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 605 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีรีแอกทีฟบลู 171 ในสารละลายที่เวลาต่าง ๆ

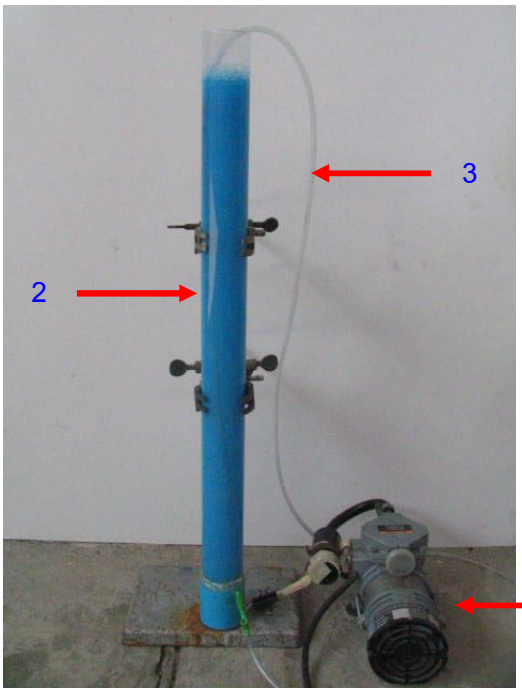


(ก) (ข)

ภาพประกอบ 11 แผนภาพ (ก) และชุดภาพจริง (ข) ของชุดทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีในห้องปฏิบัติการ ประกอบด้วย (1) ปั๊มอากาศ (2) หลอดไฟแบล็คไลท์ (3) หลอดแก้วบอโรซิลิเกต (4) หัวกระจายอากาศ และ (5) แผ่นโลหะสะท้อนแสง

ชุดทดสอบการย่อยสลายสีภายใต้แสงอาทิตย์

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ชุดทดสอบการย่อยสลายสีภายใต้แสงอาทิตย์ ทำการทดลองโดยจัดอุปกรณ์ตามภาพประกอบ 12 ในการทดสอบเริ่มจาก ชั่งตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ จำนวน 1.0 กรัมต่อที่เตรียมได้ถูกใส่ลงในสารละลายสีเข้มข้น 10 ถึง 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 1000 มิลลิลิตร ปรับพีเอชในเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.2 เซนติเมตร สูง 70 เซนติเมตร แล้วพ่นอากาศเป็นเวลา 30 นาที ที่อัตราการพ่นอากาศ 42 มิลลิลิตรต่อวินาที เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยออกซิเจน และนำชุดอุปกรณ์ไปตั้งเพื่อรับแสงอาทิตย์ เก็บสารละลายสีทุกๆ 20 นาที เป็นเวลา 180 นาที ปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที กรองสารละลายตัวอย่างด้วยกระดาษกรองโพลีเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิ้ลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 605 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีรีแอกทีฟบลู 171 ในสารละลายที่เวลาต่างๆ



ภาพประกอบ 12 ชุดภาพจริงของชุดทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีภายใต้แสงอาทิตย์ ประกอบด้วย (1) ปั๊มอากาศ (2) หลอดแก้วบอโรซิลิเกต และ (3) สายให้อากาศ

3.3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาพของสารที่สังเคราะห์

โครงสร้างจุลภาพของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM) บริษัท JEOL รุ่น JEM-2010 Transmission Electron Microscopy ประเทศญี่ปุ่น โครงสร้างผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD) บริษัท JEOL รุ่น JDX3530 X-ray diffraction ประเทศญี่ปุ่น ปริมาณธาตุในองค์ประกอบวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (XRF) บริษัท Philips รุ่น PW 2404 ประเทศญี่ปุ่น การวัดค่าแถบพลังงาน (Bandgap energy) ด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิ้ลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) บริษัท Perkin Elmer รุ่น Lamda 650 ประเทศอังกฤษ การวัดความเข้มข้นของสีเมธิลลีนบลูวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิ้ลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์บริษัท JENWAY 6705 UV/Vis ประเทศอังกฤษ

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 การสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

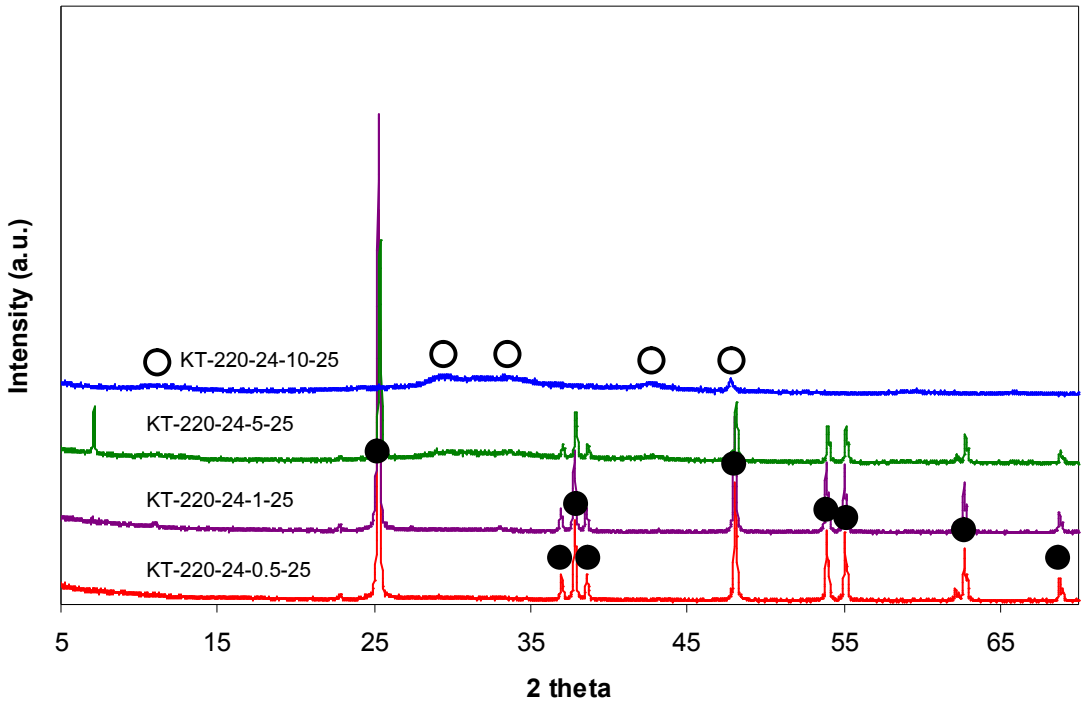
เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบไททาเนตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทำการศึกษาการสังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเข้มข้น ที่มีผลต่อสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ขึ้นได้ ซึ่งทำให้ตัวอย่างหลังจากการสังเคราะห์มีจำนวนมาก ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้กำหนดชื่อตัวอย่างตามสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็น (1) – (2) – (3) – (4) – (5) โดยตำแหน่ง (1) คือ ชื่อสาร (2) คือ อุณหภูมิเป็นองศาเซลเซียส (3) คือ เวลาเป็นชั่วโมง (4) คือ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นโมลาร์ และ (5) คือ ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นกรัม เช่น KT-220-24-10-25 หมายถึงตัวอย่าง โพแทสเซียมไททาเนตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 10 โมลาร์ จำนวน 250 มิลลิลิตร และใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์จำนวน 25 กรัม

4.1.1 ผลความเข้มข้นของสารละลายด่างต่อการสังเคราะห์

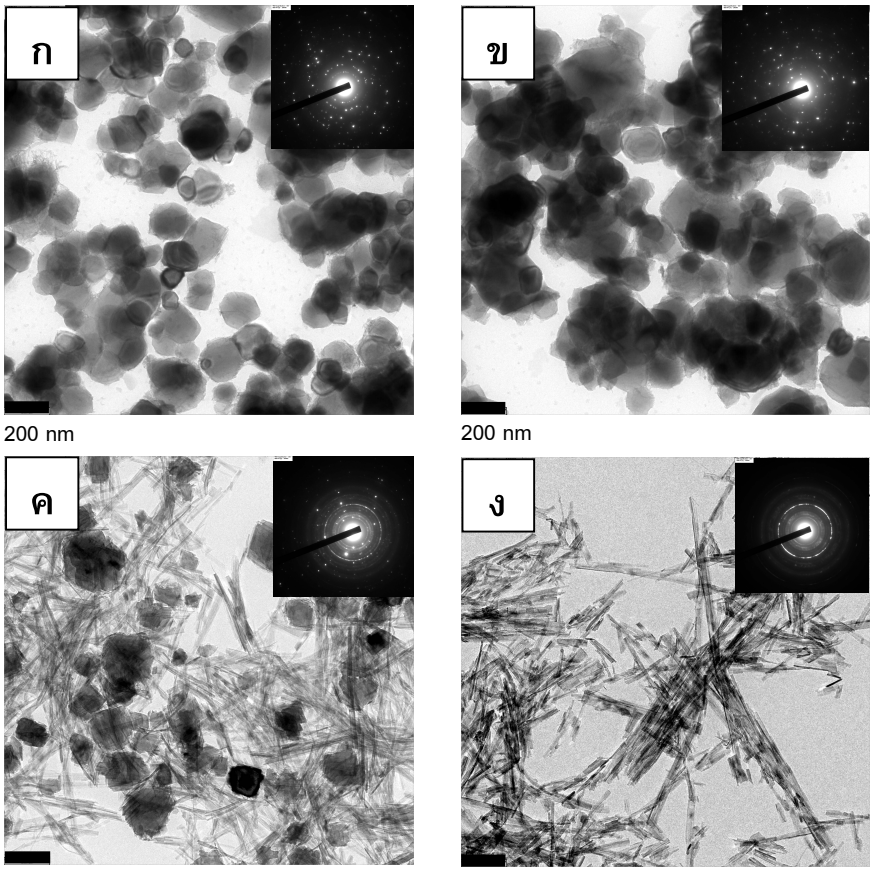
ในภาพประกอบ 13 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่าง K-titanate ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.5 1.0 และ 5.0 โมลาร์ จำนวน 250 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.5 โมลาร์ พบว่าตัวอย่างประกอบด้วยเฟสอนาเทส (JPDF No. 21-1272) เพียงชนิดเดียว เมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 1 โมลาร์ พบว่าตัวอย่างยังคงประกอบด้วยเฟสอนาเทสเป็นเฟสหลัก เนื่องจากว่า TiO_2 ไม่สามารถละลายได้ในสารละลายด่างที่มีความเข้มข้นต่ำ (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลาร์พบว่ามีเฟสสองชนิด และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มเป็น 10 โมลาร์ ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไม่พบเฟสอนาเทส มีแต่เฟส $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403) เพียงชนิดเดียว ซึ่งให้ผลการทดลองตรงกับการทดลองของ เมง ยู และ แวง (Meng; et al. 2006: 146-149; Yu; & Xu. 2006: 166-171; Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในภาพประกอบ 14 พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.5 และ 1 โมลาร์ มีลักษณะเป็นแบบแผ่นบางเพียงอย่างเดียว ดังแสดงในภาพประกอบ 14(ก) และ 14(ข) ตามลำดับ เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลาร์ พบว่ามีลักษณะของเส้นใยเกิดขึ้นแต่ยังคงมีลักษณะของแผ่นบางอยู่ด้วยซึ่งแสดงถึงยังคงมีเฟสอนาเทสอยู่ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้น

เป็น 10 โมลาร์ พบว่าลักษณะสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นเส้นใยเพียงอย่างเดียว ซึ่งมีความยาวในช่วง 100 ถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร ซึ่งเส้นใยที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างของ $K_2Ti_6O_{13}$ ดัง XRD ในภาพประกอบ 13

จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.5 และ 1 โมลาร์ สารตัวอย่างมีเฟสอนาเทส แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ำ ทำให้ TiO_2 เกิดการละลายได้น้อยมาก ในขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 5 โมลาร์ สารตัวอย่างจะมีลักษณะเป็นเส้นใยเกิดขึ้น ซึ่งแสดงว่า TiO_2 เกิดการละลายและเกิดการตกผลึกใหม่ แต่จากเวลาที่ใช้ในการทดลองน้อย (24 ชั่วโมง) จึงยังคงมีบางส่วนของ TiO_2 ซึ่งเป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่ ในขณะที่เมื่อใช้ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 10 โมลาร์ พบว่าตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นใย ซึ่งแสดงให้เห็นว่า TiO_2 สามารถละลายและเกิดการตกตะกอนใหม่เป็น $K_2Ti_6O_{13}$ ได้หมด ภายในเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งให้ผลการทดลองตรงกับ เมง และ แวง (Meng; et al. 2006: 146-149; Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) ดังกลไกการเกิดโครงสร้างแบบเส้นใย ในภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 13 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันของสารละลายด่างเมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272), ○ $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)

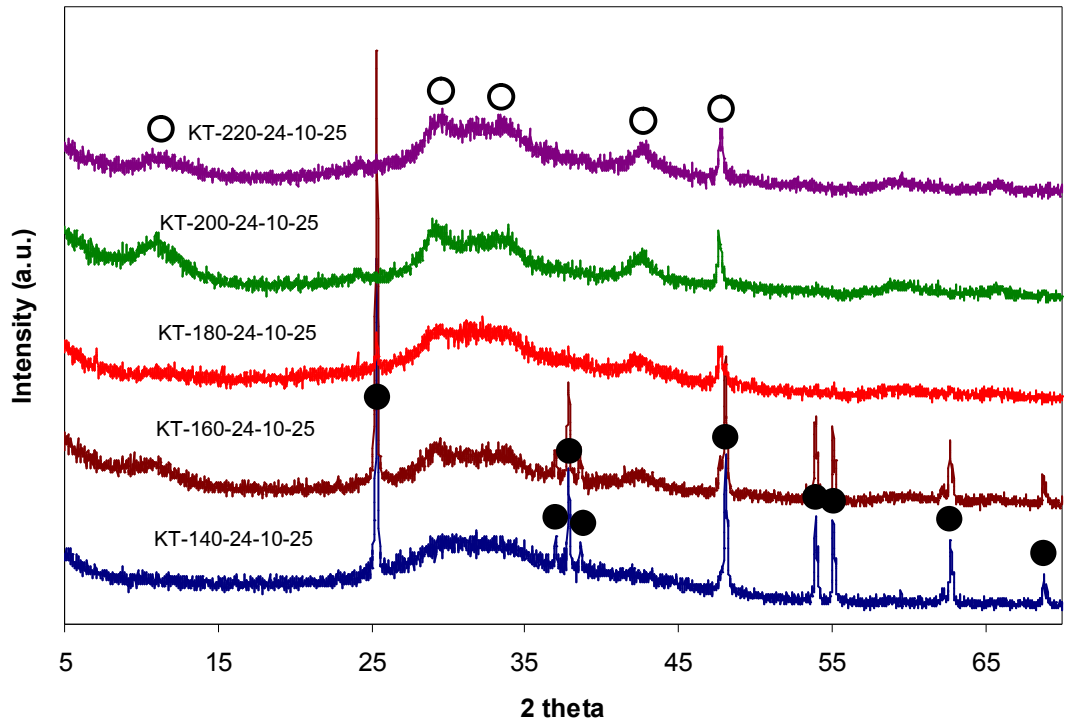


ภาพประกอบ 14 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นสารละลายด่างเป็น (ก) 0.5 (ข) 1.0 (ค) 5.0 และ (ง) 10.0 โมลาร์

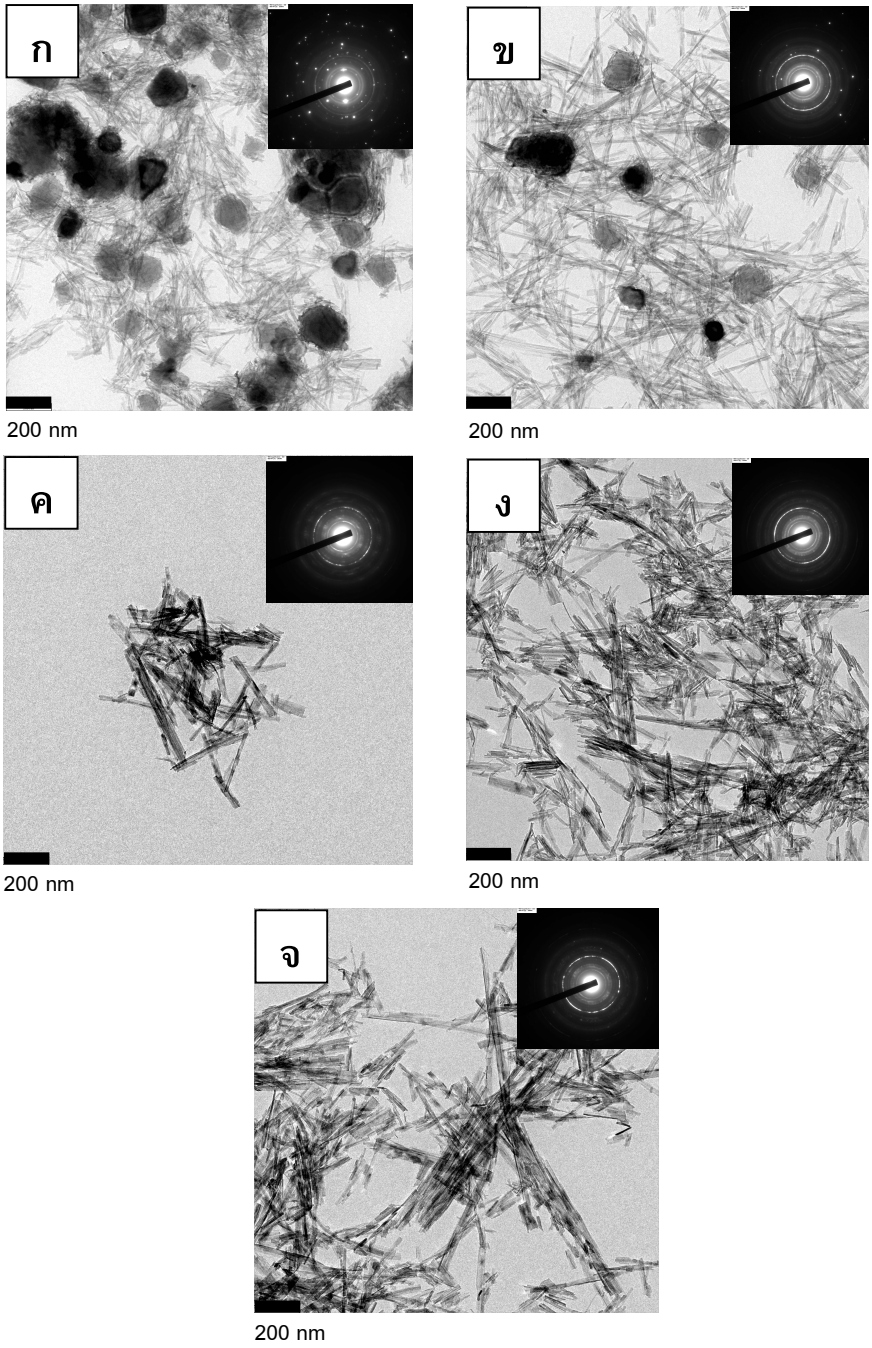
4.1.2 ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์

จากหัวข้อ 4.1.1 พบว่าความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมคือ 10 โมลาร์ ซึ่งจะใช้ในการทดลองนี้ ในภาพประกอบ 15 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 140 ถึง 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นด่างเป็น 10 โมลาร์ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างประกอบด้วยเฟสอนาเทส (JPDF No. 21-1272) และเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403) โดยมีเฟสอนาเทสเป็นเฟสหลัก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลเป็น 160 และ 180 องศาเซลเซียส ตัวอย่างยังคงมีเฟสอนาเทส และเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ เนื่องจากการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำความสามารถในการละลายของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าต่ำ (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลเป็น 200 และ 220 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไม่พบเฟสอนาเทส และมีเพียงเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ เท่านั้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ 200 และ 220 องศาเซลเซียสมีความเหมาะสมในการสังเคราะห์ $K_2Ti_6O_{13}$ ซึ่งให้ผลการ

ทดลองตรงกับการทดลองของ เมง ยู และ แวง (Meng; et al. 2006: 146-149; Yu; & Xu. 2006: 166-171; Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ในภาพประกอบ 16 พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยเส้นใยที่มีลักษณะเป็นเส้นใยบาง มีความยาวในช่วง 100 ถึง 1000 นาโนเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 ถึง 10 นาโนเมตร และยังพบลักษณะแผ่นซึ่งเป็นเฟสอนาเทส ในขณะที่ช่วงอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 ถึง 220 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างประกอบด้วยลักษณะเป็นเส้นใยเพียงชนิดเดียว แต่ลักษณะเส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล (Song; et al. 2007: 334-344) เมื่อเปรียบเทียบกับภาพประกอบ 16(ก) และ 16(ข) โดยเส้นใยที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร และมีความยาวในช่วงหนึ่งร้อยถึงหลายร้อยนาโนเมตร และความยาวของเส้นใยจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล อาจเนื่องมาจากการแตกหักที่เกิดขึ้นในสภาวะอุณหภูมิสูง (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) ผลที่ได้สามารถยืนยันได้ด้วยข้อมูลจาก XRD ในภาพประกอบ 15 โดยจะเห็นว่าที่อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140 ถึง 160 องศาเซลเซียส ยังคงเป็น TiO_2 เฟสอนาเทส ในขณะที่อุณหภูมิ 180 ถึง 220 องศาเซลเซียสประกอบด้วยเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ เพียงชนิดเดียว ซึ่งเป็นผลจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถละลายได้เพิ่มขึ้น โดยให้ผลการทดลองตรงกับ แวงและคณะ (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037)



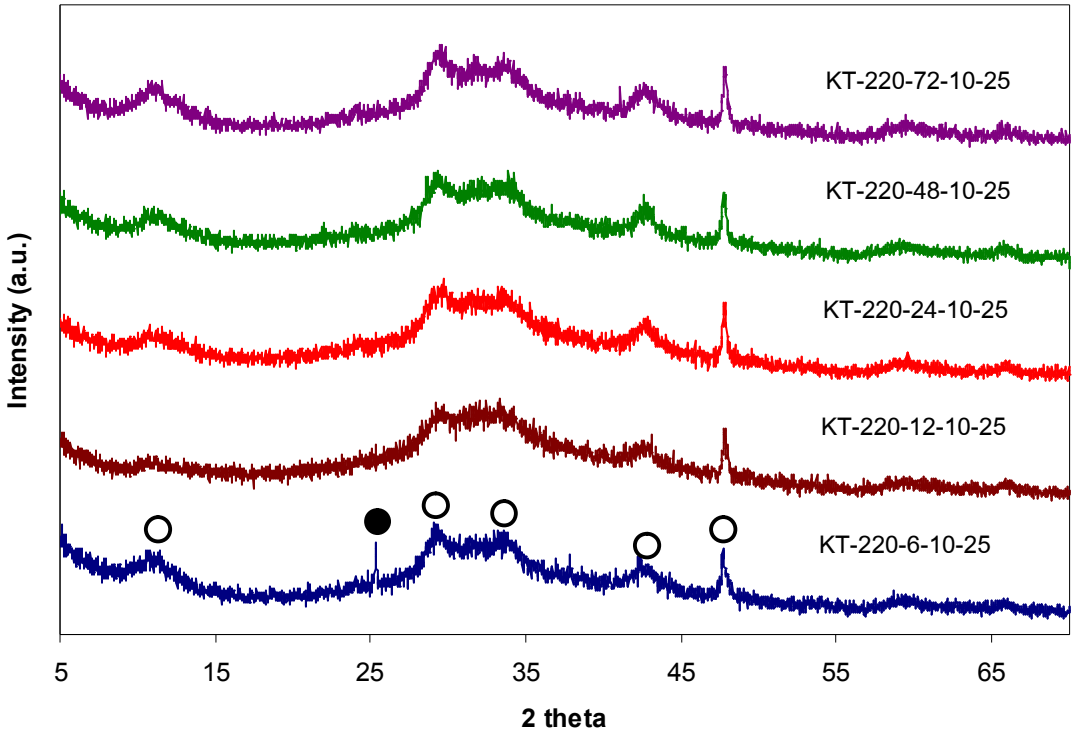
ภาพประกอบ 15 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272), ○ $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)



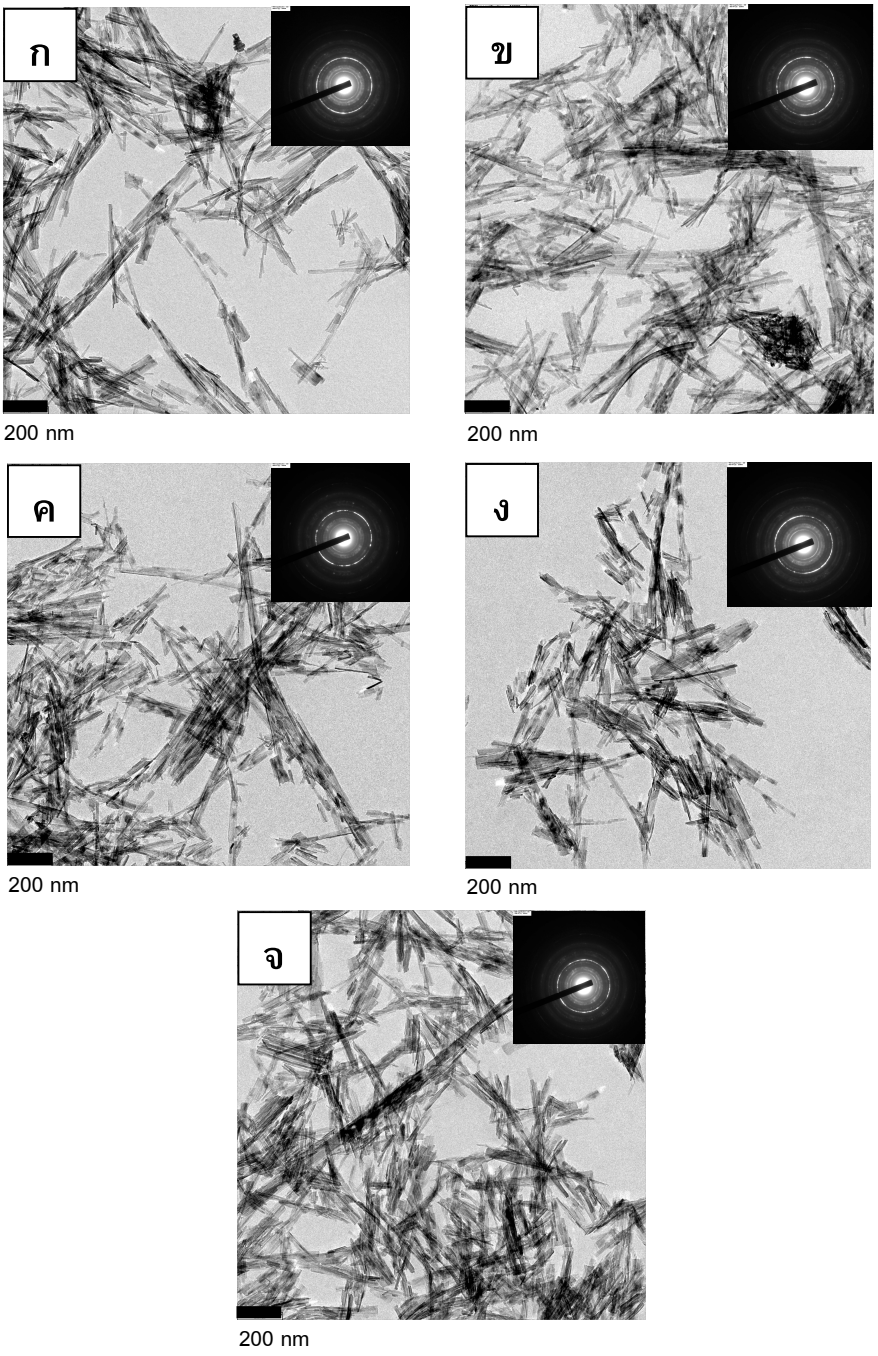
ภาพประกอบ 16 โครงสร้างจุลภาพของสารตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ (ก) 140 (ข) 160 (ค) 180 (ง) 200 และ (จ) 220 องศาเซลเซียส

4.1.3 ผลของเวลาต่อการสังเคราะห์

ในการทดลองขั้นนี้จะศึกษาผลการเปลี่ยนเวลาในการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิที่ 220 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นด่างเป็น 10 โมลาร์ ในภาพประกอบ 17 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นของด่าง 10 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ถึง 72 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เวลา 6 ชั่วโมง ตัวอย่างประกอบด้วย TiO_2 เฟสอนาเทส และเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ ซึ่งมีเฟสอนาเทสเหลืออยู่เล็กน้อย เนื่องจากมีค่าความเข้มพีคต่ำ เมื่อทำไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่ได้ประกอบด้วยเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ เพียงชนิดเดียว ซึ่งให้ผลตรงกับการทดลองของ เมง ยู และ แวง (Meng; et al. 2006: 146-149; Yu; & Xu. 2006: 166-171; Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ในภาพประกอบ 18 พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่างๆ กัน ตัวอย่างประกอบด้วยเส้นใยที่มีลักษณะเหมือนกัน โดยมีความยาวในช่วงหนึ่งร้อยถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร เส้นใยที่ได้ควรที่จะมีความยาวเพิ่มขึ้นตามช่วงเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลแต่จากภาพ TEM ที่ได้ลักษณะของเส้นใยมีความยาวใกล้เคียงกัน อาจเนื่องมาจากในขั้นตอนของกระบวนการสังเคราะห์จำเป็นต้องบดผลึกที่ได้ก่อนนำมาล้างด้วยสารละลายกรดเพื่อปรับพีเอช ซึ่งอาจเป็นผลให้ขนาดความยาวของเส้นใยที่ได้มีความใกล้เคียงกัน (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037)



ภาพประกอบ 17 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ เมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272), ○ $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)

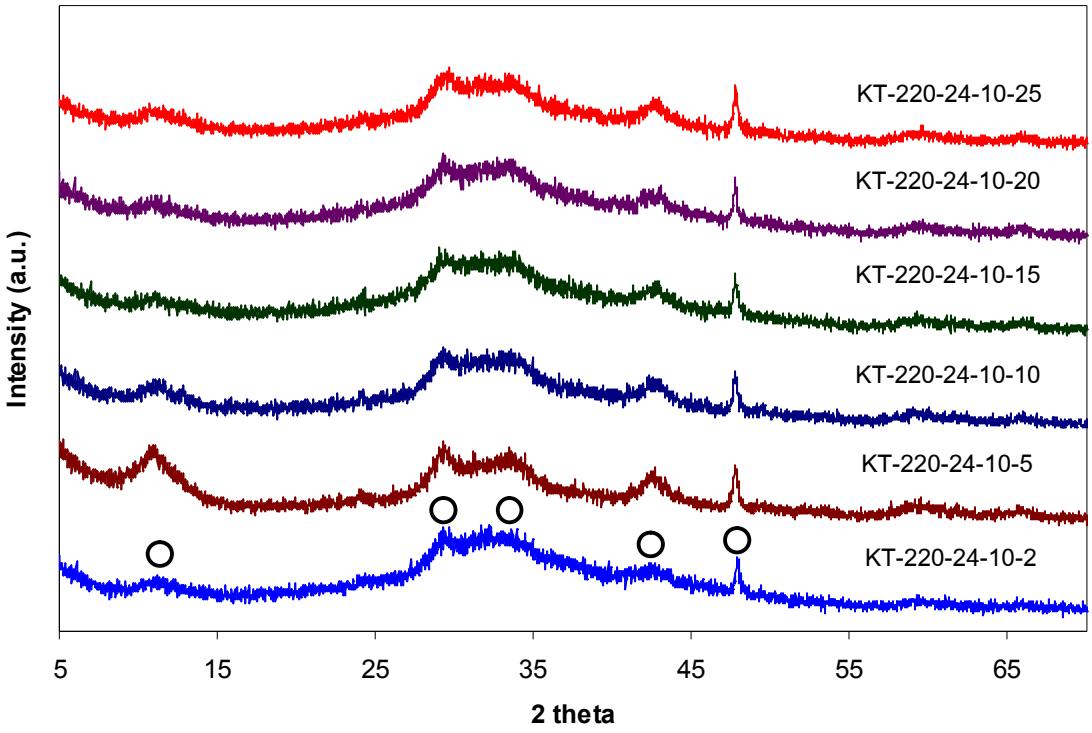


ภาพประกอบ 18 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (ก) 6 (ข) 12 (ค) 24 (ง) 48 และ (จ) 72 ชั่วโมง

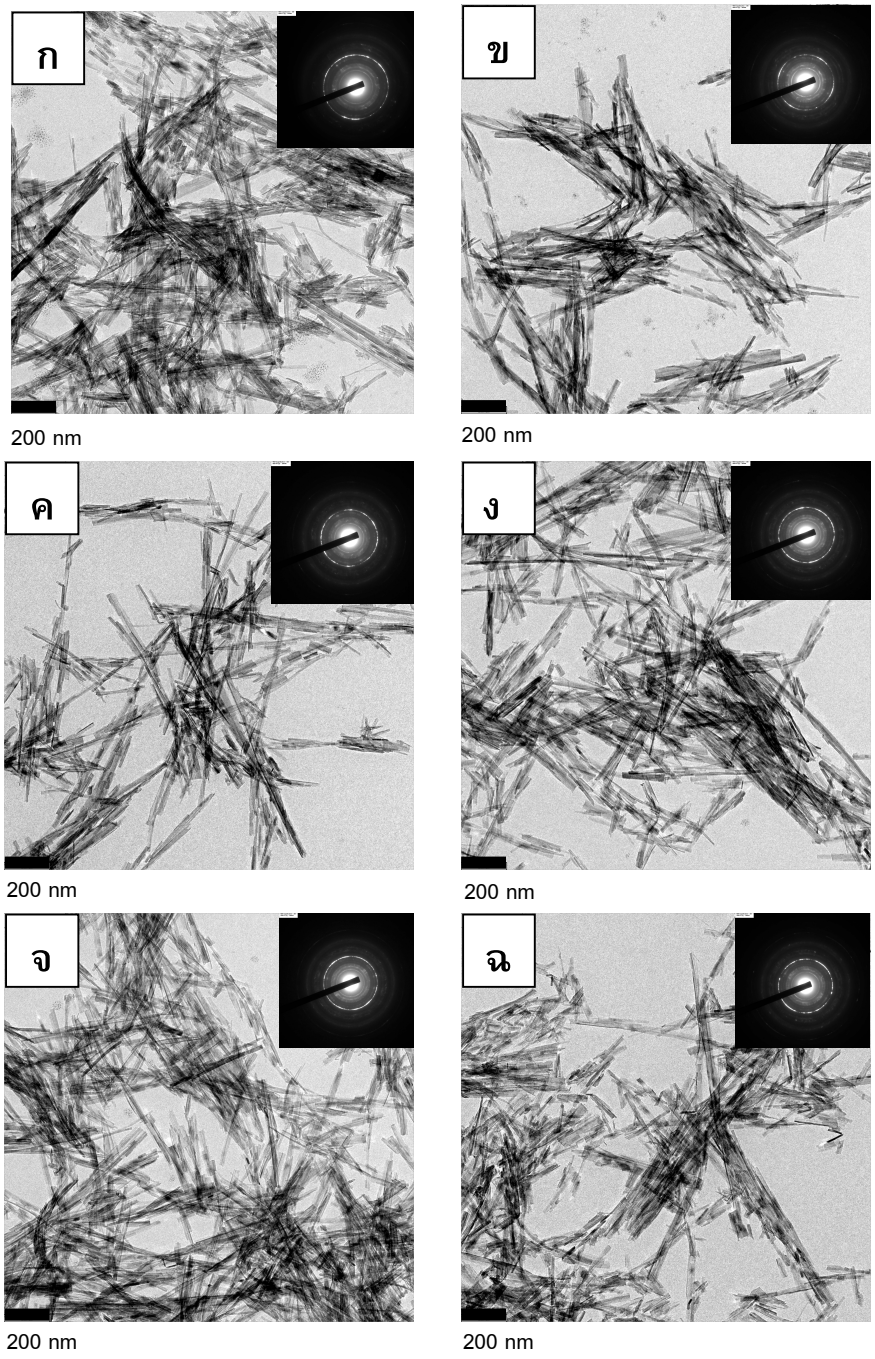
4.1.4 ผลของความเข้มข้นไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการสังเคราะห์

ในภาพประกอบ 19 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เปลี่ยนความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ตั้งแต่ 2 ถึง 25 กรัม และที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10.0 โมลาร์ อุณหภูมิ 220 องศา

เซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากภาพประกอบ 19 พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่างๆ กันประกอบด้วยเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ เพียงชนิดเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนระหว่าง TiO_2 ต่อสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่มีผลต่อการสังเคราะห์ $K_2Ti_6O_{13}$ ซึ่งให้ผลการทดลองตรงกับการทดลองของ เมง ยู และ แวง (Meng; et al. 2006: 146-149; Yu; & Xu. 2006: 166-171; Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) แต่จากการทดลองพบว่าเมื่อลดปริมาณความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ลงลักษณะของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะร่วนขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่าง TiO_2 ต่อ KOH ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ในภาพประกอบ 20 พบว่าตัวอย่างที่ใช้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 2 ถึง 25 กรัม ได้เส้นใยที่มีลักษณะเหมือนกัน และเส้นใยที่ได้มีความยาวในช่วงเดียวกันคือ หนึ่งถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร



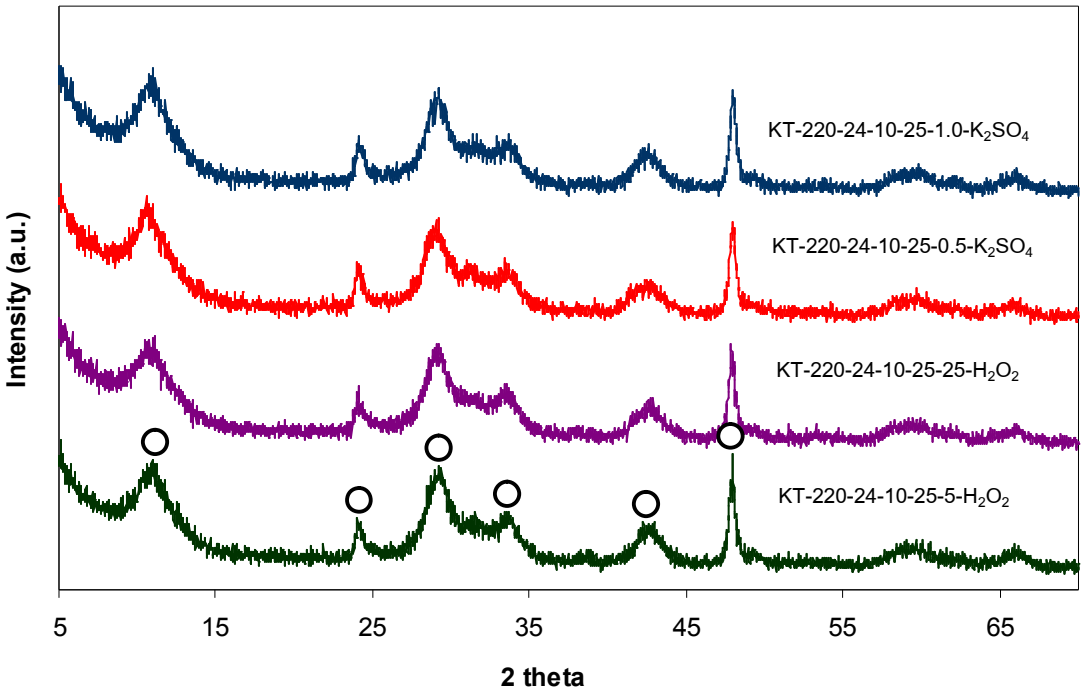
ภาพประกอบ 19 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ปริมาณ TiO_2 ต่างๆ กันเมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)



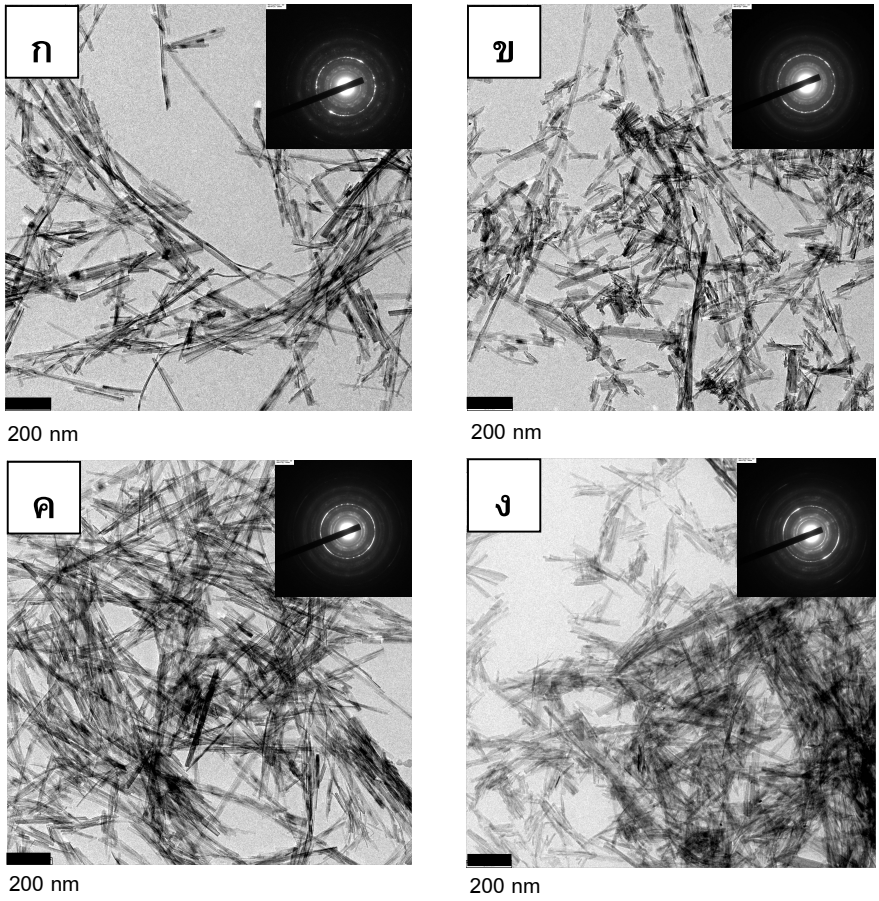
ภาพประกอบ 20 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็น (ก) 2.0 (ข) 5.0 (ค) 10.0 (ง) 15.0 (จ) 20.0 และ (ฉ) 25.0 กรัม

4.1.5 ผลการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโพแทสเซียมซัลเฟตต่อการสังเคราะห์

ในภาพประกอบ 21 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่าง K-titanate ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 25 กรัม ที่ความเข้มข้นสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10.0 โมลาร์ อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และศึกษาผลการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และผลการเติมโพแทสเซียมซัลเฟตต่อโครงสร้างและลักษณะของตัวอย่างที่เตรียมได้ จากภาพประกอบ 21 พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโพแทสเซียมซัลเฟต ประกอบด้วยเฟส $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403) เพียงชนิดเดียว หลังจากการไฮโดรเทอร์มอลที่สภาวะต่างๆ และจากภาพประกอบ 22 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นแบบเส้นใยเหมือนกันและมีความยาวในช่วงหนึ่งร้อยถึงหลายร้อยนาโนเมตร แต่ในตัวอย่างที่เติมโพแทสเซียมซัลเฟตลักษณะของเส้นใยมีความยาวต่อเนื่องโดยไม่เกิดการแตกหัก ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับ ซองและคณะ (Song; et al. 2007: 3904-3908) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระหว่างการสังเคราะห์ สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะร่วนขึ้น เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวไปเป็นน้ำและออกซิเจน ซึ่งออกซิเจนที่เกิดขึ้นจะอยู่ที่ผิวหน้าของตัวอย่าง ซึ่งป้องกันการรวมตัวกันของสารตัวอย่างในกระบวนการสังเคราะห์ ในขณะที่การเติมโพแทสเซียมซัลเฟตพบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้เกิดการรวมตัวกัน



ภาพประกอบ 21 XRD ของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และโพแทสเซียมซัลเฟตที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)

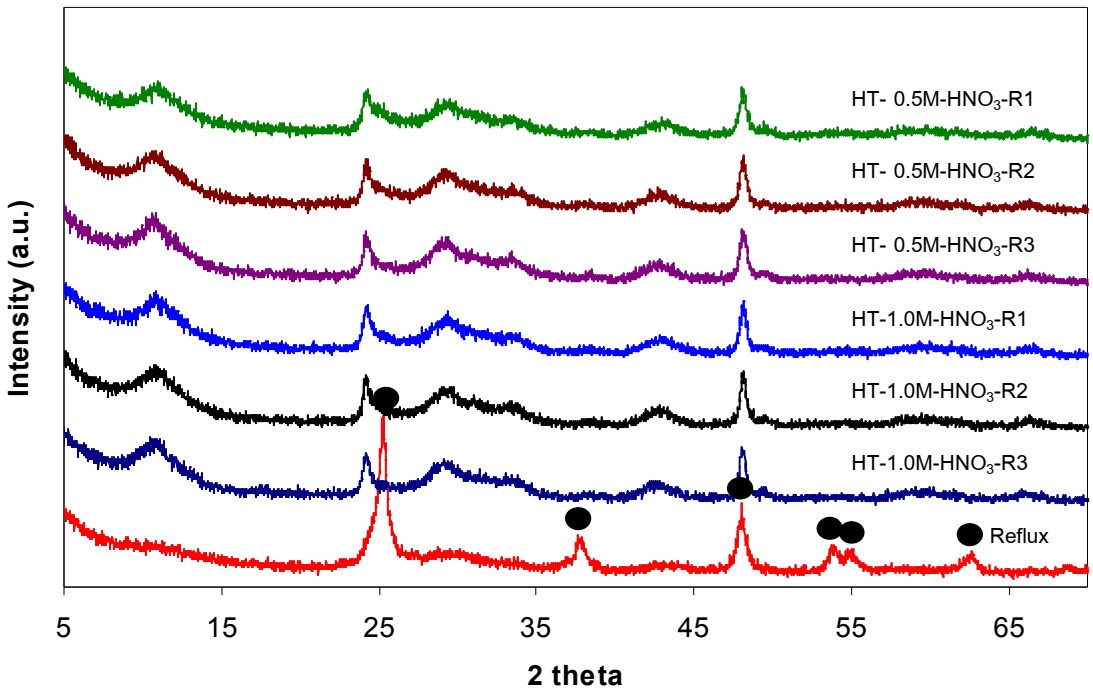


ภาพประกอบ 22 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่างหลังการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น (ก) 5.0 และ (ข) 25 มิลลิลิตร และความเข้มข้นของโพแทสเซียมซัลเฟตเป็น (ค) 0.5 โมล และ (ง) 1.0 โมล

4.1.6 ผลการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริก

ในภาพประกอบ 23 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่าง H-titanate ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายกรด โดยใช้ตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 25 กรัม ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 10.0 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาสังเคราะห์สารประกอบ H-titanate ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้ตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ จำนวน 10 กรัมในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 และ 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อ R1 R2 และ R3 เป็นจำนวนรอบที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออน จากการทดลองพบว่า ตัวอย่างที่ได้ไม่สามารถระบุเฟสด้วยเทคนิค XRD แต่ลักษณะพีคที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ให้ผลตรงกับการทดลองของ ซันและลี (Sun; & Li. 2003: 2229-2238) ซึ่งได้สรุปไว้ว่าเป็น

สารประกอบ H-titanate ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 5 ซึ่งพบว่าหลังจากนำ KT-220-24-10-25 ซึ่งเป็นสารตั้งต้นมาทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณโพแทสเซียม (K) มีค่าลดลงจาก 10.93 เป็น 4.04 3.01 และ 2.74 เปอร์เซ็นต์ตามจำนวนรอบของการแลกเปลี่ยนไอออน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกเป็น 1.0 โมลาร์ ปริมาณโพแทสเซียมมีค่าลดลงจาก 10.93 เป็น 3.69 2.80 และ 2.21 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดทำให้สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากขึ้น แต่สารละลายกรดเข้มข้นมากเกินไปจะทำให้สารประกอบไททาเนตเกิดการละลายตัวไปเป็น TiO_2 ขนาดเล็ก ส่วนค่าโพแทสเซียมที่เหลืออาจอยู่ในรูปของสารประกอบอื่น เพราะเทคนิค XRF เป็นการวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยรวมต่อน้ำหนักตัวอย่าง โดยสารประกอบที่ได้หลังจากการแลกเปลี่ยนไอออนคาดว่าจะเป็นสารประกอบ H-titanate เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของไฮโดรเจนและโพแทสเซียมในโครงผลึกเลเยอร์โดยที่โครงผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลง (Wang; Shi; & Xue. 2007: 1028-1037) และเมื่อนำตัวอย่าง KT-220-24-10-25 ทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยการรีฟลักซ์ในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 2 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่ได้ประกอบด้วยเฟสอนาเทส (JPDF No. 21-1272) เพียงชนิดเดียว จากการเปลี่ยนเฟสของ $K_2Ti_6O_{13}$ ไปเป็น TiO_2 เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออก (Dehydration) ในสภาวะที่มีความเป็นกรดสูง และที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส (Sun; & Li. 2003: 2229-2238; Yu; & Xu. 2007: 166-171; Wang; et al. 2007) และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ในภาพประกอบ 24 พบว่าตัวอย่างทั้งหมดที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนมีลักษณะเหมือนกันคือเป็นเส้นใยที่มีขนาดเล็กและสั้นกว่าสารประกอบ KT-220-24-10-25 ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ดังภาพประกอบ 16(จ) โดยมีความยาวในช่วงห้าสิบถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร ขนาดที่สั้นลงอาจเนื่องมาจากการเกิดกระบวนการไฮโดรไลซิส และจากภาพประกอบ 24(ช) เป็นตัวอย่างจากการรีฟลักซ์ ลักษณะของเส้นใยที่ได้มีขนาดเล็กและมีความยาวในช่วง 10 ถึง 20 นาโนเมตร ซึ่งข้อมูลจาก XRD ดังภาพประกอบ 23 พบว่าเป็น TiO_2 เฟสอนาเทส โดยลักษณะของพีคมีความกว้างซึ่งแสดงถึงอนุภาคของตัวอย่างมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร (Yu; & Xu. 2007: 166-171)

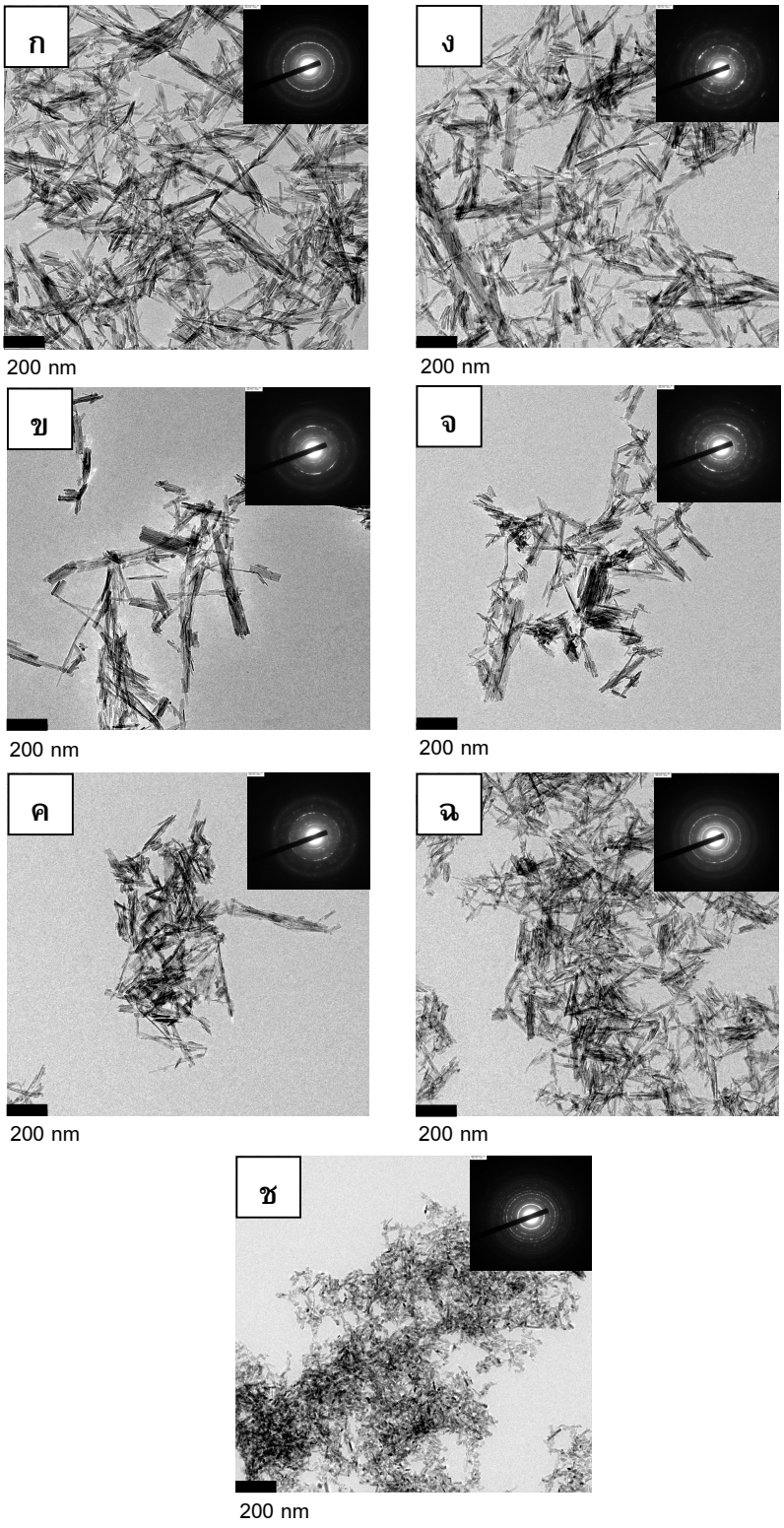


ภาพประกอบ 23 XRD ของตัวอย่าง H-titanate ที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริก เมื่อ ● Anatase (JPDF No. 21-1272)

จากตารางที่ 5 และ 6 เป็นข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารประกอบ KT-220-24-10-25 ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบ H-titanate ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริกและไฮโดรคลอริก ตามลำดับ จากข้อมูลในตารางที่ 5 พบว่าสารประกอบ KT-220-24-10-25 มีธาตุองค์ประกอบที่สำคัญคือ โพแทสเซียม ไทเทเนียม และออกซิเจน ซึ่งมีปริมาณคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้เท่ากับ 10.93 43.18 และ 31.23 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ จากการคำนวณหาสูตรโมเลกุลอย่างง่ายของสารประกอบ KT-220-24-10-25 พบว่ามีอัตราส่วน K : Ti : O เป็น 1 : 3.21 : 6.96 ตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ KT-220-24-10-25 ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีสูตรโมเลกุลเป็น $K_2Ti_6O_{13}$ ซึ่งยืนยันผลที่ได้จากข้อมูล XRD ในภาพประกอบ 15

ตาราง 5 ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริก

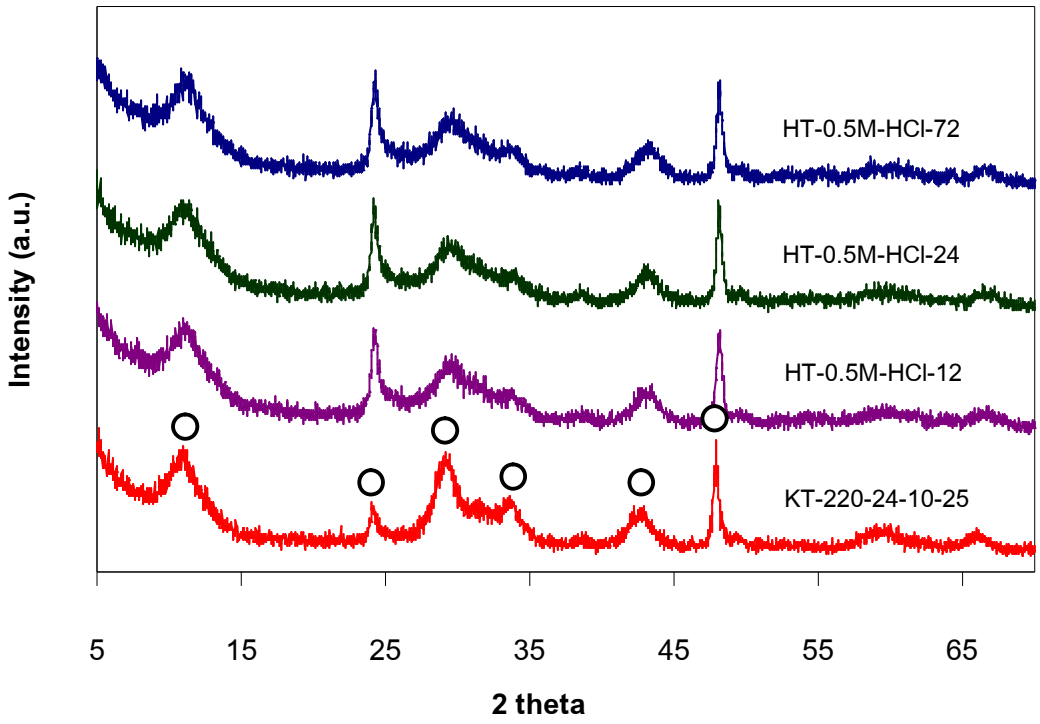
ธาตุ	ความเข้มข้น (เปอร์เซ็นต์)						
	KT	HT-0.5M-HNO_3			HT-1.0M-HNO_3		
		R1	R2	R3	R1	R2	R3
O	31.23	32.79	33.18	33.6	32.98	33.19	33.09
F					< 0.1	< 0.1	< 0.1
Na	0.15	1.46	1.72	1.6	1.65	1.75	1.89
Al		< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Si	0.03	0.06	0.11	0.14	0.11	0.15	0.20
P	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
S	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cl	0.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
K	10.93	4.04	3.01	2.74	3.69	2.80	2.21
Ca	< 0.1	< 0.1					< 0.1
Ti	43.18	46.88	47.55	48.27	47.08	47.52	47.36
Zr	< 0.1			< 0.1		< 0.1	< 0.1
Nb	0.12	0.12	0.13	0.15	0.14	0.17	0.23



ภาพประกอบ 24 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่าง H-titanate หลังกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ที่ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 จำนวน (ก) 1 ครั้ง (ข) 2 ครั้ง และ (ค) 3 ครั้ง และที่ 1.0 โมลาร์ จำนวน (ง) 1 ครั้ง (จ) 2 ครั้ง และ (ฉ) 3 ครั้ง (ช) และจากการรีฟลักซ์

4.1.7 ผลการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกต่อการสังเคราะห์

ในภาพประกอบ 25 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่าง H-titanate ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้ตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ ที่ไฮโดรเทอร์มอลที่ปริมาณความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ 25 กรัม ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10.0 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาสังเคราะห์สารประกอบ H-titanate ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้ตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ จำนวน 10 กรัมในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก เป็นเวลา 12 24 และ 72 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่ได้ไม่สามารถระบุเฟสด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แต่ลักษณะพีคที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ให้ผลตรงกับการทดลองของซัน (Sun; & Li. 2003: 2229-2238) โดยได้สรุปไว้ว่าเป็นสารประกอบ H-titanate ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงผลการวิเคราะห์ในตาราง 6 ซึ่งพบว่าหลังจากนำ KT-220-24-10-25 มาทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 ถึง 2 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ถึง 72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าปริมาณโพแทสเซียม (K) มีค่าลดลงจาก 10.93 เป็น 3.55 3.22 และ 2.98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

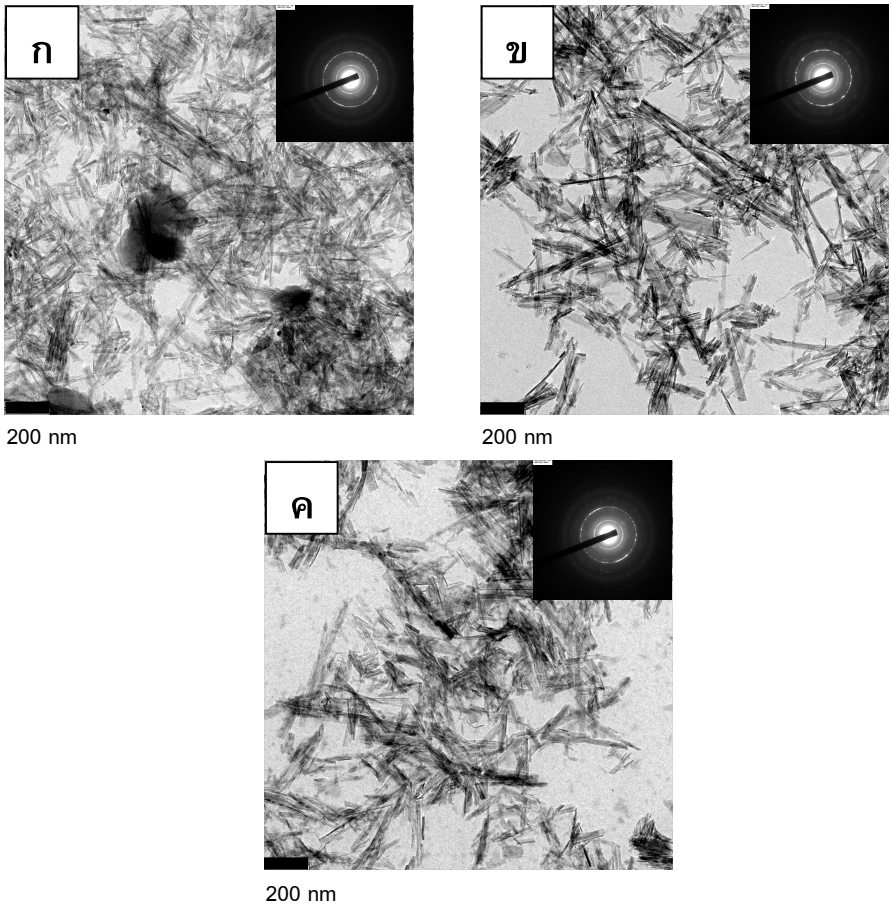


ภาพประกอบ 25 XRD ของตัวอย่าง K-titanate และ H-titanate ที่สภาวะต่างๆ ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)

ตาราง 6 ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

ธาตุ	ความเข้มข้น (เปอร์เซ็นต์)			
	KT 220-24-10-25	HT 0.5M-HCl-72	HT 1.0M-HCl-24	HT 2.0M-HCl-24
O	31.23	46.12	47.71	48.15
F		< 0.1		
Na	0.15	< 0.1	1.85	2.24
Al			< 0.1	0.04
Si	0.03	0.06	0.12	0.26
P	0.01	< 0.1	< 0.1	0.01
S	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cl	0.04	0.10	0.50	0.74
K	10.93	3.55	3.22	2.98
Ca	< 0.1	< 0.1		< 0.1
Ti	43.18	46.07	43.95	43.56
Zr	< 0.1		< 0.1	< 0.1
Fe		< 0.1	< 0.1	< 0.1
Nb	0.12	0.12	0.11	0.19

และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในภาพประกอบ 26 พบว่าตัวอย่างที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนมีลักษณะเป็นเส้นใยซึ่งมีขนาดเล็กและสั้น โดยมีความยาวในช่วงห้าสิบถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบ KT-220-24-10-25 ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ดังภาพประกอบ 16(จ) พบว่าสารประกอบ KT-220-24-10-25 มีความยาวของเส้นใยในช่วงหนึ่งร้อยถึงเกือบหนึ่งพันนาโนเมตรซึ่งยาวกว่าสารประกอบ H-titanate โดยขนาดที่สั้นลงของสารประกอบ H-titanate อาจเนื่องมาจากการเกิดกระบวนการไฮโดรไลซิส และจากภาพประกอบ 26 ซึ่งเป็นข้อมูลจาก TEM พบว่าที่เวลาและความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อลักษณะของเส้นใยที่ได้



ภาพประกอบ 26 โครงสร้างจุลภาพของตัวอย่าง H-titanate หลังกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เป็นเวลา (ก) 12 (ข) 24 และ (ค) 72 ชั่วโมง

4.2 ผลการศึกษาการดูดซับด้วยสีเมธิลลีนบลู

4.2.1 การศึกษาไอโซเทิร์มของการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

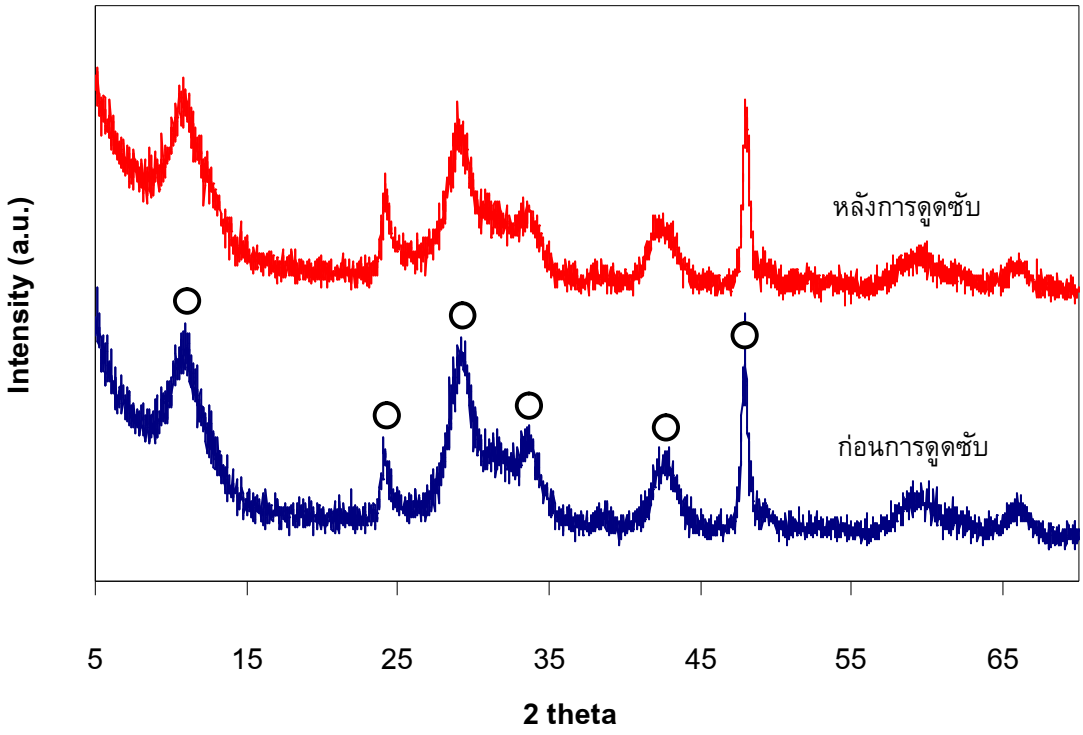
จากตารางที่ 7 เป็นข้อมูลที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 8 สำหรับแบบจำลองของแลงเมียร์ และสมการที่ 10 สำหรับแบบจำลองของฟรอยด์ลิส โดยศึกษาการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วย TiO_2 ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยกระบวนการเผาและ KT-220-24-10-25 ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับด้วยแบบจำลองของแลงเมียร์ได้ดีกว่าแบบจำลองของฟรอยด์ลิส เนื่องจากมีค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ที่มากกว่า ซึ่งเป็นการแสดงถึงการดูดซับทางเคมีที่แข็งแรงและเป็นแบบชั้นเดียว โดยดูดซับโมเลกุลสีที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น และสัมพันธ์กับข้อมูลที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ดังภาพประกอบ 27 ค่าคงที่ของการดูดซับ

(K_L) แบบแลงเมียร์ของ TiO_2 $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ KT-220-24-10-25 มีค่าเท่ากับ 0.0483 0.1060 0.2225 และ 0.1216 ซึ่งค่า K_L จะบอกถึงความแข็งแรงของการดูดซับระหว่างโมเลกุลสีกับตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าค่า K_L มากแสดงถึงมีพันธะที่แข็งแรงมาก (จตุพร วิทยาคุณ; และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547)

ตาราง 7 ค่าคงที่ในการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอยด์ลิส ของสารประกอบ TiO_2 $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ KT-220-24-10-25

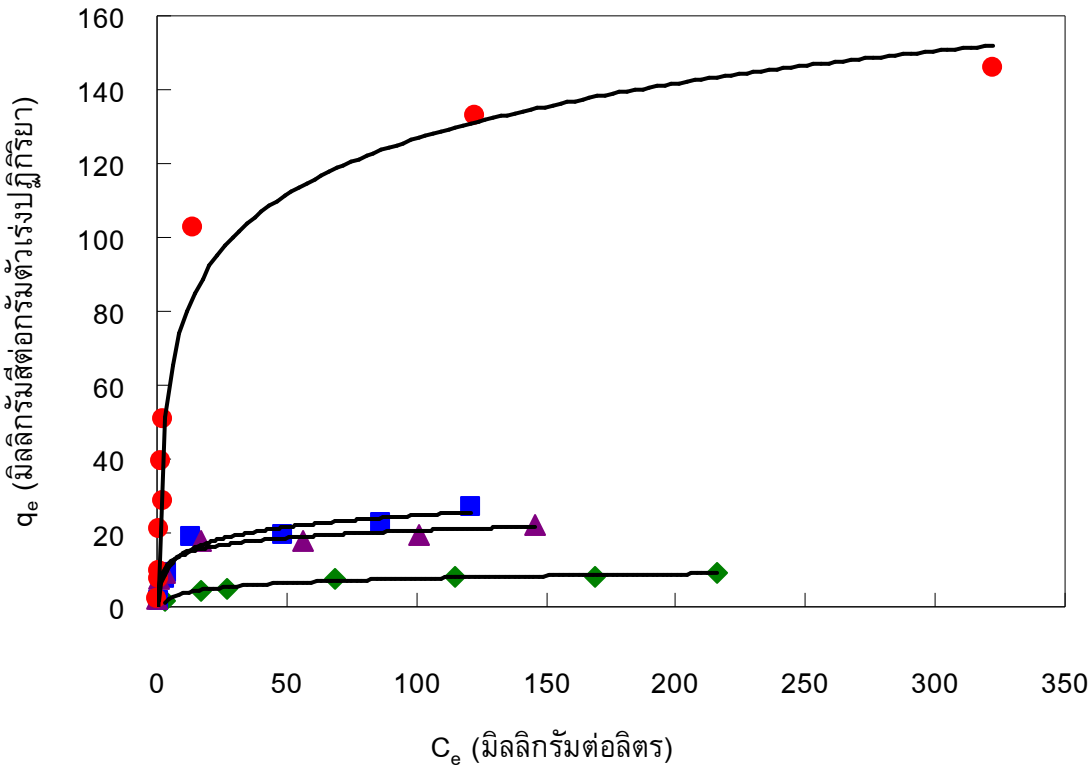
ตัวดูดซับ	แบบจำลองของแลงเมียร์			แบบจำลองของฟรอยด์ลิส		
	K_L (ลิตร กรัม$^{-1}$)	q_e (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$)	R^2	K_F (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$)	n	R^2
TiO_2	0.0483	9.6154	0.9947	1.1652	2.4655	0.9400
$K_2Ti_4O_9$	0.1060	27.1739	0.9810	3.7958	2.2482	0.8717
$K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$	0.2225	21.8818	0.9912	5.6105	3.2680	0.8526
KT-220-24-10-25	0.1216	149.2537	0.9990	15.1670	1.9732	0.7994

จากภาพประกอบ 27 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่าง KT-220-24-10-25 ก่อนและหลังการดูดซับด้วยสีเมธิลลีนบลู จากรูปพบว่าลักษณะพีคที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันทั้งความสูงและความกว้างของพีค เนื่องจากว่าในการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25 เกิดการดูดซับที่เฉพาะผิวหน้าแบบชั้นเดียว โดยไม่เกิดการแทรกของโมเลกุลสีเข้าไปในโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ลักษณะพีค XRD ที่ได้มีความเหมือนกันทั้งก่อนและหลังการดูดซับด้วยสีเมธิลลีนบลู ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ไอโซเทิร์มของการดูดซับตามตารางที่ 7



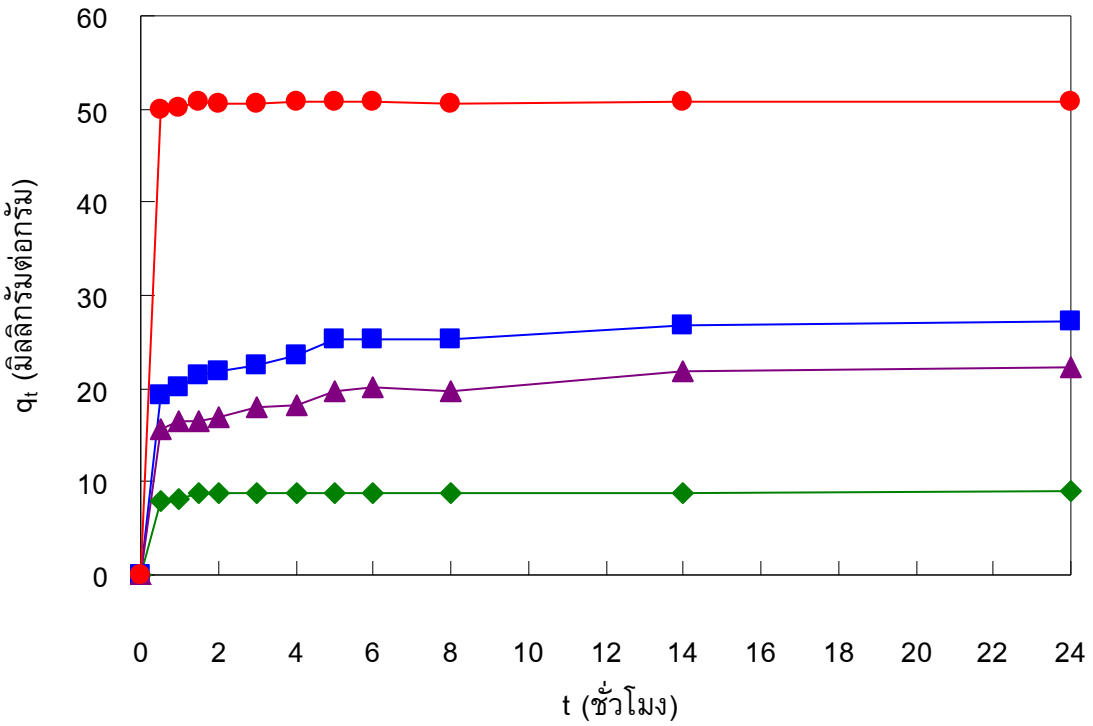
ภาพประกอบ 27 XRD ของตัวอย่าง KT-220-24-10-25 ก่อนและหลังการดูดซับด้วยสีเมธิลลีนบลู เมื่อ O $K_2Ti_6O_{13}$ (JPDF No. 40-0403)

จากภาพประกอบ 28 แสดงผลของการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วย TiO_2 $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ KT-220-24-10-25 โดยในการทดลองใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร ที่สภาวะอุณหภูมิห้องและพีเอชของสารละลายเป็น 7 ซึ่งเห็นได้ว่าจุดสมดุลของการดูดซับที่เวลา 24 ชั่วโมง KT-220-24-10-25 มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีเมธิลลีนบลูได้ดีกว่า $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ $K_2Ti_4O_9$ และ TiO_2 ตามลำดับ คือมีค่าสัดส่วนของการคลุมผิวหน้าที่จุดสมดุล (q_e) เป็น 149.2537 27.1739 21.8818 และ 9.6154 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ดังตารางที่ 7 และ KT-220-24-10-25 มีความสามารถในการดูดซับสีเมธิลลีนบลูได้ดีกว่าสารประกอบตัวอื่นๆ เนื่องจาก KT-220-24-10-25 มีขนาดอนุภาคที่เล็กมากอยู่ในระดับนาโนเมตร ดังข้อมูลที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค TEM ซึ่งทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับต่อน้ำหนักมีค่ามากกว่าสารประกอบตัวอื่นๆ ที่มีขนาดใหญ่กว่าอยู่ในระดับไมโครเมตร



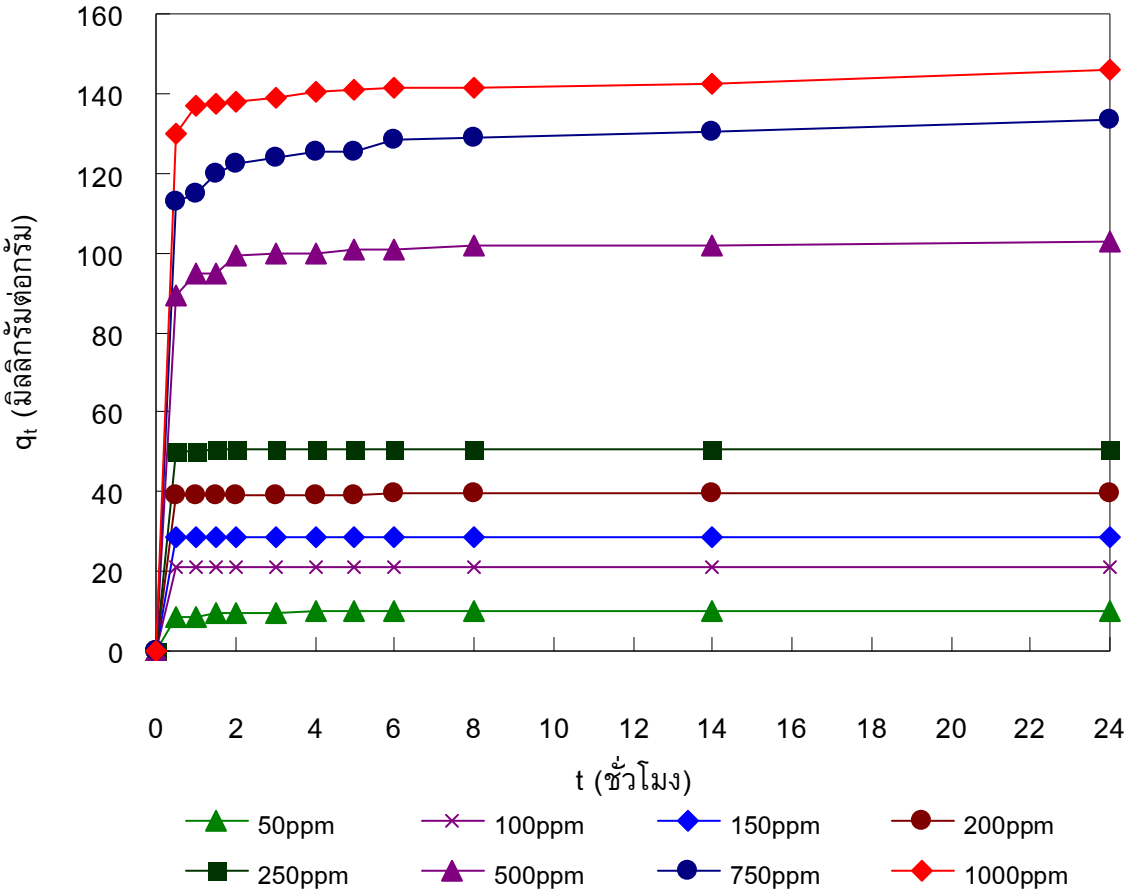
ภาพประกอบ 28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของการดูดซับที่ผิวหน้ากับค่าความเข้มข้นที่จุดสมดุลของการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วย ◆ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25

จากภาพประกอบ 29 เป็นข้อมูลการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ จำนวน 1 กรัมต่อสารละลายสี 100 มิลลิลิตร ความเข้มข้นสีเมธิลลีนบลูเป็น 250 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิห้อง พีเอชสารละลายสีเท่ากับ 7 จากผลที่ได้พบว่า KT-220-24-10-25 สามารถดูดซับสีเมธิลลีนบลูได้อย่างรวดเร็วและเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 1 ชั่วโมง และมีความสามารถในการดูดซับได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ คือที่สมดุลมีค่า q_e เท่ากับ 50.76 มิลลิกรัมต่อกรัม ในขณะที่ TiO_2 $K_2Ti_4O_9$ และ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ จะเข้าสู่สมดุลได้ช้ากว่า และมีค่า q_e เป็น 8.99 27.18 และ 22.33 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ



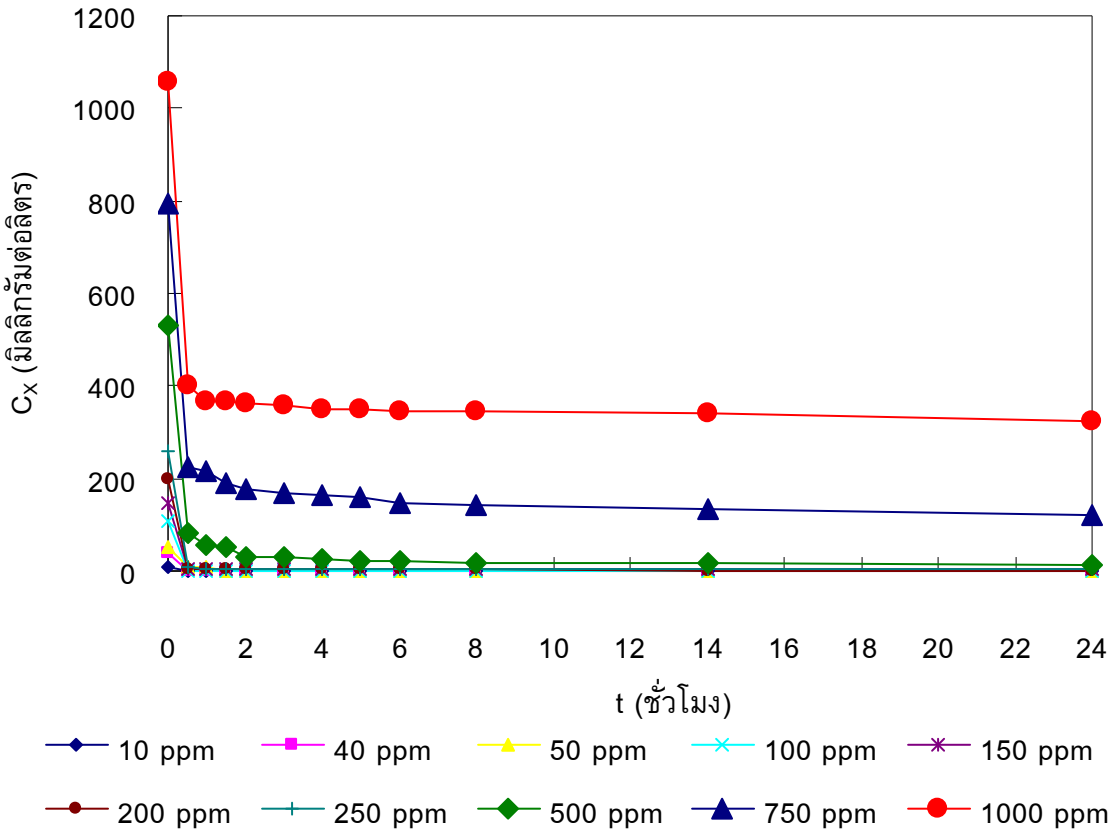
ภาพประกอบ 29 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของการดูดซับที่ผิวหน้าที่เวลาต่างๆ ของ ♦ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25

จากภาพประกอบ 30 เป็นข้อมูลของการดูดซับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25 จำนวน 1 กรัมต่อสารละลายสี 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันของสีเมธิลลีนบลู ที่อุณหภูมิห้อง พีเอชเท่ากับ 7 พบว่า KT-220-24-10-25 มีความสามารถในการดูดซับสีเมธิลลีนบลูได้อย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นคือที่ประมาณ 0.5 ถึง 2 ชั่วโมงและจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนกระทั่งเข้าสู่สมดุล เนื่องจากมีการดึงดูดอย่างแรงระหว่างโมเลกุลสีกับผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการดูดซับจะเกิดจากการแพร่อย่างรวดเร็วของสารละลายบริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วตามด้วยการแพร่เข้าสู่รูพรุนจนถึงภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ho; & Chiang. 2001: 139-147) ซึ่งการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของความเข้มข้นเริ่มต้น เนื่องจากแรงขับดันของเกรเดียนท์ความเข้มข้น (Jain; & Shrivastava. 2008: 549-556) ซึ่งการดูดซับแบบนี้เกิดจากการที่วัสดุที่มีปริมาตรรูพรุนมีค่ามากกว่าปริมาตรที่ทำให้เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวมาก ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นเร็วในตอนต้นและเกิดการอิ่มตัวอย่างรวดเร็วทำให้ค่าการดูดซับคงที่ (จตุพร วิทยาคุณ; และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ 2547) ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์ที่ได้ ดังตารางที่ 7 และภาพประกอบ 28



ภาพประกอบ 30 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของการดูดซับที่ผิวหน้าที่เวลาต่าง ๆ ของ KT-220-24-10-25

จากภาพประกอบ 31 เป็นความสามารถในการดูดซับสีเมธิลลีนบลูที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ KT-220-24-10-25 จำนวน 1 กรัมต่อสารละลายสี 100 มิลลิลิตร พีเอช 7 ที่อุณหภูมิห้อง จากผลที่ได้พบว่าการดูดซับสีเมธิลลีนบลูที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 250 มิลลิกรัมต่อลิตร สามารถดูดซับได้มากถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ความเข้มข้นที่ 500 750 และ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร KT-220-24-10-25 สามารถดูดซับสีเมธิลลีนบลู คิดเป็น 97.40 84.57 และ 69.56 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ



ภาพประกอบ 31 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นสีเมธิลลีนบลูกับเวลาของ KT-220-24-10-25

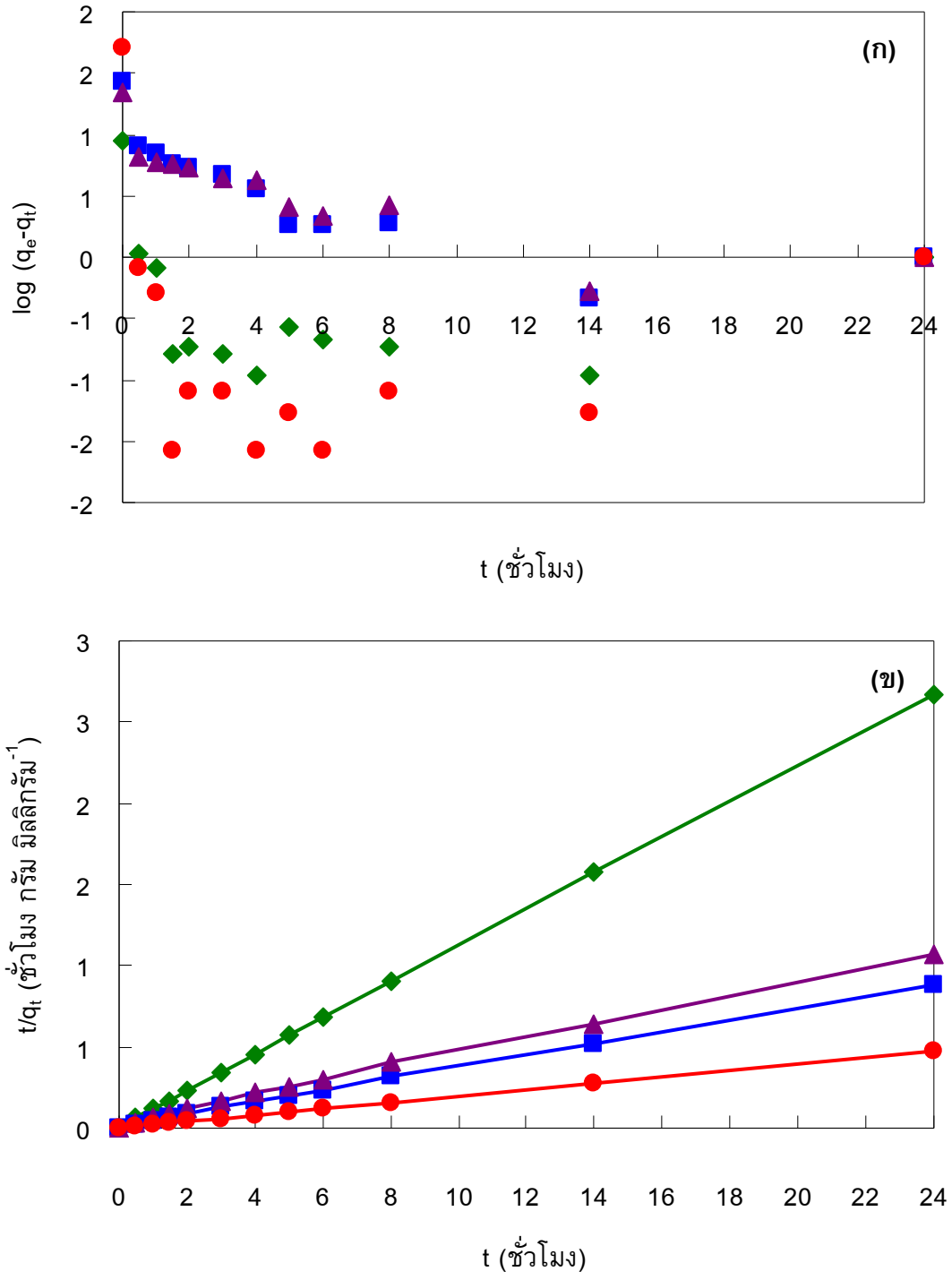
4.2.2 การศึกษาจลน์พลศาสตร์ของการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

จากตารางที่ 8 เป็นค่าคงที่ต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25 ที่ได้จากการศึกษากลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ โดยใช้สมการการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) และอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ดังสมการที่ 13 และ 17 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กันของสีเมธิลลีนบลู พบว่ากลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์เป็นการดูดซับแบบอันดับสองเทียมเนื่องจากมีค่าสหสัมพันธ์ (R^2) มากกว่า 0.999 และพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสีเมธิลลีนบลู ค่าสัดส่วนของการคลุมผิวหน้าที่จุดสมดุล (q_e) มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากแรงขับดันของเกรเดียนท์ความเข้มข้น (Jain; & Shrivastava. 2008: 549-556)

ตาราง 8 ค่าคงที่ต่าง ๆ ของการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25

ความเข้มข้น (พีพีเอ็ม)	ปฏิกิริยาการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม			ปฏิกิริยาการดูดซับอันดับสองเทียม		
	k_1 (ชม.$^{-1}$)	q_e (มก. ก.$^{-1}$)	R^2	k_2 (ก. มก.$^{-1}$ ชม.$^{-1}$)	q_e (มก. ก.$^{-1}$)	R^2
10	0.53	0.23	0.221	10.63	1.93	0.999
40	0.86	0.37	0.077	-9.12	7.81	1.000
50	0.45	0.20	0.001	2.28	9.88	1.000
100	0.84	0.37	0.150	7.43	21.19	1.000
150	0.63	0.27	0.000	6.06	28.74	1.000
200	0.53	0.23	0.008	3.20	39.53	1.000
250	0.43	0.19	0.002	3.88	50.76	1.000
500	18.03	7.83	0.438	0.10	103.09	1.000
750	46.77	20.31	0.704	0.04	133.33	0.999
1000	33.95	14.74	0.551	0.06	144.93	0.999

การศึกษากลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ โดยใช้สมการการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของ Lagergren (Lagergren's equation) ที่เขียนกราฟระหว่างเวลา (t) กับค่า log (q_e-q_t) ซึ่งเป็นสมการที่อธิบายเพียงต่ำแหน่งของการดูดซับ ไม่ได้อธิบายถึงกระบวนการที่เกิดขึ้นทั้งหมดของดูดซับ ในขณะที่สมการการดูดซับแบบอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของ Ho (Ho's equation) ที่เขียนกราฟระหว่างเวลา (t) กับ t/q_t ซึ่งเป็นสมการที่อธิบายถึงพฤติกรรมการดูดซับของกระบวนการที่เกิดขึ้นทั้งหมด ซึ่งสมการการดูดซับอันดับสองเทียมนี้สอดคล้องกับกลไกการดูดซับทางเคมีที่เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (Rate controlling step) (Ho; & Chiang. 2001: 139-147; Jain; & Shrivastava. 2008: 549-556) ที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะระหว่างโมเลกุลสีกับตัวดูดซับ (Chiou; & Li. 2002: 233-248) จากภาพประกอบ 32(ก) และ 32(ข) เป็นข้อมูลการทดลองที่ได้จากการดูดซับสีเมธิลลีนบลูที่ความเข้มข้น 250 พีพีเอ็ม ด้วยสารประกอบไททาเนตชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 1 กรัม ต่อสารละลายสี 100 มิลลิลิตร จากภาพประกอบ 32(ข) พบว่าการอธิบายกลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดสามารถอธิบายได้ด้วยสมการการดูดซับแบบอันดับสองเทียม เนื่องจากค่าสหสัมพันธ์ (R^2) มีค่ามากกว่า 0.999 ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยกระบวนการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์ ดังตารางที่ 7 และภาพประกอบ 28 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดเป็นการดูดซับทางเคมีที่ดูดซับโมเลกุลสีบริเวณผิวหน้าแบบชั้นเดียว



ภาพประกอบ 32 กลไกการดูดซับสีเมธิลลีนบลูแบบ (ก) อันดับหนึ่งเทียม และ (ข) อันดับสองเทียมที่ความเข้มข้น 250 พีพีเอ็ม ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ◆ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25

จากตารางที่ 9 เป็นการศึกษาถึงอุณหภูมิที่มีผลต่อกลไกการดูดซับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด โดยใช้สีเมธิลลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 500 พีพีเอ็ม พีเอช 7 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัมต่อปริมาตรสี 100 มิลลิลิตร พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ค่าสัดส่วนของการคลุมผิวหน้าที่สมดุล (q_e) มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นกระบวนการแบบดูดความร้อน แต่สำหรับในกรณีที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มแต่ค่าสัดส่วนของการคลุมผิวหน้าที่สมดุล (q_e) มีค่าลดลง เกิดจากกระบวนการแบบคายความร้อน (Jain; & Shrivastava. 2008: 549-556; Chiou; & Li. 2002: 233-248) แต่ค่าคงที่อัตราเร็วที่สมดุล (k_2) มีแนวโน้มลดลง สำหรับการเพิ่มอุณหภูมิแล้วมีผลให้การดูดซับสีเมธิลลีนบลูเพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นการเพิ่มอัตราเร็วในการแพร่ของโมเลกุลสีจากสารละลายไปสู่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นยังเป็นการลดความหนืดของสารละลายสี (Karaca; et al. 2008: 376-382)

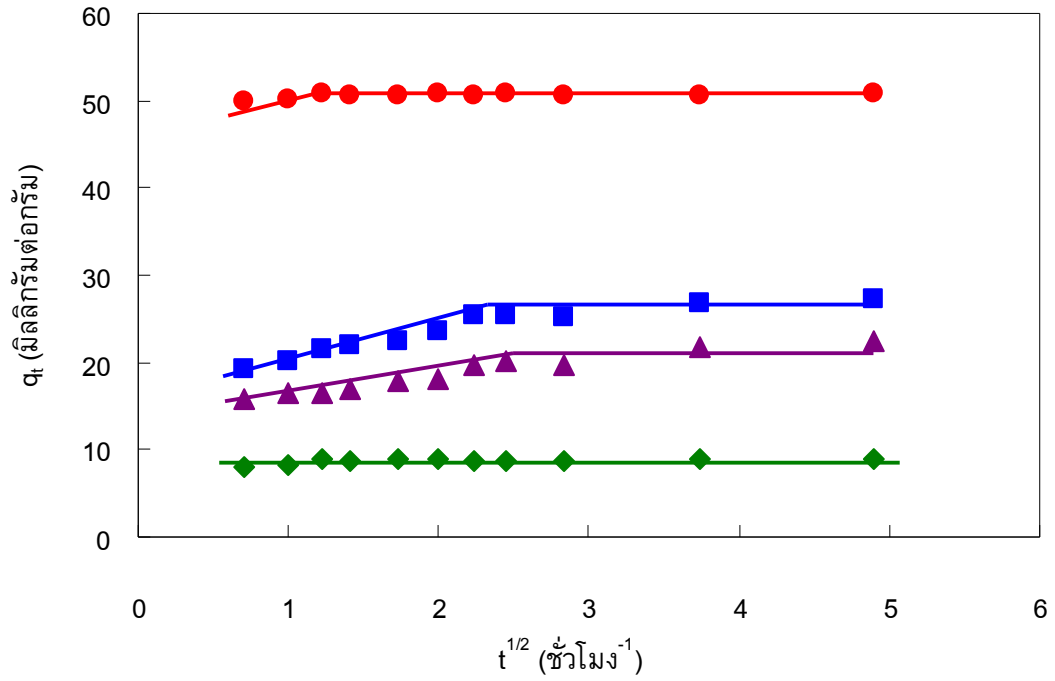
ตาราง 9 ค่าคงที่ที่ได้จากการศึกษากลไกการดูดซับแบบอันดับสองเทียมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	TiO_2			$K_2Ti_4O_9$			$K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$			KT-220-24-10-25		
	k_2 *	q_e **	R^2	k_2 *	q_e **	R^2	k_2 *	q_e **	R^2	k_2 *	q_e **	R^2
26	1.42	8.98	0.999	0.09	27.47	0.999	0.08	22.57	0.997	0.10	103.09	1.000
30	0.46	10.62	0.997	0.06	27.32	0.997	0.22	23.64	0.999	0.04	104.17	0.999
40	0.40	11.60	0.999	0.05	29.50	0.995	0.11	24.94	0.999	0.03	104.17	0.999
50	0.48	11.95	0.998	0.02	35.84	0.984	0.07	26.81	0.998	0.09	104.17	1.000

* (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$ นาที$^{-1}$)

** (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$)

จากภาพประกอบ 33 เป็นการศึกษาการแพร่ของโมเลกุลสีเมธิลลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 250 พีพีเอ็ม ไปสู่ภายในอนุภาค (Intrapaticle diffusion) ของสารประกอบ TiO_2 $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสีหรือตัวถูกดูดซับจากสารละลาย (Bulk) ไปสู่ผิวหน้าของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแพร่ภายในอนุภาค มักจะเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยาในหลายๆ กระบวนการของการดูดซับ (Demir; et al. 2008: 389-394; Eren. 2009: 1355-1363) จากภาพประกอบ 33 พบว่าในตัวอย่าง $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ KT-220-24-10-25 มีเส้นของความชันเกิดขึ้นสองขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกจะเป็นการดูดซับที่ผิวหน้าแบบชั้นเดียวอย่างรวดเร็วจนอิ่มตัว แล้วจะเกิดการแพร่ของโมเลกุลสีเข้าสู่ภายในรูพรุนและเกิดการดูดซับภายในรูพรุนจนเข้าสู่สมดุลในขั้นตอนที่สอง แต่ในขณะที่ TiO_2 ไม่พบการดูดซับภายในรูพรุน และจากข้อมูลในตารางที่ 10 พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาคและค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ของ TiO_2 และ KT-220-24-10-25 มีค่าน้อยมาก แสดงถึงไม่มีการแพร่ภายในอนุภาคอาจเนื่องมาจากตัวดูดซับมีรูพรุนขนาดเล็ก ในกรณีของ TiO_2 และผลจากความเข้มข้นเริ่มต้นสีที่ต่ำเกินไปจนทำให้เกิดการดูดซับโมเลกุลสีได้ทั้งหมดที่ผิวหน้า ดังกรณีของ KT-220-24-10-25 ดังนั้น TiO_2 และ KT-220-24-10-25 แสดงถึงการแพร่ภายในอนุภาคไม่ได้เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา (Eren. 2009: 1355-1363) ในขณะที่ KT-220-24-10-25 สามารถดูดซับปริมาณสีเมธิลลีนบลูที่ผิวหน้าได้สูงสุดที่ 49.23 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังแสดงในตารางที่ 10



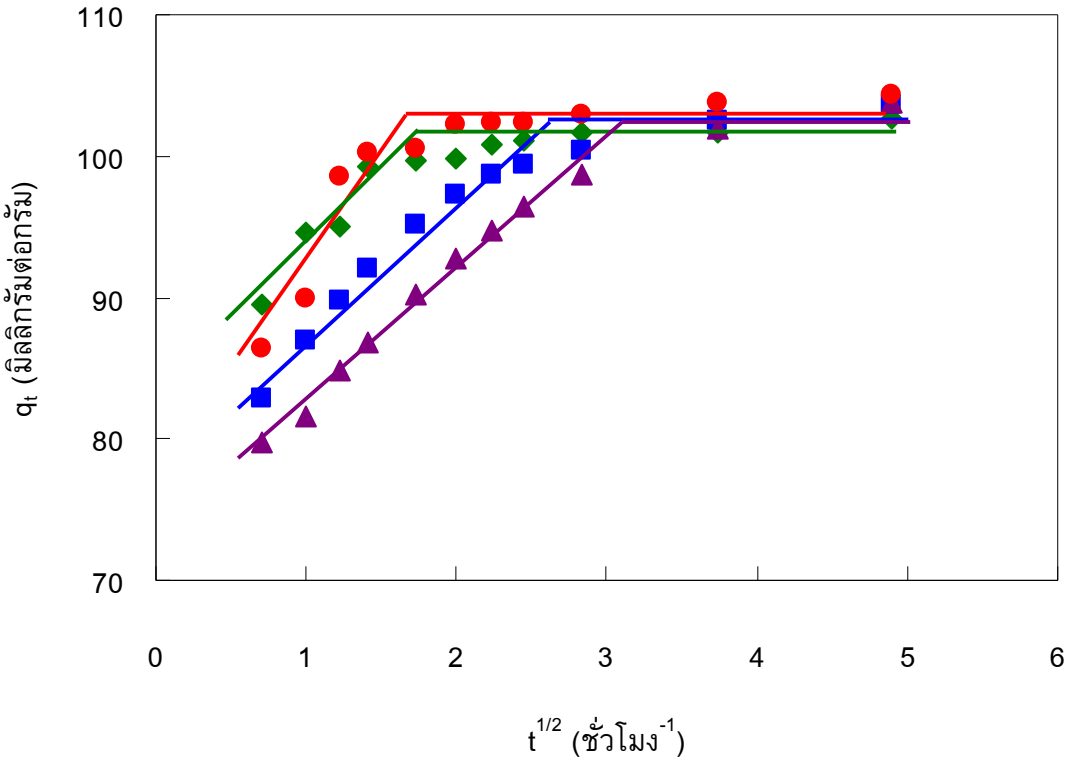
ภาพประกอบ 33 การศึกษาการแพร่ของสีเมธิลลีนบลูไปสู่ภายในอนุภาคสารประกอบไททาเนตเมื่อ ♦ TiO_2 ■ $K_2Ti_4O_9$ ▲ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และ ● KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิห้อง

ตาราง 10 ค่าคงที่การแพร่ภายในอนุภาคของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	R^2	k_p (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$ ชั่วโมง$^{-1/2}$)	q_t (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$)
TiO_2	0.408	0.169	8.320
$K_2Ti_4O_9$	0.902	0.835	16.370
$K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$	0.844	1.060	14.650
KT-220-24-10-25	0.190	0.011	49.230

ภาพประกอบ 34 เป็นการศึกษาการแพร่ของโมเลกุลสีเมธิลลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 พีพีเอ็ม ไปสู่ภายในอนุภาคของสารประกอบ KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิ 26 30 40 และ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดูดซับทำให้ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาค ซึ่งหาได้จากความชันของกราฟเส้นที่สอง มีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงที่ระดับอุณหภูมิหนึ่งและจะมีค่าลดลง ดังข้อมูลในตารางที่ 11 ซึ่งค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาคที่อุณหภูมิ 26 และ 30 องศาเซลเซียส มีค่าเป็น 0.943 และ 1.697 มิลลิกรัมต่อกรัมต่อชั่วโมง$^{1/2}$ ตามลำดับ ในขณะที่

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายสีเป็น 40 และ 50 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาคมีค่าลดลงเป็น 1.610 และ 0.791 มิลลิกรัมต่อกรัมต่อชั่วโมง$^{1/2}$ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 11 ในขณะที่พิจารณาค่าปริมาณการดูดซับสีเมธิลลีนบลูที่ผิวหน้าซึ่งหาได้จากความชันของกราฟเส้นแรก มีค่าค่อนข้างคงที่ประมาณ 70 ถึง 80 มิลลิกรัมต่อกรัม



ภาพประกอบ 34 การศึกษาการแพร่ของสีเมธิลลีนบลูไปสู่ภายในอนุภาค KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิ ♦ 26 ■ 30 ▲ 40 และ ● 50 องศาเซลเซียส

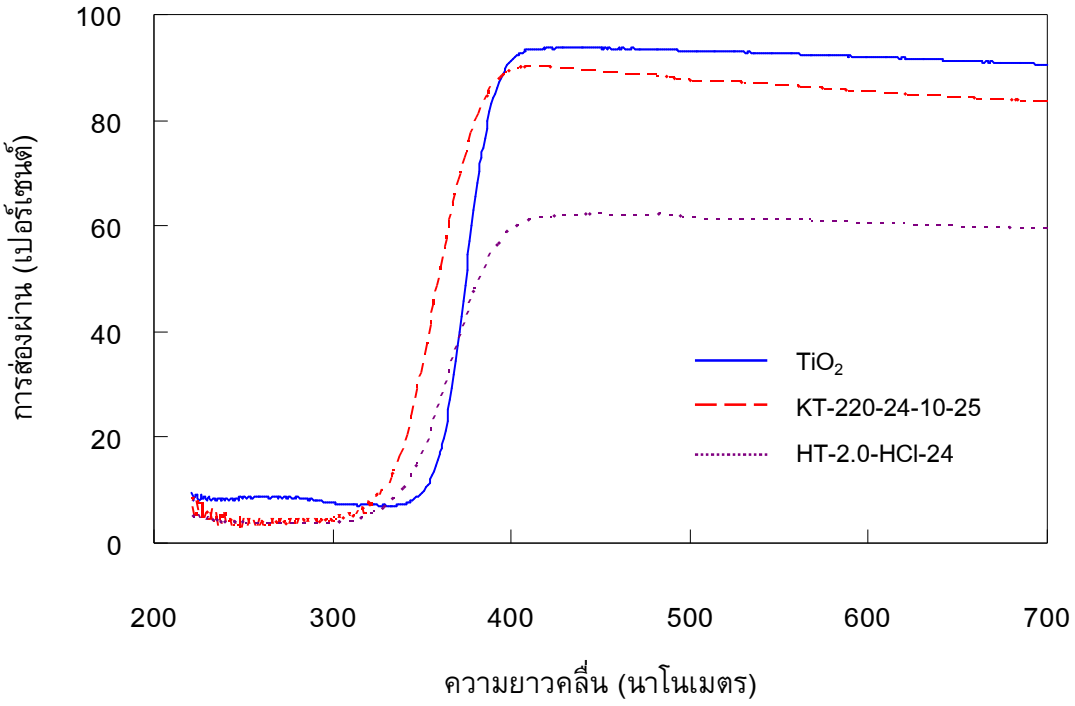
ตาราง 11 ค่าคงที่จากการศึกษาการแพร่ภายในอนุภาคของ KT-220-24-10-25 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	R^2	k_p (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$ ชั่วโมง$^{-1/2}$)	q_t (มิลลิกรัม กรัม$^{-1}$)
26	0.884	0.943	82.300
30	0.949	1.697	76.600
40	1.000	1.610	73.260
50	0.962	0.791	76.330

4.3 การย่อยสลายสีด้วยกระบวนการเร่งด้วยแสง

4.3.1 ค่าแถบช่องว่างพลังงาน

จากภาพประกอบ 35 เป็นค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิ้ล ที่ความยาวคลื่นในช่วง 200 ถึง 700 นาโนเมตร พบว่าค่าการส่องผ่านลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงความยาวคลื่น 340 ถึง 400 นาโนเมตร และลดลงจนมีค่าต่ำสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 310 นาโนเมตร เนื่องจากการดูดซับแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบการนำไฟฟ้า [Chen; et al. 2008: 179-186]



ภาพประกอบ 35 เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

จากตารางที่ 12 เป็นค่าแถบพลังงานที่คำนวณได้จากสมการ 33 ของสารประกอบโพแทสเซียมไททาเนต (KT) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและสารประกอบไฮโดรเจนไททาเนต (HT) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับ TiO_2 ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น คือที่ประมาณ 3.20 อิเล็กตรอนโวลท์

ตาราง 12 ค่าแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

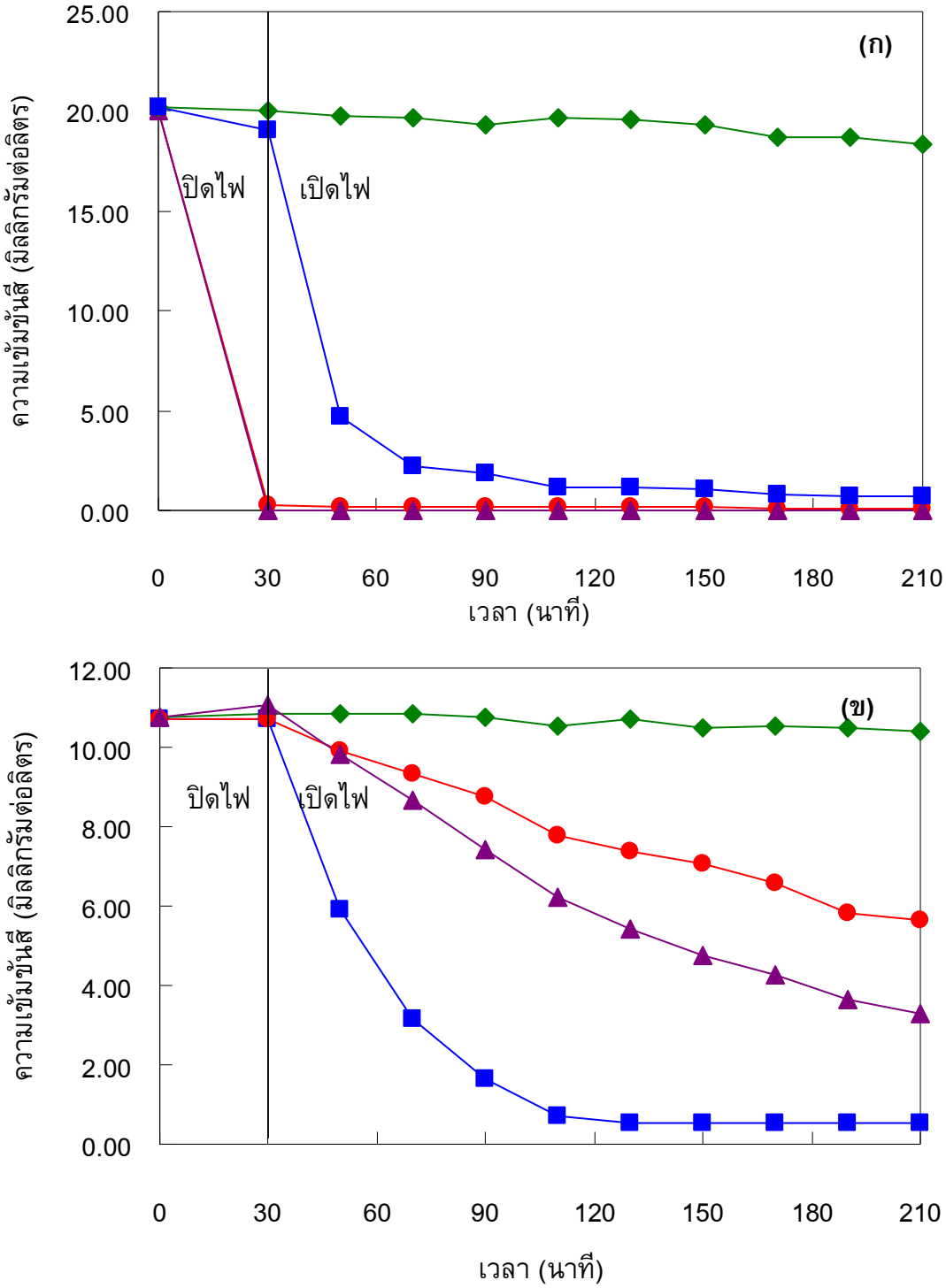
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	ค่าแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลท์)
TiO_2	390	3.18
KT-220-24-0.5-25	398	3.12
KT-220-24-1-25	392	3.16
KT-220-24-5-25	399	3.11
KT-140-24-10-25	394	3.15
KT-160-24-10-25	395	3.14
KT-180-24-10-25	391	3.17
KT-200-24-10-25	390	3.18
KT-220-24-10-25	390	3.18
KT-220-6-10-25	388	3.20
KT-220-12-10-25	389	3.19
KT-220-48-10-25	388	3.20
KT-220-72-10-25	390	3.18
KT-220-24-10-2	388	3.20
KT-220-24-10-5	384	3.23
KT-220-24-10-10	382	3.25
KT-220-24-10-15	382	3.25
KT-220-24-10-20	380	3.26
HT-0.5HCl 72	400	3.10
HT-1.0HCl 72	408	3.04
HT-2.0HCl 24	392	3.16

4.3.2 การย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูและสีรีแอกทีฟบลู 171

จากภาพประกอบ 36(ก) และ 36(ข) แสดงการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูและสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วยสารประกอบ KT-220-24-10-25 HT-1.0M-HNO_3-R3 TiO_2 และที่ไม่ได้เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสีเมธิลลีนบลูเป็น 20 พีพีเอ็ม pH 7 โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นแสงแบล็คไลท์ จากภาพประกอบ 36(ก) พบว่าความเข้มข้นของสีเมธิลลีนบลูมีค่าลดลงตั้งแต่เริ่มเปิดไฟแต่มีอัตราลดลงของสีน้อยมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสีเมธิลลีนบลูสามารถเกิดการย่อยสลายได้ด้วยแสงภายใต้การพ่นอากาศ แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO_3-R3

พบว่าในช่วงปิดไฟความเข้มข้นของสีเมธิลลีนบลูลดลงอย่างมากจนถึงศูนย์พีพีเอ็ม เนื่องจากเกิดการดูดซับโมเลกุลสีที่ผิวหน้าของ KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO_3-R3 ในขณะที่เมื่อใช้ตัวอย่างเป็น TiO_2 พบว่าในช่วงปิดไฟความเข้มข้นของสีลดลงเพียง 1 พีพีเอ็ม และหลังจากเปิดไฟพบว่าความเข้มข้นของสีมีค่าลดลงตามเวลา ซึ่งแสดงถึงเกิดกระบวนการย่อยสลายด้วยแสง จากภาพประกอบ 36(ก) พบว่า KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO_3-R3 ไม่สามารถทดสอบการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูได้ด้วยกระบวนการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง เนื่องจากสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ขึ้นได้สามารถดูดซับสีเมธิลลีนบลูได้ดีมาก ดังนั้นในการทดสอบประสิทธิภาพด้วยกระบวนการย่อยสลายด้วยแสงจึงต้องใช้โมเลกุลสีที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งในการทดลองนี้ได้ใช้สีรีแอกทีฟบลู 171 มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1,404 กรัมต่อโมล เป็นตัวแทนมลภาวะที่ใช้ในการทดสอบกระบวนการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ในขณะที่การทดสอบกระบวนการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ดังแสดงในภาพประกอบ 36(ข) พบว่าสีรีแอกทีฟบลู 171 ไม่สามารถเกิดการย่อยสลายได้ด้วยแสงภายใต้การพ่นอากาศ เนื่องจากหลังจากเปิดไฟค่าความเข้มข้นของสีไม่ลดลงตามเวลาของการเปิดไฟ แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KT-220-24-10-25 HT-1.0M-HNO_3-R3 และ TiO_2 พบว่าในช่วงปิดไฟค่าความเข้มข้นของสีไม่มีการลดลง ซึ่งแสดงถึงไม่เกิดการดูดซับของโมเลกุลสีรีแอกทีฟบลู 171 ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด แต่เมื่อหลังจากการเปิดไฟพบว่าความเข้มข้นของสีมีค่าลดลงตามเวลา ซึ่งแสดงถึงเกิดกระบวนการย่อยสลายด้วยแสง แต่จากตารางที่ 13 พบว่า TiO_2 มีค่าคงที่อัตราเร็วอันดับหนึ่งเทียมสำหรับการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 สูงกว่าสารประกอบ KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO_3-R3 เนื่องจากในกระบวนการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ซึ่งเป็นสีย้อมที่มีโครงสร้างและมวลโมเลกุลขนาดใหญ่ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดไม่สามารถดูดซับโมเลกุลสีได้ที่ผิวหน้า จึงทำให้กระบวนการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงโดยทางตรง (Direct photodegradation) ซึ่งใช้ไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{\bullet}OH$) กำจัดโมเลกุลสีที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่ได้ ดังนั้นปฏิกิริยาการย่อยสลายจึงใช้กระบวนการย่อยสลายด้วยแสงโดยทางอ้อม (Indirect photodegradation) ซึ่งเป็นการย่อยสลายสีย้อมด้วยไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{\bullet}OH$) บริเวณสารละลาย (Bulk) (Martin; & Halmann. 2004) เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคอลทำปฏิกิริยาได้ดีที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในบริเวณที่ห่างจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพในการกำจัดโมเลกุลสีด้วยไฮดรอกซิลเรดิคอลจะมีประสิทธิภาพลดลง (Martin; & Halmann. 2004) ดังนั้นจากผลการทดลองที่ได้ในภาพประกอบ 36(ก) และ 36(ข) สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายสี พ่นด้วยอากาศเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น ซึ่งอากาศยังเป็นตัวช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีในสารละลายสี ซึ่งพบว่า TiO_2 มีการกระจายตัวได้ดีกว่า KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO_3-R3 มาก จึงทำให้กระบวนการย่อยสลายโดยทางอ้อมในกรณีที่ไม่เกิดการดูดซับที่ผิวหน้าเกิดขึ้นได้ดี แต่ TiO_2 มักติด

กับภาชนะ และตกตะกอนได้ยาก ในขณะที่ KT-220-24-10-25 ไม่ติดภาชนะ และสามารถแยกตะกอนออกจากสารละลายได้ง่ายเนื่องจากเกิดการตกตะกอนได้ดี



ภาพประกอบ 36 การย่อยสลาย (ก) สีเมธิลลีนบลู และ (ข) สีรีแอกทีฟบลู 171 (ก) ด้วย ♦ Blank ■ TiO_2 ▲ HT-1.0M-HNO_3-R3 และ ● KT-220-24-10-25 ที่ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร พีเอช 7

ตาราง 13 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราเร็วอันดับหนึ่งเทียม (นาที$^{-1}$)	
	สีเมธิลลีนบลู (20 พีพีเอ็ม)	สีรีแอกทีฟบลู 171 (10 พีพีเอ็ม)
Blank	0.0004	0.0002
TiO_2	0.0235	0.0168
KT-220-24-10-25	ไม่สามารถหาค่าได้	0.0036
HT-1.0M-HNO_3-R3	ไม่สามารถหาค่าได้	0.0069

จากตารางที่ 14 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วยสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่สภาวะต่างๆ ที่ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร พีเอช 7 ภายใต้แสงแบล็คไลท์ พบว่าค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงของสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกัน

4.3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171

ในหัวข้อนี้ได้ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ได้แก่ ปัจจัยของความเข้มข้นเริ่มต้นสี ปัจจัยของความเข้มข้นเริ่มต้นตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยจากค่าพีเอช และปัจจัยจากแหล่งกำเนิดแสงต่อกระบวนการย่อยสลาย

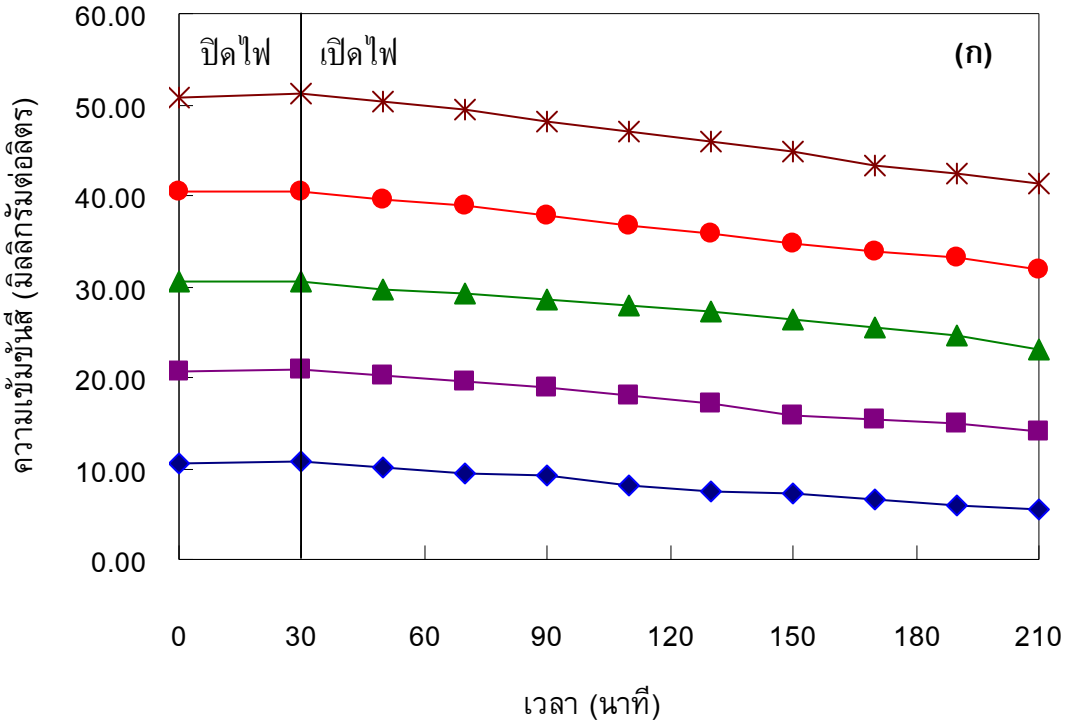
4.3.3.1 ปัจจัยของความเข้มข้นเริ่มต้นสีต่อการย่อยสลาย

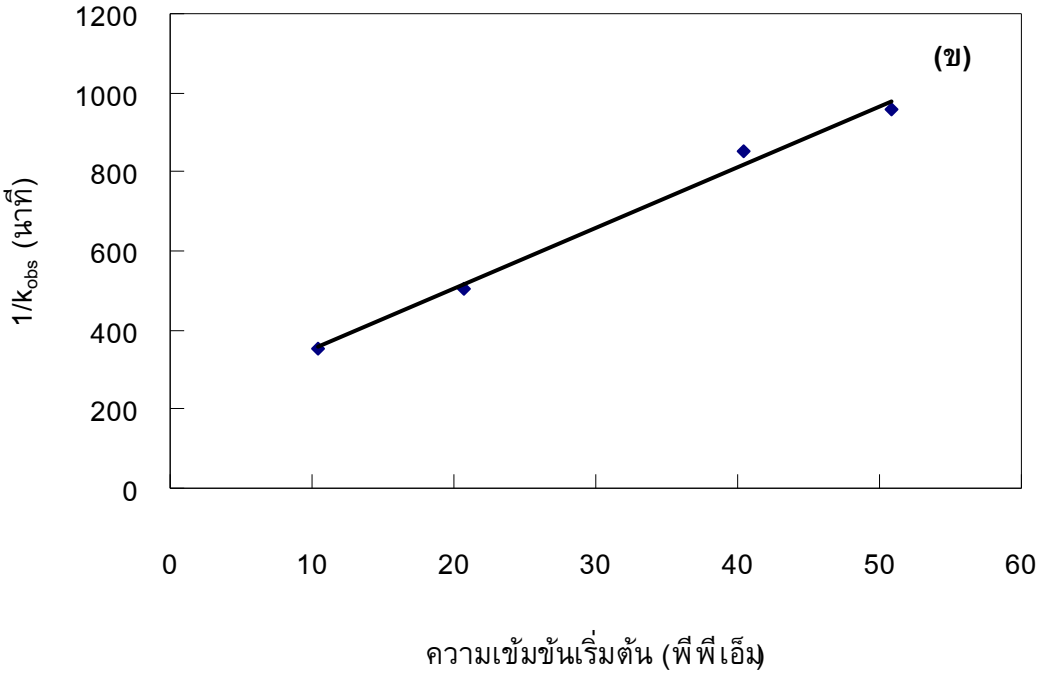
จากภาพประกอบ 37(ก) และ 37(ข) แสดงผลของความเข้มข้นเริ่มต้นสีรีแอกทีฟบลู 171 และค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ของตัวอย่าง KT-220-24-10-25 ที่ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร พีเอช 7 ภายใต้แสงแบล็คไลท์ จากภาพประกอบ 37(ก) พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเพิ่มขึ้นเป็น 10 20 30 40 และ 50 พีพีเอ็ม ทำให้ความสามารถในการย่อยสลายและค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาลดลงจาก 0.0038 0.0022 0.0014 0.0013 และ 0.0012 ชั่วโมง$^{-1}$ ตามลำดับ เนื่องจากในกระบวนการย่อยสลายด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้ ไม่สามารถดูดซับสีได้ที่บริเวณผิวหน้า ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญในกระบวนการย่อยสลายด้วยแสง (Martin; & Halmann. 2004) ทำให้ปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{\bullet}$OH) และโมเลกุลสีเกิดขึ้นได้ต่ำ เมื่อความเข้มข้นสีที่เพิ่มขึ้นจึงมีปริมาณสารที่จะเข้าทำปฏิกิริยาสูง แต่พื้นที่ผิวในการดูดซับเท่าเดิม และยังมีผลต่อการบดบังแสงหรือดูดกลืนพลังงานแสงที่ต้องไปกระตุ้นบริเวณผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดสารออกซิไดส์ (Konstantiou; & Albanis. 2004: 1-14) ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ช้าลง คัสวารันและคณะ (Kusvaran; et al. 2004: 85-93) ได้อธิบายอัตราการย่อยสลายสีในรูปแบบจำลองของแลงเมียร์ฮินเชอร์วูดแบบอันดับสอง ดังสมการ $r = k'\Phi_{OH}\Phi_{OC}$ โดย r คืออัตราการเกิดปฏิกิริยา k' คือค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับสอง Φ_{OH} และ Φ_{OC}

เป็นสัดส่วนบริเวณของไฮดรอกซิลเรดิคอลและของสารอินทรีย์ตามลำดับ โดยสมการดังกล่าวสามารถลดรูปเป็นสมการอันดับหนึ่งเทียมได้ดังสมการนี้ $\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k^{"}K} + \frac{C_0}{k^{"}}$ เมื่อ k_{obs} คือค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม $k^{"}$ คือค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับสอง และ K คือค่าคงที่ของการดูดซับ ซึ่งเมื่อนำมาเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{k_{obs}}$ และค่า C_0 ซึ่งสามารถหาค่าคงที่ของการดูดซับดังแสดงในภาพประกอบ 37(ข) ซึ่งจากการทดลองพบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับสองและค่าคงที่ของการดูดซับมีค่าเท่ากับ 0.0646 นาที $^{-1}$ พีพีเอ็ม $^{-1}$ และ 0.08 ลิตรต่อมิลลิกรัม

ตาราง 14 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาการย่อยสลาย (10^3 นาที$^{-1}$)
KT-220-24-0.5-25	4.1
KT-220-24-1-25	4.1
KT-220-24-5-25	3.4
KT-140-24-10-25	3.4
KT-160-24-10-25	1.6
KT-180-24-10-25	4.6
KT-200-24-10-25	3.6
KT-220-24-10-25	4.1
KT-220-6-10-25	3.5
KT-220-12-10-25	3.6
KT-220-48-10-25	3.8
KT-220-72-10-25	3.3
KT-220-24-10-2	4.9
KT-220-24-10-5	4.6
KT-220-24-10-10	4.9
KT-220-24-10-15	5.3
KT-220-24-10-20	5.4





ภาพประกอบ 37 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นสีต่อการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 (ก) ที่ความเข้มข้น ♦ 10 ■ 20 ▲ 30 ● 40 และ * 50 มิลลิกรัมต่อลิตรด้วย KT-220-24-10-25 และ (ข) ค่าคงที่ปฏิกิริยาปรากฏที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสี

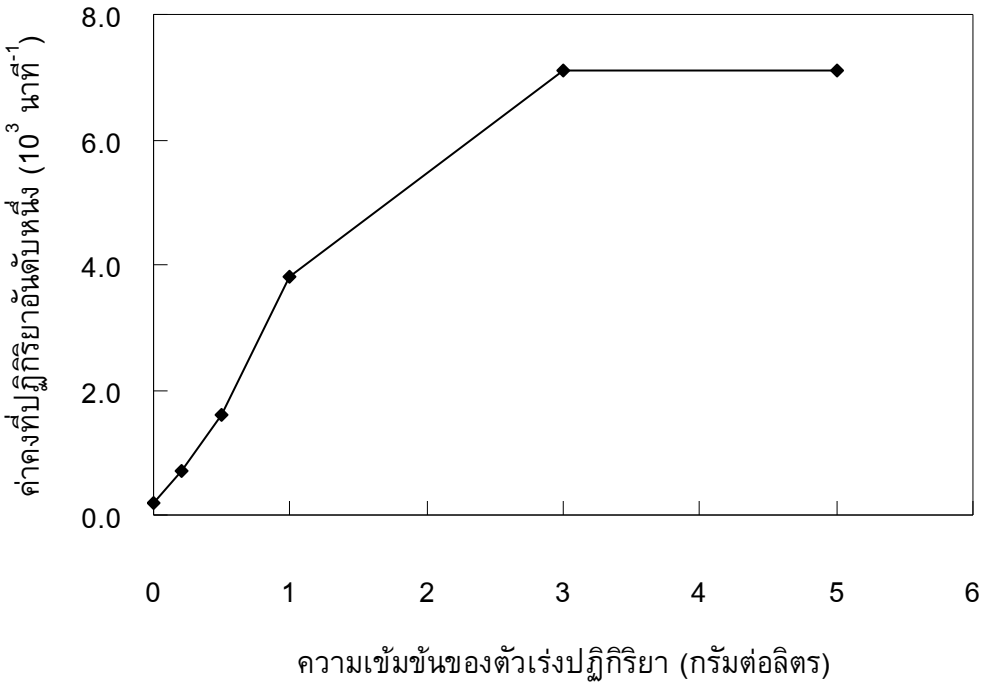
4.3.1.2 ปัจจัยของความเข้มข้นเริ่มต้นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการย่อยสลาย

จากภาพประกอบ 38 แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาการย่อยสลายอันดับหนึ่งเทียมที่ความเข้มข้นของ KT-220-24-10-25 ต่างๆ ที่พีเอช 7 เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีรีแอกทีฟบลู 171 เป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงแบล็คไลท์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ KT-220-24-10-25 เพิ่มขึ้นจาก 0 กรัมต่อลิตรเป็น 3 กรัมต่อลิตร ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น KT-220-24-10-25 ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ (Das; Baliarsingh; & Parida. 2007: 254-261; Konstantiou; & Albanis. 2004: 1-14) ทำให้ปฏิกิริยาการย่อยสลายเกิดขึ้นได้ดี แต่เมื่อความเข้มข้นของ KT-220-24-10-25 เพิ่มขึ้นจาก 3 กรัมต่อลิตรเป็น 5 กรัมต่อลิตร พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าความเข้มข้นของ KT-220-24-10-25 เพิ่มมากขึ้นอาจจะทำให้ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมมีค่าลดลง เนื่องจากอนุภาคของ KT-220-24-10-25 เกิดการจับตัวกันเป็นก้อน ทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง อีกทั้ง KT-220-24-10-25 ยังไปบดบังแสงทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงจึงเป็นสาเหตุให้ปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงลดลง (Das; Baliarsingh; & Parida. 2007: 254-261) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัม เนื่องจากในงานทดลองมีสภาวะที่ต้องทำการศึกษามาก ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการดูดซับหรือกระบวนการย่อยสลายด้วยแสง และตัวอย่างที่ได้หลังจากกระบวนการทำไฮโดรเทอร์มอลมีอย่างจำกัด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้กำหนดปริมาณตัวอย่างที่ 1 กรัมเพื่อเป็นแนวทางในการศึกษา

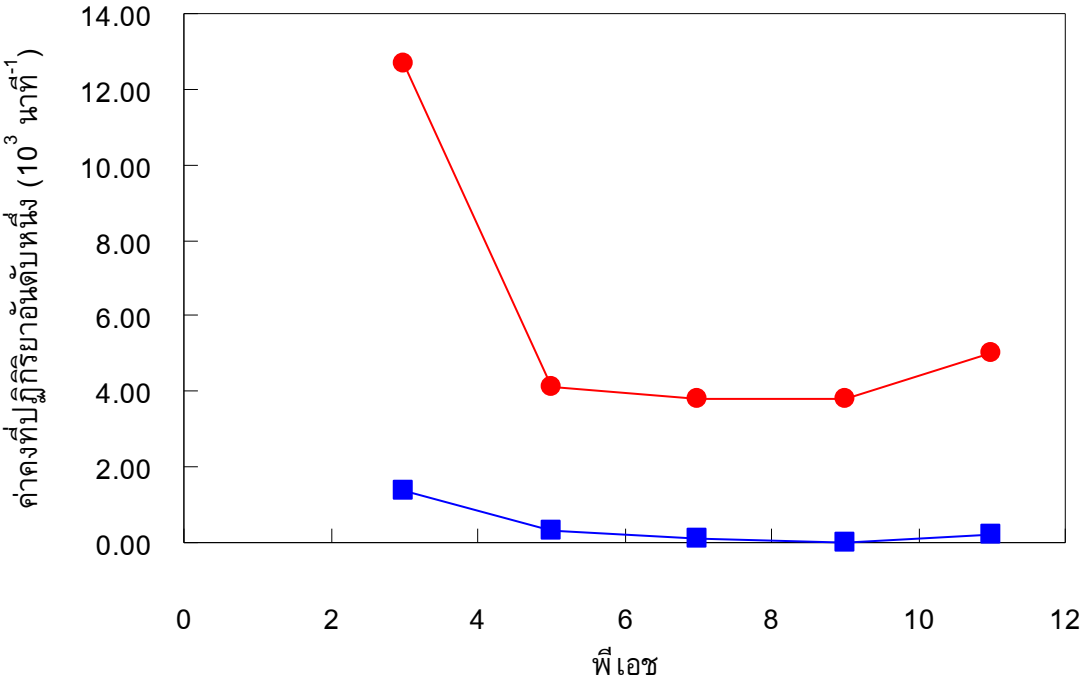
4.3.1.3 ปัจจัยจากค่าพีเอชของสารละลายสีต่อการย่อยสลาย

จากภาพประกอบ 39 แสดงค่าคงที่ปฏิกิริยาการย่อยสลายอันดับหนึ่งเทียมของสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงแบล็คไลท์ ที่พีเอช 3 5 7 9 และ 11 โดยได้ศึกษาผลของพีเอชต่อการเติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา จากภาพประกอบ 39 พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมของการย่อยสลายด้วยแสงโดยที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ดังนั้นสรุปได้ว่าปัจจัยจากค่าพีเอชของสารละลายสีมีอิทธิพลน้อยมากต่อการย่อยสลายด้วยแสง ซึ่งแสดงถึงสีรีแอกทีฟบลู 171 ไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยแสง ในขณะที่การย่อยสลายโดยใช้สารประกอบ KT-220-24-10-25 ที่ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร พบว่าที่พีเอช 3 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ได้สูงสุด ซึ่งสามารถลดความเข้มข้นของสีได้เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมเท่ากับ 0.0127 นาที $^{-1}$ ในขณะที่พีเอช 5 7 9 และ 11 มีค่าเป็น 0.0041 0.0038 0.0038 และ 0.0050 นาที $^{-1}$ ตามลำดับ เนื่องจากที่พีเอช 3 สีรีแอกทีฟบลู 171 สามารถเกิดกระบวนการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง ดังข้อมูลที่ได้จากการย่อยสลายด้วยแสงที่พีเอช 3 โดยที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่พีเอช 3 โมเลกุลของสีรีแอกทีฟบลู171 เกิดการแตกตัวเป็นโครงสร้างขนาดเล็กจน KT-220-24-10-25 สามารถดูดซับโมเลกุลสีได้ที่ผิวหน้า

ซึ่งกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการหลักที่ทำให้กระบวนการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับที่พีเอช 11 มีค่าคงที่ปฏิกิริยาสูงกว่าที่พีเอช 5 7 และ 9 เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{\bullet}OH$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์สามารถทำงานได้ดีในสภาวะที่เป็นด่าง (Konstantiou; & Albanis. 2004: 1-14) จึงเป็นสาเหตุให้กระบวนการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงมีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น



ภาพประกอบ 38 ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25 ต่างๆ ที่พีเอช 7 ความเข้มข้นเริ่มต้นสีรีแอกทีฟบลู 171 เป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

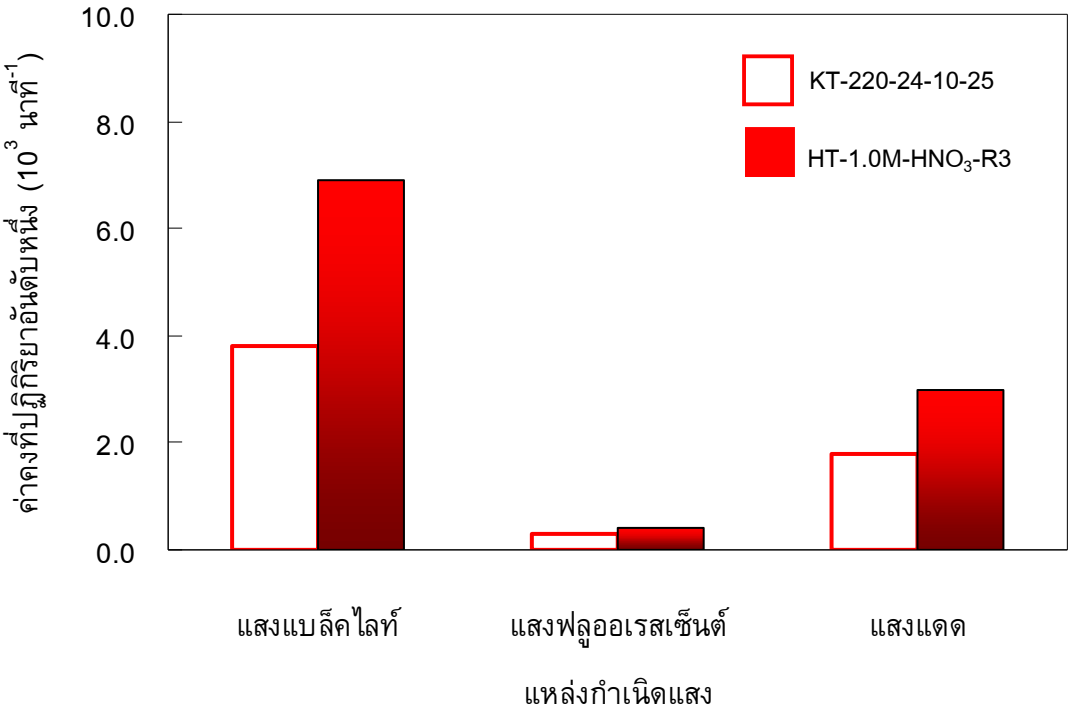


ภาพประกอบ 39 ผลของพีเอชต่อการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู171 ภายใต้แสงแบล็คไลท์ เมื่อ ■ ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา และ ● เติมตัวเร่งปฏิกิริยา KT-220-24-10-25 ที่ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร

4.3.1.4 ปัจจัยจากแหล่งกำเนิดแสงต่อการย่อยสลาย

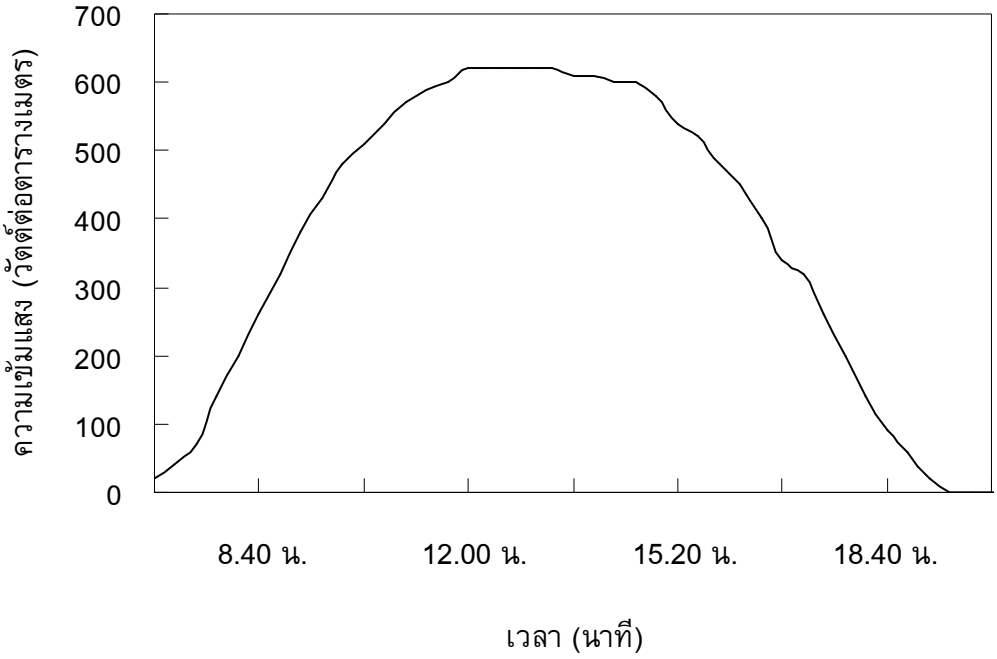
จากภาพประกอบ 40 แสดงค่าคงที่ปฏิกิริยาการย่อยสลายอันดับหนึ่งเทียมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงของ KT-220-24-10-25 และสารประกอบ HT-1.0M-HNO_3-R3 ที่ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร ภายใต้แสงแบล็คไลท์ แสงฟลูออเรสเซนต์ และแสงแดด พบว่ากระบวนการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วย KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO_3-R3 เกิดปฏิกิริยาได้ดีภายใต้แสงแบล็คไลท์ที่มีความยาวคลื่นแสงประมาณ 370 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงแสงยูวี (UV) แต่ในขณะที่การทดลองด้วยแสงฟลูออเรสเซนต์ที่มีความยาวคลื่นแสงอยู่ในช่วงมองเห็น (Visible light) ที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 830 นาโนเมตร พบว่าไม่เกิดกระบวนการย่อยสลายด้วยแสงภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ และเมื่อทำการทดลองภายใต้แสงแดดพบว่าเกิดกระบวนการย่อยสลายสีได้แต่ประสิทธิภาพในการย่อยสลายมีค่าต่ำกว่าการใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นแสงแบล็คไลท์ เนื่องจากสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีค่าแถบพลังงานในช่วง 3.1 ถึง 3.2 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือดูดกลืนคลื่นแสงได้ในช่วง 380 ถึง 400 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงแสงยูวี ดังข้อมูลที่ได้ในตารางที่ 12 แต่ในขณะที่แสงแดดมีช่วงแสงยูวีประกอบอยู่เพียง 5 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์จากความเข้มแสงทั้งหมด (Ullah. 2006) จึงทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีด้วยแสงแดดมีค่าต่ำกว่าแสง

แบล็คไลท์ และจากค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมที่ได้ จากภาพประกอบ 40 พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมของ KT-220-24-10-25 มีค่าต่ำกว่า H-titanate ซึ่งแสดงถึง H-titanate มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงได้ดีกว่า KT-220-24-10-25 เช่นเดียวกับผลที่ได้จากการทดลองของ ท่อแก้วและคณะ (Tawkaew; et al. 2001: 139-144)



ภาพประกอบ 40 ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมของการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วย KT-220-24-10-25 และ HT-1.0M-HNO$_3$-R3 ที่แหล่งกำเนิดแสงต่างๆ

จากภาพประกอบ 41 แสดงค่าความเข้มแสงของแสงอาทิตย์ที่ได้จากการเก็บข้อมูลที่สถานีวัดอากาศ สถาบันเทคโนโลยีแห่งเอเชีย จังหวัดปทุมธานี ในช่วงเวลา 7.00 ถึง 19.00 นาฬิกา เมื่อวันที่ 28 ธันวาคม 2550 จากภาพประกอบ 41 พบว่าค่าความเข้มแสงสูงสุดมีค่าประมาณ 600 วัตต์ต่อตารางเมตร โดยวัดได้ในช่วงเวลา 11.30 ถึง 13.30 นาฬิกา ซึ่งแสงจากดวงอาทิตย์ให้ค่าความเข้มแสงที่สูงมากเมื่อเทียบกับหลอดไฟแบล็คไลท์และหลอดฟลูออเรสเซ็นต์ที่มีค่าความเข้มแสงเพียง 18 และ 36 วัตต์ต่อตารางเมตร ตามลำดับ



ภาพประกอบ 41 ความเข้มแสงอาทิตย์ วันที่ 28 ธันวาคม 2550

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะจากงานวิจัย

5.1 สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$ จากสารผสมระหว่าง TiO_2 กับสารละลาย KOH ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยได้ศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา ความเข้มข้นเริ่มต้นของ KOH และปริมาณของ TiO_2 ต่อสารประกอบไททาเนตที่ได้ จากการทดลองพบว่า $K_2Ti_6O_{13}$ แบบเส้นใยสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 220 องศาเซลเซียส เวลาเริ่มต้นเป็น 12 ชั่วโมง ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย KOH เป็น 10 โมลาร์ และที่ปริมาณ TiO_2 เท่ากับ 2 ถึง 50 กรัม ซึ่งเส้นใยที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 10 ถึง 20 นาโนเมตร และมีความยาวตั้งแต่ 100 ถึง 1000 นาโนเมตร ในขณะที่สารประกอบ H-titanate เตรียมได้จากกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของ $K_2Ti_6O_{13}$ ในสารละลายกรดไนตริกหรือไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 และ 1.0 โมลาร์ จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRF พบว่าปริมาณของโพแทสเซียมมีค่าลดลงจาก 10.93 เป็น 2.21 เปอร์เซ็นต์หลังทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไนตริก ซึ่งแสดงถึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง K^+ และ H^+

จากผลการศึกษาการดูดซับสีเมธิลลีนบลูของ TiO_2 ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ที่เตรียมได้จากกระบวนการเผา และ $K_2Ti_6O_{13}$ จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับด้วยแบบจำลองของแลงเมียร์ได้ดีกว่าแบบจำลองของฟรอยด์ลิส และพบว่าจุดสมดุลของการดูดซับที่เวลา 24 ชั่วโมง $K_2Ti_6O_{13}$ มีความสามารถในการดูดซับสีเมธิลลีนบลูได้ดีกว่า $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ $K_2Ti_4O_9$ และ TiO_2 ตามลำดับ คือมีค่าสัดส่วนของการคลุมผิวหน้าที่จุดสมดุล (q_e) เป็น 149.2537 27.1739 21.8818 และ 9.6154 มิลลิกรัมต่อกรัม และจากการศึกษากลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดสามารถอธิบายได้ด้วยสมการการดูดซับแบบอันดับสองเทียม ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยกระบวนการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์ จึงสรุปได้ว่าการดูดซับสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดเป็นการดูดซับทางเคมีที่ดูดซับโมเลกุลสีบริเวณผิวหน้าแบบชั้นเดียว

การศึกษาปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงพบว่าตัวอย่าง $K_2Ti_6O_{13}$ เกิดการดูดซับในขั้นต้นได้ดีมาก จึงไม่สามารถทดสอบในขั้นตอนของกระบวนการย่อยสลายด้วยแสงได้ จึงใช้สีรีแอกทีฟบลู 171 ซึ่งมีมวลโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นตัวแทนสีในการศึกษา พบว่า KT-220-24-10-25 สามารถย่อยสลายสีได้ดีที่พีเอช 3 ภายใต้แสงแบล็คไลท์

เนื่องจากสารประกอบไททาเนตสามารถดูดกลืนคลื่นแสงได้ในช่วงแสงยูวี และยังพบว่า H-titanate มีความสามารถในการย่อยสลายสีได้ดีกว่า KT-220-24-10-25

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาพบว่าสารประกอบไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการย่อยสลายสีได้ดีเฉพาะภายใต้แสงยูวีที่มีความยาวคลื่นแสงต่ำกว่า 400 นาโนเมตร หากนำไปทดสอบการย่อยสลายภายใต้แสงอาทิตย์พบว่าความสามารถในการย่อยสลายลดลง ดังนั้นจึงควรศึกษาหรือพัฒนาสารประกอบไททาเนตเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้ภายใต้พลังงานแสงอาทิตย์

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

การบำบัดของเสียอันตรายโดยกระบวนการทางกายภาพและเคมี (2552). สืบค้นเมื่อ 4 มกราคม 2552, จาก http://www.pyo.nu.ac.th/ene/data/307431/lesson6.pdf.

จตุพร วิทยาคุณ; และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. (2547). *การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์.* กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.

ประเภทสีย้อม (2552). สืบค้นเมื่อ 5 มกราคม 2552, จาก http://www.tpa.or.th/writer/read_this_book_topic.php?passTo=925bb09fb493ae6349931312a4ca2ef6&pageid=6&bookID=370&read=true&count=true.

Abdelrasoul, F. (2006). Application of adsorption model for dye removal. *Tenth International Water Technology Conference*.

Aimable, A.; Muhr, H.; Gentric, C.; Bernard, F.; Le Cras, F.; & Aymes, D. (2008). Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanopowders in supercritical water: Towards a better control of the process. *Powder Technology*.

Augustine, A.A.; Orike, B.D. & Edidiong, A.D. (2007). Adsorption Kinetic and Modeling of Cu(III) ion Sorption from Aqueous Solution by Mercaptoacetic acid modified cassava (Manihot sculenta cranz) wastes. *EJEAFChe*. 6: 2221-2234.

Bartholomew, C.H.; & Farrauto, R.J. (2005). *FUNDAMENTAL OF INDUSTRIAL CATALYTIC PROCESSES.* Second edition. A JOHN WILEY & SONS.

Chakrabarti, S.; & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials B*. 112: 269-278.

Chen, Y.; Zhou, X.; Zhao, X.; He, X.; & Gu, X. (2008). Crystallite structure, surface morphology and optical properties of In_2O_3-TiO_2 composite thin films by sol-gel method. *Materials Science and Engineering B*. 151: 179-186.

Chiou, M. S.; & Li, H. Y. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials. B*. 93: 233-248.

Das, D. P.; Baliarsingh, N.; & Parida, K. M. (2007). Photocatalytic decolorisation of methylene blue (MB) over titania pillared zirconium phosphate (ZrP) and titanium phosphate (TiP) under solar radiation. *Journal of Molecular Catalysis A*: Chemical. 261: 254-261.

Demir, H.; Top, A.; Balkose, D.; & Ulku, S. (2008). Dye adsorption behavior of Luffa cylindrical fibers. *Journal of Hazardous Materials*. 153: 389-394.

Eren, E. (2009). Removal of dye by modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 162: 1355-1363.

Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; & Ismadij, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials.* 162: 616-645.

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

Ho Y. S.; & Chiang, C. C. (2001). Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents. *Adsorption*. 7: 139-147.

Mineral Structure and Property Data TiO_2 group. (2009). Retrieved January 9, 2009, from http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html.

Igwe, J. C.; & Abia, A. A. (2007). Adsorption kinetics and intraparticle diffusivities for bioremediation of Co (II), Fe (II) and Cu (II) ions from waste water using modified and unmodified maize cob. *Journal of Physical Sciences*. 5: 119-127.

Jain, R.; & Shrivastava, M. (2008). Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk. *Journal of Hazardous Materials*. 158: 549-556.

Karaca, S.; Gurses, A.; Acikyildiz, M.; & Ejder, M. (Korucu). (2008). Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*. 115: 376-382.

Konstantiou, I. K.; & Albanis, T. A. (2004). TiO_2-assisted photocalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*. 49: 1-14.

Kusvuran, E.; Gulnaz O.; Irmak, S.; Osman, M.; Atanur, H.; Yavuz, I.; & Erbatur, O. (2004). Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazradous Materials B.* 109: 85-93.

Li, XZ.; Liu, H.; Cheng, LF.; & Tong, HJ. (2004). Kinetic behaviour of adsorption and photocatalytic degradation of salicylic acid in aqueous TiO_2 microsphere suspension. *Journal of Chemical and Biotechnology*. 79: 774-781.

Liu, Y.; Qi, T.; & Zhang, Y. (2007). Synthesis of hexatitanate and titanium dioxide fibers by ion-exchange approach. *Materials Research Bulletin*. 42: 40-45.

Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limaee, N. Y.; & Tabrizi, N. S. (2006). Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photocatalytic reactor. *Journal of Colloid Interface Science*. 295: 159-164.

Martin M.; & Halmann. (1995). *PHOTODEGRADATION OF WATER POLLUTANTS.* Department of Environmental Sciences and Energy Research Weizmann Institute of Science Rehovot. Israel.

Ruh Ullah. (2006). *PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF METAL OXIDE NANOPARTICLES.* Master thesis. Thailand: Asian institute of technology. Coppy.

Meng, X.; Wang, D.; Liu, J.; Lin, B.; & Fu, Z. (2006). Effects of titania different phases on the microstructure and properties of $K_2Ti_6O_{13}$ nanowires. *Solid State Communications*. 137: 146-149.

Mohamed, M. M.; Mater, M.; & Al-Esaimi. (2006). Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO_2 and sulphate TiO_2 (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue dye. *Molecular Catalysis*. 255: 53-61.

Rajamathi, M.; & Seshadri R. (2002). Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal / solvothermal reaction. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 6: 337-345.

Ramaswamy, V.; Jagtap, N. B.; Vijayanand, S.; Bhange, D. S.; & Awati, P.S. (2008). Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods. *Materials Research Bulletin*. 43: 1145-1152.

Song, H.; Jiang, H.; Liu, T.; Liu, X.; & Meng, G. (2007). Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (A=Li, Na, and K). *Materials Research Bulletin*. 42: 334-344.

Song, X. C.; Zheng, F.; Yang, E.; & Wang, Y. (2007). Large-scale hydrothermal synthesis of WO_3 nanowires in the presence of K_2SO_4. *Materials Letters*. 61: 3904-3908.

Sun, X.; & Li, Y. (2003). Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes. *Chem. Eur. J*. 9: 2229-2238.

Tawkaew, S.; Fujishiro, Y.; Yin, S.; & Sato, T. (2001). Synthesis of cadmium sulfide pillared layered compounds and photocatalytic reduction of nitrate under visible light irradiation. *Colloid and Surface A. Physicochem Eng*. 179: 139-144.

Wang, B.; Shi, Y.; & Xue, D. (2007). Large aspect ratio titanate nanowire prepared by monodispersed titania submicron sphere via simple wet-chemical reactions. *Journal of Solid State Chemistry*. 180: 1028-1037.

Wang, W.; Zhang, J.; Huang, H.; Wu, Z.; & Zhang, Z. (2007). Surface-modification and characterization of H-titanate nanotube. *Colloids and Surfaces A*.

Xue, Y.; Hou, H.; & Zhu, S. (2008). Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. *Chemical engineering Journal*.

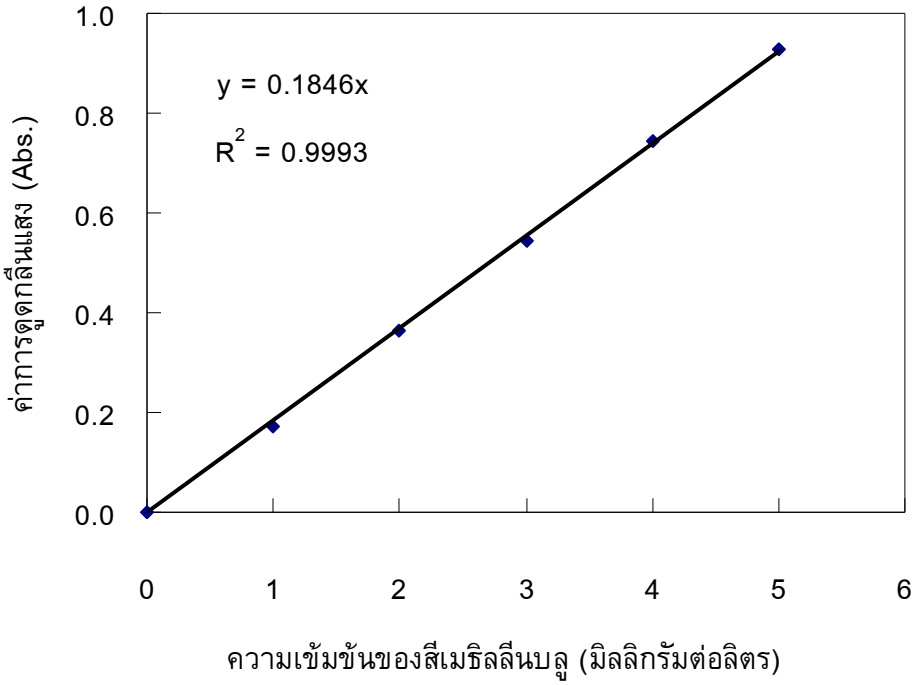
Yuan, Z.; & Su, B. (2004). Titanium oxide nanotube, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng.* 241: 173-183.

Yu, H.; Yu, J.; & Cheng, B. (2007). Photocatalytic activity of the calcined H-titanate nanowires for photocatalytic oxidation of acetone in air. *Chemosphere.* 66: 2050-2057.

Yu, Y.; & Xu, D. (2007). Single-crystalline TiO_2 nanorods: Highly active and easily recycled photocatalysts. *Applied Catalysis B.* 73: 166-171.

ภาคผนวก

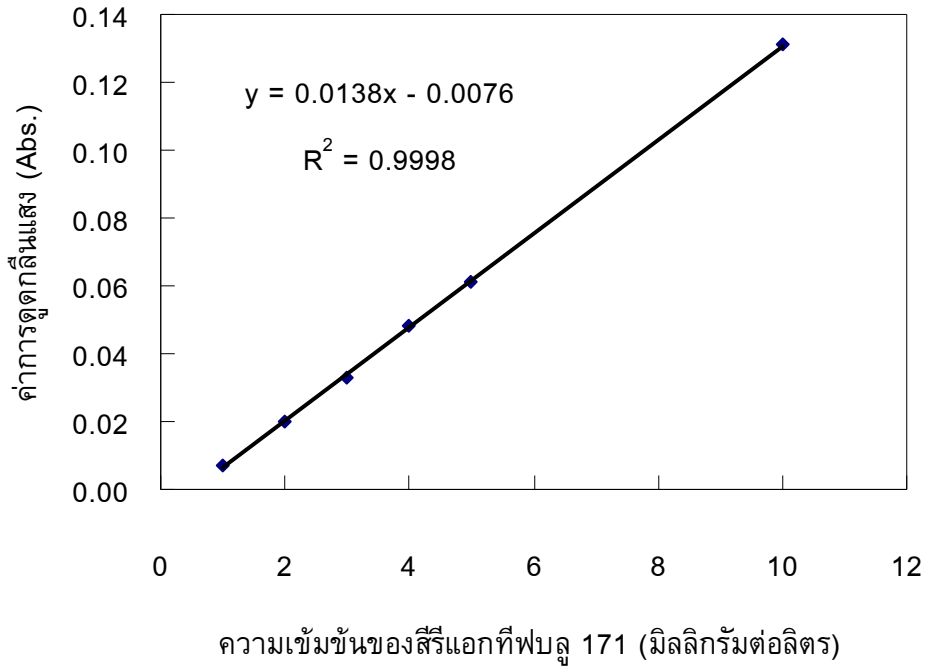
ภาคผนวก ก
กราฟความเข้มข้นมาตรฐานและข้อมูลดิบกราฟมาตรฐาน



ภาพประกอบ ก-1 กราฟมาตรฐานการดูดกลืนแสงของสีเมธิลลีนบลู

ตาราง ก-1 ค่าการดูดกลืนแสงของสีเมธิลลีนบูลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)
0.00	0.000
1.00	0.171
2.00	0.363
3.00	0.543
4.00	0.746
5.00	0.929



ภาพประกอบ ก-2 กราฟมาตรฐานการดูดกลืนแสงของสีรีแอกทีฟบลู171

ตาราง ก-2 ค่าการดูดกลืนแสงของสีรีแอกทีฟบลู 171 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่น 605 นาโนเมตร

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)
1.00	0.007
2.00	0.020
3.00	0.033
4.00	0.048
5.00	0.061
10.00	0.131

ภาคผนวก ข
ข้อมูลตำแหน่งพีคมาตรฐาน

ตาราง ข-1 ตำแหน่งพีคมาตรฐาน TiO_2 เฟสอนาเทส (JCPDS No.21-1272)

2-Theta	d(°A)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d
25.281	3.5200	100.0	(1 0 1)	12.640	0.1420	1.7850
36.946	2.4310	10.0	(1 0 3)	18.473	0.2057	2.5846
37.800	2.3780	20.0	(0 0 4)	18.900	0.2103	2.6422
38.575	2.3320	10.0	(1 1 2)	19.288	0.2144	2.6943
48.049	1.8920	35.0	(2 0 0)	24.024	0.2643	3.3209
53.890	1.6999	20.0	(1 0 5)	26.945	0.2941	3.6962
55.060	1.6665	20.0	(2 1 1)	27.530	0.3000	3.7703
62.119	1.4930	4.0	(2 1 3)	31.059	0.3349	4.2084
62.688	1.4808	14.0	(2 0 4)	31.344	0.3377	4.2431
68.760	1.3641	6.0	(1 1 6)	34.380	0.3665	4.6061
70.309	1.3378	6.0	(2 2 0)	35.154	0.3737	4.6967
74.029	1.2795	2.0	(1 0 7)	37.014	0.3908	4.9107
75.029	1.2649	10.0	(2 1 5)	37.515	0.3953	4.9673
76.017	1.2509	4.0	(3 0 1)	38.009	0.3997	5.0229
80.725	1.1894	2.0	(0 0 8)	40.362	0.4204	5.2827
82.136	1.1725	2.0	(3 0 3)	41.068	0.4264	5.3588
82.659	1.1664	6.0	(2 2 4)	41.330	0.4287	5.3868
83.146	1.1608	4.0	(3 1 2)	41.573	0.4307	5.4128
93.217	1.0600	2.0	(2 1 7)	46.609	0.4717	5.9275
94.178	1.0517	4.0	(3 0 5)	47.089	0.4754	5.9743
95.139	1.0436	4.0	(3 2 1)	47.570	0.4791	6.0207
98.315	1.0182	2.0	(1 0 9)	49.158	0.4911	6.1709

ตาราง ข-1 (ต่อ)

2-Theta	d(°A)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d
99.801	1.0070	2.0	(2 0 8)	49.900	0.4965	6.2395
101.217	0.9967	2.0	(3 2 3)	50.609	0.5017	6.3040
107.444	0.9555	4.0	(3 1 6)	53.722	0.5233	6.5758
108.959	0.9464	4.0	(4 0 0)	54.479	0.5283	6.6390
112.836	0.9246	2.0	(3 0 7)	56.418	0.5408	6.7956
113.857	0.9192	2.0	(3 2 5)	56.928	0.5440	6.8355
114.904	0.9138	2.0	(4 1 1)	57.452	0.5472	6.8759
118.434	0.8966	4.0	(2 1 9)	59.217	0.5577	7.0078
120.099	0.8890	2.0	(2 2 8)	60.049	0.5624	7.0677
121.720	0.8819	2.0	(4 1 3)	60.860	0.5670	7.1246
122.331	0.8793	2.0	(4 0 4)	61.165	0.5686	7.1457
131.029	0.8464	2.0	(4 20)	65.514	0.5907	7.4234
135.991	0.8308	2.0	(3 2 7)	67.996	0.6018	7.5628
137.384	0.8268	4.0	(4 1 5)	68.692	0.6047	7.5994
143.878	0.8102	2.0	(3 0 9)	71.939	0.6171	7.7551
150.028	0.7974	4.0	(4 2 4)	75.014	0.6270	7.8796
152.622	0.7928	2.0	(0 0 12)	76.311	0.6307	7.9253

ตาราง ข-2 ตำแหน่งพีคมาตรฐาน $K_2Ti_6O_{13}$ (JCPDS No. 40-0403)

2-Theta	d(°A)	I(f)	(hkl)	Theta	1/(2d)	2pi/d
11.484	7.6990	100.0	(2 0 0)	5.742	0.0649	0.8161
13.823	6.4010	67.0	(2 0 -1)	6.912	0.0781	0.9816
19.734	4.4950	13.0	(0 0 2)	9.867	0.1112	1.3978
24.111	3.6880	67.0	(1 1 0)	12.056	0.1356	1.7037
29.257	3.0500	100.0	(3 1 0)	14.629	0.1639	2.0601
29.940	2.9820	67.0	(3 1 -1)	14.970	0.1677	2.1070
30.126	2.9640	67.0	(2 0 -3)	15.063	0.1687	2.1198

ตาราง ข-2 (ต่อ)

2-Theta	d(°A)	I(f)	(hkl)	Theta	1/(2d)	2pi/d
30.753	2.9050	13.0	(1 1 -2)	15.376	0.1721	2.1629
31.913	2.8020	33.0	(3 1 1)	15.956	0.1784	2.2424
31.995	2.7950	33.0	(1 1 2)	15.997	0.1789	2.2480
33.770	2.6520	7.0	(3 1 -2)	16.885	0.1885	2.3692
34.728	2.5810	7.0	(6 0 -1)	17.364	0.1937	2.4344
43.058	2.0990	33.0	(4 0 -4)	21.529	0.2382	2.9934
43.516	2.0780	33.0	(6 0 2)	21.758	0.2406	3.0237
44.484	2.0350	7.0	(3 1 3)	22.242	0.2457	3.0876
45.305	2.0000	7.0	(5 1 -3)	22.652	0.2500	3.1416
47.887	1.8980	100.0	(0 2 0)	23.944	0.2634	3.3104
52.068	1.7550	7.0	(5 1 -4)	26.034	0.2849	3.5802
55.150	1.6640	7.0	(7 1 2)	27.575	0.3005	3.7760
57.636	1.5980	13.0	(2 2 -3)	28.818	0.3129	3.9319
58.846	1.5680	7.0	(7 1 -4)	29.423	0.3189	4.0071
59.471	1.5530	7.0	(4 2 2)	29.735	0.3220	4.0458
60.197	1.5360	7.0	(5 1 -5)	30.098	0.3255	4.0906
60.501	1.5290	7.0	(6 2 -1)	30.250	0.3270	4.1093
61.981	1.4960	7.0	(0 0 6)	30.990	0.3342	4.2000
65.494	1.4240	7.0	(2 0 6)	32.747	0.3511	4.4123
66.333	1.4080	7.0	(4 2 -4)	33.166	0.3551	4.4625
66.708	1.4010	7.0	(6 2 2)	33.354	0.3569	4.4848

ภาคผนวก ค
ผลข้อมูลดิบการดูดซับสีเมธิลลีนบลู

ตาราง ค-1 ผลการดูดซับสารละลายสีเมธิลลีนบลูของ TiO_2 ที่ความเข้มข้นสีต่าง ๆ เมื่อใช้สารดูดซับ 1 กรัม สารละลายสีเมธิลลีนบลู 100 มิลลิลิตร ที่พีเอช 7 อุณหภูมิห้อง

เวลา (ชั่วโมง)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.) ความเข้มข้น (พีพีเอ็ม)						
	10	40	50	100	150	200	250
0.0	0.738*	0.444**	0.556**	0.799***	1.148***	1.557***	0.963***
0.5	0.036**	0.205**	0.329**	0.590***	0.956***	1.291***	1.632***
1.0	0.032**	0.196**	0.319**	0.571***	0.943***	1.286***	1.622***
1.5	0.030**	0.194**	0.314**	0.565***	0.936***	1.256***	1.598***
2.0	0.035**	0.192**	0.315**	0.560***	0.915***	1.244***	1.599***
3.0	0.042**	0.190**	0.303**	0.523***	0.916***	1.246***	1.598***
4.0	0.030**	0.188**	0.298**	0.522***	0.916***	1.258***	1.596***
5.0	0.039**	0.184**	0.300**	0.531***	0.915***	1.248***	1.602***
6.0	0.042**	0.192**	0.298**	0.530***	0.913***	1.268***	1.600***
8.0	0.040**	0.189**	0.301**	0.531***	0.866***	1.260***	1.599***
14.0	0.032**	0.176**	0.298**	0.522***	0.847***	1.254***	1.596***
24.0	0.030**	0.188**	0.300**	0.505***	0.851***	1.248***	1.592***

หมายเหตุ : เจือจาง * 2.5 เท่า

** 16.67 เท่า

*** 25 เท่า

ตาราง ค-2 ผลการดูดซับสารละลายสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_4O_9$ ที่ความเข้มข้นสีต่าง ๆ เมื่อใช้สารดูดซับ 1 กรัม สารละลายสีเมธิลลีนบลู 100 มิลลิลิตร ที่พีเอช 7 อุณหภูมิห้อง

เวลา (ชั่วโมง)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)						
	ความเข้มข้น (พีพีเอ็ม)						
	10	40	50	100	150	200	250
0.0	0.738*	0.444**	0.556**	0.799***	1.087***	1.478***	1.906***
0.5	0.005**	0.035**	0.156**	0.184***	0.542***	0.865***	1.192***
1.0	0.007**	0.036**	0.150**	0.159***	0.531***	0.840***	1.154***
1.5	0.010**	0.031**	0.061**	0.148***	0.510***	0.798***	1.108***
2.0	0.012**	0.026**	0.060**	0.150***	0.490***	0.796***	1.092***
3.0	0.008**	0.033**	0.059**	0.139***	0.463***	0.770***	1.068***
4.0	0.007**	0.026**	0.059**	0.129***	0.448***	0.751***	1.030***
5.0	0.010**	0.040**	0.054**	0.134***	0.422***	0.720***	0.962***
6.0	0.007**	0.033**	0.053**	0.129***	0.392***	0.693***	0.962***
8.0	0.008**	0.040**	0.053**	0.116***	0.385***	0.679***	0.966***
14.0	0.010**	0.037**	0.043**	0.093***	0.371***	0.651***	0.912***
24.0	0.007**	0.030**	0.043**	0.096***	0.357***	0.640***	0.895***

หมายเหตุ : เจือจาง * 2.5 เท่า

** 16.67 เท่า

*** 25 เท่า

ตาราง ค-3 ผลการดูดซับสารละลายสีเมธิลลีนบลูของ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ที่ความเข้มข้นสีต่าง ๆ เมื่อใช้สารดูดซับ 1 กรัม สารละลายสีเมธิลลีนบลู 100 มิลลิลิตร ที่พีเอช 7 อุณหภูมิห้อง

เวลา (ชั่วโมง)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)						
	ความเข้มข้น (พีพีเอ็ม)						
	10	40	50	100	150	200	250
0.0	0.738*	0.444**	0.556**	0.799***	1.087***	1.478***	1.906***
0.5	0.000**	0.020**	0.182**	0.259***	0.594***	0.940***	1.320***
1.0	0.001**	0.019**	0.170**	0.232***	0.589***	0.948***	1.292***
1.5	0.006**	0.018**	0.036**	0.229***	0.574***	0.918***	1.288***
2.0	0.002**	0.011**	0.037**	0.228***	0.568***	0.895***	1.274***
3.0	0.003**	0.007**	0.040**	0.183***	0.557***	0.883***	1.238***
4.0	0.002**	0.007**	0.039**	0.183***	0.520***	0.853***	1.230***
5.0	0.003**	0.010**	0.036**	0.180***	0.496***	0.848***	1.168***
6.0	0.001**	0.010**	0.037**	0.181***	0.488***	0.847***	1.154***
8.0	0.003**	0.010**	0.037**	0.167***	0.454***	0.830***	1.172***
14.0	0.004**	0.012**	0.037**	0.159***	0.447***	0.803***	1.094***
24.0	0.002**	0.007**	0.038**	0.128***	0.417***	0.748***	1.074***

หมายเหตุ : เจือจาง * 2.5 เท่า

** 16.67 เท่า

*** 25 เท่า

ตาราง ค-4 ผลการดูดซับสารละลายสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่ความเข้มข้นสีต่าง ๆ เมื่อใช้สารดูดซับ 1 กรัม สารละลายสีเมธิลลีนบลู 100 มิลลิลิตร ที่พีเอช 7 อุณหภูมิห้อง

เวลา (ชั่วโมง)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)									
	ความเข้มข้น (พีพีเอ็ม)									
	10	40	50	100	150	200	250	500	750	1000
0.0	0.738*	0.444**	0.556**	0.799***	1.087***	1.478***	1.906***	0.977^	1.172^^	1.172^^^
0.5	0.000**	0.009**	0.083**	0.015***	0.022***	0.020***	0.049***	0.295****	0.833****	1.486****
1.0	0.000**	0.001**	0.076**	0.012***	0.023***	0.021***	0.038***	0.400***	0.798****	1.360****
1.5	0.004**	0.000**	0.012**	0.012***	0.021***	0.020***	0.020***	0.385***	0.697****	1.347****
2.0	0.002**	0.000**	0.013**	0.008***	0.016***	0.019***	0.022***	0.227***	0.653****	1.335****
3.0	0.002**	0.000**	0.013**	0.008***	0.018***	0.018***	0.022***	0.211***	0.626****	1.319****
4.0	0.006**	0.001**	0.011**	0.009***	0.018***	0.018***	0.020***	0.207***	0.602****	1.293****
5.0	0.006**	0.006**	0.008**	0.010***	0.016***	0.018***	0.021***	0.172***	0.594****	1.286****
6.0	0.002**	0.008**	0.008**	0.010***	0.017***	0.016***	0.020***	0.163***	0.541****	1.275****
8.0	0.006**	0.000**	0.008**	0.005***	0.020***	0.017***	0.022***	0.141***	0.528****	1.269****
14.0	0.005**	0.005**	0.007**	0.008***	0.021***	0.015***	0.021***	0.138***	0.500****	1.256****
24.0	0.002**	0.005**	0.007**	0.007***	0.016***	0.014***	0.019***	0.102***	0.452****	1.189****

หมายเหตุ : เจือจาง * 2.5 ** 16.67 *** 25 **** 50 ^ 100 ^^ 125 ^^^ 166.67 เท่า

ตาราง ค-5 ผลการดูดซับสารละลายสีเมธิลลีนบลูของ TiO_2 $K_2Ti_4O_9$ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ หรือ HT ที่ความเข้มข้นสี 250 พีพีเอ็ม และ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่ความเข้มข้นสี 500 พีพีเอ็ม เมื่อใช้สารดูดซับ 1 กรัม สารละลายสีเมธิลลีนบลู 100 มิลลิลิตร พีเอช 7 ที่อุณหภูมิ 30 40 และ 50 องศาเซลเซียส

เวลา (ชั่วโมง)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)											
	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)											
	30				40				50			
	TiO_2	$K_2Ti_4O_9$	HT	$K_2Ti_6O_{13}$	TiO_2	$K_2Ti_4O_9$	HT	$K_2Ti_6O_{13}$	TiO_2	$K_2Ti_4O_9$	HT	$K_2Ti_6O_{13}$
0.0	1.002**	1.002**	1.002**	0.994***	0.995**	0.995**	0.995**	1.012***	0.995**	0.995**	0.995**	1.001***
0.5	1.638*	1.258*	1.276*	0.901*	1.621*	1.205*	1.288*	1.095*	1.606*	1.188*	1.284*	0.800*
1.0	1.605*	1.246*	1.273*	0.752*	1.618*	1.173*	1.271*	1.026*	1.589*	1.171*	1.257*	0.670*
1.5	1.637*	1.219*	1.194*	0.648*	1.589*	1.176*	1.215*	0.906*	1.584*	1.091*	1.208*	0.347*
2.0	1.616*	1.203*	1.197*	0.563*	1.598*	1.166*	1.205*	0.834*	1.572*	1.101*	1.208*	0.287*
3.0	1.630*	1.167*	1.189*	0.447*	1.597*	1.138*	1.180*	0.706*	1.559*	1.073*	1.158*	0.272*
4.0	1.635*	1.160*	1.171*	0.368*	1.588*	1.082*	1.159*	0.615*	1.552*	1.051*	1.148*	0.213*
5.0	1.642*	1.156*	1.160*	0.315*	1.585*	1.080*	1.152*	0.539*	1.557*	1.020*	1.125*	0.209*
6.0	1.637*	1.139*	1.146*	0.289*	1.587*	1.081*	1.153*	0.477*	1.581*	1.018*	1.123*	0.207*
8.0	1.622*	1.103*	1.149*	0.252*	1.580*	1.051*	1.127*	0.395*	1.581*	0.966*	1.091*	0.187*
14.0	1.638*	1.044*	1.140*	0.174*	1.579*	0.990*	1.097*	0.272*	1.565*	0.829*	1.046*	0.152*
24.0	1.602*	0.992*	1.118*	0.135*	1.559*	0.896*	1.064*	0.203*	1.544*	0.655*	1.000*	0.135*

หมายเหตุ : เจือจาง * 25 ** 50 *** 100 เท่า

ภาคผนวก ง
ผลข้อมูลดิบการย่อยสลายสารละลายสีเมธิลลีนบลู

ตาราง ง-1 ผลการย่อยสลายสีเมธิลลีนบลู ของสารประกอบไททาเนต และ TiO_2 ที่ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร และไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของสีเริ่มต้นเป็น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอช 7 ภายใต้แสงแบล็คไลท์

เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)			
	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา			
	ไม่มีตัวเร่ง	TiO_2	KT-220-24-10-25	HT-1M-HNO_3-R3
0	0.373**	0.299***	1.481*	1.477*
30	0.370**	0.282***	0.041	0.008
50	0.365**	0.070	0.038	0.006
70	0.363**	0.033	0.035	0.005
90	0.356**	0.028	0.033	0.004
110	0.364**	0.017	0.032	0.004
130	0.361**	0.017	0.031	0.006
150	0.357**	0.016	0.027	0.003
170	0.345**	0.012	0.024	0.003
190	0.345**	0.010	0.020	0.002
210	0.338**	0.010	0.016	0.004

หมายเหตุ : เจือจาง * 2.5 เท่า
** 10 เท่า
*** 12.5 เท่า

ภาคผนวก จ
ผลข้อมูลดิบการย่อยสลายสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171

หมายเหตุ : กำหนดให้

หมายเลข	ตัวเร่งปฏิกิริยา
1	KT-220-24-0.5-25
2	KT-220-24-1-25
3	KT-220-24-5-25
4	KT-220-24-10-25
5	KT-140-24-10-25
6	KT-160-24-10-25
7	KT-180-24-10-25
8	KT-200-24-10-25
9	KT-220-6-10-25
10	KT-220-12-10-25
11	KT-220-48-10-25
12	KT-220-72-10-25
13	KT-220-24-10-2
14	KT-220-24-10-5
15	KT-220-24-10-10
16	KT-220-24-10-15
17	KT-220-24-10-20

ตาราง จ-1 ผลการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ของสารประกอบไททาเนตชนิดต่างๆ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัมต่อลิตร ที่ความเข้มข้นของสีเริ่มต้นเป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอช 7 ภายใต้แสงแบล็คไลท์

เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)																
	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0	0.141	0.140	0.140	0.141	0.142	0.144	0.141	0.140	0.140	0.142	0.142	0.141	0.141	0.142	0.141	0.141	0.142
30	0.142	0.141	0.142	0.142	0.143	0.143	0.142	0.140	0.141	0.143	0.147	0.142	0.143	0.144	0.143	0.143	0.143
50	0.131	0.129	0.135	0.130	0.137	0.140	0.132	0.129	0.134	0.132	0.133	0.136	0.125	0.130	0.131	0.130	0.132
70	0.121	0.117	0.126	0.121	0.130	0.138	0.120	0.121	0.124	0.126	0.125	0.125	0.116	0.118	0.123	0.119	0.119
90	0.113	0.113	0.126	0.115	0.122	0.135	0.114	0.113	0.117	0.122	0.116	0.123	0.106	0.111	0.112	0.108	0.108
110	0.098	0.099	0.107	0.100	0.109	0.128	0.099	0.100	0.105	0.104	0.102	0.108	0.091	0.094	0.102	0.089	0.091
130	0.094	0.089	0.100	0.091	0.101	0.120	0.089	0.094	0.098	0.098	0.095	0.100	0.082	0.088	0.084	0.079	0.080
150	0.083	0.083	0.093	0.081	0.093	0.116	0.082	0.090	0.091	0.086	0.085	0.093	0.074	0.083	0.083	0.076	0.074
170	0.080	0.076	0.091	0.077	0.091	0.114	0.074	0.083	0.083	0.085	0.082	0.088	0.066	0.072	0.070	0.064	0.070
190	0.069	0.068	0.081	0.071	0.080	0.110	0.065	0.073	0.080	0.078	0.074	0.082	0.058	0.062	0.058	0.060	0.058
210	0.065	0.064	0.075	0.065	0.078	0.108	0.058	0.070	0.072	0.074	0.072	0.078	0.058	0.059	0.058	0.050	0.049

ตาราง จ-2 ผลการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ด้วยแสงที่พีเอชต่างๆ โดยเติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (KT-220-24-10-25) ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร เมื่อความเข้มข้นของสีเริ่มต้นเป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงแบล็คไลท์

เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)									
	พีเอช									
	3		5		7		9		11	
	เติม	ไม่เติม	เติม	ไม่เติม	เติม	ไม่เติม	เติม	ไม่เติม	เติม	ไม่เติม
0	0.141	0.137	0.139	0.137	0.137	0.141	0.138	0.136	0.142	0.139
30	0.091	0.133	0.142	0.136	0.140	0.141	0.143	0.137	0.146	0.140
50	0.051	0.126	0.136	0.136	0.132	0.140	0.140	0.137	0.137	0.136
70	0.025	0.123	0.121	0.136	0.122	0.139	0.135	0.137	0.124	0.138
90	0.019	0.118	0.120	0.134	0.120	0.139	0.122	0.134	0.117	0.135
110	0.003	0.115	0.105	0.133	0.104	0.138	0.112	0.137	0.104	0.135
130	0.002	0.114	0.093	0.131	0.096	0.138	0.099	0.136	0.093	0.135
150	0.004	0.109	0.085	0.132	0.091	0.138	0.091	0.135	0.082	0.134
170	0.003	0.105	0.080	0.129	0.082	0.138	0.089	0.135	0.072	0.133
190	0.002	0.102	0.072	0.129	0.075	0.138	0.078	0.134	0.066	0.134
210	0.002	0.103	0.065	0.131	0.068	0.138	0.070	0.135	0.055	0.134

ตาราง จ-3 ผลการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ของสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$ ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ ของสี พีเอช 7 ภายใต้แสงแบล็คไลท์

เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)				
	ความเข้มข้นเริ่มต้นสี (มิลลิกรัมต่อลิตร)				
	10	20	30	40	50
0	0.137	0.279	0.413	0.550	0.694
30	0.140	0.280	0.413	0.550	0.700
50	0.132	0.272	0.403	0.538	0.688
70	0.122	0.262	0.395	0.528	0.674
90	0.120	0.253	0.386	0.513	0.658
110	0.104	0.241	0.376	0.498	0.642
130	0.096	0.228	0.368	0.488	0.625
150	0.091	0.212	0.357	0.472	0.612
170	0.082	0.205	0.343	0.461	0.591
190	0.075	0.198	0.331	0.449	0.577
210	0.068	0.188	0.312	0.433	0.563

ตาราง จ-4 ผลการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ของสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่ปริมาณต่างๆ พี เอช 7 ความเข้มข้นเริ่มต้นสีเป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงแบล็คไลท์

เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)				
	ปริมาณของสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$ (กรัม)				
	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0
0	0.138	0.144	0.137	0.142	0.138
30	0.141	0.140	0.140	0.148	0.142
50	0.137	0.138	0.132	0.128	0.139
70	0.138	0.133	0.122	0.110	0.111
90	0.137	0.132	0.120	0.102	0.097
110	0.129	0.121	0.104	0.085	0.076
130	0.129	0.118	0.096	0.068	0.067
150	0.126	0.115	0.091	0.058	0.058
170	0.130	0.114	0.082	0.053	0.050
190	0.123	0.108	0.075	0.040	0.041
210	0.122	0.103	0.068	0.038	0.039

ตาราง จ-5 ผลการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ของสารประกอบ $K_2Ti_6O_{13}$ และ H-titanate ที่ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร พีเอช 7 ความเข้มข้นเริ่มต้นสีเป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แหล่งกำเนิดแสงต่างๆ

เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)					
	แหล่งกำเนิดแสง					
	แบล็คไลท์		ฟลูออเรสเซนต์		แสงแดด	
	$K_2Ti_6O_{13}$	H-titanate	$K_2Ti_6O_{13}$	H-titanate	$K_2Ti_6O_{13}$	H-titanate
0	0.137	0.141	0.140	0.148	0.139	0.140
30	0.140	0.145	0.144	0.152	0.140	0.143
50	0.132	0.128	0.143	0.151	0.139	0.133
70	0.122	0.112	0.143	0.150	0.135	0.125
90	0.120	0.095	0.141	0.151	0.132	0.124
110	0.104	0.078	0.141	0.147	0.123	0.109
130	0.096	0.067	0.139	0.145	0.120	0.101
150	0.091	0.058	0.139	0.145	0.115	0.096
170	0.082	0.051	0.142	0.146	0.110	0.094
190	0.075	0.043	0.135	0.142	0.103	0.085
210	0.068	0.038	0.136	0.141	0.102	0.081

ภาคผนวก ฉ
การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายสีเมธิลลีนบลู

จากตาราง ค-1 ผลการดูดซับสารละลายสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่เวลา 0 นาที ความเข้มข้นเริ่มต้นสีเมธิลลีนบลูเป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าการดูดกลืนแสงก่อนทำการดูดซับ 0.738 เจือจาง 2.5 เท่า

การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายสีเมธิลลีนบลู

จากภาพประกอบ ก-1 สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของสารละลายสีเมธิลลีนบลู คือ

$$y = 0.1846x$$

เมื่อ y คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)
x คือ ความเข้มข้นของสารละลายสีเมธิลลีนบลู (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ได้ความเข้มข้นของสารละลายสีเมธิลลีนบลูเมื่อทำการเจือจาง 2.5 เท่า เป็น

$$0.738 = 0.1846x$$

$$x = 3.99 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายสีเมธิลลีนบลูก่อนทำการเจือจาง 2.5 เท่า เป็น

$$3.99 \times 2.5 = 9.97 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$$

ภาคผนวก ช
การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171

จากตาราง จ-1 ผลการย่อยสลายสีรีแอกทีฟบลู 171 ของ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่เวลา 0 นาที ความเข้มข้นเริ่มต้นสีรีแอกทีฟบลู 171 เป็น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความเข้มข้นสีก่อนทำการย่อยสลายเป็น 0.141

การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171

จากภาพประกอบ ก-2 สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171 คือ

$$y = 0.0138x - 0.0076$$

เมื่อ y คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Abs.)
x คือ ความเข้มข้นของสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171 (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ได้ความเข้มข้นของสารละลายสีรีแอกทีฟบลู 171 เป็น

$$0.141 = 0.0138x - 0.0076$$

$$x = (0.141 + 0.0076) / 0.0138 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$$

$$= 10.77 \text{ มิลลิกรัมต่อกรัม}$$

ภาคผนวก ซ
การคำนวณหาแบบจำลองการดูดซับสารละลายสีเมธิลลีนบลู

การคำนวณการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์

จาก $$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_e} + \frac{1}{K_L q_e}$$

เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของสีเมธิลลีนบลูที่สมดุลหลังทำการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

q คือ ปริมาณการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับ ณ จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

K_L คือ ค่าคงที่สมดุล

- การคำนวณหาแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ทำตามขั้นตอนดังนี้

1. หา C_e จากความเข้มข้นของสีเมธิลลีนบลูที่เหลืออยู่หลังทำการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)
2. q มีค่าประมาณ q_e ซึ่งหาได้จาก

$$q = \frac{\text{ปริมาณสีที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) x ปริมาตรของสารละลายสี (ลิตร)}}{\text{น้ำหนักตัวดูดซับ (กรัม)}}$$

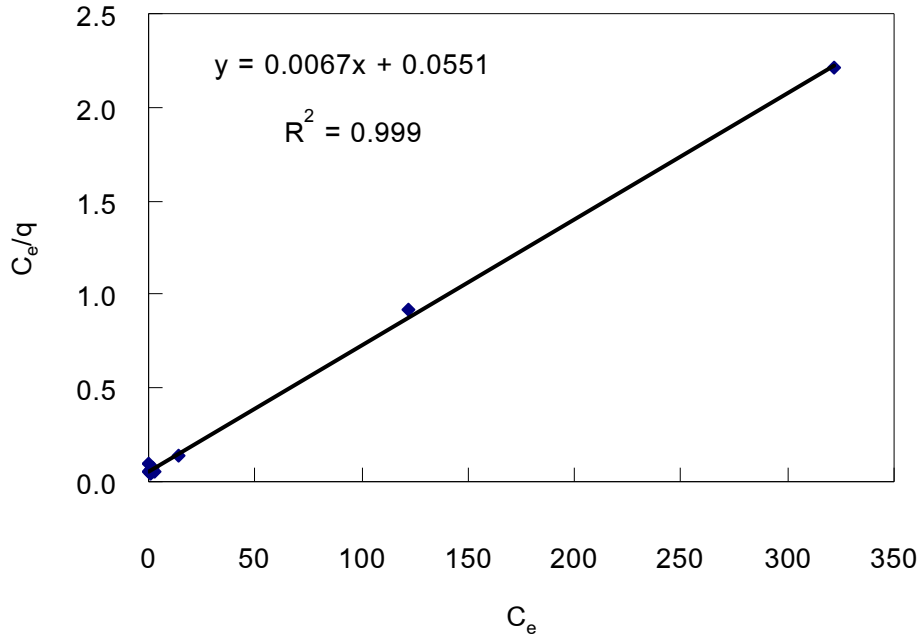
ตัวอย่าง เช่น จากตารางที่ ค-4 เป็นการดูดซับสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ จำนวน 0.5045 กรัม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตรปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยความเข้มข้นสีที่เวลา 0 ชั่วโมง และที่จุดสมดุล 24 ชั่วโมง มีค่าเป็น 2.71 และ 9.99 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จะได้

$$q = \frac{(9.99 - 0.18) \times 0.1}{0.5045}$$

$q = 1.95$ มิลลิกรัมต่อกรัม

3. คำนวณค่า C_e และ q จนครบทุกจุด

4. เขียนกราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q กับ C_e โดยให้ C_e/q อยู่บนแกน y และ C_e อยู่บนแกน x จะได้ความชันเป็น $1/q_e$ และได้จุดตัดแกน y เป็น $1/K_L q_e$



ภาพประกอบ ซ-1 การดูดซับสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ ตามแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์

การคำนวณการดูดซับตามแบบจำลองของฟรอยด์ลิส

จาก $\log q = \log K_F + 1/n \log C_e$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่ของฟรอยด์ลิส

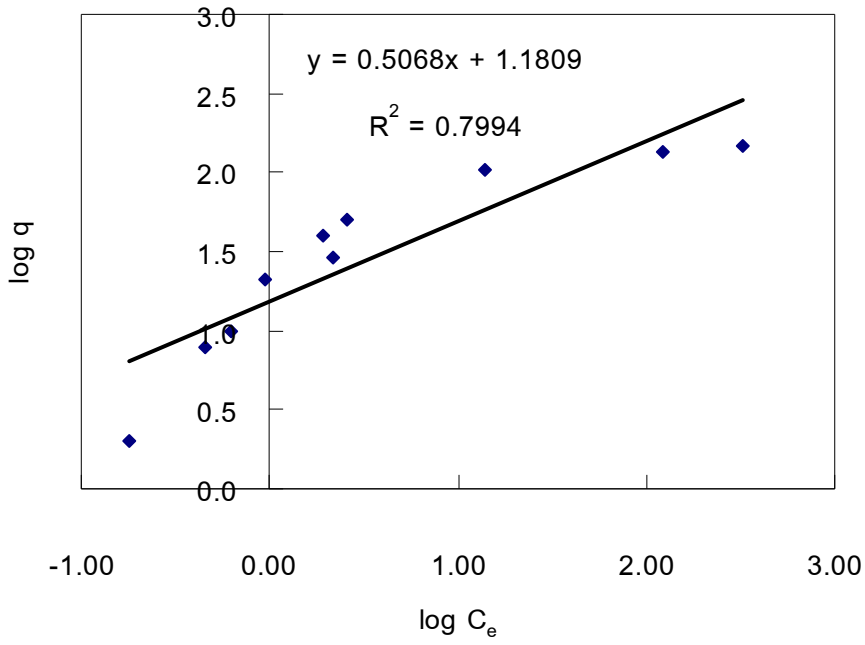
n คือ ค่าคงที่ที่บอกถึงจำนวนชั้นของตัวดูดซับ

- การคำนวณหาแบบจำลองการดูดซับของฟรอยด์ลิสทำตามขั้นตอนดังนี้

1. หาค่า C_e และ q โดยวิธีการเช่นเดียวกับการคำนวณตามแบบจำลองของแลงเมียร์

2. คำนวณค่า C_e และ q จนครบทุกจุด

3. เขียนกราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$ โดยให้ $\log q$ อยู่บนแกน y และ $\log C_e$ อยู่บนแกน x จะได้ความชันเป็น $1/n$ และได้จุดตัดแกน y เป็น $\log K_F$



ภาพประกอบ ซ-2 การดูดซับสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ ตามแบบจำลองการดูดซับของฟรอยด์ลิส

ภาคผนวก ญ
การคำนวณแบบจำลองกลไกการดูดซับทางจลน์พลศาสตร์ของสีเมธิลลีนบลู

การคำนวณสมการการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม

จาก $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$

เมื่อ q_t คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับ ณ จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_1 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ณ จุดสมดุลของการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม (นาที$^{-1}$)

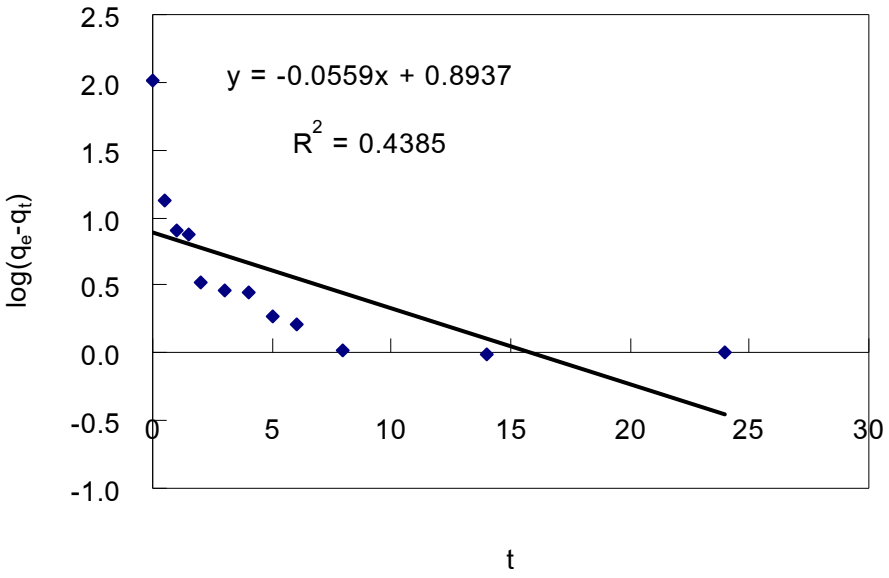
t คือ เวลา (นาที)

- การคำนวณหาแบบจำลองกลไกการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียมทำตามขั้นตอนดังนี้

1. หาค่า q_t และ q_e โดยวิธีการเช่นเดียวกับการคำนวณตามแบบจำลองของแลงเมียร์

2. คำนวณค่า q_t และ q_e จนครบทุกจุด

3. เขียนกราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t โดยให้ $\log(q_e - q_t)$ อยู่บนแกน y และ t อยู่บนแกน x จะได้ความชันเป็น $k_1/2.303$ และได้จุดตัดแกน y เป็น $\log q_e$



ภาพประกอบ ญ-1 การดูดซับสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ ตามแบบจำลองกลไกการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม

การคำนวณสมการการดูดซับแบบอันดับสองเทียม

จาก $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

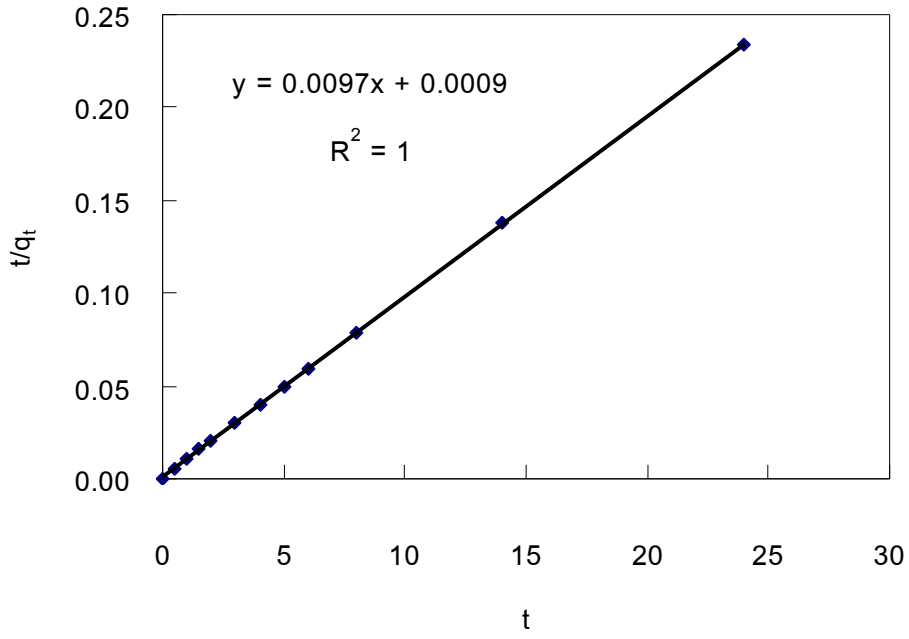
เมื่อ k_2 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ณ จุดสมดุลของการดูดซับแบบอันดับสองเทียม (กรัมต่อมิลลิกรัมต่อนาที)

- การคำนวณหาแบบจำลองกลไกการดูดซับแบบอันดับสองเทียมทำตามขั้นตอนดังนี้

1. หาค่า q_t และ q_e โดยวิธีการเช่นเดียวกับการคำนวณตามแบบจำลองของแลงเมียร์

2. คำนวณค่า q_t และ q_e จนครบทุกจุด

3. เขียนกราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t โดยให้ t/q_t อยู่บนแกน y และ t อยู่บนแกน x จะได้ความชันเป็น $1/q_e$ และได้จุดตัดแกน y เป็น $1/k_2 q_e^2$



ภาพประกอบ ญ-2 การดูดซับสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ ตามแบบจำลองกลไกการดูดซับแบบอันดับสองเทียม

การคำนวณสมการการแพร่ภายในอนุภาค

จาก $q_t = k_p t^{1/2}$

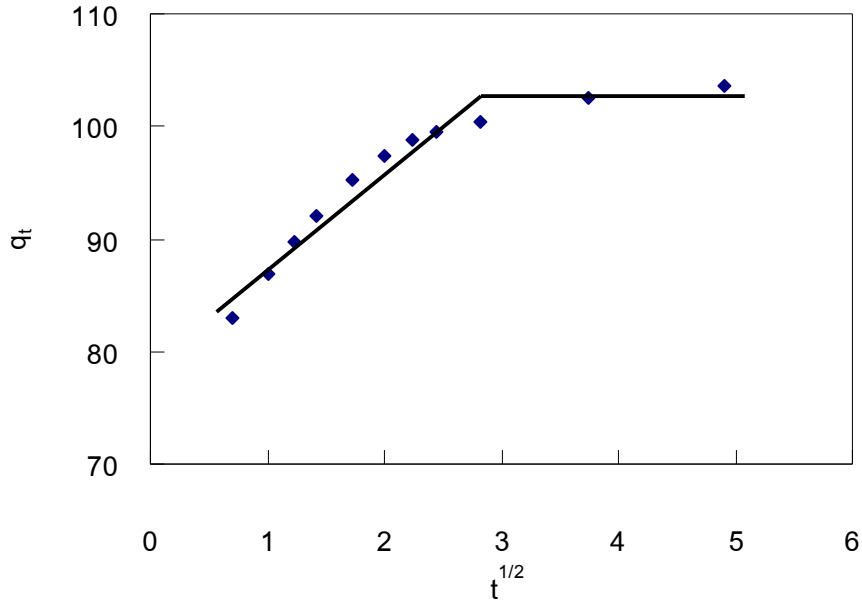
เมื่อ k_p คือ ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาค (โมลต่อกรัมต่อนาที$^{-1}$)

- การคำนวณหาแบบจำลองกลไกการแพร่ภายในอนุภาคทำตามขั้นตอนดังนี้

1. หาค่า q_t โดยวิธีการเช่นเดียวกับการคำนวณตามแบบจำลองของแลงเมียร์

2. คำนวณค่า q_t จนครบทุกจุด

3. เขียนกราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{1/2}$ โดยให้ q_t อยู่บนแกน y และ $t^{1/2}$ อยู่บนแกน x จะได้ความชันเป็น k_p



ภาพประกอบ ญ-3 การดูดซับสีเมธิลลีนบลูของ $K_2Ti_6O_{13}$ ตามแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาค

ภาคผนวก ฎ
การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
ความเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร

การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร จากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) บริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย น้ำหนักโมเลกุล 56.11 กรัมต่อโมล

คำนวณได้จากสูตร

$$g = \frac{C \times V \times Mw}{1000}$$

เมื่อ g คือ น้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (กรัม)

C คือ ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร)

V คือ ปริมาตร (มิลลิลิตร)

Mw คือ น้ำหนักโมเลกุลของสาร (กรัมต่อโมล)

การคำนวณสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร

$$g = \frac{10 \times 1000 \times 56.11}{1000} = 561.10 \text{ กรัม}$$

การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร ชั่งน้ำหนักโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จำนวน 561.10 กรัม ละลายในน้ำแล้วปรับปริมาตร เป็น 1000 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ฏ
การเตรียมสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

การเตรียมสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร จากกรดไนตริก (HNO_3) บริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา ความเข้มข้น 69 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ ความถ่วงจำเพาะ 1.417 กรัมต่อมิลลิลิตร น้ำหนักโมเลกุล 63 กรัมต่อโมล

- การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกในขวด

จาก ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) = $\frac{10 \times \% \times d}{Mw}$

เมื่อ % คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (เปอร์เซ็นต์)
d คือ ความหนาแน่น (กรัมต่อมิลลิตร)
Mw คือ น้ำหนักโมเลกุลของสาร (กรัมต่อโมล)

ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) = $\frac{10 \times 69.50 \times 1.417}{63}$

= 15.63 โมลต่อลิตร

- การคำนวณปริมาณของสารละลายกรดไนตริกจากขวดที่ใช้เตรียมสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

กรดไนตริก 15.63 โมล อยู่ในสารละลายกรดไนตริก 1000 มิลลิลิตร
กรดไนตริก 0.1 โมล อยู่ในสารละลายกรดไนตริก $\frac{0.1 \times 1000}{15.63}$ = 6.40 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ต้องปิเปต สารละลายกรดไนตริกจากขวด ปริมาตร 6.40 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำจนมีปริมาตร เป็น 1000 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย
A	ค่าคงที่
C	ความเร็วแสง (2.997 x 10^8 เมตรต่อวินาที)
C_A	ความเข้มข้นของสารที่เวลาใดๆ (โมลต่อลิตร)
C_{A0}	ความเข้มข้นของสารที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)
C_0	ความเข้มข้นของสารที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)
$(dn_A / dt)_{ads}$	อัตราเร็วของการดูดซับ
$(dn_A / dt)_{des}$	อัตราเร็วของการคายซับ
E	พลังงานแสง (จูล)
ΔH	เอนธาลปีของการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล)
K	ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมล)
K^1	ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในโมเลกุล (โมลต่อกรัมต่อนาที$^{-1}$)
K_A	ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมล)
k_{ads}	ค่าคงที่ของการดูดซับ
k_{des}	ค่าคงที่ของการคายซับ
K_F	ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของไอโซเทิร์มแบบฟรอยด์ลิส
K_{id}	ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในโมเลกุล (โมลต่อกรัมต่อนาที$^{-1}$)
k_{LH}	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลาย (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรต่อนาที)
k_{obs}	ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (นาที$^{-1}$)
k_p	ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในโมเลกุล (โมลต่อกรัมต่อนาที$^{-1}$)
k_1	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ณ จุดสมดุลของการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม (นาที$^{-1}$)
k_2	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ณ จุดสมดุลของการดูดซับแบบอันดับสองเทียม (กรัมต่อมิลลิกรัมต่อนาที)
$k^{"}$	ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับสอง

คำอธิบายสัญลักษณ์ (ต่อ)

สัญลักษณ์	ความหมาย
n	ค่าคงที่ที่บอกถึงจำนวนชั้นของตัวถูกดูดซับ
P	ความดันย่อยของตัวถูกดูดซับ (ทอร์)
P_C	ความดันวิกฤต (เมกะปาสคาล)
P_0	ความดันไอ ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบการดูดซับ (ทอร์)
q	ปริมาณการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
q_e	ปริมาณของตัวถูกดูดซับ ณ จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)
q_t	ปริมาณของตัวถูกดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
q_1	ปริมาณของตัวถูกดูดซับ ณ จุดสมดุลของการดูดซับแบบอันดับหนึ่งเทียม (มิลลิกรัมต่อกรัม)
R	ค่าคงที่ของแพลงก์ (6.626068 x 10^{-34} จูล วินาที)
R	ค่าสัดส่วนของปริมาณการดูดซับ
T	อุณหภูมิ (เคลวิน)
r_A	อัตราการสลายตัว
t	เวลา (นาที)
T_C	อุณหภูมิวิกฤต (องศาเซลเซียส)
α	ค่าสัดส่วนของสารที่สมดุล
υ	ค่าความถี่แสง (วินาที$^{-1}$)
λ	ค่าความร้อนของการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล)
λ	ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)
θ_A	สัดส่วนของผิวหน้าที่ถูกคลุมด้วยอะตอมหรือโมเลกุลที่มาดูดซับที่ผิวหน้า
Φ_{OH}	สัดส่วนบริเวณของไฮดรอกซิลเรดิคอล
Φ_{OC}	สัดส่วนบริเวณของสารอินทรีย์

ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล	นายพงศ์นคร ยางงาม
วันเดือนปีเกิด	23 กรกฎาคม พ.ศ. 2524
สถานที่เกิด	สุโขทัย
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	218/1 หมู่ 8 ตำบล ไทยชนะศึก อำเภอ ทุ่งเสลี่ยม จังหวัด สุโขทัย 64150
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ 1
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	สถาบันเทคโนโลยีแห่งเอเชีย (AIT) 58 หมู่ 9 ถนน พหลโยธิน ตำบล คลองหนึ่ง อำเภอ คลองหลวง จังหวัด ปทุมธานี 12120

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2540	มัธยมศึกษาตอนต้น จากโรงเรียนสวรรค์อนันต์วิทยา
พ.ศ. 2543	มัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนสวรรค์อนันต์วิทยา
พ.ศ. 2547	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี (เกียรตินิยมอันดับ 1) จากมหาวิทยาลัยราชภัฏกำแพงเพชร
พ.ศ. 2552	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต วิศวกรรมเคมี จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการ

1. พงศ์นคร ยางงาม, สินศุภา จุ้ยจุลเจิม และ สิทธินันท์ ท่อแก้ว, การเตรียมสารประกอบ $H_2Ti_4O_9$/Fe ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 ประจำปี 2550, 29-30 ตุลาคม 2550
2. พงศ์นคร ยางงาม, สินศุภา จุ้ยจุลเจิม และ สิทธินันท์ ท่อแก้ว, การย่อยสลายสีย้อมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3/titanate แบบใช้แสง, สถาบันบัณฑิตพัฒนบริหารศาสตร์ การประชุมวิชาการประจำปี 2551, 1 เมษายน 2551.
3. Phongnakhorn Yang-ngarm, Sitthisuntorn Supothina, Sittinun Tawkeaw, Adsorption of Methylene Blue Dye on Titanate Layer Compounds, Naresuan University, PACCON 2009, January 14-16, 2009.

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

1. Phongnakhorn Yang-ngarm, Sitthisuntorn Supothina, Sittinun Tawkeaw, Preparation and Photoactivity of α -$K_2Ti_6O_{13}$ from Anatase TiO_2 Powder by Hydrothermal Treatment, Journal of metals, materials and minerals, Vol 18, December 2008.